



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO 454.853	(10) A 1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 7-1-1977	

P.- 64.781

P 26 00 769.2-45

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO P 26 00 769.2-45	(32) FECHA 10-1-76	(33) PAIS R.F.A.
--	-----------------------	---------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL e 04 B	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION DE PIEDRA DE CEMENTO"
--

(71) SOLICITANTE (S) DYCKERHOFF ZEMENTWERKE AG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Wiesbaden-Amöneburg, República Federal Alemana

(72) INVENTOR (ES) Dr. Eberhard Rauschenfels

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ
--

Concedido el registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta. SE PUBLICA COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

TGG.

20 JUN 1978

1 La invención se refiere a un procedimiento para la estabilización de piedra de cemento, que se forma a partir de aglutinantes ricos en aluminato, por fraguado con agua.

5 Al contrario que los cementos Portland, que constan en primer lugar de silicatos de calcio, los cementos aluminosos se componen principalmente de aluminatos de calcio, mezclados con pequeñas cantidades de silicatos, si licoaluminatos, ferritas y eventualmente titanatos.

10 Los cementos aluminosos y otros aglutinantes ricos en aluminatos se distinguen por un rápido endurecimiento y dan lugar a resistencias mecánicas tempranas, que están muy por encima de las de cementos Portland. Los cementos aluminosos hidratados se manifiestan como extraordi
15 nariamente resistentes frente a aguas agresivas y a otros ataques químicos. Morteros, hormigones y otros materiales, por ejemplo materiales que contienen fibras, a base de aglu
20 tinantes ricos en aluminatos experimentan, después de hidratación a temperaturas bajas, una clara destrucción si son expuestos a temperaturas superiores a alrededor de 23°C. Esta destrucción se hace apreciable por pérdidas de resistencia mecánica, que han conducido, por ejemplo, a que el cemento aluminoso ya no sea permitido para piezas de construcción soportantes en algunos países, por ejemplo en la
25 República Federal Alemana.

30 Corresponde a la experiencia general el hecho de que puede esperarse la mayor pérdida de resistencia mecánica si las piezas de construcción se encuentran a temperaturas elevadas en aire con alta humedad. Bajo agua, la reducción de resistencia mecánica es menos intensamente pre-

1 nunciada. Según la opinión corriente, es determinante el
siguiente proceso: los minerales CAH_{10} y C_2AH_8 , que se for-
man principalmente en la hidratación normal de cemento alu-
minoso a temperaturas inferiores a $23^{\circ}C$, se transforman
5 por encima de alrededor de $23^{\circ}C$ en C_3AH_6 , AH_3 y agua (en
las fórmulas significan: C = CaO, A = Al_2O_3 , H = H_2O). Es-
ta reacción transcurre con una considerable reducción de
volumen de la fase sólida, es decir la piedra de cemento
se vuelve porosa durante esta transformación. Por la hidra-
10 tación exotérmica, que transcurre muy rápidamente, se libe-
ran grandes cantidades de calor, que en piezas de construc-
ción grandes no pueden ser eliminadas frecuentemente de mo-
do suficientemente rápido, y de este modo ponen en marcha
la transformación descrita de CAH_{10} y C_2AH_8 .

15 Según el estado actual de la técnica se in-
tentó evitar los inconvenientes mencionados por reducción
de la proporción de agua-cemento. En tal caso se añade al
cemento sólo una cantidad de agua que no es suficiente pa-
ra la hidratación completa. Sin embargo, esta medida condu-
20 ce a morteros que, a causa de su escasa plasticidad, sólo
se pueden transformar muy difícilmente.

Además se intentó impedir la formación de
los aluminatos tricálcicos hidratados más densos, por adi-
ción de carbonato cálcico, carbonato magnésico o boratos
25 cálcicos. Con las medidas conocidas no se hizo posible evi-
tar en grado suficiente la reducción de resistencia mecáni-
ca.

Sorprendentemente se ha encontrado ahora que
la estabilización de piedra de cemento rica en óxido de alu-
30 minio se logra en grado satisfactorio por una adición de de

1 terminados productos, que se producen en la purificación
de los gases de escape de instalaciones de combustión.

5 La invención se basa por consiguiente en la
misión de estabilizar la piedra de cemento que se forma a
partir de aglutinantes ricos en aluminatos por fraguado
con agua, de forma que se alcancen y se mantengan las ne-
cesarias resistencias a la compresión. Según la invención,
tal estabilización se logra añadiendo al aglutinante rico
10 en aluminatos sulfito de calcio procedente de la purifica-
ción de gases de escape de instalaciones de combustión.
Por aglutinantes ricos en aluminatos hay que entender no
sólo cemento aluminoso habitual y mezclas de cemento alu-
minoso y otros aglutinantes. Por el contrario comprenden
también otros cementos normalizados o no normalizados, y
15 los demás aglutinantes a base de cemento, que contienen más
alúmina que los cementos Portland comerciales que tienen
habitualmente 3-8 % de Al_2O_3 .

La piedra de cemento es el material formado
a partir de cemento y agua por hidratación, que contiene
20 áridos tales como grava, arena y ceniza volátil, y componen-
tes reforzantes, tales como por ejemplo acero, madera, vi-
drio, material sintético, así como componentes productores
de armado, tales como inserciones de acero o fibras, por
ejemplo de acero, madera, vidrio, material sintético o car-
25 bono. La piedra de cemento se forma, como es sabido, en el
fraguado de hormigones y morteros. Se forma además en la hi-
dratación de suspensiones que contienen cemento, como las
que son utilizadas, por ejemplo, para el relleno de canales
de anclaje o de otros espacios huecos también en el terreno;
30 además, en el fraguado de materiales aglutinados con cemen-

1 to con contenido de fibras, tales como de amianto-cemento
y de fibras de vidrio-cemento.

El residuo de sulfito de calcio utilizado según la invención se forma en la purificación de gases de escape de instalaciones de combustión. La desulfuración de gases de escape procedentes de instalaciones de combustión, que utilizan combustibles fósiles que contienen azufre, es cada vez más necesaria por razones de protección del medio ambiente. Para ello son conocidos numerosos procedimientos. Algunos de ellos se basan en que los gases se hacen reaccionar con CaO y/o Ca(OH)_2 y/o CaCO_3 .

La desulfuración puede realizarse antes o después de una eliminación de polvo volátil a partir de los gases de escape. El modo en que se hacen reaccionar el gas de escape y el material reactivo que contiene óxido de calcio, es diverso. Por ejemplo, se puede conducir el gas de escape a través de un lavador de rendija anular, en el que se pulveriza finamente la solución de Ca(OH)_2 .

Los productos que resultan en la purificación de gases de escape con utilización de reactivos que contienen óxidos de calcio, contienen, dependiendo del procedimiento utilizado y del estado de funcionamiento de las instalaciones de combustión, además de sulfitos de calcio, sulfatos de calcio y carbonatos de calcio, cantidades muy variables de polvos volátiles, que en ciertas circunstancias pueden constituir la cantidad principal del residuo. En el caso de una buena purificación previa del polvo volátil, el residuo puede consistir esencialmente en los productos de reacción cálcicos. Así, la porción libre de polvo volátil de estos materiales residuales contiene 40 a 90 por

1 ciento en peso, la mayoría de las veces 55 a 70 por ciento
en peso, de sulfito de calcio, calculado como CaSO_3 anhi-
dro. Junto a ello están presentes cantidades muy variables
de sulfato de calcio, por ejemplo de 5 a 20 %, y de carbo-
5 nato de calcio, por ejemplo de 1 a 15%. Sin embargo, tales
residuos de sulfito de calcio utilizables según la inven-
ción, procedentes de la purificación de gases de escape de
instalaciones de combustión, pueden contener también hasta
30% de sulfato de calcio y hasta 30% de carbonato de cal-
10 cio, junto a otros compuestos.

En general, el sulfito de calcio se presen-
ta como sulfito de calcio semihidratado $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$.

Los residuos mencionados constituyen un pro-
ducto de desecho industrial que hasta ahora no encuentra
15 ninguna utilización, y cuyo vertido es extraordinariamente
difícil, porque la porción de sulfitos perjudica notable-
mente al agua subterránea.

El aditivo de residuo de sulfito de calcio,
según la invención, se añade a los aglutinantes ricos en
20 aluminatos en cantidades de al menos 0,2 % en peso, calcu-
lado como CaSO_3 . Por lo general el efecto se alcanza con
adiciones de hasta 10% en peso. De preferencia se utilizan
cantidades de 0,2 a 5% en peso, en especial de 0,4 a 2 % en
peso.

25 En el procedimiento según la invención, se
pueden añadir además sustancias estabilizadoras en sí cono-
cidas para cementos aluminosos. En especial ha manifestado
ser ventajosa una adición de borato de calcio. Junto al lo-
do seco de sulfito de calcio procedente de la purificación
30 de gases de escape, se añaden en este caso boratos de cal-

1 cio naturales o sintéticos en una cantidad de 0,2 a 5, de
preferencia de 0,5 a 2,0 % en peso, referido al aglutinan-
te rico en aluminato. La adición de residuo de sulfito de
5 conocidas puede realizarse en cualquier momento antes del
fraguado del aglutinante. El agente estabilizador se aña-
de, por ejemplo, ya en el molino de cemento, o se agrega
al cemento molido antes de su empleo por el usuario. Asi-
mismo la adición puede realizarse en cualquier momento de
10 la preparación de mortero y de hormigón. Los morteros y
hormigones, y otros materiales, por ejemplo materiales que
contienen fibras, que contienen piedra de cemento estabili-
zada según la invención, son extraordinariamente estables,
incluso en condiciones de humedad del aire relativamente
15 alta y de temperaturas elevadas. Esto es válido también pa-
ra el caso de humedades del aire relativamente altas.

En los siguientes ejemplos 1 a 3 se utili-
zó una proporción de agua-aglutinante de 0,5 ajustada a
norma. Esto no corresponde a la práctica y conduce a una
20 porosidad inicial desusadamente elevada de la piedra de
cemento. Sin embargo, estas condiciones agravadas de ensa-
yo son especialmente instructivas, puesto que la elevada
porosidad inicial en la piedra de cemento aluminoso, debi-
do a la emigración mejorada para todas las sustancias, ac-
25 tiva extraordinariamente su destrucción térmica.

Además, debido a la elevada proporción de
agua en el mortero recientemente preparado, se favorece la
destrucción térmica de la piedra de cemento aluminoso tam-
bién debido a las fases cálcicas hidratadas que se forman,
30 como se expuso anteriormente con ocasión del estado actual

1 de la técnica.

Ejemplo 1

5 A partir de cemento y de un lodo de sulfito de calcio seco, pobre en cenizas volátiles, procedente de la purificación de gases de escape de una central energética, y arena normalizada, se prepararon con una proporción constante de agua-aglutinante de 0,5 según la norma
 10 DIN 1164, prismas con las dimensiones 4 cm x 4 cm x 16 cm. Como cemento se utilizó cemento aluminoso blanco (Secar Lafarge). El lodo de sulfito de calcio poseía el siguiente análisis (como de ordinario, el agua de hidratación eventualmente presente se calculó separadamente como agua):

15

<u>Componentes</u>	<u>% en peso</u>
SiO ₂	3,2
Al ₂ O ₃	2,0
TiO ₂	0,08
20 Fe ₂ O ₃	0,29
CaO	40,2
MgO	1,1
Na ₂ O	0,28
K ₂ O	no reconocible
25 P ₂ O ₅	0,02
SO ₂	33,5
SO ₃	5,1
CO ₂	4,2
C org.	1,3
30 H ₂ O	7,5

	<u>Componentes</u>	<u>% en peso</u>
1	F	0,075
	Cl	0,07
	Mn	0,004
	Zn	0,006
5	Cu	0,003
	NH ₃	<0,01

Las probetas investigadas contenían las siguientes cantidades de cemento y de aditivos:

- 10 a) 100% en peso de cemento aluminoso
 b) 99,5% en peso de cemento aluminoso y 0,5 % en peso de lodo de sulfito cálcico, calculado como $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$
 c) 99,0% en peso de cemento aluminoso y 1,0% en peso de lodo de sulfito calcico, calculado como $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$.

15 Los prismas se almacenaron durante 24 horas a 20°C y con 100% de humedad relativa del aire en una cámara con aire acondicionado, después fueron desencofrados y a continuación sometidos a las siguientes condiciones de almacenamiento :

- 20 1.1: almacenamiento a partir del segundo día en agua a 20°C.
 1.2: almacenamiento a partir del segundo día durante 6 días en agua a 20°C, y a partir del octavo día en agua a 30°C.

25 Sendos prismas así almacenados fueron ensayados en cuanto a resistencia a la compresión después de 1, 7 y 28 días, y se compararon con prismas que se habían preparado sin aditivo, pero por lo demás de modo completamente igual. Los valores están contenidos en la tabla 1:

30

1 Tabla 1

Ensayo	1.1			2.1			
	a	b	c	a	b	c	
5	Condiciones de almacenamiento			con ataque térmico			
	sin ataque térmico			con ataque térmico			
	Agente estabilizador añadido:						
	Lodo de sulfito de calcio (% en peso)						
	-	0,5	1,0	-	0,5	1,0	
10	Tiempo de envejecimiento (días)			Resistencia a la compresión (kp/cm ²)			
	1	398	423	399	410	372	394
	7	807	640	645	852	651	681
	28	1005	793	821	406	796	836

15 De la tabla se deduce que la piedra de cemento producida por el procedimiento según la invención tiene valores elevados de resistencia a la compresión inicialmente comparables en cada caso con los de cemento puro.

20 En el caso de morteros a base de cemento sin ayuda de agentes estabilizadores se establece una rápida reducción de la resistencia a la compresión después del 7º día, en el caso de que las probetas se almacenen a temperatura elevada. Por el contrario, los morteros estabilizados según la invención tienen en todos los casos valores

25 iguales de la resistencia a la compresión, que naturalmente dependen del tiempo pero no de la temperatura.

Ejemplo 2

30 En condiciones experimentales por lo demás iguales a las

1 del ejemplo 1 se ensayó el mismo cemento de otra tanda sólo, y mezclado con los siguientes aditivos:

a) 100 % en peso de cemento aluminoso

b) 99,0 % en peso de cemento aluminoso

5 1,0 % en peso de residuo de sulfito de calcio secado a 50°C, calculado como $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$

c) 98,0 % en peso de cemento aluminoso

1,0 % en peso de residuo de sulfito cálcico secado a 50°C, calculado como $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$

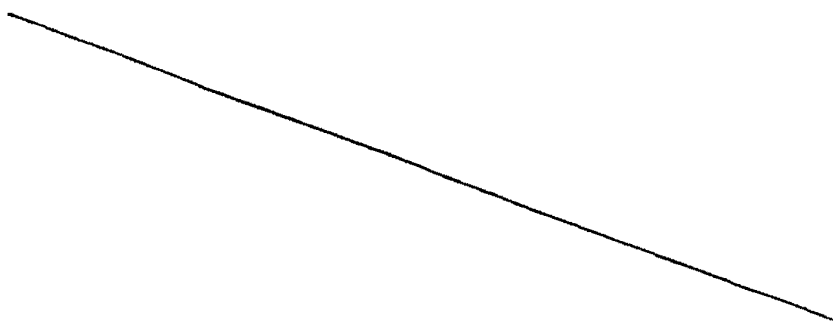
10 1,0 % en peso de $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ sintético (metaborato cálcico, calidad técnica, Riedel-de Haën N° 11 618).

Como en el ejemplo 1, los prismas se almacenaron primero durante 24 horas a 20°C y con 100 % de humedad relativa del aire, en la cámara con aire acondicionado, y después se desencofraron.

Las probetas se almacenaron luego, como en el ejemplo 1, en agua a 20°C, durante 6 días. El almacenamiento subsiguiente se realizó en condiciones esencialmente más severas que las del ejemplo 1. Las probetas se almacenaron a partir del octavo día a 40°C en aire con casi 100 % de humedad relativa. Los valores de resistencia a la compresión obtenidos están reproducidos en la tabla 2.

25

30



1 Tabla 2

Ensayo

	a	2.1 b	c
5 Agente estabilizador añadido:			
Lodo de sulfito cálcico (% en peso)	-	1,0	1,0
Borato cálcico (% en peso)	-	-	1,0

10	Tiempo de envejecimiento (días)	Resistencia a la compresión (kp/cm ²)		
	1	403	378	471
	7	778	545	724
	28	360	770	924

15

Los números de la tabla 2 prueban que una adición de borato cálcico, conocido de por sí, al material residual que contiene sulfito cálcico según la invención, da lugar, a partir del primer día, a resistencias esencialmente mayores.

20

Ejemplo 3

En condiciones de ensayo por lo demás iguales a las de los ejemplos 1 y 2, se mezcló y ensayó el mismo cemento de la tanda del ejemplo 2 sólo, y con los siguientes aditivos:

25

- a) 100 % en peso de cemento aluminoso
- b) 99,0 % en peso de cemento aluminoso y 1,0 % en peso de residuo de sulfito cálcico secado a 50°C, calculado como $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$.

30

- c) 98,0 % en peso de cemento aluminoso

1 1,0 % en peso de residuo de sulfito cálcico secado a
50°C, calculado como $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$

1,0 % en peso de $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ sintético

d) 99,0 % en peso de cemento aluminoso

5 1,0 % en peso de $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ sintético.

Como en los ejemplos 1 y 2, los prismas se almacenaron primero durante 24 horas a 20°C y con 100 % de humedad relativa del aire en la cámara de climatización, y se desencofraron. Al contrario que en los ejemplos 1 y 2, las probetas se almacenaron a partir del segundo día en aire a 40°C con aproximadamente 100 % de humedad relativa. Este modo de almacenamiento es aún más severo que el utilizado en el ejemplo 2, porque no se deja al cemento ningún tiempo para una hidratación especialmente amplia por debajo de alrededor de 23°C. Por consiguiente, una parte de los minerales primarios de cemento se hidratan en condiciones muy desfavorables. Los valores de resistencia a la compresión que se establecen están indicados en la tabla 3:

20 Tabla 3

Ensayo	5.1	a	b	c	d
Agente estabilizador añadido:					
25 Lodo de sulfito de calcio (% en peso)	-	-	1,0	1,0	-
Borato cálcico (% en peso)	-	-	-	1,0	1,0
Tiempo de envejecimiento (días)		Resistencias a la compresión (kp/cm ²)			
1	397	394	485	413	
7	612	586	768	677	
30 28	317	678	840	378	

1 cesaria para la hidratación normal, y se deja que fragüe la
mezcla resultante para producir piedra de cemento.

5 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
caracterizado porque el residuo de sulfito cálcico es añadi-
do en una cantidad de 0,4 a 2,0 por ciento en peso, calcula-
do como CaSO_3 y referido al aglutinante rico en aluminatos.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones
1ª y 2ª, caracterizado porque se añaden boratos cálcicos.

10 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª,
caracterizado porque se añade 0,1 a 5,0 por ciento en peso
de borato cálcico, referido al aglutinante rico en aluminatos.

5ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION DE
PIEDRA DE CEMENTO.

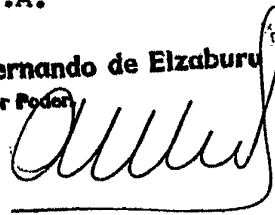
15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que
antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas
a máquina por una sola cara.

MADRID, 14. MAR 1978

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poder



10038

CGD.