

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 581 502**

51 Int. Cl.:

C04B 7/32 (2006.01)

C04B 7/345 (2006.01)

C04B 28/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2012** **E 12735470 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016** **EP 2744765**

54 Título: **Ternesita como aditivo para cemento Portland**

30 Prioridad:

18.08.2011 EP 11006757

26.10.2011 EP 11008570

05.03.2012 EP 12001488

26.03.2012 EP 12002111

30.03.2012 EP 12002342

10.05.2012 EP 12003718

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

06.09.2016

73 Titular/es:

HEIDELBERGCEMENT AG (100.0%)

Berliner Strasse 6

69120 Heidelberg, DE

72 Inventor/es:

BULLERJAHN, FRANK;

SCHMITT, DIRK;

BEN HAH, MOHSEN;

BATOG, BARBARA y

IRBE, LINDA

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 581 502 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

Ternesita como aditivo para cemento Portland

La presente invención se refiere a la obtención y al empleo de ternesita como aditivo para cemento y agentes aglutinantes Portland.

5 La industria del cemento tiene una fracción considerable en la producción global de CO₂. La demanda de cemento, creciente a nivel mundial, sobre todo en países en vías de desarrollo, así como los costes en aumento para materias primas, energía y certificados de CO₂, condujeron en los últimos años a una creciente reducción del factor de clinker, por ejemplo mediante una adición de harinas de piedra caliza, cenizas volantes, y arenas siderúrgicas granuladas como substitutos de clinkers. Este empleo de productos secundarios y productos de
10 desecho de otras industrias, así como el desarrollo de agentes aglutinantes alternativos, se basan cada vez más en el foco del interés político, científico y económico.

En el transcurso de la eliminación de desechos/obtención de energía, producción de acero, obtención de metales nobles, etc., se producen mundialmente enormes cantidades de materiales, que se denominan a continuación productos secundarios industriales. Según calidad/composición/campo de aplicación, éstos se
15 pueden reutilizar parcial completamente en diversos procesos y productos, por ejemplo como corrector para la obtención de clinkers de cemento Portland, como aditivo para hormigón, y como árido para asfalto y hormigón, etc.

Debido a diversos factores, como por ejemplo la deficiente uniformidad (química y mineralogía) y el contenido en productos nocivos (química orgánica, metales pesados, etc.), el empleo de productos secundarios
20 industriales no es inofensivo. Entre otras cosas, una reactividad / calidad descendente de clinkers de OPC, o bien una deficiente estabilidad dimensional de cementos, puede conducir a que se deba depositar anualmente grandes cantidades de tales materiales, con costes elevados, o bien se deba recurrir a las mismas como material de escombrera y material de depósito. También se pueden presentar dificultades en el depósito de tales materiales, por ejemplo procesos de lixiviación pueden conducir a la contaminación de áreas y
25 aguas/aguas subterráneas circundantes. Por lo tanto, el empleo/la elaboración de productos secundarios industriales representa un gran desafío y una tarea aún no resuelta. En el futuro será imprescindible, y posee una relevancia global, una utilización de recursos lo más eficiente y estable posible.

Se emplean las siguientes abreviaturas habituales en la industria de cementos: H-H₂O, C-CaO, A-Al₂O₃, F-Fe₂O₃, M-MgO, S-SiO₂ y \$-SO₃. Para simplificar la descripción adicional se indica casi siempre compuestos en su forma
30 pura, sin dato explícito de series de mezcla/substitución por iones ajenos, etc., como son habituales en materiales técnicos e industriales. Como entiende cualquier especialista, la composición de las fases citadas particularmente en esta invención, en dependencia de la química de la harina cruda y del tipo de obtención, se puede variar mediante la substitución con diversos iones ajenos, entrando tales compuestos igualmente en el ámbito de protección de la presente invención, y debiendo estar los mismos comprendidos por la indicación de fases/compuestos puros.

35 Estado de la técnica

El documento EP 1 171 398 B1 (DE 600 29 779 T2) describe la sinterización de materiales crudos específicos/seleccionados, casi exclusivamente de materiales crudos naturales, así como al menos una fuente de CaF₂, a 900 hasta 1200 °C, para producir en un horno clinkers especiales, que presentan altas concentraciones de cristal X = {(C, K, N, M)₄(A, F, Mn, P, T, S)₃(Cl, \$)} y cristal Y = {(C₂S)₃(CS)₃Ca(f, cl)₂ o C₉S₃\$₃Ca(f, cl)₂} [mineral del
40 grupo de elestaditas] y/o cristal Z = {C₅S₂\$}. Estos clinkers se mezclan con cemento hidráulico o cemento de tipo Portland, para producir composiciones de cemento, situándose el contenido en cristal X entre un 15 y un 75 % del clinker especial, y al menos en un 5 % de la mezcla final de agentes aglutinantes.

Era tarea de la invención la puesta a disposición de cemento Portland y agentes aglutinantes a partir del mismo, que
45 tuvieran menor influencia negativa sobre el medio ambiente, al poder constituir productos secundarios industriales, pero también materias primas alternativas, una parte de la mezcla de harina cruda, o sirviendo los mismos como componente del agente aglutinante.

Sorprendentemente, ahora se descubrió que la fase C₅S₂\$ (ternesita también denominada como sulfoespurrita o sulfatoespurrita o sulfosilicato de calcio) representa un componente reactivo significativo en combinación con aluminio reactivo. En la bibliografía (véase, por ejemplo "Synthesis of Calcium Sulfoaluminate Cements From Al₂O₃-
50 Rich By-products from Aluminium Manufacture", Milena Marroccoli et al., The second international conference on sustainable construction materials and technologies 2010, "Synthesis of Special Cements from Mixtures Containing Fluidized Bed Combustion Waste, Calcium Carbonate and Various Sources of Alumina", Belz et al, 28th Meeting of the Italian Section of The Combustion Institute 2005, "Fluidized Bed Combustion Waste as a Raw Mix Component for the Manufacture of Calcium Sulphoaluminate Cements", Belz G et al, 29th Meeting of the Italian Section of The

Combustion Institute, 2006 y "The Fabrication of Value Added Cement Products from Circulating Fluidized Bed Combustion Ash", Jewet) R.B et al, World of Coal Ash (WOCA) Covington, Kentucky, USA, 2007), la fase C_5S_2 , por el contrario, se describe como menos reactiva, o bien inerte, e indeseable en cemento de sulfoaluminato de calcio. Por lo demás, regularmente se muestran métodos para evitar esta „fase indeseable“. Sorprendentemente, en

5 nuestros ensayos se ha mostrado que una cantidad significativa de esta fase C_5S_2 reacciona ya durante los primeros días de hidratación, e influye significativamente sobre la composición de fase de muestras hidratadas.

Por lo tanto, el anterior problema se soluciona mediante el objeto de las reivindicaciones 1 y 8.

En el ámbito de la presente invención, clinker se refiere a un producto de sinterización que se obtiene mediante combustión de una mezcla de materias primas a temperatura elevada, y contiene al menos una fase reactiva por vía

10 hidráulica. Con cemento se designa un clinker molturado con o sin adición de otros componentes. Agente aglutinante o mezcla de agentes aglutinantes designa un cemento, y de manera típica, pero no forzosamente, una mezcla que contiene otros componentes molturados finamente, de endurecimiento hidráulico, que se aplica tras adición de agua, en caso dado aditivos y granulación de roca.

Un clinker puede contener ya todas las fases necesarias, o bien deseadas, y emplearse directamente como agente

15 aglutinante tras molturación para dar cemento. Según la invención, la composición de agente aglutinante se obtiene preferentemente mediante mezclado de dos o más clinkers y/o cementos, efectuándose el mezclado ya (o durante) la molturación y/o en estado molturado y/o en la obtención del agente aglutinante. En tanto no se cite expresamente un momento de mezclado, las siguientes descripciones se refieren a agentes aglutinantes (y cementos), que no están limitados en esta relación.

20 En tanto no se indique lo contrario, con „reactivo“ se indica una reactividad hidráulica.

En el ámbito de la presente invención, cemento compuesto Portland indica un producto en el que al menos una parte, hasta la parte predominante del clinker de cemento Portland molturado, se substituye por al menos otra

25 substancia, como por ejemplo, pero no exclusivamente, otros materiales hidráulicos, hidráulicos de manera latente, puzolánicos, inertes. En este caso, las velocidades de substitución se sitúan típicamente en el intervalo de > un 5 a un 70 %.

Fases, como por ejemplo C_5S_2 , se indican prioritariamente en cantidades estequiométricas, pero la composición exacta puede diferir/variar. Por lo demás, se pueden incorporar diversos iones ajenos del grupo de halógenos, no

30 metales, metales alcalinos y alcalinotérreos, así como representantes de metales de transición y semimetales y metales en la estructura de cristal de la fase. Para el clinker según la invención son apropiados todos ellos. Preferentemente se incorpora, por ejemplo, fosfato, fluoruro, boro, nitrato o cloruro, pero también sodio y potasio en la estructura de C_5S_2 , mediante lo cual se estabiliza la misma (por ejemplo a temperaturas más elevadas > 1200°C) y/o se forma más rápidamente, comprendiéndose a continuación tales substancias como mineralizadores.

Se debe entender por mineralizadores substancias que actúan como agentes de fluidez y/o reducen la temperatura que es necesaria para la formación de una fusión, y/o aquellos que favorecen la formación del compuesto de clinker,

35 como por ejemplo mediante formación de cristales mixtos y/o estabilización de fases.

La obtención separada de ternesita o un clinker, o bien cemento con ternesita, como al menos uno de los componentes principales, tiene la ventaja de que ternesita, o bien este clinker, se puede obtener en un paso en un intervalo de temperaturas típicamente de 900 a 1200°C, preferentemente 1050 a 1150°C. El clinker generado de este modo es muy poroso y fácilmente molturable, y la reactividad del clinker se puede ajustar selectivamente,

40 correspondientemente al respectivo requisito del agente aglutinante, o bien optimizar, por ejemplo, mediante el aumento de los contenidos en α C_2S , así como de la fase C_5S_2 . Esto se puede conseguir igualmente mediante la adición de mineralizadores a la harina cruda, presentándose una parte, hasta la parte predominante de silicato dicálcico en forma de cristales mixtos, o bien " α " C_2S dopado, como por ejemplo en presencia de P_2O_5 como fosfato-silicato de calcio $[Ca_2SiO_4 \cdot 0.05Ca_3(PO_4)_2]$. La formación de una fase de fusión se favorece, o bien se ocasiona. La

45 formación de una fase de fusión se puede controlar selectivamente, por ejemplo para minimizar la formación de polvo, pero también para ajustar propiedades deseadas del producto de clinker (reactividad, molturabilidad, etc.).

Una obtención selectiva de un clinker de C_5S_2 , la estabilización de C_5S_2 a temperaturas elevadas, la posible velocidad de formación elevada de α C_2S , cristales mixtos de silicato dicálcico, así como la formación de al menos una fase de fusión en el clinker, y el empleo del clinker de ternesita como aditivo en combinación con sistemas

50 reactivos, ricos en aluminio, para el aumento de la resistencia temprana de agentes aglutinantes no se describió hasta la fecha. Es un planteamiento completamente novedoso para un aumento de la resistencia temprana y/o de la durabilidad de sistemas aglutinantes basados en cemento Portland y cemento compuesto Portland.

Resulta la ventaja adicional de que, en el clinker según la invención, se pueden ajustar contenidos en magnesio/periclase elevados selectivamente ($> 2 \%$ en peso). Debido a la baja temperatura de combustión, periclase se puede presentar en forma reactiva y contribuir al desarrollo de resistencia/hidratación.

5 C_5S_2 se puede obtener mediante sinterización de materias primas, que ponen a disposición suficientes cantidades de CaO , SiO_2 y SO_3 . En este caso son apropiadas por una parte materias primas puras, o bien esencialmente puras, como carbonato u óxido de calcio, harina de cuarzo o microsilíce, y sulfato de calcio. Por otro lado se puede emplear una pluralidad de materiales naturales, pero también industriales, como por ejemplo, pero no exclusivamente, piedra caliza, bauxita, arcilla/piedra arcillosa, arcillas calcinadas (por ejemplo metacaolín), basalto, periodita, dunita, ignimbrita, carbonatita, ceniza/escoria/arena siderúrgica de calidad elevada y reducida (mineralogía/contenido en
10 vidrio, reactividad, etc.), diversos materiales de escombrera, lodos rojos y marrones, soportes de sulfato naturales, lodos de desulfuración, yeso fosforado, yeso de gas de combustión, yeso de titanio, yeso fluorado, etc., en combinación apropiada como material crudo. Del mismo modo, entran en el ámbito de protección particularmente las sustancias/grupos de sustancias no citadas, que cumplen los requisitos químicos mínimos como materias primas potenciales. Las materias primas se pueden tratar previamente, aunque esto no es necesario.

15 El hierro contenido en la mezcla de harina cruda se incorpora en la fase C_2AF y preferentemente en la fase C_4A_3 . La incorporación de iones ajenos puede conducir a una velocidad de formación de fase elevada en la zona caliente, lo que reduce a su vez potencialmente el tiempo de residencia requerido y/o puede conducir a un su aumento cuantitativo. La denominación $Al_2O_3(Fe_2O_3)$, al igual que en la indicación $C_4(A_xF_{1-x})_3$ para la fase de clinker, significa que el aluminio se ha substituido parcialmente por hierro, es decir, x es un número de 0,1 a 1,0. Típicamente, en
20 principio se presenta aluminio con adiciones reducidas de hierro, pero en el ámbito de la invención se emplean cantidades considerables de hierro hasta un contenido predominante en hierro.

Una identificación para la incorporación de hierro en la fase C_4A_3 es el descenso cuantitativo de fases ricas en hierro (por ejemplo Fe_3O_4 , C_2F y C_4AF), el aumento de la fase C_4A_3 , o bien $C_4(A_xFe_{1-x})_3$, así como el aumento de intensidades de pico y del parámetro de reticulación c (Å) [sistema de cristalización: ortorrómbico] de 9,1610 [número
25 PDF: 01-085-2210, Tetracalcium hexaaluminate sulfate(VI) - $Ca_4(Al_6O_{12})(SO_4)$, ICSD Collection Code: 080361, Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997), Struktur: Calos, N.J., Kennard, C.H.L., Whittaker, A.K., Davis, R.L., J. Solid State Chem., 119, 1, (1995)] por encima de 9,1784 [número PDF: 00-051-0162, Calcium Aluminum Iron Oxide Sulfate - $Ca_4((Al_{0.95}Fe_{0.05}))_6O_{12}(SO_4)$, ICSD Collection Code: -, referencia primaria: Schmidt, R., Pöllmann, H., Martin-Luther-Univ., Halle, Germany., ICDD Grant-in-Aid, (1999)] hasta valores de más de 9,2000. El control de una
30 eventual formación de cristales mixtos se puede determinar igualmente por medio del cálculo de factores de ocupación en una adaptación de Rietveld mediante ocupaciones incompletas o mixtas de capas atómicas aisladas. Otro indicador puramente cualitativo es la modificación de color del clinker, en parte evidente. De este modo, el color del clinker cambia de un castaño/ocre, pasando por marrón verdoso, hasta un tono gris claro.

35 Ternesita se presenta también como mineral, pero no son conocidos yacimientos de los cuales se pueda obtener la misma en cantidad, o bien pureza suficiente, de modo que el empleo de ternesita „natural“ es posible, pero en la práctica no es rentable. Es preferente una obtención según la invención mediante sinterización de materias primas apropiadas.

Las materias primas para la obtención del clinker de ternesita según la invención se molturan a finuras habituales de modo conocido en sí. Son especialmente apropiadas finuras de 2000 a 10000 cm^2/g , preferentemente en el intervalo
40 de 3000 a 6000 cm^2/g , y de modo especialmente preferente de 4000 a 5000 cm^2/g . La finura de molturación se ajusta en primer término al tipo y a la composición de la materia prima empleada, al proceso de combustión (temperatura, tiempo de residencia en la zona de sinterización, etc.), así como a las propiedades de agente aglutinante deseadas, y a las posibilidades técnicas disponibles.

45 Si la obtención debe proporcionar C_5S_2 , se seleccionan materias primas que no contienen o contienen pocos componentes adicionales, además de fuentes de CaO , SiO_2 y SO_3 . La reacción de carbonato de calcio con harina de cuarzo y sulfato de calcio en el intervalo de temperaturas de 900 a 1200°C, preferentemente 1050 a 1150°C, da por resultado C_5S_2 con una pureza de $> 99 \%$.

No obstante, es preferente emplear una fracción lo más elevada posible de materias primas económicas y ecológicas para la obtención de C_5S_2 . En este caso, ecológico indica un empleo de energía lo más reducido posible
50 y/o el cuidado de materias primas naturales, o bien productos de desecho y secundarios de valor elevado. De la patente EP 1 171 398 B1 no se puede extraer el empleo de tales materiales como componente de la mezcla de harina cruda.

Una reacción de aproximadamente un 25 % de cenizas volantes FA1 (véase ejemplos) con aproximadamente un 45 % de piedra caliza K1, aproximadamente un 8 % de cuarzo (Merck, p.a.) y aproximadamente un 20 % de MicroA (anhidrita natural), proporcionó un clinker con un contenido en C_5S_2 de $> 70 \%$, y en la reacción de ~8% de metacaolín, ~58% de K1, ~23 % de Micro A y ~10% de SiO_2 se alcanzaron purezas de $> 80 \%$.
55

De modo preferente, la reacción de estas materias primas se efectúa igualmente en el intervalo de temperaturas de 900 a 1200°C, preferentemente 1050 a 1150°C. En este caso, en contrapartida a la sinterización conocida de las mismas materias primas con el objetivo de formar C_4A_3S a al menos 1200°C, se forma esencialmente ternesita. Según composición de materia prima, en especial mediante la presencia de mineralizadores, también pueden ser apropiadas temperaturas más elevadas, por ejemplo hasta 1300°C, a modo de ejemplo si están contenidas cantidades relevantes de fósforo, como es el caso en el empleo de yeso fosforado. No obstante, a diferencia de los procedimientos/clinkers conocidos, la formación de ternesita es el objetivo según la invención, por lo tanto se optimiza la temperatura de sinterización para su formación. A estas temperaturas, además de ternesita, también se pueden presentar polimorfos de silicato dicálcico, de reactividad acrecentada. Por el contrario, en el estado de la técnica se optimizó la temperatura de sinterización para la formación de C_4A_3S , no se debía formar ternesita en lo posible. En contrapartida, según la invención se selecciona la temperatura de modo que se forme la mayor cantidad posible de ternesita y, en tanto las materias primas contengan fuentes de Al_2O_3 , o bien Fe_2O_3 , el contenido en $C_4(A_xF_{(1-x)})_3S$ se debía limitar a menos de un 15 %. Se podía emplear también clinkers con más $C_4(A_xF_{(1-x)})_3S$, con x de 0,1 a 1, preferentemente de 0,8 a 0,95 pero un contenido más elevado en los mismos perjudica al contenido en ternesita, y la temperatura de sinterización, correspondientemente más elevada, puede reducir también la reactividad de ternesita.

El intervalo de temperaturas de 900°C a 1300°C, preferentemente de 1050°C a 1150°C, debía pasar por un intervalo de tiempo de 10 min a 180 min, preferentemente de 25 min a 120 min, y de modo aún más preferente de 30 min a 60 min. Para la formación adicional de fases deseadas durante el enfriamiento, el clinker puede pasar por el intervalo de 900°C a 750°C durante un intervalo de tiempo de 5 min a 120 min, preferentemente de 10 min a 60 min. Finalmente, o bien también sin un enfriamiento retrasado en el intervalo de 900°C a 750°C, el clinker se enfría rápidamente de modo conocido, de modo que se pueden impedir transformaciones de fases adicionales.

Por lo demás, se ha mostrado sorprendentemente que la velocidad de calefacción, así como el empleo de mineralizadores, ejercen una influencia significativa sobre la composición del clinker y la cantidad y fracciones de fases reactivas. Las figuras 8 y 9 (véase ejemplo 7) muestran la composición de clinkers de ternesita, obtenidos a partir de una mezcla de harina cruda, a diferentes temperaturas y velocidades de calefacción. También se llevaron a cabo ensayos en presencia de mineralizadores (CaF_2 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $FeCl_3$, $MgCl_2$, otros), representándose resultados ejemplares para los ensayos con $Ca_3P_2O_8$. Se ha mostrado que, en el caso del clinker de ternesita puro sin mineralizadores, además de C_5S_2S , en dependencia de la temperatura y la velocidad de calefacción seleccionada, se forman β C_2S y CaO , y que una alta velocidad de calefacción (se ajusta el horno a la temperatura objetivo deseada, es decir, la harina cruda se sinterizó directamente a la temperatura correspondiente) favorece la formación de C_5S_2S , también a temperaturas más elevadas. El empleo de mineralizadores muestra resultados comparables para altas velocidades de calefacción. A menores velocidades de calefacción se forman casi exclusivamente ternesita y polimorfos de α C_2S , así como cristales mixtos de α silicato dicálcico y los mineralizadores, al menos una fase amorfa en rayos X/una fase de fusión, no se forma/casi no se forma β - C_2S y no se forma CaO (a temperaturas elevadas).

Una obtención selectiva de un clinker de C_5S_2S , la estabilización de C_5S_2S a temperaturas más elevadas, la posible velocidad de formación elevada de α C_2S , de cristales mixtos de α silicato dicálcico, así como de al menos una fase de fusión en el clinker mediante el empleo selectivo de mineralizadores, y el aumento de la velocidad de calefacción, no se describieron hasta la fecha para clinkers basados en ternesita. Es un planteamiento completamente nuevo para la obtención de un clinker novedoso y altamente reactivo.

Hasta el momento se han evitado siempre clinkers con ternesita como componente principal sin cantidades de yeelimita dignas de mención, y por lo tanto éstos son nuevos e igualmente objeto de la presente invención, así como su empleo como aditivo en cemento Portland y agentes aglutinantes del mismo.

El clinker que contiene C_5S_2S como componente principal, o bien un cemento obtenido a partir del mismo mediante molturación sin aditivos, contiene según la invención los siguientes componentes en las fracciones indicadas:

- C_5S_2S un 20 a un 100 % en peso, preferentemente 30 a un 95 % en peso, y de modo aún más preferente un 40 a un 90 % en peso,
- (α , β) C_2S un 0 a un 80 % en peso, preferentemente 5 a un 70 % en peso, y de modo aún más preferente un 10 a un 60 % en peso,
- $C_4(A_xF_{(1-x)})_3S$ un 0 a un < 15 Gew.%, preferentemente 3 a un 12 % en peso, y de modo aún más preferente un 5 a un 10 % en peso,
- $C_2(A_yF_{(1-y)})$ un 0 a un 30 % en peso, preferentemente 5 a un 20 % en peso, y de modo aún más preferente un 8 a un 15 % en peso,

- aluminatos reactivos un 0 a un 20 % en peso, preferentemente 1 a un 15 % en peso, y de modo aún más preferente un 3 a un 10 % en peso,
 - periclase (M) un 0 a un 25 % en peso, preferentemente 1 a un 15 % en peso, y de modo aún más preferente un 2 a un 10 % en peso,
- 5
- fases secundarias un 0 a un 30 % en peso, preferentemente 3 a un 20 % en peso, y de modo aún más preferente un 5 a un 10 % en peso,

referido a la cantidad total de clinker/cemento, sumándose las fracciones de fases para dar un 100 %.

El dato (α, β) C_2S significa que se puede tratar de polimorfos de C_2S y sus mezclas, siendo preferentes los polimorfos α reactivos (por ejemplo α , α'_L , α'_H). Preferentemente está contenido al menos un 5 % en peso de polimorfos α de C_2S , ya que éstos contribuyen ventajosamente a una alta resistencia temprana.

Mediante la adición de mineralizadores a la harina cruda, una parte, incluso la parte predominante de silicato dicálcico se puede presentar en forma de cristales mixtos como " α " C_2S dopado, como por ejemplo en presencia de P_2O_5 como fosfato-silicato de calcio $[Ca_2SiO_4 \cdot 0.05Ca_3(PO_4)_2]$. Tales compuestos entran igualmente en el grupo de polimorfos α de C_2S reactivos, y en el ámbito de protección de la presente invención.

Un clinker de ternesita que contiene, entre otros, polimorfos α de C_2S , así como " α " C_2S dopado, no se describió aún, ni se puede extraer tampoco de la patente EP 1 171 398 B1.

En la fase $C_4(A_xF_{(1-x)})_3$, x se sitúa en el intervalo de 0,1 a 1, preferentemente de 0,8 a 0,95. En la fase $C_2(A_yF_{(1-y)})$, y se sitúa en el intervalo de 0,2 a 0,8, y preferentemente en el intervalo de 0,4 a 0,6.

Se debe entender por aluminatos reactivos, por ejemplo, pero no exclusivamente, C_3A , CA y $C_{12}A_7$.

Como fases secundarias se pueden presentar, por ejemplo, pero no exclusivamente, sulfatos alcalinos/alcalinotérreos, cuarzos, espinelas, olivinos, piróxenos, representantes del grupo de melitita y merwinita, apatitas, elestaditas, silicocarnotita, cal libre, espurrita, cuarzo y/o una reserva de fases amorfa en rayos X/una fase vítrea, en una fracción de un 0 % en peso a un 30 % en peso, preferentemente de un 2 % en peso a un 20 % en peso, y de modo especialmente preferente de un 5 % en peso a un 15 % en peso. El contenido en cal libre del clinker se sitúa por debajo de un 5 % en peso, preferentemente por debajo de un 2 % en peso, y de modo especialmente preferente por debajo de un 1 % en peso. En una ejecución preferente, el clinker de ternesita contiene un 1 a un 10 % en peso, preferentemente un 2 a un 8 % en peso, y de modo aún más preferente un 3 a un 5 % en peso de al menos una fase amorfa en rayos X/una fase vítrea.

Un clinker de ternesita, que contiene, entre otras, una reserva de fases amorfa en rayos X/una fase vítrea no se describió hasta la fecha, y tampoco se puede extraer de la patente EP 1 171 398 B1.

Los contenidos de los óxidos principales de un clinker que contiene C_5S_2 como fase principal, obtenidos por separado, comprenden los siguientes intervalos:

- CaO un 40 a un 70 % en peso, preferentemente un 45 a un 60 % en peso, y de modo aún más preferente un 50 a un 55 % en peso,
- SiO_2 un 5 a un 30 % en peso, preferentemente un 10 a un 25 % en peso, y de modo aún más preferente un 15 a un 23 % en peso,
- SO_3 un 3 a un 30 % en peso, preferentemente un 5 a un 26 Gew.-%, y de modo aún más preferente un 8 a un 22 % en peso
- $\sum (Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ un 0 a un 40 % en peso, preferentemente un 5 a un 30 % en peso, y de modo aún más preferente un 8 a un 20 % en peso,
- MgO un 0 a un 25 % en peso, preferentemente un 2 a un 15 % en peso, y de modo aún más preferente un 5 a un 10 % en peso,

referido a la cantidad total de clinker/cemento, sumándose las fracciones de contenidos para dar un 100 %.

El agente aglutinante según la invención y/o el cemento según la invención comprende como fases principales al menos C_5S_2 y las fases típicas para cemento Portland C_2S , C_3S y $C_2(A_yF_{(1-y)})$, con y de 0,2 a 0,8, preferentemente de 0,4 a 0,6, y preferentemente polimorfos reactivos de C_2S del clinker de ternesita. El agente aglutinante contiene además típicamente sulfatos alcalinos y alcalinotérreos, y puede contener cal libre. Un contenido en C_4S_3 asciende como máximo a un 5 % en peso. Preferentemente, el agente aglutinante contiene además agentes adicionales y/o aditivos, así como, en caso dado, otros componentes con actividad hidráulica, como por ejemplo, pero no exclusivamente, cemento de aluminato de calcio, cemento geopolímero, cemento de sulfoaluminato de calcio. En el caso de los aditivos se puede tratar de componentes hidráulicos de manera latente, puzolánicos y/o sin actividad hidráulica (por ejemplo piedra caliza molturada/dolomita, $CaCO_3$, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ precipitado, hidróxidos de aluminio [por ejemplo $Al(OH)_3$ amorfo], aluminatos alcalinos solubles [por ejemplo $Na_2Al_2O_4$], Silica Fume).

Se puede obtener cemento y agentes aglutinantes mediante adición con mezclado de ternesita a clinkers de cemento Portland, cemento Portland o agentes aglutinantes de cemento Portland.

El agente aglutinante según la invención se obtiene mediante la combinación de un clinker de cemento Portland o cemento Portland con un clinker y/o cemento, que contiene un 20 a un 100 % en peso de C_5S_2 , para dar un cemento/agente aglutinante. Cemento Portland contiene típicamente un 50 a un 70 % de C_3S , un 10 a un 40 % de C_2S , un 0 a un 15 % de C_3A , un 0 a un 20 % de C_4AF , un 2 a un 10 % de C , un 0 a un 3 % de C y un 0 a un 5 % de Cc . La composición química es generalmente un 55-75 % de CaO , un 15-25 % de SiO_2 , un 2-6 % de Al_2O_3 , un 0-6 % de Fe_2O_3 y un 1,5-4,5 % de SO_3 . Los componentes de la mezcla de agentes aglutinantes, al menos dos, se presentan en este caso en las siguientes fracciones:

- clinker de cemento Portland o cemento Portland un 20 a un 95 % en peso, preferentemente un 40 a un 90 % en peso, y de modo aún más preferente un 60 a un 85 % en peso,
- clinker o cemento que contiene C_5S_2 un 5 a un 80 % en peso, preferentemente un 10 a un 60 % en peso, y de modo aún más preferente un 15 a un 50 % en peso.

Las fracciones se refieren a la cantidad total de agente aglutinante, sumándose las fracciones de todos los componentes para dar un 100 %.

Preferentemente, el cemento, o bien la mezcla de agentes aglutinantes, contiene además como aditivo uno o varios aceleradores de fraguado y/o endurecimiento, preferentemente seleccionados entre componentes con aluminio disponible, o bien aquellos que liberan aluminio en contacto con agua, por ejemplo en la forma de $Al(OH)_4^-$ o gel de $Al(OH)_3$ amorfo, como por ejemplo, pero no exclusivamente, aluminatos alcalinos solubles [por ejemplo $Na_2Al_2O_4$, $K_2Al_2O_4$, etc.], hidróxido de aluminio (por ejemplo $Al(OH)_3$ amorfo). Por lo demás, el cemento, o bien la mezcla de agentes aglutinantes, puede contener como aditivo uno o varios aceleradores de fraguado y/o endurecimiento, igualmente en combinación con los componentes citados anteriormente, con aluminio disponible, preferentemente seleccionados entre sales e hidróxidos de litio, entre sales e hidróxidos alcalinos, silicatos alcalinos.

Aditivos, como por ejemplo aluminatos alcalinos y sales, silicatos e hidróxidos alcalinos, que aumentan adicionalmente el valor de pH de la disolución, y acompañando a éste la reactividad de C_5S_2 , son especialmente preferentes y se pueden dosificar en una cantidad en el intervalo de un 0,01 a un 10 % en peso, preferentemente de un 0,5 a un 5 % en peso, y de modo aún más preferente de un 1 a un 2 % en peso.

Además es preferente que estén contenidos licuefactores de hormigón y/o agentes de fluidez y/o inhibidores, preferentemente a base de sulfonatos de lignina, condensado de naftalina-, melamina- o fenolformaldehído, o a base de mezclas de ácido acrílico-acrilamida o éteres de policarboxilato, o a base de policondensados fosfatados, ácidos alquilcarboxílicos fosfatados y sales de los mismos, ácidos (hidroxi)carboxílicos y carboxilatos, bórax, ácido bórico y boratos, oxalatos, ácido sulfanílico, ácidos aminocarboxílicos, ácido salicílico y ácido acetilsalicílico, dialdehídos.

Un clinker Portland habitual se puede molturar con un clinker y/o cemento, que contiene principalmente C_5S_2 en un 20 a un 100 % en peso, así como otros soportes de sulfato, pero también se puede molturar por separado y combinar a continuación para dar un cemento/agente aglutinante.

Se ha mostrado que al agente aglutinante se pueden añadir puzolanas sintéticas y naturales (temperadas) (como por ejemplo, pero no exclusivamente polvo de ladrillo, cenizas volantes, toba, trass, sedimentos con fracción elevada de ácido silícico soluble, arcilla temperada y pizarra, vidrios sintéticos, etc.), materiales hidráulicos de manera latente (como por ejemplo, pero no exclusivamente, arena siderúrgica, vidrios sintéticos, cenizas volantes, etc.) y sus combinaciones con contenidos relativamente elevados (tales materiales se agrupan a continuación como Cementitious Materials [CM]). En el caso de adición de CM, las fracciones de agentes aglutinantes de ternesita y cemento Portland pueden llegar a la fracción de tales adiciones y/o mezclas de:

- agentes aglutinantes un 20 a un 95 % en peso, preferentemente un 40 a un 80 % en peso, y de modo aún más preferente un 50 a un 70 % en peso,

- CM un 5 a un 80 % en peso, preferentemente un 20 a un 60 % en peso, y de modo aún más preferente un 30 a un 50 % en peso,

refiriéndose los valores a la cantidad total de agente aglutinante, y sumándose las fracciones con los componentes restantes de agente aglutinante para dar un 100 %. En este caso, el cemento Portland se denomina también cemento compuesto Portland.

De modo especialmente preferente se añaden puzolanas sintéticas y naturales, y materiales hidráulicos de manera latente, que contribuyen al desarrollo de resistencia con la ternesita. Es decir, sorprendentemente se descubrió que, en el caso de puzolanas/materiales hidráulicos de manera latente ricos en aluminio, su aluminio, que se libera en el transcurso de la hidratación (por ejemplo en la forma de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ o como hidróxido de aluminio amorfo (gel)), se hace reaccionar con ternesita. En este caso es especialmente ventajoso que la ternesita sea apta para proporcionar continuamente sulfato, de modo que también se puede hacer reaccionar $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ o hidróxido de aluminio amorfo, presente posteriormente, por ejemplo mediante la reacción de arena siderúrgica y/o cenizas volantes. La ralladura de sulfato se evita al menos de manera sensible, y por regla general completamente.

El agente aglutinante según la invención forma fases AF_1 y AF_m , hidroxisales de metal-metal, así como $\text{Al}(\text{OH})_3$ en presencia de agua mediante la reacción, por ejemplo, con C_3A , C_4AF , aluminio de la arena siderúrgica y/o de las cenizas volantes. La formación/liberación de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ o como hidróxido de aluminio amorfo (gel) conduce a la reacción progresiva de la fase $\text{C}_5\text{S}_2\text{S}$, y proporciona por una parte sulfato adicional, que estabiliza a su vez AF_1 y evita/reduce una posible transformación a AF_m , por otra parte se libera una forma reactiva de C_2S , $\text{C}_5\text{S}_2\text{S}$ o $(\text{C}_2\text{S})_2 \bullet \text{C}_5\text{S}_2\text{S} \leftrightarrow 2 \text{C}_2\text{S} + 1 \text{C}_5\text{S}_2\text{S}$, que también puede reaccionar con el $\text{Al}(\text{OH})_3$ disponible con agua, y formar $\text{C}_2\text{AS} \bullet 8 \text{H}_2\text{O}$ (stratlingita), así como C-(A)-S-H. La estabilización de AF_1 y el consumo de $\text{Al}(\text{OH})_3$, así como la reducción de la porosidad mediante la formación de $\text{C}_2\text{AS} \bullet 8 \text{H}_2\text{O}$ y C-(A)-S-H del cemento según la invención, conduce a una clara mejora de la estabilidad, por ejemplo, pero no exclusivamente, mediante la reducción de la porosidad total y/o del volumen de poro unido y la estabilidad frente a un posible ataque de sulfato.

Puzolanas/materiales hidráulicos de manera latente preferentes son arcillas temperadas (por ejemplo metacaolín) y pizarra, cenizas volantes, arenas siderúrgicas, así como vidrios sintéticos (puzolánicos e hidráulicos de manera latente).

Los componentes del agente aglutinante según la invención se pueden molturar por separado o conjuntamente, así como con o sin soporte de sulfato adicional, de modo conocido en sí, a finuras de cemento habituales (según Blaine) de 2000 a 10000 cm^2/g , preferentemente de 3000 a 6000 cm^2/g , y de modo especialmente preferente de 4000 a 5000 cm^2/g . Como soporte de sulfato son apropiados especialmente sulfatos alcalinos y alcalinotérreos, preferentemente en forma de yeso y/o semihidrato y/o anhidrita y/o sulfato de magnesio. Una forma de ejecución preferente es la molturación conjunta de materiales hidráulicos de manera latente y/o puzolánicos con el clinker/cemento que contiene $\text{C}_5\text{S}_2\text{S}$.

El clinker que contiene $\text{C}_5\text{S}_2\text{S}$, especialmente si éste presenta pocas fases diferentes, se puede molturar con empleo de energía muy reducido, de modo que se puede ajustar, por ejemplo si se desea una reactividad más elevada (reacción/consumo más rápido) de $\text{C}_5\text{S}_2\text{S}$, a finuras más elevadas del clinker que contiene $\text{C}_5\text{S}_2\text{S}$ mediante molturación separada o molturación previa. El producto molturado, si se requiere para una aplicación especial, puede presentar una distribución de tamaños de partícula con d_{50} menor que 20 μm y d_{90} menor que 100 μm , o bien un d_{50} menor que 5 μm y un d_{90} menor que 20 μm , pero también un d_{50} menor que 0,1 μm y un d_{90} menor que 2 μm .

Una molturación intensiva del clinker que contiene $\text{C}_5\text{S}_2\text{S}$ puede conducir a que la reserva de fases del clinker, por ejemplo $\text{C}_5\text{S}_2\text{S}$, se presente parcialmente (a menudo un 3 a un 20 %) a casi por completo (> 90 %) en estructura amorfa en rayos X. Esto va acompañado de un aumento significativo de la reactividad, y permite la formulación de sistemas aglutinantes novedosos, altamente reactivos.

Un clinker de ternesita molturado muy finamente puede contribuir a la resistencia ya dentro de las primeras 24 horas a 7 días. Tal molturación no es posible en un clinker que contenga fracciones significativas (por ejemplo un 15 % y más) de $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$, ya que $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ es más fácilmente molturable que $\text{C}_5\text{S}_2\text{S}$, y por lo tanto se molturaría demasiado finamente. La alta reactividad de $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ y la alta demanda de agua impedirían la obtención de un agente aglutinante útil en el caso de molturación correspondientemente fina de $\text{C}_5\text{S}_2\text{S}$ en un clinker de ternesita-sulfoaluminato de calcio.

En la elaboración del cemento según la invención, o bien de un agente aglutinante que contiene el mismo, es apropiado un valor de agua/agente aglutinante de 0,2 a 2, preferentemente de 0,3 a 0,55, y de modo especialmente preferente de 0,35 a 0,45.

Para la obtención del agente aglutinante se pueden emplear componentes aislados o mezclas de componentes, según calidad y composición de las materias primas, o bien clinkers disponibles.

Cemento (compuesto) Portland y clinker de cemento Portland son conocidos en diversas composiciones y se encuentran disponibles. De la adición según la invención se benefician sobre todo agentes aglutinantes, en los cuales se encuentra disponible aluminio reactivo en cantidades más elevadas. No obstante, también se da una acción positiva en cemento Portland con contenido promedio en fases de aluminato/ferrita. No obstante, en contrapartida al documento EP 1 171 398 B1 no se utiliza una reacción con participación de yeelimita (contenido mínimo de C_4A_3S en el agente aglutinante final: en ese caso $\geq 5\%$ en peso) para el desarrollo de resistencia, sino la reacción del clinker de ternesita especial, haciéndose reaccionar C_5A_2S con los aluminatos/las ferritas del cemento Portland, y en caso dado el aluminio reactivo liberado de CM mezclado, y ofreciendo, en caso dado, los polimorfos reactivos de C_2S una contribución a la resistencia adicional. Esta reacción es muy ventajosa tanto en aluminio disponible de manera temprana, como también en aluminio liberado posteriormente, en especial de CM. Sorprendentemente, también se puede emplear ternesita como alternativa a soportes de sulfato habituales. De la patente EP 1 171 398 B1 no se puede extraer el empleo de CM.

El cemento según la invención, o bien el agente aglutinante según la invención, es extraordinariamente apropiado para la solidificación de basureras abandonadas. En este caso es preferente un contenido en aditivos de acción adsorbente, por ejemplo zeolitas y/o resinas de intercambio iónico. En la inmovilización de metales pesados en agentes aglutinantes inorgánicos puede ser ventajoso un valor de pH elevado, que favorece la formación de hidróxidos poco solubles. Esto se puede realizar, por ejemplo, pero no exclusivamente, mediante un mezclado del clinker según la invención con cemento Portland en un agente aglutinante.

Otra ventaja del cemento según la invención, o bien de la mezcla de agentes aglutinantes del mismo, es la formación de diversas fases en el transcurso de la hidratación (por ejemplo etringita $[AF_i]$, monofases $[AF_m]$, sales metal-metal hidroxilo $[LDH]$, etc.), que pueden incorporar en su estructura, y por consiguiente fijar de manera duradera diversos metales pesados, así como otras sustancias nocivas (por ejemplo cloruros, etc).

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

La invención se refiere a todas las combinaciones de acondicionamientos preferentes, en tanto éstos no se excluyan recíprocamente. Los datos „aproximadamente“ o „ca.“ en combinación con un dato numérico significan que al menos están incluidos valores al menos un 10 % más elevados o más reducidos, o valores un 5 % más elevados o más reducidos, y en cualquier caso un 1 % más elevados o más reducidos.

Ejemplos

En la tabla 1 se caracterizan los materiales hidráulicos de manera latente y/o puzolánicos empleados, o bien materias primas, con los que se llevaron a cabo los ejemplos descritos a continuación, por medio de sus componentes principales oxidicos y su finura de molturación. La pérdida de peso tras un temperado a 1050°C se indica del mismo modo. La tabla 2 muestra la composición de fases mineralógica de los materiales hidráulicos de manera latente y/o puzolánicos empleados, así como del clinker de cemento Portland (Aqu-K) y del cemento Portland (Aqu-Z). La composición química calculada y mineralógica medida de calidades de clinkers de ternesita se indican en la tabla 3.

Tabla 1: composición elemental de las materias primas (RFA)

Material		Piedra caliza	Arena siderúrgica	Cenizas volantes			Sulfato	Al-Corr.	Metacaolín
Muestra		K1	BFS	FA1	FA2	FA3	MicroA	Al(OH) ₃	MK
RFA	Unidad								
GV 1050 °C	%	43,09	1,80	0,82	0,10	2,79	4,64	34,64	1,91
SiO ₂		1,53	36,48	28,50	45,60	47,44	4,17	--	48,00
Al ₂ O ₃		0,35	11,58	12,50	20,60	27,88	1,36	65,36	41,60

ES 2 581 502 T3

Material		Piedra caliza	Arena siderúrgica	Cenizas volantes			Sulfato	Al-Corr.	Metacaolín
Muestra		K1	BFS	FA1	FA2	FA3	MicroA	Al(OH) ₃	MK
TiO ₂		0,03	0,88	1,05	0,68	1,38	0,04	--	0,00
MnO		0,01	0,37	0,18	0,05	0,06	0,00	--	0,00
Fe ₂ O ₃		0,19	0,52	5,18	8,17	5,89	0,37	--	1,80
CaO		54,50	38,46	37,40	19,3	7,54	37,40	--	5,70
MgO		0,22	7,52	4,81	2,17	2,48	1,82	--	0,10
K ₂ O		0,04	0,44	0,28	1,63	1,46	0,28	--	0,95
Na ₂ O		0,00	0,18	0,07	0,30	0,59	0,06	--	0,00
SO ₃		0,01	2,19	7,71	1,13	0,29	49,80	--	0,00
P ₂ O ₅		0,01	0,00	1,27	0,22	1,77	0,00	--	0,00
Suma		<u>99,98</u>	<u>100,42</u>	<u>99,77</u>	<u>99,95</u>	<u>99,67</u>	<u>99,94</u>	<u>100,00</u>	<u>100,06</u>
Amorfo	%	/	>99%	38,0	88,0	58,9	--	--	>95
Densidad	g/cm ³	2,64	2,81	2,82	2,66	2,3	--	--	2,54
Finura de molienda según Blaine	cm ² /g	3350	4370	4380	5500	4270	--	--	--

Tabla 2: composición de fases mineralógica de cenizas volantes empleadas, de clinker de cemento Portland y cemento Portland (QXRD según Rietveld y TG)

Mineral	Unidad	FA1	FA2	FA3	Aqu-K	Aqu-Z
Cuarzo	% en peso	11,5	1,3	9,8	--	--
Cristobalita		0,4	--	---	--	--
Cal libre		9,3	2,8	1,1	--	--
Periclase		2,8	--	0,9	2,0	1,4

Mineral	Unidad	FA1	FA2	FA3	Aqu-K	Aqu-Z
Calcita		--	--	--	--	1,6
Portlandita		--	--	--	--	1,3
Yeso		--	--	--	--	0,7
Bassanita		--	--	--	--	0,9
Anhidrita		10,4	1,3	0,6	--	2,7
Arcanita		--	--	--	1,3	1,0
Mullita		--	1,9	25,1	--	--
Gehlenita		6,3	--	--	--	--
Merwinita		4,9	--	--	--	--
Maghemita		1,2	1,6	1,4	--	--
Hematita		0,9	--	0,8	-	--
Rutilo		--	--	0,3	--	--
Yeelimita		3,1	--	--	--	--
C ₃ S		--	1,0	--	36,3	32,3
ΣC ₂ S		8,1	1,4	1,1	42,8	38,4
C ₄ AF		3,1	0,7	--	20,6	19,7
Amorfo		38,0	88,0	58,9	--	--

Ejemplo 1 T_{pur}

Se calcinó una mezcla estequiométrica de CaCO₃ [Merck, p.a.], CaSO₄ [Merck, p.a.] y harina de cuarzo [Merck, p.a.] 1 h a 1100°C, a continuación se enfrió rápidamente, se molturó y se calcinó una vez más 1 h a 1100°C y se enfrió rápidamente.

Ejemplo 2 TK_{FA}

La mezcla cruda estaba constituida por un 45 % en peso de piedra caliza (K1) + 27 % en peso de FA1, un 20 % en peso de MicroA y un 8 % en peso de harina de cuarzo (Merck, p.a.). La harina cruda se sinterizó a 1100°C, y tras la sinterización, para el temperado, pasó por un programa de refrigeración en el que se redujo la temperatura durante aproximadamente 35 min de 1100°C a 850°C. El clinker se enfrió entonces rápidamente en el aire.

Ejemplo 3 TK_{AGS}

La mezcla cruda estaba constituida por un 58 % en peso de K1 + un 8 % en peso de MK, un 24 % en peso de MicroA y un 10 % en peso de harina de cuarzo (Merck, p.a.). La harina cruda pasó por el mismo programa que en el ejemplo 2.

5 Tabla 3: composición química (calculada) y mineralógica de los clinkers de los ejemplos 1 a 3

Óxidos	T _{pur}	TK _{FA}	TK _{AGS}
SiO ₂	25,00%	21,30%	22,16%
Al ₂ O ₃	--	4,75%	4,94%
TiO ₂	--	0,38%	0,04%
MnO	--	0,07%	0,01%
Fe ₂ O ₃	--	1,96%	0,45%
CaO	58,34%	53,20%	55,34%
MgO	--	2,23%	0,77%
K ₂ O	--	0,19%	0,22%
Na ₂ O	--	0,04%	0,02%
SO ₃	16,66%	15,44%	16,06%
P ₂ O ₅	--	0,44%	0,01%
Fases			
Anhidrita	0,4	0,3	0,2
C ₃ A (cub)	--	2,2	--
C ₃ A (ort)	--	1,2	0,4
C ₂ S a'H	--	2,7	1,4
C ₂ S beta	--	5,7	3,2
C ₂ S gamma	--	1,1	0,4
7C ₂ S	--	9,5	5,0

Óxidos	T _{pur}	TK _{FA}	TK _{AGS}
Termesita	99,2	74,9	85,5
Cal libre	<0,1	0,3	0,3
Periclase	--	1,2	0,5
C ₄ A ₃ S	--	9,3	7,0
Augita	--	1,2	1,1
Cuarzo	0,4	--	--
Proporciones			
CaO/Al ₂ O ₃	--	11,21	11,21
Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃	--	2,42	10,92
SO ₃ / (Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃)	--	2,30	2,98
SO ₃ /SiO ₂	0,67	0,72	0,72
CaO/SO ₃	3,50	3,45	3,45
CaO/SiO ₂	2,33	2,50	2,50
MgO/SiO ₂	0,00	0,10	0,03

Ejemplo 4

- 5 La interacción de C₅S₂ con clinker de cemento Portland y cemento Portland se identificó por una parte mediante medida del desarrollo de hidratación en pastas (W/B = 0,5) con un calorímetro diferencial isotérmico (TAM air) (véase las figuras 1 a 3). Por lo demás, se elaboraron mezclas de clinkers de cemento Portland y cemento Portland con T_{pur}, T_{FA} y T_{AGS} (+/-FA2), y como referencia respectivamente mezclas de clinker puro y cemento. A partir de las mezclas se obtuvo pastas con agua destilada (W/B = 0,5) y almacenó las mismas en bolsas de plástico de cierre hermético al aire a 20°C. Las composiciones de las mezclas y la proporción agua respecto a producto sólido de las pastas se indican en la tabla 5.

10 Tabla 5

Mezcla	T _{pur}	T _{FA}	T _{AGS}	Aqu-K	Aqu-Z	FA2
	%					
Aqu-K				100		

Mezcla	T _{pur}	T _{FA}	T _{AGS}	Aqu-K	Aqu-Z	FA2
	%					
Aqu-Z					100	
Aqu-Z + FA2					50	50
Aqu-K + T _{pur}	10			90		
Aqu-K + T _{FA}		10		90		
Aqu-K + T _{AGS}			10	90		
Aqu-Z + T _{pur}	10				90	
Aqu-Z + T _{FA}		10			90	
Aqu-Z + T _{AGS}			10		90	
Aqu-Z + FA2 + T _{pur}	10				45	45
Aqu-Z + FA2 + T _{FA}		10			45	45
Aqu-Z + FA2 + T _{AGS}			10		45	45

Se mostró que todas las muestras que contienen ternesita presentan una solidificación más temprana y resistencias más elevadas. Las pastas que se obtuvieron con los clinkers de ternesita según la invención muestran parcialmente una solidificación y un subsiguiente endurecimiento ya en el intervalo de 30 minutos a 6 horas. En la tabla 6 se reúnen los resultados de estos ensayos. "+" / "-" representa el espesado de pastas, y uno o varios "+" muestran en este caso la solidificación y el grado de dureza creciente de la pasta, representando "+++" una resistencia muy elevada. En ensayos de mortero y resistencia a la presión comparativos, "+++" se correlaciona con una resistencia entre 2 y 10 MPa. Un "-" indica que no se produce una solidificación perceptible. Ensayos con un CEM I 42.5 (Werk Leimen der HeidelbergCement AG, DE) proporcionaron resultados comparables.

10 Tabla 6

Mezcla	Tiempo						
	1h	2h	4h	6h	1d	2d	7d
Aqu-K	-	-	-/+	-/+	++	++	+++
Aqu-Z	-	-	+	+	+	++	+++
Aqu-Z + FA2	-	-	-	-/+	-/+	++	+++
Aqu-K + T _{pur}	-	-/+	-/+	-/+	++	++	+++

Mezcla	Tiempo						
	1h	2h	4h	6h	1d	2d	7d
Aqu-K + T _{FA}	+	+	++	++	++	+++	+++
Aqu-K + T _{AGS}	+	+	++	++	++	+++	+++
Aqu-Z + T _{pur}	-	-	+	+	++	++	+++
Aqu-Z + T _{FA}	+	++	++	++	+++	+++	+++
Aqu-Z + T _{AGS}	+	++	++	++	+++	+++	+++
Aqu-Z + FA2 + T _{pur}	-	-/+	-/+	-/+	++	++	+++
Aqu-Z + FA2 + T _{FA}	-/+	-/+	-/+	+	++	+++	+++
Aqu-Z + FA2 + T _{AGS}	-	-/+	+	+	++	+++	+++

Ejemplo 5

- La interacción de C₅S₂\$ con materiales hidráulicos de manera latente y/o puzolánicos con y sin adición de NaOH se identificó por una parte mediante medida del desarrollo de hidratación en pastas de arena siderúrgica (BFS) y T_{pur} (véase mezclas en tabla 7) con un calorímetro diferencial isotérmico (TAM air) (véase figura 4). Por lo demás se obtuvo colas de agentes aglutinantes (W/B = 0,5) a partir de cenizas volantes, metacaolín y C₅S₂\$, y se determinó su contenido en agua enlazada químicamente tras 7, o bien 28 días (véase las figuras 5 a 7). En el caso de pastas que contienen T_{pur}, en comparación con BFS puro se muestra un claro desplazamiento del desprendimiento de calor a momentos más tempranos. En el caso de materiales puzolánicos se muestra un aumento significativo de agua enlazada químicamente, lo que indica la formación acrecentada de fases de hidrato, y acompañando a la misma el aumento de la reactividad de estas sustancias. Todas las sustancias sometidas a ensayo muestran un aumento de la reactividad en presencia de C₅S₂\$, y estos mecanismos se pueden utilizar para la optimización de cementos compuestos Portland, en especial respecto a la resistencia temprana y/o la durabilidad.

Tabla 7, mezclas investigadas

Mezcla	T _{pur}	BFS	FA2	FA3	MK	NaOH
	%					% en peso
Bus + T _{pur}	10	90				
FA2			100			0,-5
FA3				100		0,-5
T _{pur} + FA2	70		30			
T _{pur} + FA2-N	70		30			0,-5

Mezcla	T _{pur}	BFS	FA2	FA3	MK	NaOH
	%					% en peso
T _{pur} + FA3	70			30		0,-5
T _{pur} + MK	70				30	

Ejemplo 6

5 Se efectuó la obtención de un clinker correspondiente al ejemplo 1, variándose las temperaturas de sinterización, así como la velocidad de calefacción. Del mismo modo, en una mezcla adicional se añadió un 0,1 % en moles de $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$, con contenido en CaO constante de la mezcla. Las figuras 8 y 9 muestran la composición mineralógica de los clinkers generados. Clinkers que contienen P_2O_5 (figura 9) muestran a todas las temperaturas una cantidad más elevada de polimorfos α de C_2Sn reactivos y cristales mixtos, la estabilización de C_5S_2 a temperaturas más elevadas, y contenidos en cal libre constantemente más reducidos.

REIVINDICACIONES

- 1.- Agente aglutinante que contiene cemento Portland en una cantidad en el intervalo de un 20 a un 95 % en peso y un cemento de ternesita en una cantidad en el intervalo de un 5 a un 80 % en peso, sumándose todas las fracciones de agente aglutinante para dar un 100 %, ascendiendo un contenido en $C_4(A_xF_{1-x})_3$ como máximo a un 5% en peso, y conteniendo el cemento de ternesita un 20 a un 100 % en peso de fase de clinker C_5S_2 , y estando contenidas las demás fases de clinker (α ; β) C_2S , $C_4(A_xF_{(1-x)})_3$ con x de 0,1 a 1,0, $C_2(A_yF_{(1-y)})$ con y de 0,2 a 0,8, aluminatos reactivos, periclase (M) y fases secundarias en las siguientes fracciones:

(α , β) C_2S	un 0 a un 80 % en peso
$C_4(A_xF_{(1-x)})_3$	un 0 a un < 15 % en peso
$C_2(A_yF_{(1-y)})$	un 0 a un 30 % en peso
Aluminatos reactivos	un 0 a un 20 % en peso
Periclase (M)	un 0 a un 25 % en peso
Fases secundarias	un 0 a un 30 % en peso

sumándose las fracciones de las fases de clinker para dar un 100 %.

- 2.- Agente aglutinante según la reivindicación 1, caracterizado por que contiene cemento Portland en una cantidad en el intervalo de un 40 a un 90 % en peso, en especial un 60 a un 85 % en peso, y el cemento de ternesita en una cantidad en el intervalo de un 10 a un 60 % en peso, en especial un 15 a un 50 % en peso, sumándose todas las fracciones de agente aglutinante para dar un 100 %.

- 3.- Agente aglutinante según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que están contenidos materiales hidráulicos de manera latente naturales y/o sintéticos y/o puzolanas, llegando las fracciones de agente aglutinante de ternesita y cemento Portland a la fracción de tales adiciones y/o mezclas de:

- agente aglutinante un 20 a un 95 % en peso, preferentemente un 40 a un 80 % en peso, y de modo aún más preferente un 50 a un 70 % en peso,

- CM un 5 a un 80 % en peso, preferentemente un 20 a un 60 % en peso, y de modo aún más preferente un 30 a un 50 % en peso,

estando referidos los valores a la cantidad total de agentes aglutinantes, y sumándose las fracciones con los componentes de agentes aglutinantes restantes para dar un 100 %.

- 4.- Agente aglutinante según la reivindicación 3, caracterizado por que los materiales hidráulicos de manera latente y/o puzolanas se seleccionan entre polvo de ladrillo, cenizas volantes, toba, trass, sedimentos con fracción elevada de ácido silícico soluble, arcillas temperadas y pizarras, vidrios sintéticos puzolánicos, arena siderúrgica, vidrios sintéticos hidráulicos de manera latente, cenizas volantes, y combinaciones de los mismos.

- 5.- Agente aglutinante según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que contiene adicionalmente otros materiales con reactividad hidráulica, como cemento de aluminato de calcio, cemento geopolímero, cemento de sulfoaluminato de calcio y/o materiales sin reactividad hidráulica, como piedra caliza molturada, $CaCO_3$, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ precipitado, Silica fume, así como combinaciones de los mismos, en un intervalo de un 1 a un 30 % en peso, preferentemente de un 5 a un 20 % en peso.

- 6.- Agente aglutinante según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que contiene como aditivo uno o varios aceleradores de fraguado y/o endurecimiento, preferentemente seleccionados entre componentes con aluminio disponible, que liberan aluminio en contacto con agua, por ejemplo en la forma de $Al(OH)_4^-$ o gel de $Al(OH)_3$ amorfo aluminatos alcalinos solubles [por ejemplo $Na_2Al_2O_4$, $K_2Al_2O_4$, etc.], hidróxido de aluminio (por ejemplo $Al(OH)_3$ amorfo), en una cantidad en el intervalo de un 0,01 a un 15 % en peso, preferentemente de un 1 a un 8 % en peso.

7.- Agente aglutinante según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que contiene como aditivo u otros aditivos sales e hidróxidos de litio y/u otras sales y otros hidróxidos alcalinos y silicatos alcalinos, siendo especialmente preferentes aditivos, como por ejemplo sales, silicatos e hidróxidos alcalinos, que aumentan el pH de la disolución, y con ello la reactividad de C_5S_2 .

- 5 8.- Procedimiento para la obtención de un agente aglutinante que contiene cemento Portland, caracterizado por que se mezclan entre sí un clinker de ternesita, que contiene un 20 a un 100 % en peso de fase de clinker C_5S_2 , y las demás fases de clinker (α ; β) C_2S , $C_4(A_xF_{(1-x)})_3$ con x de 0,1 a 1,0, $C_2(A_yF_{(1-y)})$ con y de 0,2 a 0,8, aluminatos reactivos, periclase (M) y fases secundarias en las siguientes fracciones:

(α , β) C_2S	un 0 a un 80 % en peso
$C_4(A_xF_{(1-x)})_3$	un 0 a un < 15 % en peso
$C_2(A_yF_{(1-y)})$	un 0 a un 30 % en peso
Aluminatos reactivos	un 0 a un 20 % en peso
Periclase (M)	un 0 a un 25 % en peso
Fases secundarias	un 0 a un 30 % en peso

- 10 sumándose las fracciones de las fases de clinker para dar un 100 %, y que es obtenible mediante sinterización de una mezcla de harina cruda, que contiene al menos fuentes de CaO , SiO_2 y SO_3 , ajustándose la temperatura en la sinterización en el intervalo de 900 a 1300°C, de modo que el clinker de ternesita presenta un contenido en C_5S_2 en el intervalo de un 20 a un 100 % en peso y un contenido en $C_4(A_xF_{(1-x)})_3$ por debajo de un 15 % en peso, referido respectivamente al peso total de clinker, o un cemento del mismo en una cantidad en el intervalo de un 5 a un 80 % en peso, y al menos un clinker de cemento Portland o un cemento del mismo en una cantidad en el intervalo de un 20 a un 95 % en peso, ascendiendo el contenido en C_5S_2 en el agente aglutinante al menos a un 5 % en peso, y ascendiendo un contenido en $C_4(A_xF_{(1-x)})_3$ en el agente aglutinante como máximo a un 5 % en peso.
- 15

- 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que el clinker de ternesita y el clinker de cemento Portland se molturan conjuntamente o por separado, con o sin soporte de sulfato en forma de sulfatos alcalinos y/o alcalinotérreos, preferentemente en forma de yeso y/o semihidrato y/o anhidrita y/o sulfato de magnesio, a finuras (según Blaine) en el intervalo de 2000 a 10000 cm^2/g , preferentemente en el intervalo de 3000 a 6000 cm^2/g , y de modo especialmente preferente de 4000 a 5000 cm^2/g .
- 20

- 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que se molturan puzolanas, materiales hidráulicos de manera latente, o combinaciones de los mismos, junto con el clinker de ternesita y/o el clinker de cemento Portland.
- 25

11.- Procedimiento según la reivindicación 8, 9 o 10, caracterizado por que el cemento de ternesita presenta una distribución de tamaños de partícula con un d_{50} menor que 20 μm y d_{90} menor que 100 μm , o un d_{50} menor que 5 μm y un d_{90} menor que 20 μm , o con un d_{50} menor que 0,1 μm y un d_{90} menor que 2 μm .

- 12.- Empleo de un agente aglutinante según una de las reivindicaciones 1 a 7, u obtenible según una de las reivindicaciones 8 a 11 en combinación con granulaciones de roca para la obtención de hormigón, mortero o revoque, ajustándose un valor de agua/agente aglutinante de 0,2 a 2.
- 30

13.- Empleo de un agente aglutinante según una de las reivindicaciones 1 a 7, u obtenible según una de las reivindicaciones 8 a 11 para la inmovilización de sustancias nocivas o como masa de pared de obturación, añadiéndose preferentemente aditivos eficaces como adsorbentes, como zeolitas y/o resinas de intercambio iónico.

Figura 1: flujo térmico de las piedras de cemento Aqu-K y Aqu-K-T_{pur}

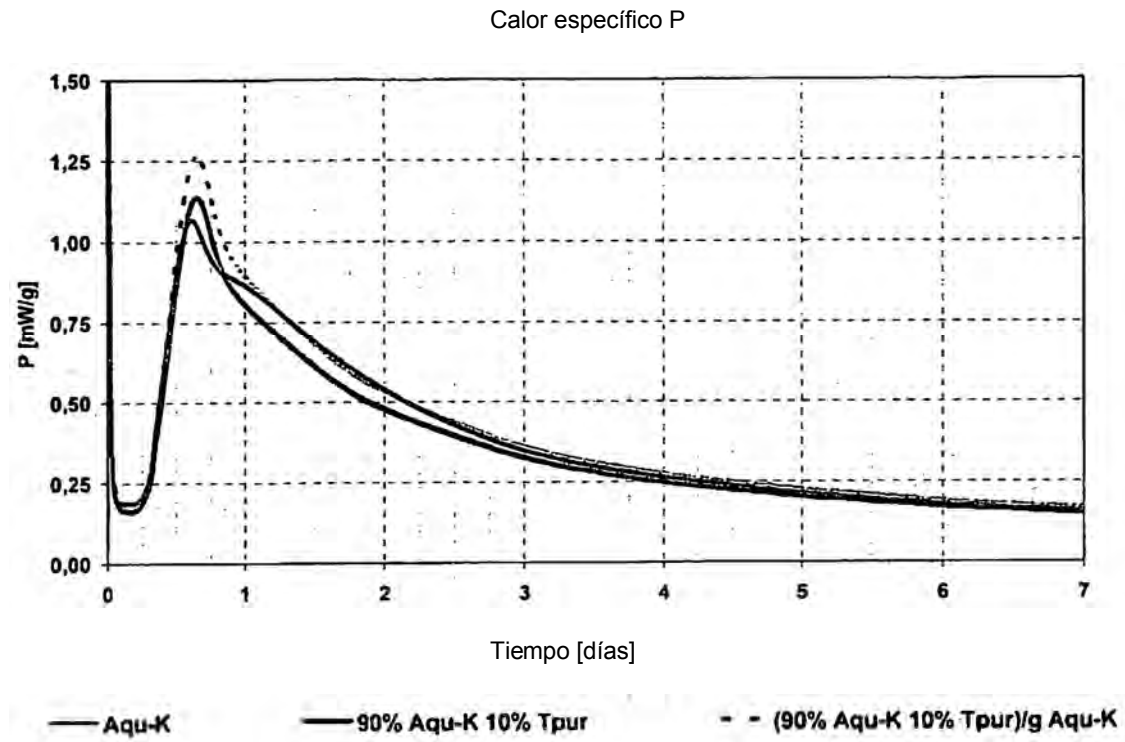


Figura 2: flujo térmico de las piedras de cemento Aqu-Z y Aqu-Z-T_{FA}

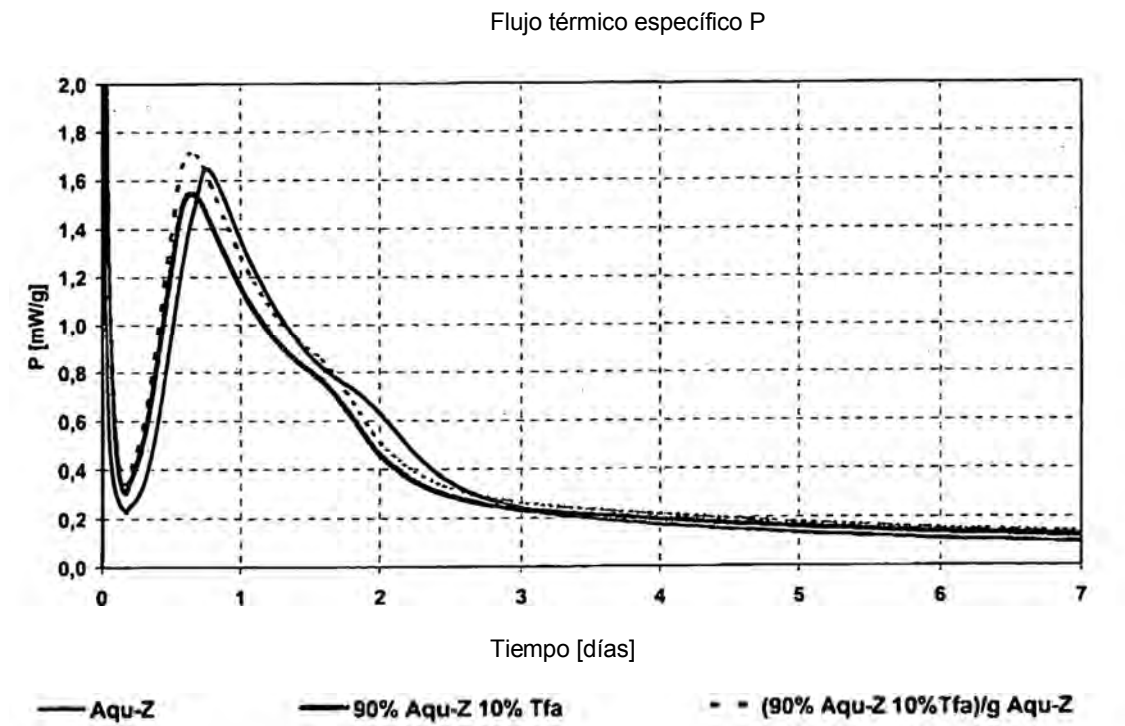


Figura 3: flujo térmico de las piedras de cemento Aqu-K y Aqu-K-T_{AGS}

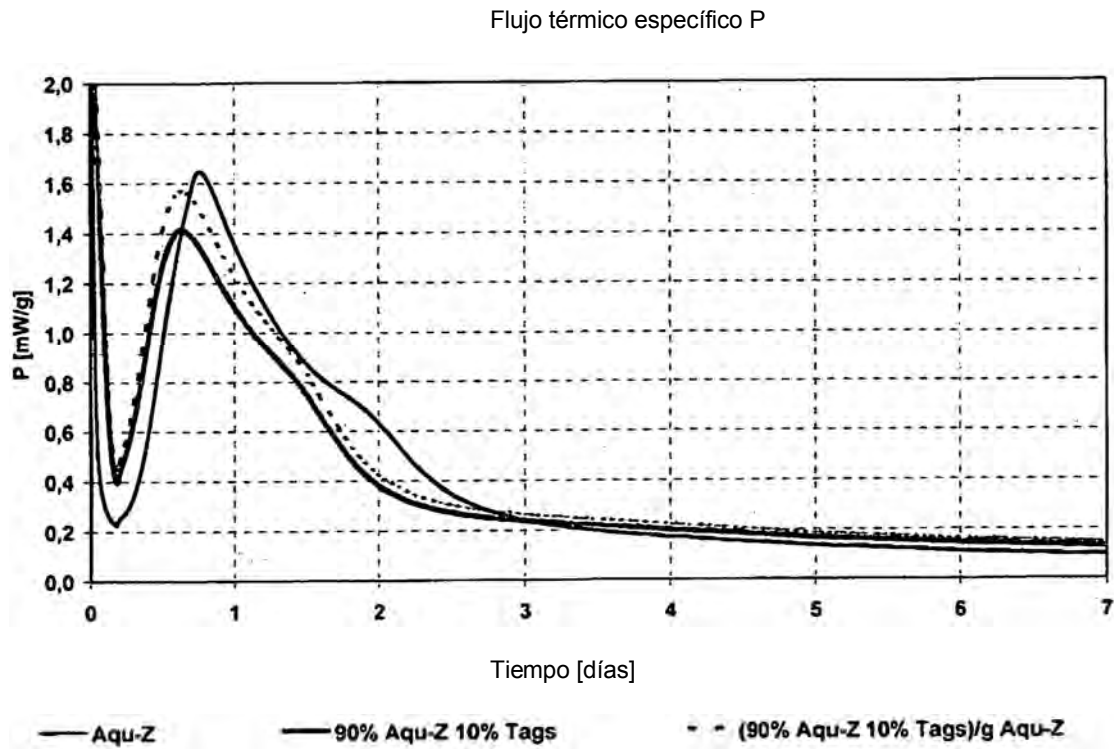


Figura 4: flujo térmico de las piedras de cemento BFS y BFS-T_{pur}

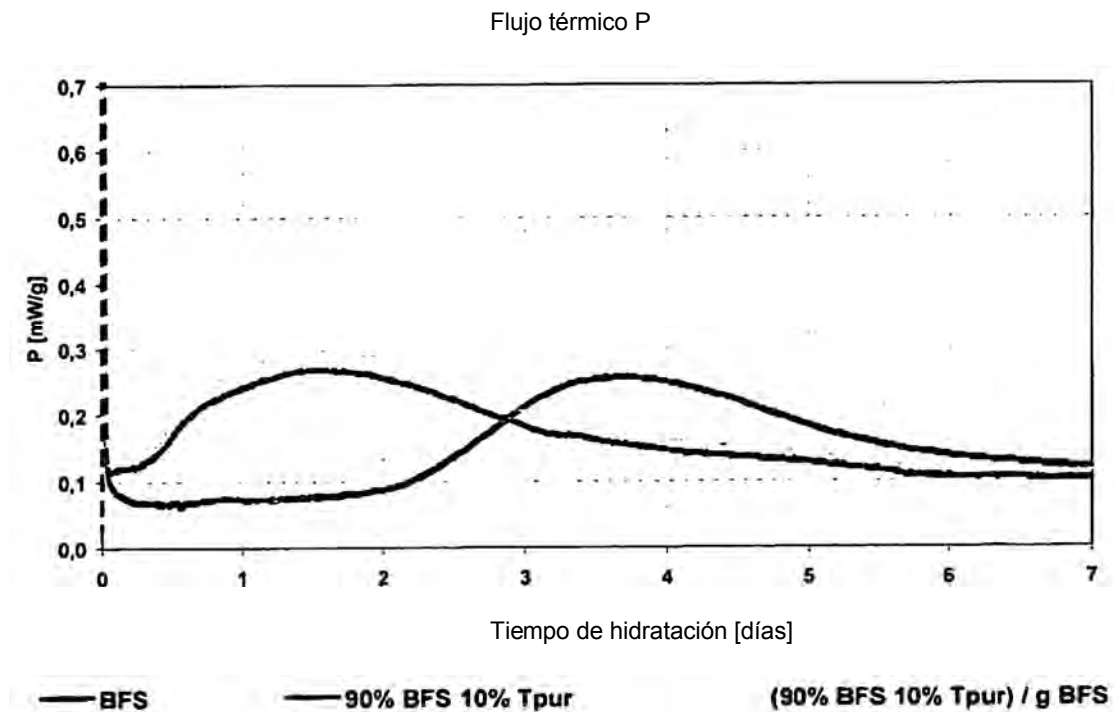


Figura 5: pérdida de peso (agua enlazada químicamente) después de 28 días

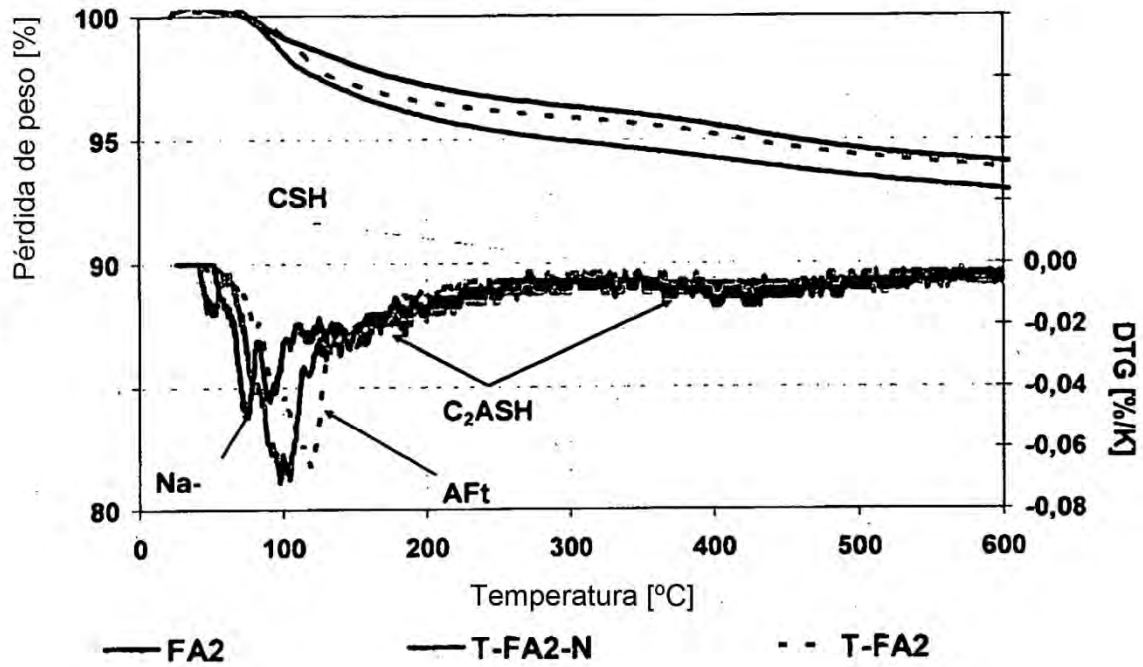


Figura 6: pérdida de peso (agua enlazada químicamente) después de 28 días

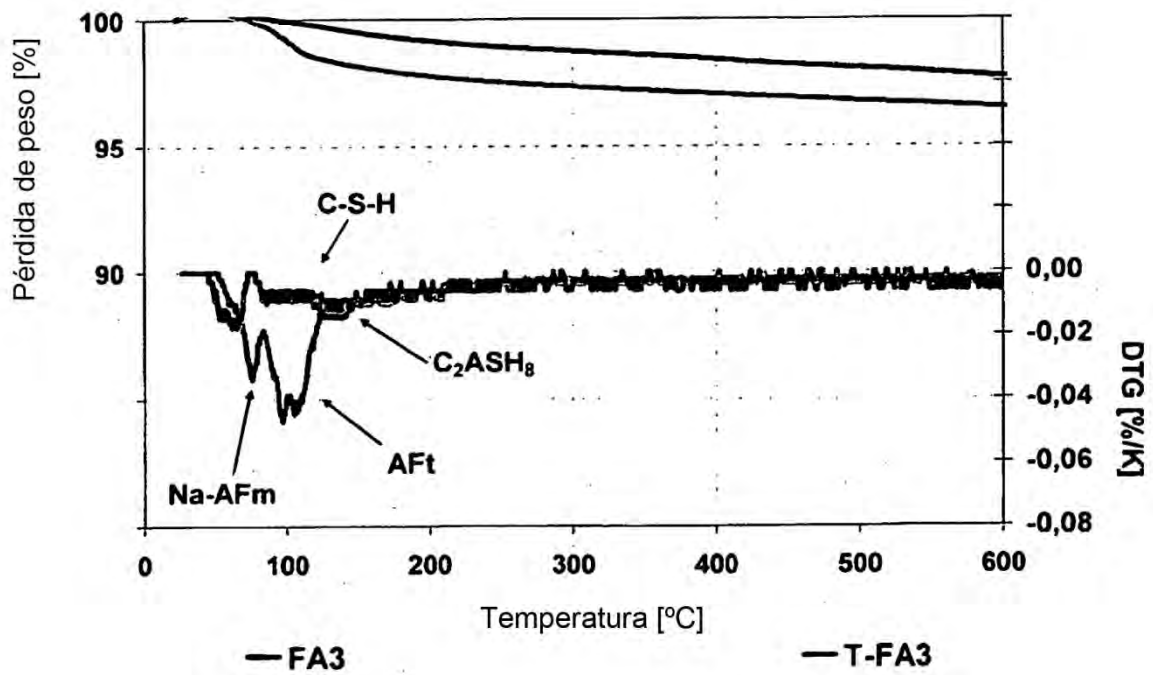
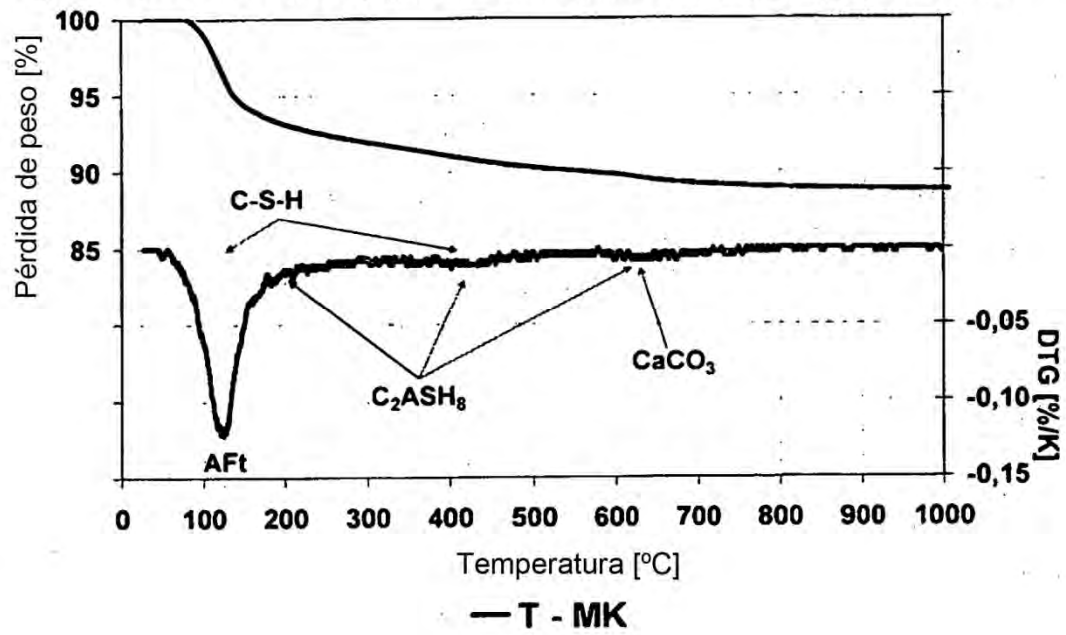


Figura 7: pérdida de peso (agua enlazada químicamente) después de 7 días



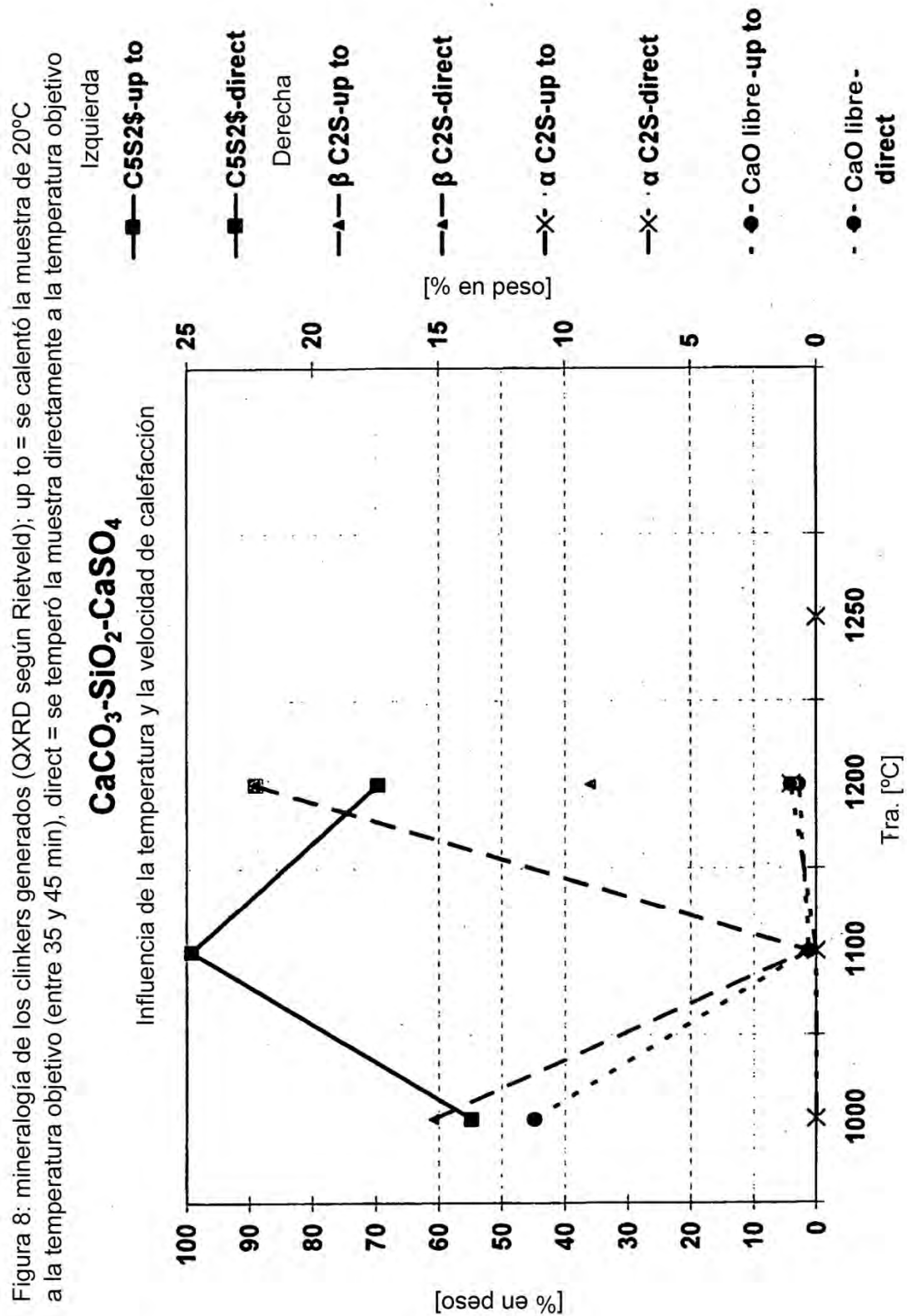


Figura 9: mineralogía de los clinkers generados (QXRD según Rietveld); up to = se calentó la muestra de 20°C a la temperatura objetivo (entre 30 y 45 min), direct = se temperó la muestra directamente a la temperatura objetivo

