

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 394**

51 Int. Cl.:

**C04B 28/02** (2006.01)

**C04B 28/18** (2006.01)

**C04B 7/345** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2015 E 15001774 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2018 EP 3106445**

54 Título: **Procedimiento para la producción de cementos altamente reactivos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.12.2018**

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

72 Inventor/es:  
**BEN HAH, MOHSEN;**  
**LINK, TIM;**  
**LUDWIG, HORST-MICHAEL y**  
**BELLMANN, FRANK**

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

**ES 2 693 394 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 para la producción de cementos altamente reactivos

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de cementos altamente reactivos mediante tratamiento hidrotérmico y temperado de materiales de partida, así como a cementos y agentes aglutinantes a partir de los mismos.

10 Son conocidos en sí cementos que son obtenibles mediante tratamiento hidrotérmico y subsiguiente temperado. De este modo, el documento EP 2 676 943 A1 describe un procedimiento para la producción de cemento belita con reactividad elevada, en el que se pone a disposición un material de partida a partir de materias primas que presentan una proporción molar de Ca/Si de 1,5 a 2,5, el material de partida se somete a tratamiento hidrotérmico en autoclave a una temperatura de 100 a 300°C y durante un tiempo de residencia de 0,1 a 24 h, ascendiendo la proporción agua/producto sólido a 0,1 hasta 100, temperándose el producto intermedio obtenido de este modo a 350 hasta 495°C, ascendiendo la tasa de calefacción a 10 - 6000 °C/min y el tiempo de residencia a 0,01 - 600 min, y añadiéndose durante el mezclado y/o en los pasos siguientes un 0,1 a un 30 % en peso de elementos y/o óxidos adicionales. En los documentos del estado de la técnica mencionados en este documento se encuentran otros procedimientos.

15 Tales cementos tienen la ventaja de liberar sensiblemente menos dióxido de carbono que el cemento Portland, el cemento aluminoso y otros cementos clásicos en la producción. Como material crudo son apropiados muchos productos secundarios y de descomposición. Por lo tanto, estos cementos son ventajosos desde el punto de vista ecológico.

20 En tanto el temperado en procedimientos como los descritos anteriormente se lleve a cabo a temperaturas, por ejemplo, inferiores a 500°C, se produce una ventaja energética especialmente importante, además, muchos de los componentes en el cemento son más reactivos que si se emplean temperaturas más elevadas para el temperado. Es desfavorable que, bajo determinadas condiciones marginales, se puedan conseguir solo bajas reactividades. Estas condiciones marginales son 1º una determinada forma de grano y característica superficial del producto intermedio obtenido mediante el tratamiento hidrotérmico, 2º un temperado de cantidades de producto intermedio muy grandes y 3º un temperado en depósitos cerrados.

30 Según el documento EP 2 243 754 A1, por medio de un tratamiento hidrotérmico de materiales de partida que contienen Ca y Se y molturado reactivo del producto se obtendrá un producto especialmente reactivo. No obstante, un molturado, a través del cual se conseguirá una activación en el sentido de una transformación química, requiere mucha energía. Además, una reacción suficiente va acompañada siempre de una finura de producto muy elevada, el cemento producido de tal manera tiene una elevada demanda de agua, o bien no proporciona una resistencia útil sin fluidificante.

Por lo tanto, aún no se ha solucionado completamente la tarea de la producción de cementos altamente reactivos con la menor demanda de energía posible.

35 Sorprendentemente, ahora se descubrió que la reactividad de belita en cementos, que se obtienen mediante tratamiento hidrotérmico de material de partida y temperado, se puede aumentar descargándose rápidamente el agua eliminada en el temperado. Por una parte, se consigue una rápida descarga del vapor de agua mediante una molturación del producto intermedio obtenido mediante el tratamiento hidrotérmico. La modificación de la característica de grano mejora la corriente gaseosa de agua expulsada. Por otra parte, se consigue una descarga rápida llevándose a cabo el temperado bajo una corriente gaseosa continua o ajustándose una proporción superficie a volumen elevada del producto intermedio durante el temperado.

40 Por lo tanto, la invención soluciona la tarea anterior mediante un procedimiento para la producción de cementos mediante tratamiento hidrotérmico de un material de partida, que contiene fuentes de CaO y SiO<sub>2</sub>, en un autoclave a una temperatura de 100 a 300°C, y temperado del producto intermedio obtenido a 350 hasta 700°C, preferentemente a 495°C, descargándose agua formada durante el temperado, preferentemente al molturarse el producto intermedio y/o al efectuarse el temperado bajo una corriente gaseosa continua. La tarea se soluciona además mediante cemento y agentes aglutinantes hidráulicos a partir del mismo, obtenibles mediante tratamiento hidrotérmico de un material de partida, que contiene fuentes para CaO y SiO<sub>2</sub>, en un autoclave a una temperatura de 100 a 300°C, y temperado del producto intermedio obtenido a 350 hasta 700°C, descargándose agua formada durante el temperado.

50 El producto final obtenido tras el temperado, en caso necesario molturado a finuras de cemento habituales, presenta una reactividad muy elevada, las investigaciones al microscopio electrónico de barrido muestran que la molturación del producto intermedio influye no solo sobre el tamaño de partícula, sino también sobre la estructura superficial. En la Figura 1 se muestra el producto final obtenido con molturación según la invención, en la Figura 2 se muestra un

5 producto obtenido sin descarga de agua mediante molturación o corriente gaseosa en el temperado. En el caso del producto obtenido según la invención, las partículas son menores y la densidad de empaquetadura es elevada. La reactividad de este producto es sensiblemente más elevada, se produce una mejor elaborabilidad. No obstante, también se influye sobre la composición de fases mediante la rápida descarga del vapor de agua, el contenido en  $C_2S$ , formándose en cambio más  $x C_2S$ . La reactividad, y parcialmente también la proporción de fases amorfas en rayos X, aumentan.

10 En la industria del cemento se emplean las siguientes abreviaturas: 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 ulterior, en la mayor parte de los casos se indican compuestos en su forma pura, sin que sean habituales datos explícitos de series de mezcla / sustitución a través de 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, en dependencia de la química de la harina cruda y del tipo de producción, puede variar mediante la sustitución con diversos iones ajenos, correspondiendo tales compuestos igualmente al ámbito de protección de la presente invención, y debiendo estar comprendidos los mismos por la indicación de fases puras/compuestos.

15 En el ámbito de la presente invención, clinker se refiere a un producto de sinterización que se obtiene mediante combustión de una mezcla de materias primas a temperatura elevada, y contiene al menos una fase con reactividad hidráulica. Con cemento se designa un clinker molturado con o sin adición de componentes adicionales, así como un material obtenido por otra vía, igualmente de grano fino, que presenta reactividad hidráulica con agua tras el mezclado. Agente aglutinante o mezcla de agentes aglutinantes designa una mezcla de endurecimiento hidráulico, que contiene cemento y típicamente, pero no de manera forzosa, otros componentes molturados finamente, y que se aplica tras adición de agua, en caso dado aditivos y áridos. En tanto no se indique lo contrario, con "reactivo" se indica una reactividad hidráulica.

25 El cemento según la invención se produce mediante tratamiento hidrotérmico de un material de partida a partir de una o varias materias primas, que ponen a disposición cantidades suficientes de  $CaO$  y  $SiO_2$ . En este caso son apropiadas por una parte materias primas puras, o bien sensiblemente puras, como hidróxido u óxido de calcio, y harina de cuarzo o microsílíce. Por otra parte se puede emplear también una variedad de materiales industriales, como por ejemplo, pero no exclusivamente, piedra caliza, bauxita, arcilla/roca arcillosa, arcillas calcinadas (por ejemplo metacaolín), basaltos, perioditas, dunitas, ignimbritas, carbonatitas, cenizas/escorias/arena siderúrgica de calidad elevada y reducida (respecto a mineralogía/contenido en vidrio, reactividad, etc.), diversos materiales de escombrera, lodos rojos y marrones, soportes de sulfato naturales, lodos de desulfuración, yeso fosforado, yeso de gas de combustión, 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.

35 Son especialmente preferentes materias primas que contiene al mismo tiempo  $SiO_2$  y  $CaO$ , de modo que se presenta ya la proporción Ca/Si deseada. Si la proporción Ca/Si deseada no está presente, las materias primas se deben ajustar respecto a la composición química a una proporción Ca:Si apropiada en el material de partida, que asciende generalmente de 1,5 a 2,5, mediante adición de otros reactivos, como productos sólidos que contienen Ca o Si. A tal efecto son apropiadas, a modo de ejemplo, portlandita  $Ca(OH)_2$  o cal calcinada o no calcinada. Por regla general, las materias primas, o bien el material de partida, se optimizan respecto a tamaño de grano y distribución de tamaños de grano mediante tratamiento mecánico o térmico, pudiendo conducir el tratamiento térmico también a una optimización de las composiciones químicas.

45 Adicionalmente a las fuentes de  $CaO$  y  $SiO_2$ , las materias primas secundarias preferentes introducen también otros elementos, como aluminio, hierro, magnesio y otros, en la mezcla de materiales de partida. Éstos se incorporan en las fases como iones ajenos, o forman fases propias. En tanto estén presentes, son preferentes una proporción molar  $(Ca+Mg)/(Si+Al+Fe)$  de 1 a 3,5, una proporción molar Ca:Mg de 0,1 a 100, y una proporción molar  $(Al+Fe)/Si$  de 100 a 0,1. La proporción molar de la suma de calcio y magnesio respecto a la suma de silicio, aluminio y hierro ascenderá preferentemente de 1,5 a 2,5, de modo especialmente preferente a aproximadamente 2. La proporción de calcio respecto a magnesio asciende preferentemente de 0,2 a 20, de modo especialmente preferente de 0,5 a 5. La proporción de la suma de aluminio y hierro respecto a silicio asciende preferentemente de 100 a 10 para un contenido en aluminio elevado, de 1 a 20 para un contenido en aluminio medio, y de 0,01 a 2 para un contenido en aluminio reducido. En la determinación de estas proporciones no se consideran aquellos compuestos que presentan comportamiento inerte en el procedimiento de producción.

55 En un acondicionamiento preferente se selecciona material de grano fino como material de partida, cuyo grano máximo asciende preferentemente a 0,1 mm. A tal efecto se emplean en especial las fracciones de grano más finas de la reutilización de agentes aglutinantes que contienen cemento en materiales de construcción, como hormigones usados y cementos usados. Un material de partida más fino es ventajoso tanto respecto a la velocidad de reacción como también respecto al gasto para la molturación para dar el cemento acabado.

El material de partida, o bien las materias primas, se puede/n calcinar en un paso adicional. Este paso es

especialmente preferente en el caso de empleo de productos secundarios industriales, o materiales relativamente poco reactivos, o bien gruesos. En este caso son apropiadas temperaturas de 400 a 1400°C, preferentemente de 750 a 1100°C. El tiempo de calcinación asciende de 0,01 a 6 horas, de modo preferente a aproximadamente 1 hora. En el calcinador flash son suficientes y preferentes 0,01 a 0,02 h. Mediante la calcinación del material de partida/de las materias primas se produce la ventaja de que se hace uso selectivo de sustancias que, en caso contrario, apenas se pueden emplear o no se pueden emplear (por ejemplo cenizas cristalinas, arcillas y escorias, etc.), posibilitándose una capacidad de transformación mejorada/mayor en el autoclave para dar el producto intermedio  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S (mediante desacidificación o deshidratación...). Por lo demás, se ofrece la ventaja de poder generar selectivamente fases de precursor (por ejemplo belita inerte), que presentan productos con contenidos en x-C<sub>2</sub>S,  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S especialmente elevados y/o al menos una fase reactiva, amorfa en rayos X, tras el tratamiento hidrotérmico y el temperado. La ventaja del empleo de belita como materia prima para el proceso de autoclave es una composición de fases mejorada del producto final frente a materias primas no calcinadas.

Es ventajoso añadir elementos u óxidos adicionales en una cantidad de un 0,1 a un 30 % en peso al material de partida, por ejemplo durante el mezclado de materias primas, o en uno de los siguientes pasos de proceso. Sodio, potasio, boro, azufre, fósforo o su combinación son preferentes como estos elementos/óxidos adicionales, que también se pueden denominar óxidos ajenos en resumen. A tal efecto son apropiadas sales alcalinas y/o alcalinotérreas y/o hidróxidos, a modo de ejemplo CaSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O, CaSO<sub>4</sub> · ½ H<sub>2</sub>O, CaSO<sub>4</sub>, CaHPO<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, MgSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>[B<sub>4</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>] · 8H<sub>2</sub>O, etc. En una forma de realización preferente, el material de partida presenta una proporción molar P/Si de aproximadamente 0,05 y/o S/Si de aproximadamente 0,05 y/o Ca/K de aproximadamente 0,05.

El material de partida, en caso dado tratado previamente como se ha descrito, se puede mezclar, es decir, inocular ventajosamente con gérmenes de cristalización, que contienen, a modo de ejemplo, silicato de calcio hidrato, clinker Portland, arena siderúrgica, silicatos de magnesio, cemento de sulfatoaluminato de calcio (belita), vidrio soluble, polvo de vidrio, etc. De este modo se puede acelerar la reacción. Como gérmenes de cristalización son apropiados diversos compuestos que contienen silicato de calcio hidrato, en especial  $\alpha$ -2CaO·SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, afwillita, calciochondrodita y  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. La cantidad asciende preferentemente a un 0,01 - 30 % en peso.

El material de partida, que se ha tratado previamente y/o inoculado, en caso dado como se ha descrito con anterioridad, se somete a continuación a un tratamiento hidrotérmico en autoclave a una temperatura de 100 a 300°C, preferentemente de 150°C a 250°C. En este caso se selecciona preferentemente una proporción agua/producto sólido de 0,1 a 100, preferentemente de 2 a 20. Los tiempos de residencia ascienden típicamente de 0,1 a 24 horas, preferentemente de 1 a 16 horas, en especial de 2 a 8 horas. La presión durante el tratamiento hidrotérmico depende sobre todo de la temperatura, y corresponde habitualmente a la presión de vapor de agua a la temperatura seleccionada. Mediante el tratamiento hidrotérmico, el material de partida se transforma en un producto intermedio que contiene al menos un silicato de calcio hidrato y, en caso dado, otros compuestos.

Sorprendentemente, los ensayos de laboratorio mostraron que una atmósfera de vapor de agua influye sobre la reactividad y la estabilidad de fases del producto final cemento durante el temperado. En el caso de mayores cantidades de muestra en el horno, o en el caso de empleo de depósitos de muestra cerrado, la presión parcial de vapor de agua aumenta en gran medida. La reactividad del cemento obtenido desciende, y la proporción de x-C<sub>2</sub>S se reduce. Por lo tanto, según la invención se ajusta una baja presión parcial de vapor de agua durante el temperado. Esto se puede conseguir mediante molturación del producto intermedio o descarga del vapor de agua durante el temperado o, de modo especialmente preferente, mediante la combinación de ambas medidas.

Por lo tanto, el producto intermedio se moltura preferentemente según la invención. El proceso de molturación se puede efectuar en el producto intermedio tanto húmedo como también desecado. Sorprendentemente se descubrió que una molturación del producto intermedio conduce a productos finales significativamente más reactivos. No obstante, no tiene lugar una molturación de reacción, es decir, la energía de molturación alimentada se limita de modo que no se desencadenen esencialmente transformaciones químicas o mineralógicas. El objetivo de la molturación es una desaglomeración y una mejora de la banda de granos. Se supone que el agua eliminada se puede evaporar más rápidamente durante el temperado de este modo.

La molturación se puede efectuar, a modo de ejemplo, en molinos oscilantes de discos, molinos planetarios, molinos de bolas, molinos de cilindros, molinos de cilindros de lecho de material o molinos de rodamientos. El tiempo asciende preferentemente de 0,1 a 30 minutos, en especial de 0,5 a 10 minutos, y de modo muy especialmente preferente de 1 a 5 minutos. La distribución de tamaños de partícula debía ser lo más amplia posible tras la molturación para garantizar una buena densidad de empaquetadura.

El producto intermedio, molturado preferentemente, se tempera a una temperatura de 350°C a 700°C, preferentemente a temperaturas entre 400°C y 500°C. En el temperado son posibles temperaturas más elevadas, como 500-700°C, pero éstas reducen la ventaja energética y la reactividad de fases, como por ejemplo x-C<sub>2</sub>S y la proporción de fase amorfa en rayos X, por lo tanto son menos preferentes. Del mismo modo, son menos preferentes temperaturas de 400°C e inferiores, ya que la reacción dura más tiempo o incluso no tiene lugar en proporciones de

producto intermedio especialmente inertes.

La tasa de calefacción asciende a 10-6000°C/min, preferentemente a 20 - 100 °C/min, y de modo especialmente preferente a aproximadamente 40 °C/min. Es apropiado un tiempo de residencia de 0,01 - 600 min, preferentemente de 1 - 120 min, y de modo especialmente preferente de 5 - 60 min. Para el descenso ulterior de la proporción de  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S inerte ha dado buen resultado un tiempo de retención adicional de 1 - 120 min, preferentemente de 10 - 60 min, durante el calentamiento a una temperatura en el intervalo de 400 - 440 °C.

- 5
- 10 Si no se efectúa una molturación del producto intermedio y, preferentemente, también en el caso de un producto intermedio molturado, durante el temperado se asegura una descarga rápida del vapor de agua. Una descarga rápida del agua eliminada en el temperado es posible, a modo de ejemplo, mediante una corriente gaseosa. En el caso más sencillo se puede hacer pasar una corriente de aire sobre el material. Además, el agua se puede descargar con ayuda de un vacío. También una proporción superficie/volumen del producto intermedio suficientemente grande en el temperado, junto con un depósito abierto, puede asegurar una descarga suficientemente rápida. No obstante, esto es realizable apenas con dificultad a escala industrial, de ahí que sea preferente una corriente de gas, y en especial de aire, para la descarga del agua.
- 15 El temperado se efectúa, a modo de ejemplo, en un calcinador flash o precalentador de ciclón, o en el procedimiento de lecho fluidizado. Ya que se supone que los contenidos en CO<sub>2</sub> de la corriente gaseosa caliente tienen una baja influencia sobre la calidad del agente aglutinante, es posible una combustión tanto directa como también indirecta.

Tras el enfriamiento se obtiene un producto final que contiene la belita reactiva deseada.

- 20 Además de  $\beta$  C<sub>2</sub>S predominante en el cemento Portland, son conocidos polimorfos que presentan una reactividad más elevada, a modo de ejemplo  $\alpha$ ,  $\alpha'$ H,  $\alpha'$ L y  $x$  C<sub>2</sub>S, o una menor reactividad, como por ejemplo  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S. Qué polimorfo se forma depende, entre otras cosas, de la temperatura. Mediante el procedimiento según la invención, con los mismos materiales de partida, los polimorfos reactivos se forman de manera acrecentada y la formación de  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S se reduce en comparación con los procedimientos de producción hidrotérmicos conocidos hasta la fecha. El producto final según la invención contiene un 20-100 % de los siguientes compuestos:  $x$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, compuestos amorfos en rayos X de composición variable, y  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, siendo reducido el contenido en  $\gamma$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, situándose típicamente el mismo por debajo de un 20 % en peso, casi siempre por debajo de un 15 % en peso, y frecuentemente por debajo de un 10 % en peso. El producto final contiene preferentemente  $x$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> en un contenido de > 30 % en peso, y al menos una fase amorfa en rayos X con un contenido > 5 % en peso, sumándose todas las proporciones de producto final para dar un 100 %.
- 25
- 30 Según finura de cemento deseada, finura del material de partida, y en especial la finura obtenida en la molturación del producto intermedio, se efectúa aún una molturación del producto final para dar el cemento definitivo, es decir, a la finura, o bien distribución de granos deseada. En la molturación se pueden añadir adyuvantes de molturación de modo conocido en sí, a modo de ejemplo alcanolaminas, etilenglicoles o propilenglicoles. Éstos se emplean en las dosificaciones habituales, a modo de ejemplo de un 0,01 - 0,05 % en peso.
- 35 La superficie BET del producto final ascenderá de 1 a 30 m<sup>2</sup>/g. Los tetraedros de SiO<sub>2</sub> en el producto final presentan un grado de condensación medio de menos de 1,0. El contenido en agua en el agente aglutinante asciende a menos de un 3,0 % en peso.

El cemento obtenido según la invención es apropiado como sustituto de cemento Portland y otros cementos clásicos en agentes aglutinantes hidráulicos.

- 40 Al agente aglutinante según la invención también se pueden añadir materiales sustitutos de clinkers. Las proporciones cuantitativas son muy variables, preferentemente se emplea un 5 a un 95 % en peso de material sustitutivo de clinker y un 5 a un 95 % en peso de cemento según la invención. Son preferentes un 30 a un 85 % en peso de material sustitutivo de clinker y un 15 a un 70 % en peso de cemento, de modo especialmente preferente un 40 a un 80 % en peso de material sustitutivo de clinker y un 20 a un 60 % en peso de cemento, refiriéndose los valores a la cantidad total de agentes aglutinantes, y sumándose las proporciones con todos los demás componentes de agentes aglutinantes para dar un 100 %.
- 45

- 50 Materiales sustitutos de clinker preferentes son puzolanas y materiales hidráulicos de manera latente, en especial arcillas temperadas (por ejemplo metacaolín) y pizarra, cenizas volantes V y W, en especial aquellas con una proporción vítrea elevada y/o un alto contenido en fases reactivas, arenas siderúrgicas, así como vidrios sintéticos (puzolánicos e hidráulicos de manera latente).

Preferentemente, el agente aglutinante contiene además aditivos y/o productos complementarios, así como, en caso dado, otros componentes con actividad hidráulica y/o soportes de sulfato.

En el caso de los aditivos se trata de componentes sin actividad hidráulica, como por ejemplo, pero no exclusivamente, piedra caliza / dolomita molturada,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaO}$  precipitado, Silica Fume y polvo de vidrio. Los aditivos se pueden dosificar en suma en una cantidad en el intervalo de un 1 a un 25 % en peso, preferentemente de un 3 a un 20 % en peso, y de modo aún más preferente de un 6 a un 15 % en peso.

- 5 En una forma de realización preferente, como componentes principales adicionales están contenidos materiales de relleno, en especial harinas de roca, como harina de piedra caliza. En este caso, la cantidad es muy variable, son preferentes un 5 a un 95 % en peso de materiales de relleno y un 5 a un 95 % en peso de cemento según la invención. Son preferentes un 30 a un 85 % en peso de materiales de relleno y un 15 a un 70 % en peso de cemento, de modo especialmente preferente un 40 a un 80 % en peso de materiales de relleno y un 20 a un 60 % en peso de cemento, refiriéndose los valores a la cantidad total de agente aglutinante y sumándose las proporciones con todos los demás componentes de agentes aglutinantes para dar un 100 %.

Como sulfato son apropiados especialmente sulfatos alcalinos y/o alcalinotérreos, preferentemente en forma de yeso y/o semihidrato y/o anhidrita y/o sulfato de magnesio y/o sulfato sódico y/o sulfato potásico.

- 15 En una forma de realización preferente, el agente aglutinante contiene al menos un material hidráulico adicional, preferentemente cemento Portland. En este caso, el cemento Portland puede tanto predominar cuantitativamente de manera análoga a los cementos siderúrgicos Portland, como también contener cantidades comparables de clinker Portland y mezcla de material hidráulico de manera latente con activador, hasta predominantemente una mezcla de material hidráulico de manera latente con activador, análogamente a los cementos de alto horno y compuestos. Preferentemente, el agente aglutinante puede contener de un 1 a un 70 % en peso, en especial de un 5 a un 40 % en peso, y de modo especialmente preferente de un 10 a un 25 % en peso de cemento Portland.

- 20 El cemento según la invención, así como aditivos, presentes en caso dado, como por ejemplo material sustitutivo de clinker, piedra caliza y/o clinker de cemento Portland y/u otros clinkers y/o soportes de sulfato, están molturados en el agente aglutinante según la invención a una finura (según Blaine) de 2000 a 20000  $\text{cm}^2/\text{g}$ , preferentemente de 3000 a 6000  $\text{cm}^2/\text{g}$ , y de modo especialmente preferente de 4000 a 5000  $\text{cm}^2/\text{g}$ . La molturación se puede efectuar por separado o conjuntamente de modo conocido en sí.

- 30 Preferentemente, el cemento, o bien la mezcla de agentes aglutinantes, contiene además aditivos, preferentemente uno o varios aceleradores de fraguado y/o endurecimiento y/o licuefactores de hormigón y/o agentes fluidificantes y/o inhibidores. Los licuefactores de hormigón y/o agentes de fluidez y/o inhibidores son preferentemente aquellos a base de sulfonatos de lignina, condensado de naftalina-, melamina- o fenol-formaldehído 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, bórax, ácido bórico y boratos, oxalatos, ácido sulfanílico, ácidos aminocarboxílicos, ácido salicílico y ácido acetilsalicílico, así como de dialdehídos. Además pueden estar contenidos agentes porógenos, agentes de hidrofobización, agentes de sellado y/o estabilizadores. La dosificación de los aditivos se efectúa en la cantidad habitual.

- 35 El agente aglutinante según la invención se puede emplear de modo conocido en sí para todas las aplicaciones en las que, en caso contrario, se emplean cemento Portland, cemento siderúrgico Portland, cemento compuesto, etc. Por regla general, el agente aglutinante se mezcla con áridos y, en caso dado, otros aditivos, por ejemplo para dar hormigón, mortero, revoque, pavimento, etc, y se empasta con agua.

- 40 En la elaboración del agente aglutinante según la invención es apropiado un valor 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.

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

- 45 La invención se refiere también a todas las combinaciones de acondicionamientos preferentes, en tanto éstos no se excluyan recíprocamente. Los datos "aproximadamente" o "ca." en un compuesto con un dato numérico significan que al menos 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 %.

#### Ejemplo 1

- 50 Se produjo una mezcla de material de partida a partir de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{SiO}_2$  altamente disperso en proporción molar 2:1. La mezcla se homogeneizó con agua tras adición de un 5 % en peso de  $\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  como gérmenes de inoculación. La proporción agua/producto sólido ascendía a 10. Siguió un tratamiento en autoclave a 200°C durante 16 h. A continuación se efectuó un secado a 60°C. El producto intermedio estaba constituido por un 92 % en peso de  $\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ , un 2 % en peso de calcita y un 6 % en peso de componentes amorfos.

El producto intermedio anhidro se molturó 1 min en un molino oscilante de discos para la descarga mejorada de agua en el subsiguiente temperado. Mediante rayos X no se determinó una modificación de la estabilidad de fases del producto intermedio mediante la molturación. La actividad hidráulica del producto intermedio molturado se verificó por medio de calorimetría de flujo térmico. El resultado se representa en la Figura 3. Tras una ligera liberación de calor inicial, este producto no muestra ningún tipo de actividad hidráulica. Por lo tanto, se excluye una activación mediante la molturación, no se trata de una molturación reactiva.

El producto intermedio molturado se transformó entonces en un producto final según la invención mediante temperado a 420°C. El producto final estaba constituido por un 30 % en peso de  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, un 3 % en peso de  $\gamma$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, un 3 % en peso de calcita y un 64% de material amorfo en rayos X. El difractograma de rayos X correspondiente se representa en la Figura 4. El producto final se analizó respecto a la reactividad hidráulica por medio de calorimetría de flujo térmico. Los resultados se representan también en la Figura 3. Se identificó una elevada reactividad hidráulica. Mediante la ligera molturación se obtuvo un aumento de la cantidad de calor de aproximadamente un 40 % después de 3 días (en comparación con el Ejemplo comparativo 2). El agente aglutinante según la invención se pudo amasar y elaborar con una proporción agua/agente aglutinante de 0,4.

#### 15 Ejemplo comparativo 2

El producto intermedio del Ejemplo 1 se transformó en un producto final no según la invención sin medidas para la descarga de agua, como una molturación o una corriente gaseosa mediante temperado a 420°C. El producto final estaba constituido por un 47 % en peso de material amorfo en rayos X, un 30 % en peso de  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, un 20 % en peso de  $\gamma$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> y un 3 % en peso de calcita. El difractograma de rayos X correspondiente se representa en la Figura 3. El producto final se analizó respecto a la reactividad hidráulica por medio de calorimetría de flujo térmico. Los resultados se representan igualmente en la Figura 4. El producto no según la invención muestra una liberación de calor claramente menor que el producto del Ejemplo 1 según la invención. Para amasar el producto para dar una masa era necesaria una proporción agua/agente aglutinante de 1,5.

#### Ejemplo 3

25 Se produjo una mezcla de material de partida a partir de Ca(OH)<sub>2</sub> y nano-SiO<sub>2</sub> en proporción molar 2:1. La mezcla se homogeneizó con agua tras adición de un 5 % en peso de  $\alpha$ -2 CaO·SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O como gérmenes de inoculación. La proporción agua/producto sólido ascendía a 2. Siguió un tratamiento en autoclave a 200°C durante 16 h. A continuación se efectuó un secado a 60°C. El producto intermedio estaba constituido por un 93 % en peso de  $\alpha$ -2CaO·SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, un 1 % en peso de calcita y un 6 % en peso de componentes amorfos.

30 Para la descarga mejorada de agua en el temperado, el producto intermedio desecado se distribuyó sobre una chapa de acero con un grosor de capa de aproximadamente 1 mm, es decir, con proporción superficie/volumen elevada, y se temperó en un horno de mufla a 420°C durante 1 hora. A continuación se efectuó un aumento de la temperatura a 495°C. Esta temperatura se mantuvo durante 1 h. El vapor de agua emitido se pudo evaporar rápidamente y se garantizó una presión parcial de vapor de agua reducida. El producto final según la invención estaba constituido por un 17 % en peso de material amorfo en rayos X, un 63 % en peso de  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, un 8 % en peso de  $\gamma$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, un 11 % en peso de  $\beta$ -C<sub>2</sub>S y un 1 % en peso de calcita. El producto final se analizó respecto a la reactividad hidráulica del producto intermedio molturado por medio de calorimetría de flujo térmico. Los resultados se representan en la Figura 5.

#### Ejemplo comparativo 4

40 El producto intermedio del Ejemplo 3 se transformó en un agente aglutinante bajo presión parcial de vapor de agua elevada. A tal efecto se envolvió el producto intermedio con lámina de aluminio en el temperado. Esta lámina impide una evaporación rápida del vapor de agua durante el temperado. Por lo demás, el temperado se efectuó como en el Ejemplo 3. El producto no según la invención estaba constituido por un 17 % en peso de material amorfo en rayos X, un 22 % en peso de  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, un 60 % en peso de  $\gamma$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, y un 1 % en peso de calcita. El producto final se analizó respecto a la reactividad hidráulica del producto intermedio molturado por medio de calorimetría de flujo térmico. Los resultados se representan en la Figura 5.

#### Ejemplo 5

50 Se produjo una mezcla de material de partida a partir de Ca(OH)<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub> altamente disperso en proporción molar 2:1. La mezcla se homogeneizó con agua tras adición de un 5 % en peso de  $\alpha$ -2 CaO·SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O como gérmenes de inoculación. La proporción agua/producto sólido ascendía a 10. Siguió un tratamiento en autoclave bajo agitación constante a 200°C durante 16 h. A continuación se efectuó un secado a 60°C. El producto intermedio estaba constituido por un 87 % en peso de  $\alpha$ -2CaO·SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, un 2 % en peso de calcita, un 2 % en peso de escawtita y un 9 % en peso de componentes amorfos.

5 El producto intermedio desecado se mezcló con un 40 % en peso de harina de piedra caliza (KSM) y se molturó durante 3 min en un molino planetario para la mejora de la descarga de agua. A continuación se efectuó un temperado a 420°C. El resultado de la medición del desprendimiento de calor por medio de calorimetría de flujo térmico se representa en la Figura 6. Ya que la harina de piedra caliza se puede considerar inerte en este sistema, la reactividad del producto final ha aumentado claramente en comparación con el producto no molturado (Ejemplo comparativo 6) mediante la molturación conjunta con harina de piedra caliza. El producto final se pudo amasar para dar una pasta con una proporción agua/agente aglutinante de 0,4.

10 El producto final se analizó respecto al desarrollo de resistencia a la presión. El valor de agua/agente aglutinante (w/b) se ajustó a 0,3 bajo empleo de agente fluidificante. La resistencia se analizó en cubos con una longitud de canto de 4 cm. Resultaron resistencias de 46 N/mm<sup>2</sup> después de 2 días, 46 N/mm<sup>2</sup> después de 7 días y 49 N/mm<sup>2</sup> después de 28 días.

#### Ejemplo comparativo 6

15 El producto intermedio del Ejemplo 5 se transformó en un producto final no según la invención sin molturación mediante temperado a 420°C. Éste estaba constituido por un 64 % en peso de material amorfo en rayos X, un 7 % en peso de  $x\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ , un 23 % en peso de  $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  y un 5 % en peso de calcita. El producto final se analizó respecto a la reactividad hidráulica por medio de calorimetría de flujo térmico. Los resultados se representan en la Figura 5. El producto final no según la invención requiere una proporción agua/agente aglutinante de 1,4 para obtener una consistencia pastosa.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Procedimiento para la producción de cemento mediante tratamiento hidrotérmico de un material de partida, que contiene fuentes de CaO y SiO<sub>2</sub>, en un autoclave a una temperatura de 100 a 300°C, y temperado del producto intermedio obtenido a 350 hasta 700°C, caracterizado por que el agua formada durante el temperado se descarga efectuándose el temperado para la descarga de agua bajo una corriente gaseosa continua y/o molturándose el producto intermedio para descargar el agua formada durante el temperado.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el temperado para la descarga de agua se efectúa bajo una corriente gaseosa continua para descargar el agua formada durante el temperado.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el temperado se efectúa a 400 hasta 495°C.
- 10 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el producto intermedio se moltura para descargar el agua formada durante el temperado.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que el tiempo de molturación asciende a 0,1 hasta 30 minutos, preferentemente 0,5 a 10 minutos, y en especial 1 a 5 minutos.
- 15 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la energía de molturación se limita de modo que no se efectúen, o no esencialmente, transformaciones químicas y mineralógicas.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que se añaden gérmenes de inoculación para el tratamiento hidrotérmico que contienen silicato de calcio hidrato, clinker Portland, arena siderúrgica, silicatos de magnesio, cemento de sulfatoaluminato de calcio (belita), vidrio soluble y/o polvo de vidrio, preferentemente en una cantidad de un 0,01 a un 30 % en peso.
- 20 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que, en el temperado durante el calentamiento, se mantiene una temperatura en el intervalo de 400 a 440°C durante 1 a 120 min.
- 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que, en el temperado, se ajusta una tasa de calefacción de 1 a 6000 °C/min y un tiempo de residencia de 0,01 a 600 min.
- 10.- Cemento obtenible según una de las reivindicaciones 1 a 9.
- 25 11.- Cemento según la reivindicación 10, caracterizado por que está contenido un 20-100 % de los siguientes compuestos: x-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, compuestos amorfos en rayos X de composición variable y β-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.
- 12.- Cemento según la reivindicación 11, caracterizado por que están contenidos > 30 % en peso de x-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> y > 5 % en peso de compuestos amorfos en rayos X, así como < 20 % en peso de γ-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.
- 30 13.- Cemento según una de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizado por que presenta una finura (según Blaine) de 2000 a 20000 cm<sup>2</sup>/g, preferentemente de 3000 a 6000 cm<sup>2</sup>/g, y de modo especialmente preferente de 4000 a 5000 cm<sup>2</sup>/g.
- 14.- Agente aglutinante hidráulico que contiene un cemento según una de las reivindicaciones 10 a 13 y al menos uno entre materiales sustitutos de clinker, aditivos y productos complementarios.
- 35 15.- Agente aglutinante hidráulico según la reivindicación 14, caracterizado por que están contenidos un 5 a un 95 % en peso de material sustitutivo de clinker y un 5 a un 95 % en peso de cemento, preferentemente un 30 a un 85 % en peso de material sustitutivo de clinker y un 15 a un 70 % en peso de cemento, de modo especialmente preferente un 40 a un 80 % en peso de material sustitutivo de clinker y un 20 a un 60 % en peso de cemento, refiriéndose los valores a la cantidad total de agentes aglutinantes y sumándose las proporciones con todos los demás componentes de agentes aglutinantes para dar un 100 %.
- 40 16.- Agente aglutinante hidráulico según la reivindicación 15, caracterizado por que el material sustitutivo de clinker se selecciona entre puzolanas y materiales hidráulicos de manera latente, en especial arcillas temperadas (por ejemplo metacaolín) y pizarra, cenizas volantes V y W con proporción vítrea elevada y/o contenido elevado en fases reactivas, arenas siderúrgicas, así como vidrios sintéticos (puzolánicos e hidráulicos de manera latente), y mezclas de dos o más de las mismas.
- 45 17.- Agente aglutinante hidráulico según una de las reivindicaciones 14 a 16, caracterizado por que están contenidos aditivos en una cantidad en el intervalo de un 1 a un 25 % en peso, preferentemente de un 3 a un 20 %

## ES 2 693 394 T3

en peso, y de modo aún más preferente de un 6 a un 15 % en peso, seleccionados preferentemente entre piedra caliza / dolomita molturada,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaO}$  precipitado, Silica Fume, polvo de vidrio, y mezclas de los mismos.

5 18.- Agente aglutinante hidráulico según una de las reivindicaciones 14 a 17, caracterizado por que están contenidos aditivos, preferentemente uno o varios aceleradores de fraguado y/o endurecimiento y/o licuefactores de hormigón y/o agentes fluidificantes y/o inhibidores.

19.- Material de construcción, en especial hormigón, mortero, revoque, pavimento o masa para juntas, que contiene un agente aglutinante hidráulico según una de las reivindicaciones 14 a 18 y áridos.

Figura 1

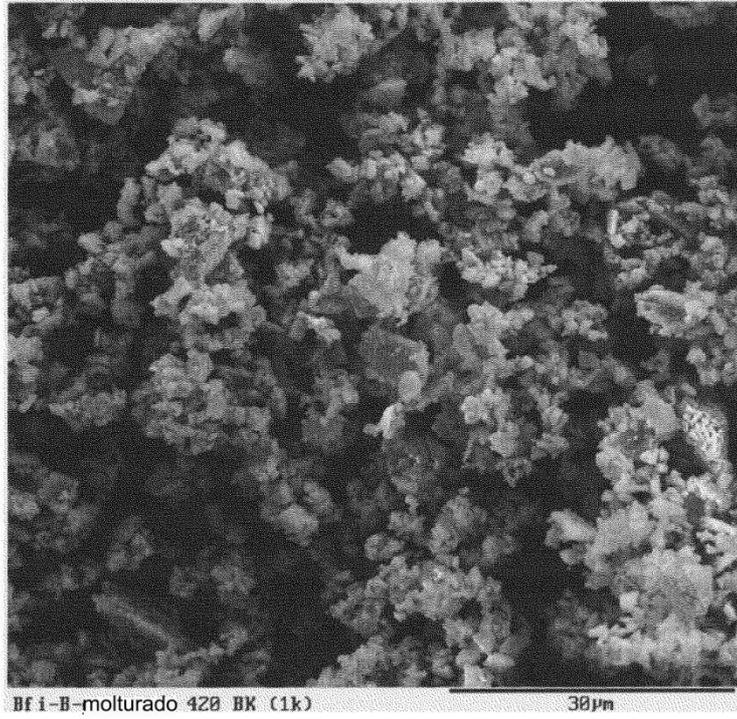


Figura 2

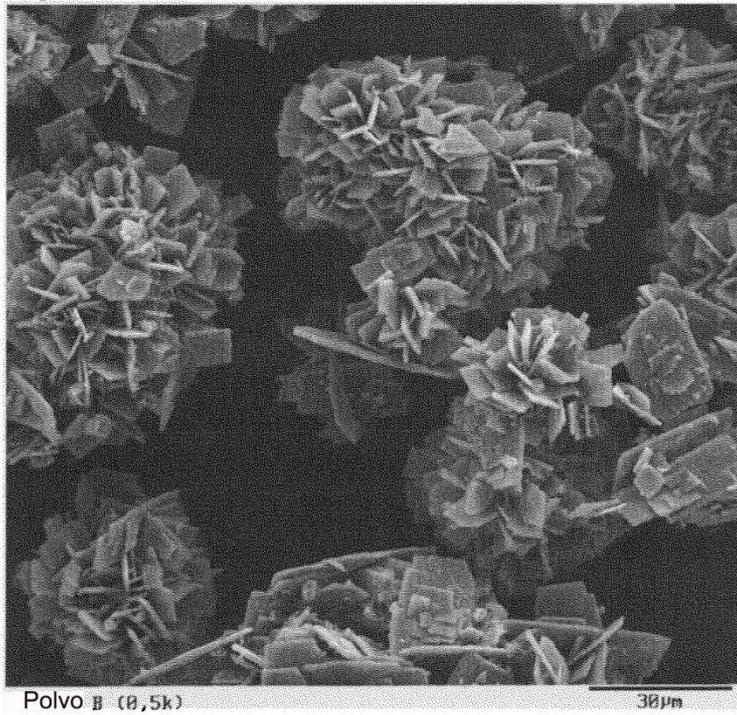
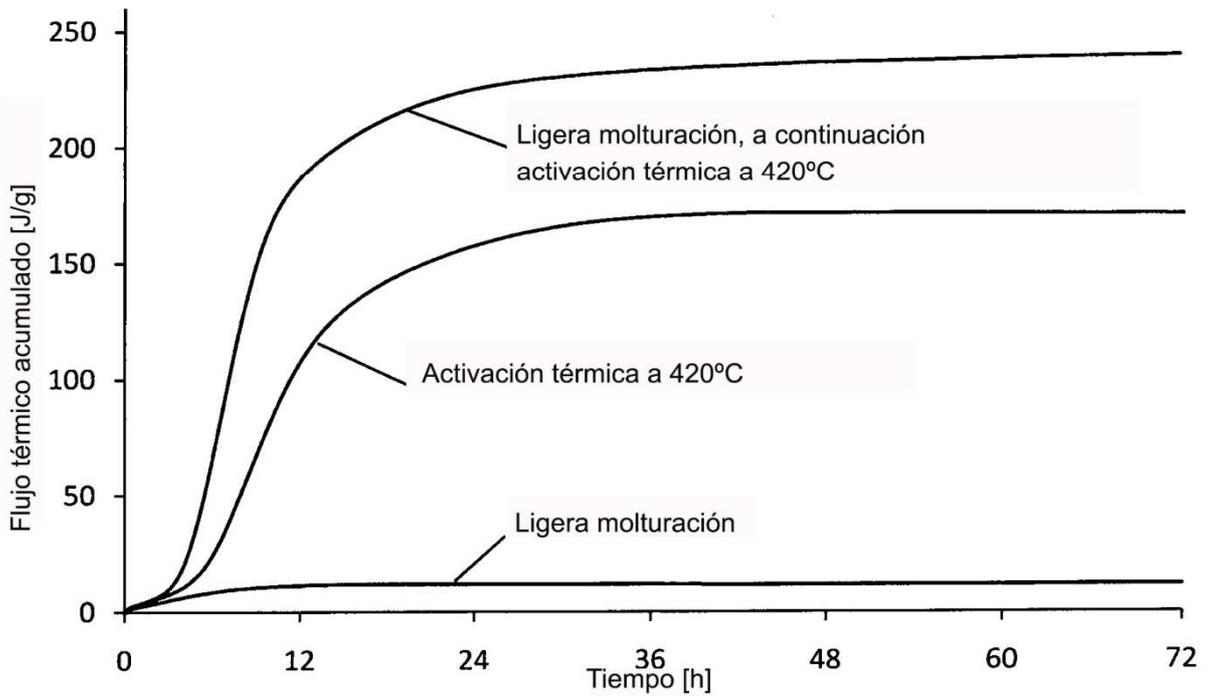
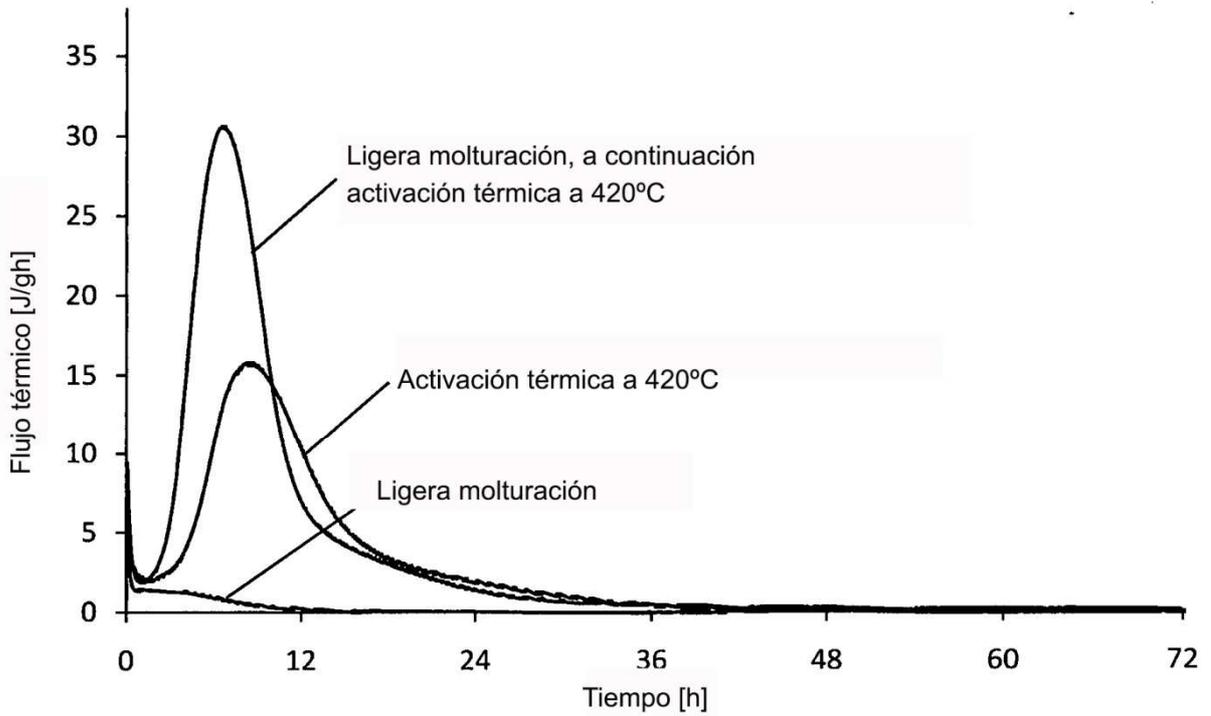


Figura 3



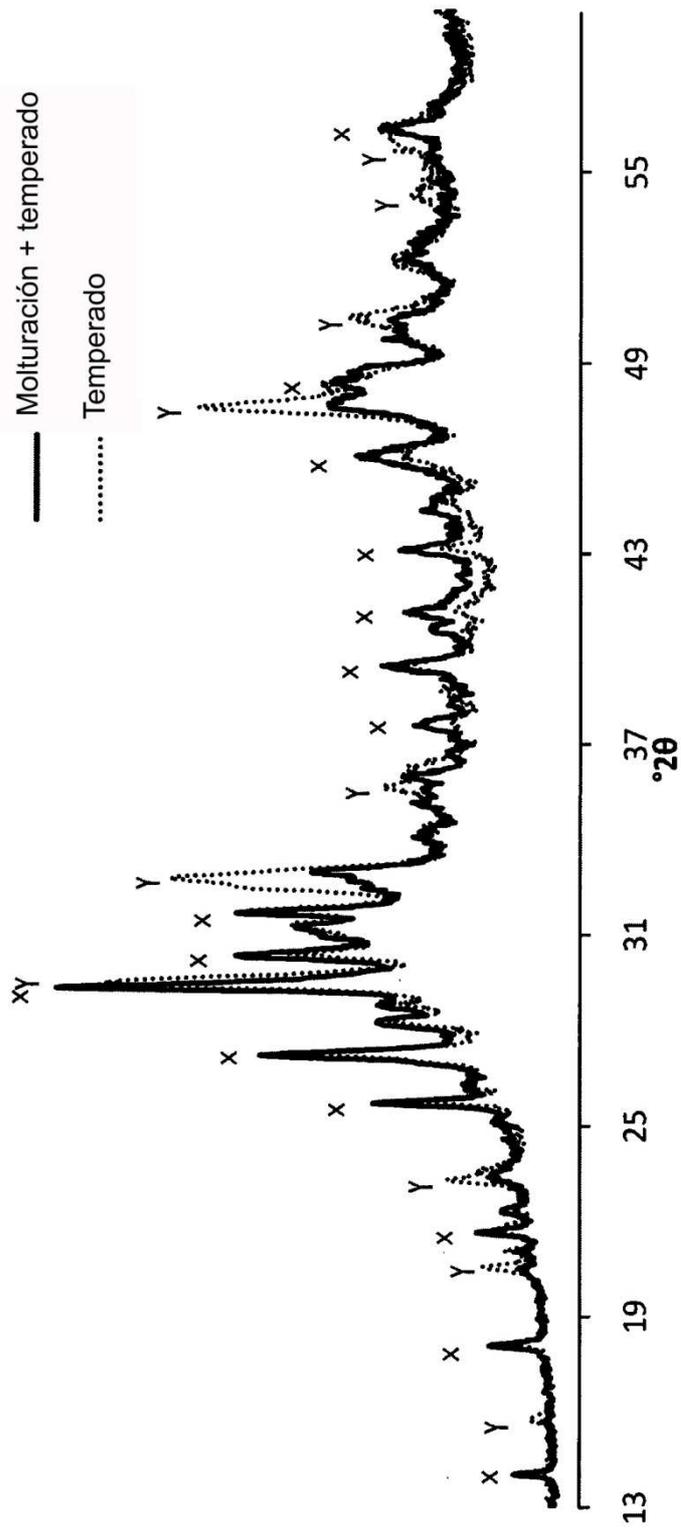


Figura 4

Figura 5

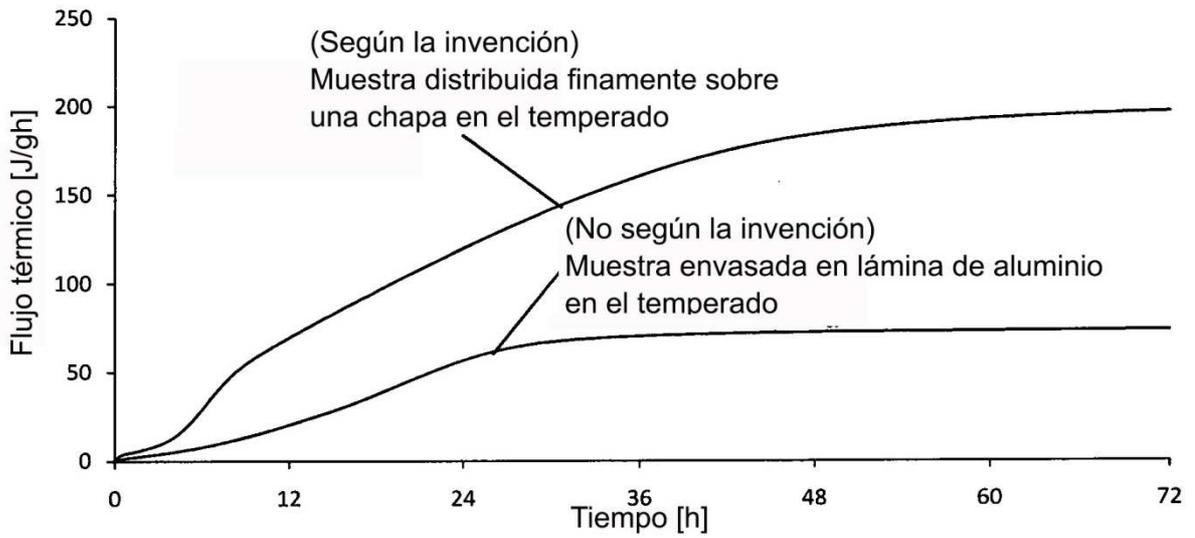
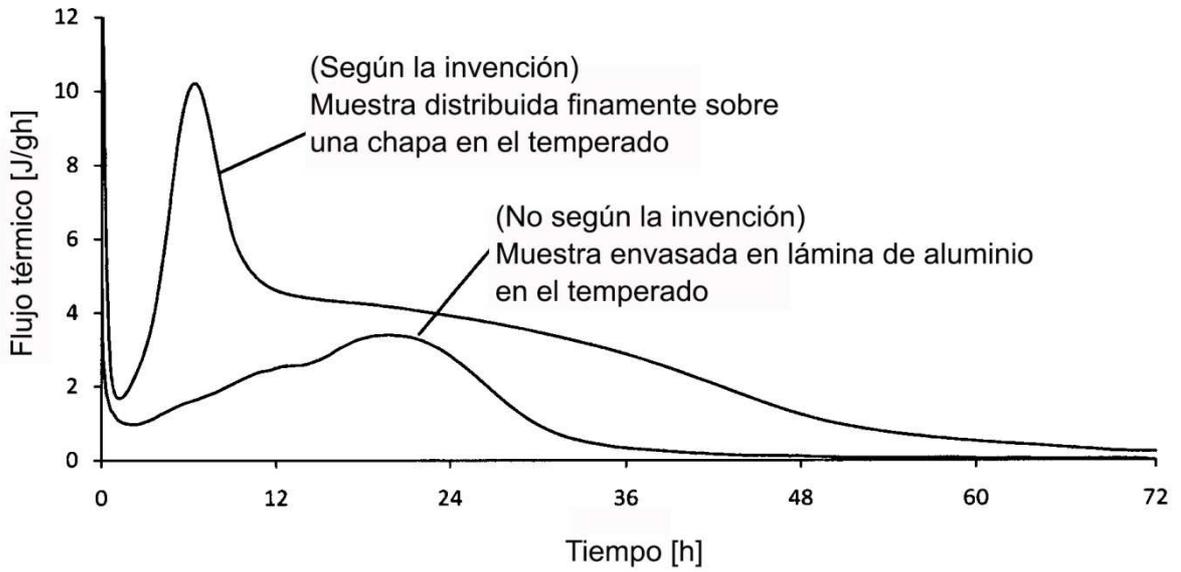


Figura 6

