

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 473 345**

51 Int. Cl.:

**C04B 28/00** (2006.01)

**C04B 28/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.08.2007 E 07789651 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.04.2014 EP 2178806**

54 Título: **Material de construcción basado en cenizas volantes activadas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**04.07.2014**

73 Titular/es:

**CEMEX RESEARCH GROUP AG (100.0%)  
RÖMERSTRASSE 13  
2555 BRÜGG, CH**

72 Inventor/es:

**SPERISEN, THIERRY;  
VAZQUEZ-FAVELA, JAVIER y  
BOLIO-ARCEO, HUGO**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 473 345 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Material de construcción basado en cenizas volantes activadas

5 La presente invención se refiere a formulaciones de hormigón basadas en un aglomerante activado alcalino sin adiciones de cemento ni clínker (mezclas de cenizas volantes y escoria) que proporcionan el desarrollo de resistencia y trabajabilidad similares a hormigones basados en cemento Portland ordinario.

## Antecedentes de la invención

10 Las cenizas volantes son un subproducto de la combustión de carbón, generadas de forma típica durante la producción de electricidad en centrales que producen energía a partir de carbón. Las cenizas volantes están compuestas principalmente por aluminosilicatos parcialmente vitrificados, así como fases minerales tales como cuarzo, hematita, maghemita, anhidrita, etc., que habían estado presentes como impurezas en el carbón original.

15 La norma ASTM C 618-85 ("Standard specification for fly ash and raw calcinated natural pozzolan for use as a mineral admixture in Portland cement concrete" (Especificación de norma para cenizas volantes y puzolana natural calcinada cruda para su uso como mezcla mineral en hormigón de cemento Portland)) ha clasificado las cenizas volantes en dos clases, Clase C y Clase F, dependiendo de la suma total de sílice, alúmina y óxido férrico presente. La clase F contiene más del 70 % de los óxidos anteriores y la clase C contiene menos del 70 % pero más del 50 %. La clase F de cenizas volantes tiene de forma típica un bajo contenido en óxido de calcio (<8 %) mientras que la clase C tiene un mayor contenido, subclasificándose en dos categorías: Clase CI (8-20 % de CaO) y Clase CH (>20 % de CaO). Por tanto, la clase F de cenizas volantes no se considera normalmente como un material cementante por sí mismo porque, debido a su bajo contenido en óxido de calcio, no se puede aglomerar después de la hidratación para producir resistencia de unión en el producto final, al contrario que las cenizas volantes de la clase C.

25 Las cenizas volantes son un subproducto que se ha de usar y consumir para reducir su impacto ambiental. Hoy en día, se han usado principalmente como un sustituto parcial en el cemento Portland ordinario debido a su reactividad puzolánica. Sin embargo, existe una limitación en la cantidad reemplazada debido a que la velocidad de reacción puzolánica es muy baja a temperatura ambiente lo que provoca una baja resistencia inicial y una rápida neutralización.

30 Recientemente se han llevado a cabo ensayos para incrementar la velocidad de reacción puzolánica usando activadores tales como compuestos alcalinos y alcalinotérreos (ROH, R(OH)<sub>2</sub>), sales de ácidos débiles (R<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>S, RF) y sales silícicas de tipo R<sub>2</sub>O(n)SiO<sub>2</sub>, donde R es un ion alcalino de Na, K o Li. Sin embargo, la eficacia de activación no es suficiente o existen algunas interacciones no deseadas entre el cemento Portland ordinario y los activadores, lo que provoca problemas reológicos y/o mecánicos. Este hecho promueve el uso de componentes adicionales, principalmente mezclas, lo cual incrementa la complejidad de la formulación y empeora el desarrollo tecnológico de estos productos.

35 La alta cantidad de cal CaO en las cenizas volantes de tipo C proporciona un producto de desecho con propiedades cementantes intrínsecas. Por otra parte, las cenizas volantes de tipo F por sí mismas no desarrollan ninguna resistencia al hidratarse, y se requiere una activación del producto para garantizar que el desarrollo de la resistencia tenga lugar al hidratarse.

40 Una ventaja principal de preferir cenizas volantes de tipo F en lugar de cenizas volantes de tipo C es la alta disponibilidad de grandes cantidades de las cenizas volantes de tipo F y su menor precio de mercado. Dado que los costes de transporte de los residuos industriales sería una cuestión clave para la rentabilidad del producto final o aglomerante, la selección de cenizas volantes de tipo F está guiada por su disponibilidad en grandes cantidades y su amplia distribución geográfica.

Durante muchos años, se han propuesto muchas formulaciones y procedimientos para activar cenizas volantes o residuos industriales con el objeto de usarse como material cementante.

45 Las patentes US5435843 y US5565028 describieron la activación de cenizas volantes de clase C a temperatura ambiente con fuerte pH alcalino (pH>14,69) para proporcionar propiedades cementantes. A pesar de que no se hace mención expresa al uso de cenizas volantes de tipo F en estas patentes, el cemento que contiene cenizas volantes de clase C de acuerdo con estas patentes tiene una aplicación limitada debido a las propiedades corrosivas (pH>14,6) de los activadores usados.

50 La patente EP0858978 describe que se pueden usar altos volúmenes de cenizas volantes activadas de clase C (>90 %) como aglomerante cementante. El aglomerante contiene una mezcla de cenizas volantes de clase C y clase F en la que la dosificación de cenizas volantes de clase F ha de limitarse hasta el 60 % debido a su baja reactividad. En este caso, se mencionan cenizas volantes de clase F pero se usan junto con clínker y mezclas como ácido cítrico, bórax, ácido bórico, que son muy caras, y KOH, que es corrosivo (pH>13). Además, las formulaciones se vuelven complejas debido al alto número (>6) de componentes presentados.

55

De forma similar, la patente US5482549 describe una mezcla de cemento que contiene al menos el 2 % en peso de clínker de cemento Portland, el 2-12 % en peso de silicato de sodio, cenizas volantes y escoria de alto horno. La patente especifica que las cenizas volantes se tienen que moler hasta una superficie específica de más de 500 metros cuadrados por kg lo que es muy importante y proporciona altos costes de fabricación (consumo de energía, manipulación, etc.). Además, este documento no menciona el uso de cenizas volantes de clase F.

Xu et al. "The activation of Class C-, Class F-Fly Ash and Blast Furnace Slag Using Geopolymerisation", 8th CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and natural Pozzolans in concrete, Las Vegas, CA, Estados Unidos (2004), muestra que las cenizas volantes de clase F sólo se pueden activar apropiadamente cuando se usa una solución de silicato soluble altamente alcalino. Siguiendo esta línea, la patente US5601643 propone una invención relacionada con materiales cementantes de cenizas volantes activadas químicamente, preferiblemente cenizas volantes de clase F, en las que se usan altos contenidos en silicato de metal alcalino y/o metal alcalinotérreo para obtener mezclas cementantes de alta resistencia. Sin embargo, esta invención tiene una aplicación limitada ya que: 1) se necesita una alta temperatura de curado, 2) se requiere un pH alto (>14, productos corrosivos) y por tanto, son necesarias condiciones de seguridad para manipular la mezcla y 3) el coste de la mezcla es alto debido a las altas cantidades de silicatos y álcalis solubles usados. Además, las formulaciones relacionadas con un alto contenido en álcalis y un pH alto provocan problemas de lixiviación alcalina y eflorescencia debido a la sobredosis de activadores. La sobredosis de activadores se debe a que las cenizas volantes de clase F se consideran como aglomerante y no como carga activa, lo que requiere menos dosificación alcalina para activarse.

Skvara et al. (Ceramics Silikaty 43 -1999) describieron mezclas activadas alcalinas de escoria y cenizas volantes usando silicatos de sodio e hidróxidos de sodio a altas dosificaciones ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  situadas de 0,6 a 1,6) en las pastas.

La patente WO 2005/09770 describe mezclas activadas con álcalis de escoria y cenizas volantes en forma de pastas usando adiciones de yeso en la forma anhidrita y superplastificantes para lograr un desarrollo de resistencia significativo.

La mayoría, sino todos estos estudios, presentan resultados basados en pastas (a veces en morteros estándar) con ningún o limitado interés industrial y la mayoría de las veces costes muy altos.

La activación de los diversos materiales puzolánicos latentes (por ejemplo, escoria, arcilla, cenizas volantes, conductos de humo, puzolana natural) se describe usando diversas fuentes de sales alcalinas (silicatos, carbonatos, hidróxidos) pero la mayoría de las veces, las cantidades respectivas de las fuentes alcalinas no se detalla.

Sin embargo, la experiencia ha demostrado que la fuente del álcali para la activación desempeña un papel importante y que cualquier combinación no proporciona los mismos resultados. Finalmente, la optimización de la cantidad y la fuente del activador químico es altamente relevante con el objeto de controlar el coste del producto de hormigón final.

Además, la mayoría de las publicaciones enfatizan en que el curado de estas pastas se debe producir a temperaturas elevadas (por encima de 40 °C) o necesitan un tratamiento térmico preliminar durante varias horas a temperaturas situadas entre 60 °C y 100 °C.

Teniendo en cuenta el material de construcción industrial real se plantean otros problemas como intentar activar el material hidráulico latente para desarrollar cierto grado de resistencia en pastas.

Para aplicaciones con hormigón, usando cantidades convencionales de arena y agregados, el problema es diferente puesto que la trabajabilidad y los mecanismos de desarrollo de resistencia están claramente afectados por los agregados y las condiciones de mezclado industrial. Por tanto, la invención tiene intención de describir nuevos materiales de construcción industrial, principalmente diseños de mezclas de hormigón que se pueden usar en muchas aplicaciones estructurales (mezcla preparada, premoldeado). La invención consiste en proporcionar una alternativa al hormigón basado en cemento Portland convencional. Además, el contenido y la naturaleza de los activadores químicos se han de optimizar con el fin de permitir un desarrollo eficaz de resistencia, hormigón final rentable y evitar problemas de disolución y lixiviación relacionados con activadores químicos en exceso sin reaccionar.

El objetivo de la invención es remediar los inconvenientes anteriores proporcionando composiciones de hormigón industrialmente aplicables con las siguientes ventajas:

- respetuosas con el medio ambiente
- fáciles de formular implicando un número de componentes limitado
- seguras y fáciles de manipular y preparar con un equipo convencional
- rentables
- trabajabilidad controlada sin adiciones de superplastificantes orgánicos

- capacidad para prepararse en el emplazamiento de construcción
- sin condiciones de curado específicas

De forma típica, la invención no pretende el uso de cualquier cemento o compuestos relacionados con cemento (como polvos de horno de cemento por ejemplo). La ventaja de no usar cemento en la formulación del aglomerante se basa principalmente en el objetivo de simplicidad y polivalencia de la invención. Las adiciones de cemento o similares en la formulación darán lugar a problemas adicionales de interacciones con los activadores químicos que es necesario superar por otros productos químicos específicos, etc., condiciones de curado especiales, etc. El objetivo del desarrollo de resistencia temprano, así como la propiedad universal del aglomerante, será muy difícil de lograr. Finalmente, las ventajas ecológicas del producto de acuerdo con la invención se reducirán puesto que las adiciones de cemento, clínker o polvos de horno de cemento están relacionadas con emisiones adicionales de CO<sub>2</sub>.

Se apreciará en la siguiente descripción que ninguna técnica anterior presenta las características técnicas y ninguna técnica anterior tiene todas las ventajas proporcionadas por la presente invención.

### Sumario de la invención

El material de construcción se basa en una formulación sencilla que es fácil de producir a temperatura ambiente y de hacer funcionar, siguiendo un procedimiento de solidez, con propiedades similares o mejores (reología, resistencia mecánica, durabilidad, etc.) que el cemento Portland ordinario (CPO), y que cubre una amplia gama de aplicaciones en diversos campos, preferiblemente para hormigón premezclado.

Por tanto, el objetivo de la invención es proporcionar un material de construcción industrial multiuso sencillo y de bajo coste, a saber un intervalo de diseños de mezclas de hormigón, incluyendo, arena, agregados finos y gruesos, material preparado a partir de residuos activados: altos volúmenes de cenizas volantes de clase F (>50 %), pequeñas cantidades de escoria de alto horno (<40 %) y cantidades muy pequeñas de carbonato alcalino industrialmente disponible (R<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), silicato alcalino R<sub>2</sub>O(n)SiO<sub>2</sub>, y un reforzador, de forma típica, cualquier base fuerte que se usa para ajustar y controlar el pH.

Otro objetivo de la invención es proporcionar un material de construcción industrial, más específicamente diseños de mezclas de hormigón usando agregados convencionales, que desarrolle resistencia con el tiempo (por ejemplo, después de 2, 7 o 28 días) de forma similar al hormigón basado en cemento Portland ordinario (EN clases C30, C40, C50, etc.) a temperaturas de curado convencionales (22 °C +/-2 °C).

Otro objetivo de la invención es proporcionar un conjunto de diseños de mezclas de hormigón, con costes de fabricación optimizados, y que cumplan con los requisitos industriales de un hormigón estándar basado en cemento Portland ordinario.

Una importante ventaja de la invención es que proporciona un producto muy sólido y un procedimiento, que no es sensible a variaciones de la composición química de los residuos industriales (cenizas volantes de tipo F y escoria de alto horno). Por tanto, siempre se logran los requisitos de resistencia mecánica.

Otra ventaja de la invención es que se proporciona el nuevo material de construcción con una buena trabajabilidad (medida usando la prueba de cono de Abraham ASTM C143) a una proporción baja de agua aglomerante para permitir un buen desarrollo de resistencia.

Con esta invención están presentes ventajas ecológicas ya que es un aglomerante cementante inocuo fabricado de residuos, con emisiones indirectas de CO<sub>2</sub> limitadas y con un bajo consumo de energía durante su producción. Además, la facilidad de lixiviación de los álcalis se controla por una dosificación correcta de los activadores que garantiza su combinación en los productos de hidratación.

Además, se han seleccionado la proporción de agua con respecto a aglomerante y otros parámetros optimizados para proporcionar una buena trabajabilidad (por ejemplo, un cono de Abraham mayor de 5 cm o mayor de 15 cm para obtener los denominados hormigones superfluidos) junto con un desarrollo de resistencia aceptable a una temperatura de curado convencional (temperatura ambiente).

Además, los diversos componentes químicos que entran en el activador químico se han de diseñar cuidadosamente para optimizar el coste del activador (que es el que más contribuye al del metro cúbico de hormigón).

Finalmente, el contenido en aglomerante del hormigón y la proporción de agua con respecto a aglomerante también son parámetros muy importantes para controlar el coste del metro cúbico de hormigón producido.

Otras ventajas aparecerán en la siguiente descripción detallada, en la que se entenderá mejor la invención en base a los modos de realización ejemplares y ejemplos comparativos por medio de las siguientes tablas y figuras.

### Breve descripción de tablas y dibujos

La tabla 1 muestra la composición química típica respectivamente de cenizas volantes de clase F y escoria de alto

horno usadas para preparar el aglomerante de acuerdo con la presente invención;

La tabla 2 muestra algunas propiedades típicas representativas respectivamente de cenizas volantes de clase F y escoria de alto horno usadas para preparar el aglomerante de acuerdo con la presente invención;

5 La tabla 3 muestra algunos ejemplos de diseños de mezclas de hormigón usando una línea de tamiz de agregado convencional. La resistencia a la compresión en cubos EN (15 cm x 15 cm x 15 cm) se da a los 2, 7 y 28 días después del curado a 22 ° +/- 2 °C.

La figura 1 muestra la composición mineralógica obtenida por difracción de rayos X de cenizas volantes de clase F y escoria de alto horno usadas para preparar la composición aglomerante de acuerdo con la presente invención;

Las figuras 2a y 2b muestran una curva de línea de tamiz de agregado típica usada para la prueba del hormigón.

## 10 Descripción detallada

El aglomerante de acuerdo con la invención se fabrica a partir de cenizas volantes, escoria de alto horno y activadores químicos.

El aglomerante hidráulico seco (incluyendo las cenizas volantes, la escoria y todos los activadores químicos) de acuerdo con la invención, como se describe en la reivindicación 1, comprende:

15 - cenizas volantes que contienen menos del 8 % p/p de CaO: 55-80 % en peso;

- escoria de alto horno: 15 %-40 % en peso; y

un activador químico que contiene:

- del 0,8 al 4 % en peso del aglomerante total de silicatos alcalinos expresados como SiO<sub>2</sub>; y

- del 1,5 al 9 % en peso del aglomerante total de carbonatos alcalinos expresados como R<sub>2</sub>O.

20 El activador químico es una mezcla de silicato alcalino y carbonatos alcalinos (Na, K o Li).

De forma ventajosa, las cenizas volantes son cenizas volantes de la clase F pura.

25 Las cenizas volantes son el principal componente del aglomerante. Las cenizas volantes están compuestas principalmente por aluminosilicatos parcialmente vitrificados, así como fases minerales tales como cuarzo, hematita, magnetita, anhidrita, etc., que habían estado presentes como impurezas en el carbón original. Las cenizas volantes de clase F contienen más del 70 % de sílice, alúmina y óxido férrico y de forma típica menos del 8 % de óxido de calcio.

30 La tabla 1 presenta la composición química típica, obtenida por fluorescencia de rayos X, de las cenizas volantes de clase F (CVF) usadas en el ámbito de la presente invención. La tabla 1 muestra que la composición de cenizas volantes cumple los requisitos de cenizas volantes de tipo F, con un contenido en CaO de menos del 8 %. La composición química presentada en la tabla 1 sólo representa un ejemplo y la presente invención no se limita a la composición química de la tabla 1.

Las cenizas volantes de clase F son principalmente un material finamente dispersado, con una superficie específica de 250 a 350 metros cuadrados por kg. Con el fin de limitar el consumo de energía y reducir el precio de preparación del aglomerante, las cenizas volantes de tipo F no requieren ningún procedimiento de premolienda.

35 La tabla 2 también presenta otras propiedades típicas pero no limitantes de la EAH molida usada en el marco de la invención.

40 La figura 1 presenta un patrón de difracción de rayos X típico realizado en CVF. Se puede observar que el producto es parcialmente cristalino. Las principales fases minerales encontradas en las CVF se describen con la siguiente nomenclatura: M-Mullita (aluminosilicatos) Q-Cuarzo y MG-Maghemita (óxido de hierro). En la Fig. 1 también se puede observar el hecho de que el material en masa de CVF también contiene una o más fases amorfas (vitreas), que representan el 50-60 % en peso. Las fases vítreas, caracterizadas por el halo presentado en el fondo de la Fig. 1 ( $\approx 19-32 \sin 2\theta$ ), están constituidas principalmente de aluminosilicatos.

45 El segundo componente del aglomerante es escoria de alto horno (EAH). La EAH es un vidrio de aluminosilicato de calcio altamente impuro que es un subproducto de la producción de arrabio. La EAH se usa de forma típica en la industria del cemento como material puzolánico en adición al clínker de Portland y en la industria del hormigón en adición a la parte de cemento.

La tabla 1 presenta la composición química típica de la EAH usada en el ámbito de la presente invención. La composición química se obtiene de forma clásica por fluorescencia de rayos X. La composición química presentada

en la tabla 1 sólo consiste en un ejemplo y la presente invención no se limita a la composición química de la tabla 1. La tabla 2 también presenta otras propiedades típicas pero no limitantes de la EAH molida usada en el marco de la invención.

5 La figura 1 muestra un patrón de difracción de rayos X típico realizado en una EAH. Se puede observar que el producto es esencialmente amorfo. De forma típica, el contenido amorfo de la EAH es mayor del 90 % en peso. La tabla 2 también presenta otras propiedades típicas pero no limitantes de la EAH molida usada en el marco de la invención.

10 La EAH viene en forma de un medio granulado con una superficie específica muy baja. El tamaño de las partículas individuales varía de varios milímetros a varios centímetros. Por tanto, la EAH se ha de moler usando un molino industrial convencional (molino de barras, molino de bolas) para obtener una superficie específica de 350 a 550 metros cuadrados por kilogramo. Esta operación es muy convencional en la industria del cemento y del hormigón.

Así, a diferencia de otros aglomerantes de la técnica anterior, el aglomerante usado en la presente invención no requiere una operación de molienda o trituración especial para incrementar la superficie específica hasta valores muy altos (por encima de 650 metros cuadrados por kg).

15 Ha de establecerse aquí que la energía de molienda varía exponencialmente con la finura. Así, requerimientos de una superficie específica alta conllevan unos enormes costes de producción en energía y en capacidad de molienda de los molinos industriales puesto que la duración de la molienda ha de ser drástica para alcanzar una finura elevada.

20 La presente invención no requiere operaciones de molienda de EAH específicas y cumple con los valores que son convencionales para la industria del cemento (de 350 a 550 metros cuadrados por kg). Como consecuencia, la invención hace posible el uso de EAH molida a partir de un terminal de molienda normal, sin suponer costes adicionales.

25 De forma típica, se usaron dos finuras diferentes de escoria caracterizadas por una superficie específica, respectivamente, de alrededor de 400 metros cuadrados por kg (Blaine 4000) y alrededor de 500 metros cuadrados por kg (Blaine 5000).

El activador químico está diseñado para proporcionar la fuente principal de álcalis para la reacción de activación alcalina con las cenizas volantes y la escoria.

30 A diferencia de otros aglomerantes de la técnica anterior, el activador químico contiene 2 fuentes principales de álcalis: silicatos alcalinos y carbonatos alcalinos. Para cumplir con el objetivo de reducción de coste, el sodio será el álcali seleccionado preferible de acuerdo con un primer modo de realización, pero queda claro que el litio y/o el potasio pueden reemplazar o sustituir parcialmente de forma ventajosa al sodio para algunas aplicaciones. La dosificación respectiva de estas fuentes de álcalis se realiza para optimizar los costes del activador, para permitir el desarrollo de resistencia dirigido y la trabajabilidad del hormigón final como se mostrará en los ejemplos.

35 El carbonato de sodio, también denominado ceniza de sosa y el silicato de sodio están comercialmente disponibles en grandes cantidades industriales y existen en forma sólida (polvos) y en forma líquida.

Los carbonatos alcalinos y las sales silícicas tipo,  $R_2O (n)SiO_2$ , denominado silicato alcalino, donde R es un ión alcalino de Na, K o Li son los activadores.

40 La proporción molar de sílice con respecto a álcali del activador está situada entre 0,1 y 0,55. Aunque los silicatos alcalinos presentan la ventaja de proporcionar una fuente alcalina muy concentrada, la selección de los carbonatos alcalinos como activador está motivada por motivos económicos ya que los carbonatos son baratos, están ampliamente disponibles en forma de material en polvo.

45 El activador químico está destinado a proporcionar la cantidad optimizada de álcalis y silicatos para iniciar la reacción con la escoria de alto horno y las cenizas volantes para formar geles hidratados y después permitir que la polimerización inorgánica desarrolle la resistencia. Un exceso de álcalis o silicatos no tendrá lugar en la formación de los productos hidratados (geles y polímero inorgánico) y permanecerá sin unir, dando lugar a problemas de disolución y lixiviación en el hormigón. El intervalo de la proporción de silicatos con respecto a álcalis, así como el contenido activado, de acuerdo con la invención permite optimizar el desarrollo de resistencia evitando problemas de lixiviación de silicatos o álcalis en el hormigón final.

50 Por razones económicas y de disponibilidad industrial, los carbonatos usados son principalmente carbonatos de sodio y potasio, aunque el litio también se puede considerar. La proporción entre carbonatos de sodio y potasio es uno de los parámetros que permite optimizar adicionalmente la resistencia temprana (por ejemplo, resistencia a los 2 días) y una buena trabajabilidad de la mezcla de hormigón a una proporción dada de agua con respecto a aglomerante.

De forma ventajosa, la proporción molar de  $Na_2O$  con respecto a  $K_2O$  para los carbonatos está situada entre 0,6 y 7,

preferiblemente entre 1,7 y 3,5.

El agua usada para la invención no requiere ninguna precaución particular y se puede considerar que cualquier agua que se use de forma ventajosa para un cemento Portland ordinario (CPO) se puede usar sin restricción con el aglomerante de acuerdo con la presente invención.

- 5 El agua se añade al material de construcción en una proporción de agua con respecto a aglomerante situada entre 0,3 y 0,45. Así, el contenido en agua es suficiente para proporcionar una buena trabajabilidad (valores de cono de Abraham por encima de 5 cm) del material de construcción y permite un desarrollo de resistencia bajo una temperatura de curado convencional.

- 10 Preferiblemente, todos los componentes de los activadores químicos se diluirán en parte o en todo el agua necesaria para cumplir con la proporción seleccionada de agua aglomerante para preparar el hormigón.

De forma típica, al disolver el activador químico en el agua proporcionará un valor de pH situado entre 11 y 12 que es insuficiente para iniciar completamente la reacción en el caso de una aplicación de hormigón y no proporcionaría una resistencia temprana industrialmente aceptable (por ejemplo, alrededor a 10 MPa a los 2 días).

Además, dicho valor de pH no permite proporcionar diseños de mezclas de hormigón industrial sólidos.

- 15 Por tanto, se usa un reforzador que comprende al menos una base fuerte, en una cantidad pequeña, para establecer el pH a valores de forma típica situados entre 12,1 y 13,7, preferiblemente entre 12,5 y 13,5, dependiendo de las propiedades deseadas (desarrollo de resistencia y trabajabilidad).

El valor de pH se establece y se mide teniendo en cuenta la cantidad global de agua requerida por la proporción seleccionada de agua aglomerante del diseño de mezcla de hormigón.

- 20 El reforzador comprende una base fuerte o cualquier mezcla de bases fuertes. La base fuerte puede ser una base orgánica o inorgánica y se puede elegir entre: por ejemplo, hidróxidos de Li, Mg, K, Na, Ba, Cs Ca, Sr o base fuerte orgánica como butil litio o amina de sodio.

De forma típica, dependiendo del pH deseado, el diseño del activador químico y la proporción de agua con respecto a aglomerante, la concentración de base fuerte (reforzador) en el agua total está situada entre 0,05 y 2,5 molar.

- 25 Aunque el procedimiento preferible es añadir todos los activadores químicos y el reforzador de base fuerte en todo el agua necesaria para el diseño de mezcla, queda claro que solo parte del agua necesaria puede contener los activadores químicos y el reforzador mientras que se pueden realizar algunas adiciones de agua normal complementarias para obtener finalmente la cantidad requerida de agua de la mezcla. Aquí, se puede observar que el número de componentes usados en la formulación del aglomerante de acuerdo con la invención es muy limitado y está industrialmente disponible a bajo coste. Además, ninguno de los componentes requieren ningún pretratamiento específico y se pueden usar a partir de los procedimientos de fabricación convencionales sin que suponga costes adicionales.

- 30 Los agregados usados en la prueba de hormigón se describen de forma típica en la figura 2 y se puede observar que se ha usado un diseño convencional de la distribución de tamaño de los agregados (tipo Fuller).

- 35 Las pruebas se realizaron en agregados redondos (3 fracciones, respectivamente, con arena al 42,7 % de volumen, grava de 4-8 mm al 22,3 % de volumen y grava de 8-16 mm al 35 % de volumen) y agregados triturados usando, por ejemplo, 9 fracciones para cumplir con la misma línea de tamiz (distribución de granulometría) como se describe en la figura 2.

- 40 No se observó diferencia en el flujo y desarrollo de resistencia usando agregados redondos (3 fracciones) o triturados (9 fracciones) para un diseño de mezcla dado.

- 45 Para proporcionar un material de construcción que tuviera la misma flexibilidad y el mismo intervalo de aplicaciones de un hormigón basado en cemento Portland ordinario (CPO) es importante no sólo centrar la atención en la resistencia que se desarrollará después de 28 días sino también considerar la resistencia en la etapa temprana. La resistencia después de 2 días es en este respecto un valor importante para muchas aplicaciones (premoldeado, planchas, construcción de edificios, etc.).

De forma típica, un hormigón estándar EN basado en un cemento Portland ordinario (con un contenido de 350-450 kg por metro cúbico de hormigón), proporcionaría una resistencia en compresión con valores de 10-30 MPa después de 48 horas a temperatura ambiente.

- 50 Es un objetivo de la invención lograr una resistencia temprana similar sin tener que usar condiciones de curado especiales a temperatura elevada (curado con vapor, etc.) para respetar la polivalencia, la flexibilidad y el bajo coste del aglomerante. A diferencia de otros aglomerantes descritos en la técnica anterior, el aglomerante de acuerdo con la invención no requiere ningún curado especial para permitir un desarrollo de resistencia aceptable después de 48 horas. Se demostrará que la resistencia de compresión obtenida después de 2 días usando condiciones de curado

estándar es idéntica a la resistencia de compresión de un cemento Portland ordinario en las mismas condiciones.

Por supuesto, la invención no está limitada a los componentes descritos. Se pueden considerar, por ejemplo, alternativas que implican, por ejemplo, la adición de los componentes por residuos industriales y agrícolas que contienen elevados niveles de álcalis o sílice amorfa altamente reactiva. Por ejemplo, también se puede añadir al aglomerante humo de sílice, cenizas de cáscara de arroz o aluminosilicatos naturales como puzolanas volcánicas o zeolitas. Ahora se describirán algunas aplicaciones y mezclas.

5

Se prepararon muestras de prueba de hormigón EN (cubos de 15 cm x 15 cm x 15 cm) usando un mezclador de hormigón convencional con agregados y arena de forma típica descrito en la figura 2 aunque queda claro que la invención no está limitada a esta granulometría de agregados y arena específica.

10 La arena, los agregados, la escoria y las cenizas volantes se mezclaron en seco en el mezclador de hormigón y a continuación el agua que contenía el activador disuelto y el reforzador de base fuerte se añadieron para un mezclado adicional.

Se sometieron a prueba varios parámetros para analizar el flujo (cono de Abraham) y el desarrollo de resistencia de los diseños de mezclas:

- 15
- el contenido del aglomerante (escoria + cenizas volantes + activador químico) de 350 kg a 600 kg por metro cúbico
  - la proporción de agua con respecto a aglomerante de 0,3 a 0,5
  - el pH del agua que contiene el activador disuelto y el reforzador de base de 12,5 a 13,7
  - el diseño del activador químico con  $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}$  de 0,1 a 0,55.

- 20
- el diseño del activador químico que contiene del 0,8-4 % en peso de silicatos alcalinos ( $\text{SiO}_2$ ) y del 1,5 al 9 % en peso de carbonatos alcalinos ( $\text{R}_2\text{O}$ )
  - el contenido en escoria del 15 % en peso al 40 % en peso del aglomerante total
  - el contenido en cenizas volantes del 55 % en peso al 80 % en peso del aglomerante total

Además, como se mencionó, se usaron 2 finuras diferentes para la escoria, de forma típica alrededor de 350 - 400 metros cuadrados por kg y alrededor de 500 metros cuadrados por kg.

25

La tabla 3 muestra ejemplos típicos del desarrollo de resistencia de hormigón de acuerdo con la invención a los 2, 7, y 28 días usando una prueba de compresión.

Se realizaron la preparación, el curado y la prueba a temperatura ambiente en condiciones normalizadas.

30 El desarrollo de resistencia está de acuerdo con lo esperado y los morteros presentan una resistencia temprana muy buena a los 2 días y una resistencia muy alta mejorada a los 28 días con respecto al cemento Portland ordinario.

El control y el ajuste del pH con la ayuda del reforzador de base fuerte es muy importante para mantener una alta trabajabilidad en una proporción baja de agua con respecto a aglomerante y por tanto, proporcionar un buen desarrollo de resistencia.

35 Por ejemplo, un diseño de mezclas de hormigón dado (constituyentes constantes y proporción agua/aglomerante) presentará una mayor trabajabilidad cuando el pH se incrementa de 12,5 a 13,0 y a 13,5 por ejemplo.

De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, ahora se describirá un procedimiento optimizado para preparar el hormigón de acuerdo con la invención para aplicaciones de mezcla preparada y premoldeado de hormigón.

El siguiente procedimiento permite mejorar adicionalmente las propiedades del hormigón.

40 De acuerdo con la invención, el procedimiento para producir un material de construcción de hormigón comprende las siguientes etapas:

a) En un primer mezclador, preparar la mezcla de suspensión de endurecimiento por homogeneización del activador químico, la escoria de alto horno, y parte o toda el agua requerida

b) En un segundo mezclador, preparar una mezcla en seco inicial por homogeneización de arena y agregados (finos y gruesos) y cenizas volantes de clase F,

45 c) Mezclado convencional de la mezcla inicial b) con la suspensión de mezcla para endurecimiento a) y adición del agua restante en caso necesario.

Se puede añadir el reforzador durante las etapas a) o b) pero preferiblemente se añade durante la etapa a).

De acuerdo con un modo de realización preferible de la invención, la etapa de preparación de la mezcla de suspensión de endurecimiento comprende:

- 5 - una primera etapa de preparación de una solución de activador por disolución del activador químico y el reforzador en toda o parte del agua requerida, y
- una segunda etapa de mezclado de la solución de activador con la escoria de alto horno.

Por tanto, el procedimiento es más seguro ya que se producirá liberación de calor sólo durante esta etapa de preparación de la solución de activador y no se producirá durante otra etapa. Además, con antelación se pueden preparar grandes cantidades de la solución de activador.

- 10 En ambos casos descritos anteriormente, las adiciones de reforzador de base fuerte para establecer el pH de todo el agua + activador químico a un valor dado de entre 12,1 y 13,7 se añaden de forma típica pero no necesariamente a la solución de activador.

La adición del reforzador a la solución de activador será favorable para permitir la medida del pH usando un equipo industrial convencional.

- 15 Si no se añade el reforzador a toda el agua requerida, es necesario realizar cálculos para tener en cuenta la cantidad de agua adicional que se ha de añadir hasta alcanzar la proporción deseada de agua con relación a aglomerante.

Por tanto, la mezcla final se puede lograr eficazmente puesto que la mezcla para endurecimiento que se obtiene en a) es muy fluida.

- 20 De acuerdo con este procedimiento, la duración total de mezclado no excede la duración de mezclado de un procedimiento normal.

Preferiblemente, toda el agua requerida se usará durante la etapa a) lo que permite un control más fácil del pH. No obstante, el procedimiento de acuerdo con la invención incluye usar parcialmente el agua requerida para disolver el activador químico.

- 25 Finalmente, se pueden añadir un amplio intervalo de mezclas orgánicas e inorgánicas a la formulación en caso necesario (de manera similar al hormigón estándar basado en CPO) para modificar las propiedades del hormigón (agentes inclusores de aire, superplastificantes, retardadores, aceleradores, etc.).

**REIVINDICACIONES**

1. Un material de construcción de tipo hormigón, que contiene arena, agregados finos, agregados gruesos, agua y una mezcla de hormigón que contiene un aglomerante y que comprende:
  - (i) - del 55 al 80 % en peso \* de cenizas volantes que contienen menos del 8 % en peso de CaO;
  - 5 (ii) - del 15 al 40 % en peso \* de escoria de alto horno; y
    - un activador químico que contiene:
  - (iii) • del 0,8 al 4 % en peso \* de silicatos alcalinos; y
  - (iv) • del 1,5 al 9 % en peso \* de carbonatos alcalinos,
    - y en el que el activador químico tiene una proporción molar de  $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}$  de 0,1 a 0,55;
  - 10 \* % basado en el peso total de (i) a (iv),
    - un reforzador que comprende al menos una base fuerte.
2. Material de construcción del tipo hormigón de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el aglomerante se mezcla con agua en una proporción de agua con respecto a aglomerante situada entre 0,3 y 0,45.
3. Un material de construcción del tipo hormigón de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el reforzador está dispuesto para ajustar el pH del agua a valores situados entre 12,1 y 13,75.
4. Un material de construcción del tipo hormigón de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el reforzador comprende al menos una base fuerte, estando situada la concentración molar de dicha(s) base(s) fuerte(s) entre 0,05 y 2,5 con respecto al contenido en agua.
5. Un material de construcción del tipo hormigón de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la(s) base(s) fuerte(s) es un álcali fuerte.
6. Un material de construcción del tipo hormigón de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que las cenizas volantes son cenizas volantes de clase F pura.
7. Un material de construcción del tipo hormigón de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que las cenizas volantes tienen una superficie específica de 200 a 500 metros cuadrados por kg.
8. Un material de construcción del tipo hormigón de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la escoria de alto horno tiene una superficie específica de 350 a 600 metros cuadrados por kg.
9. Un material de construcción del tipo hormigón de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el contenido en aglomerante está situado entre 350 kg y 600 kg por metro cúbico del material de construcción.
10. Un material de construcción del tipo hormigón de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende residuos industriales o agrícolas que contienen un alto contenido en álcalis (por ejemplo, aluminosilicatos naturales como puzolanas volcánicas o zeolitas) o sílice amorfa altamente reactiva (por ejemplo, humo de sílice o ceniza de cáscara de arroz).
11. Un procedimiento para producir un material de construcción de hormigón, que contiene arena, agregados finos, agregados gruesos, agua y una mezcla de hormigón que contiene un aglomerante y que contiene
  - (i) - del 55 al 80 % en peso \* de cenizas volantes que contienen menos del 8 % en peso de CaO;
  - (ii) - del 15 al 40 % en peso \* de escoria de alto horno; y
    - un activador químico que contiene:
  - (iii) • del 0,8 al 4 % en peso \* de silicatos alcalinos; y
  - 40 (iv) • del 1,5 al 9 % en peso \* de carbonatos alcalinos,
    - en el que el activador químico tiene una proporción molar de  $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}$  de 0,1 a 0,55;
    - \* % basado en el peso total de (i) a (iv),
    - un reforzador que comprende al menos una base fuerte que comprende las siguientes etapas

- a) Preparar una suspensión de activador por disolución del activador químico, la escoria de alto horno en todo o en parte del agua requerida;
  - b) Preparar una mezcla en seco inicial por homogeneización de agregados finos y gruesos de arena, y cenizas volantes de clase F;
- 5
- c) Añadir la solución activada a) y el agua restante a la mezcla seca b) y mezclar el hormigón;
  - d) Añadir el reforzador durante las etapas a) o b).
12. Un procedimiento para producir un material de construcción de hormigón de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el reforzador se añade con el fin de alcanzar un pH situado entre 12,1 y 13,7.
- 10
13. Un procedimiento para producir un material de construcción de hormigón de acuerdo con la reivindicación 12, que comprende además una etapa de medir el pH y una etapa de ajustar el pH con la adición del reforzador.

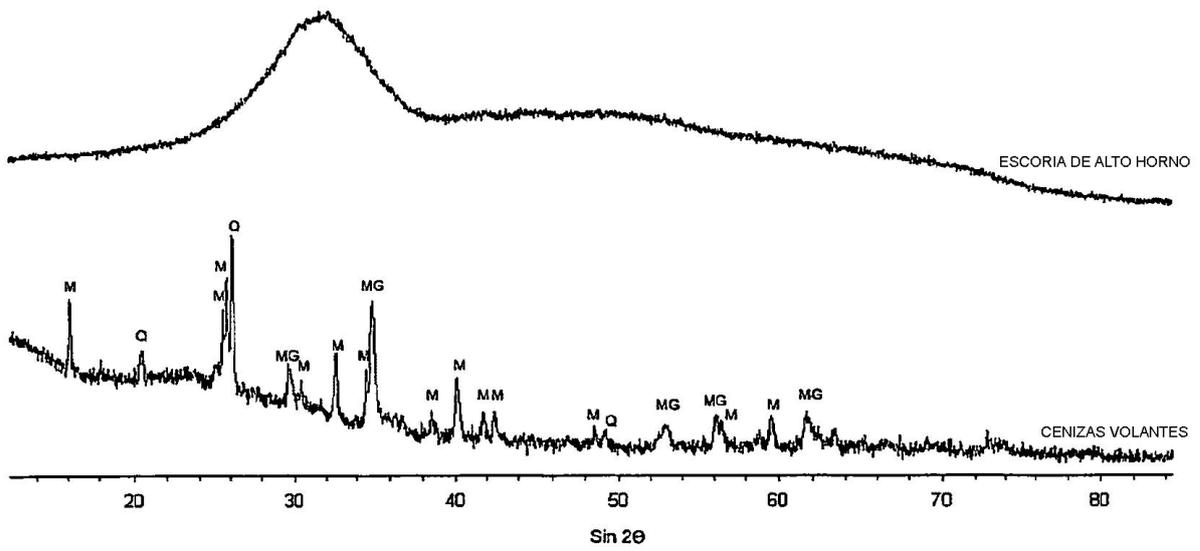
Tabla 1

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	SO <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI
CV	41,69	25,70	6,15	19,93	1,24	0,00	1,13	0,37	0,10	1,13	0,36	0,66
EAH	34,41	12,26	41,16	0,31	0,31	0,10	5,98	2,58	0,39	1,35	0,00	0,00

Tabla 2

	Densidad en masa (kg/m <sup>3</sup> )	densidad (kg/m <sup>3</sup> )	Finura (volumen, %)			Color		
			<3 μm	3-32 μm	>32 μm	L*	a*	b*
CV	1,15	2,53	6,05	42,33	51,62	50,22	1,81	12,65
EAH	0,87	2,96	10,88	78,46	10,65	84,6	0,2	3,58

Figura 1



	Ejemplo 1 EB22	Ejemplo 2 EB79	Ejemplo 3 EB56	Ejemplo 4(*) EB33	Ejemplo 5 EB8	Ejemplo 6 EB34(*)
Cenizas volantes [% en peso]	70,45	62,71	67,76	66,40	66,03	66,26
Escoria de alto horno [% en peso]	23,48	33,77	29,04	28,46	28,30	28,40
SiO <sub>2</sub> (silicatos) [% en peso]	1,88	1,09	1,09	1,42	2,36	1,89
R <sub>2</sub> O (carbonatos) [% en peso]	4,19	2,43	2,11	3,72	3,32	3,45
SiO <sub>2</sub> /R <sub>2</sub> O molar	0,38	0,42	0,48	0,38	0,48	0,38
Contenido en aglomerante [kg/m <sup>3</sup> ]	500	500	500	500	500	400
Agua/aglomerante	0,4	0,35	0,35	0,35	0,4	0,4
pH final	13	13	13,375	13	12,5	13,1
Concentración de bases fuertes [Mol]	0,5	0,35	0,64	0,25	0,07	0,28
Caída [cm]	21-23	5-7	20-22	16-18	8-10	15-17
Resistencia a los 2 días [Mpa]	11,7	13,1	21	27,3	12,1	19,5
Resistencia a los 7 días [Mpa]	34,5	32,7	34,5	48,8	28,6	43,5
Resistencia a los 28 días [Mpa]	43,7	40,5	45,9	59,7	37,2	55,7

Tabla 3: Algunos ejemplos de diseños de mezclas de hormigón de acuerdo con la invención propiedades medidas relacionadas

\* Superficie específica 500 m<sup>2</sup>/Kg (Blaine 5000)

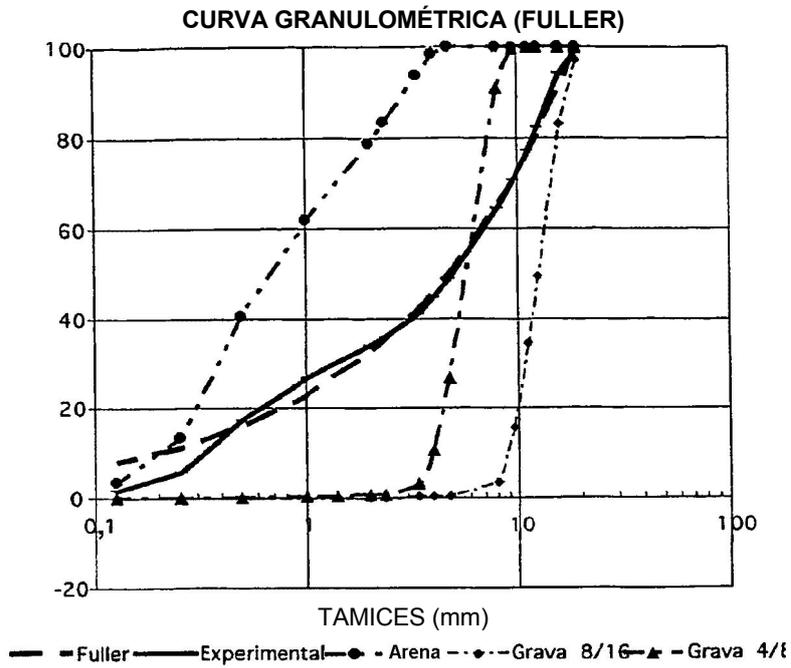


Figura 2a

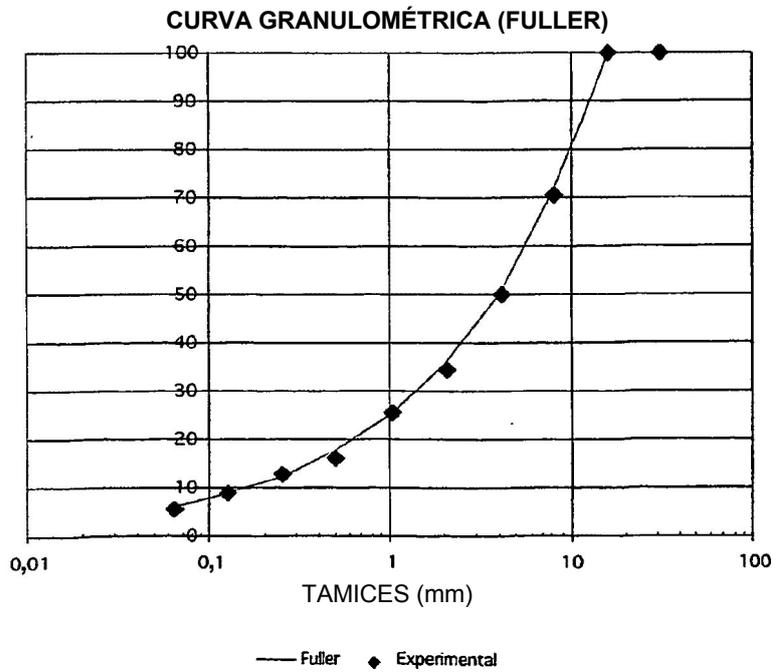


Figura 2b