

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 819 901**

51 Int. Cl.:

C04B 28/04 (2006.01)

C04B 7/24 (2006.01)

C04B 14/36 (2006.01)

C04B 18/04 (2006.01)

C04B 7/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.03.2016 PCT/EP2016/055985**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.12.2016 WO16198176**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2016 E 16713779 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2020 EP 3307693**

54 Título: **Método para producir materiales cementosos suplementarios que comprenden sedimentos dragados**

30 Prioridad:

11.06.2015 EP 15171642

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

19.04.2021

73 Titular/es:

**FLEMISH GOVERNMENT, DEPARTMENT OF
PUBLIC WORKS, MARITIME ACCESS (100.0%)
Thonetlaan 102 Bus 2
2050 Antwerp, BE**

72 Inventor/es:

**DOCKX, JORIS;
VANDEKEYBUS, JOS;
SNELLINGS, RUBEN;
HORCKMANS, LIESBETH;
CIZER, ÖZLEM;
VANDEWALLE, LUCIE y
VAN BALEN, KOEN**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 819 901 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

Método para producir materiales cementosos suplementarios que comprenden sedimentos dragados

Campo de la invención

5 En el presente documento se da a conocer un material cementoso suplementario que va a usarse en combinación con un activador tal como cemento Portland para producir aglutinantes hidráulicos. El material cementoso suplementario se basa en un producto de torta de filtración tratado fisicoquímicamente extraído de sedimentos dragados y puede reemplazar parcialmente el clínker de cemento Portland en aplicaciones de hormigón convencionales.

Antecedentes

10 En la actualidad, el hormigón es el segundo material más usado por la humanidad detrás del agua. El éxito abrumador del hormigón como material de construcción está relacionado con la disponibilidad generalizada de sus componentes de materia prima, su coste relativamente bajo y su facilidad de aplicación, siendo fluido y trabajable cuando está recién preparado y transformándose en un material similar a una roca endurecida y competente una vez curado.

15 El hormigón es una mezcla compuesta de agregados finos y gruesos unidos por un aglutinante cementoso. En la inmensa mayoría de los casos (> 98%) el aglutinante cementoso se basa en clínker de cemento Portland triturado con sulfato de calcio. Se estima que hasta la fecha se producen alrededor de 4 Gt/a de clínker Portland. La piedra caliza y la arcilla son las materias primas convencionales del clínker que se cuecen a 1450°C para formar el clínker. El procedimiento de cocción y la descomposición de la piedra caliza en CaO y CO₂ equivalen a una emisión de CO₂ combinada típica de 0,8 t de CO₂/t de clínker. Teniendo en cuenta la escala de producción, se estima que el 5-8% de las emisiones de CO₂ producidas por el hombre están relacionadas con la fabricación de cemento.

20 Un enfoque común para reducir el impacto ambiental de la producción de cemento es el reemplazo parcial del clínker Portland por materiales cementosos suplementarios (SCM) en los denominados cementos combinados. Los SCM suelen ser subproductos de bajo coste de otras industrias, tales como escorias de alto horno de la producción de acero o cenizas volantes de la producción de electricidad por combustión de carbón. Junto con la disminución de emisiones de CO₂ industriales y consumo de energía por la producción de clínker, este enfoque permite la valorización de grandes volúmenes de subproductos y evita el vertido de residuos. Basándose en los niveles de reemplazo de clínker promediados a nivel mundial, se estima que actualmente se usan aproximadamente 520 Mt/a de materiales como SCM en productos de cemento y hormigón. Dado que la mayoría de los SCM convencionales de alta calidad, tales como escorias de alto horno, se consumen prácticamente en su totalidad, las reducciones incrementales adicionales del impacto ambiental de la producción de cemento deberán provenir de nuevos materiales alternativos. El objeto actual de la invención se refiere a un método para producir uno de estos.

25 Dado que el suministro de SCM convencionales de alta calidad es limitado y se usa en su totalidad, un enfoque para aumentar aún más los niveles de reemplazo del clínker es producir SCM alternativos, tales como arcillas activadas térmicamente. Una propiedad comúnmente compartida de los cementos combinados de SCM es su desarrollo de resistencia mecánica más lento en comparación con los cementos Portland. Esto y la liberación de calor más baja relacionada son beneficiosos para algunas aplicaciones tales como el hormigón en masa. Sin embargo, para el productor de cemento que pretende cumplir con los requisitos de resistencia mecánica preestablecidos, el desarrollo lento de la resistencia mecánica es un factor que limita el nivel máximo de reemplazo del clínker. En este sentido, los parámetros de calidad clave para SCM son la reactividad y la contribución al desarrollo de la resistencia mecánica. Una forma de mejorar la reactividad de posibles SCM de interés es la activación térmica. La técnica anterior demuestra que los tratamientos térmicos se dirigen principalmente a las arcillas naturales. La activación térmica de arcillas a temperaturas entre 550 y 800°C puede dar como resultado SCM reactivos que muestran un desarrollo temprano aceptable de resistencia mecánica a niveles de reemplazo relativamente altos del 20-40% en peso del aglutinante (por ejemplo, el documento US5788762). Sin embargo, se encontró que el rendimiento de los SCM de arcilla calcinada era desigual y dependía de la composición (de la fase). La calcinación, y más específicamente la deshidroxilación, de los minerales arcillosos produce un material amorfo que puede ser muy reactivo como material cementoso suplementario. Se sabe que el metacaolín, producido por la calcinación de caolines, es el preferido y el más reactivo entre los minerales de arcilla activados (He, C., Makovicky, E. y Osbaeck, B., 'Thermal stability and pozzolanic activity of calcined kaolin', Appl. Clay Sc. 9 (1994) 165-187.). Los SCM reactivos también pueden producirse calcinando caolinita que contiene residuos del procesamiento de arena oleosa (al menos el 40% en peso de caolinita) tal como se describe en el documento GB2316333A. Otros minerales de arcilla pueden tener reactividad variable. Los minerales de arcilla de esmectita muestran una considerable actividad puzolánica cuando se calcinan adecuadamente. Por el contrario, se demostró que otros minerales arcillosos comunes tales como la illita y la clorita tienen poca reactividad hacia el cemento hidratado cuando se calcinan (Fernandez, R., Martirena, F. y Scrivener, K., 'The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: a comparison between kaolinite, illite and montmorillonite', Cement Concrete Res. 41 (2011) 113-122.; Snellings, R., Mertens, G. y Elsen, J., 'Supplementary cementitious materials', Rev. Mineral. Geochem. 74 (2012) 211-278.; Trumer, A., Ludwig, H.-M., 'Investigations into the application of calcined clays as composite material in cement' Zement-Kalk-Gips International

67 (2014) 52-57). Por tanto, el uso de arcillas que comprenden principalmente illita y clorita se consideraba anteriormente inadecuado como SCM. Una invención posterior describe aglutinantes cementosos existentes de clínker Portland mezclado con arcilla calcinada y material de carbonato (documento EP2253600A1). El efecto "sinérgico" beneficioso sobre el desarrollo de la resistencia mecánica se obtuvo para arcillas que contienen minerales arcillosos pertenecientes a los grupos del caolín y la esmectita. En este caso, el procedimiento de activación térmica debería evitar una reacción química entre la arcilla y los materiales de carbonato.

En otra patente (documento US4737191) se describe un procedimiento para producir un aglutinante hidráulico mediante la reacción de fases de arcilla y carbonato de calcio a temperaturas de 700-900°C. Una presión parcial de CO₂ aumentada se mantiene para evitar la formación de cal libre (CaO).

10 Sin embargo, otra solicitud de patente (documento WO98/28046) describe un tratamiento termoquímico de sedimentos contaminados que consiste en una mezcla con aditivos como óxidos de calcio y un tratamiento térmico a temperaturas elevadas de 1150-1500°C. En este procedimiento se produce una escoria totalmente fundida que puede usarse como material cementoso suplementario.

15 Por tanto, el estado de la técnica describe la producción de SCM mediante activación térmica de materiales arcillosos. Es deseable la presencia de minerales arcillosos del grupo de la caolinita y la esmectita en la arcilla original. Se percibe que otros minerales arcillosos son menos adecuados, incluso cuando se calcinan. Dado que los minerales arcillosos del grupo de la caolinita y la esmectita son menos comunes en las regiones no tropicales, existe la necesidad de alternativas en las regiones más templadas, tales como Europa del Norte y Occidental.

Sumario de la invención

20 La presente invención se refiere al hallazgo inesperado de que los productos de torta de filtración calcinados y mejorados fisicoquímicamente de los sedimentos de dragado presentan una reactividad y una contribución a la resistencia mecánica adecuadas para permitir su uso como SCM. Dado que el producto de la invención se obtiene a través de un procedimiento de extracción y activación fisicoquímico estrictamente controlado en el que las propiedades de la torta de filtración se cambian intencionalmente, el producto de la invención debe considerarse como un producto procesado, no como un material natural o arcilla. El objeto de la presente invención está definido por las reivindicaciones adjuntas.

Aspecto 1. Un primer aspecto, descrito en el presente documento, es un material cementoso suplementario (SCM) para su uso como reemplazo de cemento en la fabricación de hormigón, caracterizado porque comprende la fracción fina de sedimentos dragados.

30 La fracción fina de los sedimentos dragados puede tener un efecto beneficioso sobre la resistencia mecánica de los productos de hormigón que se extiende más allá de un simple efecto de relleno, es decir, efectos de dilución cuando se reduce el contenido de cemento o efectos relacionados con el agua y el área de superficie adicionales provocados por el reemplazo de cemento Portland por polvos finos. Además, esta puede ser una forma eficaz de recircular la fracción fina de los sedimentos dragados.

35 El término "material cementoso suplementario" (SCM) tal como se usa en el presente documento se refiere a un material añadido al cemento Portland o al clínker de cemento que reacciona con los hidratos de cemento en presencia de agua para producir productos de reacción de hidratos cementosos adicionales. El término "fracción fina", por ejemplo, de sedimentos dragados tal como se usa en el presente documento se refiere a una sustancia granular que tiene un tamaño de partícula predominantemente menor de 63 µm (= límite de tamaño de partícula), es decir, la fracción fina comprende menos del 30% en peso, preferiblemente menos del 10% en peso de granos que tienen un tamaño de grano superior a 63 µm, en el que la distribución del tamaño de partícula se mide mediante análisis de sedimentación. El término "tamaño de grano", tal como se usa en el presente documento, puede expresarse de manera equivalente como "tamaño de partícula". Por consiguiente, el término fracción fina, por ejemplo, de sedimentos dragados tal como se usa en el presente documento, se refiere a una sustancia granular que tiene un tamaño de partícula predominantemente menor de 63 µm (= punto de corte de tamaño de partícula), es decir, la fracción fina comprende menos del 30% en peso, preferiblemente menos del 10% en peso de granos con un tamaño de grano superior a 63 µm, en el que la distribución del tamaño de partícula se mide mediante análisis de sedimentación.

45 El término "fracción gruesa", tal como se usa en el presente documento, se refiere a una sustancia granular que tiene un tamaño de grano predominantemente mayor de aproximadamente 63 µm, es decir, la fracción gruesa comprende menos del 30% en peso, preferiblemente menos del 10% en peso de granos que tienen un tamaño de grano menor de 63 µm. El punto de corte de tamaño de grano de aproximadamente 63 µm puede variar según el procedimiento usado para separar la fracción fina de la fracción gruesa del sedimento dragado y puede oscilar entre 40 µm y 100 µm, preferiblemente entre 40 y 80 µm, más preferiblemente entre 60 y 65 µm, tal por ejemplo a aproximadamente 63 µm.

55 Aspecto 2. Un aspecto adicional, descrito en el presente documento, es el SCM según el aspecto 1, caracterizado porque la fracción fina de los sedimentos dragados se trata térmicamente, implicando el tratamiento térmico

calcinación.

La calcinación es un procedimiento que implica la deshidroxilación de la fracción fina de los sedimentos dragados. Por consiguiente, el aspecto 2 puede redactarse de manera equivalente tal como sigue: en un aspecto adicional, descrito en el presente documento, el SCM según el aspecto 1 se caracteriza porque la fracción fina de sedimentos dragados se trata térmicamente, el tratamiento térmico implica deshidroxilación.

El tratamiento térmico, especialmente la calcinación, puede mejorar la actividad puzolánica de los sedimentos dragados.

El tratamiento térmico puede comprender una calcinación instantánea usando tiempos de residencia cortos (0,1-10 s) y temperaturas máximas de 800-1100°C. El procedimiento de calcinación instantánea usado puede ser cualquier tipo de procedimiento de calcinación instantánea conocido en la técnica. Como ejemplo no limitativo, se hace referencia a la tecnología usada por FLSmidth (DK) como, por ejemplo, se describe en la solicitud de patente WO2014085538. El intervalo de temperatura de 800-1100°C es un intervalo dado en las temperaturas del material, es decir, se refiere a la temperatura promedio alcanzada por el material calcinado durante la calcinación instantánea. A lo largo del texto, las temperaturas de calcinación instantánea proporcionadas en el presente documento se dan como temperaturas del material, a menos que se especifique lo contrario. Las temperaturas del material son distintas de las temperaturas de la llama. La temperatura de la llama es la temperatura que alcanza la llama de un calcinador instantáneo durante la calcinación instantánea.

Alternativamente, el tratamiento térmico puede comprender la calcinación en un horno rotativo usando tiempos de residencia de 20 min a 3 h, y una temperatura máxima de entre 550 - 800°C, preferiblemente 650 - 750°C.

Además, el tratamiento térmico también puede comprender la calcinación en un horno estacionario usando tiempos de residencia de 20 min a 3 h, y una temperatura máxima de entre 550 - 800°C, preferiblemente 650 - 750°C.

Sin limitación de la invención a ninguna teoría particular de funcionamiento, se cree que las combinaciones de los tiempos de tratamiento térmico más cortos y las temperaturas de tratamiento térmico más bajas corresponden a balances térmicos mínimos requeridos para retirar los grupos hidroxilo de los minerales arcillosos comprendidos en el lodo dragado. La retirada del grupo hidroxilo puede mejorar la actividad puzolánica del SCM.

Además, se cree que las combinaciones de los tiempos de tratamiento térmico más largos y las temperaturas de tratamiento térmico más altas corresponden a los balances térmicos más altos que son aceptables de manera que no se forman fases de alta temperatura o solo se forman limitadas durante el tratamiento térmico. La presencia de fases de alta temperatura tal como espinela y cristobalita, formadas por recristalización de minerales de arcilla, pueden afectar adversamente la actividad puzolánica de un SCM.

Aspecto 3. En un aspecto adicional, descrito en el presente documento, el SCM según los aspectos 1 ó 2 se caracteriza porque la fracción fina de los sedimentos dragados comprende del 20 al 40% en peso de ilita (a base de materia seca, MS, es decir, basándose en la masa total de los sedimentos dragados excluyendo el agua absorbida físicamente), del 0 al 10% en peso de clorita de MS, del 0 al 10% en peso de glauconita de MS, del 0 al 10% en peso de caolinita de MS, del 0 al 10% en peso de esmectita de MS, del 0,0 al 0,10% en peso de cloruros de MS y menos del 5,0% en peso de carbono orgánico de MS.

Alternativamente, el aspecto 3 puede proporcionar un SCM según los aspectos 1 ó 2 caracterizado porque la fracción fina de los sedimentos dragados comprende del 20 al 40% en peso de ilita (a base de materia seca, MS, es decir, basándose en la masa total de los sedimentos dragados excluyendo el agua absorbida físicamente), del 0 al 10% en peso de clorita de MS, del 0 al 10% en peso de glauconita de MS, del 0 al 10% en peso de caolinita de MS, del 0 al 10% en peso de esmectita de MS, del 0,0 al 0,20% en peso de cloruros de MS y menos del 5,0% en peso de carbono orgánico de MS.

Para los SCM que surgen de lodos dragados que se originan de agua salada o salobre, que pueden contener cloruros, los cloruros se retiran preferiblemente de los lodos dragados durante la deshidratación.

Los sedimentos dragados que comprenden estos minerales pueden procesarse ventajosamente en SCM por medio del método según uno cualquiera de los aspectos 13 a 15 de la presente invención.

Aspecto 4. En un aspecto adicional, descrito en el presente documento el SCM según uno cualquiera de los aspectos 1 a 3 se caracteriza porque puede obtenerse mediante las siguientes etapas:

a) proporcionar lodo dragado que comprende de al menos el 50 a como máximo el 90% en peso de agua, de al menos el 0 a como máximo el 60% en peso de fracción gruesa de MS (> 63 μm) y al menos el 40% en peso de fracción fina de MS, comprendiendo dicha fracción fina fracción preferiblemente al menos el 40% en peso de (+/- 15%) aluminosilicatos hidratados de MS ;

b) retirar la fracción gruesa del lodo dragado, reteniendo de ese modo la fracción fina del lodo dragado;

c) añadir portlandita (Ca(OH)₂) o cal viva (CaO) a la fracción fina;

- d) deshidratar la fracción fina, formando de ese modo un precursor de torta de filtración seca; y,
- e) tratar térmicamente el precursor de torta de filtración seca.

Esto puede producir SCM que podrían reemplazar ventajosamente en parte el clínker de cemento Portland, por ejemplo, fabricación de hormigón.

- 5 Preferiblemente, los cloruros se retiran de los sedimentos dragados durante la deshidratación del lodo de dragado. Preferiblemente, los cloruros se retiran lo suficiente de los sedimentos dragados de modo que la cantidad total soluble en ácido de cloruro que queda en el SCM procesado es inferior al 0,10% en peso. Cuando el SCM se usa en combinación con un cemento que tiene un bajo contenido de cloruro, el bajo contenido de cloruro del SCM permite cumplir con los límites de cloruro recomendados para hormigón pretensado y armado del 0,06-0,1% en peso de cloruro soluble en ácido de MS basándose en el aglutinante total (cemento + SCM). Cuando las concentraciones de cloruro son más altas que los límites de cloruro recomendados, los refuerzos de acero pueden corroerse y el hormigón armado puede fallar. Cuando los cloruros están presentes en concentraciones superiores al 0,10% en peso de MS, el cemento combinado resultante todavía puede usarse en hormigón no armado ya que no existen límites en la concentración de cloruro para hormigón no armado.
- 10
- 15 Las concentraciones de cloruro tal como se notifican en el presente documento se miden mediante valoración o cromatografía de aniones en extracciones a base de ácido.

Los sedimentos dragados pueden comprender carbono orgánico, por ejemplo, el 4,0-6,0% en peso de carbono orgánico de MS. El carbono orgánico se retira preferiblemente durante el tratamiento térmico de los precursores de torta de filtración seca.

- 20 Aspecto 5. En un aspecto adicional, descrito en el presente documento, el material cementoso suplementario según el aspecto 4 se caracteriza porque el precursor de torta de filtración seca comprende de al menos el 40 a como máximo el 99% en peso de aluminosilicatos hidratados de MS y de al menos el 1 a como máximo el 15% en peso de hidratos de (aluminio)-silicato de calcio de MS; en el que los hidratos de aluminosilicato de calcio son productos de la reacción puzolánica entre Ca(OH)_2 y la fracción fina del lodo dragado.

- 25 Aspecto 6. En un aspecto adicional, descrito en el presente documento el material cementoso suplementario según cualquiera de los aspectos 4 ó 5 se caracteriza porque la portlandita (cal apagada, Ca(OH)_2), se añade a la fracción fina de los sedimentos dragados en una cantidad del 2 al 10% en peso de MS, o en ese momento se añade cal viva (CaO) en una cantidad del 2 al 7% en peso de MS.

- 30 Aspecto 7. En un aspecto adicional, descrito en el presente documento, el material cementoso suplementario según uno cualquiera de los aspectos 4 a 6 se caracteriza porque la etapa d) implica la deshidratación mecánica de la fracción fina. La deshidratación mecánica puede comprender el uso de filtros prensa de membrana, prensas de cinta y/o centrifugadoras.

- 35 Aspecto 8. En un aspecto adicional, descrito en el presente documento, el material cementoso suplementario según uno cualquiera de los aspectos 4 a 7 se caracteriza porque la fracción fina deshidratada comprende menos del 60% en peso de agua adsorbida físicamente, preferiblemente menos del 50% en peso, tal como menos del 40% en peso de agua adsorbida físicamente.

- 40 La cantidad de agua adsorbida físicamente se mide: en primer lugar, pesando la fracción fina deshidratada (que comprende agua adsorbida físicamente), posteriormente calentando la fracción fina deshidratada hasta 40°C, manteniendo la fracción fina deshidratada a esa temperatura mientras la fracción fina deshidratada se expone a la atmósfera ambiental de modo que el agua adsorbida físicamente se evapora gradualmente y, posteriormente, se vuelve a pesar la fracción fina deshidratada una vez que se alcanza un peso constante. Uno menos la razón entre el último peso y el primero produce la cantidad de agua adsorbida físicamente.

- 45 Aspecto 9. En un aspecto adicional, descrito en el presente documento, el material cementoso suplementario según uno cualquiera de los aspectos 4 a 8 se caracteriza porque la etapa e) implica la calcinación instantánea del precursor de torta de filtración seca durante al menos 0,10 s a como máximo 10 s a una temperatura de al menos 800°C a como máximo de 1100°C.

- 50 Aspecto 10. En un aspecto adicional, descrito en el presente documento, el material cementoso suplementario según uno cualquiera de los aspectos 4 a 8 se caracteriza porque la etapa e) implica calentar el precursor de torta de filtración seca en un horno rotativo; a una temperatura entre al menos 550°C y como máximo 850°C, preferiblemente entre al menos 650°C y como máximo 750°C; durante al menos 20 minutos hasta como máximo de 3,0 horas.

- 55 Aspecto 11. En un aspecto adicional, descrito en el presente documento, un aglutinante hidráulico que comprende cemento Portland y un material cementoso suplementario según cualquiera de los aspectos 1 a 10; se caracteriza porque el material cementoso suplementario está presente en una concentración del 5-70% en peso, preferiblemente del 10-50% en peso, más preferiblemente del 20-40% en peso, en el que el % en peso se basa en el

peso total del aglutinante hidráulico.

Aspecto 12. En un aspecto adicional se describe en el presente documento el uso de sedimentos dragados para la fabricación de materiales cementosos suplementarios según uno cualquiera de los aspectos 1 a 10.

5 Aspecto 13. En un aspecto adicional descrito en el presente documento, la presente invención comprende un método para producir un material cementoso suplementario según uno cualquiera de los aspectos 1 a 10 caracterizado porque comprende las etapas:

a) proporcionar lodo dragado que comprende de al menos el 50% en peso a como máximo el 90% en peso de agua, de al menos el 0 a como máximo el 60% en peso de fracción gruesa de MS ($> 63 \mu\text{m}$) y al menos el 40% en peso de fracción fina de MS;

10 b) retirar la fracción gruesa ($> 63 \mu\text{m}$) del lodo dragado, reteniendo de ese modo la fracción fina del lodo dragado;

c) añadir portlandita (cal apagada, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) o cal viva (CaO) a la fracción fina.

d) deshidratar la fracción fina, formando de ese modo un precursor de torta de filtración seca.

En la etapa c), puede añadirse $\text{Ca}(\text{OH})_2$ directamente como cal apagada, o indirectamente como cal viva (CaO), en cuyo caso se hidratará rápidamente para formar $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

15 Esto puede producir un material cementoso suplementario que puede reemplazar parcialmente al cemento Portland en aglutinantes hidráulicos.

La etapa d) puede ir seguida de la etapa:

e) tratar térmicamente el precursor de torta de filtración seca.

20 Esto puede potenciar la actividad puzolánica del material cementoso suplementario obtenido del precursor de torta de filtración seca.

El tratamiento térmico puede implicar una calcinación instantánea tal como se describe en el aspecto 9 de la presente invención. Alternativamente, el tratamiento térmico puede implicar el uso de un horno rotativo tal como se describe en el aspecto 10 de la presente invención.

25 Aspecto 15. Se da a conocer además el método según el aspecto 13 caracterizado porque el precursor de torta de filtración seca comprende de al menos el 40 a como máximo el 99% en peso de aluminosilicatos hidratados de MS, y de al menos 1,0 a como máximo el 15% en peso de hidratos de (aluminio-)silicato de calcio amorfo de MS.

En algunas realizaciones del método según uno cualquiera de los aspectos 13 a 15, el SCM puede definirse adicionalmente según el objeto de cualquiera de los aspectos 1 a 10.

30 Aspecto 16. En un aspecto adicional se describe en el presente documento un método para recircular la fracción fina de sedimentos dragados, el método comprende las etapas:

- proporcionar sedimentos dragados que comprenden una fracción fina y una fracción gruesa; y,
- usar la fracción fina de los sedimentos dragados para producir un material cementoso suplementario.

Preferiblemente, el material cementoso suplementario se produce usando un método según cualquiera de los aspectos 13 a 15.

35 Preferiblemente, la fracción fina de sedimentos dragados se recircula en un material cementoso suplementario según uno cualquiera de los aspectos 1 a 10.

Aspecto 17. En el presente documento se describe un material cementoso suplementario (SCM) que comprende hasta el 30% de cuarzo (SiO_2), hasta el 15% en peso de feldespatos ($(\text{Na,K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$), hasta el 5% de calcita (CaCO_3), hasta el 5% de anhidrita (CaSO_4) y al menos el 30% en peso de fase amorfa.

40 Aspecto 18. En el presente documento se describe el SCM según el aspecto 17, en el que la fase amorfa comprende SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , K_2O , y opcionalmente SO_3 .

45 Aspecto 19. En el presente documento se describe el SCM según el aspecto 18, en el que la fase amorfa comprende el 40-55% en peso de SiO_2 , el 10-20% en peso de CaO , el 8-20% en peso de Al_2O_3 y el 8-20% en peso de Fe_2O_3 , en el que la fase amorfa contiene al menos el 20% de partículas de vidrio que tienen una mediana de tamaño de partícula de 20-30 μm ; preferiblemente en el que las partículas de vidrio comprenden el 10-20% en peso de CaO ; preferiblemente en el que las partículas de vidrio son partículas de vidrio redondeadas, más preferiblemente en el que las partículas de vidrio son partículas de vidrio esféricas.

Aspecto 20. En el presente documento se describe un método para la producción de un material cementoso suplementario (SCM) caracterizado porque comprende las etapas:

- 5 a) proporcionar lodo dragado que comprende de al menos el 50% en peso a como máximo el 90% en peso de agua, de al menos el 0 a como máximo el 60% en peso de fracción gruesa a base de materia seca (MS) y al menos el 40% en peso de fracción fina de MS;
- b) retirar la fracción de arena del lodo dragado, reteniendo de ese modo la fracción fina del lodo dragado, la fracción fina comprende menos del 30% en peso, preferiblemente menos del 10% en peso de granos que tienen un tamaño de grano mayor de 63 μm ;
- c) añadir portlandita (cal apagada, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) o cal viva (CaO) a la fracción fina;
- 10 d) deshidratar la fracción fina, formando de ese modo un precursor de torta de filtración seca; y,
- e) tratar térmicamente el precursor de torta de filtración seca.

Aspecto 21. El método según el aspecto 20, en el que la etapa e) implica calcinación del precursor de torta de filtración seca.

15 Aspecto 22. El método según el aspecto 20 ó 21, en el que la etapa e) implica calcinación instantánea del precursor de torta de filtración seca.

Aspecto 23. El método según el aspecto 22, en el que la calcinación instantánea implica calentar el precursor de torta de filtración seca durante al menos de 0,10 s a como máximo 10 s a una temperatura de al menos 800°C a como máximo 1100°C.

20 Aspecto 24. El método según el aspecto 20 ó 21, en el que la etapa e) implica calentar el precursor de torta de filtración seca en un horno rotativo; a una temperatura entre al menos 550°C y como máximo 850°C, preferiblemente entre al menos 650°C y como máximo 750°C; durante al menos de 20 minutos a como máximo de 3 horas.

25 Aspecto 25. El método según uno cualquiera de los aspectos 20 a 21, en el que el precursor de torta de filtración seca comprende de al menos el 40 a como máximo el 99% en peso de aluminosilicatos hidratados de MS y de al menos el 1 a como máximo el 15% en peso de hidratos de (aluminio-)silicato de calcio de MS; en el que los hidratos de (aluminio-)silicato de calcio son productos de la reacción puzolánica entre $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y la fracción fina del lodo dragado.

30 Aspecto 26. El método según uno cualquiera de los aspectos 20 a 25, en el que la etapa c) implica añadir un aglutinante hidráulico que comprende portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) a la fracción fina de los sedimentos dragados en una cantidad del 2 al 10% en peso de MS, o en el que la etapa c) implica añadir un aglutinante hidráulico que comprende cal viva (CaO) en una cantidad del 2 al 7% en peso de MS.

Aspecto 27. El método según uno cualquiera de los aspectos 20 a 26, en el que la fracción fina comprende menos del 60% en peso de agua adsorbida físicamente.

Aspecto 28. El método según uno cualquiera de los aspectos 20 a 27, en el que la etapa d) implica deshidratar mecánicamente la fracción fina.

35 Aspecto 29. En el presente documento se describe el uso de la fracción fina de sedimentos dragados para la fabricación de un material cementoso suplementario (SCM), la fracción fina comprende menos del 30% en peso, preferiblemente menos del 10% en peso de granos que tienen un tamaño de grano mayor de 63 μm , en el que el tamaño de grano se mide mediante análisis de sedimentación.

40 Aspecto 30. En el presente documento se describe el uso según el aspecto 29, en el que la fracción fina de los sedimentos dragados comprende al menos el 30% en peso de illita a base de materia seca (MS), del 0 al 10% en peso de clorita de MS, del 0 al 10% en peso de glauconita de MS, del 0 al 10% en peso de caolinita de MS, menos del 5,0% en peso de carbono orgánico de MS y menos del 0,2% en peso de cloruro de MS.

45 Aspecto 31. En el presente documento se describe un aglutinante hidráulico que comprende cemento Portland y un SCM según una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, y/o un SCM obtenido mediante un método según uno cualquiera de los aspectos 20 a 28; en el que el material cementoso suplementario está presente en una concentración del 5 al 70% en peso, preferiblemente del 10 al 40% en peso, más preferiblemente del 20 al 40% en peso.

Breve descripción de los dibujos

50 La siguiente descripción de las figuras de realizaciones específicas de la invención es de naturaleza meramente a modo de ejemplo y no pretende limitar las presentes enseñanzas, su aplicación o usos. A lo largo de los dibujos, los números de referencia correspondientes indican partes y características similares o correspondientes.

La figura 1 muestra los resultados de la prueba según la norma EN 196-5 para cementos combinados que contienen tortas de filtración calcinadas por lotes (BC).

La figura 2 muestra una instalación de tratamiento de lodos de dragado a modo de ejemplo para la fabricación de tortas de filtración. Las tortas de filtración pueden usarse como producto de partida para la fabricación del SCM.

5 La figura 3 muestra un procedimiento de tratamiento de lodos de dragado a modo de ejemplo para la fabricación de tortas de filtración. Las tortas de filtración pueden usarse como producto de partida para la fabricación del SCM.

La figura 4 muestra tres patrones de difracción de rayos X superpuestos (XRD).

10 La figura 5 muestra la distribución del tamaño de partículas de tres muestras que fueron calcinadas instantáneamente, la distribución del tamaño de partículas de un cemento Portland típico y la distribución del tamaño de partículas de sedimentos dragados sin tratar.

La figura 6 muestra el área de superficie específica BET (Brunauer-Emmett-Teller) para cemento Portland (PC) y para SCM que comprenden tortas de filtración calcinadas instantáneamente.

La figura 7 muestra una selección de imágenes representativas de microscopía electrónica secundaria (SEM) para las tortas de filtración calcinadas instantáneamente a tres temperaturas diferentes.

15 La figura 8 muestra patrones de XRD para tortas de filtración calcinadas instantáneamente y sin tratar.

La figura 9 muestra análisis termogravimétrico (TG) y termogravimétrico diferencial (DTG) de tortas de filtración calcinadas.

20 La figura 10 muestra una imagen de microscopía electrónica retrodispersada (BSE) de una sección pulida de un SCM incrustado en resina formado por calcinación instantánea del precursor de torta de filtración seca que se calcinó en un calcinador instantáneo a 865°C (temperatura del material).

La figura 11 muestra un diagrama de fase ternaria de un SCM hidratado en un precursor de torta de filtración seca que se calcinó instantáneamente a 865°C (temperatura del material).

25 La figura 12 muestra una micrografía electrónica retrodispersada (panel 1) y mapeos de elementos segmentados (paneles 2-4) que muestran la distribución de las clases/fases de composición definidas de un SCM hidratado en un precursor de torta de filtración seca que se calcinó instantáneamente a 865°C (material temperatura).

30 A lo largo de los dibujos, se respetan las siguientes numeraciones y símbolos: celdas sumergidas (1), unidad de separación de arena (SSU) (2), tubería (3), estanques de sedimentación (4), instalación de tratamiento (5), instalación de almacenamiento (7), patrón de XRD de tortas de filtración calcinadas instantáneamente (41), patrón de XRD de tortas de filtración calcinadas por lotes (42), patrón de XRD de tortas de filtración no calcinadas (43), illita (I), esmectita (S), caolinita (K), anhídrita (A, An), cuarzo, (Q) y calcita (Cc).

Descripción detallada

La presente invención se describirá con respecto a realizaciones particulares, pero la invención no se limita a las mismas, sino únicamente a las reivindicaciones. Cualquier signo de referencia en las reivindicaciones no se interpretará como una limitación del alcance de las mismas.

35 Tal como se usa en el presente documento, las formas singulares “un”, “una” y “el/la” incluyen referencias tanto en singular como en plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

40 Los términos “que comprende”, “comprende” y “compuesto por” tal como se usan en el presente documento son sinónimos de “que incluye”, “incluye” o “que contiene”, “contiene”, y son inclusivos o abiertos y no excluyen otros miembros, elementos o etapas del método no enumerados adicionales. Los términos “que comprende”, “comprende” y “compuesto por” cuando se refieren a miembros, elementos o etapas de método enumerados también incluyen realizaciones que “consisten en” dichos miembros, elementos o etapas de método enumerados.

45 Además, los términos primero, segundo, tercero y similares en la descripción y en las reivindicaciones se usan para distinguir entre elementos similares y no necesariamente para describir un orden secuencial o cronológico, a menos que se especifique. Debe entenderse que los términos así usados son intercambiables en circunstancias apropiadas y que las realizaciones de la invención descritas en el presente documento pueden funcionar en otras secuencias que las descritas o ilustradas en el presente documento.

50 El término “aproximadamente” tal como se usa en el presente documento cuando se refiere a un valor medible tal como un parámetro, una cantidad, una duración temporal y similares, pretende abarcar variaciones de +/- 10% o menos, preferiblemente +/- 5% o menos, más preferiblemente +/- 1% o menos, y aún más preferiblemente +/- 0,1% o menos de y del valor especificado, siempre que tales variaciones sean apropiadas para realizar en la invención dada a conocer. Debe entenderse que el valor al que se refiere el modificador “aproximadamente” se da a conocer

en sí mismo también específicamente, y preferiblemente.

La enumeración de intervalos numéricos por puntos finales incluye todos los números y fracciones subsumidos dentro de los intervalos respectivos, así como los puntos finales enumerados.

5 A menos que se defina de otro modo, todos los términos usados en la divulgación de la invención, incluyendo los términos técnicos y científicos, tienen el significado que entiende comúnmente un experto en la técnica a la que pertenece esta invención. Por medio de orientación adicional, se incluyen definiciones de los términos usados en la descripción para apreciar mejor la enseñanza de la presente invención. Los términos o definiciones usados en el presente documento se proporcionan únicamente para ayudar en la comprensión de la invención.

10 La referencia a lo largo de esta memoria descriptiva a “una realización” significa que un rasgo, estructura o característica particular descrita en relación con la realización se incluye en al menos una realización de la presente invención. Por tanto, la aparición de la frase “en una realización” en diversos lugares a lo largo de esta memoria descriptiva no se refiere necesariamente a la misma realización, pero puede hacerlo. Además, los rasgos, estructuras o características particulares pueden combinarse de cualquier manera adecuada, tal como resultará evidente para un experto en la técnica a partir de esta divulgación, en una o más realizaciones. Además, aunque algunas realizaciones descritas en el presente documento incluyen algunas, pero no otras características incluidas en otras realizaciones, se pretende que las combinaciones de características de diferentes realizaciones estén dentro del alcance de la invención y formen diferentes realizaciones, tal como entenderán los expertos en la técnica. Por ejemplo, en las siguientes reivindicaciones, cualquiera de las realizaciones reivindicadas puede usarse en cualquier combinación.

20 En el presente documento se describe un material cementoso suplementario (SCM) que va a usarse en combinación con un activador tal como cemento Portland para producir un aglutinante hidráulico. Alternativamente, el material cementoso suplementario (SCM) también puede usarse en combinación con Ca(OH)_2 para producir un aglutinante hidráulico.

25 El material cementoso suplementario tal como se define en el presente documento se basa en un producto de torta de filtración tratado fisicoquímicamente extraído de sedimentos dragados y puede reemplazar parcialmente el clínker de cemento Portland en aplicaciones de hormigón convencionales con efectos positivos sobre la sustentabilidad (reducción de emisiones de CO_2 , suprarreciclaje de residuos).

30 El término “sedimentos dragados” se entiende generalmente que significa sedimentos que resultan del dragado. El dragado es una actividad de excavación que suele realizarse bajo el agua. El dragado puede realizarse en mares poco profundos, en estuarios o en áreas de agua dulce. El dragado implica la recolección de sedimentos del fondo que deben eliminarse. El dragado se emplea generalmente para mantener navegables las vías fluviales. Los subproductos industriales, tales como los relaves de la producción de petróleo de esquisto, no se consideran sedimentos dragados tal como se describe en el presente documento.

35 En particular, se proporciona en el presente documento un material cementoso suplementario (SCM) que comprende hasta el 30% en peso de cuarzo (SiO_2), hasta el 15% en peso de feldespatos ((Na,K) AlSi_3O_8), hasta el 5% en peso de calcita (CaCO_3), hasta el 5% en peso de anhídrita (CaSO_4) y al menos el 30% de fase amorfa. El análisis de difracción de rayos X de polvo (XRD) y termogravimétrico (TG) se usa para determinar la composición de fases del SCM. La XRD, combinada con el análisis de Rietveld, mide las fases (cristalinas). TG detecta cambios de masa al calentar las muestras y puede usarse para cuantificar la cantidad de hidratos/hidróxidos o carbonatos. En los ejemplos se proporciona más información sobre cómo se usan estas técnicas de caracterización.

45 Preferiblemente, el SCM comprende menos del 2,5% en peso de cal libre. La cal libre puede provocar expansión si está presente en cantidades sustanciales, mientras que menos del 2,5% en peso de cal libre puede considerarse seguro para muchas aplicaciones. Además, el presente SCM puede tratarse térmicamente (calcinar) a temperaturas relativamente bajas, tales como, por ejemplo, 850°C . En los SCM que se calcinan a temperaturas tan bajas (por ejemplo, 850°C frente a 1150°C), es poco probable que la cal libre provoque expansión, ya que reacciona rápidamente con el agua (a diferencia de la cal libre “sintetizada” que se calcinó a temperaturas más altas).

El presente SCM comprende anhídrita. La presencia de anhídrita puede potenciar la ganancia de resistencia mecánica temprana del cemento en el que se usan los presentes SCM.

50 Alternativa o adicionalmente, el SCM proporcionado en el presente documento puede definirse según su composición elemental. Por consiguiente, en algunas realizaciones, los SCM proporcionados en el presente documento comprenden (en % en peso de MS): 53-54 de SiO_2 , 10-11 de Al_2O_3 , 12-13 de CaO , 1-2 de MgO , 8-9 de Fe_2O_3 , 1 de Na_2O , 1-2 de K_2O , 0-1 de P_2O_5 , 1-2 de SO_3 y de 0-1 Cl. La abreviatura “% en peso de MS” significa “porcentaje en peso, a base de materia seca”.

55 La composición de elementos del SCM, tal como se proporciona en el presente documento, se determinó mediante ICP-OES (plasma acoplado inductivamente - espectrometría de emisión óptica). Antes de las mediciones de ICP-OES, las muestras se digirieron con microondas en ácido ($\text{HCl}/\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_3\text{BO}_3$). El contenido de aniones del SCM se determinó tal como sigue. Se determinó el azufre total (notificado como SO_3) mediante cromatografía de aniones

en las disoluciones de digestión. Finalmente, se midió el cloruro soluble en agua según la norma ASTM C1218/C, es decir, disolución en agua ultrapura hirviendo (5 min), enfriada hasta temperatura ambiente y dejada en reposo durante 24 h hasta la filtración y medición por cromatografía de aniones.

Tal como se describe en otra parte de este documento, el SCM puede obtenerse calcinando tortas de filtración de sedimentos dragados. En algunas realizaciones, las tortas de filtración pueden obtenerse añadiendo cal a los sedimentos dragados y posteriormente deshidratando mecánicamente los sedimentos dragados. Sorprendentemente, los inventores han descubierto que las tortas de filtración calcinadas proporcionadas en el presente documento muestran una excelente reactividad puzolánica, aunque los sedimentos dragados tienen una fracción de illita significativa, tal como una fracción de illita del 20 al 50% en peso, por ejemplo, del 30 al 35% en peso. Esto se ilustra con más detalle en los ejemplos. La excelente actividad puzolánica en presencia de cantidades significativas de illita es de hecho muy sorprendente, ya que los efectos supuestamente deletéreos de la illita sobre la actividad puzolánica parecen ser un prejuicio arraigado en la técnica anterior. Este prejuicio se evidencia, por ejemplo, en las siguientes referencias:

[1] R. Fernández, F. Martirena, K.L. Scrivener, The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 113-122. doi:10.1016/j.cemconres.2010.09.013.

[2] C. He, B. Osbæck, E. Makovicky, Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: activation, reactivity assessments and technological effects, *Cem. Concr. Res.* 25 (1995) 1691-1702.

[3] C. He, E. Makovicky, B. Osb, Thermal stability and pozzolanic activity of calcined illite, 9 (1995) 337-354.

[4] R. Snellings, G. Mertens, J. Evaluation of the pozzolanic activity of natural zeolite tuffs, en: 13^o Int. Congr. Chem. Cem., Madrid, 2011.

En algunas realizaciones, el 50-60% en peso del SCM se compone de una fase amorfa. Esta fase amorfa puede formarse como el producto de reacción de calcita descarbonatada y arcillas deshidroxiladas. La fase amorfa se describe con más detalle en otra parte de este documento. En algunas realizaciones, el SCM comprende además el 25-27% en peso de cuarzo, el 7-9% en peso de feldespatos, el 3-4% en peso de calcita, el 1-2% en peso de cal libre, el 2% en peso de anhídrida y el 2-3% en peso de óxidos de hierro.

Para ser óptimamente aplicables como SCM, las tortas de filtración calcinadas tienen preferiblemente una finura comparable al cemento Portland. Comúnmente, el cemento Portland tiene una distribución de tamaño de partícula en la que la mayor parte de las partículas de cemento tienen un tamaño inferior a 63 µm. Por consiguiente, en algunas realizaciones, al menos el 80%, preferiblemente al menos el 90% de los granos del SCM proporcionado en el presente documento tienen un tamaño de grano por debajo de 63 µm.

En algunas realizaciones, la fase amorfa comprende SiO₂, CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, K₂O, Na₂O y opcionalmente SO₃.

En algunas realizaciones, la fase amorfa comprende el 40-55% en peso de SiO₂, el 10-20% en peso de CaO, el 8-20% en peso de Al₂O₃ y el 8-20% en peso de Fe₂O₃.

Preferiblemente, la fase amorfa contiene al menos el 20% de partículas de vidrio. Las partículas de vidrio tienen preferiblemente una mediana de tamaño de partícula de 20-30 µm. Preferiblemente, las partículas de vidrio comprenden el 10-20% en peso de CaO. Las partículas de vidrio pueden describirse como redondeadas y/o esféricas.

Las fracciones en peso tal como se proporcionan para la fase amorfa del SCM se determinan restando la composición química de todas las fases cristalinas del SCM de la composición química a granel del SCM obtenida por espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

En algunas realizaciones, al menos el 80%, preferiblemente al menos el 90% de las partículas en el SCM tienen un tamaño de partícula por debajo de 63 µm. La distribución del tamaño de partícula proporcionada en el presente documento se mide por difracción láser en muestras que se dispersaron en isopropanol antes de la medición.

En algunas realizaciones, la fase amorfa contiene el 20-40% de partículas de vidrio esféricas, caracterizadas por una mediana de tamaño de partícula de aproximadamente 20-30 µm. Preferiblemente, las partículas de vidrio están enriquecidas en Ca (10-20% en peso de CaO) en comparación con los minerales arcillosos iniciales presentes en el sedimento dragado (0-5% en peso de CaO).

La presente invención se deriva de los sorprendentes resultados de un programa de pruebas sobre las posibles aplicaciones de reutilización de productos de torta de filtración de sedimentos dragados. El efecto sorprendente se encuentra cuando los sedimentos dragados se pretratan y calcinan fisicoquímicamente de manera apropiada. El producto tratado y calcinado muestra una reactividad puzolánica y una contribución a la resistencia mecánica a la compresión de los productos de cemento combinados (por ejemplo, mortero y hormigón) que es significativamente

mayor de lo que se esperaría de la técnica anterior. Basándose en la composición mineralógica del sedimento dragado, se esperaba que su reactividad puzolánica fuera insignificante y su contribución al desarrollo de la resistencia a la compresión baja, es decir, meramente confinada a un efecto de relleno (es decir, acelerando la reacción de las fases de clínker, pero sin complementarla con una reacción). Los inventores encontraron sorprendentemente que el material tratado era positivamente reactivo puzolánicamente, tanto antes como después del tratamiento térmico. Preferiblemente, el material se trata térmicamente ya que esto mejora su contribución al desarrollo de la resistencia mecánica a la compresión de los productos de cemento combinados (mortero y hormigón). Esto permite que el material se use a niveles altos de reemplazo de cemento Portland (por ejemplo, aproximadamente el 35% en peso basándose en el contenido total de clínker) sin una reducción significativa en la resistencia mecánica de los productos finales.

Por consiguiente, en el presente documento se describe un nuevo material cementoso suplementario derivado de sedimentos de dragado que puede usarse en combinación con un cemento hidráulico para producir nuevos aglutinantes.

Los sedimentos de dragado comprenden comúnmente una fracción gruesa y una fracción fina. Los sedimentos de dragado se tratan fisicoquímicamente de tal manera que se separa y concentra la fracción fina, el lodo resultante que comprende la fracción fina se deshidrata y activa mediante tratamiento térmico para producir el producto de SCM de la invención. La fracción fina es una fracción de los sedimentos dragados de los cuales al menos el 70% en peso de MS de los granos, preferiblemente al menos el 90% en peso de MS de los granos, es menor de aproximadamente 63 μm (tamaño de grano de punto de corte).

Los términos “sedimentos de dragado” y “sedimentos dragados” tal como se usan en el presente documento pueden usarse de manera intercambiable.

La invención se refiere a un método para producir el SCM a partir de sedimentos de dragado mediante la aplicación de 1) una separación fisicoquímica y un pretratamiento y 2) un tratamiento de activación térmica.

En los siguientes párrafos se destaca una forma de obtener el SCM a partir de sedimentos dragados según la presente invención.

Una primera etapa es separar y concentrar en primer lugar la fracción fina (<63 μm , tamaño de grano de punto de corte) de los sedimentos dragados. Esto puede realizarse en varias etapas de tratamiento físico en una unidad de separación de arena, por ejemplo, mediante operaciones de tamizado y clasificación e hidrociclones. La fracción fina se recupera como lodo.

A continuación, se concentra la fase sólida del lodo por sedimentación. En una siguiente etapa, el lodo concentrado se trata químicamente con portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ – del 2 al 10% en peso de MS). La portlandita se usa normalmente para facilitar y optimizar la deshidratación de los lodos mejorando la consolidación. Sin restringir la invención a ninguna teoría particular de funcionamiento, los inventores encontraron sorprendentemente que se producía una reacción química entre el lodo y la portlandita que facilita los efectos beneficiosos al crear compuestos de hidrato de aluminosilicato de calcio amorfo que se mezclan íntimamente y que se activan fácilmente.

El término “portlandita” tal como se usa en el presente documento se refiere a la sustancia química $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y es sinónimo de cal apagada.

En una siguiente etapa, el exceso de agua se retira del lodo, por ejemplo, mediante deshidratación mecánica usando prensado de filtro de membrana, lo que da como resultado un producto de torta de filtración que se seca adicionalmente durante el almacenamiento.

El término “precursor de torta de filtración seca” abarca productos que se componen preferiblemente de aluminosilicatos hidratados de grano fino tales como minerales del grupo filosilicato pero también hidratos de (aluminio-)silicato de calcio. Los componentes adicionales pueden ser cuarzo de grano fino y carbonatos. El término de grano fino tal como se usa en el presente documento se refiere a una sustancia que tiene un tamaño de grano predominantemente menor de 63 μm (tamaño de grano de punto de corte), es decir, la fracción fina comprende menos del 30% en peso, preferiblemente menos del 10% en peso de granos que tienen un tamaño de grano superior a 63 μm , en el que el tamaño de grano se mide mediante análisis de sedimentación.

Por consiguiente, se proporciona un método para producir un material cementoso suplementario. El método comprende las siguientes etapas:

a) proporcionar lodo dragado que comprende de al menos el 50% en peso a como máximo el 90% en peso de agua, de al menos el 0 a como máximo el 60% en peso de fracción gruesa a base de materia seca (MS) y al menos el 40% en peso de fracción fina de MS;

b) retirar la fracción de arena del lodo dragado, reteniendo de ese modo la fracción fina del lodo dragado, la fracción fina comprende menos del 30% en peso, preferiblemente menos del 10% en peso de granos que tienen un tamaño de grano mayor de 63 μm ;

- c) añadir portlandita (cal apagada, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) o cal viva (CaO) a la fracción fina;
- d) deshidratar la fracción fina, formando de ese modo un precursor de torta de filtración seca; y,
- e) tratar térmicamente el precursor de torta de filtración seca.

5 El tamaño de grano de la fracción fina del lodo dragado tal como se proporciona en el presente documento se mide usando análisis de sedimentación.

Preferiblemente, el material cementoso suplementario producido por el método es un material cementoso suplementario proporcionado en el presente documento.

10 En algunas realizaciones, los sedimentos dragados deshidratados (también denominados precursores de torta de filtración seca) comprenden una mezcla íntima de carbonatos (calcita, aragonita), minerales arcillosos, cuarzo y feldespato y una fase amorfa. Obsérvese que % en peso de MS es la abreviatura de porcentaje en peso, a base de materia seca. La fracción de arcilla puede comprender illita, esmectita, caolinita y glauconita. En algunas realizaciones, los sedimentos deshidratados comprenden al menos el 30% en peso de MS de illita y menos del 10% en peso de esmectita, caolinita y/o glauconita de MS.

15 Tal como se describe a continuación, la etapa c puede implicar la calcinación del precursor de torta de filtración seca. La presencia de calcita en el precursor de torta de filtración seca tiene un efecto fundente durante la calcinación: facilita la descomposición de los minerales arcillosos y mejora la formación de gotitas del fundido. Cuando, por ejemplo, se usa la calcinación ultrarrápida (que se explica con más detalle a continuación), estas gotitas del fundido se extinguen rápidamente y como resultado se forma un vidrio de aluminosilicato rico en Ca. Este vidrio de aluminosilicato rico en Ca es una fase amorfa altamente reactiva que mejora la actividad puzolánica de los SCM proporcionados en el presente documento. Esto se ejemplifica adicionalmente en el ejemplo 8.

20 En algunas realizaciones, la fracción fina de los sedimentos dragados comprende del 20 al 40% en peso de illita de MS, del 0 al 10% en peso de clorita de MS, del 0 al 10% en peso de glauconita de MS, del 0 al 10% en peso de caolinita de MS, menos del 5,0% en peso de carbono orgánico de MS, y menos del 0,2% en peso de cloruro de MS.

25 La composición de los sedimentos dragados también puede describirse en cuanto a su composición elemental, a diferencia de sus fases constituyentes. Por consiguiente, en algunas realizaciones, las tortas de filtración no calcinadas usadas como materia prima para los SCM que se proporcionan en el presente documento comprenden (en % en peso después de la ignición, es decir, después de calentar a 1050°C durante 2 h): 50-60 de SiO_2 , 10-11 de Al_2O_3 , 13-15 de CaO , 2 de MgO , 8-9 de Fe_2O_3 , 0-1 de Na_2O , 2-3 de K_2O , 1-2 de SO_3 y 0-1 de Cl .

30 Los aluminosilicatos hidratados de grano fino pueden comprender a) filosilicatos 2:1 tales como illita, glauconita y minerales del grupo de la esmectita, b) filosilicatos 1:1 tales como caolinita, y c) filosilicatos del grupo de la clorita. Los hidratos de (aluminio-)silicato de calcio pueden comprender hidratos de (aluminio-)silicato de calcio nanocristalinos, estrátlingita, hidroxil-AFm, hidrogranate e hidrocalumita. Los carbonatos pueden comprender calcita, aragonito, vaterita y dolomita. Preferiblemente, el producto de torta de filtración seca tratado fisicoquímicamente se procesa adicionalmente mediante tratamiento térmico, mediante el cual se forman aluminosilicatos amorfos (de calcio) activados (40-100% en peso de MS). Preferiblemente, se evita la formación de fases cristalinas a alta temperatura; por ejemplo, las fases cristalinas a alta temperatura cuya formación se evita preferiblemente pueden comprender una o más fases elegidas de la lista que comprende: mullita, cristobalita, anortita y espinelas.

35 Una forma de tratar térmicamente de manera ventajosa el producto de torta de filtración seca tratado fisicoquímicamente puede ser mediante calcinación instantánea, usando tiempos de residencia cortos (0,1-10 s) y temperaturas máximas de 800 - 1100°C , preferiblemente 900 - 1100°C . Una forma alternativa puede ser mediante el uso de tratamientos térmicos en un horno estático o en un horno rotativo con tiempos de residencia de 20 min a 3 h y una temperatura máxima entre 550 - 800°C , preferiblemente 650 - 750°C . Estos tratamientos permiten la deshidroxilación del precursor de torta de filtración seca. Nótese que los términos "producto de torta de filtración seca" y "precursor de torta de filtración seca" tal como se usan en la presente pueden usarse de manera intercambiable. Por consiguiente, en algunas realizaciones, la etapa e) implica la deshidroxilación del precursor de torta de filtración seca.

40 En algunas realizaciones, la etapa e) implica calcinación del precursor de torta de filtración seca. Calcinando el precursor de torta de filtración seca, puede deshidroxilarse. La calcinación se describe con más detalle a continuación.

45 En algunas realizaciones, las tortas de filtración se secan antes de la calcinación. En algunas realizaciones, el secado puede tener lugar a 110°C durante 48 horas. En algunas realizaciones, las tortas de filtración secas se muelen antes de la calcinación instantánea.

50 En algunas realizaciones, la etapa e) implica calcinación instantánea del precursor de torta de filtración seca. La calcinación instantánea reduce fuertemente la fracción de carbono orgánico total, mientras que los niveles de cloruro y sulfato permanecen sin cambios. Una ventaja adicional es que la calcinación instantánea da como resultado la

55

- deshidroxilación completa de los materiales arcillosos en la torta de filtración (dentro de una precisión experimental de 1-2% en peso). Una ventaja adicional es que los carbonatos de calcio pueden descarboxarse parcialmente durante la calcinación instantánea, y los carbonatos de calcio descarboxados se recombinan con arcillas deshidroxiladas para formar un componente reactivo principal de la torta de filtración. Por consiguiente, la presencia de calcita potencia la actividad puzolánica de las tortas de filtración calcinadas. Los carbonatos de calcio descarboxados pueden estar (parcialmente) presentes en los sedimentos dragados y/o pueden formarse (parcialmente) por carbonatación de cal añadida.
- En algunas realizaciones, la calcinación instantánea implica calentar el precursor de torta de filtración seca durante al menos de 0,10 s a como máximo 10 segundos a una temperatura de al menos 800°C a como máximo de 1100°C
- En algunas realizaciones, la calcinación instantánea de los precursores de torta de filtración seca (en otras palabras, tortas de filtración tratadas con cal) pueden implicar una temperatura de calcinación de 800-920°C y un tiempo de residencia de 0,5 a 2 s, preferiblemente de 1 s.
- Sorprendentemente, la calcinación instantánea a estas temperaturas relativamente bajas da como resultado la formación del fundido. En particular, el óxido de calcio parece liberarse de la calcita u otras fases descompuestas y actúa como un fundente.
- Además, se observa más fusión y sinterización a temperaturas de calcinación más altas y esto conduce a una reducción del área de superficie específica y la rugosidad de la superficie de la partícula relacionada. Una superficie específica más pequeña se correlaciona con una menor demanda de agua del cemento final en el que la torta de filtración calcinada se usa como material cementoso suplementario. Esto permite usar el cemento en razones más bajas de agua con respecto a aglutinante y así lograr mayores resistencias a la compresión del hormigón sin agentes reductores de agua tales como los superplastificantes. Los datos de apoyo y las realizaciones específicas se muestran en la figura 6 y en el ejemplo 7.
- Tal como se muestra en el ejemplo 8, la calcinación instantánea en esta ventana de tiempo-temperatura da como resultado una deshidroxilación completa y la formación de partículas de vidrio esféricas y partículas de agregado parcialmente fundidas y sinterizadas. La descomposición de los minerales arcillosos y la formación de partículas esféricas y agregadas reduce la demanda de agua y mejora la actividad puzolánica del SCM.
- En algunas realizaciones, la etapa e) implica calentar el precursor de torta de filtración seca en un horno estático, tal como un horno de caja o un horno rotativo; a una temperatura entre al menos 550°C y como máximo 850°C, preferiblemente entre al menos 650°C y como máximo 750°C; durante al menos 20 minutos a como máximo de 3 horas.
- En algunas realizaciones, la calcinación en un horno estático, también denominada calcinación por lotes, de tortas de filtración tratadas con cal puede implicar la calcinación en un horno a 650°C con un tiempo de residencia de 5 h.
- En algunas realizaciones, la etapa e) implica calentar el precursor de torta de filtración seca en un horno rotativo; a una temperatura entre al menos 550°C y como máximo 850°C, preferiblemente entre al menos 650°C y como máximo 750°C; durante al menos 20 minutos a como máximo de 3 horas.
- La calcinación en un horno rotativo es un tipo específico de calcinación por lotes. Las temperaturas de calcinación por lotes proporcionadas en el presente documento son temperaturas del material, es decir, las temperaturas de calcinación por lotes proporcionadas en el presente documento se refieren a la temperatura promedio alcanzada por el material calcinado durante la calcinación por lotes.
- La calcinación instantánea y la calcinación por lotes de tortas de filtración tratadas con cal pueden dar lugar a reacciones de conversión similares. A pesar de esta observación, la calcinación instantánea confiere determinadas ventajas que se detallan en otra parte.
- La calcinación de tortas de filtración tratadas con cal puede implicar la descomposición y/o colapso de minerales arcillosos tales como ilita (I), esmectita (S) y caolinita.
- La calcinación por lotes y/o instantánea de las tortas de filtración tratadas con cal puede implicar la descomposición (parcial) de la calcita (Cc).
- Puede formarse anhídrita (CaSO_4 - An) durante la calcinación instantánea y/o la calcinación por lotes de tortas de filtración tratadas con cal.
- La calcinación instantánea o por lotes de tortas de filtración tratadas con cal puede dar como resultado una fase amorfa de aproximadamente $50 \pm 10\%$ en peso en la torta de filtración calcinada.
- En algunas realizaciones, el precursor de torta de filtración seca comprende de al menos el 40 a como máximo el 99% en peso de aluminosilicatos hidratados de MS y de al menos el 1 a como máximo el 15% en peso de hidratos de (aluminio-)silicato de calcio de MS; en el que los hidratos de (aluminio-)silicato de calcio son productos de la reacción puzolánica entre $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y la fracción fina del lodo dragado.

En algunas realizaciones, la etapa c implica añadir un aglutinante hidráulico que comprende portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) a la fracción fina de los sedimentos dragados en una cantidad del 2 al 10% en peso de MS, o donde la etapa c implica añadir un aglutinante hidráulico que comprende cal viva (CaO) en una cantidad del 2 al 7% en peso de MS.

En algunas realizaciones, la fracción fina comprende menos del 60% en peso de agua adsorbida físicamente.

5 En algunas realizaciones, la etapa d) implica deshidratar mecánicamente la fracción fina.

Preferiblemente, el producto de torta de filtración calcinado se muele y se usa como material cementoso suplementario en combinación con un aglutinante hidráulico que crea un ambiente alcalino para que reaccione el material. En una realización preferida, el aglutinante hidráulico es cemento Portland que tiene un contenido de C_3S (notación química del cemento) mayor del 50% en peso, más preferiblemente mayor del 60% en peso. El cemento Portland se muele preferiblemente hasta una finura Blaine de 200-800 m^2/kg . El producto de torta de filtración calcinado se muele preferiblemente hasta una finura Blaine de 500-5000 m^2/kg , preferiblemente 900-2000 m^2/kg para una óptima reactividad y trabajabilidad. Se encontró que se desarrollaron resistencias mecánicas adecuadas en cemento y productos de hormigón cuando los altos niveles de cemento Portland se reemplazaron por el SCM de la invención, en el que el término "altos niveles" se refiere al reemplazo de cemento Portland por cemento en más de aproximadamente el 35% en peso, por ejemplo, aproximadamente el 40% en peso. Por tanto, en una aplicación preferida de la invención, el SCM de la invención reemplaza el cemento Portland en de un 5% en peso a un 70% en peso, preferiblemente en de un 10% en peso a un 40% en peso, más preferiblemente en de un 20% en peso a un 40% en peso. El cemento combinado resultante está destinado a usarse en productos de mortero y hormigón.

La finura Blaine se mide según la norma ASTM C204.

20 Se proporciona además el uso de la fracción fina de sedimentos dragados para la fabricación de un material cementoso suplementario, comprendiendo la fracción fina menos del 30% en peso, preferiblemente menos del 10% en peso de granos que tienen un tamaño de grano mayor de 63 μm , en el que el tamaño de grano se mide mediante análisis de sedimentación.

25 Los tamaños de grano, tal como se notifican en el presente documento, se miden mediante análisis de sedimentación.

Los sedimentos dragados se describen con más detalle a lo largo de esta memoria descriptiva.

30 En algunas realizaciones, la fracción fina de los sedimentos dragados comprende al menos el 30% en peso de illita a base de materia seca (MS), del 0 al 10% en peso de clorita de MS, del 0 al 10% en peso de glauconita de MS, del 0 al 10% en peso de caolinita de MS, menos del 5,0% en peso de carbono orgánico de MS y menos del 0,2% en peso de cloruro de MS.

Se proporciona además un aglutinante hidráulico que comprende cemento Portland y un SCM proporcionado en el presente documento, y/o un SCM obtenido mediante un método proporcionado en el presente documento; en el que el material cementoso suplementario está presente en una concentración del 5 al 70% en peso, preferiblemente del 10 al 40% en peso, más preferiblemente del 20 al 40% en peso.

35 Ejemplos

El producto de torta de filtración de los ejemplos 1 a 3 se obtiene mediante el tratamiento fisicoquímico mencionado anteriormente de la fracción fina de los sedimentos de dragado. En el ejemplo 4 se describe un tratamiento fisicoquímico a modo de ejemplo de la fracción fina de los sedimentos de dragado.

40 Antes del tratamiento térmico, el producto de torta de filtración procesado en los SCM usados en los ejemplos 1 a 3 comprende minerales arcillosos de Al:illita 2:1 (30-35% en peso de MS), cuarzo de grano fino (20-25% en peso de MS), una fase amorfa inorgánica (15-20% en peso de MS) y calcita (10-15% en peso de MS); el resto comprende aragonito, minerales arcillosos de Fe: glauconita, caolinita y feldespatos 2:1.

Ejemplo 1

45 El producto de torta de filtración se calcinó instantáneamente usando tres perfiles de temperatura diferentes con temperaturas máximas establecidas entre 925 y 1075°C. La finura Blaine de los productos de torta de filtración calcinada fue de entre 550 y 700 m^2/kg . El cemento de referencia fue un cemento tipo CEM I 52.5N. Las barras de mortero se prepararon y se sometieron a prueba según la norma EN 196-1.

Tabla 1.

Régimen de calcinación instantánea (temperatura de la llama)	1075°C	1040°C	925°C
Cemento (% en peso) en aglutinante	100	65	65

ES 2 819 901 T3

Torta de filtración calcinada (% en peso) en aglutinante	0	35	35	35
Resistencia a la compresión de 28 días (MPa)	67	66	66	57
Índice de actividad de resistencia mecánica de 28 días (MPa)	-	0.99	0.99	0.85

Este ejemplo muestra que, a un 35% en peso de reemplazo de cemento por tortas de filtración calcinadas instantáneamente calcinadas a 1075°C o 1040°C (temperatura de la llama), puede obtenerse una resistencia mecánica comparable a la del cemento de referencia. La contribución de la torta de filtración a la resistencia mecánica depende del régimen de calcinación y puede optimizarse.

- 5 Las temperaturas mencionadas anteriormente de 1075°C y 1040°C son temperaturas de la llama. La temperatura de la llama se refiere a la temperatura alcanzada en la llama del calcinador instantáneo. Estas temperaturas de la llama corresponden a temperaturas del material de 905°C y 865°C, respectivamente. La temperatura del material es la temperatura promedio que alcanza el material calcinado durante la calcinación instantánea.

Ejemplo 2

- 10 El producto de la torta de filtración se calcinó por lotes en un horno estático a dos temperaturas diferentes (550 y 650°C) y posteriormente se molió hasta una finura Blaine de aproximadamente 1100 m²/kg. El cemento de referencia fue un cemento tipo CEM I 42.5 R. Las barras de mortero se prepararon según la norma EN 196-1, con la excepción de una razón de agua con respecto a cemento mayor de 0,6 (peso por peso).

Tabla 2.

Temperatura de calcinación (°C)		550	650
Cemento (% en peso) en aglutinante	100	65	65
Torta de filtración calcinada (% en peso) en aglutinante	0	35	35
Resistencia a la compresión de 28 días (MPa)	33	29	30
Índice de actividad de resistencia mecánica de 28 días (MPa)	-	0.89	0.92

- 15 Este ejemplo muestra que los morteros de cemento combinados que contienen el 35% en peso de aglutinante de tortas de filtración calcinadas en un horno estático desarrollan solo resistencias mecánicas ligeramente más bajas que los morteros de cemento de referencia. La contribución a la resistencia mecánica a la compresión de las tortas de filtración calcinadas es mucho mayor de lo que se esperaría de una dilución del aglutinante de cemento por un producto de relleno inerte.

Ejemplo 3

- 20 En este ejemplo, la puzolanidad de los cementos combinados que contienen tortas de filtración calcinadas por lotes (BC) (550 y 650°C) y tortas de filtración no calcinadas se somete a prueba según la norma EN 196-5. El cemento de referencia fue un CEM I 52,5N. El resultado es positivo si las muestras se representan debajo de la curva de solubilidad de la portlandita (Ca(OH)₂). Esto se muestra en la figura 1, que muestra los resultados de la prueba según la norma EN 196-5. Todo el cemento combinado sometido a prueba se sitúa por debajo de la curva de solubilidad de la portlandita, lo que da como resultado un resultado positivo de la prueba de puzolanidad.

- 25 Este ejemplo muestra que se produce una reacción puzolánica en todas las formulaciones de cemento combinado probadas. Por tanto, tanto las tortas de filtración calcinadas como las no tratadas se muestran reactivas con la portlandita y contienen componentes activos que actuarán como material puzolánico cuando se combinan con cemento.

Ejemplo 4

- 35 En las figuras 2 y 3 se ofrece una descripción general de las etapas del esquema de procesamiento de sedimentos de dragado. Antes de la operación de dragado real, se toman muestras del sedimento objetivo y se analiza para verificar si el sedimento cumple con los criterios de aceptación ambiental de las celdas sumergidas. (1). Si es así, se acepta que los sedimentos dragados entren en las celdas. El almacenamiento temporal de los sedimentos en las celdas sumergidas permite homogeneizar los sedimentos y proporciona un suministro mejor controlado y más continuo a la planta de tratamiento debido a la capacidad amortiguadora asociada. Los sedimentos de las celdas sumergidas se bombean a una unidad de separación de arena (SSU) (2). Después de una primera separación de los

5 desechos gruesos y la fracción > 8 mm mediante cribado y tamizado, la fracción > 2 mm se retira mediante hidrociclones regulables. La fracción o lodo de <2 mm resultante se bombea a través de una tubería (3) a los estanques de sedimentación (4). Allí, el lodo se deja sedimentar durante un máximo de 1 semana antes de bombearse a la instalación de tratamiento (5). En la instalación de tratamiento se añade cal apagada al lodo para facilitar la operación de deshidratación y optimizar las propiedades del lodo para su posterior valorización como SCM. Se usan filtros prensa de membrana para deshidratar los lodos y producir las tortas de filtración precursoras (<63 µm) que se almacenan en una instalación de almacenamiento (7) a la espera de su posterior procesamiento por tratamiento térmico. Obsérvese que las tortas de filtración precursoras pueden comprender hasta el 10% en peso de MS, preferiblemente no más del 5% en peso de granos de MS con un tamaño de grano mayor de 63 µm, tal como se determina mediante análisis de sedimentación. De manera similar, la fracción > 8 mm y las fracciones > 2 mm pueden comprender hasta el 10% en peso de MS, preferiblemente no más del 5% en peso de granos de MS que tengan un tamaño de grano menor de 8 mm o 2 mm, respectivamente.

Ejemplo 5

15 Los patrones de XRD (difracción de rayos X) se muestran en la figura 4. En particular, se muestran tres patrones de XRD superpuestos: un patrón de XRD de torta de filtración no calcinada (43), un patrón de XRD de torta de filtración calcinada instantáneamente (41) y un patrón XRD de torta de filtración calcinada por lotes (42). La calcinación instantánea y la calcinación por lotes conducen a reacciones de conversión similares. En la figura 4, se usan las siguientes abreviaturas: ilita (I), esmectita (S), caolinita (K), anhídrita (An) y calcita (Cc).

20 La torta de filtración calcinada por lotes se calcinó en un horno de caja a 650°C con un tiempo de residencia de 5 h. La torta de filtración calcinada instantáneamente se calcinó en un horno de calcinación instantánea a una temperatura de 865°C (temperatura del material), con un tiempo de residencia de 1 s. Los patrones de XRD de la figura 4 muestran claramente que ambos métodos de calcinación conducen a reacciones de conversión mineral similares en la muestra de torta de filtración. Los minerales arcillosos tales como la ilita (I), la esmectita (S) y la caolinita se descomponen/colapsan con la calcinación. La calcita (Cc) se descompone parcialmente tanto por la calcinación instantánea como por la calcinación por lotes. Se forma anhídrita (CaSO₄ - An) durante la calcinación instantánea y la calcinación por lotes. Además, la cuantificación de fase por análisis de Rietveld muestra niveles similares de fase amorfa del 50 ± 5% en peso en ambas muestras calcinadas.

Ejemplo 6

30 En un ejemplo adicional, se hace referencia a la composición química de varios materiales cementosos suplementarios (SCM) a modo de ejemplo proporcionados en el presente documento. Estos SCM están formados por tortas de filtración calcinadas instantáneamente, cuya composición se muestra en la siguiente tabla.

Muestra	a	b	C	d	Torta de filtración
	% en peso de ms				
SiO ₂	53,69	54,34	54,12	52,1	59,0
Al ₂ O ₃	10,43	10,15	10,71	13,0	10,7
CaO	12,48	12,24	13,32	14,5	14,0
MgO	1,71	1,71	1,82	2,0	2,0
Fe ₂ O ₃	8,69	8,28	8,66	11,1	8,8
Na ₂ O	0,81	0,78	0,82	0,6	0,8
K ₂ O	2,11	1,94	2,13	2,8	2,13
P ₂ O ₅	0,89	0,97	0,99	n.a.	n.a.
SO ₃	1,50	1,52	1,57	1,9	1,67
Cl	0,14	0,16	0,19	n.a.	0,14

ES 2 819 901 T3

TOC	0,31	0,25	0,18	n.a.	2,49
LOI	2,90	2,10	2,39	n.a.	0

Las muestras a, b y c son muestras calcinadas instantáneamente, en las que la calcinación instantánea implicó un tiempo de residencia de 1 s. Las respectivas temperaturas de calcinación son de 820°C para la muestra a, 865°C para la muestra b y 905°C para la muestra c (temperaturas de los materiales). La muestra d es una muestra calcinada por lotes que se calcinó a 650°C durante 6 h. La composición química de una torta de filtración sin calcinar (torta de filtración de columna).

La composición química de las muestras a-c, y la composición química de la torta de filtración, se determinó usando ICP-OES, tal como se describe en otra parte del presente documento. Para la muestra d, la composición química se determinó mediante fluorescencia de rayos X (XRF). Para la torta de filtración, la composición química de la torta de filtración sin tratar se notificó en cuanto a la ignición, es decir, la masa que queda después de calentar a 1050°C durante 2 h.

Con respecto a la calcinación instantánea (muestras a-c), el efecto de la temperatura de calcinación sobre la composición química es mayormente insignificante en cuanto a los elementos principales. La mayoría de las variaciones no muestran tendencias uniformes con el aumento de la temperatura y, por lo tanto, se considera que están relacionadas con la incertidumbre de muestreo y/o medición. Solo el contenido de carbono orgánico total disminuye ligeramente con la temperatura de calcinación aumentada. En general, la observación principal es que dentro del intervalo sometido a prueba de 820-905°C, la temperatura de calcinación tiene poco efecto sobre los componentes potencialmente volátiles tales como sulfato, cloro y compuestos de carbono orgánico.

El contenido de SiO₂ más bajo y de Al₂O₃ y Fe₂O₃ mayor de la muestra d en comparación con las muestras a-c se debe probablemente a un menor contenido de arena en la muestra d. Es muy probable que las variaciones en el contenido de arena se deban a variaciones en el pretratamiento de sedimentos, tales como punto de corte de separación de arena. Esto se explica siendo el cuarzo (SiO₂) el principal componente de la fracción de arena en estas muestras, mientras que la fracción fina es más rica en minerales arcillosos (aluminosilicatos) e (oxi)hidróxidos de Fe.

En cuanto a elementos potencialmente volátiles (por ejemplo, Cl, sulfato y carbono orgánico), puede observarse que no se emiten ni sulfato ni Cl durante el procedimiento de calcinación instantánea. El contenido de cloro y sulfato es aproximadamente el mismo antes y después de la calcinación. Los niveles de carbono orgánico se reducen fuertemente mediante el tratamiento térmico. Además, la pérdida total por ignición (LOI) se reduce fuertemente, desde el 16,42% (no mostrado) antes de la calcinación hasta el 2,46% después de la calcinación (no mostrado).

Ejemplo 7

En un ejemplo adicional, se describen las propiedades físicas de las tortas de filtración calcinadas instantáneamente del ejemplo 6. En particular, la distribución del tamaño de partícula de las muestras a c se muestra en la figura 5, junto con la distribución del tamaño de partícula de un cemento Portland tipo CEM I, y con la distribución del tamaño de partícula de las tortas de filtración sin tratar. En particular, la muestra a se etiqueta FC 820, la muestra b se etiqueta FC 865 y la muestra c se etiqueta FC 905.

Para ser aplicables como SCM, las tortas de filtración calcinadas tienen preferiblemente una finura comparable al cemento Portland. Los resultados de la figura 5 muestran que la finura de las tres tortas de filtración calcinadas instantáneamente es solo marginalmente más alta que la del cemento y comparable a las cenizas volantes de combustión de carbón comúnmente usadas como SCM. La temperatura de calcinación tiene poco efecto sobre la distribución del tamaño de partícula. Sin embargo, en comparación con la torta de filtración sin tratar, la torta de filtración calcinada es significativamente más gruesa. Esto indica que se produce una aglomeración irreversible de partículas por sinterización o fusión tras la calcinación.

En la figura 6, se muestra el área de superficie específica BET (Brunauer-Emmett-Teller) para cemento Portland (PC), y para tortas de filtración correspondientes a las muestras a-c, que se calcinaron instantáneamente a 820°C (FC 820), a 865°C (FC 865) y a 905°C (FC 905). Se encuentra que el área de superficie específica BET depende significativamente de la temperatura de calcinación. Cuanto mayor sea la temperatura de calcinación, menor será la superficie específica. El área de superficie específica BET es una medida del área de superficie total accesible a moléculas adsorbentes de N₂. La razón entre el área de superficie geométrica (calculada a partir de la distribución del tamaño de partícula suponiendo una forma de partícula esférica) con respecto al área de superficie específica BET da una indicación de la rugosidad de la superficie. Dado que las distribuciones de tamaño de partícula de las tortas de filtración calcinadas son prácticamente idénticas, la disminución observada en el área de superficie específica de BET es indicativa de una fuerte reducción en la rugosidad de la superficie de las partículas.

Una disminución en la superficie específica generalmente está relacionada con una menor demanda de agua del cemento combinado. Esto permite usar el cemento en razones más bajas de agua con respecto a aglutinante y, por

tanto, lograr mayores resistencias a la compresión del hormigón sin agentes reductores de agua tales como superplastificantes.

El efecto de la temperatura de calcinación sobre la morfología de las partículas se ilustra mediante SEM (imágenes de microscopía electrónica secundaria) de los montajes de polvo en la figura 7. La figura 7 muestra una selección de imágenes SEM representativas para las tortas de filtración calcinadas a tres temperaturas diferentes: 820, 865 y 905°C. A la temperatura de calcinación más baja de 820°C, los polvos consisten principalmente en agregados irregulares menores de 30-40 µm. Además, pueden reconocerse algunas partículas más grandes de limo/arena. La figura 7 muestra huellas remanentes de los filtros de membrana usados en la etapa de deshidratación. Estas "huellas" se reconocen fácilmente por sus característicos patrones hexagonales regulares de "panal". Junto a estas características, se reconocen algunas partículas esféricas, que son indicativas de procedimientos de fusión locales y se asemejan a las típicas "cenosferas" de cenizas volantes. El tamaño de estas partículas esféricas varía desde unos pocos micrómetros hasta 20 µm. A temperaturas de calcinación más altas, las partículas esféricas se vuelven más comunes. Las características típicas de la sinterización pueden observarse en las superficies de las partículas: los bordes se vuelven más redondeados y las partículas más pequeñas se fusionan en agregados. Esta tendencia se compara bien con la disminución en la rugosidad de la superficie derivada de los datos del área de superficie específica BET, que se muestra en la figura 6. Las temperaturas de calcinación más altas conducen, por tanto, a 1) aglomeración de partículas y una rugosidad de superficie reducida debido a la sinterización y 2) fusión local que da como resultado la formación de partículas esféricas de vidrio.

Ejemplo 8

En un ejemplo adicional, se hace referencia a composiciones de fase a modo de ejemplo de materiales cementosos suplementarios proporcionados en el presente documento.

En particular, la composición de fase de las tortas de filtración calcinadas se determinó en dos etapas. En primer lugar, se determinó el contenido absoluto de materiales cristalinos mediante XRD (análisis de difracción de rayos X). El contenido amorfo restante se determinó luego por diferencia hasta el 100%. Los resultados de TG se usaron como verificación cruzada y para verificar si la calcinación (deshidroxilación) fue completa. Dado que se sabe que los materiales cristalinos identificados y cuantificados no son reactivos, en una segunda etapa se investigaron con más detalle las propiedades de la fase amorfa reactiva mediante análisis de imagen de BSE (electrones retrodispersados).

En la figura 8 se muestran extractos de los patrones de XRD. Los respectivos resultados de cuantificación del análisis de Rietveld se dan en la tabla 8.1 para las tortas de filtración calcinadas y en la tabla 8.2 para el cemento Portland.

Tabla 8.1. Composición de fase determinada mediante análisis de XRD-Rietveld de las tortas de filtración calcinadas y sin tratar.

Composición de fase (% en peso)	Sin tratar	FC 820	FC 865	FC 905
Cuarzo (SiO ₂)	20	26	27	25
Feldespatos ((Na,K)AlSi ₃ O ₈)	4	7	8	9
Calcita (CaCO ₃)	13	4	4	3
Otros carbonatos	8	-	-	-
Pirita (FeS ₂)	1	-	-	-
Anhidrita (CaSO ₄)		2	2	2
Cal libre (CaO)		2	1	1
Óxidos de Fe (hem/mag) (Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄)		2	3	3
Arcilla 2:1 (ilita)	34	14	6	6
Caolinita (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)	3			

Amorfo	17	45	49	51
--------	----	----	----	----

Los carbonatos de calcio (por ejemplo, calcita, aragonito, ...) se descomponen en gran medida en el procedimiento de calcinación, solo un pequeño porcentaje de calcita, como polimorfo más estable, permanece después de la calcinación. Parte del CaO liberado en la descomposición de los carbonatos de calcio se recombina con el sulfato para formar anhidrita. Además, se encuentra una pequeña cantidad de cal libre en las muestras calcinadas. Un simple cálculo de balance de masa muestra que aproximadamente la mitad del CaO liberado se incorpora a la fase amorfa. La composición química de la fase amorfa puede estimarse restando la composición química de todas las fases cristalinas de la composición química a granel determinada por ICP-OES. En particular, los componentes principales de la fase amorfa son SiO₂, CaO, Al₂O₃ y Fe₂O₃. En comparación con la composición a granel, los niveles de SiO₂ se disminuyen, y al revés, CaO, Al₂O₃ y Fe₂O₃ se incrementan. Más específicamente, se encontró que la fase amorfa comprende los siguientes constituyentes: el 45% de SiO₂, el 17% de CaO, el 14% de Al₂O₃, el 14% de Fe₂O₃, el 4% de MgO, el 2% de K₂O, el 2% de Na₂O, el 1% de SO₃.

Se llevaron a cabo análisis termogravimétricos (TG) y termogravimétricos diferenciales (DTG) de las tortas de filtración calcinadas para verificar el grado de deshidroxilación del mineral de arcilla y el contenido de carbonatos. Los resultados de TG-DTG se dan en la figura 9. La pérdida de peso durante el intervalo de deshidratación y deshidroxilación es insignificante para FC865, FC905 y muy baja para FC820. Por tanto, puede concluirse que la deshidroxilación de la arcilla es completa (dentro de la precisión experimental del 1-2% en peso) para FC865 y FC905, y casi completa para FC820. Cabe señalar que la deshidroxilación de la arcilla no necesariamente da como resultado la descomposición de la estructura cristalina de arcilla estratificada. De hecho, los minerales arcillosos 2:1 retienen en gran medida su estructura en capas después de la deshidroxilación, tal como se muestra en R. Fernández, F. Martirena, K.L. Scrivener, The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite, Cem. Concr. Res. 41 (2011) 113-122. doi:10.1016/j.cemconres.2010.09.013. La persistencia (parcial) de los reflejos basales de illita en los patrones de XRD de FC865 y FC905 puede interpretarse en líneas similares y, por tanto, asignarse a illita deshidroxilada.

El principal acontecimiento de pérdida de peso en los TG se asigna a la descarbonatación de la calcita. Basándose en la pérdida de peso durante el intervalo de descarbonatación, puede calcularse el contenido de calcita en las muestras. Los valores obtenidos del 3-4% en peso de calcita se corresponden bien con los resultados de XRD.

Se usó microscopía electrónica retrodispersada (BSE) de una sección pulida de FC865 para tener un análisis más profundo de la distribución y composición de fase amorfa en el material. Una imagen representativa de BSE de FC865 se muestra en la figura 10. La sección pulida ahora muestra secciones transversales de tanto los agregados como las esferas observadas en la figura 7. Las esferas son huecas o muestran muchas cavidades irregulares más pequeñas, dado que la formación de gas dentro de (parcialmente) las gotas fundidas da como resultado el inflado y la formación de esferas huecas.

Los agregados están constituidos por muchas partículas más pequeñas y no muestran signos de formación de masa fundida. En este caso, la liberación de agua de los minerales arcillosos no provocó inflado.

Junto a los agregados y las esferas también pueden observarse partículas más grandes, angulares y de composición heterogénea. Estas corresponden a granos de cuarzo y feldespato.

En una siguiente etapa, se recogieron mapeos de elementos de 8 marcos de imagen. Los mapeos de elementos contienen la composición química de cada píxel del marco de imagen. La composición de todos los píxeles se representó posteriormente en un diagrama ternario de Ca-Al-Si. A continuación, se realizó un recuento de frecuencia, es decir, un recuento del número de píxeles que comparten la misma posición en el diagrama ternario. La figura 11 muestra los resultados de espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS) y muestra las frecuencias obtenidas en un diagrama ternario.

La figura 11 puede usarse para identificar y definir diferentes poblaciones de partículas de composición similar. En el caso de la muestra FC865 analizada, pueden distinguirse 4 poblaciones diferentes. Un primer grupo (1) es rico en Si y está centrado alrededor del vértice de Si. Puede asignarse a granos de cuarzo. Un segundo grupo (2) es rico en Al-Si y está situado alrededor de Ca:Al:Si 0:25:75. Teniendo una razón Al:Si de 1:3 y sin Ca, esto corresponde a granos de feldespato alcalino. Un tercer grupo (3) es Ca-Al-Si mezclado, y tiene una composición más extendida alrededor de una razón Ca:Al:Si de 14:24:62. Este grupo se asigna a aluminosilicatos de Ca reactivos formados durante la calcinación de los minerales arcillosos en la torta de filtración. Finalmente, un cuarto grupo (4) se encuentra en el ápice de Ca y puede asignarse a fases ricas en Ca tales como calcita, cal libre y anhidrita. Los grupos 3 y 4 están débilmente conectados. Esto indica un intermezclado fino de ambos grupos a una escala menor de 1-2 μm, la resolución típica de los mapeos de elementos EDS.

En una siguiente etapa, se definen intervalos de composición para segmentar los mapeos de elementos en diferentes clases o fases. En primer lugar, los intervalos de composición se definen como hexágonos alrededor de un punto central en el diagrama ternario. A continuación, todos los píxeles de los mapeos de elementos se etiquetan según si pertenecen a una clase de composición definida. Finalmente, el mapeo de elementos ahora segmentado

muestra la distribución de las clases/fases de composición definidas (es decir, cuarzo, feldespatos, aluminosilicatos de Ca y fases ricas en Ca). Las diferentes etapas de esta rutina se ilustran en la figura 12. Las partículas en la imagen de BSE se subdividen en grupos (no se muestra el grupo de feldespato). En particular, el panel 1 de la figura 12 muestra una imagen de electrones retrodispersados, el panel 2 muestra las fases ricas en sílice (cuarzo) únicamente, el panel 3 muestra la fase de aluminosilicato de Ca (arcillas activadas) únicamente, y el panel 4 muestra las fases ricas en Ca (calcita, anhidrita, cal libre) únicamente. A partir de la figura 12, resulta evidente que la mayor parte del material se compone del grupo de aluminosilicato de Ca. Las partículas de este grupo tienen un aspecto bastante irregular, desde agregados hasta esferas porosas de tamaños que oscilan entre 5 y 80 μm . El cuarzo está presente como partículas bien definidas, angulares y homogéneas de tamaños de hasta 80-100 μm . Las partículas de feldespato son normalmente más pequeñas y también pueden formar parte de agregados más grandes. Los granos ricos en Ca aparecen principalmente como partículas aisladas bien definidas.

La composición química de la fase de aluminosilicato de Ca no se superpone con la composición de las fases iniciales de arcilla. Illita, esmectita y caolinita contienen niveles muy bajos de Ca (0-5% en peso). La incorporación de Ca en la fase activada resulta muy evidente a partir de la figura 11. El Ca desempeña un papel importante en la formación de la fase de fusión como modificador de la red. No se han encontrado partículas en fase fundida (esferas) en arcillas calcinadas siguiendo métodos convencionales (horno rotativo, lecho fluidizado) y, por tanto, diferencian claramente los productos calcinados instantáneamente de las arcillas calcinadas por lotes. Un análisis de recuento de puntos muestra que las tortas de filtración calcinadas instantáneamente contienen una fracción significativa de partículas fundidas (32% del total, 44% del grupo 3) para el material calcinado instantáneamente a 865°C. La formación de partículas esféricas puede explicarse por la fusión de partículas cerca de la llama del calcinador instantáneo, la presencia de Ca finamente disperso dentro de la matriz de arcilla potencia la formación de masa fundida actuando como fundente que reduce las temperaturas de fusión. En otras palabras, la presencia de calcita tiene un efecto fundente, facilita la descomposición de los minerales arcillosos y potencia la formación de gotitas de masa fundida. Estas gotitas de masa fundida se extinguen rápidamente y como resultado se forma un vidrio de aluminosilicato rico en Ca.

La presencia de calcita en las tortas de filtración calcinadas es beneficiosa para su uso como SCM. En particular, se sabe que la calcita tiene una influencia positiva sobre la hidratación de cementos combinados ricos en Al_2O_3 . La reacción del carbonato con AFm-monosulfato normal conduce a la formación de fases de hemi- y monocarbonato e indirectamente da como resultado la formación de mayores cantidades de etringita, lo cual es beneficioso en cuanto al relleno del espacio y el desarrollo de la resistencia mecánica, tal como se notifica en B. Lothenbach, G. Le Saout, E. Gallucci, K. Scrivener, Influence of limestone on the hydration of Portland cements, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 848-860. doi:10.1016/j.cemconres.2008.01.002; K. De Weerd, M. Ben Haha, G. Le Saout, K.O. Kjellsen, H. Justnes, B. Lothenbach, Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 279-291. doi:10.1016/j.cemconres.2010.11.014; y M. Antoni, J. Rossen, F. Martirena, K. Scrivener, Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 1579-1589. doi:10.1016/j.cemconres.2012.09.006.

Se usa anhidrita (CaSO_4) en cementos para regular el fraguado y optimizar la ganancia de resistencia mecánica temprana del cemento. En caso de que se usen SCM ricos en Al, normalmente se añaden sulfatos de calcio para aumentar la concentración en edades tempranas, tal como se notifica informa en M. Antoni, J. Rossen, F. Martirena, K. Scrivener, Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 1579-1589. doi:10.1016/j.cemconres.2012.09.006. Por tanto, la presencia de anhidrita en las tortas de filtración calcinadas puede ser beneficiosa.

REIVINDICACIONES

1. Método para producir un material cementoso suplementario (SCM) caracterizado porque comprende las etapas:
 - 5 a) proporcionar lodo dragado que comprende al menos del 50% en peso a como máximo el 90% en peso de agua, al menos del 0 a como máximo el 60% en peso de fracción gruesa a base de materia seca (MS) y al menos el 40% en peso de fracción fina de MS;
 - b) retirar la fracción de arena del lodo dragado, reteniendo de ese modo la fracción fina del lodo dragado, la fracción fina comprende menos del 30% en peso, preferiblemente menos del 10% en peso de granos que tienen un tamaño de grano mayor de 63 μm ;
 - 10 c) añadir portlandita (cal apagada, Ca(OH)_2) o cal viva (CaO) a la fracción fina;
 - d) deshidratar la fracción fina, formando de ese modo un precursor de torta de filtración seca; y,
 - e) tratar térmicamente el precursor de torta de filtración seca.
2. Método según la reivindicación 1, en la que la etapa e) implica calcinación del precursor de torta de filtración seca.
- 15 3. Método según la reivindicación 1 ó 2, en la que la etapa e) implica calcinación instantánea del precursor de torta de filtración seca.
4. Método según la reivindicación 3, en el que la calcinación instantánea implica calentar el precursor de torta de filtración seca durante al menos de 0,10 s a como máximo 10 s a una temperatura de al menos 800°C a como máximo 1100°C.
- 20 5. Método según la reivindicación 1 ó 2, en el que la etapa e) implica calentar el precursor de torta de filtración seca en un horno rotativo; hasta una temperatura entre al menos 550°C y como máximo 850°C, preferiblemente entre al menos 650°C y como máximo 750°C; durante al menos de 20 minutos a como máximo 3 horas.
- 25 6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el precursor de torta de filtración seca comprende de al menos el 40 a como máximo el 99% en peso de aluminosilicatos hidratados de MS y de al menos el 1 a como máximo el 15% en peso de hidratos de (aluminio-)silicato de calcio de MS; en el que los hidratos de (aluminio-)silicato de calcio son productos de la reacción puzolánica entre Ca(OH)_2 y la fracción fina del lodo dragado.
- 30 7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la etapa c) implica añadir portlandita (Ca(OH)_2) a la fracción fina de los sedimentos dragados en una cantidad del 2 al 10% en peso de MS, o en el que la etapa c) implica añadir cal viva (CaO) en una cantidad del 2 al 7% en peso de MS.
8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la fracción fina comprende menos del 60% en peso de agua adsorbida físicamente.
- 35 9. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la etapa d) implica deshidratar mecánicamente la fracción fina.

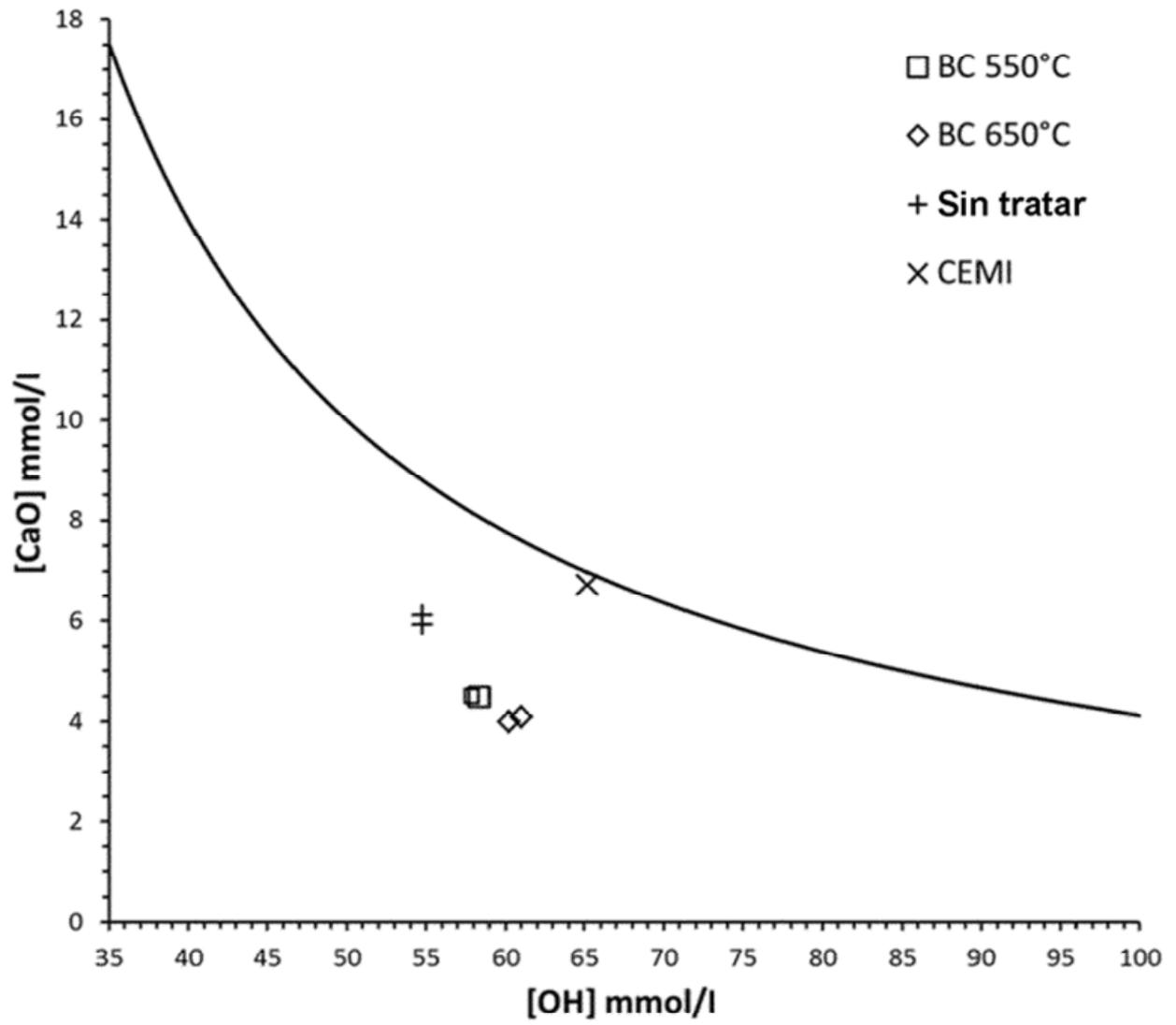


FIG. 1



FIG. 2.

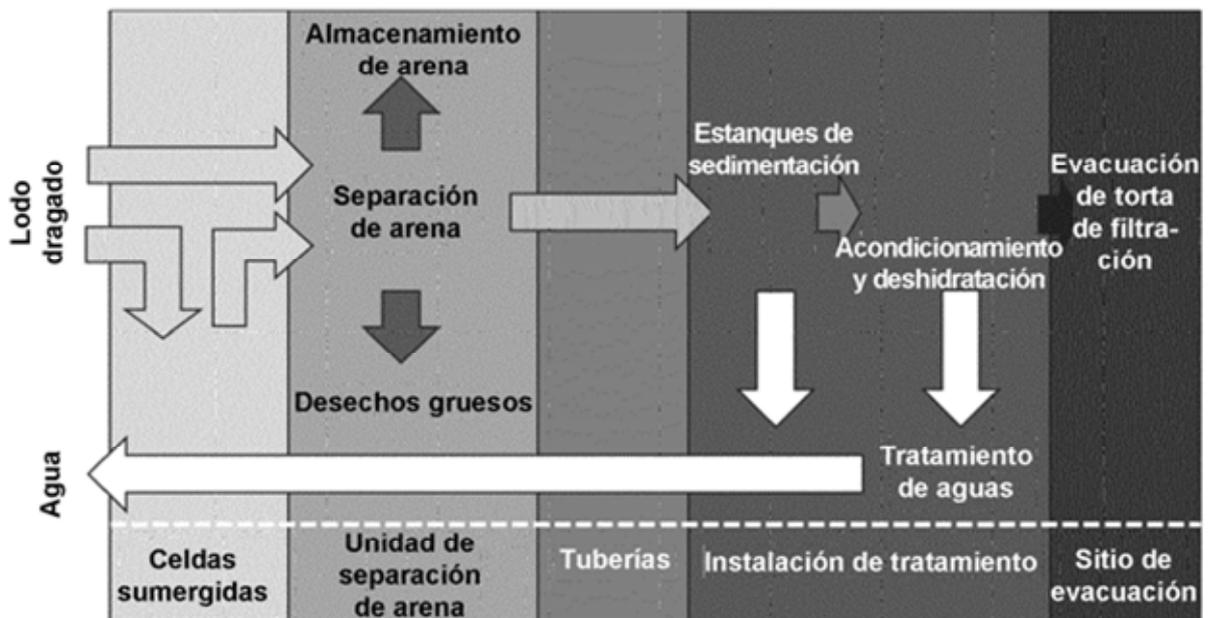


FIG. 3.

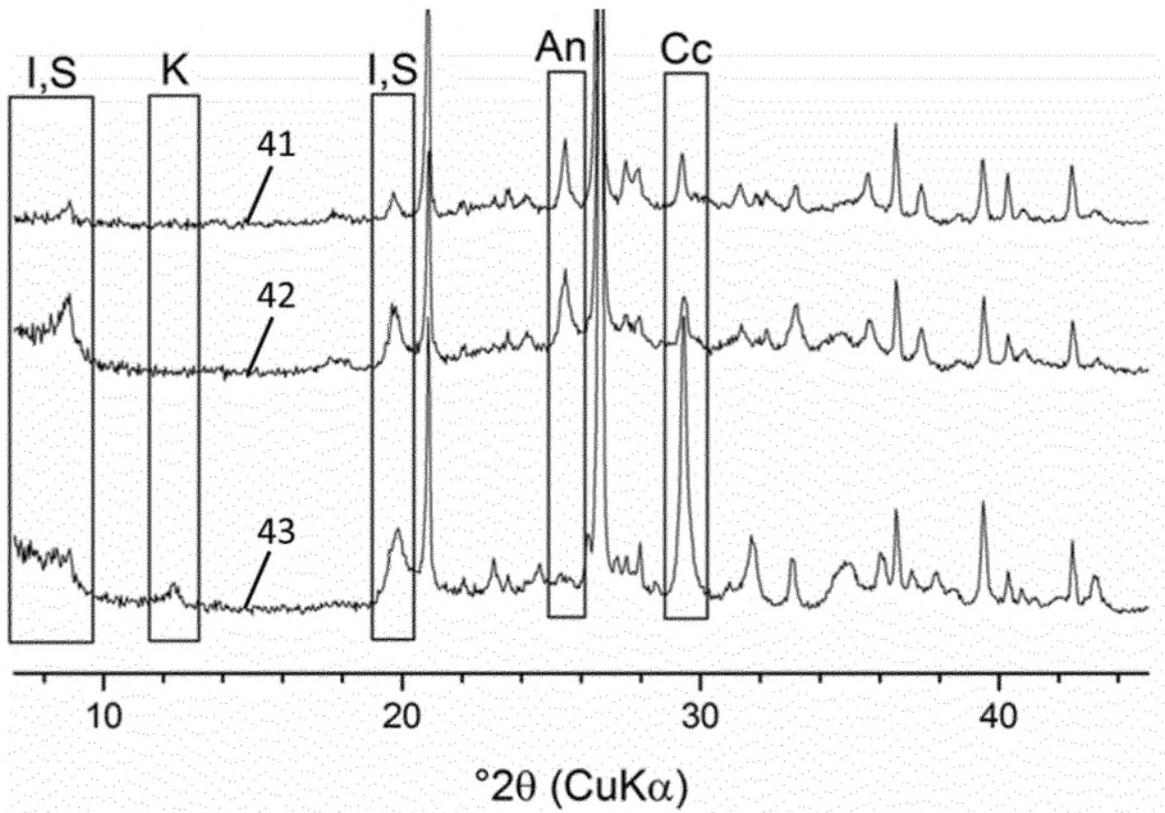


FIG. 4

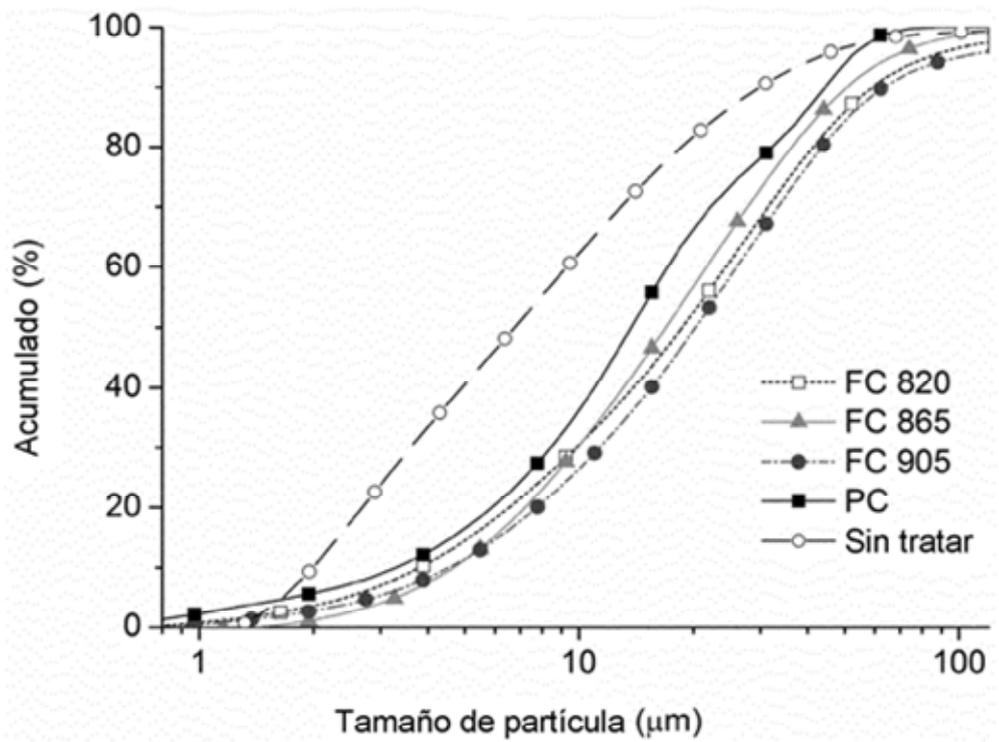
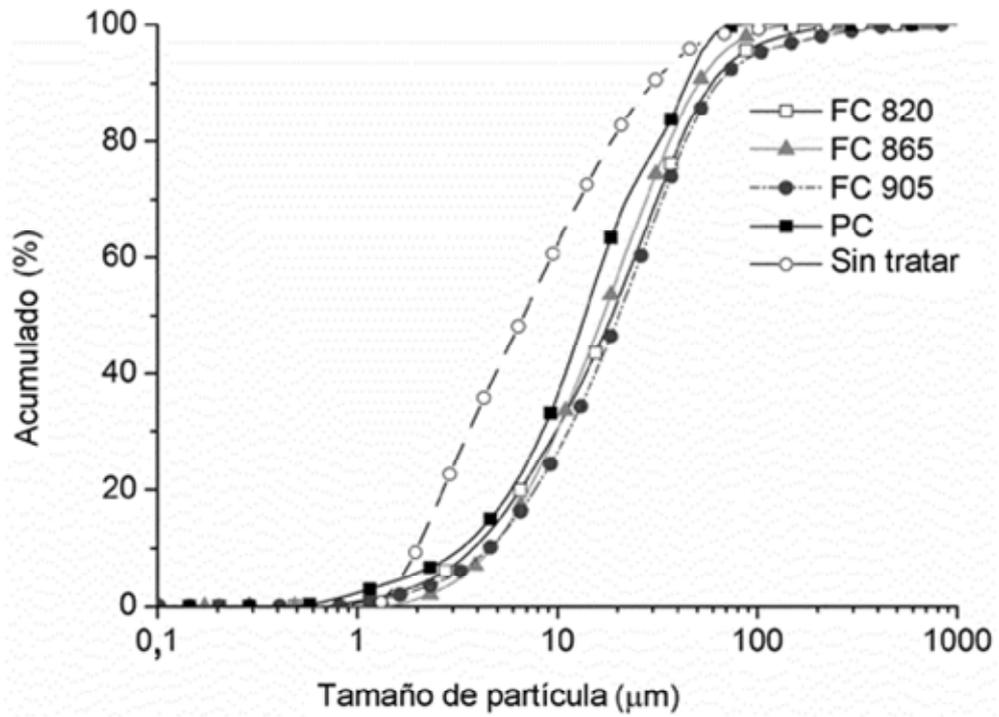


FIG. 5

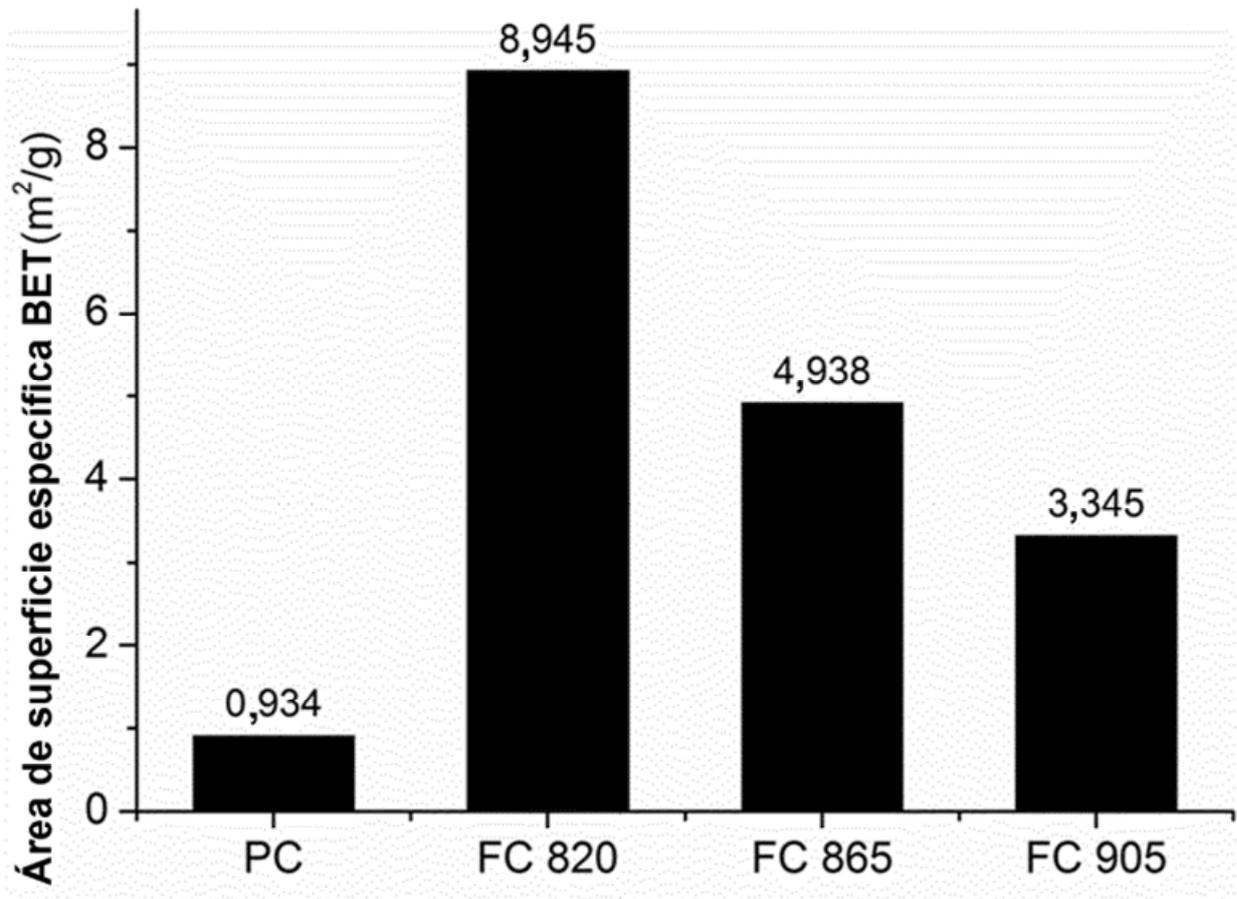


FIG. 6

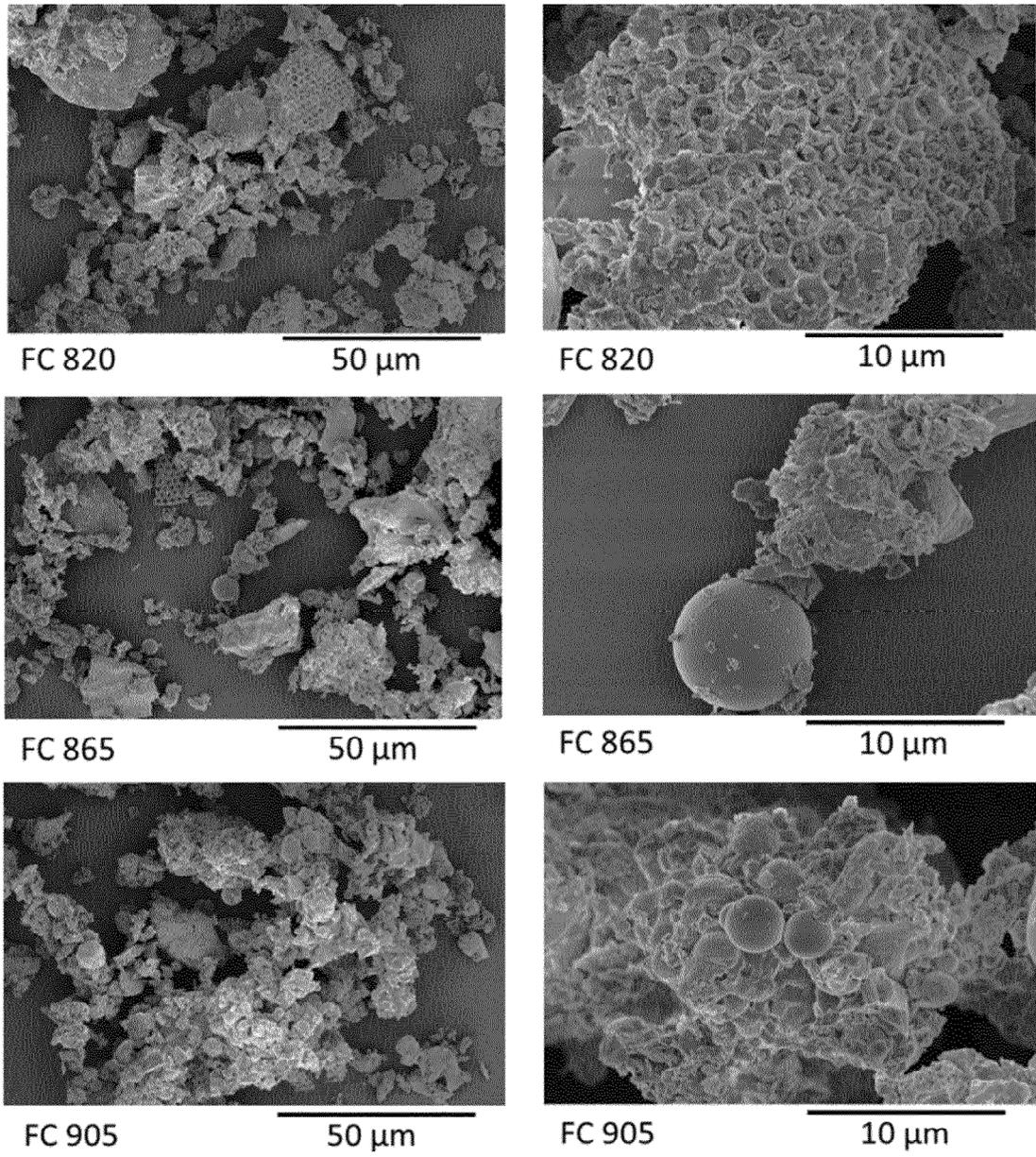


FIG. 7

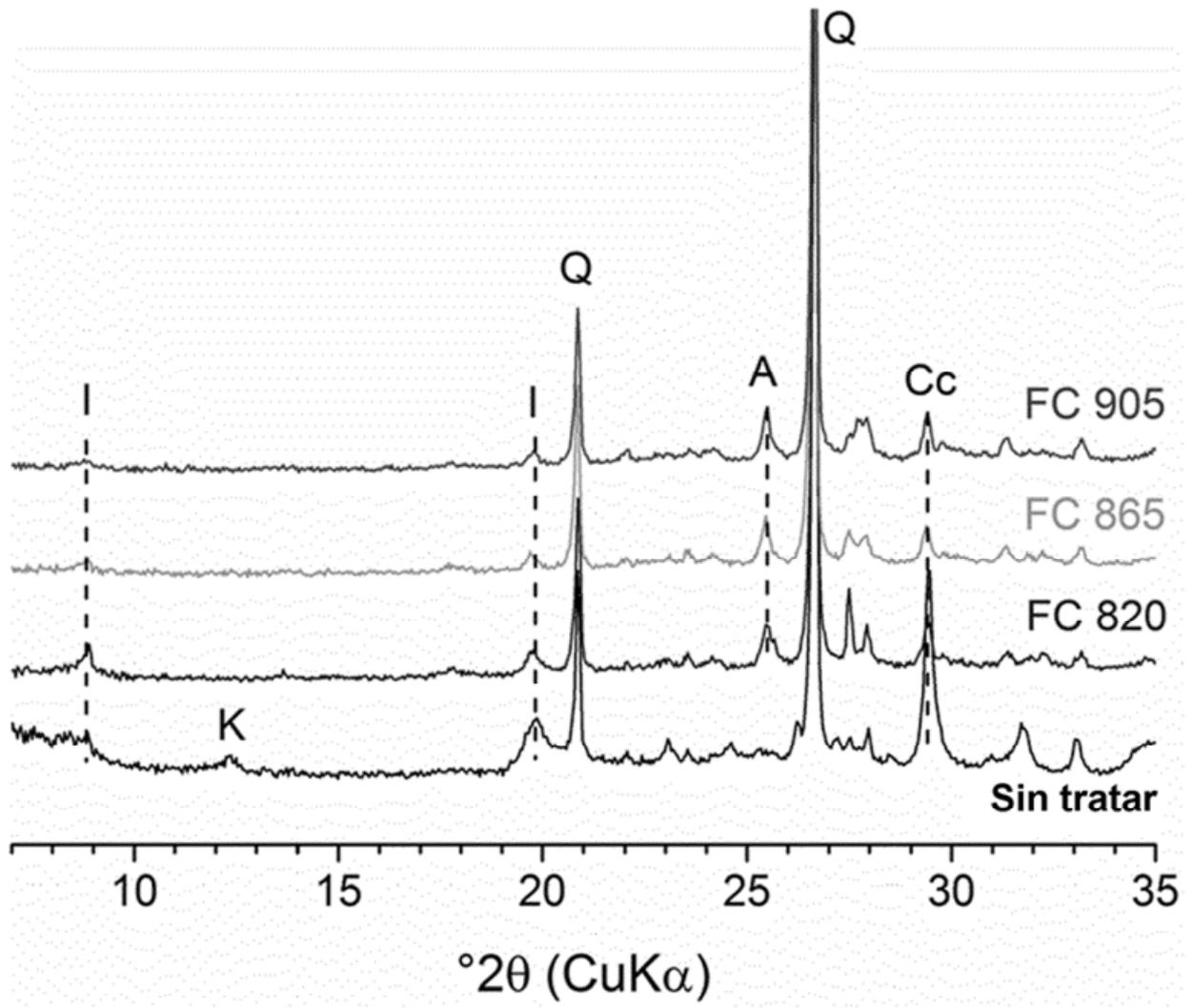


FIG. 8

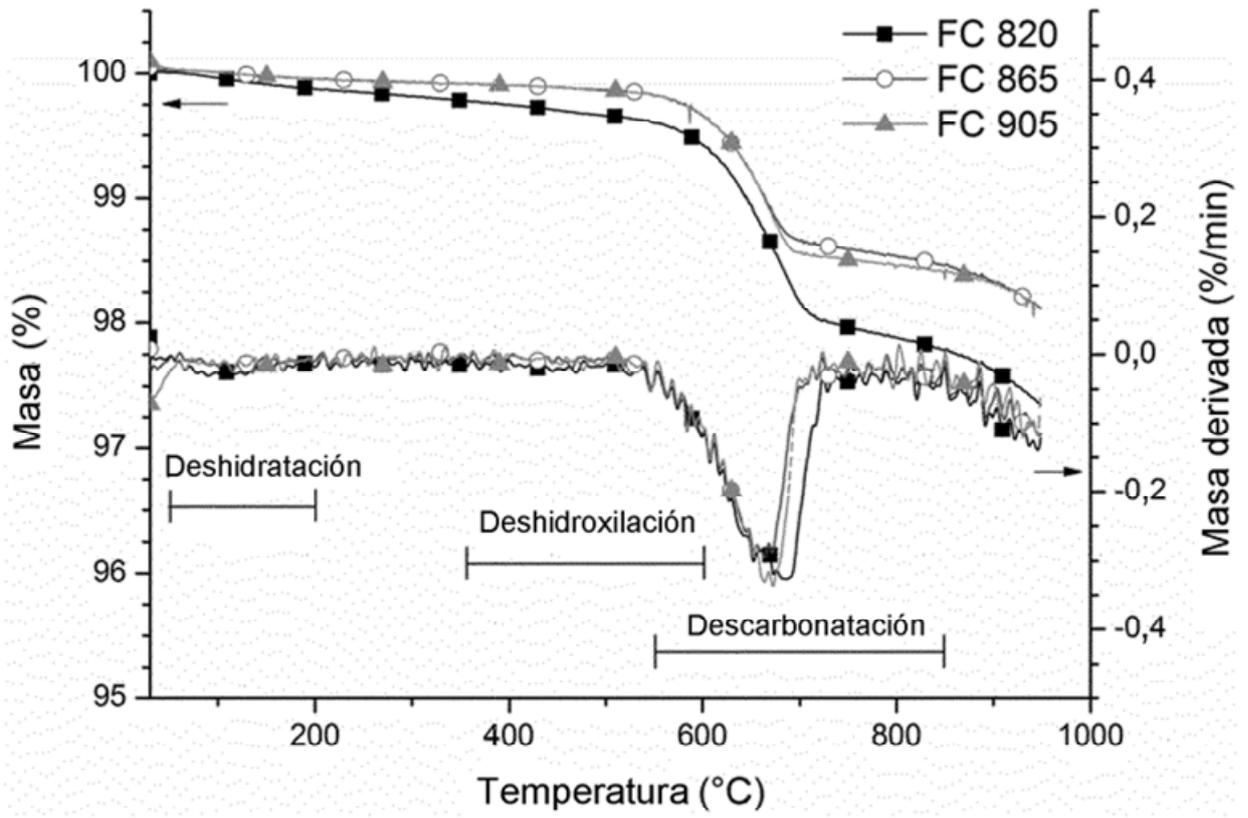


FIG. 9

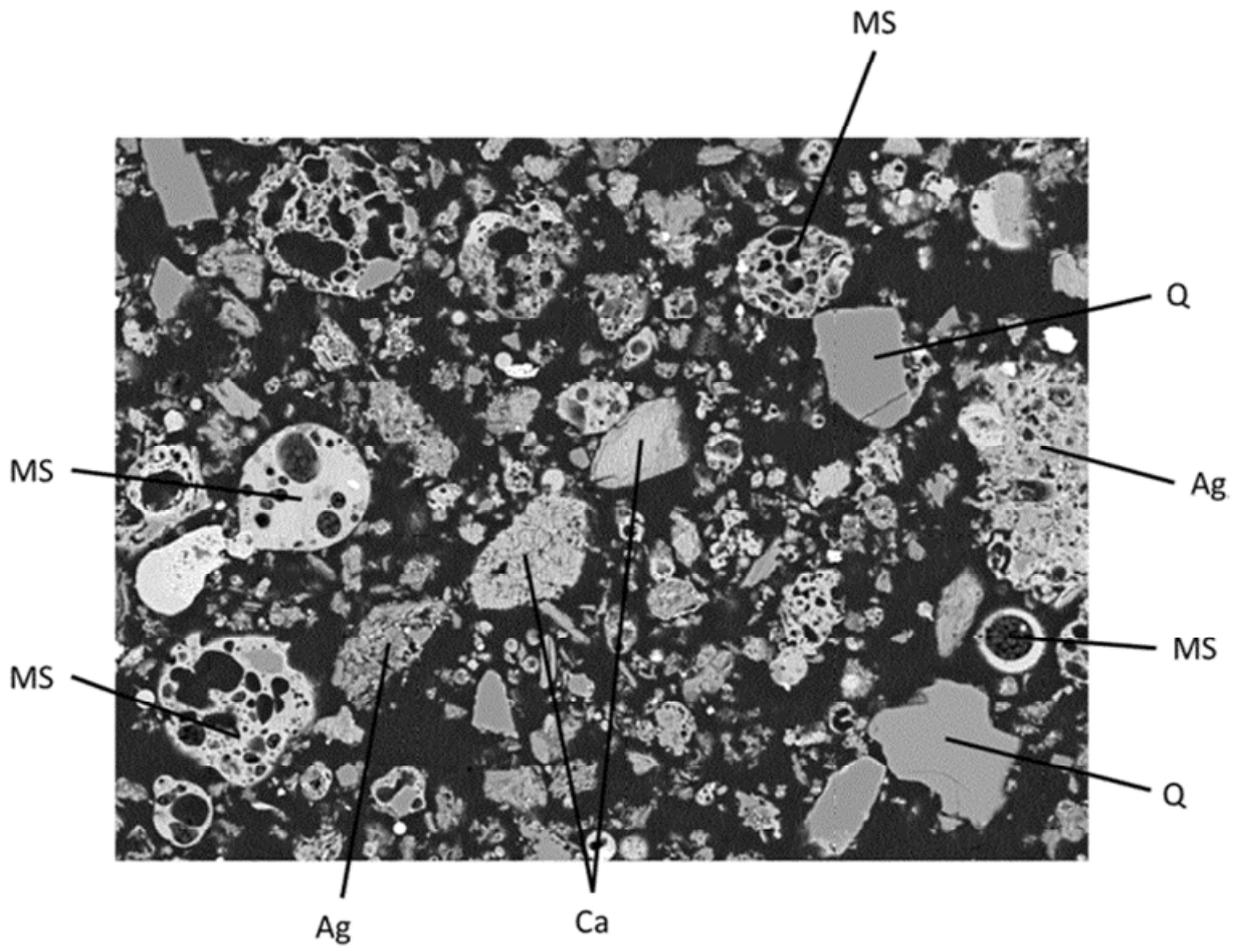


FIG. 10

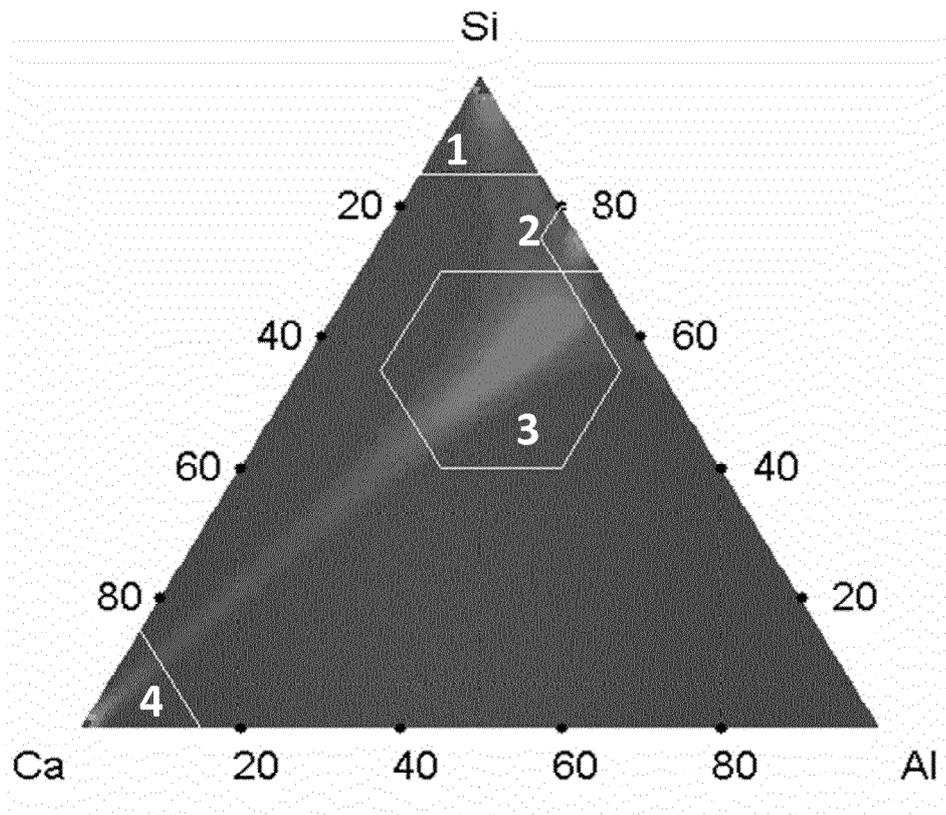


FIG. 11

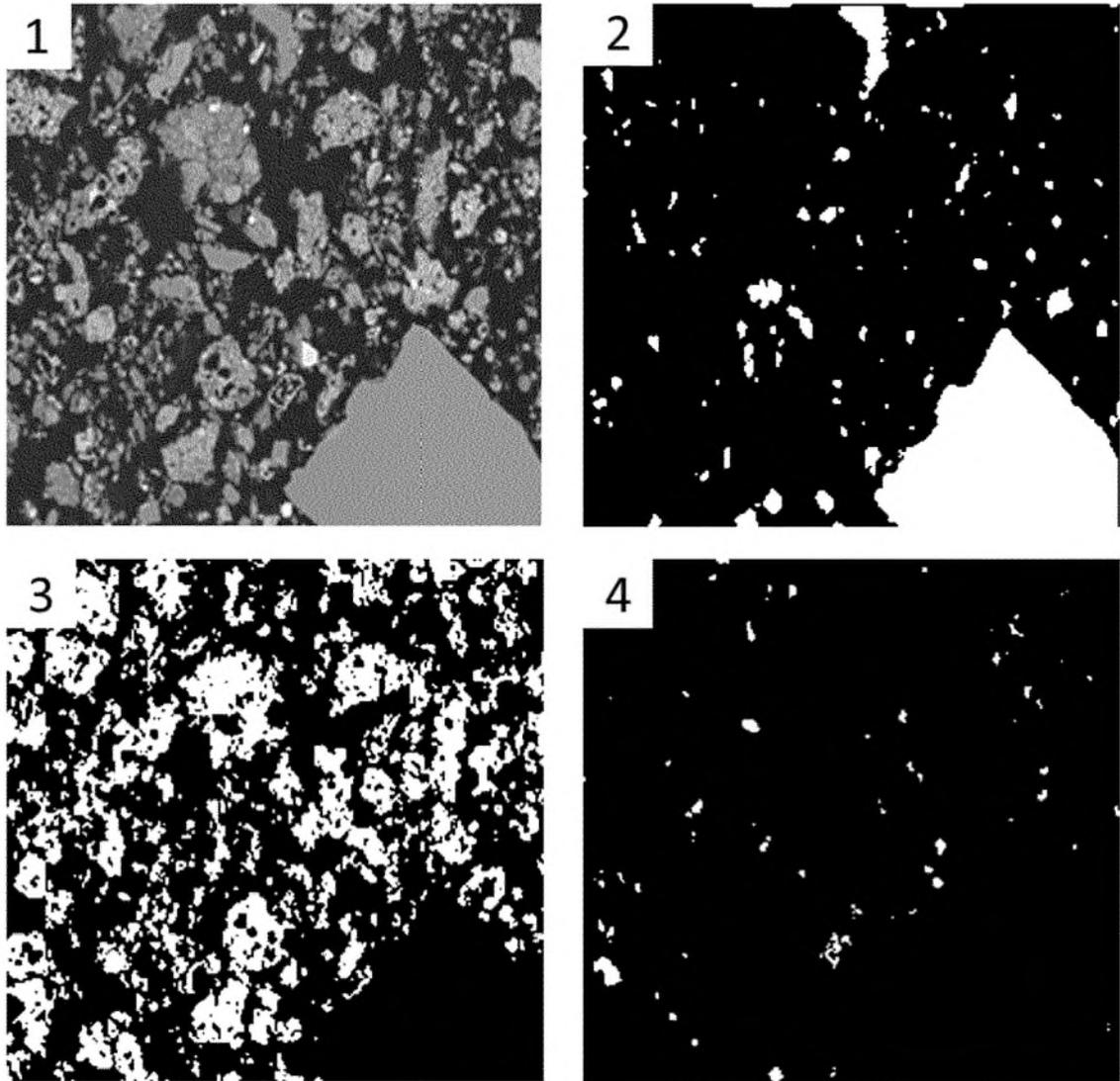


FIG. 12