

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 138**

51 Int. Cl.:

C04B 7/13	(2006.01)
C04B 7/153	(2006.01)
C04B 7/24	(2006.01)
C04B 7/345	(2006.01)
C04B 28/08	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2012 E 12002342 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.06.2018 EP 2617691**

54 Título: **Ternesita como activador para materiales hidráulicos latentes y puzolánicos**

30 Prioridad:

18.08.2011 EP 11006757
 26.10.2011 EP 11008570
 05.03.2012 EP 12001488
 26.03.2012 EP 12002111

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.10.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BULLERJAHN, FRANK;
BATOG, BARBARA;
IRBE, LINDA;
BEN HAHA, MOHSEN y
SCHMITT, DIRK

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 2 684 138 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

Ternesita como activador para materiales hidráulicos latentes y puzolánicos

5 La presente invención se refiere a aglutinantes hidráulicos a base de materiales hidráulicos latentes y/o puzolánicos, tales como escorias granuladas y/o pizarras/arcillas templadas, cenizas volantes, y a un procedimiento para activar materiales hidráulicos latentes y/o puzolánicos.

10 Las escorias granuladas son escoria de alto horno granulada, solidificada de manera vítrea. La escoria de alto horno se produce durante la generación de hierro bruto en el alto horno, porque los componentes ricos en Al_2O_3 y SiO_2 de las fases concomitantes minerales no metálicas y de la ceniza de coque durante el proceso de fusión se unen con el suplemento de cal para dar silicatos de aluminato de cal. Asume con ello funciones metalúrgicas importantes. Libera al hierro bruto del azufre del coque, al horno de álcalis y protege al hierro bruto frente a la reoxidación. La escoria de alto horno flota debido a su menor densidad sobre el hierro. Mediante la optimización de su composición se minimiza el punto de fusión y debido a su baja viscosidad se garantiza la fácil capacidad de separación del hierro líquido. Si la escoria de alto horno fundida se enfría lentamente al aire, cristaliza casi completamente y se genera un material hidráulicamente inactivo, duro, granulado. Este material denominado escoria granulada de alto horno se comporta de manera prácticamente inerte con respecto al agua en el estado finamente molido. Debido a esta propiedad y a su dureza se utiliza, por ejemplo, en la construcción de carreteras.

20 Desde 1862 se conoce que mediante el enfriamiento brusco de la escoria de alto horno fundida con agua puede producirse un granulado vítreo arenoso, que presenta propiedades hidráulicas latentes. En esta "granulación" se enfría la masa fundida desde aproximadamente $1500^{\circ}C$ con un exceso de agua de hasta 10 veces muy rápidamente hasta por debajo de la denominada temperatura de transformación de $840^{\circ}C$ y divide. Para tales escorias de alto horno "granuladas" se usó desde principios del siglo XX cada vez más el término "escorias granuladas" y en 1954 se fijó por el Verein Deutscher Eisenhüttenleute como denominación.

30 Los aglutinantes hidráulicos pueden endurecerse en el estado finamente molido tras el amasado con agua tanto al aire como bajo agua. Como hidráulicos se denominan los materiales, que muestran este endurecimiento en el estado puro, por ejemplo clínker de cemento Portland. Como hidráulicos latentes se denominan entonces los materiales, que presentan básicamente la capacidad de endurecerse hidráulicamente, pero para ello necesitan uno o varios activadores, como por ejemplo escorias granuladas y vidrios sintéticos (con una composición química comparable a las escorias granuladas). La caracterización "hidráulico latente" se usa para describir las propiedades especiales de las escorias granuladas y aglutinantes comparables con las mismas. Indica que un determinado aglutinante está próximo al cemento Portland tanto en su capacidad de endurecerse hidráulicamente como en su química. Por tanto, un aglutinante hidráulico latente contiene tanto SiO_2 reactivo como CaO reactivo en una cantidad suficientemente grande, como para endurecerse hidráulicamente con ayuda de un estímulo externo (activador) con agua formando hidratos de silicato de calcio.

40 A diferencia de esto, las puzolanas o materiales puzolánicos son sustancias naturales o producidas industrialmente, como por ejemplo arcillas y pizarras templadas, trass, ladrillo molido, cenizas volantes pobres en cal (por ejemplo según la norma DIN EN 450-1) [V], pero en parte también ricas en cal ($>10\%$ en peso de CaO , por ejemplo norma DIN EN 197-1) [W], que contienen SiO_2 reactivo solo o también junto con Al_2O_3 y/o Fe_2O_3 , pero no pueden endurecerse por sí mismos con agua. Básicamente, con excepciones, tal como por ejemplo cenizas volantes W, las puzolanas o bien no contiene o bien solo contienen muy poco CaO . Por tanto, a diferencia de los aglutinantes hidráulicos latentes, para un endurecimiento hidráulico, basado en la formación de hidratos de silicato de calcio, requieren obligatoriamente una adición de CaO o $Ca(OH)_2$.

50 Las cenizas volantes ricas en cal, trass, ladrillo molido y arcillas y pizarras templadas pueden presentar, según la composición química y mineralógica, sobre todo en cuanto a sus contenidos y a la distribución del CaO , SiO_2 y Al_2O_3 que puede reaccionar (fase reactiva, contenido en vidrio, etc.), propiedades hidráulicas latentes o puzolánicas.

55 La ceniza volante se obtiene mediante la separación electrostática o mecánica de partículas de tipo polvo de los gases de chimenea de plantas de combustión. Normalmente, las partículas de ceniza volante se encuentran predominantemente en forma vítrea esférica.

Según datos del FEhS Institut für Baustoff - Forschung e.V. del año 2006, 142 escorias granuladas europeas estudiadas en los años 1995 a 2006 tenían de media la composición expuesta en la tabla 1 (contenidos calculados sin pérdidas por calcinación de los componentes principales en %):

60

Tabla 1:

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

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

5

Actividades de investigación considerables han conducido en el transcurso del tiempo a que determinados grupos de sustancias se identifiquen como activadores de las propiedades hidráulicas latentes de las escorias granuladas y pudieran aprovecharse. Básicamente, en cuanto a la actividad hidráulica de las escorias granuladas pueden considerarse actualmente como seguras las siguientes afirmaciones:

10

- Un aumento de la basicidad CaO/SiO₂ (relación C/S) conduce a un aumento de la reactividad.
- La capacidad de endurecimiento hidráulico aumenta con el contenido creciente de CaO y MgO

15

- Mayores contenidos en óxido de aluminio aumentan la resistencia inicial en las siguientes condiciones:

20

- Esta afirmación es válida para el porcentaje vítreo de la escoria granulada;
- Los aglutinantes contienen portadores de sulfato para la unión del aluminio mediante la formación de etringita.

Esencialmente, hoy en día se habla de dos formas de activación básicas: la activación alcalina y la sulfatada. La acción de activación del hidrato de cal básico sobre materiales hidráulicos latentes y/o puzolánicos, ilustrada en este caso mediante el ejemplo de escorias granuladas, se reconoció de manera temprana y se utilizó comercialmente ya en 1865 para la producción de ladrillos de escoria. En 1879 se produjeron por primera vez cementos Portland con contenido en escorias granuladas y así se aprovechó la acción de activación del hidrato de cal que se genera durante la hidratación de los silicatos de calcio junto con los hidróxidos alcalinos presentes adicionalmente en el cemento Portland. El hidrato de cal liberado del cemento Portland actúa en este caso como activador de las propiedades hidráulicas latentes de la escoria granulada y, a diferencia de su papel en las puzolanas, no tiene exclusivamente la función de formar, mediante la reacción con SiO₂ reactivo, nuevas cantidades relevantes para la resistencia de hidratos de silicato de calcio.

25

30

Las propiedades hidráulicas latentes de las escorias granuladas han conducido a que se hayan utilizado a lo largo de las décadas en una medida cada vez mayor como componente de cementos. Según la norma EN 197-1, en los cementos Portland con escorias CEM II/A-S y CEM II/B-S pueden estar contenidas escorias granuladas entre el 6 y el 35%, en los cementos de alto horno CEM III/A y CEM III/B estar contenidas entre el 36 y el 80% y sustituir a porcentajes correspondientes de clínker. Dado que el contenido en CaO de las escorias granuladas de media se encuentra a aproximadamente el 40% y con ello solo asciende aproximadamente a 2/3 del contenido en CaO medio del cemento Portland CEM I, la producción de cementos que contienen escorias granuladas está asociado básicamente con una reducción de las emisiones de CO₂, que presenta una relación directa con su contenido en escorias granuladas.

35

40

También en cuanto a su durabilidad y capacidad de resistencia frente a aguas agresivas, por ejemplo frente a aquellas que contienen sulfato o ligeramente ácidas, resulta ventajoso un porcentaje creciente de materiales hidráulicos latentes y/o puzolánicos en el cemento Portland.

45

Sin embargo, un criterio limitante esencial para la cantidad utilizada de materiales hidráulicos latentes y/o puzolánicos en el cemento es el hecho de que una sustitución creciente de clínker de cemento Portland finamente molido por, por ejemplo, escorias granuladas de finura comparable conduce en los primeros días tras el amasado con agua a resistencias a la compresión que disminuyen sistemáticamente en el mortero y el hormigón. Mientras que este fenómeno se ha interpretado en el pasado como "menor reactividad", hoy en día se ve el término reactividad cada vez más diferenciado. Se ha mostrado que las escorias granuladas clasificadas en su capacidad para reaccionar con agua como "poco reactivas", es decir más resistentes a la corrosión, en mezclas con cementos Portland conducen regularmente a mayores resistencias tempranas que mezclas iguales con escorias granuladas "reactivas". En este sentido, se llevan a cabo cada vez más ensayos, para impedir mediante aditivos adecuados la formación de productos de reacción desfavorables, que conducen a menores resistencias a la compresión en las escorias granuladas "reactivas".

50

55

A diferencia de la activación alcalina, que es eficaz principalmente en los cementos Portland que contienen escorias granuladas, la activación sulfatada 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 Al_2O_3 de las escorias granuladas, cantidades reducidas de hidrato de cal añadido y del 15 al 20% de sulfato de calcio añadido.

5 También en el campo de los denominados cementos con escorias granuladas de sulfato hay recientemente de nuevo considerable actividad de diferentes fabricantes de materiales de construcción, con el objetivo de superar las desventajas conocidas de este sistema de aglutinantes. Las resistencias tempranas decrecientes por la reducción progresiva del contenido en Al_2O_3 de las escorias granuladas condujeron en los años 70 del siglo XX en última instancia a la retirada de la norma DIN 4210 existente desde 1937.

Hasta la fecha, además de la activación alcalina y la sulfatada de la escoria granulada, además de la posibilidad básica del calentamiento, solo se conoce un mecanismo de activación adicional.

15 El documento WO2005/097700A2 muestra un aglutinante hidráulico que contiene escorias, silicatos de aluminio y sulfato de calcio. La escoria, en particular la escoria de alto horno, se encuentra en cantidades de menos del 50% en peso. Además, se encuentran silicatos de aluminio diferentes de la escoria de alto horno, como por ejemplo ceniza volante y silicatos de aluminio naturales, como por ejemplo basalto o andesita, en cantidades del 5% en peso al 75% en peso en cada caso con respecto a la mezcla total, con la condición de que la suma de escoria y silicatos de aluminio asciende a entre el 82 y el 95,9% en peso, y que uno de los activadores contiene CaSO_4 en cantidades de entre el 4 y el 15% en peso. Adicionalmente se utilizan activadores alcalinos, en particular hidróxidos y/o carbonatos alcalinos de Na y/o K en cantidades del 0,1 al 3% en peso. El documento PCT/EP 2011/005314 no publicado anteriormente describe que el carbonato de hidróxido de magnesio ligeramente alcalino y prácticamente insoluble en agua es adecuado, como aditivo para escorias granuladas de finura de molienda habitual para el cemento, para tras el amasado con agua para dar una pasta o un mortero, reaccionar en el plazo de un tiempo breve con la escoria granulada prácticamente de manera completa y a este respecto provocar una operación de endurecimiento.

El objetivo de la invención era crear un mecanismo de activación adicional, que fuese capaz de hacer reaccionar para formar resistencia en el plazo de pocas horas materiales hidráulicos latentes y/o puzolánicos, tal como escorias granuladas finamente molidas, cenizas (volantes) industriales y naturales, vidrios sintéticos y pizarras/arcillas templadas, también sin la aplicación de la activación altamente alcalino o sulfatada conocida (mediante anhídrita, basanita y/o yeso), tras el amasado con agua.

35 Sorprendentemente se ha descubierto ahora que la ternesita, una fase considerada hasta la fecha principalmente como inerte de composición C_5S_2 , puede activar la reacción hidráulica de materiales hidráulicos latentes y/o puzolánicos.

Por tanto, la invención alcanza el objetivo anterior mediante aglutinantes hidráulicos a base de material hidráulico latente y/o puzolánico y ternesita así como mediante un procedimiento para activar materiales hidráulicos latentes y/o puzolánicos mediante la adición de ternesita / clíners/cementos que contienen ternesita.

45 Resulta además ventajoso que la ternesita, a diferencia de las fuentes de sulfato hasta la fecha, todavía proporciona sulfato en el transcurso de la hidratación también en momentos posteriores. Con ello, el aluminio reactivo, liberado en momentos posteriores, por ejemplo en forma de (gel de) hidróxido de aluminio amorfo y/o $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, puede fraguarse con este sulfato. Con ello, la ternesita ha dado buen resultado especialmente también en cemento Portland con escorias, cemento de alto horno y otros cementos compuestos que contienen "Supplementary Cementitious Materials" (SCM, materiales cementicios suplementarios).

50 Por lo demás, la formación/liberación continua de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ o (gel de) hidróxido de aluminio amorfo conduce a la reacción continua de la fase C_5S_2 . Por un lado, de este modo se pone a disposición sulfato adicional, lo que a su vez estabiliza el AF_t y evita/reduce una posible transformación para dar AF_m . Por otro lado, se libera una forma reactiva de C_2S , C_5S_2 o $(\text{C}_2\text{S})_2 \cdot \text{C}_5\text{S}_2 \leftrightarrow 2 \text{C}_2\text{S} + 1 \text{C}_5\text{S}_2$, que puede reaccionar con agua, pero también con el $\text{Al}(\text{OH})_3$ disponible y formar $\text{C}_2\text{AS} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (estratlingita) así como C-(A)-S-H. La estabilización de AF_t y el consumo de $\text{Al}(\text{OH})_3$ así como la reducción de la porosidad mediante la formación de $\text{C}_2\text{AS} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ y C-(A)-S-H del aglutinante según la invención conduce a una clara mejora de la durabilidad, por ejemplo, pero no exclusivamente, mediante la reducción de la porosidad total y/o del espacio de poro unido y la resistencia con respecto a un posible ataque de sulfatos.

60 Se usan las siguientes abreviaturas habituales en la industria del cemento: H - H_2O , C - CaO , A - Al_2O_3 , F - Fe_2O_3 , M - MgO , S - SiO_2 y \$ - SO_3 . Para simplificar la descripción adicional se indican en la mayoría de los casos compuestos en su forma pura, sin una indicación explícita de series mixtas/sustitución por iones extraños, etc. como son habituales en materiales técnicos e industriales. Como entiende cada experto en la técnica, la composición de las fases mencionadas particularmente en esta invención, en función de la química de la harina cruda y del tipo de producción, puede variar mediante la sustitución con diversos iones extraños, encontrándose tales compuestos igualmente en el ámbito de protección de la presente invención y debiendo estar comprendidos por la indicación de las fases/compuestos puros.

La ternesita (C_5S_2), también denominada sulfoespurrita, sulfatoespurrita o sulfosilicato de calcio) es una fase, que se forma durante la sinterización de mezclas de materias primas, que contienen fuentes de CaO , SiO_2 y SO_3 , a temperaturas de desde hasta $900^\circ C$ hasta $1200^\circ C$ y eventualmente hasta $1300^\circ C$. Por tanto, la ternesita normalmente no aparece durante la producción de clínker de cemento Portland, dado que este se sinteriza a una temperatura claramente mayor. Por el contrario, se observó ternesita en múltiples ocasiones como subproducto (en la mayoría de los casos no deseada, porque no es reactivo) durante la producción de cementos de sulfoaluminato de calcio. Investigaciones en cementos de sulfoaluminato de calcio han dado como resultado una y otra vez que la ternesita no reacciona hidráulicamente o cuando lo hace, muy lentamente, véase por ejemplo Belz *et al.*, "Use of Fly Ash, Blast Furnace Slag, and Chemical Gypsum for the synthesis of calcium sulfoaluminate-based cements", Proc. 5th Int. Conf. Fly Ash, Silica Fume, Slag and natural Pozzolanes in Concrete, Milwaukee, Ed.: V.M. Malhotra, ACI SP-153, tomo 1, págs. 513-530 (1995), Beretka *et al.*, "Energy-Saving Cements obtained from Chemical Gypsum and other industrial Wastes", Waste Management, tomo 1, págs. 231-235 (1996), Shermann *et al.*, "Long-Term Behaviour of Hydraulic Binders based on Calciumsulfoaluminate and Calciumsulfosilicate", Cement and Concrete Research, tomo 1, págs. 113-126 (1995), Beretka *et al.*, "Synthesis and Properties of low energy cements based on C_4A_3 ", Proc. 9th Int. Congr. Chem. Cement, New Delhi, tomo 3, págs. 195-200 (1992), Beretka *et al.*, "Utilisation of industrial wastes and by-products for the synthesis of special cements", Resources, Conserv. and Recycling, tomo 9, págs. 179-190 (1993).

Por el documento EP 1 171 398 se conocen clínkers especiales, que presentan concentraciones altas de cristal $X = \{(C, K, N, M)_4(A, F, Mn, P, T, S)_3(Cl, S)\}$ y cristal $Y = \{(C_2S)_3(C_3S)_2Ca(f, cl)_2\}$ o $C_9S_3Ca(f, Cl)_2$ y/o cristal $Z = \{C_5S_2\}$. Estos clínkers se mezclan con cemento hidráulico o cemento de tipo Portland, para obtener aglutinantes acabados.

Una capacidad de uso de la ternesita como activador para materiales hidráulicos latentes y/o puzolánicos, tal como por ejemplo escorias granuladas o metacaolín, o una formación de resistencia de aglutinantes a partir de ternesita y materiales hidráulicos latentes y/o puzolánicos no puede deducirse de estos documentos. Por consiguiente, fue muy sorprendente, que la ternesita en combinación con materiales hidráulicos latentes y/o puzolánicos proporcionarse una resistencia temprana suficiente hasta incluso alta.

Puede producirse C_5S_2 mediante la sinterización de materias primas, que proporcionan cantidades suficientes de CaO , SiO_2 y SO_3 . A este respecto, son adecuadas por un lado las materias primas puras o esencialmente puras, tales como óxido o carbonato de calcio, harina de cuarzo o microsilíce, y sulfato de calcio. Por otro lado pueden usarse un gran número de materiales naturales, pero también industriales, tal como por ejemplo, pero no exclusivamente, caliza, bauxita, arcilla/arcilla esquistosa, arcillas calcinadas (por ejemplo metacaolín), basaltos, perioditas, dunitas, ignimbritas, carbonatitas, cenizas/escorias/escorias granuladas de alta y menor calidad (mineralogía/contenido en vidrio, reactividad, etc.), diversos materiales Halden, lodos rojos y marrones, portadores de sulfato naturales, lodos de desulfuración, fosfoyeso, yeso de gas de escape, titanoyeso, fluoroyeso, etc., en combinación adecuada como materia prima. Se encuentran igualmente en el ámbito de protección aquellas sustancias/grupos de sustancias no mencionados particularmente, que cumplen los requisitos químicos mínimos como materias primas potenciales. Las materias primas pueden, pero no tienen que, tratarse previamente.

La utilización de materias primas menos puras conduce a la formación aumentada de fases de clínker ricas en Al_2O_3 y Fe_2O_3 , tal como por ejemplo C_4A_3 y C_4AF . Sin embargo, igualmente pueden incorporarse hierro preferiblemente en la fase C_4A_3 . La incorporación de iones extraños puede conducir a una velocidad de formación aumentada de la fase en la zona caliente, lo que reduce a su vez potencialmente el tiempo de permanencia necesario y/o pueden conducir a su aumento cuantitativo. La denominación $Al_2O_3(Fe_2O_3)$ significa igualmente como en la indicación $C_4(A_xF_{(1-x)})_3$ para la fase de clínker, que el aluminio puede sustituirse parcialmente por hierro, es decir x es un número de desde 0,1 hasta 1,0, preferiblemente desde 0,8 hasta 0,95. Normalmente, el aluminio se encuentra principalmente con pequeñas impurezas de hierro, pero se encuentra en el marco de la invención utilizar cantidades considerables de hierro hasta un contenido predominante de hierro.

Una prueba de la incorporación de hierro es la reducción cuantitativa de fases ricas en hierro (por ejemplo Fe_3O_4 , C_2F y C_4AF), el aumento de la fase C_4A_3 o $C_4(A_xFe_{(1-x)})_3$, así como el aumento de las intensidades pico y del parámetro de red cristalina c (Å) [sistema cristalino: ortorrómbico] de 9,1610 [número de PDF: 01-085-2210, Tetracalcium hexaaluminate sulfate(VI) - $Ca_4(Al_6O_{12})(SO_4)$, código de colección ICSD: 080361, calculado a partir de ICSD usando POWD-12++, (1997), estructura: Calos, N.J., Kennard, C.H.L., Whittaker, A.K., Davis, R.L., J. Solid State Chem., 119, 1, (1995)] pasando por 9,1784 [número de PDF: 00-051-0162, Calcium Aluminum Iron Oxide Sulfate - $Ca_4((Al_{0.95}Fe_{0.05}))_6O_{12}(SO_4)$, código de colección ICSD: -, referencia primaria: Schmidt, R., Pöllmann, H., Martin-Luther-Univ., Halle, Alemania, ICDD Grant-in-Aid, (1999)] hasta valores de más de 9,2000. La comprobación de una posible formación de cristales mixtos puede determinarse igualmente por medio de la determinación de los factores de ocupación en el caso de una adaptación de Rietveld mediante faltas de ocupación u ocupaciones mixtas de capas de átomos individuales. Un indicador puramente cualitativo adicional es la variación de color parcialmente clara del clínker. Así, el color del clínker varía de un marrón castaño/ocre pasando por marrón verdoso hasta un tono de gris claro.

65

La ternesita también aparece como mineral, pero no se conoce ningún yacimiento del que pueda obtenerse en una cantidad o pureza suficiente, de modo que la utilización de ternesita "natural" es posible, pero en la práctica no es rentable. Una producción mediante la sinterización de materias primas adecuadas es preferible según la invención.

- 5 Las materias primas para la producción de la ternesita o del clínker de ternesita se muelen de manera en sí conocida hasta finuras habituales. Son especialmente muy adecuadas finuras de desde 2000 hasta 10000 cm^2/g , preferiblemente en el intervalo de desde 3000 hasta 6000 cm^2/g y de manera especialmente preferible desde 4000 hasta 5000 cm^2/g . La finura de molienda depende en primera línea del tipo y de la composición de la materia prima utilizada, del proceso de cocción (temperatura, tiempo de permanencia en la zona de sinterización, etc.) así como
10 las propiedades perseguidas del aglutinante y las posibilidades técnicas disponibles.

- El clínker que contiene C_5S_2 , especialmente cuando este presenta poco de otras fases, puede molerse con una utilización de energía muy reducida, de modo que este, cuando se desea por ejemplo una mayor reactividad (conversión/consumo más rápido) de C_5S_2 , puede ajustarse a finuras mayores del clínker que contiene C_5S_2 mediante molienda o molienda previa independiente. El producto molido puede, cuando se necesita para un uso especial, presentar una distribución de tamaño de partícula siendo d_{50} menor de 20 μm y d_{90} menor de 100 μm , o siendo d_{50} menor de 5 μm y d_{90} menor de 20 μm , pero también siendo d_{50} menor de 0,1 μm y d_{90} menor de 2 μm .
15

- Si la producción debe dar como resultado C_5S_2 lo más puro posible, se seleccionan materias primas, que además de fuentes de CaO , SiO_2 y SO_3 no contienen ningún componente o solo pocos componentes adicionales. La reacción de carbonato de calcio con harina de cuarzo y sulfato de calcio en el intervalo de temperatura de desde normalmente 900 hasta 1300°C, preferiblemente desde 1000 hasta 1200°C y aún más preferiblemente desde 1050 hasta 1150°C da como resultado C_5S_2 con una pureza de > 99%.
20

- Sin embargo, se prefiere que para la producción de C_5S_2 se utilice un porcentaje lo más alto posible de materias primas económicas y ecológicas. A este respecto, ecológico quiere decir una utilización de energía lo más reducida posible y/o la protección de materias primas naturales o productos residuales y subproductos de alta calidad. En este caso, no se obtiene ningún C_5S_2 puro, sino un clínker de ternesita, que además de C_5S_2 contiene componentes adicionales. El tipo y los porcentajes de los componentes pueden controlarse mediante la composición de la harina cruda, la temperatura de sinterización y la tasa de calentamiento, persiguiéndose en cualquier caso un contenido en C_5S_2 de al menos el 10% en peso, preferiblemente al menos el 30% en peso y de manera especialmente preferible al menos el 40% en peso. Se ha encontrado que C_5S_2 también se forma o está estabilizado a temperaturas de sinterización mayores, cuando la mezcla de harina cruda contiene mineralizadores tales como por ejemplo fosfato, fluoruro, boro, nitrato, cloruro, sodio y potasio y/o se selecciona una tasa de calentamiento alta. Finalmente, también puede conseguirse un contenido aumentado en C_5S_2 mediante un templado a continuación de la sinterización, mientras que el contenido en C_5S_2 se forma a costa de otras fases, como se describe en el documento EP11006757.6, a cuyo contenido se hace referencia para ello.
25
30
35

- Por mineralizadores deben entenderse sustancias, que actúan como fundente y/o reducen la temperatura que es necesaria para la formación de una masa fundida y/o aquellas que promueven la formación del compuesto de clínker, tal como por ejemplo mediante formación de cristales mixtos y/o estabilización de fases.
40

- Debe pasarse por el intervalo de temperatura para la sinterización de la harina cruda de desde 900°C hasta 1300°C, preferiblemente desde 1000°C hasta 1200°C y aún más preferiblemente desde 1050 hasta 1150°C durante un periodo de tiempo de desde 10 min hasta 180 min, preferiblemente desde 25 min hasta 120 min y aún más preferiblemente desde 30 min hasta 60 min. El clínker puede pasar, para la formación adicional de fases deseadas durante el enfriamiento, por el intervalo de desde 900°C hasta 750°C durante un periodo de tiempo de desde 5 min hasta 120 min, preferiblemente desde 10 min hasta 60 min. Finalmente o sin embargo también sin un enfriamiento retardado a través del intervalo de desde 900° hasta 750°C, el clínker se enfría rápidamente de manera en sí conocida, de modo que se impiden conversiones de fase adicionales.
45
50

El clínker de ternesita que contiene C_5S_2 como componente principal o un cemento obtenido a partir del mismo mediante molienda sin aditivos contiene según la invención los siguientes componentes en los porcentajes indicados:

- 55
- C_5S_2 del 10 al 100% en peso, preferiblemente del 30 al 95% en peso y aún más preferiblemente del 40 al 90% en peso
 - $(\alpha, \beta) \text{C}_2\text{S}$ del 0 al 90% en peso, preferiblemente del 5 al 70% en peso y aún más preferiblemente del 10 al 60% en peso
60
 - $\text{C}_4(\text{A}_x\text{F}_{(1-x)})_3$ del 0 al 30% en peso, preferiblemente del 3 al 25% en peso y aún más preferiblemente del 5 al 20% en peso
 - $\text{C}_2(\text{A}_y\text{F}_{(1-y)})$ del 0 al 30% en peso, preferiblemente del 5 al 20% en peso y aún más preferiblemente del 8 al 15% en peso
65

ES 2 684 138 T3

- aluminatos reactivos del 0 al 20% en peso, preferiblemente del 1 al 15% en peso y aún más preferiblemente del 3 al 10% en peso
- 5 • periclase (M) del 0 al 25% en peso, preferiblemente del 1 al 15% en peso y aún más preferiblemente del 2 al 10% en peso
- fases secundarias del 0 al 30% en peso, preferiblemente del 3 al 20% en peso y aún más preferiblemente del 5 al 10% en peso

10

con respecto a la cantidad total de clínker/cemento, sumándose los porcentajes de las fases para dar el 100%.

15 La indicación (α , β) C_2S significa que puede tratarse de polimorfos de C_2S y sus mezclas, prefiriéndose los polimorfos α reactivos (por ejemplo α , α'_L , α'_H). Preferiblemente están contenidos al menos el 5% en peso de polimorfos α de C_2S , dado que estos contribuyen ventajosamente a una alta resistencia temprana. Mediante la adición de mineralizadores a la harina cruda, puede encontrarse una parte, hasta la parte predominante, del silicato de dicalcio en forma de cristales mixtos o de C_2S "a" dopado, tal como por ejemplo en presencia de P_2O_5 como fosfato-silicato de calcio [$Ca_2SiO_4 \cdot 0,05Ca_3(PO_4)_2$]. Por lo demás se ha mostrado que la adición de mineralizadores favorece/provoca la formación de una fase de masa fundida.

20

En el caso de la fase $C_4(A_xF_{(1-x)})_3$, x se encuentra en el intervalo de desde 0,1 hasta 1, preferiblemente desde 0,8 hasta 0,95. En el caso de la fase $C_2(A_yF_{(1-y)})$, y se encuentra en el intervalo de desde 0,2 hasta 0,8 y preferiblemente en el intervalo de desde 0,4 hasta 0,6.

25

Por aluminatos reactivos deben entenderse, por ejemplo, pero no exclusivamente, C_3A , CA y $C_{12}A_7$.

30 Como fases secundarias pueden aparecer por ejemplo, pero no exclusivamente, sulfatos alcalinos/alcalinotérreos, cuarzos, espinelas, olivinas, piroxenos, representantes del grupo de la melilita y de la merwinita, cal libre, espurrita, cuarzo y/o una composición de fases amorfa a los rayos X/una fase vítrea, en un porcentaje de desde el 0% en peso hasta el 30% en peso, preferiblemente desde el 2% en peso hasta el 20% en peso y de manera especialmente preferible desde el 5% en peso hasta el 15% en peso. El contenido en cal libre del clínker se encuentra por debajo del 5% en peso, preferiblemente por debajo del 2% en peso y de manera especialmente preferible por debajo del 1% en peso.

35

Los contenidos de los óxidos principales de un clínker, que contiene C_5S_2 como fase principal, producido de manera independiente comprenden los siguientes intervalos:

- CaO del 35 al 70% en peso, preferiblemente del 40 al 60% en peso y aún más preferiblemente del 50 al 55% en peso
- 40 • SiO_2 del 5 al 35% en peso, preferiblemente del 10 al 25% en peso y aún más preferiblemente del 15 al 23% en peso
- SO_3 del 3 al 30% en peso, preferiblemente del 5 al 26% en peso y aún más preferiblemente del 8 al 22% en peso
- 45 • $\Sigma(AI_2O_3+Fe_2O_3)$ del 0 al 40% en peso, preferiblemente del 5 al 30% en peso y aún más preferiblemente del 8 al 20% en peso
- 50 • MgO del 0 al 25% en peso, preferiblemente del 2 al 15% en peso y aún más preferiblemente del 5 al 10% en peso

con respecto a la cantidad total de clínker/cemento, sumándose los porcentajes de los contenidos para dar el 100%.

55 La producción independiente de ternesita o un clínker o cemento con ternesita como al menos uno de los componentes principales tiene la ventaja de que la ternesita o este clínker puede producirse en una etapa en un intervalo de temperatura de desde normalmente 900 hasta 1300°C, preferiblemente desde 1000 hasta 1200°C y aún más preferiblemente desde 1050 hasta 1150°C. A temperaturas de cocción bajas (<1100°C) se obtiene por lo demás la ventaja de que en el clínker pueden ajustarse de manera dirigida contenidos en magnesio/periclase aumentados (> 2% en peso). Debido a la baja temperatura de cocción, la periclase puede estar presente en una forma reactiva y contribuir al desarrollo de resistencia/a la hidratación. Pero también son útiles temperaturas de cocción mayores según la mezcla de materias primas, siempre que se forme ternesita en altos porcentajes, se prefiere del 10 al 100% del clínker.

65 Sorprendentemente se ha mostrado que a la ternesita/clínker de ternesita se le pueden añadir puzolanas sintéticas y naturales (templadas) (tal como zum ejemplo, pero no exclusivamente, ladrillo molido, cenizas volantes, toba, trass,

sedimentos con un alto porcentaje de ácido silícico soluble, arcillas y pizarras templadas, vidrios sintéticos, etc.), materiales hidráulicos latentes (tales como por ejemplo, pero no exclusivamente, escorias granuladas, vidrios artificiales, etc.) y sus combinaciones con contenidos relativamente altos y los estimulan para dar una reacción hidráulica con una solidificación asociada.

5 La ternesita o el clínker de ternesita se mezcla según la invención, antes o después de la molienda, con al menos un material hidráulico latente y/o puzolánico para dar un aglutinante.

10 En el marco de la presente invención, clínker quiere decir un producto de sinterización, que se obtiene mediante la cocción de una mezcla de materias primas a temperatura aumentada y contiene al menos una fase hidráulicamente reactiva. Con cemento se denomina un clínker molido con o sin adición de componentes adicionales. Aglutinante o mezcla de aglutinantes designa un cemento y normalmente, pero no obligatoriamente, una mezcla que contiene componentes adicionales, molidos finamente, endurecida hidráulicamente, que se usa tras la adición de agua, dado el caso agentes aditivos y agregado.

15 Un clínker puede contener ya todas las fases necesarias o deseadas y utilizarse directamente como aglutinante tras la molienda para dar cemento. Según la invención, la composición del aglutinante se obtiene mediante el mezclado de dos o más clínkers y/o cementos, teniendo lugar el mezclado ya antes (o durante) la molienda y/o en el estado molido y/o durante la producción del aglutinante. Siempre que no se mencione expresamente un momento de mezclado, las siguientes descripciones se refieren a aglutinantes (y cementos), que no están limitados en este sentido.

20 Siempre que no se indique lo contrario, con "reactivo" quiere decirse una reactividad hidráulica. Por compuestos de aluminio reactivo se entienden en particular sustancias, que proporcionan aluminio tras la adición de agua para la reacción.

30 Las fases, tal como por ejemplo C_5S_2 , se indican preferentemente de manera estequiométrica, pero la composición exacta puede diferir/variarse. Por lo demás pueden incorporarse en la estructura cristalina de la fase diferentes iones extraños del grupo de los halógenos, no metales, metales alcalinos y alcalinotérreos, así como representantes de los metales de transición y semimetales y metales. Para el clínker de ternesita son adecuados todos estos. Preferiblemente se incorpora en la estructura de C_5S_2 por ejemplo fosfato, fluoruro, boro, nitrato, cloruro, sodio y/o potasio, con lo que esta se estabiliza (por ejemplo a temperaturas mayores > 1200°C).

35 En el aglutinante según la invención se mezcla al menos un material hidráulico latente y/o puzolánico con ternesita o un clínker de ternesita. Los porcentajes de cantidad son muy variables, preferiblemente se utiliza del 5 al 95% en peso de material hidráulico latente y/o puzolánico y del 5 al 95% en peso de clínker de ternesita. Se prefiere del 30 al 85% en peso de material hidráulico latente y/o puzolánico y del 15 al 70% en peso de ternesita, de manera especialmente preferible del 40 al 80% en peso de material hidráulico latente y del 20 al 60% en peso de ternesita, refiriéndose los valores a la cantidad total de aglutinante y sumándose los porcentajes con los componentes de aglutinante restantes para dar el 100%.

45 Puzolanas/materiales hidráulicos latentes preferidos son arcillas (por ejemplo metacaolín) y pizarras templadas, cenizas volantes V y W con un alto porcentaje vítreo y/o contenido en fases reactivas, escorias granuladas así como vidrios sintéticos (puzolánicos e hidráulicos latentes).

50 Preferiblemente, el aglutinante de ternesita/clínker de ternesita y material hidráulico latente y/o puzolánico contiene además agentes aditivos y/o aditivos así como dado el caso componentes hidráulicamente activos y/o portadores de sulfato adicionales. En el caso de los aditivos se trata de componente hidráulicamente no activos, tal como por ejemplo, pero no exclusivamente, caliza/dolomita molida, $CaCO_3$ precipitado, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, CaO , humo de sílice y polvo de vidrio. Los aditivos pueden dosificarse en suma en una cantidad en el intervalo de desde el 1 hasta el 25% en peso, preferiblemente desde el 3 hasta el 20% en peso y aún más preferiblemente desde el 6 hasta el 15% en peso.

55 Como sulfato son adecuados especialmente los sulfatos alcalinos y/o alcalinotérreos, preferiblemente en forma de yeso y/o semihidrato y/o anhídrido y/o sulfato de magnesio y/o sulfato de sodio y/o sulfato de potasio.

60 En una forma de realización preferida, el aglutinante contiene al menos un material hidráulico, preferiblemente cemento Portland. A este respecto, el cemento Portland puede tanto predominar de manera análoga a los cementos Portland con escorias a nivel de cantidad, como contener de manera análoga a los cementos de alto horno y compuestos cantidades comparables de clínker Portland y una mezcla de material hidráulico latente con ternesita hasta predominantemente una mezcla de material hidráulico latente con ternesita. Preferiblemente, el aglutinante puede contener desde el 1 hasta el 70% en peso, en particular desde el 5 hasta el 40% en peso y de manera especialmente preferible desde el 10 hasta el 25% en peso, de cemento Portland.

65 El clínker de ternesita, el material hidráulico latente y/o puzolánico, así como dado el caso aditivos presentes, tal como por ejemplo caliza y/o clínker de cemento Portland y/o otros clínkers y/o portadores de sulfato, están molidos

en el aglutinante según la invención hasta una finura (según Blaine) de desde 2000 hasta 10000 cm²/g, preferiblemente desde 3000 hasta 6000 cm²/g y de manera especialmente preferible desde 4000 hasta 5000 cm²/g. La molienda puede tener lugar de manera en sí conocida por separado o conjuntamente.

- 5 Preferiblemente, el cemento o la mezcla de aglutinantes contiene además como agente aditivo uno o más aceleradores del fraguado y/o del endurecimiento, seleccionados preferiblemente de componentes con aluminio disponible o aquellos, que en contacto con agua liberan aluminio, por ejemplo en forma de Al(OH)₄⁻ o gel de Al(OH)₃ amorfo, tal como zum ejemplo, pero no exclusivamente, aluminatos alcalinos/alcalinotérreos y sales de aluminio solubles (por ejemplo Na₂Al₂O₄, K₂Al₂O₄, nitrato, acetatos, cloruro, formiato, sulfato de aluminio, etc.), hidróxido de aluminio reactivo y/o amorfo (por ejemplo Al(OH)₃), cemento de aluminato de calcio, de sulfoaluminato de calcio y/o aglutinante de geopolímero. Por lo demás, el cemento o la mezcla de aglutinantes puede contener como agente aditivo uno o varios aceleradores del fraguado y/o del endurecimiento, igualmente en combinación con los componentes con aluminio disponible mencionados anteriormente, seleccionados preferiblemente de sales e hidróxidos de litio, otras sales e hidróxidos alcalinos, silicatos alcalinos. Los aceleradores del fraguado y/o del endurecimiento pueden dosificarse en suma en una cantidad en el intervalo de desde el 0,01 hasta el 15% en peso, preferiblemente desde el 0,5 hasta el 8% en peso y aún más preferiblemente desde el 1 hasta el 5% en peso.

20 Se prefieren especialmente aditivos que aceleran el endurecimiento, tales como por ejemplo aluminatos alcalinos/alcalinotérreos, sales de aluminio, sales, silicatos e hidróxidos alcalinos, que aumentan adicionalmente el valor de pH de la disolución y con ello de manera asociada la reactividad de C₅S₂.

25 Se prefiere adicionalmente que estén contenidos licuefactores de hormigón y/o plastificantes y/o retardadores, preferiblemente a base de sulfonatos de lignina, condensado de naftalina, melamina o fenolformaldehído sulfonado, o a base de mezclas de ácido acrílico-acrilamida o éteres de policarboxilato o a base de policondensados fosfatados, ácido alquilcarboxílico fosfatado y sales del mismo, ácidos (hidroxi)carboxílicos y carboxilatos, borax, ácido bórico y boratos, oxalatos, ácido sulfanílico, ácidos aminocarboxílicos, ácido salicílico y ácido acetilsalicílico, dialdehídos.

30 El aglutinante según la invención puede utilizarse de manera en sí conocida para todas las aplicaciones, en las que se usan por lo demás cemento Portland, cemento Portland con escorias, cemento compuesto, etc. Por regla general se mezcla el aglutinante para su utilización con áridos y dado el caso aditivos adicionales, por ejemplo para dar hormigón, mortero, revoque, enlucido, etc. y se amasa con agua.

35 Durante el procesamiento del aglutinante según la invención es adecuado un valor de agua/aglutinante de desde 0,2 hasta 2, preferiblemente desde 0,3 hasta 0,8 y de manera especialmente preferible desde 0,35 hasta 0,5.

40 El cemento según la invención o el aglutinante según la invención es adecuado de manera excelente para la solidificación de residuos peligrosos. A este respecto, se prefiere un contenido en aditivos que actúan por adsorción, por ejemplo zeolitas y/o resinas de intercambio iónico. Durante la inmovilización de metales pesados en aglutinantes inorgánicos puede ser ventajoso un alto valor de pH, que favorece la formación de hidróxidos difícilmente solubles. Esto puede implementarse por ejemplo, pero no exclusivamente, mediante un mezclado del aglutinante según la invención con cemento Portland y/o sales e hidróxidos alcalinos.

45 Una ventaja adicional del cemento según la invención o de la mezcla de aglutinantes a partir del mismo es la formación de diferentes fases en el transcurso de la hidratación (por ejemplo etringita [AF₁], monofases [AF_m], hidroxisales de metal-metal [LDH], etc.), que incorporan diferentes metales pesados así como contaminantes adicionales (por ejemplo, cloruros, etc.) en su estructura y por consiguiente pueden fijarlos de manera duradera.

50 La invención se explicará mediante los siguientes ejemplos, pero sin estar limitado a las formas de realización descritas especialmente. Siempre que no se indique lo contrario o resulte obligatoriamente otra cosa del contexto, los datos de porcentaje se refieren al peso, en caso de duda al peso total de la mezcla.

55 La invención se refiere también a todas las combinaciones de configuraciones preferidas, siempre que estas no sean mutuamente excluyentes. La indicación "aproximadamente" en relación con una indicación numérica significa que están incluidos al menos valores un 10% mayores o menores o valores un 5% mayores o menores y en cualquier caso valores un 1% mayores o menores.

Ejemplos

60 En la tabla 2 se caracterizan los materiales hidráulicos latentes y/o puzolánicos o materias primas usados, con los que se realizaron los ejemplos descritos a continuación, mediante sus componentes principales oxidicos y su finura de molienda. Se indica igualmente la pérdida de peso tras un templado a 1050°C. La tabla 3 muestra la composición de fases mineralógicas de los materiales hidráulicos latentes y/o puzolánicos usados.

Tabla 2: Composición elemental de las materias primas usadas (RFA)

Material		Caliza	Esc. gran.	Ceniza volante			Sulfato	Corr. Al	Metacaolín	
Muestra		K1	BFS	FA1	FA2	FA3	MicroA	Al(OH) ₃	MK	
RFA	Unidad									
GV 1050°C	%	43,09	1,80	0,82	0,10	2,79	4,64	34,64	1,91	
SiO ₂		1,53	36,48	28,50	45,60	47,44	4,17	--	48,00	
Al ₂ O ₃		0,35	11,58	12,50	20,60	27,88	1,36	65,36	41,60	
TiO ₂		0,03	0,88	1,05	0,68	1,38	0,04	--	0,00	
MnO		0,01	0,37	0,18	0,05	0,06	0,00	--	0,00	
Fe ₂ O ₃		0,19	0,52	5,18	8,17	5,89	0,37	--	1,80	
CaO		54,50	38,46	37,40	19,3	7,54	37,40	--	5,70	
MgO		0,22	7,52	4,81	2,17	2,48	1,82	--	0,10	
K ₂ O		0,04	0,44	0,28	1,63	1,46	0,28	--	0,95	
Na ₂ O		0,00	0,18	0,07	0,30	0,59	0,06	--	0,00	
SO ₃		0,01	2,19	7,71	1,13	0,29	49,80	--	0,00	
P ₂ O ₅		0,01	0,00	1,27	0,22	1,77	0,00	--	0,00	
Suma			99,98	100,42	99,77	99,95	99,67	99,94	100,00	100,06
Amorfo		%	/	>99	38,0	88,0	58,9	--	--	>95
Densidad	g/cm ³	2,64	2,81	2,82	2,66	2,30	--	--	2,54	
Finura de molienda según Blaine	cm ² /g	3350	4370	4380	5500	4270	--	--	--	

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

Mineral	Unidad	FA1	FA2	FA3
Cuarzo	% en peso	11,5	1,3	9,8
Cristobalita		0,4	--	--
Cal libre		9,3	2,8	1,1
Periclasa		2,8	--	0,9
Anhidrita		10,4	1,3	0,6
Mullita		--	1,9	25,1
Gehlenita		6,3	--	--
Merwinita		4,9	--	--
Maghemita		1,2	1,6	1,4
Hematita		0,9	--	0,8
Rutilo		--	--	0,3
Ye'elimita		3,1	--	--
C ₃ S		--	1,0	--
C ₂ S		8,1	1,4	1,1
C ₄ AF		3,1	0,7	--
Amorfo		38,0	88,0	58,9

5

Ejemplo 1 T_{pur}

Una mezcla estequiométrica de CaCO₃ [Merck, p.a.], CaSO₄ [Merck, p.a.] y harina de cuarzo [Merck, p.a.] se coció 1 h a 1100°C, a continuación se enfrió rápidamente, se molió y se coció una vez más durante 1 h a 1100°C y se enfrió rápidamente.

10

Ejemplo 2 TK_{FA}

La mezcla bruta consistía en el 45% en peso de caliza (K1) + el 27% en peso de FA1, el 20% en peso de MicroA y el 8% en peso de harina de cuarzo (Merck, p.a.). La harina cruda se sinterizó a 1100°C y tras la sinterización pasó por un programa de enfriamiento para su templado, en el que la temperatura se redujo a lo largo de aproximadamente 35 min desde 1100°C hasta 850°C. El clínker se enfrió entonces rápidamente al aire.

15

Ejemplo 3 TK_{AGS}

La mezcla bruta consistía en el 58% en peso de K1 + el 8% en peso de MK, el 24% en peso de MicroA y el 10% en peso de harina de cuarzo (Merck, p.a.). La harina cruda pasó por el mismo programa que en el ejemplo 2.

20

La composición química calculada y la mineralógica medida (QXRD según Rietveld) de las calidades de clínker de ternesita de los ejemplos 1 a 3 se indican en la tabla 4.

5 La medición de la evolución de la hidratación en una pasta con valor de agua/aglutinante (W/B) = 0,50, producida a partir de las diferentes calidades de clínker de ternesita de manera correspondiente a los ejemplos 1 a 3, con un calorímetro diferencial isotérmico (TAM air) se representan en la figura 1 como recorte (solo hasta 1 día, dado que a continuación en todas las muestras no se registró ningún aumento adicional). En la pasta a partir de T_{pur.} no se muestra en el plazo de 24 horas ningún desarrollo de calor destacable. En las pastas a partir de y TK_{AGS} se muestra ya en el plazo de alrededor de 4 horas o 12 horas un claro desarrollo de calor, que indica una reacción hidráulica.

10

Tabla 4: Composición química y mineralógica de los clínkers

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
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			
	% en peso		
Anhidrita	0,4	0,3	0,2
C ₃ A (cúb.)	--	2,2	--
C ₃ A (ort.)	--	1,2	0,4
C ₂ Sα	--	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	--	--
Relaciones			
CaO/Al ₂ O ₃	--	11,21	11,21
Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃	--	2,42	10,92
SO ₃ /(Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃)	--	2,30	2,98
SO ₃ /SiO ₂	0,67	0,72	0,72
CaO/SO ₃	3,50	3,45	3,45
CaO/SiO ₂	2,33	2,50	2,50
MgO/SiO ₂	0,00	0,10	0,03

Ejemplo 4

15 Se produjeron mezclas a partir de escorias granuladas (BFS), ternesita (T_{pur.}) del ejemplo 1, con y sin adición de 0,5 partes de NaOH por 100 partes de mezcla tal como se indica en la tabla 5. La medición de la evolución de la hidratación en pastas con un W/B = 0,50 con un calorímetro diferencial isotérmico (TAM air) a lo largo de 7 días se representa en las figuras 2 y 3. En el caso de las pastas que contienen T_{pur.} se muestra en comparación con BFS puras un claro desplazamiento del desarrollo de calor hacia tiempos más tempranos.

20

Tabla 5: Mezclas BFS, T_{pur.} y NaOH

Mezcla	BFS	T _{pur.}	Partes de NaOH/100 partes de mezcla
	[%]		
BFS	100		
BFS 0,5 NaOH	100		0,5
BFS T _{pur.}	90	10	
BFS T _{pur.} 0,5 NaOH	90	10	0,5

Ejemplo 5

Se mezcló T_{pur.} en diferentes relaciones con metacaolín (MK), ceniza volante (FA2 o FA3) y Al(OH)₃ amorfo (Geloxal, Sika). Como muestras comparativas se prepararon mezclas de T_{pur.} pura, metacaolín (MK) y de las cenizas volantes, así como mezclas de portlandita (Merck, p.a.) con metacaolín (MK) o las cenizas volantes. A partir de las mezclas se produjeron con agua dest. pastas con W/B = 0,5 y se almacenaron en bolsas de plástico con cierre hermético al aire a 20°C. Las composiciones de las mezclas se indican en la tabla 6. Mediciones termogravimétricas seleccionadas se representan en las figuras 4 a 7.

Se mostró que las sustancias de partida puras no presentaban a lo largo de todo el periodo de tiempo registrado tras el amasado con agua ninguna solidificación destacable de las pastas. Algunas pastas, que se produjeron con portlandita, mostraron entre 7 y 28 días una solidificación de ligera a clara. Por el contrario, las pastas que se produjeron según la invención con T_{pur.}, mostraron parcialmente ya en el plazo de 2 - 6 horas una clara solidificación y posterior endurecimiento. Las mezclas de MK y T_{pur.} mostraron ya tras 1 día un desarrollo de resistencia muy alto. En la tabla 7 se agrupan los resultados de estos ensayos. A este respecto, uno o varios “+” muestran la solidificación y el grado de dureza creciente de la pasta, representando “+++” una resistencia muy alta. En el caso de ensayos de mortero y de resistencia a la compresión comparativos “+++” se correlacionaba con una resistencia de entre 2 y 10 MPa. Un “-” indica que no se ha producido ninguna solidificación perceptible.

Tabla 6

Mezcla	Tpur.	FA2	FA3	MK	Geloxal	Ca(OH) ₂	Partes de NaOH/100 partes de mezcla
T	100						
FA2		100					0,5
FA3			100				0,5
MK				100			
G					100		
T-P	70					30	
FA2-P		70				30	
FA3-P			70			30	
MK-P				70		30	
G-P					70	30	
T-FA2	70	30					
T-FA2-N	70	30					0,5
T-FA3	70		30				0,5
T-MK	70			30			
T-G2	80				20		
T-G3	70				30		

Tabla 7

Mezcla	Tiempo							
	1h	2h	4h	6h	1d	2d	7d	28d
T	-	-	-	-	-	-	-	-
FA2	-	-	-	-	-/+	-/+	-/+	+
FA3	-	-	-	-	-	-	-/+	-/+
MK	-	-	-	-	-	-	-	-
G	-	-	-	-	-	-	-	-
T-P	-	-	-	-	-	-	-	-
FA2-P	-	-	-	-/+	-/+	-/+	+	++
FA3-P	-	-	-	-/+	-/+	-/+	-/+	-/+
MK-P	-	-	-	-	-/+	+	++	+++
G-P	-	-	-	-	-/+	-/+	+	+
T-FA2	-	-/+	-/+	-/+	+	+	++	+++
T-FA2-N	-/+	-/+	+	+	+	++	++	+++
T-FA3	-	-	-	-/+	-/+	+	+	++
T-MK	+	+	++	++	+++	+++	+++	+++
T-G2	+	+	++	++	++	+++	+++	+++
T-G3	+	++	++	++	+++	+++	+++	+++

25 Ejemplo 6

Se mezcló T_{pur.} en diferentes relaciones con escorias granuladas (BFS), cemento Portland +/- (OPC) (CEMI 42.5, Werk Leimen, HeidelbergCement AG, DE) para dar un aglutinante (véase la tabla 8). La mezcla de los aglutinantes

- 5 con una arena de cuarzo (ISS1 [arena abrasiva industrial], fracción de entre 0,5 y 1 mm) en una relación de 1 con respecto a 2 y un W/B = 0,4 dio como resultado el mortero que debe someterse a prueba, a partir del cual se produjeron prismas pequeños (2*2*2 cm). En la tabla 8 se representan también los desarrollos de resistencia a la compresión tras 2, 7 y 28 días (valor medio a partir de 3 mediciones en cada caso). Prismas de mortero adicionales, producidos exclusivamente a partir de OPC y arena de cuarzo (W/B = 0,5), sirven como referencia y punto de partida para la comparabilidad de los resultados de medición con morteros normalizados según la norma EN 197-1.

Tabla 8

Mezcla	Tpur.	BFS	OPC	Aglutinante: ISS1	W/B	Resistencia a la compresión [MPa]		
						2d	7d	28d
1		100		1:2	0,4	0	1	9
2	10	90				2	5	17
3	20	80				4	8	21
4	40	60				6	7	15
5	15	80	5			4	17	35
6	35	60	5			4	15	28
7		95	5			1	15	
8			100	1:1	0,5	19	--	45
9			100			21	--	70

- 10 Se mostró que la ternesita puede hacer reaccionar un material hidráulico latente, tal como escorias granuladas. Mezclas a partir de escorias granuladas y ternesita dieron como resultado a lo largo del periodo de tiempo sometido a prueba un desarrollo de resistencia aumentado significativamente.
- 15 Por lo demás se ha mostrado que la adición de OPC a aglutinantes a partir de escorias granuladas y ternesita influye positivamente en el desarrollo de resistencia. El desarrollo de resistencia de aglutinantes a partir de OPC y escorias granuladas es más lento en comparación con muestras que contienen ternesita.

REIVINDICACIONES

- 1.- Aglutinante hidráulico que comprende con respecto al aglutinante total del 95 al 5% en peso de al menos un material hidráulico latente y/o al menos uno puzolánico, caracterizado porque con respecto al aglutinante total está contenido del 5 al 95% en peso de ternesita como activador, sumándose los porcentajes con los de los demás componentes de aglutinante para dar el 100%.
- 2.- Aglutinante según la reivindicación 1, caracterizado porque con respecto al aglutinante total está contenido del 15 al 70% en peso, en particular del 20 al 60% en peso de ternesita y del 30 al 85% en peso, en particular del 80 al 40% en peso de material hidráulico latente y/o puzolánico, sumándose los porcentajes con los de los demás componentes de aglutinante para dar el 100%.
- 3.- Aglutinante según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque está contenido al menos un material hidráulico latente, seleccionado de escorias granuladas, cenizas volantes ricas en cal, trass hidráulico latente, ladrillo molido hidráulico latente, arcillas templadas hidráulicas latentes, vidrios sintéticos hidráulicos latentes y mezclas de los mismos.
- 4.- Aglutinante según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque está contenido al menos un material puzolánico seleccionado de trass puzolánico, ladrillo molido puzolánico, ceniza volante pobre en cal, pizarra, vidrio sintético puzolánico y mezclas de los mismos.
- 5.- Aglutinante según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque está contenido un material hidráulico, seleccionado preferiblemente de cemento Portland y clínker de cemento Portland molido o cemento de aluminato de calcio, cemento de geopolímero, cemento de sulfoaluminato de calcio y mezclas de los mismos.
- 6.- Aglutinante según la reivindicación 5, caracterizado porque está contenido del 1 al 70% en peso de material hidráulico, del 5 al 90% en peso de ternesita y del 9 al 94% en peso de material hidráulico latente y/o puzolánico, sumándose los porcentajes con los de los demás componentes de aglutinante para dar el 100%.
- 7.- Aglutinante según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque están contenidos agentes aditivos y/o aditivos.
- 8.- Aglutinante según la reivindicación 7, caracterizado porque como aditivos contiene materiales no hidráulicamente reactivos, tal como caliza/dolomita molida, CaCO_3 precipitado, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, humo de sílice y/o polvo de vidrio, en un intervalo de desde el 1 hasta el 30% en peso, preferiblemente desde el 5 al 20% en peso.
- 9.- Aglutinante según la reivindicación 7 u 8, caracterizado porque como agente aditivo contiene uno o varios aceleradores del fraguado y/o del endurecimiento, seleccionados preferiblemente de componentes con aluminio disponible, que en contacto con agua liberan aluminio, por ejemplo en forma de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ o hidróxido de aluminio amorfo, tal como por ejemplo aluminatos alcalinos/alcalinotérreos y sales de aluminio solubles (por ejemplo $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, nitrato, acetatos, cloruro, formiato, sulfato de aluminio, etc.), hidróxido de aluminio reactivo y/o amorfo (por ejemplo $\text{Al}(\text{OH})_3$) en una cantidad en el intervalo de desde el 0,01 hasta el 15% en peso, preferiblemente desde el 0,5 hasta el 8% en peso.
- 10.- Aglutinante según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque como agentes aditivos o agentes aditivos adicionales contiene sales e hidróxidos de litio y/u otras sales e hidróxidos alcalinos y silicatos alcalinos, prefiriéndose especialmente agentes aditivos, tales como por ejemplo sales, silicatos e hidróxidos alcalinos, que aumentan el valor de pH de la disolución y con ello en paralelo la reactividad de C_5S_2 .
- 11.- Aglutinante según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque como ternesita se usa un clínker de ternesita, que puede obtenerse mediante la sinterización de una mezcla de harina cruda, que contiene al menos fuentes de CaO , SiO_2 y SO_3 , a de 900 a 1300°C y con respecto a la cantidad total de clínker de ternesita presenta los siguientes componentes:
- C_5S_2 del 10 al 100% en peso,
preferiblemente del 30 al 95% en peso y aún más preferiblemente del 40 al 90% en peso
- $(\alpha, \beta) \text{C}_2\text{S}$ del 0 al 90% en peso,
preferiblemente del 5 al 70% en peso y aún más preferiblemente del 10 al 60% en peso $\text{C}_4(\text{A}_x\text{F}_{(1-x)})_3$ del 0 al 30% en peso,
- preferiblemente del 3 al 25% en peso y aún más preferiblemente del 5 al 20% en peso $\text{C}_2(\text{A}_y\text{F}_{(1-y)})$ del 0 al 30% en peso,

- preferiblemente del 5 al 20% en peso y aún más preferiblemente del 8 al 15% en peso aluminatos reactivos del 0 al 20% en peso,
- 5 preferiblemente del 1 al 15% en peso y aún más preferiblemente del 3 al 10% en peso periclase (M) del 0 al 25% en peso,
- preferiblemente del 1 al 15% en peso y aún más preferiblemente del 2 al 10% en peso fases secundarias del 0 al 30% en peso,
- 10 preferiblemente del 3 al 20% en peso y aún más preferiblemente del 5 al 10% en peso,
- sumándose los porcentajes para dar el 100%.
- 12.- Uso de un aglutinante según una de las reivindicaciones 1 a 11 en combinación con áridos para la producción de hormigón, mortero o revoque, ajustándose un valor de agua/aglutinante de 0,2 a 2.
- 15 13.- Uso de un aglutinante según una de las reivindicaciones 1 a 11 para la inmovilización de sustancias nocivas o como masa de pared de obturación, añadiéndose preferiblemente aditivos que actúan por adsorción tales como zeolitas y/o resinas de intercambio iónico.
- 20 14.- Uso de ternesita como aditivo para activar materiales hidráulicos latentes y/o puzolánicos, caracterizado porque se mezcla ternesita con los materiales hidráulicos latentes y/o puzolánicos y ambos se muelen conjuntamente, dado el caso con adición de componentes adicionales, para dar cemento o la ternesita molida con los materiales hidráulicos latentes y/o puzolánicos molidos, dado el caso con adición de componentes adicionales, se mezclan para dar el aglutinante.
- 25 15.- Uso según la reivindicación 14, caracterizado porque con respecto al aglutinante total está contenido del 5 al 95% en peso, preferiblemente del 15 al 70% en peso, en particular del 20 al 60% en peso de ternesita y del 95 al 5% en peso, preferiblemente del 30 al 85% en peso, en particular del 80 al 40% en peso de material hidráulico latente y/o puzolánico, sumándose los porcentajes con los de los demás componentes de aglutinante para dar el 100%.
- 30 16.- Uso según la reivindicación 14 o 15, caracterizado porque se usa al menos un hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo como activador adicional.
- 35 17.- Uso según una de las reivindicaciones 14 a 16, caracterizado porque está contenido del 1 al 70% en peso de material hidráulico, preferiblemente cemento Portland, del 5 al 90% en peso de ternesita y del 9 al 94% en peso de material hidráulico latente y/o puzolánico, sumándose los porcentajes con los de los demás componentes de aglutinante para dar el 100%.
- 40 18.- Procedimiento para activar material hidráulico latente y/o puzolánico en aglutinantes hidráulicos, caracterizado porque se añade ternesita.
- 19.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque con respecto al aglutinante total se añade del 5 al 95% en peso, preferiblemente del 15 al 70% en peso, en particular del 20 al 60% en peso de ternesita.
- 45 20.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque se mezcla ternesita con los materiales hidráulicos latentes y/o puzolánicos y ambos se muelen conjuntamente, dado el caso con adición de componentes adicionales, para dar cemento o la ternesita molida con los materiales hidráulicos latentes y/o puzolánicos molidos, dado el caso con adición de componentes adicionales, se mezclan para dar el aglutinante.
- 50

Figura 1

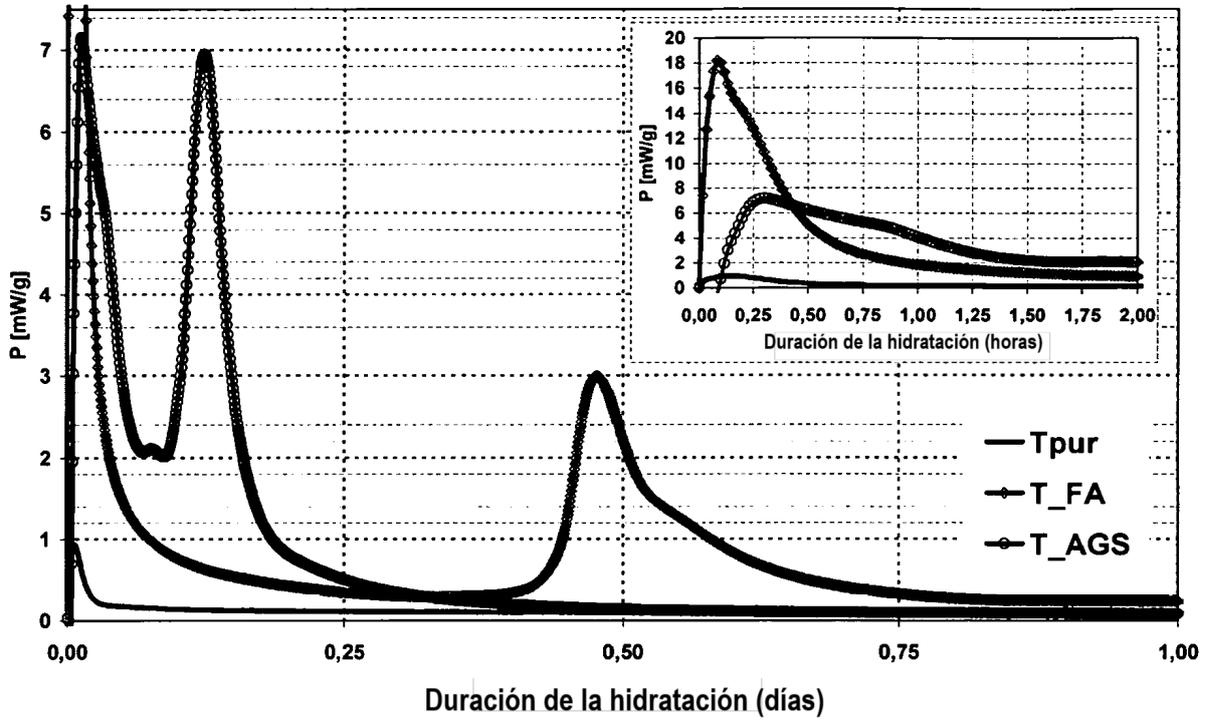


Figura 2

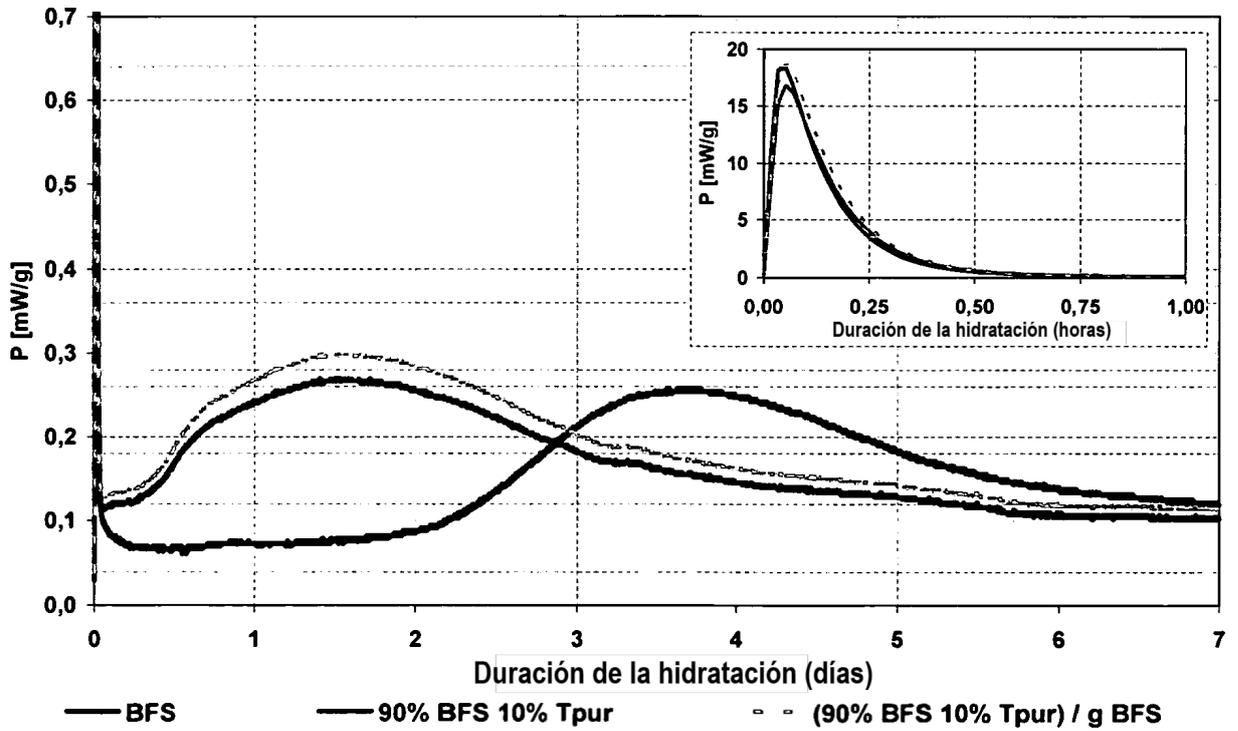


Figura 3

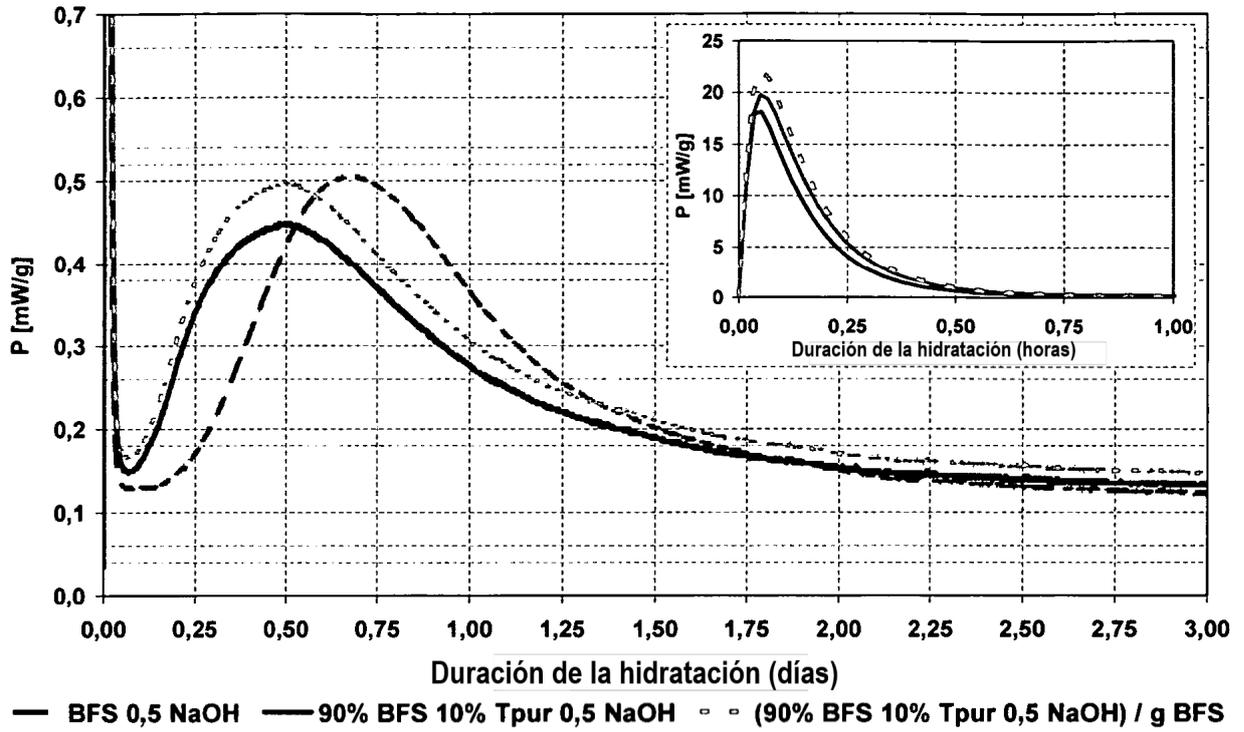


Figura 4, pérdida de peso (agua unida químicamente) tras 28 días

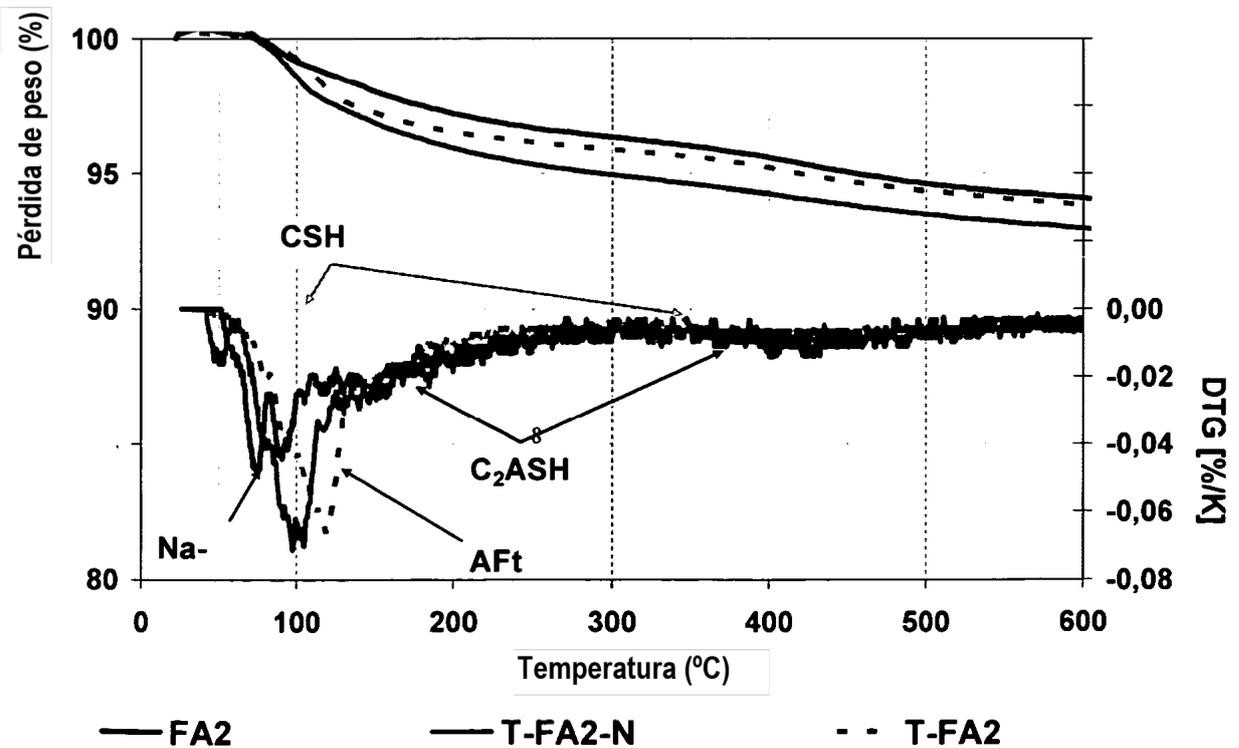


Figura 5, pérdida de peso (agua unida químicamente) tras 28 días

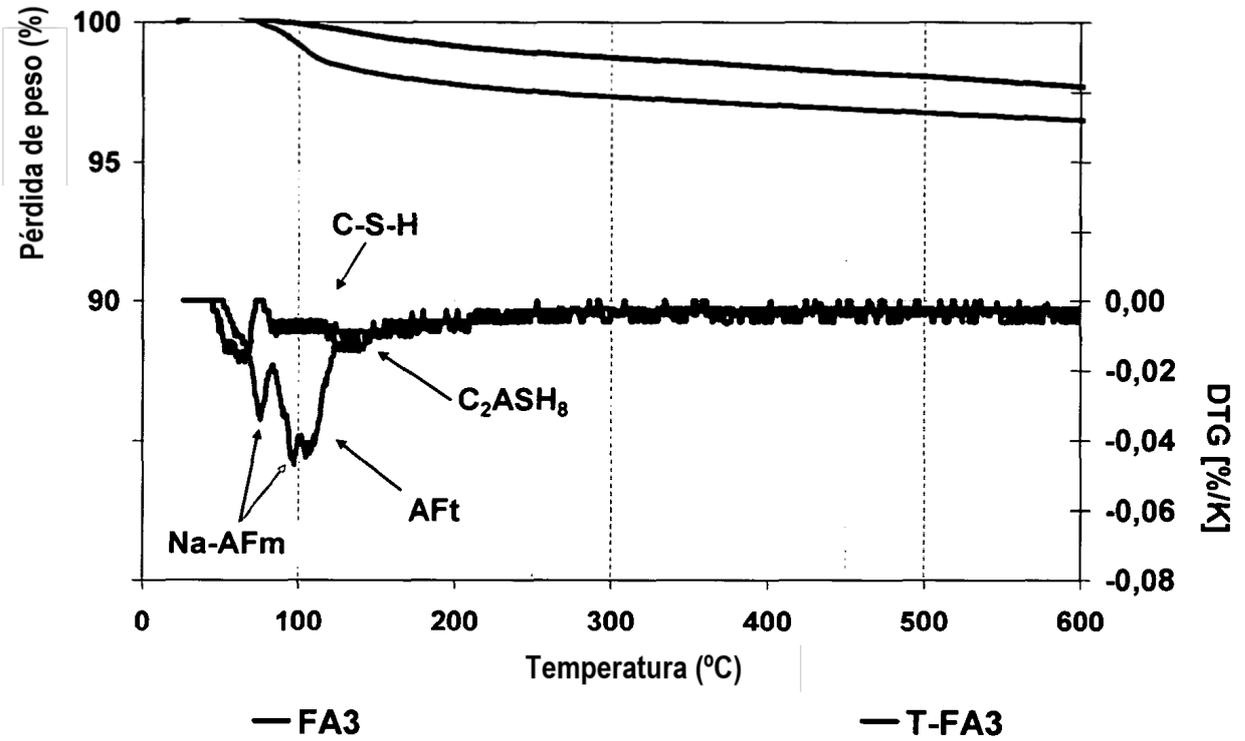


Figura 6, pérdida de peso (agua unida químicamente) tras 7 días

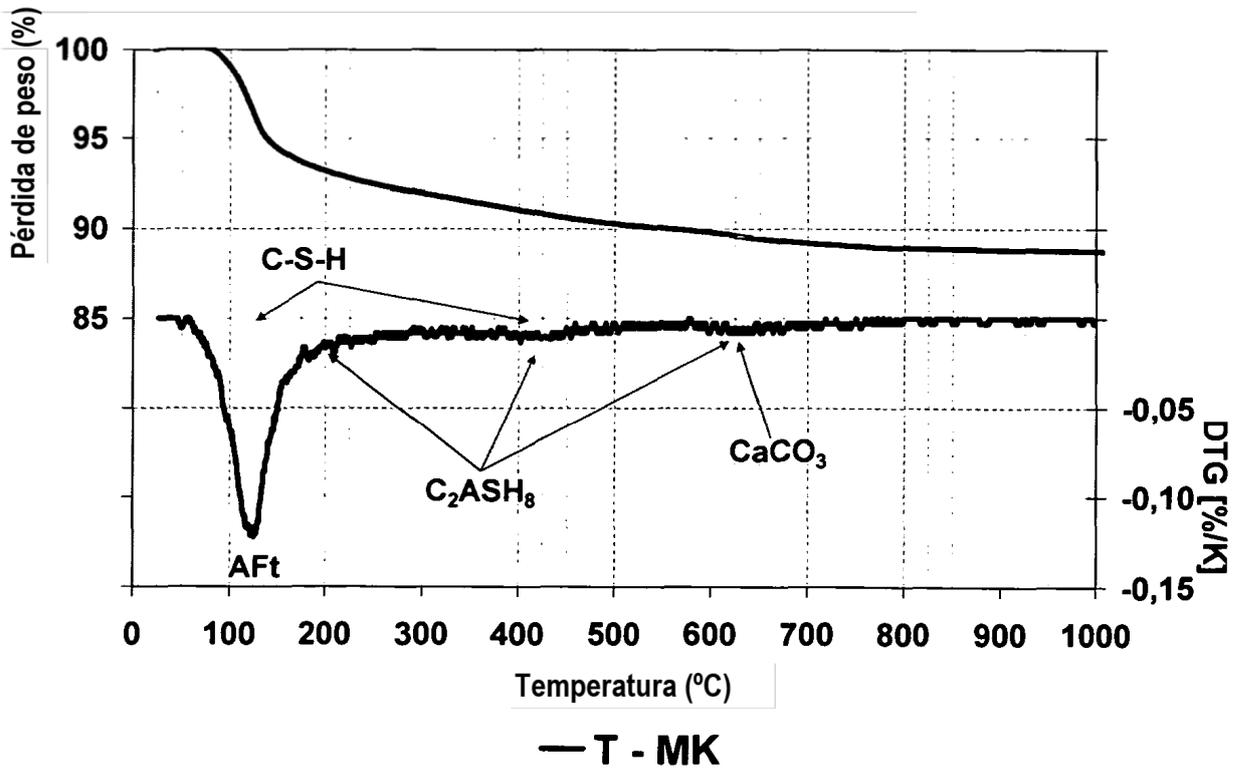


Figura 7, pérdida de peso (agua unida químicamente) tras 7 días

