

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 803 553**

51 Int. Cl.:

C04B 7/32

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2015** E 15001838 (0)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2020** EP 3109215

54 Título: **Mineralizador para cementos de sulfoaluminato de calcio-ternesita**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.01.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BULLERJAHN, FRANK y
BEN HAHN, MOHSEN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 803 553 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

Mineralizador para cementos de sulfoaluminato de calcio-ternesita

5 La presente invención se refiere a un método para la producción de tipos de clínker y cemento de sulfoaluminato de calcio-ternesita (CSAT). La invención se refiere además a cementos de sulfoaluminato de calcio-ternesita producidos a partir del clínker y aglutinantes que comprenden el cemento.

10 Para simplificar la descripción a continuación, se usarán las siguientes abreviaturas, que son comunes en la industria del cemento: H - H₂O, C - CaO, A - Al₂O₃, F - Fe₂O₃, M - MgO, S - SiO₂ y \$ - SO₃. Adicionalmente, los compuestos se indican generalmente en las formas puras de los mismos, sin declarar explícitamente series de disoluciones sólidas/sustitución por iones extraños y similares, tal como son usuales en materiales técnicos e industriales. Como entenderá cualquier experto en la técnica, la composición de las fases mencionadas por su nombre en la presente invención puede variar, dependiendo de la química de la harina cruda y del tipo de producción, debido a la sustitución con diversos iones extraños, estando cubiertos tales compuestos igualmente por el alcance de la presente invención.

15 Dentro del contexto de la presente invención, clínker significará un producto sinterizado que se obtiene quemando una mezcla de materias primas a una temperatura elevada y que contiene al menos la fase hidráulicamente reactiva ye'elimita (Ca₄(AlO₂)₆SO₄ o C₄A₃\$ en la notación de los químicos del cemento) y ternesita (Ca₅(SiO₄)₂SO₄) o C₅S₂\$ en la notación de los químicos del cemento). Cemento designa un clínker que se muele con o sin añadir componentes adicionales. Aglutinante o mezcla de aglutinantes designa una mezcla que se endurece hidráulicamente y que comprende cemento y normalmente, pero no necesariamente, componentes molidos finamente adicionales, y que se usa tras añadir agua, opcionalmente aditivos y agregado. Un clínker puede contener ya todas las fases necesarias o deseadas y puede usarse directamente como aglutinante tras molerse con el cemento.

25 Se sabe que la industria del cemento consume una gran cantidad de materias primas y energía. Con el fin de reducir el impacto medioambiental, se han promovido residuos industriales como materias primas y combustibles para reemplazar las materias primas disponibles de manera natural para la fabricación. De la técnica anterior se conoce además el uso de fundentes y mineralizadores para producir clínker de cemento Portland. Los fundentes y mineralizadores se definen como materiales que promueven la formación de masa fundida y de fases de clínker previstas, respectivamente, ya a temperaturas de combustión menores durante la sinterización, permitiendo de ese modo una reducción de la temperatura de sinterización o una conversión aumentada a la misma temperatura. La diferenciación entre fundentes y mineralizadores normalmente no se aplica de manera estricta, ya que muchos materiales muestran ambos efectos. El documento GB 1 498 057 es un ejemplo para un método de fabricación de clínker que usa fundentes/mineralizadores. Según este método, se añaden flúor y azufre durante la preparación de la mezcla cruda, habitualmente en forma de fluorita (CaF₂) y yeso (CaSO₄ • 2H₂O).

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

35 El sulfato de calcio es otro fundente/mineralizador que ha adquirido importancia práctica para el OPC. Tal como se conoce ampliamente, la industria del cemento también usa sulfato de calcio (yeso natural, yeso químico y anhidrita) como regulador del fraguado (la tasa de adición típica es del 3-5%), añadiéndolo tras la molienda del clínker.

40 El desarrollo de cementos alternativos ha sido otro foco además de optimizar la fabricación de cemento Portland. A lo largo de los últimos 35 años más o menos se han estudiado cemento de ahorro energético o de "bajo consumo de energía". Con este fin se investigaron cementos de sulfoaluminato de calcio y de belita.

45 Los cementos o clínkers de sulfoaluminato de calcio contienen principalmente polimorfos de ye'elimita. Dependiendo de las materias primas usadas y la temperatura de combustión aplicada, también contienen normalmente belita, ferritas y/o aluminatos, y anhidrita. Un clínker específicamente deseable contiene además ternesita, véase, por ejemplo, el documento WO 2013/023728 A2. Métodos de fabricación de los clínkers y cementos de sulfoaluminato de calcio-ternesita (CSAT) se conocen por los documentos WO 2013/023731 A2 y WO 2013/023729 A2. Normalmente las materias primas se mezclan en cantidades apropiadas, se muelen y se queman en un horno para dar un clínker. Habitualmente, el clínker se muele entonces junto con sulfato y/o sulfoaluminato de calcio y opcionalmente algunos otros componentes para dar el cemento. También es posible una molienda independiente y puede ser ventajosa cuando la molturabilidad de los componentes es en gran medida diferente. El sulfato puede ser yeso, bassanita, anhidrita, ternesita o mezclas de los mismos, usándose comúnmente anhidrita. Los cementos de CSAT se producen a temperaturas menores que el cemento Portland y requieren menos energía para la molienda. Además, requieren menos caliza en la mezcla cruda que el cemento Portland, así que hay menos emisiones de CO₂.

Se conoce además por el documento EP 2 842 922 A1 añadir vidrio y/o cobre como fundente/mineralizador en la fabricación de clínkers de aluminato o sulfoaluminato de calcio-ternesita para promover la formación de masa fundida y aumentar la reactividad y/o cantidad de ye'elimita.

5 El uso de productos secundarios industriales (por ejemplo, escoria, brasas) como materias primas sustitutas para cemento de sulfoaluminato de calcio también se conoce de la técnica anterior. Tales materias primas contienen habitualmente una mayor cantidad de diversas impurezas que las materias primas minerales, pudiendo actuar las impurezas como fundente/mineralizador, pero el efecto casi nunca se considera.

10 Un aspecto importante de la fabricación de clínkers de sulfoaluminato de calcio-ternesita es la correlación entre la temperatura óptima para la formación del clínker y la estabilidad térmica de las fases de clínker previstas. La ye'elimita ($C_4A_3\$$) es estable generalmente hasta temperaturas de alrededor de 1250°C. A temperaturas mayores como, por ejemplo, por encima de 1300°C, normalmente se observa una formación más rápida de $C_4A_3\$$ pero seguida de una descomposición rápida. A 1350°C este proceso es incluso más pronunciado. La fase $C_5S_2\$$ muestra un comportamiento similar, pero a temperaturas significativamente menores de aproximadamente 1100 a 1200°C.

15 El documento US 2007/0266903 A1 describe el uso de mineralizadores, principalmente bórax y fluoruro de calcio, para la producción de clínker de BCSAF con la siguiente composición mineralógica: del 5 al 25% de $C_2A_xF_{(1-x)}$, del 15 al 35% de $C_4A_3\$$, del 40 al 75% de C_2S (con al menos el 50% como alfa) y del 0,01 al 10% en total de fases menores.

20 El documento EP 2 105 419 A1 describe un compuesto aditivo, basado en una sal de calcio soluble en agua y una alcanolamina, como agente auxiliar de molienda así como como agente potenciador del rendimiento para un clínker de BCSAF con la siguiente composición mineralógica: del 5 al 25% de $C_2A_xF_{(1-x)}$, del 15 al 35% de $C_4A_3\$$, del 40 al 75% de C_2S (con al menos el 50% como alfa) y del 0,01 al 10% en total de fases menores.

25 El artículo "Characterization of mortars from belite-rich clinkers produced from inorganic wastes", Chen *et al.*, Cement & Concrete Composites 33 (2011), 261-266 notifica el uso exitoso de un lodo de electrodeposición, que contiene 55826 ppm de Cr, como materia prima principal para la producción de OPC rico en belita (BRC) a escala de laboratorio.

30 El artículo "Reuse of heavy metal-containing sludges in cement production", Shih *et al.*, Cement and Concrete Research 35 (2005), 2110-2115 también notifica el uso exitoso de lodos que contienen metales pesados, que contienen alrededor de 4000 a 40000 ppm de Cr, como materia prima para la producción de OPC a escala de laboratorio.

35 Engelsen describe en "Effect of mineralizers in cement production", SINTEF REPORT No SBF BK A07021 con fecha del 7/6/2007 el uso de cromo como mineralizador para la producción de OPC.

40 El artículo "The effect of Cr_2O_3 and P_2O_5 additions on the phase transformations during the formation of calcium sulphoaluminate $C_4A_3\$$ ", Benarchid y Rogez, Cement and Concrete Research (2005), notifica el uso de una combinación de P_2O_5 y Cr_2O_3 para la síntesis de clínker de $C_4A_3\$$. No se presenta ni información sobre el uso de cromo como mineralizador para la formación de clínker de ternesita ni un efecto beneficioso sobre la estabilidad térmica de la ternesita (es decir estabilidad frente a temperaturas de sinterización mayores como $> 1200^\circ C$ hasta $1400^\circ C$). El efecto de la combinación sobre la formación de $C_4A_3\$$ está dividido, se encontró que concentraciones mayores estabilizan CA y por tanto disminuyen el contenido de $C_4A_3\$$, es decir obstaculizan su formación. Como resultado quedará anhídrita no combinada en el clínker que no es termodinámicamente estable a $\geq 1300^\circ C$. Esto conduce a la volatilización no deseada de SO_2 y a la formación de CaO libre dentro del clínker.

45 Es un objeto de la presente invención producir un clínker que contenga ternesita que tenga una mineralogía de clínker, es decir formación y estabilidad térmica de ternesita, mejorada, en una única etapa de sinterización por encima de $1200^\circ C$, y preferiblemente de alrededor de $1250^\circ C$ a $1350^\circ C$ y lo más preferiblemente alrededor de $1300^\circ C$. Además, es un objetivo de esta invención presentar un método alternativo para el tratamiento o uso de materiales contaminados con metales pesados, principalmente cromo.

50 Sorprendentemente se encontró que la ternesita se forma en un amplio rango de disoluciones sólidas en presencia de cromo, por lo que, por ejemplo, principalmente el sulfato, pero también el silicio, puede reemplazarse parcialmente por cromo. El cromo mejora significativamente la estabilidad térmica de la ternesita frente a temperaturas de sinterización mayores en comparación con el estado de la técnica. Como resultado, el clínker que porta ternesita puede formarse a temperaturas adecuadas o incluso óptimas para la formación de ye'elimita. Además, pueden añadirse fuentes de magnesio para posibilitar la formación de fases de tipo espinela que portan cromato y almacenar/fijar de manera permanente cromato en fases que son inertes durante la reacción hidráulica y en la pasta endurecida. Por tanto, pueden usarse materias primas que hasta la fecha tenían que tratarse normalmente como residuo peligroso y acumularse, ya que contienen cargas pesadas de, por ejemplo, cromo.

ES 2 803 553 T3

Por consiguiente, el objeto anterior se alcanza mediante un método para producir clínker de ternesita o de sulfoaluminato de calcio-ternesita que comprende las siguientes etapas:

- 5 - proporcionar una harina cruda que comprende al menos fuentes de CaO, SiO₂, Al₂O₃, SO₃ y preferiblemente también de Fe₂O₃ y/o MgO,
- sinterizar la harina cruda en un horno a una temperatura que oscila entre > 1200 y 1400°C, preferiblemente entre 1200 y 1350°C, para proporcionar un clínker, y
- 10 - enfriar el clínker que comprende el 10 - 95% en peso de C₄A_{3-x}F_x\$, oscilando x entre 0 y 2, el 5 - 90% en peso de C₅S₂\$, el 0 - 85% en peso de C₂S, el 0 - 30% en peso de aluminatos, el 0 - 30% en peso de ferritas, el 0 - 30% en peso de sulfato de calcio y hasta el 20% en peso de fases menores, todo con respecto al peso total del clínker, añadiéndose al menos un compuesto que contiene cromo antes de o durante la sinterización que proporciona un contenido total de cromo en la harina cruda de ≥ 500 mg/kg, preferiblemente ≥ 1000 mg/kg y lo más preferido ≥ 2000 mg/kg. Las condiciones se eligen preferiblemente de modo que todos o casi todos los metales pesados, principalmente cromo, estén unidos en minerales de clínker.

Preferiblemente, la harina cruda se elabora a partir de una o más materias primas que proporcionan las siguientes cantidades de los componentes calculadas como óxidos:

- 20 CaO: del 35 al 65% en peso,
preferiblemente desde el 40 hasta el 50% en peso, lo más preferido desde el 45 hasta el 55% en peso;
- 25 Al₂O₃: del 7 al 45% en peso,
preferiblemente desde el 10 hasta el 35% en peso, lo más preferido desde el 15 hasta el 25% en peso;
- 30 SO₃: del 5 al 25% en peso,
preferiblemente desde el 7 hasta el 20% en peso, lo más preferido desde el 8 hasta el 15% en peso;
- 35 SiO₂: del 3 al 30% en peso,
preferiblemente desde el 5 hasta el 25% en peso, lo más preferido desde el 10 hasta el 20% en peso;
- 40 Fe₂O₃: del 0 al 30% en peso,
preferiblemente desde el 3 hasta el 20% en peso, lo más preferido desde el 5 hasta el 15% en peso,
- 45 MgO: del 0 al 10% en peso,
preferiblemente desde el 1 hasta el 5% en peso, lo más preferido desde el 2 hasta el 4% en peso;
- 45 Cr₂O₃: ≥ 500 mg/kg, preferiblemente ≥ 1000 mg/kg, lo más preferido ≥ 2000 mg/kg; sumando todos los componentes presentes, incluyendo aquellos no enumerados anteriormente, el 100%.

50 El enfriamiento del clínker puede tener lugar de manera rápida o lenta de la manera conocida. Normalmente se aplica enfriamiento rápido en aire. Pero se conoce y puede ser beneficioso para algunos clínkers aplicar un enfriamiento lento a lo largo de intervalos de temperatura específicos, es decir una etapa de atemperación antes del enfriamiento. De ese modo puede aumentarse el contenido de fases deseadas y las fases no deseadas pueden convertirse en deseadas como, por ejemplo, C₅S₂\$ y/o C₄A_{3-x}F_x\$.

55 El compuesto que contiene cromo actúa como mineralizador. Puede añadirse a la harina cruda, por ejemplo, a las materias primas, o estar contenido en al menos una materia prima, moliéndose conjuntamente las materias primas y los mineralizadores. Puede añadirse tras moler las materias primas a la harina cruda en la parte de alimentación o en el precalentador. Al añadir los mineralizadores a la materia prima, pueden homogeneizarse directamente con la harina cruda. Alternativamente, los mineralizadores pueden añadirse como polvos y/o como limo a fracciones de tipo arena durante el procesamiento como, por ejemplo, alimentación a través de la entrada del horno, inyectando a través de los quemadores o en cualquier otro punto adecuado directamente hasta la zona de sinterización.

60 El término "compuestos que contienen cromo" significa cualquier material que contenga cromo metal, iones cromo o cromo unido químicamente. Los compuestos que contienen cromo se seleccionan preferiblemente, pero no exclusivamente, del grupo que consiste en productos secundarios y residuos industriales tales como escorias (por

- ejemplo, escoria de acero, escoria de cuchara de colada, escoria de convertidor), cenizas (ceniza volante silíceo o calcárea, ceniza de incineración de residuos), residuos de mena, aleaciones, pigmentos, suspensiones y fangos (por ejemplo, fango rojo) o minerales de cromo como Cr_2O_3 , cromita (de FeCr_2O_4 a MgCr_2O_4 y las disoluciones sólidas con otros elementos como Al), $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$, $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]$, CrCl_2 , CrCl_3 , K_2CrF_6 , K_3CrO_8 , K_2CrO_4 , KCrS_2O_8 , $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$, $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, CrF_4 , CrF_6 , CrBr_4 , CrO_2Cl_2 , $\text{Cr}_2\text{S}_3\text{O}_{24}\text{H}_{24}$, ácido crómico, acetato y formiato de cromo. Los productos secundarios y residuos industriales son los más preferidos como compuesto que contiene cromo. Pueden contener cromo u óxido de cromo así como mezclas de dos o más de los compuestos mencionados.
- 5
- 10 La cantidad de compuestos que contienen cromo añadida en el método según la invención se elige habitualmente de modo que el contenido de cromo, calculado como Cr_2O_3 , sea ≥ 500 mg/kg, preferiblemente ≥ 1000 mg/kg, lo más preferido ≥ 2000 mg/kg con respecto al peso total de la harina cruda (incluyendo el material añadido durante el precalentamiento o la sinterización).
- 15 Para metal de Cr y compuestos con una alta cantidad de Cr tal como Cr_2O_3 , cromita (de FeCr_2O_4 a MgCr_2O_4 y disoluciones sólidas con otros elementos como Al), $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$, $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]$, CrCl_2 , CrCl_3 , K_2CrF_6 , K_3CrO_8 , K_2CrO_4 , KCrS_2O_8 , $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$, $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, CrF_4 , CrF_6 , CrBr_4 , CrO_2Cl_2 , $\text{Cr}_2\text{S}_3\text{O}_{24}\text{H}_{24}$, ácido crómico, acetato y formiato de cromo, y productos (secundarios) industriales ricos en Cr como, por ejemplo, aleaciones, la cantidad absoluta resultante de un compuesto añadido será de desde unas pocas
- 20 décimas hasta un cinco por ciento. Intervalos típicos para adiciones de compuestos como, por ejemplo, escorias o cenizas, que contienen bajas cantidades de Cr, son hasta el 50% en peso e incluso más. Se prefiere usar productos secundarios y materiales residuales industriales como compuesto que contiene cromo.
- 25 En una realización, el mineralizador comprende adicionalmente polvo de vidrio. El polvo de vidrio es preferiblemente un vidrio de borosilicato o un vidrio rico en álcali. Pueden usarse vidrio de ventana, vidrio de borosilicato y otros residuos de vidrio. Los vidrios pueden estar compuestos de
- SiO_2 del 35 al 85%, normalmente desde el 40 hasta el 80%
 - 30 - CaO del 0 al 30%, normalmente desde el 7 hasta el 20%
 - Na_2O del 0 al 20%, normalmente desde el 4 hasta el 15%
 - B_2O_3 del 0 al 20%, normalmente desde el 10 hasta el 15%
 - 35 - Al_2O_3 del 0,1 al 10%, normalmente desde el 0,5 hasta el 5%
 - K_2O del 0 al 8%, normalmente desde el 0,1 hasta el 2%
 - 40 - MgO del 0 al 10%, normalmente desde el 0,1 hasta el 5%
 - Fe_2O_3 del 0 al 1%, normalmente desde el 0,01 hasta el 0,2%
 - SO_3 del 0 al 1%, normalmente desde el 0,01 hasta el 0,2%
 - 45 - otros del 0 al 5%, normalmente desde el 0,1 hasta el 2%.
- El polvo de vidrio se usa en una cantidad que oscila entre el 0,1 y el 5% en peso, preferiblemente entre el 1 y el 4% en peso y lo más preferido entre el 1,5 y el 3% en peso en relación con el peso total de la harina cruda.
- 50 Resulta ventajoso que estén presentes además uno o más elementos menores en la harina cruda, añadidos preferiblemente con los mineralizadores. Estos elementos se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en Zn, Ti, Mn, Ba, Sr, V, Cu, Co, Ni, P, fluoruro, cloruro y mezclas de los mismos. Habitualmente se añadirán como ZnO , TiO_2 , MnO , BaO , SrO , VO , CuO , CoO , NiO , P_2O_5 , CaF_2 , CaCl_2 , FeCl_3 y mezclas de los mismos. Los elementos también
- 55 pueden añadirse en forma de, por ejemplo, cenizas, escorias (por ejemplo, escoria de cobre o fósforo), aleaciones, fango rojo u otros subproductos y residuos industriales. Pueden añadirse en cantidades de desde el 0,1 hasta el 5% en peso, preferiblemente desde el 0,5 hasta el 3% en peso y lo más preferido desde el 1 hasta el 2% en peso, calculadas como óxidos o sales de calcio, respectivamente, en relación con el peso total de la harina cruda.
- 60 La invención es beneficiosa para todos los tipos de cementos de ternesita y de sulfoaluminato de calcio-ternesita, tanto los ricos en belita como los pobres así como con cantidades diferentes de aluminatos y ferritas.

ES 2 803 553 T3

El clínker de ternesita y de sulfoaluminato de calcio-ternesita comprende el 10 - 95% en peso, preferiblemente el 20 - 80% en peso y lo más preferido del 25 al 50% en peso, de $C_4A_3-xF_x$, oscilando x entre 0 y 2, preferiblemente desde el 0,05 hasta el 1 y lo más preferiblemente desde el 0,1 hasta el 0,6,

- 5 el 5 - 90% en peso, preferiblemente del 10 al 60% en peso y lo más preferido del 15 al 40% en peso de C_5S_2 ,
el 0 - 85% en peso, preferiblemente del 10 al 60% en peso, lo más preferido del 20 al 50% en peso de C_2S ,
10 el 0 - 30% en peso, preferiblemente del 1 al 15% en peso y lo más preferido del 3 al 10% en peso de aluminatos,
el 0 - 30% en peso, preferiblemente del 3 al 25% en peso y lo más preferido del 5 al 15% en peso de ferritas,
el 0 - 30% en peso de sulfato de calcio

- 15 y hasta el 20% en peso de fases menores, especialmente C_3S , C_3A , y una o más fases amorfas en rayos X,

- todo con respecto al peso total del clínker. El cemento de ternesita y de sulfoaluminato de calcio-ternesita comprende normalmente las mismas fases. Sin embargo, en el caso de que haya poco o nada de sulfato de calcio y/o menos de la cantidad deseada de $C_4A_3-xF_x$, estos se añaden. El sulfato de calcio se añade de modo que el contenido de sulfato de calcio en el cemento de CSA oscile entre el 1 y el 30% en peso, preferiblemente entre el 5 y el 25% en peso y lo más preferido entre el 8 y el 20% en peso del cemento de ternesita y de CSAT.

Además, una parte del cromo total puede estar unido en cromitas que portan principalmente magnesio y/o hierro.

- 25 El clínker obtenido según la invención puede procesarse además de manera similar a los clínkers conocidos, para formar mezclas de aglutinante o cemento. El cemento se obtiene moliendo el clínker, con o sin adición de sustancias adicionales. Habitualmente, el sulfato de calcio se añade antes de o durante la molienda, cuando su contenido en el clínker no es tal como se desea. También puede añadirse tras la molienda.

- 30 El cemento de ternesita y de sulfoaluminato de calcio-ternesita obtenido moliendo el clínker elaborado según la invención presenta preferiblemente una finura, según la distribución de tamaño de partícula determinada mediante granulometría láser, con un $d_{90} \leq 90 \mu m$, preferiblemente un $d_{90} \leq 60 \mu m$ y lo más preferido un $d_{90} \leq 40 \mu m$. El parámetro de Rosin Rammler (pendiente) n can variar preferiblemente desde 0,7 hasta 1,5, especialmente desde 0,8 hasta 1,3 y lo más preferiblemente desde 0,9 hasta 1,15.

- 35 Se prefiere usar agentes auxiliares de molienda durante la molienda del clínker elaborado según el método de la invención. La eficiencia de los agentes auxiliares de molienda puede potenciarse ya que se consigue una dureza de material más uniforme y se reduce o incluso se evita completamente una posible segregación del material a granel durante el proceso de molienda. Adicionalmente, los agentes auxiliares de molienda pueden elegirse específicamente, por ejemplo, para clínkers que tienen un bajo o alto contenido de hierro y/o ternesita.

- 40 Agentes auxiliares de molienda preferidos son: alcanolaminas como, por ejemplo, monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA) o triisopropanolamina (TIPA), azúcares y derivados de azúcar, glicoles como, por ejemplo, monoetilenglicoles o dietilenglicoles, ácidos carboxílicos como, por ejemplo, gluconato de sodio, ácido oleico, ácidos sulfónicos o (ligno)sulfonato. Las dosificaciones típicas oscilan entre el 0,01% y el 1,5% en peso, preferiblemente entre el 0,02% y el 0,5% en peso, en relación con el peso de clínker.

- 45 Preferiblemente puede añadirse un agente reductor de cromato al cemento. El agente reductor de cromato puede añadirse antes de, durante o después de la molienda de cemento. Alternativamente, el agente puede añadirse durante el mezclado del hormigón. El agente reductor de cromato puede elegirse, por ejemplo, pero no exclusivamente, del grupo de sulfatos ferrosos, sulfatos estannosos, cloruros estannosos, óxidos estannosos, sulfatos de sodio, y mezclas de los mismos.

- 50 El clínker producido con el método según la invención puede tener un gradiente de dureza reducido, debido al agotamiento de belita, por la formación de ternesita y el agotamiento de fase ferrítica por la formación de una disolución sólida rica en hierro de ye'elimita. Esto mejora la molturabilidad del clínker producido. Adicionalmente puede observarse una formación potenciada significativamente de una fase líquida, mineralogía de clínker mejorada, ya a bajas temperaturas de alrededor de 1200°C así como a 1250°C, permitiendo una composición/combinación de fases única.

- 60 Por tanto, la invención también se refiere al clínker que puede obtenerse según el método descrito y al cemento y aglutinante producidos a partir de este clínker de ternesita y de sulfoaluminato de calcio-ternesita.

Como se conoce para los aglutinantes y cementos de ternesita y de CSAT de la técnica anterior, posibles sustancias adicionales son, por ejemplo, aditivos que se añaden al cemento/aglutinante, pero también a hormigón y mortero. Aditivos/aceleradores útiles típicos son: nitrato de calcio y/o nitrito de calcio, CaO, Ca(OH)₂, CaCl₂, Al₂(SO₄)₃, KOH, K₂SO₄, K₂Ca₂(SO₄)₃, K₂CO₃, NaOH, Na₂SO₄, Na₂CO₃, NaNO₃, LiOH, LiCl, Li₂CO₃, K₂Mg₂(SO₄)₃, MgCl₂, MgSO₄.

El aglutinante puede contener además materiales cementosos suplementarios en cantidades que oscilan entre el 10 y el 90% en peso. Los materiales cementosos suplementarios se seleccionan de materiales hidráulicos y/o materiales puzolánicos latentes, preferiblemente, pero no exclusivamente, de escorias hidráulicas latentes como, por ejemplo, escoria de altos hornos granulada molida, puzolanas naturales, cenizas volantes ricas en sílice (tipo C) y/o ricas en calcio (tipo F), esquistos o arcillas calcinados, tierra de trass, polvo de ladrillo, vidrios artificiales, humo de sílice y residuos de materia orgánica quemada ricos en sílice tal como ceniza de cáscara de arroz o mezclas de los mismos.

El cemento y el aglutinante según la invención son útiles como aglutinante para hormigón, mortero, etc. y también como aglutinante en mezclas químicas de construcción tales como escayola, solado, adhesivo para azulejos, etcétera. Puede usarse de la misma manera que el cemento de CSA y de CSAT conocido, con lo que proporciona una composición de fases y una reactividad resultante mejoradas y/o reduce el impacto medioambiental debido a una utilización de energía mejorada.

La invención se ilustrará adicionalmente con referencia a los ejemplos que siguen, sin restringir el alcance a las realizaciones específicas descritas. Si no se especifica de otro modo, cualquier cantidad en % o partes es en peso y en caso de duda haciendo referencia al peso total de la composición/mezcla en cuestión.

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

Ejemplo 1

Las mezclas crudas se preparan a partir de materiales de calidad como reactivo (es decir Al₂O₃, CaCO₃, CaSO₄ · 2 H₂O, Cr₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂). La composición de la mezcla cruda básica/de referencia era el 61,58% de CaCO₃, el 14,06% de SiO₂, el 11,96% de Al₂O₃, el 10,54% de Fe₂O₃ y el 1,86% de CaSO₄ · 2H₂O para una composición de clínker objetivo de aproximadamente el 60% de belita (C₂S), el 30% de ye'elimita (C₄A₃§), el 6% de ferrita (C₄AF) y el 4% de anhidrita (C§). La muestra "Ref." no comprendía ningún mineralizador, "Cr-0,5" y "Cr-1,0" comprendían el 0,5% en peso y el 1,0% en peso de Cr₂O₃, respectivamente. Los clínkers se cocieron a 1250°C o 1300°C.

Las harinas crudas se calentaron durante aproximadamente 30 min desde 20°C hasta la temperatura prevista y se sinterizaron durante 1 hora seguido de un enfriamiento rápido en aire. La composición de fases mineralógicas de los clínkers comparativos "Ref." y los clínkers según la invención "Cr" se presentan en la tabla 1, todas las cantidades son en % en peso en relación con el peso de clínker total.

Tabla 1

Muestra	Ref.	Cr-0,5	Cr-1,0	Ref.	Cr-0,5	Cr-1,0
mineralizador	ninguno	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	ninguno	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
temp. de sinterización	1250°C			1300°C		
∑ C ₂ S	58,7	47,9	42,6	60,8	48,0	44,0
∑ C ₄ A ₃ §	29,2	30,8	32,2	29,6	31,6	32,7
∑ ferrita	6,6	5,4	5,1	5,7	4,9	5,6
C ₅ S ₂ §	--	14,5	20,1	--	14,7	17,7
C§	4,2	1,1	--	3,0	0,4	--
C	0,4	--	--	--	--	--
M	0,3	0,3	--	0,3	--	--
S	--	--	--	0,1	--	--
C ₂ MS ₂	0,6	--	--	0,5	0,4	--

A partir de la tabla 1 puede verse que el Cr₂O₃ estabilizó la ternesita (C₅S₂§) frente a temperaturas de sinterización mayores y aumentó adicionalmente la cantidad de ye'elimita (C₄A₃§) formada a costa de las fases ferríticas, es decir potenció la formación/estabilización de una C₄A_{3-x}F_x§ rica en hierro cúbica. Una característica adicional es que las

fases ferríticas en la muestra de referencia están presentes principalmente como aproximadamente C_4AF . En el caso de las muestras que portan cromo, las fases ferríticas están presentes principalmente como aproximadamente C_2F , CF y CF_2 .

- 5 Estos resultados demuestran que el cromo es un mineralizador potente para la formación y estabilización, es decir frente a temperaturas de sinterización mayores, de ternesita y además promueve la formación de ye'elimita rica en hierro adicional.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un método para mejorar la formación y/o estabilidad térmica de ternesita durante la producción de un clínker de ternesita o de sulfoaluminato de calcio-ternesita
- proporcionando una harina cruda que comprende al menos fuentes de CaO , SiO_2 , Al_2O_3 y SO_3 ,
- sinterizando la harina cruda en un horno en una única etapa de sinterización por encima de 1200°C a una temperatura que oscila entre >1200 y 1400°C para proporcionar un clínker
- 10 - enfriando el clínker que comprende el 10 - 95% en peso de $\text{C}_4\text{A}_{3-x}\text{F}_x$, oscilando x entre 0 y 2, el 5 - 90% en peso de C_5S_2 , el 0 - 85% en peso de C_2S , el 0 - 30% en peso de aluminatos, el 0 - 30% en peso de ferritas, el 0 - 30% en peso de sulfato de calcio y hasta el 20% en peso de fases menores, todo con respecto al peso total del clínker,
- 15 añadiéndose al menos un compuesto que contiene cromo como mineralizador a la harina cruda antes de o durante la sinterización que proporciona una cantidad total de cromo calculada como Cr_2O_3 de al menos 500 mg/kg en la harina cruda.
- 20 2.- El método según la reivindicación 1, en el que la temperatura de sinterización oscila entre 1250 y 1350°C .
- 3.- El método según la reivindicación 1 o 2, en el que la cantidad total de cromo en la harina cruda se ajusta a ≥ 1000 mg/kg y preferiblemente a ≥ 2000 mg/kg.
- 25 4.- El método según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el clínker comprende el 20 - 80% en peso de $\text{C}_4\text{A}_{3-x}\text{F}_x$, oscilando x entre 0 y 2, el 10 - 60% en peso de C_5S_2 , el 0 - 60% en peso de C_2S , el 0 - 30% en peso de aluminatos, el 0 - 30% en peso de ferritas, el 0 - 30% en peso de sulfato de calcio y hasta el 20% en peso de fases menores, todo con respecto al peso total del clínker.
- 30 5.- El método según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que se proporcionan adicionalmente fuentes para Fe_2O_3 y/o para MgO en la harina cruda.
- 6.- El método según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el mineralizador se añade a las materias primas usadas para proporcionar la harina cruda, o se enriquece en al menos una de las mismas, o se añade como polvo o limo a la harina cruda antes de la alimentación y/o durante la alimentación en la entrada del horno o se añade al horno, preferiblemente a través del quemador, antes de o en la zona de sinterización.
- 35 7.- El método según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el compuesto que contiene cromo se elige de productos secundarios industriales que contienen cromo.
- 40 8.- El método según la reivindicación 7, en el que los productos secundarios industriales que contienen cromo se seleccionan de cenizas, escorias, brasas, menas, residuos de mena, aleaciones de cromo o mezclas de los mismos.
- 9.- El método según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que se usa polvo de vidrio, que se selecciona preferiblemente de polvo de vidrio de ventana, polvo de vidrio de borosilicato, vidrio residual en polvo o mezclas de los mismos, como mineralizador adicional.
- 45 10.- El método según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que se usa(n) adicionalmente uno o más elementos menores seleccionados del grupo que consiste en Zn, Ti, Mn, Ba, Sr, Cu, V, Co, Ni, P, fluoruro, cloruro y mezclas de los mismos, como mineralizador.
- 50 11.- Método de fabricación de un cemento de ternesita o de sulfoaluminato de calcio-ternesita, en el que se elabora un clínker mediante el método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 y se somete a molienda.
- 55 12.- Método según la reivindicación 11, en el que se añade una fuente de sulfato de calcio.
- 13.- Método según la reivindicación 12, en el que se añaden al menos un sulfato de calcio o mezclas de diversos sulfatos de calcio en una cantidad en el intervalo del 1 al 25% en peso, preferiblemente en el intervalo del 2 al 20% en peso y lo más preferido en el intervalo del 4 al 15% en peso, en relación con el peso total del cemento.
- 60 14.- Método según la reivindicación 12 o 13, en el que el sulfato de calcio se añade antes de la molienda o un sulfato de calcio molido por separado se combina y se homogeneiza con el clínker molido.

ES 2 803 553 T3

- 15.- Método según al menos una de las reivindicaciones 11 a 14, en el que se añade un agente reductor de cromato, seleccionado preferiblemente de sulfatos ferrosos, sulfatos estannosos, cloruros estannosos, óxidos estannosos, sulfatos de sodio, y mezclas de los mismos.
- 5 16.- Método según al menos una de las reivindicaciones 11 a 15, en el que se usa un agente auxiliar de molienda, seleccionado preferiblemente de alcanolaminas, por ejemplo, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina o triisopropanolamina, azúcares y derivados de azúcar, glicoles, por ejemplo, monoetilenglicoles o dietilenglicoles, ácidos carboxílicos como, por ejemplo, gluconato de sodio, ácido oleico, ácidos sulfónicos o (ligno)sulfonato y mezclas de los mismos, especialmente dietanolamina o triisopropanolamina o mezclas de las mismas.
- 10 17.- Uso de cromo como mineralizador para mejorar la formación y/o estabilidad térmica de ternesita en un método para producir un clínker de ternesita o de sulfoaluminato de calcio-ternesita en una única etapa de sinterización por encima de 1200°C mediante las siguientes etapas
- 15 - proporcionar una harina cruda que comprende al menos fuentes de CaO, SiO₂, Al₂O₃ y SO₃,
- sinterizar la harina cruda en un horno a una temperatura que oscila entre >1200 y 1400°C para proporcionar un clínker
- 20 - enfriar el clínker que comprende el 10 - 95% en peso de C₄A_{3-x}F_x\$, oscilando x entre 0 y 2, el 5 - 90% en peso de C₅S₂\$, el 0 - 85% en peso de C₂S, el 0 - 30% en peso de aluminatos, el 0 - 30% en peso de ferritas, el 0 - 30% en peso de sulfato de calcio y hasta el 20% en peso de fases menores, todo con respecto al peso total del clínker,
en el que el mineralizador comprende al menos un compuesto que contiene cromo y se añade a la harina cruda antes de o durante la sinterización que proporciona una cantidad total de cromo calculada como Cr₂O₃ de al menos 500 mg/kg en la harina cruda.
- 25 18.- El uso según la reivindicación 17, en el que la temperatura de sinterización oscila entre 1250 y 1350°C.
- 30 19.- El uso según la reivindicación 17 o 18, en el que la cantidad total de cromo en la harina cruda se ajusta a ≥ 1000 mg/kg y preferiblemente a ≥ 2000 mg/kg.
- 35 20.- El uso según al menos una de las reivindicaciones 17 a 19, en el que el clínker comprende el 20 - 80% en peso de C₄A_{3-x}F_x\$, oscilando x entre 0 y 2, el 10 - 60% en peso de C₅S₂\$, el 0 - 60% en peso de C₂S, el 0 - 30% en peso de aluminatos, el 0 - 30% en peso de ferritas, el 0 - 30% en peso de sulfato de calcio y hasta el 20% en peso de fases menores, todo con respecto al peso total del clínker.
- 40 21.- El uso según al menos una de las reivindicaciones 17 a 20, en el que se proporcionan adicionalmente fuentes para Fe₂O₃ y/o para MgO en la harina cruda.
- 45 22.- El uso según al menos una de las reivindicaciones 17 a 21, en el que el mineralizador se añade a las materias primas usadas para proporcionar la harina cruda, o se enriquece en al menos una de las mismas, o se añade como polvo o limo a la harina cruda antes de la alimentación y/o durante la alimentación en la entrada del horno o se añade al horno, preferiblemente a través del quemador, antes de o en la zona de sinterización.
- 50 23.- El uso según al menos una de las reivindicaciones 17 a 22, en el que el compuesto que contiene cromo se elige de productos secundarios industriales que contienen cromo.
- 24.- El uso según la reivindicación 23, en el que los productos secundarios industriales que contienen cromo se seleccionan de cenizas, escorias, brasas, menas, residuos de mena, aleaciones de cromo o mezclas de los mismos.