



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 223 275**

② Número de solicitud: 200301504

⑤ Int. Cl.7: **C04B 7/04**

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **27.06.2003**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **16.02.2005**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.02.2005

⑦ Solicitante/s:
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES
Universidad Politécnica de Madrid y
Fundación Labein**

⑦ Inventor/es: **Goñi Elizalde, Sara;
Guerrero Bustos, Ana María;
Moragues Terradas, Amparo;
Tallafigo Vidal, María Fernanda;
Campillo Santos, Igor;
Sánchez Dolado, Jorge y
Porro Gutiérrez, Antonio**

⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Nuevos clinker de cemento belítico de cenizas volantes, de la combustión del carbón de alto contenido en cal y cemento belítico.**

⑤ Resumen:

Nuevos clinker de cemento belítico de cenizas volantes, de la combustión del carbón de alto contenido en cal y cemento belítico.

Nuevos clinker de cemento belítico de cenizas volantes, de la combustión del carbón de alto contenido en cal y cemento belítico. Clinker formado mayoritariamente por la fase alfa prima de baja temperatura (α' L-Ca₂SiO₄) del silicato dicálcico, que contiene elementos como Fe, Al, Mg, Na y K que le confieren mayor reactividad. El cemento belítico formado por 100% de dicho clinker, se caracteriza porque durante su hidratación produce mínimas cantidades de Ca(OH)₂ asegurando una buena durabilidad del cemento en los ambientes agresivos en los que el Ca(OH)₂ forme reacciones expansivas, como es el caso del ataque por sulfatos. El curado acelerado, de los morteros fabricados con dicho cemento, a temperatura igual o menor a 40°C y el empleo de aditivos reductores de la demanda de agua aceleran la hidratación de la fase belita, alcanzando a los 7 días valores de resistencia mecánica equiparables a un cemento Pórtland convencional.

ES 2 223 275 A1

DESCRIPCIÓN

Nuevos clinker de cemento belítico de cenizas volantes, de la combustión del carbón de alto contenido en cal y cemento belítico.

5 **Sector de la técnica**

Sector cementero, construcción, fabricantes de morteros y hormigones, centrales térmicas.

10 **Estado de la técnica**

Esta invención está relacionada con un nuevo tipo de clinker de cemento belítico de cenizas volantes, de la combustión del carbón de alto contenido en cal, formado mayoritariamente por la fase belita en su variedad alfa prima de baja temperatura (α' L-Ca₂SiO₄) del silicato dicálcico, que contiene elementos como Fe, Al, Mg, Na y K que le confieren mayor reactividad. Esta invención está relacionada, además, con el empleo de cenizas volantes de la combustión del carbón de alto contenido en cal como materia prima para la obtención del clinker mencionado. Esta invención también está relacionada con un nuevo tipo de cemento belítico formado por 100% de dicho clinker, que durante su hidratación produce mínimas cantidades de Ca(OH)₂ asegurando una buena durabilidad del cemento en los ambientes agresivos en los que el Ca(OH)₂ forme reacciones expansivas, como es el caso del ataque por sulfatos. El curado acelerado, de los morteros fabricados con dicho cemento, a temperatura igual o menor a 40°C y el empleo de aditivos reductores de la demanda de agua aceleran la hidratación de la fase belita, alcanzando a los 7 días valores de resistencia mecánica equiparables a un cemento Pórtland convencional.

El cemento belítico tradicional está constituido fundamentalmente por la variedad estructural β del silicato dicálcico (belita), compuesto que se obtiene a partir de las mezclas de CaCO₃ y arcilla, calentadas hasta 1400°C. Este tipo de cemento tiene unas propiedades, diferenciadas del cemento Pórtland ordinario, necesarias para determinadas aplicaciones. En primer lugar, presenta una cinética de hidratación más lenta, por lo que el calor que se libera es más gradual, evitándose problemas de retracción. Esta circunstancia lo hace idóneo para la fabricación de grandes bloques de hormigón en masa, como es el caso de las presas. En segundo lugar, es un cemento más estable microestructuralmente frente a determinados procesos agresivos que transcurren en medios altamente alcalinos, como suele ser el cemento Pórtland ordinario. Además, la mínima cantidad de Ca(OH)₂ que se produce durante su hidratación asegura su estabilidad frente al ataque por sulfatos.

Estas propiedades, junto con la menor contaminación ambiental en términos de emisión de CO₂, en comparación con la que se produce durante el proceso de fabricación tradicional del cemento Pórtland, y la preservación de las materias primas naturales, están impulsando el desarrollo de investigaciones encaminadas a la obtención de nuevos cementos belíticos activados, en cuyos procesos de fabricación se empleen materias primas secundarias y procesos industriales, respetuosos con el medio ambiente y económicamente viables, que eviten o al menos reduzcan los mencionados problemas medioambientales. En este sentido, la utilización de sub-productos y residuos industriales como materias primas alternativas está incrementando considerablemente.

Los métodos empleados para aumentar la reactividad de los cementos belíticos son básicamente tres:

45 **I. Enfriamiento rápido del clinker**

Patente N° GB2013648 publicada el 15 de agosto de 1979 por RICHARD SCHRADER y col., titulada "A Process for the Manufacture of Cement". Se reivindica un proceso para obtener un cemento belítico activo. El proceso de fabricación es similar al de un cemento Pórtland, empleando formulaciones de la materia prima adecuadas para la obtención de la fase belita variedad β del silicato dicálcico. Activan dicha fase mediante enfriamiento rápido de la mezcla sinterizada en un rango de temperaturas de 1350°C y 1450°C.

Patente N° GB2128180 publicada el 26 de abril de 1984, por RUMPLER KARLHEINZ y col., titulada "Method and apparatus for manufacturing cement of the Belite type". Reivindican un clinker de cemento Belítico activo sinterizado a 1350°C-1450°C seguido de un enfriamiento rápido, preferiblemente con gradiente de enfriamiento en el rango de 1350°C-1250°C como límite superior y 1000°C-800°C como límite inferior.

60 **II. Empleo de residuos como materia prima e incorporación de estabilizantes en la red del silicato dicálcico: álcalis (Na y K), Fe o Al**

Patente N° US5509962 publicada el 23 de abril de 1996 por TANG FULVIO J (US), titulada "Cement containing activated belite". Reivindican un clinker de cemento formado esencialmente por la fase belita en su variedad alfa y una fase ferrita, con una composición de alrededor 0.04-0.13 moles de Na₂O, 0.03-0.07 moles de K₂O, 0.09-0.18 moles de Fe₂O₃ y 2.8 moles de silicato dicálcico. Como materia prima emplean una mezcla de mineral calizo 70.6%, ceniza de cáscara de arroz 22%, con una riqueza en SiO₂ del 85% y los aditivos comerciales siguientes: Fe₂O₃ 2.4%, Na₂CO₃ 2.5% y K₂CO₃ 2.5%. Dicha mezcla la muelen y prensan formando pastillas cilíndricas que calientan a 1400°C durante 1 hora (ejemplo 1 explicado en la página 8). El clinker se muele durante hora y media hasta llegar a una finura Blaine de 0.5 m²/g. Con ese clinker, que contiene un 90% de silicato dicálcico (C₂S) según cálculos de Bogue (Norma ASTM

ES 2 223 275 A1

C 150-89), fabrican dos tipos de cementos: El llamado FIRH con 77% de clinker, 7% de anhidrita y 16% de ceniza de cáscara de arroz; y el cemento llamado Figs con 64.2% de clinker, 5.8% de anhidrita y 30% de escoria.

5 Patente N° US2003010257 publicada el 16 de enero de 2003, por TATSUO IKABATA y col., titulada “*Cement clinker, cement composition, method for producing cement clinker and method for treatment of waste containing alkali component*”. Reivindican un clinker de cemento caracterizado en que contiene Al_2O_3 y Fe_2O_3 , donde la relación en masa de Al_2O_3/Fe_2O_3 es 0.05-0.62, y componentes alcalinos y C_2S donde el contenido Y (% en masa) de componentes alcalinos y el contenido X (% en masa) de C_2S satisface la fórmula: $0.0025X+0.1Y \leq Y \leq 0.01X+0.8$. La producción de clinker permite la incorporación de componentes alcalinos a partir de residuos con importantes ventajas en el aumento de hidratación de la belita.

15 Patente N° DE3414196, publicada el 31 de octubre de 1985 por TOEPFFER PAUL y col., titulada “*Alkali-activated belite cement*”. Reivindican un proceso para producir cemento belítico a partir de una materia prima compuesta de $CaCO_3$, SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 , con adición de iones alcalinos. Los álcalis junto con un enfriamiento rápido mejoran las propiedades del clinker de cemento belítico.

III. *Empleo de cenizas volantes de la combustión del carbón, de bajo contenido en cal, activadas hidrotermalmente, como materia prima y métodos de síntesis denominados de baja energía*

20 WEIMIN JIANG and DELLA M. ROY en Ceramic Bulletin, Vol. 71 (4) 1992 pp 642-647. Sintetizan un cemento belítico de baja energía activado, a partir de una mezcla de CaO y cenizas volantes (CV) de la combustión del carbón de bajo contenido en cal. El proceso de síntesis tiene varias partes. Primero someten la mezcla de CaO, CV y agua a un calentamiento a 80°C durante 10 horas, a continuación calientan dicha mezcla a 200°C durante 4 horas en un reactor presurizado, donde activan la reacción puzolánica de las CV y obtienen las fases precursoras del cemento, que finalmente deshidratan por calentamiento entre 500°C-900°C durante 4 horas. El cemento final contiene la fase belita β - C_2S , mayenita $C_{12}A_7$ y $CaCO_3$.

30 SARA GOÑI y col. en Proc. of Sixth Canmet/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Bangkok, Ed.: V.M. Malhotra, vol. I, SP-178 pp. 207-224, (1998). SARA GOÑI y col. en Materials Science of Concrete: The Sidney Diamond Symposium. ISBN: 1-57498-072-6 (1998) pp. 93-108. ANA GUERRERO y col. en Cem. Concr. Res., Vol. 29, pp. 1753-1758(1999). En base al trabajo de Weimin and Roy, sintetizan cemento belítico a partir de CV de bajo contenido en cal. Las principales diferencias del proceso de síntesis son: omiten el primer calentamiento a 80°C durante 10 horas de la mezcla de CV, CaO y agua; las fases hidratadas precursoras del cemento se calientan hasta 600°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min y desde 600°C hasta 900°C, a una velocidad de 5°C/min, enfriando inmediatamente la mezcla a temperatura ambiente.

Descripción de la invención

40 El objeto preferente de esta invención es un nuevo tipo de clinker, de cemento belítico de cenizas volantes de la combustión del carbón de alto contenido en cal, formado mayoritariamente por la fase belita en su variedad alfa prima de baja temperatura (α' L- Ca_2SiO_4) del silicato dicálcico, que contiene elementos como Fe, Al, Mg, Na y K que le confieren mayor reactividad.

45 Esta invención está relacionada, además, con el empleo de cenizas volantes de la combustión del carbón de alto contenido en cal como materia prima para la obtención del clinker mencionado. Esta materia prima aporta los elementos que confieren a la fase belita (α' L- Ca_2SiO_4) mayor reactividad, como Na, K, Fe, Al y Mg, así como el $CaSO_4$ que actuará como regulador de fraguado. La relación molar CaO/SiO_2 de la ceniza debe ser al menos de 2, introduciendo adicionales cantidades de CaO en la materia prima, en caso de no alcanzar dicho valor.

50 Esta invención también está relacionada con un nuevo tipo de cemento belítico de cenizas volantes de la combustión del carbón de alto contenido en cal formado por 100% de dicho clinker que, además se caracteriza por no necesitar ser molido excesivamente, debido a la baja temperatura de obtención (800°C) donde no se alcanza la fusión de fases, y a la gran superficie específica de la ceniza volante utilizada como materia prima.

55 Otro objeto preferente de esta invención es que durante la hidratación del cemento se producen mínimas cantidades de $Ca(OH)_2$, asegurando una buena durabilidad, de los morteros y hormigones que se fabriquen con dicho cemento, en los ambientes agresivos en los que el $Ca(OH)_2$ forme reacciones expansivas, como es el caso del ataque por sulfatos.

60 Otra característica es que el curado acelerado, de los morteros estándar fabricados con dicho cemento según la Norma UNE-EN 196-1, a temperatura igual o menor a 40°C y el empleo de aditivos reductores de la demanda de agua aceleran la disolución de la fase belita, alcanzando valores de resistencia mecánica los 7 días, equiparables a los morteros equivalentes de un cemento Pórtland tradicional.

65 Las novedades del clinker, de cemento belítico de cenizas volantes de la combustión del carbón de alto contenido en cal, de la presente invención, en relación con los antecedentes comentados anteriormente, son las siguientes:

- Está formado mayoritariamente por la fase belita en su variedad alfa prima de baja temperatura (α' L- Ca_2SiO_4) del silicato dicálcico, que además contiene elementos como Fe, Al, Mg, Na y K que le confieren mayor reactividad.

ES 2 223 275 A1

- Se emplean cenizas volantes de la combustión del carbón de alto contenido en cal como materia prima.

- No necesita incorporar estabilizantes de red como: Na, K, Fe y Al, ya que la ceniza volante los contiene.

5 - Tampoco necesita ser molido excesivamente, debido a la baja temperatura de obtención (800°C) donde no se alcanza la fusión de fases, y a la gran superficie específica de la ceniza volante utilizada como materia prima.

- Puede ser usado como cemento al 100% sin necesidad de aporte de CaSO₄ como regulador de fraguado, ya que la ceniza volante de partida lo contiene.

10

- El curado acelerado, de los morteros estándar fabricados con dicho cemento, según la Norma UNE-EN 196-1, a temperaturas igual o menores a 40°C y el empleo de aditivos reductores de la demanda de agua aceleran la disolución de la fase belita, alcanzando valores de resistencia mecánica los 7 días, equiparables o superiores a los morteros equivalentes de un cemento Pórtland tradicional.

15

Además, presenta indudables mejoras energéticas y medioambientales pues, se reducen drásticamente la temperatura de síntesis (800°C *versus* 1450°C); la emisión de CO₂ durante el proceso del horno, pudiendo llegar a emisión 0; y se elimina un residuo y los vertederos asociados a las cenizas volantes de la combustión del carbón de alto contenido en cal. Las expectativas de demanda de energía para usos industriales y domésticos en un futuro cercano (la producción mundial de cenizas volantes es alrededor de 600 millones de toneladas) implicará graves problemas medioambientales derivados del almacenamiento de dichas cenizas. Todo lo cual, tiene una importante repercusión, además, económica por el abaratamiento de costes implicados.

20

Descripción detallada de la invención

25

Como se ha mencionado, el objeto preferente de esta invención es un nuevo clinker de cemento belítico de cenizas volantes de la combustión del carbón de alto contenido en cal (CBCVC), caracterizado por consistir mayoritariamente de la fase belita, alfa prima de baja temperatura del silicato dicálcico (α' -L-Ca₂SiO₄), en un rango preferentemente comprendido entre 59-83% en peso; SiO₂ en un rango de alrededor de 20-30%; CaO 40-50%, Fe₂O₃ 1-6%, Al₂O₃ 10-20%, MgO 1-3%, SO₃ 0.5-6%, Na₂O 0.1-6%, K₂O 0.2-2%, con una finura comprendida entre 4 y 15 m²/g (determinada por el método BET-N₂).

30

El clinker de cemento belítico de cenizas volantes de la combustión del carbón de alto contenido en cal se caracteriza además por el empleo de cenizas volantes de la combustión del carbón de alto contenido en cal, como materia prima. Esta materia prima aporta los elementos que confieren a la fase belita (α' -L-Ca₂SiO₄) mayor reactividad, como Na, K, Fe, Al y Mg, así como el CaSO₄ que actuará como regulador de fraguado. La composición química, expresada como porcentaje de óxidos en peso, de la ceniza volante de alto contenido en cal debe estar comprendida en los rangos que aparecen en la Tabla:

35

40 *Rangos de la composición química de la ceniza volante de alto contenido en cal a utilizar como materia prima*

45

50

55

60

Componentes	Proporción (% en peso)
CaO	20-50
SiO ₂	20-50
Fe ₂ O ₃	2-6
Al ₂ O ₃	10-30
MgO	0.5-8
SO ₃	1-25
Na ₂ O	0.3-4
K ₂ O	0.3-4

La relación molar CaO/SiO₂ de la ceniza debe ser al menos de 2, introduciendo adicionales cantidades de CaO en la materia prima, en caso de no alcanzar dicho valor.

65

Ejemplos de la realización de la invención

Ejemplo 1

5 *Clinker de cemento belítico de cenizas volantes de alto contenido en cal (CBCVC-1)*

Como materia prima de partida se emplea 100% de ceniza volante de alto contenido en cal, procedente de la combustión del carbón (denominada en esta patente CVC-1) que contiene CaO y SiO₂ con una relación molar expresada como CaO/SiO₂ de aproximadamente 2; sulfatos y Al₂O₃ con una relación molar expresada como SO₃/Al₂O₃ de aproximadamente 0.45; 17% de sílice reactiva (determinada según norma UNE-80-224) y área superficial (medida por el método BET-N₂) de 35 m²/gr. 150 gramos de dicha ceniza volante se mezcla con 450 ml de agua desionizada. La mezcla se somete a un pretratamiento hidrotermal en un reactor presurizado de la casa Pan, modelo 4522 de 1 litro de capacidad, dotado con controlador de temperatura modelo 945. El pretratamiento se hace con agitación a la temperatura de 200°C durante 4 horas (contadas desde que la mezcla alcanza dicha temperatura), y una presión de 200 psi en el interior del reactor. Transcurrido este tiempo el reactor se enfría hasta la temperatura ambiente en agua y la fase sólida se filtra y seca a 80°C durante 12 horas, para su posterior caracterización. Dicha caracterización se hace por difracción de rayos X (DRX), análisis térmico y área superficial por el método BET-N₂. Durante este pretratamiento de las cenizas volantes se obtienen las fases hidratadas precursoras del cemento belítico.

20 A continuación 130 g de la fase sólida, obtenida en el pretratamiento, se somete a un calentamiento controlado con una velocidad de 10°C/minuto hasta 600°C y 5°C/min de 600°C hasta 800°C. Una vez alcanzada esta temperatura, la muestra se enfría a la temperatura ambiente y se homogeniza ligeramente en un mortero de ágata hasta que las partículas pasan por un tamiz de 75 µm. En esta etapa las fases precursoras se deshidratan y reaccionan formando el clinker de cemento belítico (aquí llamado clinker de Cemento Belítico de Cenizas Volantes de Alto contenido en Cal (CBCVC)).

Las características de dicho clinker son:

30 1.1 *Composición química, determinada según la norma UNE-EN 196-2*

La composición química del clinker se da en la Tabla 1. El valor de la pérdida al fuego se debe, fundamentalmente, al CO₂ que se desprende durante la descomposición de la calcita (CaCO₃). El contenido de dicho carbonato es de 12 ± 1% sobre peso de cemento.

35 TABLA 1

Composición química del clinker de cemento belítico CBCVC-1 (% en peso)

40 PF*	CaO	SiO ₂ (total)	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂ * (reactiva)	BET (m ² /gr)
6.4	44.7	24.3	3.9	12.8	1.7	4.8	0.21	0.55	21.4	15.1

45 *PF = pérdida al fuego; *Sílice reactiva según Norma UNE-80-224

50 1.2 *Composición mineralógica determinada por difracción de rayos X*

La fase mayoritaria es la fase belita Ca₂SiO₄ en la variedad α'L junto con anhidrita (CaSO₄), calcita (CaCO₃) y cuarzo. La fase belítica no es pura incorporando en su estructura álcalis (Na y K) Fe, Mg y Al. Haciendo un balance de masas en base a los porcentajes de óxidos del cemento de la Tabla 1 y del análisis termogravimétrico, se ha estimado la proporción de fases mineralógicas: fase belita 61%, calcita 12%, anhidrita 8%, cuarzo 3%, resto 16%. Este resto contiene los elementos Na, K, Fe, Mg y Al, que se incorporan en la red de la fase belita.

55 1.3 *Determinación de resistencias mecánicas según la norma UNE-EN 196-1*

Las propiedades mecánico-resistentes del cemento (100% de clinker) se determinaron según la Norma UNE-EN 196-1 con algunas modificaciones en la relación agua/cemento, debido a la finura del clinker. Se fabricaron probetas de 4 x 4 x 16 cm de un mortero con relación arena/cemento = 3 y agua/cemento de 1.25 en lugar de 0.5, especificado en la Norma para los cementos tipo Pórtland. Una serie de probetas se curó a 20°C y atmósfera saturada de humedad y otra serie equivalente se curó a 40°C en atmósfera saturada de humedad, después de 48 horas de permanencia en el molde a 20°C y atmósfera saturada de humedad. Además se preparó otra serie de probetas en las que se añadió un aditivo comercial reductor del agua de amasado en una proporción del 2% del peso de cemento, quedando la relación agua/cemento en 1.05. Los valores de resistencia a 7 y 28 días se dan en la Tabla 2.

ES 2 223 275 A1

TABLA 2

Resistencias mecánicas a compresión (MPa) del cemento CBCVC-1, determinada según norma UNE-EN 196-1

CBCVC-1	7 días	28 días
Curado 20°C	1.53 ± 0.04	4.0 ± 0.4
Curado 40°C	10.6 ± 0.2	12.5 ± 0.3
Curado 40°C + 2% aditivo	11.4 ± 0.6	15.0 ± 0.1

Quando el curado se lleva a cabo a 20°C, los valores de resistencia a compresión son bajos, sin embargo, con un curado a 40°C los valores aumentan casi un orden de magnitud a los 7 días, pasando de 1.53 MPa a 10.6 MPa y 11.4 MPa en presencia del aditivo. A 28 días de curado a 40°C, el valor de resistencia aumenta 3.1 veces respecto al valor obtenido cuando el curado es a 20°C y 3.8 veces cuando el curado es a 40°C y 2% de aditivo.

1.4 Características de la hidratación del CBCVC-1

Una importante característica de la hidratación de este cemento es la presencia de pequeñas cantidades de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (4% a los 3 días de hidratación, cantidad que va disminuyendo con el tiempo) en comparación con el 18% de portlandita generada en la hidratación de un cemento Pórtland. Esto junto con la ausencia de C_3A , implica la minimización de posibles reacciones expansivas, como la formación de etringita, en el caso de un ataque por sulfatos, y por lo tanto garantiza una estabilidad de dicho cemento en ambientes sulfatados.

Ejemplo 2

Clinker de cemento belítico de cenizas volantes de alto contenido en cal (CBCVC-2)

El proceso de fabricación es similar al empleado en el ejemplo 1. La variante en este caso es la materia prima empleada: ceniza volante procedente de la combustión del carbón (denominada en esta patente CVC-2) que contiene CaO y SiO_2 con una relación molar expresada como CaO/SiO_2 de aproximadamente 1; sulfatos y Al_2O_3 con una relación molar expresada como $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ de aproximadamente 0.16; 25% de sílice reactiva (determinada según norma UNE-80-224) y área superficial (medida por el método BET-N2) de 3 m^2/gr . Debido a que la relación molar CaO/SiO_2 es en este caso de 1, fue necesario añadir CaO hasta alcanzar el valor de 2 en dicha relación 114.3 g de ceniza volante (CV-2) y 31.2 g de CaO (reactivo comercial) se mezcla con 450 ml de agua desionizada. La mezcla se somete al pretratamiento hidrotérmico y posterior calentamiento en horno hasta 800°C, siguiendo el mismo procedimiento especificado en el ejemplo 1. Las características del clinker son:

2.1 Composición química, determinada según la norma UNE-EN 196-2

La composición química del clinker se da en la Tabla 3. El valor de la pérdida al fuego se debe, fundamentalmente, al CO_2 que se desprende durante la descomposición de la calcita (CaCO_3). El contenido de dicho carbonato es de 1% sobre peso de clinker.

TABLA 3

Composición química del clinker de cemento belítico CBCVC-2 (% en peso)

PF*	CaO	SiO ₂ (total)	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂ * (reactiva)	BET (m^2/gr)
1.4	48.3	28.7	2.3	15.2	1.4	1.7	0.25	0.5	28.5	6.4

*PF = pérdida al fuego; *Sílice reactiva según Norma UNE-80-224

2.2 Composición mineralógica determinada por difracción de rayos X

La fase mayoritaria es la fase belita Ca_2SiO_4 en la variedad α' L, las fases minoritarias son calcita (CaCO_3) y anhidrita (CaSO_4). La fase belítica no es pura incorporando en su estructura álcalis (Na y K) Fe, Mg y Al. Haciendo un balance de masas similar al ejemplo 1, se ha estimado la proporción de fases mineralógicas: fase belita 82%, calcita 1%, anhidrita 3%, resto 14%. Este resto contiene los elementos Na, K, Fe, Mg y Al, que se incorporan en la red de la fase belita.

ES 2 223 275 A1

2.3 Determinación de resistencias mecánicas según la norma UNE-EN 196-1

Se fabricaron probetas de 4 x 4 x 16 cm de un mortero con relación arena/cemento = 3 y agua/cemento de 1. El cemento empleado contiene un 100% de clinker. Una serie de probetas se curó a 20°C y atmósfera saturada de humedad y otra serie equivalente se curó a 40°C en atmósfera saturada de humedad después de 48 horas de permanencia en el molde a 20°C y atmósfera saturada de humedad. Además se preparó otra serie de probetas en las que se añadió un aditivo comercial reductor del agua de amasado en una proporción del 2% del peso de cemento, quedando la relación agua/cemento en 0.84. Los valores de resistencia a 7 y 28 días se dan en la Tabla 4.

TABLA 4

Resistencias mecánicas a compresión (MPa) del cemento CBCVC-2 determinada según norma UNE-EN 196-1

CBCVC-2	7 días	28 días
Curado 20°C	4.7 ± 0.3	10.5 ± 0.3
Curado 40°C	10.5 ± 0.1	10.3 ± 0.1
Curado 40°C + 2% aditivo	18.8 ± 0.3	18.9 ± 0.3

Cuando el curado se lleva a cabo a 20°C, los valores de resistencia a compresión son superiores a los alcanzados por el cemento CBCVC-1 en todas las condiciones estudiadas. El curado a 40°C estimula la ganancia de resistencias que prácticamente se duplican a los 7 días y se multiplican por 4 en presencia del aditivo, respecto al curado a 20°C. A partir de los 7 días los valores se mantienen constantes cuando el curado se hace a 40°C.

2.4 Características de la hidratación del CBCVC-2

En este tipo de cemento ocurre lo mismo que en el CBCVC-1: durante su hidratación se forma mínimas cantidades de portlandita (Ca(OH)₂). Esto junto con la ausencia de C₃A implica la minimización de posibles reacciones expansivas, como la formación de etringita, en el caso de un ataque por sulfatos, y por lo tanto garantiza una estabilidad de dicho cemento en ambientes sulfatados.

Ejemplo 3

Clinker de cemento belítico de cenizas volantes de alto contenido en cal (CBCVC-3)

El proceso de fabricación y la materia prima son similares al ejemplo anterior CBCVC-2. La variante en este caso es el empleo de una disolución de NaOH (reactivo comercial) en una concentración 1N en vez de agua durante el pretratamiento hidrotermal de la ceniza volante. Las características del clinker son:

3.1 Composición química, determinada según la norma UNE-EN 196-2

La composición química del clinker se da en la Tabla 5.

TABLA 5

Composición química del clinker de cemento belítico CBCVC-3 (% en peso)

PF*	CaO	SiO ₂ (total)	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂ * (reactiva)	BET (m ² /gr)
2.7	48.3	23.6	3.0	14.4	1.2	1.2	4.5	0.38	23.5	5.5

*PF = pérdida al fuego; *Sílice reactiva según Norma UNE-80-224

3.2 Composición mineralógica determinada por difracción de rayos X

La fase mayoritaria es la fase belita Ca₂SiO₄ en la variedad α'L, junto con mayenita (C₁₂A₇) como minoritaria. La fase belítica no es pura incorporando en su estructura álcalis (Na y K) Fe, Mg y Al. Haciendo un balance de masas similar a los ejemplos 1 y 2, se ha estimado la proporción de fases mineralógicas: fase belita 67%, calcita 2.3%, anhidrita 2.0% resto 29%. En este resto se encuentra la fase mayenita antes mencionada.

ES 2 223 275 A1

3.3 Determinación de resistencias mecánicas según la norma UNE-EN 196-1

Se fabricaron probetas de 4 x 4 x 16 cm de un mortero con relación arena/cemento = 3 y agua/cemento de 1. El cemento contiene un 100% de clinker. Las probetas se curaron a 20°C y atmósfera saturada de humedad. Los valores de resistencia a 7 y 28 días se dan en la Tabla 6.

TABLA 6

Resistencias mecánicas a compresión (MPa) del cemento CBCVC-3 determinada según Norma UNE-EN 196-1

CBCVC-3	7 días	28 días
Curado 20°C	4.6 ± 0.3	16.9 ± 0.4

10

15

A la edad de 7 días el valor de resistencia a compresión es prácticamente igual al obtenido con el cemento CBCV-2, sin embargo después de 28 días de curado el valor de resistencia es 1.6 veces superior respecto al valor del cemento CBCV-2 y 4.2 veces superior en el caso del CBCV-1.

20

3.4 Características de la hidratación del CBCVC-3

25

En este tipo de cemento ocurre lo mismo que en el CBCVC-1 y CBCVC-2: durante su hidratación se forma mínimas cantidades de pe Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Esto junto con la ausencia de C_3A implica la minimización de posibles reacciones expansivas, como la formación de etringita, en el caso de un ataque por sulfatos, y por lo tanto garantiza una estabilidad de dicho cemento en ambientes sulfatados.

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Nuevo clinker de cemento belítico, de ceniza volante de la combustión del carbón de alto contenido en cal, **caracterizado** por consistir mayoritariamente de la fase belita alfa prima de baja temperatura del silicato dicálcico (α' -L-Ca₂SiO₄) en un rango comprendido preferentemente entre 59-83% en peso; SiO₂ en un rango de alrededor de 20-30%; CaO 40-50%, Fe₂O₃ 1-6%, Al₂O₃ 10-20%, MgO 1-3%, SO₃ 0.5-6%, Na₂O 0.1-6%, K₂O 0.2-2%, con una finura comprendida entre 4 y 15 m₂/g (determinada por el método BET-N₂).
- 10 2. Nuevo clinker de cemento belítico, de ceniza volante de la combustión del carbón de alto contenido en cal, según la reivindicación 1, **caracterizado** además porque la fase belita alfa prima de baja temperatura tiene como estabilizadores de red los iones Fe, Al, Mg, Na y K.
- 15 3. Procedimiento para la preparación de clinker de cemento belítico de ceniza volante de la combustión del carbón de alto contenido en cal, de acuerdo con la reivindicación 1 y 2, **caracterizado** por la utilización, como materia prima, de cenizas volantes de alto contenido en cal, en una proporción comprendida entre el 75-100%, y una relación molar de Ca/Si de alrededor de 2.
- 20 4. Procedimiento para la preparación de clinker de cemento belítico de ceniza volante de la combustión del carbón de alto contenido en cal, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** además porque se añade CaO comercial, para ajustar la formulación a una relación molar de Ca/Si de alrededor de 2.
- 25 5. Nuevo cemento belítico de ceniza volante de la combustión del carbón de alto contenido en cal, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4 **caracterizado** por el empleo de 100% de clinker que no necesita un molido excesivo, debido a la baja temperatura de obtención (800°C) y a la gran superficie específica de la ceniza volante utilizada como materia prima.
- 30 6. Nuevo cemento belítico de ceniza volante de la combustión del carbón de alto contenido en cal, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5 **caracterizado** porque no necesita adiciones extra de reguladores de fraguado, como CaSO₄.
- 35 7. Nuevo cemento belítico de ceniza volante de la combustión del carbón de alto contenido en cal, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque durante su hidratación produce pastas que prácticamente no contienen hidróxido cálcico.
- 40 8. Nuevo cemento belítico de ceniza volante de la combustión del carbón de alto contenido en cal, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7 **caracterizado** porque el curado se produce a temperatura igual o inferior a 40°C.
- 45 9. Nuevo cemento belítico de ceniza volante de la combustión del carbón de alto contenido en cal, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8 **caracterizado** porque admite la adición de un reductor de agua.
- 50
- 55
- 60
- 65



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 223 275

② Nº de solicitud: 200301504

③ Fecha de presentación de la solicitud: 27.06.2003

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.7: C07B 7/04

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 5509962 A (TANG) 23.04.1996, ejemplo 1.	1-9
A	ES 8605451 A (VSESOJUZNY NAUCHNO-I.) 16.03.1986	1-9
A	FR 2362091 A (TASHKENTSKY NAUCHNO-I.) 17.03.1978, ejemplos.	1-9
A	SU 337356 A (CHEM MET. INST. ACAD.) 10.08.1970 (resumen). WORLD PATENTS INDEX [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications Ltd. Recuperado de EPOQUE. Nº de acceso 1973-00669U.	1-9

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

24.01.2005

Examinador

J. García-Cernuda Gallardo

Página

1/1