

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 025 132**

51 Int. Cl.:

C04B 7/43 (2006.01)

C04B 20/04 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

C04B 28/04 (2006.01)

C04B 28/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2023** **E 23160426 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.04.2025** **EP 4194417**

54 Título: **Método para la fabricación de cemento compuesto**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.06.2025

73 Titular/es:

KARTULI CEMENT LLC (100.00%)
21 Kazbegi Ave.
0160 Tbilisi, GE

72 Inventor/es:

SADUNISHVILI, ZAAL;
KITRIASHVILI, MIKHEIL;
ADUASHVILI, ZAKARIA;
ROBAKIDZE, TEONA;
GURASPASHVILI, GIORGI;
MENABDISHVILI, ZURAB;
JAVAKHISHVILI, IVANE;
CHKHEIDZE, VAKHTANG;
GOCHITASHVILI, KAKHA y
KESAURI, NELI

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 3 025 132 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 la fabricación de cemento compuesto

- 5 La presente invención se refiere a un método para fabricar cemento compuesto según el preámbulo de la reivindicación 1.

10 El cemento es uno de los productos más usados en la construcción. La industria del cemento está luchando contra las altas emisiones de CO₂ relacionadas con la producción de clínker de cemento. Una parte importante de las emisiones de CO₂ relacionadas con la producción de clínker proviene de las materias primas usadas, es decir, de la piedra caliza. Como no existen alternativas a la piedra caliza más respetuosas con el medio ambiente a una escala suficientemente grande, la reducción de las emisiones de materias primas mediante la sustitución de la piedra caliza no es posible. Por lo tanto, reducir el requisito de recursos naturales en la fabricación de cemento, tanto materias primas minerales como combustibles, ha sido un objetivo durante décadas. El intercambio de materias primas y combustibles con residuos y subproductos es especialmente beneficioso, como lo es el uso de dichos materiales en lugar del clínker de cemento, es decir, como material cementante suplementario (abreviado en el presente documento como SCM, por sus siglas en inglés).

20 Desafortunadamente, la reducción de la huella medioambiental de la industria del cemento y el hormigón mediante la utilización de residuos y subproductos industriales como SCM para el reemplazo del clínker ha alcanzado los límites globales de disponibilidad de materiales útiles (cenizas volantes y escorias granuladas de alto horno). De ninguna manera todos los subproductos y residuos son adecuados como SCM. La reactividad puzolánica o hidráulica latente no puede ser demasiado baja, ya que de lo contrario las propiedades del material de construcción creado a partir del cemento y SCM se verán afectadas negativamente. Se espera que la disponibilidad de los dos SCM más importantes (cenizas volantes y escorias de alto horno) disminuya con el avance de la descarbonización del sector eléctrico y el aumento del reciclaje de acero, respectivamente. Como resultado, es un objeto proporcionar SCM alternativo.

30 Los materiales ampliamente disponibles y aceptados son la piedra caliza, la arcilla y los finos de hormigón reciclado. La cantidad adecuada de piedra caliza es limitada, ya que no comprende fases reactivas de silicato y/o aluminato. La arcilla es abundante y muestra una alta reactividad cuando se calcina adecuadamente, pero solo se usan fácilmente ciertas calidades. Esas arcillas de alta calidad tienen otros usos beneficiosos con los que competiría la fabricación de cemento compuesto. Los finos de hormigón reciclado pueden ser muy reactivos y están a punto de incluirse en la norma, pero su uso es complejo debido a su muy variable composición.

40 Otra opción son las puzolanas naturales. Para ser útiles, deben contribuir al endurecimiento del cemento, habitualmente mediante una reacción química de las fases del SCM con los productos de hidratación del clínker OPC y el agua. Las puzolanas naturales suelen presentar una reactividad relativamente baja, y las fases individuales que las comprenden pueden tener una reactividad muy diferente. Además, la disponibilidad de puzolanas naturales suficientemente reactivas difiere según la ubicación. El transporte a largas distancias es indeseable, ya que el beneficio del uso de SCM se ve rápidamente desequilibrado por el coste del transporte y las emisiones de CO₂ asociadas. Por lo tanto, las puzolanas naturales reactivas conocidas no pueden resolver el objeto mencionado.

50 En algunas ubicaciones, las zeolitas son abundantes. Las zeolitas son aluminosilicatos que consisten principalmente en silicio, aluminio y oxígeno que acomodan una amplia variedad de cationes, como Na^{<+>}, K^{<+>}, Ca^{<2+>}, Mg^{<2+>} y otros. Dado que estos iones positivos suelen mantenerse libres y pueden intercambiarse fácilmente por otros, son bien conocidos como materiales de intercambio iónico. Las zeolitas tienen estructuras microporosas con un diámetro típico de 0,3 nm a 0,8 nm, lo que las hace útiles como tamices moleculares. La relación molar Si/Al normalmente es mayor que 1. Las zeolitas naturales habitualmente tienen relaciones molares Si/Al por debajo de aproximadamente 3. Algunas de las zeolitas minerales más comunes son analcima, chabasita, clinoptilolita, heulandita, natrolita, phillipsita y estilbita. Las zeolitas naturales se forman por reacción de rocas volcánicas y capas de ceniza con agua subterránea alcalina. Las zeolitas también cristalizan en medioambientes posdeposicionales, como en cuencas marinas poco profundas, durante periodos que van desde miles hasta millones de años. Las zeolitas naturales rara vez son puras y están contaminadas en diversos grados por otros minerales, por ejemplo, cuarzo u otras zeolitas. También se encuentran con frecuencia otras impurezas como metales. Por tanto, las zeolitas naturales rara vez son útiles como material de intercambio iónico o tamiz molecular sin un tratamiento exhaustivo y se proporcionan las zeolitas sintéticas para estos usos. El uso de zeolitas naturales como SCM en cementos compuestos es posible porque ni una mezcla de varias zeolitas ni la presencia de otros minerales interfieren con esto. Sin embargo, la alta superficie específica de las zeolitas, que causa, entre otras cosas, una alta demanda de agua es una desventaja considerable. Por lo tanto, hasta ahora solo se han usado en bajas cantidades.

Como se sabe para la arcilla y la pizarra bituminosa, las fases de las puzolanas naturales a veces pueden transformarse en fases metaestables y, por lo tanto, reactivas mediante calcinación, es decir, un tratamiento térmico que cambia la estructura cristalina y/o química. No obstante, este tratamiento térmico tiene el inconveniente de requerir recursos asignados, como el suministro de calor y la manipulación de materiales. Consume combustible, liberando así CO₂. La calcinación de la arcilla también es bastante complicada cuando hay varias fases de arcilla con diferentes temperaturas óptimas de calcinación. Se encuentran propuestas para procesos mejorados de calcinación de arcilla, por ejemplo, en los documentos EP 2 253 600 A1, US 5,626,665 A, WO 2016/082936 A1, WO 2021/124261 A1 y el documento EP 21198584.1 no publicado previamente, así como en EP 3 070 064 B1 y WO 2022/106966 A1. Las dos últimas propuestas se basan en la calcinación de la arcilla dentro del enfriador de clínker. Para lograrlo, se describe la necesidad de una válvula de doble entrada y la elaboración de composiciones específicas del denominado cemento bajo en carbono.

En el documento US 4 078 882 A se desvela un método para quemar materia prima pulverulenta o granular, como la harina bruta de cemento, en una planta de horno rotatorio. Este método consiste en dirigir un primer flujo de materia prima a un precalentador ciclónico, precalentar dicho primer flujo en el precalentador ciclónico y, posteriormente, dirigir la materia prima precalentada desde el precalentador ciclónico a un horno rotatorio para su quema. El producto quemado se dirige a un enfriador, que puede ser de varios tipos y se comunica con la salida de material del horno, mientras que un segundo flujo de materia prima fresca se dirige al enfriador para enfriar, al menos parcialmente, el producto quemado transfiriendo calor desde este al segundo flujo de materia prima fresca en el enfriador. El método implica además combinar el segundo flujo de material precalentado, al menos parcialmente calcinado, con el primer flujo de material precalentado, al menos parcialmente calcinado, antes de dirigir los flujos combinados al horno rotatorio y luego dirigir los flujos combinados al horno para su quema y para su posterior enfriamiento en el enfriador.

En el documento CN 1 065 445 A se desvela un método para mejorar la calidad de la producción de cemento Portland, reducir el consumo de energía y reducir el humo y el polvo, con atmósfera calcinadora de un horno y usando perlita y zeolita para reemplazar parte de la arcilla.

Florez Cristian et al., concluyen en el artículo con el título «Efectos de los pretratamientos de calcinación y molienda en zeolitas naturales como material cementicio suplementario», publicado en Construction And Building Materials, Elsevier, Países Bajos, vol. 310, investigación, que la calcinación a 300 °C y 800 °C logró mejorar tenuemente la actividad puzolánica de NZ, si bien la calcinación a 300 °C es comparable a la de la zeolita en su estado natural, la calcinación a 800 °C aumentó sutilmente la actividad puzolánica de las zeolitas.

El objeto de la presente invención es desarrollar aún más el método conocido de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 1 para superar las desventajas de la técnica anterior.

Este objeto se resuelve mediante los rasgos del apartado caracterizador de la reivindicación 1. Otras realizaciones preferidas del método de acuerdo con la presente invención se describen en las reivindicaciones 2 a 11.

Sorprendentemente, se ha descubierto que las zeolitas pueden activarse añadiéndolas al enfriador de clínker mediante una simple válvula hermética, ajustando el punto de adición para que alcancen una temperatura del intervalo entre 600 °C y 800 °C. Para una activación suficiente, también se requiere transferencia de calor mediante la duración de la exposición a esta temperatura, la cual se proporciona durante el recorrido del clínker y la zeolita añadida a través del enfriador entre el punto de adición y la salida de este. Antes de la presente invención, la zeolita calcinada no era habitual; simplemente se secaba antes de mezclarla con el cemento o el clínker de cemento.

Por lo tanto, el problema anterior se resuelve mediante un método de fabricación de un cemento compuesto que comprende las etapas siguientes:

proporcionar una harina bruta de cemento, precalentar la harina bruta de cemento para proporcionar harina bruta de cemento precalentada, precalcinar la harina bruta de cemento precalentada para proporcionar harina bruta de cemento precalcificada, sinterizar la harina bruta de cemento precalcificada en un horno rotatorio para proporcionar el clínker de cemento, y enfriar el clínker de cemento en un enfriador, en donde se añade una zeolita con una válvula hermética al clínker en el enfriador en una posición donde la temperatura del clínker provoca un calentamiento de la zeolita añadida a una temperatura en el intervalo de 600 °C a 800 °C. Por lo tanto, se obtiene un cemento compuesto proporcionando una harina bruta de cemento, precalentando la harina bruta de cemento para proporcionar harina bruta de cemento precalentada, precalcificando la harina bruta de cemento precalentada para proporcionar harina bruta de cemento precalcificada, sinterizando la harina bruta de cemento precalcificada en un horno rotatorio para proporcionar el clínker de cemento y enfriando el clínker de cemento en un enfriador, en donde se añade una zeolita con una válvula hermética al clínker en el enfriador en una posición donde la temperatura del clínker provoca un

calentamiento de la zeolita añadida a una temperatura en el intervalo de 600 °C a 800 °C, y moliendo el clínker y la zeolita enfriados.

5 La presente invención se basa en el calor liberado por el clínker en el enfriador de clínker de un horno rotatorio. La zeolita se alimenta típicamente de manera aproximada al centro del enfriador de clínker. Desde la parte superior del techo del enfriador, la zeolita cae sobre el clínker caliente. La energía para calcinar la zeolita proviene de la alta temperatura del clínker. Mediante la radiación del lecho de clínker, el calor se transfiere del clínker a la zeolita. Simultáneamente, el flujo de aire a través del lecho de clínker enfría el clínker.

10 Así, no se requiere ningún dispositivo ni combustible adicional para calcinar la zeolita. La calcinación a una temperatura del intervalo entre 600 °C y 800 °C da como resultado un material activado con una superficie específica BET reducida (determinada de acuerdo con la norma ISO 9277:2022 y basada en el análisis de datos de isotermas mediante un método desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller), con cambios cristalográficos, especialmente un aumento del contenido de fase(s) amorfa(s) en rayos X. Esto puede reducir la demanda de agua, y/o acortar el tiempo de fraguado, y/o permitir una menor extensión del mortero y/o proporcionar un desarrollo de resistencia más rápido en comparación con el uso de una zeolita simplemente seca.

15 20 Todas las zeolitas descritas anteriormente, y, en especial, las mezclas de dos o más de ellas y/o zeolitas que contengan una cantidad considerable de otras fases minerales, son adecuadas de acuerdo con la invención. Las zeolitas pueden usarse tal como se obtienen de la cantera o someterse a un pretratamiento antes de añadirse al enfriador.

25 Otros materiales de aluminosilicato pueden calcinarse de la misma manera, opcionalmente a otro intervalo de temperatura cuando sea óptimo para el aluminosilicato específico. Por ejemplo, se puede añadir arcilla (materiales que contienen una cantidad significativa (p. ej., el 20 % en peso o el 30 % en peso o el 50 % en peso o más) de minerales arcillosos como los del grupo del caolín, la esmectita o la illita, específicamente, entre otros, caolinita, dickita, halloysita, nacrita, montmorillonita, nontronita, beidellita, saponita, illita, paligorskita y sepiolita) y calcinarse a una temperatura de 400 °C a 950 °C, preferiblemente de 600 °C a 850 °C. También, se espera que otras puzolanas, como la trass, la diatomita, la perlita, la piedra pómez, la toba, la hialoclastita y la arena de lava, entre otras, se beneficien de la misma manera que las zeolitas. En lo que sigue, solo se describe en detalle la zeolita, pero otros materiales de aluminosilicato pueden calcinarse y formar cementos compuestos de la misma manera o de forma análoga a las zeolitas.

35 40 Ventajosamente, el tamaño de la zeolita se ajusta a un D90 de 100 mm, preferiblemente un D90 de 50 mm y lo más preferido, un D90 de 30 mm. Las partículas obtenidas de la cantera ya suelen presentar este tamaño. De no ser así, se puede reducir mediante trituración y/o molienda, combinada con tamizado y/o clasificación cuando se desee. No conviene proporcionar a la zeolita un D10 por debajo de 1 mm, ya que la zeolita calcinada se molturará de todos modos junto con el clínker de cemento. La manipulación también es más compleja para tamaños de partícula más pequeños. Por lo tanto, el D10 es preferiblemente de al menos 1 mm, más preferiblemente de al menos 5 mm y, lo más preferido, de al menos 10 mm. Los tamaños de partícula en este intervalo se determinan mediante tamizado, como es habitual.

45 50 Las zeolitas preferidas comprenden principalmente fases zeolíticas como analcima, chabasita, clinoptilolita, heulandita, natrolita, filipsita y estilbita, o mezclas de dos o más de ellas. Típicamente, la relación molar Si/Al está por debajo de aproximadamente 3, es preferiblemente de 1 a 3. Las zeolitas pueden comprender otras fases minerales, como cuarzo, feldespato, minerales arcillosos, mica y calcita y también impurezas como metales. La cantidad de estos componentes no zeolíticos está preferiblemente por debajo del 60 % en peso, más preferiblemente por debajo del 55 % en peso y lo más preferiblemente por debajo del 50 % en peso con respecto al total de material de zeolita añadido.

55 Las etapas de fabricación del clínker de cemento corresponden a las etapas habituales y se usan los dispositivos comunes usados en la fabricación de cualquier clase de clínker de cemento Portland, clínker de aluminato de calcio, clínker de sulfoaluminato de calcio y clínker de belita de sulfoaluminato de calcio.

60 También, un experto en la materia conoce las condiciones adecuadas para llevar a cabo las etapas de fabricación de clínker de acuerdo con el método de la invención. Por tanto, los dispositivos y las condiciones se describirán brevemente en este documento. De hecho, una ventaja de la presente invención es que una línea de fabricación de cemento existente puede modernizarse fácilmente con la adición de zeolita para convertirla en un dispositivo para la fabricación de cemento compuesto de acuerdo con la invención.

65 Como es habitual, la harina bruta de cemento se proporciona en una primera etapa para la fabricación del cemento. Típicamente, las materias primas del cemento se muelen, se mezclan y se secan cuando es necesario para obtener la harina bruta de cemento. El diseño de la mezcla y el tamaño de las partículas

se ajustan como es habitual. Los gases de escape del proceso de producción de clínker de cemento (horno) se usan habitualmente para secar las materias primas del cemento durante el proceso de molienda.

5 La harina bruta de cemento se precalienta después, habitualmente en contracorriente con los gases de escape del horno de clínker de cemento. Una sección de precalentamiento útil comprende al menos dos ciclones y suele comprender tres o cuatro. El precalentamiento suele ir acompañado de una calcinación para descarboxar una cantidad sustancial de carbonato de calcio presente en la harina bruta de clínker de cemento precalentada. Típicamente, la descarboxación no es completa; solo se descarboxa una
10 cantidad minoritaria de carbonato en el horno. Habitualmente, el calcinador recibe harina bruta precalentada y gas, que se calienta mediante un quemador calcinador y/o en una cámara de quemado independiente conectada al calcinador. El proceso de quemado en el calcinador puede tener lugar con combustibles fósiles convencionales como gas, petróleo y carbón. También sirven combustibles
15 alternativos como residuos municipales, industriales y comerciales, combustibles derivados de desechos y biomasa. La harina bruta de clínker de cemento precalentada y posteriormente precalcinada comprende típicamente desde un pequeño porcentaje, por ejemplo, del 1 % al 5 % en peso, hasta el 30 % o el 40 % en peso de carbonato.

20 La harina bruta de cemento precalcinada se alimenta al horno, normalmente un horno rotatorio, como es habitual. También es posible alimentar la harina bruta precalentada al horno y lograr la descarboxación completa en él. Dentro del horno, la harina bruta se sinteriza para proporcionar el clínker de cemento. El quemador del horno puede operar con combustibles fósiles y/o alternativos. Se prefiere el uso, al menos parcialmente, de combustibles alternativos. El aire de combustión para el quemador del horno proviene del enfriador de clínker de cemento, como se conoce.

25 El clínker de cemento obtenido pasa del horno al enfriador, donde se enfría, típicamente con una corriente de aire a contracorriente. Todos los tipos de enfriadores conocidos son útiles, siendo los preferidos los enfriadores de parrilla. Una parte del aire calentado durante el enfriamiento del clínker de cemento se usa normalmente como aire de primera combustión para la sinterización de la harina bruta de clínker de
30 cemento en el horno. Otra parte (denominada aire terciario) puede conducirse directamente al calcinador de la harina bruta de clínker de cemento o usarse para otros fines, por ejemplo, para el secado de la materia prima del clínker de cemento, también como es habitual.

35 El clínker llega al enfriador aguas abajo del horno. La zeolita llega por la parte superior del enfriador. Ambas corrientes de materiales se combinan en el enfriador. Además, los materiales continúan transportándose como mezcla a través del resto del enfriador hasta el almacenamiento de clínker. No se produce separación de los materiales aguas abajo. Por consiguiente, no se requieren recursos para la manipulación separada de los materiales.

40 La alimentación y la dosificación de la zeolita se realiza ventajosamente mediante un dispositivo de transporte con sensor de flujo másico, especialmente con un alimentador de cinta por peso, y una válvula hermética. La zeolita habitualmente se almacena en un silo, una tolva intermedia o cualquier otra unidad de almacenamiento capaz de descargarla según se desee. Si bien es posible un secado previo de la zeolita, normalmente es superfluo. El tamaño de partícula se puede ajustar si es necesario, como se describió anteriormente. El alimentador de cinta por peso preferido transporta la cantidad seleccionada
45 de zeolita a una válvula hermética. Esta válvula permite la adición al enfriador sin que se produzcan fugas de aire caliente. De acuerdo con la presente invención, la válvula tiene dos aletas, de las cuales solo una permanece abierta a la vez. Mientras la aleta superior está abierta, la zeolita entra en la válvula. Tras cerrarse la aleta superior, la inferior se abre y la zeolita cae sobre el clínker que se desplaza en el
50 enfriador. Después, la aleta inferior se cierra y el ciclo se repite. A diferencia de lo descrito en los documentos EP 3 070 064 B1 y WO 2022/106966 A1, no es necesario, y de hecho resulta excesivamente complicado, usar una válvula de doble entrada que requiera dos cámaras de válvula. Gracias al rápido funcionamiento de una válvula simple y hermética, no es necesario tener dos cámaras de dispensación, una de las cuales se abre cuando la otra se cierra.

55 El punto de adición se elige de forma que el clínker comprenda suficiente calor para calcinar la zeolita añadida a una temperatura de 600 °C a 800 °C. Habitualmente, este punto se sitúa aproximadamente en la mitad del enfriador. Cuando se añaden mayores cantidades de zeolita y/o se desea una temperatura en el extremo superior (p. ej., 700 °C a 800 °C), el punto se sitúa más cerca del horno. Si se añade una menor cantidad de zeolita y/o la calcinación debe tener lugar en el extremo inferior del intervalo de temperatura (p. ej., 600 °C a
60 700 °C), conviene añadirla más cerca de la salida del enfriador.

Típicamente, se añaden cantidades de zeolita en el intervalo del 1 % al 60 % en peso con respecto al peso del clínker, preferiblemente del 5 % al 30 % en peso y lo más preferiblemente del 7 % al 15 % en peso, por ejemplo, aproximadamente el 10 % en peso. La cantidad está limitada por el calor específico que porta el clínker y se
65 ajusta para asegurar un tratamiento térmico suficiente de la zeolita.

- 5 La calcinación de la zeolita proporciona un material cementante suplementario con una superficie específica BET reducida. Preferiblemente, se busca una reducción de la superficie específica de la zeolita de al menos un 5 %, más preferiblemente de al menos un 10 % y, lo más preferiblemente, de al menos un 15 %. La calcinación además proporciona un cambio en la cristalografía, principalmente un aumento de la fase o las fases amorfas en rayos X. Sin ánimo de limitarnos a esta teoría, se plantea la hipótesis de que estos efectos resultan en una reactividad mejorada en comparación con la zeolita simplemente seca usada anteriormente.
- 10 El clínker sale del enfriador íntimamente mezclado con la zeolita añadida. Ambos se han enfriado a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y los 200 °C al salir del enfriador. Como es sabido, el clínker (y con él la zeolita del calcinador) se muele hasta alcanzar la finura deseada para obtener el cemento compuesto. La molienda puede llevarse a cabo en cualquier dispositivo conocido, como un molino de bolas, entre otros. Como es costumbre, se puede usar un clasificador. Además, la molienda puede tener lugar en un molino de dos pasos. La finura de la mezcla molida obtenida tiene un valor
- 15 preferiblemente entre 2500 cm²/g y 8000 cm²/g, más preferiblemente entre 3000 cm²/g y 7000 cm²/g, y lo más preferiblemente entre 3500 cm²/g y 6000 cm²/g, según Blaine (determinado según la norma EN 196-6: 2018).
- 20 Preferiblemente, se añade un coadyuvante de molienda de amina para la molienda. Las sustancias preferidas son diisopropanolamina, metildietanolamina, trietanolamina, triisopropanolamina y dietanol-i. isopropanolamina, siendo las más preferidas la trietanolamina, la triisopropanolamina y la dietanolisopropanolamina. Estas también pueden añadirse para mejorar aún más la reactividad de la zeolita activada.
- 25 El clínker de cemento se selecciona preferiblemente entre clínker de cemento Portland, clínker de cemento de sulfoaluminato de calcio y clínker de cemento de aluminato de calcio. Se prefiere especialmente el clínker de cemento Portland.
- 30 El cemento compuesto obtenido mediante el método de acuerdo con la invención también puede contener otros componentes. Típicamente, se añade un portador de sulfato, como yeso o anhidrita, para obtener cemento Portland compuesto.
- 35 En una realización preferida, el cemento compuesto contiene del 1 % al 30 % en peso, preferiblemente del 5 % al 25 % en peso, más preferiblemente del 10 % al 20 % en peso y lo más preferiblemente del 12 % al 17 % en peso, de relleno mineral respecto al peso total del cemento compuesto. Un relleno mineral preferido es el polvo de piedra, especialmente la piedra caliza. También se pueden utilizar finos de hormigón reciclado carbonatado, dolomita y carbonato de calcio y/o magnesio precipitado. El relleno puede molerse
- 40 juntamente con el clínker y la zeolita (y posiblemente también con uno o más componentes adicionales) o por separado. Preferiblemente, se muele por separado. Algunos rellenos no requieren molienda, ya que son suficientemente finos en su estado original. La finura de acuerdo con Blaine del relleno es preferiblemente de 2500 cm²/g a 12 000 cm²/g, más preferiblemente de 3000 cm²/g a 9000 cm²/g y lo más preferiblemente de 3500 cm²/g a 8000 cm²/g.
- 45 Otros componentes opcionales del cemento compuesto son otros SCM, como, entre otros, cenizas volantes, escoria granulada de alto horno molida (GGBFS, por sus siglas en inglés), finos de hormigón reciclado carbonatado, arcilla calcinada, hialoclastita y mezclas de dos o más de estos. Si se usan, típicamente están contenidos en las cantidades permitidas por la norma aplicable, por ejemplo, EN 197-1 o EN 197-5.
- 50 El cemento compuesto también puede comprender aditivos como, entre otros, pigmentos, polímeros, fibras, elementos de refuerzo, agentes autorreparadores, etc., y mezclas de dos o más de ellos. Todos estos pueden añadirse en cantidades conocidas.
- 55 El cemento compuesto también puede comprender aditivos, aunque estos habitualmente solo se añaden al material de construcción elaborado con cemento, por ejemplo, al hormigón, mortero o a la composición química de la construcción. El modo de adición también depende de si el aditivo es una sustancia seca o se proporciona en solución o suspensión. Una solución o suspensión en agua se añade mayormente al material de construcción y no al cemento.
- 60 Los aditivos se usan para optimizar propiedades como el tiempo de fraguado, el tiempo de endurecimiento, la distribución, la viscosidad y la homogeneidad, así como para conferir al hormigón final las propiedades deseadas, como la resistencia, el módulo de flexión, la fuerza al ciclo de congelación y descongelación, y muchas otras. Estos aditivos son conocidos y se usan en sus cantidades habituales, adaptándose esta cantidad al aglutinante específico y a las necesidades especiales de la manera conocida.
- 65

Para su uso, el cemento compuesto se elabora, por ejemplo, en mortero u hormigón mezclándolo con agua. Típicamente, se usa una relación agua/cemento en peso (a/c) de 1 a 0,1; preferiblemente de 0,75 a 0,15 y lo más preferiblemente de 0,65 a 0,35. La zeolita y uno o más SCM adicionales opcionales se incluyen en la cantidad de cemento para calcular la relación agua/cemento.

5

El material de construcción, por ejemplo, mortero u hormigón, habitualmente también contiene áridos. El árido puede ser cualquier tipo de árido conocido. Normalmente se usa arena y/o grava de tamaños de partícula seleccionados. En algunos casos, se usa árido ligero, típicamente como parte del árido, pero también como único árido.

10

La invención se ilustrará además con referencia a los ejemplos siguientes, sin restringir el alcance a las realizaciones específicas descritas. La invención incluye todas las combinaciones de los rasgos descritos y especialmente los preferidos, que no se excluyen entre sí. Salvo que se especifique lo contrario, cualquier cantidad en porcentaje o partes se refiere al peso y, en caso de duda, al peso total de la composición/mezcla en cuestión. Una caracterización como «aproximadamente», «alrededor de» y expresiones similares en relación con un valor numérico significa que se incluyen hasta un 10 % de valores superiores e inferiores, preferiblemente hasta un 5 % de valores superiores e inferiores, y en cualquier caso al menos hasta un 1 % de valores superiores e inferiores, siendo el valor exacto el valor o límite más preferido. El término «sustancialmente exento» significa que un material en particular no se añade intencionadamente a una composición y solo está presente en cantidades traza o como impureza. Tal como se usa en el presente documento, a menos que se indique lo contrario, el término «exento de» significa que una composición no comprende un material en particular, es decir, la composición comprende el 0 % en peso de dicho material.

15

25 Ejemplo 1

Se obtuvo zeolita con las propiedades que se muestran en la tabla 1, con tamaños de partícula de 0 mm a 30 mm. Se calcinó a temperaturas de 400 °C, 600 °C, 800 °C y 900 °C y después se enfrió al aire. Se presentó la misma zeolita secada únicamente a 105 °C como comparación. Las propiedades de las zeolitas calcinadas también se listan en la tabla 1.

30

Tabla 1

Propiedad	Secado a 105 °C	400 °C	600 °C	800 °C	900 °C
superficie de ac. con BET [m ² /g]	18,16	18,71	14,95	6,97	1,95
fases zeolíticas [% en peso]	51 *	33	28	17	2
calcita y cuarzo [% en peso]	16	18	19	8	2
feldespatos [% en peso]	17	19	21	18	16
arcilla y mica [% en peso]	9	8	9	6	0
mat. amorfos [% en peso]	7	22	25	51	65
fases sinterizadas [% en peso]	-	-	-	2	13
* 20 % en peso de analcima, 18 % en peso de heulandita y 14 % en peso de clinoptilolita					

La resistencia a la compresión de cementos compuestos que comprenden el 25 % en peso y el 40 % en peso de zeolita y CEM I se presentan en las figuras 1 y 2. El CEM I se incluye para comparación. La resistencia se midió en prismas de mortero de acuerdo con la norma EN 196-1. Como se puede ver en la figura 1, una adición del 25 % en peso de zeolita calcinada a 600 °C u 800 °C permitió resistencias tempranas a 1 y 2 días comparables a la del CEM I. La resistencia a los 28 días superó la del CEM I, es decir, es posible una reducción adicional del contenido de clínker. En la figura 2 se usó un mayor reemplazo de clínker del 40 % en peso de zeolita. Aquí, la resistencia temprana fue menor que para el CEM I, pero a los 28 días el cemento compuesto todavía alcanzó una resistencia como la requerida por la norma. Esto demuestra que la zeolita calcinada puede proporcionar cementos compuestos con un alto reemplazo de clínker del 40 % en peso.

35

40

45 Ejemplo 2

En un experimento industrial a largo plazo, se añadió al enfriador de clínker un 8 % en peso de zeolita, con respecto al peso del clínker. Se elaboraron diferentes cementos compuestos: un CEM I con solo el 8 % en peso de zeolita, un CEM I A-L con el 8 % en peso de zeolita y un 10 % en peso de piedra caliza y un CEM II BM con el 8 % en peso de zeolita y el 30 % en peso de piedra caliza. La figura 3 muestra la resistencia a la compresión, determinada de acuerdo con la norma EN 196-1, en prismas de mortero tras 2 y 7 días. La figura 4 muestra la demanda de agua. Se observa que la resistencia a la compresión tras 2 y 7 días de endurecimiento fue mayor que la del mismo cemento sin la adición del 8 % en peso de zeolita al enfriador de clínker. Asimismo, la trabajabilidad del mortero según la norma no se ve afectada negativamente por la puzolana calcinada.

5

10

REIVINDICACIONES

1. Método para la fabricación de un cemento compuesto que comprende las etapas siguientes:

- 5 • proporcionar una harina bruta de cemento,
- precalentar la harina bruta de cemento para proporcionar harina bruta de cemento precalentada,
- 10 • precalcinar la harina bruta de cemento precalentada para proporcionar harina bruta de cemento precalcificada,
- sinterizar la harina bruta de cemento precalcificada en un horno rotatorio para proporcionar el clínker de cemento, y
- 15 • enfriar el clínker de cemento en un enfriador,

en donde

20 se añade una zeolita con una válvula hermética al clínker en el enfriador en una posición donde la temperatura del clínker provoca un calentamiento de la zeolita añadida a una temperatura en el intervalo de 600 °C a 800 °C, y la alimentación y la dosificación de la zeolita se realiza mediante un dispositivo de transporte con sensor de flujo másico y una válvula hermética, que tiene dos aletas, de las cuales solo una está abierta a la vez, de modo que

- 25 • mientras una aleta superior está abierta, la zeolita entra en la válvula,
- después de cerrar la aleta superior, se abre la aleta inferior y la zeolita cae sobre el clínker que se desplaza en el enfriador,
- 30 • después se cierra la aleta inferior y
- se repite el ciclo.

2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde

35 un tamaño de la zeolita se ajusta a un D90 de 100 mm, preferiblemente un D90 de 50 mm, lo más preferido un D90 de 30 mm y/o un D10 de al menos 1 mm, preferiblemente de al menos 5 mm, lo más preferido de al menos 10 mm.

40 3. Método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde

45 la zeolita es analcima, chabasita, clinoptilolita, heulandita, natrolita, filipsita, estilbita o mezclas de dos o más de estas, y opcionalmente comprende otras fases minerales como cuarzo, feldespato, minerales arcillosos, mica, calcita y/o impurezas como metales.

4. Método de acuerdo con la reivindicación 3, en donde

50 la cantidad de componentes no zeolíticos, en forma de otras fases minerales como cuarzo, feldespato, minerales arcillosos, mica, calcita y/o impurezas como metales, está por debajo del 60 % en peso, más preferiblemente por debajo del 55 % en peso y lo más preferiblemente por debajo del 50 % en peso con respecto al material zeolítico total añadido.

5. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la zeolita tiene una relación molar Si/Al por debajo de 3, preferiblemente de 1 a 3.

55 6. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en donde

60 la zeolita se añade en una cantidad en el intervalo del 1 % al 60 % en peso con respecto al clínker, preferiblemente del 5 % al 30 % en peso y lo más preferiblemente del 7 % al 15 % en peso.

ES 3 025 132 T3

7. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en donde

5 la cantidad y el punto de adición de la zeolita se ajustan para obtener una reducción de la superficie específica BET de la zeolita de al menos el 5 %, preferiblemente de al menos el 10 % y lo más preferido de al menos el 15 %.

8. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en donde

10 el clínker de cemento se selecciona entre clínker de cemento Portland, clínker de cemento de sulfoaluminato de calcio o clínker de cemento de aluminato de calcio, preferiblemente clínker de cemento Portland.

9. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en donde

15 se añaden uno o más aditivos, especialmente pigmentos, fibras, cargas minerales, elementos de refuerzo, agentes autocurativos y mezclas de dos o más de estos.

10. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en donde

20 se añaden uno o más materiales cementantes suplementarios, especialmente cenizas volantes, escoria de alto horno granulada molida, finos de hormigón reciclado carbonatado, arcilla calcinada, hialoclastita y mezclas de dos o más de estos.

DIBUJOS

Fig. 1

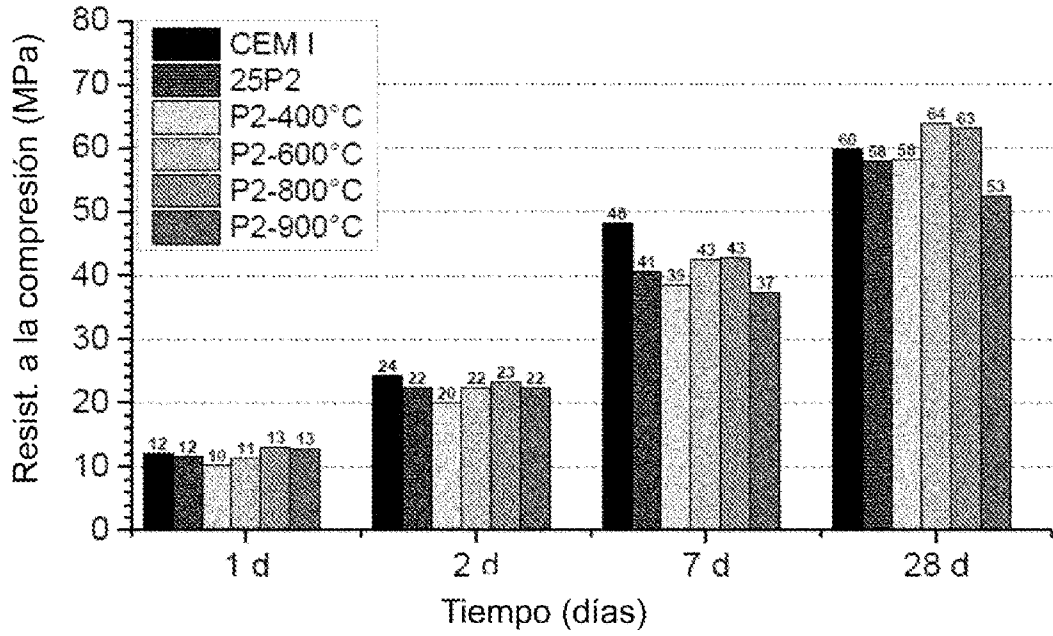


Fig. 2

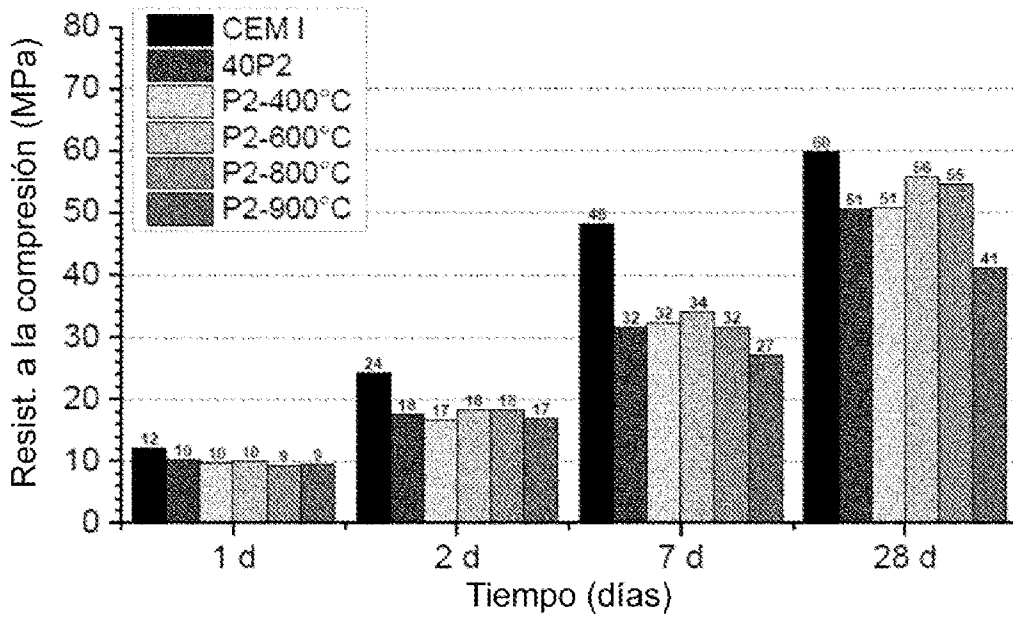
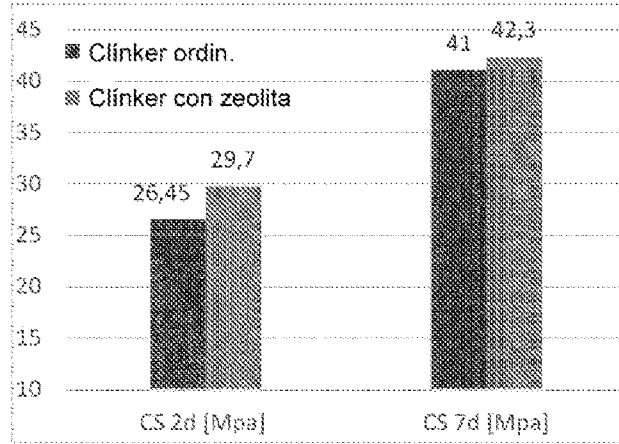
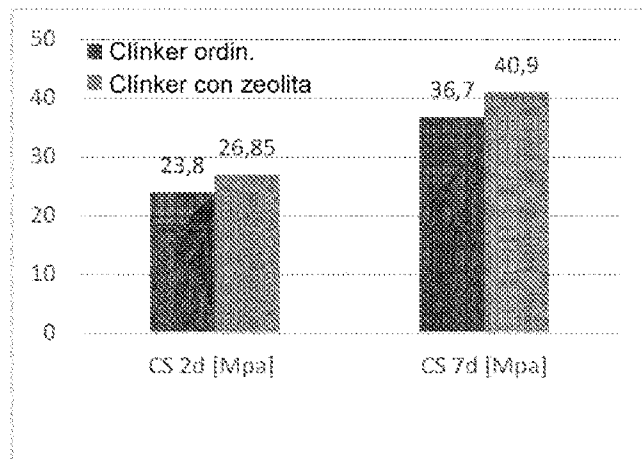


Fig. 3

CEM I 42.5 R



CEM I A-L 42.5 R



CEM II BM 32.5 R

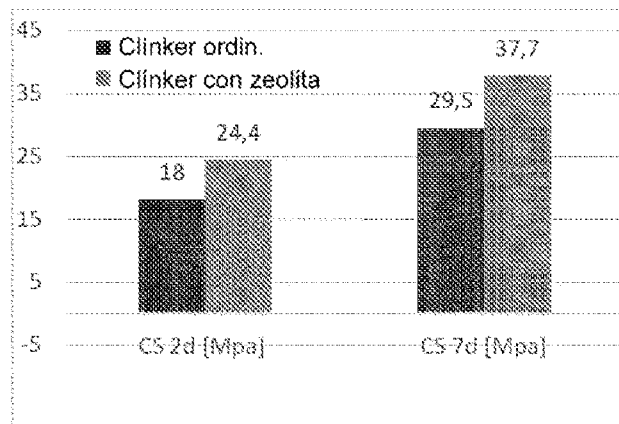
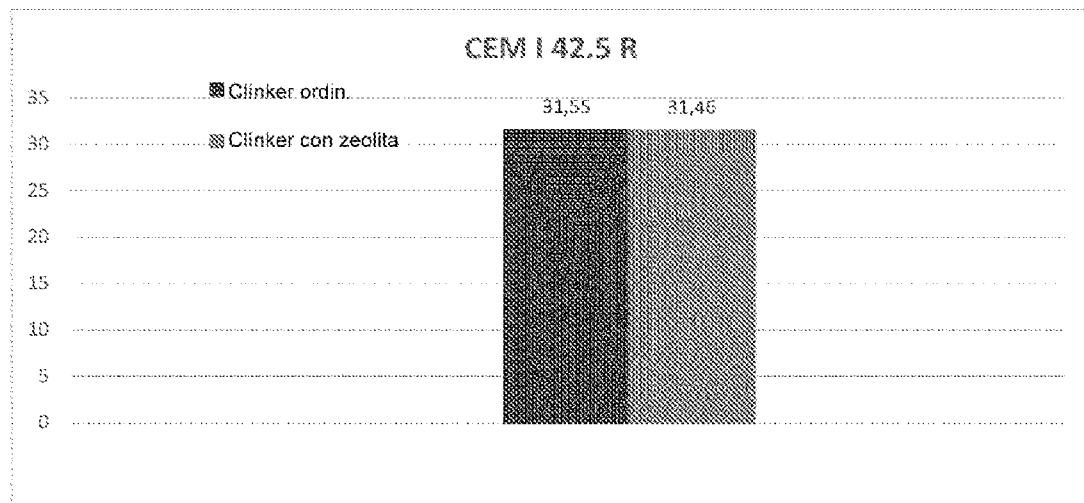


Fig. 4



5