

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 819 680**

51 Int. Cl.:

C04B 7/12 (2006.01)

C04B 7/13 (2006.01)

C04B 28/04 (2006.01)

C04B 14/04 (2006.01)

C04B 28/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.05.2017 PCT/EP2017/062418**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.11.2017 WO17202849**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2017 E 17725256 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2020 EP 3464211**

54 Título: **Material cementante suplementario hecho de silicato de aluminio y dolomita**

30 Prioridad:

24.05.2016 EP 16171112

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

19.04.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BULLERJAHN, FRANK;
ZAJAC, MACIEJ y
NIED, DOMINIK**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 819 680 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

Material cementante suplementario hecho de silicato de aluminio y dolomita

Esta invención se refiere a la producción de un nuevo material cementante suplementario puzolánico y/o hidráulico latente, también abreviado como MCS en lo que sigue, y aglutinantes que contienen dicho material mezclado con cemento, en particular cemento Portland.

5 El cemento, y en este caso especialmente cemento Portland, abreviado CPO (cemento Portland ordinario) en lo que sigue, es un material de construcción importante, por una parte, pero cuya producción requiere grandes cantidades de energía y materias primas minerales, por otra parte. Por lo tanto, se han hecho esfuerzos durante algún tiempo para reducir los requerimientos de energía y materias primas, por ejemplo, usando subproductos y residuos.

10 Sustituir los clínkeres de cemento Portland con los MCS es especialmente adecuado para conseguir estos objetivos. Por una parte, los MCS son frecuentemente subproductos y residuos y, por lo tanto, reducen la entrada de materia prima. Los MCS más comúnmente usados incluyen escoria granulada de alto horno y cenizas volantes. Por otra parte, disminuir el contenido de clínker, a su vez, disminuye el requerimiento de energía para su producción, debido a que los MCS requieren menos energía para la producción que los clínkeres.

15 Sin embargo, de ningún modo son adecuados todos los subproductos y residuos como MCS. La reactividad puzolánica o hidráulica latente puede no ser demasiado baja, pues de lo contrario las propiedades del material de construcción creado a partir del cemento y el MCS se verían afectadas negativamente. Por ejemplo, la arcilla calcinada solo puede usarse como MCS si tiene una alta pureza mineralógica; idealmente consiste en un solo mineral de arcilla. El contenido de óxido de aluminio y la relación Al_2O_3/SiO_2 debería ser alta. Además, la activación por calcinación requiere mantenerse en un intervalo de temperatura estrecho, así como tiempos de calcinación lo más cortos posible (hasta segundos). Debido a que la arcilla es muy absorbente y muy fina, se requiere un gran volumen de licuador para el hormigón hecho de cemento y dicho MCS para compensar la mayor demanda de agua. Las mezclas pueden ser adsorbidas y absorbidas en la superficie y en las capas intermedias de arcilla, respectivamente, lo que hace necesario usar cantidades mayores.

25 Las arcillas de alta calidad que consisten en algunas fases o en solo una son raras en la práctica real y, por lo tanto, son demasiado caras debido a la competición con otras ramas de la industria. Sin embargo, con las mezclas es difícil fijar una temperatura de calcinación óptima, o, dicho de otro modo, las diferentes temperaturas óptimas para diferentes constituyentes hacen imposible activar todo el material de partida. Si la temperatura es demasiado baja, se activarán volúmenes insuficientes. A temperaturas algo mayores, solo se activarán aquellas fases que reaccionan a estas temperaturas menores, lo que en la mayoría de los casos es una fracción aún demasiado baja. Aunque generalmente se activará una fracción suficiente a temperaturas medias, algunas fracciones del material de partida ya tendrán formadas fases cristalinas y, por lo tanto, inertes. Aunque (casi) todas las fracciones del material de partida se activarán a temperaturas altas, la mayoría de las fracciones ya tendrán formadas fases cristalinas inertes. Los diversos minerales de arcilla presentan las siguientes temperaturas óptimas de calcinación:

- 35 • Serpentina 400 °C-500 °C,
- Paligorskita 600 °C-800 °C,
- Caolinita 600 °C-800 °C,
- Halloysita 600 °C-800 °C,
- Pirofilita 750 °C-950 °C,
- 40 • Montmorillonite 800 °C-950 °C,
- Illita 800 °C-1000 °C,
- Mica 650 °C-1000 °C.

Las fases no convertidas presentan una demanda especialmente alta de agua y, por lo tanto, deben evitarse tanto como sea posible. Muchos materiales de partida tienen también un contenido de Al_2O_3 demasiado bajo, pero cantidades considerables de SiO_2 y otros constituyentes como Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O y K_2O . Por estas razones, muchas arcillas no pueden usarse de manera económica y en ciertas circunstancias tienen que desecharse, por lo tanto, materiales que contienen arcilla o que son ricos en arcilla.

Ya se ha propuesto hacer dichas arcillas útiles como MCS tratándolas de manera hidrotérmicamente o calcinándolas mezcladas con piedra caliza o combinándolas con piedra caliza; véanse por ejemplo la Patente Europea EP 2 253 600 A1 y la Patente de EE. UU. US 5,626,665. En la tesis doctoral de Tobias Danner, «Reactivity of calcined clays», ISBN 978-82-471-4553-1, se demostró que la piedra caliza ya presente en el material de partida o añadida al mismo antes de la combustión no influye sobre la reactividad del material calcinado. Se estableció además en este estudio que el

material con el contenido más alto de MgO procedente de compuestos de silicato de magnesio (es decir, no a partir de carbonato de magnesio o dolomita a piedra caliza dolomítica) no podía activarse de manera suficiente para usarse como MCS, en otras palabras, tenía la menor reactividad puzolánica. En este estudio también se mostró que la capacidad de unión de la cal (en otras palabras, la reactividad puzolánica) de los materiales estudiados alcanza su máximo a temperaturas de combustión de 700 °C a 800 °C y que incluso a temperaturas ligeramente por encima de 800 °C, por ejemplo, 850 °C, el material pierde una cantidad sustancial de reactividad. En otras palabras, las temperaturas mayores conducen a materiales con una reactividad de solo muy baja a incluso nula. Por consiguiente, con este método no se pudieron resolver los problemas asociados a las arcillas con fases mixtas, que requiere temperaturas de calcinación muy diferentes. El estudio, además, no reveló ningún efecto positivo de la dolomita presente en concentraciones diminutas, ya que la última no se había añadido en cantidades suficientes y las temperaturas de combustión usadas fueron también demasiado bajas. A partir de este estudio, un experto en la técnica no puede deducir un efecto sinérgico de la calcinación de la dolomita a piedra caliza dolomítica junto con arcilla, ni usar el material así obtenido como MCS.

La dolomita es otro material que no puede usarse para producción de clínker de cemento, ni como MCS. Solo puede incorporarse MgO en clínkeres Portland en una concentración de hasta algún porcentaje; una fracción en exceso de ese está presente en la harina sin refinar como MgO «totalmente quemado» después de la combustión. Dicho MgO reacciona muy lentamente, en gran medida años más tarde, con agua, pero entonces se forma $Mg(OH)_2$, que tiene un volumen mayor que el MgO y así se destruye el cemento endurecido. Ni puede usarse dolomita como MCS en cualquier caso debido a que se disuelve parcialmente, liberando así CO_2 y formando $Mg(OH)_2$ en ciertas circunstancias. El CO_2 a su vez forma calcita a partir de Ca^{2+} . Estas reacciones asimismo conducen a un cambio de volumen, que a su vez conduce a la formación de grietas y a la destrucción del cemento endurecido.

Una propuesta para hacer útil la dolomita (y piedra caliza) es la combustión por uso directo como cal/cal caústica/cal apagada endurecida al aire o como aglutinante hidráulico, por ejemplo, como el denominado cemento romano. Diversos autores han estudiado los productos de reacción de la calcinación de arcillas con un contenido de cal o dolomita o de mezclas de arcilla y piedra caliza y/o dolomita, pero solo con vistas al uso de los productos como aglutinante hidráulico o la producción de material cerámico. Véase A. L. Burwell, Mineral Report 28 en «The Henryhouse Margastone in the Lawrence Uplift, Pontotoc County, Oklahoma and its Commercial Possibilities» y M. J. Trindade et al., «Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: A comparative study between calcite and dolomita rich clays from Algarve, Portugal», Applied Clay Science 42, (2009), pp. 345-355. No se estudia la idoneidad como MCS en estos trabajos y con los estudios comparativos se ha mostrado además que no es práctico para la mayoría de los productos.

Otro estudio sobre hacer útil como MCS un material de arcilla de baja calidad también implica una materia prima rica en MgO que contenga dolomita en trazas, véase G. Habert, «Clay content of argillites: Influence on cement based mortars», Applied Clay Science 43 (2009) 322. La fracción predominante de MgO no está ligada a la dolomita, pero está presente en forma de minerales de arcilla ((paligorskita y montmorillonita: Σ 69 %). Solo una fracción pequeña calculada menor que el 1 % de MgO puede estar presente como carbonato, que corresponde a una cantidad máxima del 5 % de dolomita pura. El estudio también muestra que las temperaturas de combustión por encima de 800 °C conducen a una reducción sustancial de la reactividad o más bien que el material solo estaba presente como carga inerte después.

En la Patente Británica GB 1438 A se propone la producción de una puzolana a partir de materiales arcillosos y dolomita calcárea o material magnesiano. El material debería quemarse a una temperatura a la que no tuviera lugar sinterización. La ausencia de sinterización significa que los compuestos existentes como CaO, MgO o la mezcla existente de SiO_2 y Al_2O_3 (véase también metacaolín) pueden no reaccionar más y/o entre sí. Esto se hace necesario para prevenir la cristalización de fases nuevas y más complejas y se asegura, de ese modo, que el material sea tan reactivo como sea posible. Añadir sales como cloruro de sodio daría como resultado la descarbonatación sin sinterización, durante lo cual se obtendrían puzolanas sintéticas. La relación del material arcilloso rico en dolomita o magnesio al constituyente arcilloso debería corresponder a sistemas de cementos romanos. Según la práctica y la definición comunes, la fracción de arcilla es, así, del 10 % al 15 % o a un máximo por debajo del 30 %.

En otro estudio (I. Barbane et al. 2013, «Low-temperature Hydraulic Binders for Restoration Needs», Material Science and Applied Chemistry, vol. 28) se describe la producción y las propiedades del material de una piedra caliza hidráulica a base de dolomita y arcilla. El objetivo es producir un sistema con una cantidad máxima de dolomita y contenidos de arcilla lo más bajos posible. La reacción que desarrolla la fuerza se atribuye principalmente a la hidratación de CaO y MgO para la conversión en $Ca(OH)_2$ y $Mg(OH)_2$, y también, pero en menor extensión, a una reacción puzolánica. Según este documento, no se buscan los contenidos mayores de arcilla y por consiguiente los contenidos menores en dolomita o piedra caliza, ya que esto conduciría a un desarrollo de la fuerza reducido. Una combinación con, digamos, CPO ni lo indica ni lo considera ventajoso un experto en la técnica debido, por ejemplo, a que la hidratación del CPO produce grandes cantidades de $Ca(OH)_2$.

En otro estudio (L. Lindina et al. 2006, «Formation of calcium containing minerals in the low temperature dolomita ceramics», Conference on Silica Materials, Materials Science and Engineering, vol. 25) se describe la producción y el uso de un aglutinante hidráulico a base de mezclas naturales de piedra caliza, dolomita y arcilla. En el estudio se muestra que la temperatura de combustión óptima es de alrededor de 750 °C. La reactividad se reduce

sustancialmente incluso a 800 °C. Para un experto en la técnica, esto conduce a la conclusión de que deberían buscarse temperaturas de combustión menores que 800 °C. Una combinación con, digamos, CPO ni la indica ni la considera ventajosa un experto en la técnica.

5 En los estudios citados, se hace uso de mezclas con la cantidad mayor posible (al menos mayor que el 70 %, típicamente mayor que el 80 %) de piedra caliza o en casos raros dolomita y solo cantidades pequeñas (menores que el 30 %, típicamente menores que el 20 %) de material de arcilla. En las combinaciones con CPO, el material producido según estos métodos no conduce a una mejora en el desarrollo de la fuerza.

La actividad puzolánica de otros materiales naturales y sintéticos que, como las puzolanas, contienen silicato de aluminio, es también (demasiado) baja para uso como MCS.

10 En el documento de patente publicado no anterior PCT/Patente Europea EP2015/002549 (Patente Internacional WO 2016/082936) se describe que los MCS reactivos también pueden obtenerse a partir de arcilla, material arcilloso y puzolanas de baja calidad que no sean adecuados o que sean deficientemente adecuados para otros fines quemándolos junto con dolomita o materiales que contienen carbonato de magnesio. Sin embargo, los MCS así obtenidos con frecuencia presentan una coloración parda o roja pronunciada.

15 Los materiales con una coloración grisácea o incluso blanca se usan típicamente para aplicaciones de cemento y hormigón. Una decoloración pronunciada, por ejemplo, rojiza debido a arcillas calcinadas o azulada en cementos que contienen escoria granulada de alto horno, con frecuencia se percibe como negativa. Esto descarta el uso en muchas aplicaciones. Por lo tanto, aún hay una necesidad de materiales o de métodos para la activación de silicatos de aluminio, en particular de arcilla y materiales arcillosos y otros materiales de calidad puzolánica baja, para hacerlos
20 adecuados como MCS.

Sorprendentemente, se encontró que los MCS reactivos también pueden obtenerse a partir de arcilla, material arcilloso y puzolanas de baja calidad que no sean adecuados o que sean poco adecuados para otros fines, y que puede evitarse la coloración parda o roja, quemándolos junto con dolomita o materiales que contienen carbonato de magnesio en condiciones reductoras. Además, otra ventaja técnica surge del hecho de que tiene lugar descomposición de fases a
25 temperaturas incluso menores en condiciones reductoras. El material puede producirse, así, con ahorros de energía incluso mayores.

La invención resuelve, así, el objeto ya mencionado mediante un método para producir un material cementante suplementario en que se proporciona el material de partida, que contiene un constituyente de silicato de aluminio y un constituyente de dolomita, y se quema en el rango de temperatura de > 700 °C a 1100 °C máx. en condiciones
30 reductoras. El objeto se resuelve, además, mediante un aglutinante que contiene cemento y el material cementante suplementario según la invención. Otra ventaja surge del hecho de que las fases que contienen, por ejemplo, agua, así como carbonato se descomponen a temperaturas menores y los elementos así liberados pueden reaccionar para formar nuevos productos si se queman en condiciones reductoras. También se encontró que la combustión en condiciones reductoras puede proporcionar materiales más reactivos que la combustión en condiciones oxidantes.

35 Según la invención, se obtiene un MCS reactivo a partir de silicato de aluminio y dolomita de manera que pueden mejorarse incluso más materiales de alta calidad, por una parte, y como ventaja particular, pueden explotarse de manera ventajosa materiales que no son utilizables de otro modo o solo son utilizables con dificultad. El material de partida se proporciona de manera natural o se crea de una manera fijada como objetivo mezclando y si es aplicable combinando molienda, quemado en el rango de temperatura de > 700 °C a 1100 °C, enfriado, y si es aplicable molido.

40 Para simplificar la descripción adicional, se usan las siguientes abreviaturas de la industria del cemento comunes: H - H₂O, C - CaO, A - Al₂O₃, F - Fe₂O₃, M - MgO, S - SiO₂ y \$ - SO₃. Además, los compuestos en la mayoría de los casos se enumeran en su forma pura, sin hacer mención explícita de series de solución sólida/sustitución por iones extraños, etc., como es normalmente el caso en materiales técnicos e industriales. Como entiende cualquier experto en la técnica, la composición de las fases mencionadas por el nombre en esta invención puede variar debido a la sustitución
45 con diversos iones extraños, dependiendo de la química del material de partida y del tipo de producción, en donde dichos compuestos también son el objeto de esta invención y, a menos que se indique lo contrario, están incluidos en las fases mencionadas en forma pura.

A menos que se indique de otro modo, «reactivo» significa reactividad hidráulica, hidráulica latente o puzolánica. Un material es hidráulicamente reactivo si se endurece por hidratación en forma finamente molida después de mezclarse
50 con agua, reteniendo el producto endurecido su fuerza y durabilidad al aire y en agua. Un material posee reactividad hidráulica latente si puede endurecerse de manera hidráulica después de mezclarse con agua, pero requiere la activación para que tenga lugar conversión en un periodo de tiempo tecnológica y/o económicamente útil. Un material es puzolánicamente reactivo si, después de mezclarse con agua a temperatura ambiente, solo puede endurecerse si se añade un activador, por ejemplo, un hidróxido alcalino o hidróxido de calcio. El OH⁻ actúa en la red de Al₂O₃-SiO₂
55 de manera que se rompan los enlaces entre el oxígeno y los átomos de la red, dando lugar a hidratos de silicato de calcio (C-S-H) o hidratos de aluminato de calcio (C-A-H) como fases formadoras de firmeza. Debido a que muchos materiales presentan los dos tipos de reactividad, con frecuencia no se hace una distinción clara entre la reactividad hidráulica latente y puzolánica.

En el contexto de esta invención, clínker significa un producto sintetizado que se obtiene quemando un material de partida a temperatura elevada y que contiene al menos una fase hidráulicamente reactiva. Combustión significa activación mediante cambios en una o varias de las propiedades químicas, cristalinidad, composición de la fase, disposición tridimensional y comportamiento del enlace de los átomos estructurales inducido por la aplicación de energía térmica. En casos aislados, el material de partida también puede ser una materia prima sola si la última contiene todas las sustancias deseadas en la proporción correcta, pero esto es una excepción. El material de partida también puede contener mineralizadores. Las sustancias que actúan como agentes de flujo y/o disminuyen la temperatura, que es necesario para formar una masa fundida, y/o sustancias que catalizan la formación del compuesto de clínker, por ejemplo, por formación de cristal mixto y/o estabilización de fases, son conocidos como mineralizadores. Los mineralizadores pueden estar contenidos en el material de partida como constituyentes o añadirse al mismo de manera selectiva.

«Cemento» designa un clínker molido con o sin otros constituyentes añadidos y también otros materiales endurecidos de manera hidráulica y mezclas que incluyen, entre otros, cemento supersulfatado, cemento geopolimérico y cemento de belita obtenidos por conversión hidrotérmica. Un material que endurece hidráulicamente con el contacto con agua y que contiene cemento y típicamente, pero no necesariamente, otros constituyentes finamente molidos se conocen como aglutinante o mezcla aglutinante. El aglutinante se usa después de añadir agua y normalmente también agregados y, si es aplicable, mezclas.

Un material puzolánico y/o hidráulico latente que reemplaza al menos una porción del clínker en un cemento o aglutinante se refiere como material cementante suplementario o MCS. Los materiales hidráulicos latentes tienen una composición que permite el endurecimiento hidráulico con el contacto con agua, en donde un activador es necesario típicamente para el endurecimiento dentro de periodos de tiempo tecnológicamente útiles. Un material que acelera el endurecimiento de materiales hidráulicos latentes se conoce como activador. Los activadores también pueden ser aditivos, por ejemplo, sulfato o (hidr)óxido de calcio y/o productos de la reacción hidráulica del cemento, por ejemplo, ya que los silicatos de calcio endurecen, liberan hidróxido de calcio, que actúa como activador. Por el contrario, las puzolanas o los materiales puzolánicos son sustancias naturales o producidas industrialmente, por ejemplo, cenizas volantes deficientes en cal que contienen SiO_2 reactivo solo o junto con Al_2O_3 y/o Fe_2O_3 , pero que no pueden endurecer con agua por sí mismos formando hidrato de silicato de calcio (aluminio) y/o fases de aluminato(ferrato) de calcio. Las puzolanas no contienen CaO o solo contienen muy poco. Al contrario que los materiales hidráulicos latentes, requieren por lo tanto que se añada CaO o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para que tenga lugar un endurecimiento hidráulico basado en la formación de hidratos de silicato de calcio. El material cementante suplementario o el propio MCS también pueden constituir un material hidráulico si contiene suficientes cantidades de cal libre y periclusa y/o fases reactivas de clínker junto con materiales puzolánicos o hidráulicos latentes. En la práctica real, los límites entre materiales hidráulicos, hidráulicos latentes y puzolánicos con frecuencia están poco definidos, por ejemplo, las cenizas volantes pueden ser con frecuencia cualquiera de los materiales desde puzolánicos a hidráulicos latentes o a hidráulicos, dependiendo de la mineralogía y el contenido de óxido de calcio. Por MCS se quiere decir materiales hidráulicos latentes, así como puzolánicos. Tiene que hacerse una distinción entre los MCS y los aditivos minerales no reactivos como harina de roca, que no desempeñan ninguna función en la conversión hidráulica del aglutinante. En la literatura, los MCS se agrupan a veces junto con aditivos tales como aditivos minerales.

Un clínker puede contener ya todas las fases necesarias o deseadas y puede usarse directamente como aglutinante después de haberse molido en cemento. La composición del aglutinante se obtiene con frecuencia mezclando cemento y otros constituyentes, según la invención al menos el material cementante suplementario, y también son posibles dos o una pluralidad de clínkeres y/o cementos. La mezcla tiene lugar antes de la molienda (o durante la molienda) y/o en estado molido y/o durante la producción del aglutinante. A menos que se mencione explícitamente un momento para la mezcla, las siguientes descripciones se refieren a aglutinantes (y cementos) que no están limitados a este respecto.

Según la invención, se obtiene un MCS por combustión de la mezcla que contiene silicato de aluminio y dolomita. Se obtiene así un MCS (altamente) reactivo o incluso se genera un clínker a partir de materiales no explotables o deficientemente explotables de otro modo que en el pasado tenían uso difícil como material de construcción. La sustitución de clínkeres de cemento da como resultado ahorros en términos de materias primas para producir las mismas y sobre todo energía, puesto que los MCS según la invención requieren temperaturas de combustión menores que las de los clínkeres de cemento para cemento Portland o cemento de sulfoaluminato de calcio.

Otra ventaja sorprendente es la rápida conversión del MgO contenido en el MCS según la invención. El MgO se hidrata de manera completa normalmente en los primeros 1 a 7 días y después de a lo sumo 28 días no se detecta nada de MgO o solo se pueden detectar trazas ($<1\%$). El material también puede ajustarse de manera que la contracción autógena sea al menos parcialmente compensada por la conversión y el aumento de volumen de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y se minimiza o se evita la formación potencial de grietas por contracción. Este procedimiento se inicia en los primeros días de hidratación y concluye al final con la conversión completa del MgO .

Calculado sobre una base sin pérdida por calcinación, el material de partida debería contener preferiblemente al menos el 5 % en peso de MgO y al menos el 8 % en peso de Al_2O_3 . En particular preferiblemente al menos el 7 % en peso de MgO , en particular al menos el 10 % en peso de MgO , y lo más preferiblemente al menos el 12 % en peso de MgO , en donde la fracción (principal) de MgO procede del constituyente dolomita, es decir, debería estar presente como carbonato. Está contenido al menos el 8 % en peso de Al_2O_3 , preferiblemente al menos el 15 % en peso de Al_2O_3 , en

particular al menos el 20 % en peso de Al_2O_3 . Además, debería estar contenido al menos el 15 % en peso de SiO_2 , preferiblemente al menos el 25 % en peso de SiO_2 y en particular al menos el 40 % en peso de SiO_2 . Sin pérdida por calcinación se refiere a muestras que fueron calcinadas a 1050 °C. La fracción calculada sobre la base sin pérdida por calcinación significa la fracción que resultaría si se usaran materiales calcinados a 1050 °C.

- 5 Por simplicidad, se mencionará el material de partida, en donde este término incluye materiales creados por mezcla, así como materiales que contienen naturalmente los constituyentes deseados en las cantidades requeridas. Se hace uso de una mezcla si un material de partida no contiene las cantidades deseadas de MgO , Al_2O_3 y SiO_2 . Como norma, son adecuados también los materiales de partida que contienen del 40 % al 80 % en peso, preferiblemente del 50 % al 70 % en peso y en particular del 55 % al 65 % en peso de constituyentes de silicato de aluminio, así como del 20 % al 60 % en peso, preferiblemente del 30 % al 50 % en peso y en particular del 35 % al 45 % en peso de constituyentes de dolomita.

- 10 La relación en peso de $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ a $\text{MgO}+\text{CaO}$ del material de partida está en el intervalo de 0,7 a 6, preferiblemente en el intervalo de 1,1 a 4, y en particular en el intervalo de 1,5 a 2,9. En otras palabras, al contrario que las mezclas de materiales de partida usadas para cemento romano, en que como norma se emplean materias primas con una relación en peso de $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ a $\text{CaO}(\text{+MgO})$ de < 0,5, debería haber preferiblemente más silicato de aluminio que dolomita en el material de partida para el método según la invención.

- 15 En el contexto de esta invención, constituyente de dolomita significa un material que contiene carbonato de magnesio y calcio ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Los materiales con un contenido de carbonato de calcio y magnesio de al menos el 20% en peso, en particular >50 % en peso y lo más preferiblemente >80 % en peso son adecuados. Por lo tanto, se da preferencia particular a los minerales de carbonato dolomita y piedra caliza dolomítica. Además, los constituyentes de dolomita pueden contener otros carbonatos como, por ejemplo, magnesita, barringtonita, nesquehonita, lansfordita, hidromagnesita, calcita, vaterita, ankerita, huntita y aragonita. Todos los materiales de origen natural o sintético que contienen carbonato de calcio y magnesio en cantidades adecuadas son adecuados como constituyentes de dolomita. Además de carbonato de calcio y magnesio, se da preferencia a carbonatos que contienen Mg y/o Ca que se convierten en el intervalo de temperatura de 600 °C a 1000 °C, preferiblemente de 700 °C a 950 °C.

- 20 Es favorable en particular si la descomposición o más bien la temperatura de conversión del constituyente de dolomita se ajusta a la del constituyente de silicato de aluminio. Por lo tanto, es favorable si la descomposición o más bien las temperaturas de conversión están aproximadamente en el mismo rango. Por ejemplo, la descomposición/conversión del constituyente de dolomita debería tener lugar a la misma temperatura o a una temperatura hasta 50 °C mayor o preferiblemente menor que la del constituyente de silicato de aluminio.

- 25 En el contexto de la invención, silicato de aluminio se refiere a minerales y materiales sintéticos que contienen Al_2O_3 y SiO_2 . Los minerales, los subproductos naturales y los residuos y también subproductos y residuos industriales que proporcionan SiO_2 y Al_2O_3 en cantidades suficientes y son al menos parcialmente hidratados y/o carbonatados son adecuados como constituyentes de silicato de aluminio. Calculado sobre una base sin pérdida por calcinación, los constituyentes de silicato de aluminio deberían contener más del 12 % en peso de Al_2O_3 , preferiblemente al menos el 20 % en peso de Al_2O_3 , en particular al menos el 30 % en peso de Al_2O_3 , así como del 25 % al 65 % en peso de SiO_2 , preferiblemente del 35 % al 55 % en peso de SiO_2 y en particular entre el 40 % y el 50 % en peso de SiO_2 . Sin pérdida por calcinación se refiere a muestras que fueron calcinadas a 1050 °C. El constituyente de silicato de aluminio contiene típicamente representantes de varios minerales como, entre otros, algunos del grupo que consiste en: arcillas, micas, anfíboles, serpentinas, carfolitas, estaurilitas, zeolitas, alófanos, topacios, feldespatos, hidróxidos que contienen Al y Fe y otras puzolanas naturales, lateritas y saprolitas. Se puede hacer uso también de constituyentes de silicato de aluminio con más del 40 % en peso de Al_2O_3 . Se da preferencia particular al uso de minerales de baja calidad, es decir, algunos que no son adecuados o solo son deficientemente adecuados para otros fines (por ejemplo, «arcilla calcinada» producida como MCS según la técnica anterior actual). Material de baja calidad se refiere a silicatos de aluminio como puzolanas y arcillas, que no pueden activarse en suficiente cantidad mediante un procedimiento de combustión para satisfacer, por ejemplo, los requerimientos de calidad como se define, digamos, para las cenizas volantes en 450-1. Material de baja calidad se entiende además que significa materiales que consisten en mezclas de minerales complejas en que tienen lugar fases con temperaturas de calcinación óptimas muy diferentes, por ejemplo. Estos materiales con frecuencia son una mezcla de fases, por ejemplo, de minerales de arcilla diferentes, micas, e incluyendo, pero no de manera exclusiva, otros silicatos de aluminio naturales e hidróxidos de aluminio con temperaturas óptimas en parte muy diferentes para la calcinación. Cuando es apropiado, puede hacerse uso también de materiales de partida sintéticos siempre que tengan composiciones y propiedades comparables. Además, se encontró sorprendentemente que incluso para materiales de calidad adecuada (materiales que constituyen puzolanas reactivas, bien de manera natural o como resultado de tratamiento térmico en el intervalo de temperatura de 600 °C a 900°C, y así satisfacer los criterios como se define, por ejemplo, en EN 450-1 para las cenizas volantes), la reactividad puede mejorarse por el método según la invención.

- 30 Se da preferencia particular a arcilla y materiales que contienen arcilla como constituyentes de silicato de aluminio. En el contexto de la invención, arcilla y materiales que contienen arcilla significa materiales que contienen predominantemente minerales de arcilla, es decir, silicatos estratificados con capas de tetraedros de SiO_4 y capas de octaedros de AlO_6 . Las capas de tetraedros y octaedros tienen típicamente otros elementos que son sustituidos parcialmente por Si y/o Al. Como norma, la arcilla y los materiales que contienen arcilla son materiales de partículas

finas a partículas ultrafinas con tamaños de partícula por debajo de 4 μm o por debajo de 2 μm o por debajo de 1 μm . Sin embargo, esto no es obligatorio en el contexto de la invención, los materiales química y mineralógicamente equivalentes con tamaños de partícula mayores también pueden usarse. Las arcillas pueden contener otros materiales y los materiales que contienen arcilla no contienen dichos materiales. En particular, las arcillas, los materiales que contienen arcilla y los materiales sintéticos de estructura similar que contienen fases muy diferentes y que son no reactivos o son insuficientemente reactivos por sí mismos se benefician de la invención.

Además de las mezclas de constituyentes de silicato de aluminio y constituyentes de dolomita como se describió anteriormente, los posibles materiales de partida incluyen margas (mezclas de arcilla y piedra caliza/dolomita). Siempre que lo último tenga un contenido suficiente de MgO ligado como carbonato, son adecuados como la única materia prima. Por otra parte, deberían usarse margas con alto contenido de CaO solo en cantidades pequeñas de manera que el contenido de CaO en el material de partida, calculado sobre una base sin pérdida por calcinación, sea tan bajo como sea posible. Son preferibles el 40 % en peso como máximo, en particular por debajo del 30 % en peso, y se prefiere especialmente por debajo del 20 % en peso.

Sin ánimo de apoyar ninguna teoría, se asume que, durante la calcinación en condiciones reductoras, la dolomita y los materiales compuestos de manera similar se descomponen a temperaturas menores que, por ejemplo, la de la piedra caliza y de ese modo pueden hacerse silicatos y aluminatos reactivos a partir de silicio, así como aluminio, sin que se formen fases cristalinas inertes o formándose menos fases cristalinas inertes (mulita, por ejemplo) como resultado.

La temperatura durante los intervalos de combustión de $> 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$; la mezcla se quema preferiblemente a una temperatura de $825\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, se prefiere especialmente una temperatura de $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $975\text{ }^{\circ}\text{C}$. Al contrario de la calcinación de las arcillas según la técnica anterior (en que mantener un intervalo estrecho de temperatura es obligatorio), pueden usarse intervalos de temperatura muy amplios, incluyendo temperaturas muy altas ($>900\text{ }^{\circ}\text{C}$). Incluso a estas altas temperaturas, el MCS aún presenta una reactividad muy alta y sorprendentemente la reactividad más alta en algunos casos.

Si es necesario, el material de partida puede molerse antes de la combustión y en el caso de mezclas de materiales de partida mezclados cuidadosamente, por ejemplo, molerse juntos. Sin embargo, también es posible usar material que se acaba de triturar. La finura del material de partida de $2000\text{ cm}^2/\text{g}$ a $10\ 000\text{ cm}^2/\text{g}$ (Blaine), preferiblemente de $3000\text{ cm}^2/\text{g}$ a $7000\text{ cm}^2/\text{g}$, se ha demostrado que es ventajosa. Los tamaños de partícula (granulometría láser) de $d_{90} < 200\ \mu\text{m}$, preferiblemente $d_{90} < 100\ \mu\text{m}$, y especialmente preferido $d_{90} < 60\ \mu\text{m}$ son adecuados. Cualquier experto en la técnica sabe que una finura mayor permite una calcinación más eficaz (por ejemplo, temperatura de combustión reducida y/o tiempo de permanencia reducido y una conversión de fases mayor). Sin embargo, la molienda de dichas mezclas complejas (materiales muy blandos (por ejemplo, arcilla) con materiales muy duros (por ejemplo, cuarzo) es muy difícil y con frecuencia también conduce a problemas en el uso como MCS debido, por ejemplo, a la demanda de agua considerablemente mayor. Una ventaja particular de la invención es la flexibilidad considerablemente mayor hacia temperaturas mayores. Incluso se convierte lo suficiente un material (muy) grueso, y la superficie específica, y de acuerdo con esto la demanda de agua, se reduce considerablemente por temperaturas de combustión altas (por ejemplo, $>900\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Todos los dispositivos habituales son adecuados para la combustión, ejemplos de lo cual incluyen, entre otros, hornos rotativos de combustión directa o indirecta, reactores de lecho fluidizado, hornos verticales y hornos de pisos, y calcinadores instantáneos.

Según la invención, debe establecerse una atmósfera reductora durante la combustión. Básicamente, todas las medidas para establecer una atmósfera reductora del horno son adecuadas. Los ejemplos de las maneras para conseguir una atmósfera reductora incluyen, entre otros, añadir carbono, monóxido de carbono, compuestos orgánicos, amoníaco, azufre, metano u otros gases del grupo hidrocarbonado. Las condiciones reductoras también pueden establecerse por ingeniería del procedimiento, es decir, eligiendo una cantidad apropiada de combustibles y/o minimizando la entrada de oxígeno. También es posible que el material de partida pueda contener ya constituyentes como sulfuros o compuestos orgánicos, por ejemplo, que creen una atmósfera reductora durante el procedimiento de combustión.

Los ejemplos de combustibles adecuados incluyen aceite, carbón, carbón bituminoso, lignito y hulla, gas natural y gas natural sintético, disolventes y, en particular, residuos de disolventes, lodos de depuradora secos o lodos de deshidratación, lodos de papel, polvo anódico, papel de filtro de aceite, lodo oleoso, residuos de aceite, piezas de automóviles trituradas, llantas, llantas trituradas o virutas de llantas, virutas textiles, bolitas de papel, suelos, suelos contaminados y mezclas de los mismos, combustibles secundarios de la industria de desechos (por ejemplo, desechos de plástico), combustibles secundarios de la industria agrícola (por ejemplo, cáscaras de arroz, aceite o cáscaras de palmiste, bagazo de caña de azúcar, cáscaras de coco, cáscaras de karité, alimento para ganado, grasa animal, cáscaras de mijo, cáscaras de maíz). Las mezclas de combustibles o varios de los combustibles mencionados se usan normalmente en la práctica real.

La conversión en los dispositivos como, entre otros, hornos rotatorios u hornos verticales y hornos de pisos requieren típicamente de 5 a 240 minutos, preferiblemente de 25 a 120 minutos y en particular de 40 a 75 minutos y debería

ajustarse según el dispositivo, la temperatura de combustión y las características deseadas del producto. A temperaturas mayores, los tiempos más cortos también pueden ser ventajosos si, por ejemplo, predominan las fases que se destruirán a temperaturas menores (por ejemplo, caolinita).

5 La conversión en dispositivos como, entre otros, reactores de lecho fluidizado o calcinadores instantáneos requieren típicamente de 5 a 300 segundos, preferiblemente de 10 a 150 segundos y en particular de 20 a 100 segundos y debería ajustarse según el dispositivo, la temperatura de combustión y las características deseadas del producto.

10 Es posible disminuir la temperatura requerida además añadiendo uno o más mineralizadores, incluidos, entre otros, bórax, residuo de vidrio, sales de hierro (por ejemplo, sulfatos, hidróxidos, carbonatos, fluoruros, nitratos o mezclas de los mismos), sales alcalinas (por ejemplo, sulfatos, hidróxidos, (bi)carbonatos, fluoruros o mezclas de los mismos) y/o sales de elementos alcalinotérreos (por ejemplo, sulfatos, hidróxidos, (bi)carbonatos, fluoruros o mezclas de los mismos). La temperatura para uso se encuentra entonces en el intervalo de 625 °C a 950 °C, preferiblemente de 675 °C a 900 °C, en particular de 800 °C a 875 °C. Pueden estar presentes ya en algunos casos compuestos como, por ejemplo, sulfato de calcio (por ejemplo, como anhidrita o yeso) y/o sales alcalinas en el material de partida.

15 Los mineralizadores se seleccionan de manera que se promueva la formación de fases reactivas. Estas incluyen fases de clínker como $N_yC_{4-y}A_{3-x}F_xS$, CA, $C_{12}A_7$, C_3A , C_2S ; sulfatos alcalinos (calcio) reactivos como $K_2Ca_2(SO_4)_3$, K_2SO_4 , $Na_2Ca(SO_4)_2$, Na_2SO_4 , $K_3Na(SO_4)_2$ y sulfato de calcio; así como minerales que contienen magnesio inertes en que se une un óxido de magnesio (liberado durante la descomposición de la dolomita) como silicatos de magnesio (aluminio, hierro) (por ejemplo, forsterita, enstatita, espinela, etc.).

20 Según la invención, un efecto importante de la combustión, en particular a temperaturas por encima de 700 °C, preferiblemente por encima de 800 °C, es una reducción sustancial de la superficie específica del constituyente de silicato de aluminio. Por combustión, la superficie específica (BET medida en m^2/g) del constituyente de silicato de aluminio disminuye por al menos el 15 %, preferiblemente por al menos el 20 % y se consigue con frecuencia en particular por al menos el 30 %, el 40 % o el 50 % de reducción, en algunos casos incluso más. Reduciendo la superficie específica, la adsorción y la absorción de agua y mezclas, respectivamente, disminuyen. Como resultado la demanda de agua, es decir, el volumen de agua necesario para conseguir la fluidez deseada, y las cantidades de mezclas requeridas disminuyen.

Después de la combustión, el material cementante suplementario obtenido se enfría típicamente. Puede enfriarse rápidamente para evitar una transformación de fases o cristalización, por ejemplo. Normalmente, no es obligatorio un enfriamiento rápido.

30 El hecho de que el material según la invención presente una coloración esencialmente gris, es decir, una coloración ni intensamente roja ni intensamente azul, es una ventaja principal. Los valores de color determinados experimentalmente según CIE Lab System son normalmente L de 30 a 80, a de 0 a 10 y b de 0 a 30. Es de particular importancia el valor a, que debería ser preferiblemente de 0 a, a lo sumo, 5 y, en particular, alrededor de 0.

35 Para su uso, el material cementante suplementario se muele generalmente a una finura de 2000 cm^2/g a 10 000 cm^2/g (según Blaine), preferiblemente de 3500 cm^2/g a 8000 cm^2/g y se prefiere especialmente de 3500 cm^2/g a 8000 cm^2/g . La molienda puede llevarse a cabo por separado o junto con los otros constituyentes del cemento y el aglutinante. Una molienda combinada se ha demostrado que es especialmente adecuada.

La superficie específica del material cementante suplementario molido es típicamente a una $d_{90} < 150 \mu m$, preferiblemente a una $d_{90} < 90 \mu m$ y especialmente se prefiere a una $d_{90} < 60 \mu m$.

40 El aglutinante final se presenta con una finura de cemento típica, dependiendo de la producción.

45 Se da preferencia al uso de agentes auxiliares de molienda en la molienda de la mezcla de polvo bruto y/o del material cementante suplementario. Los agentes auxiliares de molienda son preferiblemente, pero no exclusivamente, elegidos del grupo que consiste en glicoles y alcanolaminas, en particular, pero no exclusivamente, dietanolisopropanol-amina (DEIPA), triisopropanolamina (TIPA) y/o trietanolamina (TEA) y también del grupo que consiste en alquildialcanolaminas como metildiisopropanolamina, así como mezclas de los mismos.

El material cementante suplementario según la invención puede usarse (como cenizas volantes y escoria granulada de alto horno, por ejemplo) como MCS.

50 Con este fin, se combina con cemento para formar un aglutinante. El material cementante suplementario y el cemento pueden molerse por separado o juntos, con o sin sulfato. El aglutinante puede contener además mezclas y/o aditivos, que se conocen de por sí y se usan en las cantidades habituales.

55 El cemento Portland y el cemento de sulfoaluminato de calcio son especialmente adecuados como cemento. Puede hacerse uso también de cemento de aluminato de calcio. El uso de los denominados cementos geopoliméricos tiene poco sentido económicamente. Como norma, el cemento Portland, también denominado CPO, comprende del 50 % al 70 % en peso de C_3S , del 10 % al 40 % en peso de C_2S , del 0 % al 15 % en peso de C_3A , del 0 % al 20 % en peso de C_4AF , del 2 % al 10 % en peso de $C_2S \cdot xH_2O$, del 0 % al 3 % en peso de C y del 0 % al 5 % en peso de Cc ($CaCO_3$).

ES 2 819 680 T3

- Como norma, la composición química es del 55 % al 75 % en peso de CaO, del 15 % al 25 % en peso de SiO₂, del 2 % al 6 % en peso de Al₂O₃, del 0 % al 6 % en peso de Fe₂O₃ y del 1.5 % al 4,5 % en peso de SO₃. Como norma, el cemento de sulfoaluminato de calcio, también denominado CSA o C\$A, contiene del 10 % al 75 % en peso de C₄A₃\$, del 5 % al 30 % en peso de C\$, del 0 % al 30 % en peso de C₄AF, del 0 % al 30 % en peso de aluminato de calcio y del 2 % al 70 % en peso de C₂S y/o C₅S₂\$. Dependiendo de la mezcla de materia prima y las condiciones de producción, pueden obtenerse variantes como cemento de belita-sulfoaluminato de calcio (BCSA o BCSAF) con un contenido mayor de belita de al menos el 10 % o el 20 % en peso y cemento de ternesita (belita)-sulfoaluminato de calcio (T(B)CSA o T(B)CSAF) con un contenido del 5 % hasta más del 50 % en peso de C₅S₂\$ de una manera fijada como objetivo.
- 5 Usar del 1 % al 90 % en peso, preferiblemente del 10 % al 70 % en peso y en particular del 20 % al 50 % en peso de cemento y del 10 % al 99 % en peso, preferiblemente del 30 % al 90 % en peso y en particular del 50 % al 80 % en peso de MCS según la invención en el aglutinante se ha demostrado que es eficaz. Además, el aglutinante contiene preferiblemente hasta el 10 % en peso, se prefiere especialmente del 1 % al 7 % en peso y en particular del 2 % al 5 % en peso de portador de sulfato. El portador de sulfato puede en algunos casos también estar presente ya, total o parcialmente, en el MCS producido según la invención.
- 10 El portador de sulfato es preferiblemente en su mayoría o exclusivamente sulfato de calcio o una mezcla de sulfatos de calcio.
- También pueden añadirse mezclas al aglutinante, preferiblemente durante el tratamiento, en las cantidades conocidas de por sí o en cantidades necesarias para compensar la adsorción o absorción restante.
- 20 Por ejemplo, pueden estar contenidos uno o más aceleradores del fraguado y/o del endurecimiento, elegidos preferiblemente entre sales de aluminio e hidróxidos de aluminio, (sulfo)aluminatos de calcio, sales de litio e hidróxidos de litio, otras sales alcalinas e hidróxidos alcalinos, silicatos alcalinos y mezclas de los mismos, en particular elegidos entre Al₂(SO₄)₃, AlOOH, Al(OH)₃, Al(NO₃)₃, CaAl₂O₄, Ca₁₂Al₁₄O₃₃, Ca₃Al₂O₆, Ca₄Al₆O₁₂(SO₄), LiOH, Li₂CO₃, LiCl, NaOH, Na₂CO₃, K₂Ca₂(SO₄)₃, K₃Na(SO₄)₂, Na₂Ca(SO₄)₃, K₃Na(SO₄)₂, K₂Ca(SO₄)₂ · H₂O, Li₂SO₄, Na₂SO₄, K₂SO₄, KOH y residuos de vidrio. Los aceleradores del fraguado y/o del endurecimiento a base de sulfato alcalino también pueden estar ya presentes (parcialmente), en algunos casos, en el MCS producido según la invención.
- 25 Se prefiere además si están contenidos plastificantes del hormigón y/o agentes reductores del agua y/o retardantes. Los ejemplos de los adecuados incluyen aquellos a base de sulfonatos de lignina; naftaleno sulfonatado, melamina o condensados de fenol-formaldehído; o aquellos a base de mezclas de ácido acrílico y acrilamida o éteres de policarboxilato o aquellos a base de policondensados fosfatados; a base de ácidos alquilcarboxílicos fosfatados y sales de los mismos; a base de ácidos (hidroxi)carboxílicos y carboxilatos, en particular ácido cítrico, citratos, ácido tartárico, tartratos; bórax, ácido bórico y boratos, oxalatos; ácido sulfanílico; ácidos aminocarboxílicos; ácido salicílico y ácido acetilsalicílico; dialdehídos y mezclas de los mismos.
- 30 El aglutinante puede contener además aditivos, por ejemplo, harina de roca, en particular piedra caliza y/o dolomita, (nano) CaCO₃ precipitado, magnesita, pigmentos, fibras, etc. Además, pueden estar contenidos MCS conocidos de por sí, en particular escoria granulada de alto horno, cenizas volantes, SiO₂ en forma de humo de sílice, microsílíce, sílice pirogénica, etc. La cantidad total de estos aditivos es preferiblemente del 40 % en peso máx., preferiblemente del 5 % al 30 % en peso y en particular preferiblemente del 10 % al 20 % en peso.
- 35 Naturalmente, la suma de todos los constituyentes en una mezcla, por ejemplo, en un aglutinante o en un material de partida es siempre del 100 % en peso.
- 40 Si posee propiedades hidráulicas latentes, el material cementante suplementario también puede combinarse con un activador para formar un cemento. De manera similar a la escoria granulada de alto horno, el material cementante suplementario puede endurecerse hidráulicamente como cemento cuando se activan sus propiedades hidráulicas latentes.
- 45 Al contrario que los aglutinantes conocidos como cemento romano, el material cementante suplementario según la invención tiene como objeto fases endurecedoras que contengan aluminio y/o silicio. De acuerdo con esto, es lógico usar constituyentes que liberen aluminio y/o silicio como activadores, ejemplos de lo cual incluyen, entre otros, Al₂(SO₄)₃, Al(OH)₃ y aluminatos de calcio como CA, C₃A y C₁₂A₇ y además nano- o microsílíce, residuos de vidrio y mezclas de los mismos.
- 50 El activador o los activadores se usan en cantidades del 0,1 % en peso al 5 % en peso, preferiblemente del 0,5 % al 3 % en peso y se prefiere especialmente del 1 % al 2 % en peso, basado en la cantidad del material cementante suplementario.
- Con dicho aglutinante hecho de material cementante suplementario y activadores, también pueden usarse mezclas y aditivos de manera conocida de por sí, como se describió anteriormente.

Con los aglutinantes según la invención que contienen cemento y el material cementante suplementario según la invención, se requiere que sea además posible añadir un activador del tipo y en la cantidad descritos anteriormente para conseguir una reacción acelerada.

5 Materiales de construcción como hormigón, mortero, pavimento, composiciones químicas para la construcción (por ejemplo, cemento cola, ...) pueden obtenerse de aglutinantes. Una ventaja de la invención se encuentra en el hecho de que el material cementante suplementario producido según la invención es muy reactivo; los materiales de construcción producidos de ahí tienen propiedades comparables con las de materiales de construcción producidos de cemento Portland.

10 La invención también se refiere a todas las combinaciones de realizaciones preferidas, siempre que no sean mutuamente exclusivas. Cuando «aproximadamente» o «ca.» se usan con relación a una cifra numérica, esto significa que los valores que sean al menos el 10 % mayores o menores o los valores que sean el 5 % mayores o menores y en cualquier caso los valores que sean el 1 % mayores o menores están incluidos. A menos que se indique de otro modo o que el contexto lo indique de otro modo, los porcentajes se basan en el peso, en caso de duda del peso total, de la mezcla.

15 La invención se explicará usando los siguientes ejemplos, pero sin limitarse a las realizaciones descritas específicamente.

20 En los ejemplos, se usó una arcilla como constituyente de silicato de aluminio y se quemó sola o con adición de dolomita a diferentes temperaturas. Los productos se usaron como MCS para determinar la reactividad. Con este fin, se produjeron aglutinantes que contenían el 56,5 % en peso de clínkeres de cemento Portland (CPO), el 3,5 % en peso de anhidrita y el 40 % en peso de un material cementante suplementario o el 40 % en peso de piedra caliza como comparación y la resistencia a la compresión se determinó tras 7 días y 28 días según EN 196. Desviándose del patrón, se mezcló el aglutinante con una arena fina en una relación 2 : 3 y una relación agua-cemento de 0,55. Se midió la resistencia a la compresión en cubos con una longitud del borde de 20 mm y una tasa de alimentación de 400 N/s. Todos los materiales cementantes suplementarios y la piedra caliza se molieron con la misma energía de molienda para hacer que los resultados fueran comparables. La procesabilidad (propiedades de flujo y demanda de agua) fue comparable para todos los materiales cementantes suplementarios.

25 Los materiales de partida presentaban las composiciones de óxido (LOI 1050 =pérdida por calcinación a 1050 °C) proporcionadas en la tabla 1, todas las cantidades en porcentaje en peso.

Tabla 1

| | Anhidrita | Clínker | Piedra caliza | Dolomita | Arcilla 1 | Arcilla 2 |
|--------------------------------|-----------|---------|---------------|----------|-----------|-----------|
| LOI 1050 | 3,68 | 0,29 | 42,57 | 46,73 | 12,94 | 15,16 |
| SiO ₂ | 2,04 | 20,86 | 1,75 | 0,18 | 47,73 | 31,34 |
| Al ₂ O ₃ | 0,60 | 4,88 | 0,46 | 0,07 | 28,86 | 9,73 |
| TiO ₂ | 0,03 | 0,37 | 0,02 | 0,00 | 1,04 | 0,42 |
| MnO | 0,00 | 0,05 | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,02 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,23 | 3,67 | 0,20 | 0,03 | 8,15 | 3,77 |
| CaO | 38,32 | 63,52 | 53,93 | 32,71 | 0,03 | 20,34 |
| MgO | 1,45 | 2,57 | 0,55 | 18,99 | 0,26 | 4,06 |
| K ₂ O | 0,16 | 1,09 | 0,07 | 0,01 | 0,49 | 3,92 |
| Na ₂ O | 0,00 | 0,55 | 0,00 | 0,00 | 0,02 | 0,03 |
| SO ₃ | 52,24 | 1,22 | 0,03 | 0,00 | 0,00 | 11,01 |
| P ₂ O ₅ | 0,02 | 0,26 | 0,04 | 0,01 | 0,08 | 0,06 |
| Suma | 98,76 | 99,34 | 99,65 | 98,74 | 99,60 | 99,86 |

La arcilla 1 tenía una superficie específica N₂-BET de 42,11 m²/g. Las composiciones de las fases de la arcilla usadas se determinaron usando difracción de rayos X (XRD, en inglés) y después se verificaron usando análisis por termogravimetría (TGA, en inglés).

5 De acuerdo con esto, la arcilla 1 contenía caolinita y cuarzo como fases principales, goethita y montmorillonita como fases minoritarias, así como trazas de illita y ópalo. Se estimó la clasificación (fases principal y minoritaria, trazas) y no es una determinación cuantitativa. Una mayoría de la muestra estuvo en forma de fracción amorfa por rayos X. Una cuantificación/determinación precisa de la composición de las fases de tales sistemas complejos es extremadamente difícil.

10 **Ejemplo 1**

La mezcla de arcilla 1-dolomita se quemó en condiciones reductoras y para comparación en condiciones oxidantes. Se ensayaron tres temperaturas de combustión y dos materiales, es decir, una mezcla del 66 % de dolomita - 34 % de arcilla, así como la arcilla sola para comparación. Las dos muestras se quemaron directamente cada una durante una hora a 700 °C, 800 °C o 900 °C. Se estableció la atmósfera reductora usando carbón molido. Para este fin, se transfirió polvo de carbón a un crisol grande (250 ml) y después se puso la muestra en un crisol pequeño (30 ml) en el mayor. El contenedor se cerró después con una tapa.

15 Las muestras quemadas se sometieron a caracterización subjetiva del color. Los resultados se proporcionan en la tabla 3. Los valores correspondientes del espacio de color L*a*b* y según CMYK se dan entre paréntesis () y entre corchetes [], respectivamente. Esta clasificación se realizó de manera subjetiva.

20

Tabla 3:

| | Temperatura de combustión [°C] | | |
|-----------------------|---|---|--|
| Material, condiciones | 700 | 800 | 900 |
| Arcilla, oxidante | | Rojo (50 36,6 45) [7 84 92 1] | |
| Arcilla, reductora | | Gris, ligeramente parduzco (70 0 0) a (80 0 20) [26 20 22 2] a [15 15 40 1] | Gris (30 0 0) [53 43 44 29] |
| Mixture, oxidante | Rojo (50 38,3 32,1) [18 72 76 7] | | Rojo (50 46 38.6) [13 78 84 3] |
| Mixture, reductora | Gris, ligeramente parduzco (60 0 0) a (60 10 17.3) [36 28 31 8] a [25 39 50 15] | Gris claro (7000) [26 20 22 2] | Gris claro, ligeramente amarillento (80 0 0) a (80 0 30) [14 10 13 0] a [14 15 50 1] |

25 Es evidente que el método según la invención es adecuado para mejorar de manera sistemática la coloración del producto que se produce. Es evidente, además, que, comparado con arcilla pura, puede conseguirse un espectro más amplio de colores con combustión en condiciones reductoras. Es posible producir materiales que sean considerablemente de color más claro. A todas las temperaturas ensayadas, fue posible evitar una coloración parda y/o roja. Comparado con arcilla pura, además de la temperatura de combustión, la coloración puede variarse sistemáticamente por la selección de la composición de la mezcla, en donde la reactividad del MCS en la mezcla de aglutinante final aún se mantiene. Además, surge la ventaja que, comparado con arcilla quemada pura, la combustión combinada de arcilla y dolomita conduce a una reactividad mayor del MCS que se produce. Este efecto positivo sorprendente se pone de manifiesto precisamente a temperaturas por encima de 900 °C.

30

Ejemplo 2

Análogamente al ejemplo 1, se quemaron las mezclas siguientes y se examinaron:

mezcla 1: 50 % de dolomita y 50 % de arcilla 1 - (SiO₂+Al₂O₃)/(CaO+MgO) aproximadamente 1,5

mezcla 2: 50 % de piedra caliza y 50 % de arcilla 1 - (SiO₂+Al₂O₃)/(CaO+MgO) aproximadamente 1,4

35

mezcla 3: 73 % de dolomita y 27 % de arcilla 1 - (SiO₂+Al₂O₃)/(CaO+MgO) aproximadamente 4,0

ES 2 819 680 T3

mezcla 4: 74 % de piedra caliza y 26 % de arcilla 1 - $(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{CaO}+\text{MgO})$ aproximadamente 4,0

mezcla 5: arcilla 2 - $(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{CaO}+\text{MgO})$ aproximadamente 1,7

El color que se determinó para cada mezcla se resume en la tabla 4.

Tabla 4

| | temperatura de combustión | |
|-----------------------------------|---|--|
| | 825 °C | 950 °C |
| mezcla 1, reductora | pardo, ligeramente amarillento (80 13,7 37,6) [0 27 54 0] | pardo, ligeramente amarillento (70 0 20) [26 24 48 6] |
| mezcla 2, reductora (comparación) | pardo, ligeramente rojizo (60 20 34,6) [22 45 61 11] | pardo, rojizo *(60 0 50)*[31 31 93 14] |
| mezcla 3, reductora | pardo, ligeramente rojizo (60 5 8,7) [32 35 42 15] | pardo, ligeramente amarillento (60 0 20) [34 31 69 14] |
| mezcla 4, reductora (comparación) | rojizo (50 23 19,3) [25 60 59 18] | pardo, ligeramente amarillo (60 0 20) [35 31 57 14] |
| mezcla 5, reductora | pardo, ligeramente rojizo (60 17,1 47) [19 46 85 8] | pardo a gris (70 0 50) [43 38 66 25] |
| mezcla 5, oxidante (comparación) | pardo, rojizo (60 30 52) [11 57 91 2] | pardo, ligeramente rojizo (70 20 34,6) [7 41 60 1] |

5

Los resultados revelan que todas las muestras con dolomita presentan un color ligeramente más brillante comparado con el de las muestras a base de calcita. Esto indica que la liberación de MgO reactivo debido a la descomposición en dos etapas de dolomita (es decir, primero descomposición de 600 °C a 800 °C de dolomita y formación de calcita secundaria) permite la unión/el consumo de hierro por su incorporación a nuevas fases que soportan magnesio (+/-) calcio.

10

Además, a temperaturas elevadas de 950°C e incluso en las condiciones no optimizadas (prueba de horno de laboratorio, se simularon condiciones reductoras por adición de carbón que no es lo óptimo que se puede conseguir) se evitó completamente el color rojizo. Basándose en la literatura y en los propios experimentos, la calcinación de arcillas solas o de mezclas con piedra caliza redujo enormemente el índice de actividad del material de silicato de aluminio. Por el contrario, las mezclas con dolomita fueron menos sensibles a altas temperaturas (o incluso llegaron a ser mejores, dependiendo del silicato de aluminio usado), es decir, manteniendo un índice de actividad casi constante. Con este ejemplo se muestra que también se consigue para una relación mayor y una relación menor $(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{CaO}+\text{MgO})$ de 4,0 y 1,5 cuando se compara con la de 2,8 en el ejemplo 1 una mejora significativa de la coloración para mezclas con dolomita en vez de piedra caliza. Especialmente para temperaturas de combustión altas que se desean para reducir la superficie específica del constituyente de silicato de aluminio la coloración se mejora como se muestra por la mezcla 5.

15

20

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un material cementante suplementario hidráulico latente y/o puzolánico, que incluye el ajuste específico de su color, que comprende las etapas:
- 5 - proporción de un material de partida que contenga un constituyente de silicato de aluminio y un constituyente de dolomita y que tenga una relación $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{CaO} + \text{MgO})$ de 0,7 a 6,
- conversión del material de partida en el material cementante suplementario por combustión del material de partida en condiciones reductoras en el intervalo de temperatura de $>700\text{ }^\circ\text{C}$ a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ si no están contenidos mineralizadores y en el intervalo de temperatura de $625\text{ }^\circ\text{C}$ a $950\text{ }^\circ\text{C}$ si están contenidos mineralizadores.
- 10 2. El método según la reivindicación 1, caracterizado por que el material de partida se obtiene por mezcla y molienda de combinación de constituyentes de dolomita y constituyentes de silicato de aluminio.
3. El método según la reivindicación 2, caracterizado por que antes de la molienda o durante la molienda, se añaden uno o varios agentes auxiliares de molienda, que se eligen preferiblemente del grupo que consiste en glicoles, alcanolaminas, alquildialcanolaminas y mezclas de los mismos.
- 15 4. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que se usa como material de partida una mezcla que contiene del 40 % al 80 % en peso de constituyente de silicato de aluminio, preferiblemente del 50 % al 70 % en peso de constituyente de silicato de aluminio y en particular del 55 % al 65 % en peso de constituyente de silicato de aluminio y del 20 % al 60 % en peso de constituyente de dolomita, preferiblemente del 30 % al 50 % en peso de constituyente de dolomita y en particular del 35 % al 45 % en peso de constituyente de dolomita.
- 20 5. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el material de partida, calculado sobre una base sin pérdida por calcinación, contiene al menos el 5 % en peso de MgO, preferiblemente al menos el 7 % en peso de MgO, en particular se prefiere al menos el 10 % en peso y en particular al menos el 12 % en peso de MgO, existiendo como carbonato y/o el 8 % en peso de Al_2O_3 , preferiblemente al menos el 15 % en peso de Al_2O_3 , en particular al menos el 20 % en peso de Al_2O_3 y/o el 15 % en peso de SiO_2 , preferiblemente al menos el 25 % en peso de SiO_2 , en particular al menos el 40 % en peso de SiO_2 .
- 25 6. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el material de partida se quema durante un periodo de 5 a 240 minutos, preferiblemente durante un periodo de 25 a 120 minutos y en particular durante un periodo de 40 a 75 minutos, en condiciones reductoras, preferiblemente en un horno rotativo de combustión directa o indirecta, horno vertical u horno de pisos.
- 30 7. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el material de partida se quema en un reactor de lecho fluidizado o en un calcinador instantáneo durante un periodo de 5 a 300 segundos, preferiblemente durante un periodo de 10 a 150 segundos y en particular durante un periodo de 20 a 100 segundos, en condiciones reductoras.
- 35 8. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la atmósfera reductora se establece por adición de carbón, monóxido de carbono, compuestos orgánicos, amoníaco, azufre, metano u otros gases del grupo hidrocarbonado y/o por ingeniería del procedimiento, es decir, eligiendo las cantidades apropiadas de combustible y/o minimizando la entrada de oxígeno.
9. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el material cementante suplementario se muele a una finura de $2000\text{ cm}^2/\text{g}$ a $10\ 000\text{ cm}^2/\text{g}$ (Blaine), preferiblemente de $3500\text{ cm}^2/\text{g}$ a $8000\text{ cm}^2/\text{g}$ y se prefiere en particular de $4000\text{ cm}^2/\text{g}$ a $7000\text{ cm}^2/\text{g}$.
- 40 10. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el material de partida no contiene mineralizadores y se quema a una temperatura de $825\text{ }^\circ\text{C}$ a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, preferiblemente a una temperatura de $850\text{ }^\circ\text{C}$ a $975\text{ }^\circ\text{C}$.
- 45 11. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que el material de partida contiene uno o varios mineralizadores y se quema a una temperatura de $625\text{ }^\circ\text{C}$ a $950\text{ }^\circ\text{C}$, preferiblemente a una temperatura de $675\text{ }^\circ\text{C}$ a $900\text{ }^\circ\text{C}$, en particular a una temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$ a $875\text{ }^\circ\text{C}$.
12. El método según la reivindicación 11, caracterizado por que el mineralizador o los mineralizadores se eligen del grupo que consiste en: bórax, residuo de vidrio, sales de hierro (por ejemplo, sulfatos, hidróxidos, carbonatos, fluoruros, nitratos o mezclas de los mismos), sales alcalinas (por ejemplo, sulfatos, hidróxidos, (bi)carbonatos, fluoruros o mezclas de los mismos) y/o sales de elementos alcalinotérreos (por ejemplo, sulfatos, hidróxidos, (bi)carbonatos, fluoruros o mezclas de los mismos).
- 50 13. Un aglutinante que comprende:
- un material cementante suplementario molido, que puede obtenerse según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 y

ES 2 819 680 T3

- al menos un cemento, que se selecciona entre cemento Portland, cemento de sulfoaluminato de calcio y cemento de aluminato de calcio y/o

- al menos un activador, que libera aluminio y/o silicio en forma de iones.

- 5 14. El aglutinante según la reivindicación 13, caracterizado por que contiene del 1 % al 90 % en peso, preferiblemente del 10 % al 70 % en peso y en particular del 20 % al 50 % en peso de cemento o activador y del 10 % al 99 % en peso, preferiblemente del 30 % al 90 % en peso y en particular del 50 % al 80 % en peso de material cementante suplementario.
- 10 15. El aglutinante según la reivindicación 13 o 14, caracterizado por que contiene un portador de sulfato adicional, en donde el aglutinante contiene preferiblemente del 0,1 % al 10 % en peso, preferiblemente del 1 % al 7 % en peso y en particular del 2 % al 5 % en peso de sulfato de calcio o una mezcla de sulfatos de calcio.
16. El aglutinante según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizado por que contiene al menos un cemento y que están contenidos uno o varios activadores, preferiblemente en una cantidad del 0,1 % al 5 % en peso, en particular del 0,5 % al 3 % en peso y en particular se prefiere del 1 % al 2 % en peso, basado en la cantidad del material cementante suplementario.
- 15 17. El aglutinante según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, caracterizado por que además están contenidos escoria granulada de alto horno, cenizas volantes, SiO_2 en forma de humo de sílice, microsilíce y/o sílice pirogénica, preferiblemente en una cantidad de a lo sumo el 40 % en peso, especialmente se prefiere del 5 % al 30 % en peso y en particular del 10 % al 20 % en peso.
- 20 18. El aglutinante según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17, caracterizado por que el activador se elige preferiblemente del grupo que consiste en: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ y aluminatos de calcio como CA, C_3A y C_{12}A_7 y que además están contenidos nano- o microsilíce, residuos de vidrio o mezclas de los mismos.