

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 593 335**

51 Int. Cl.:

C04B 7/153 (2006.01)

C04B 7/24 (2006.01)

C04B 28/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.02.2006 PCT/IB2006/000388**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.08.2007 WO07096686**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2006 E 06710447 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.07.2016 EP 1986970**

54 Título: **Aglutinante hidráulico universal basado en ceniza volante de tipo F**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.12.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 593 335 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

Aglutinante hidráulico universal basado en ceniza volante de tipo F

5 La presente invención se refiere a un aglutinante sencillo, multifuncional, de bajo coste, respetuoso con el medio ambiente y seguro que contiene un alto contenido de ceniza volante de clase F activa alcalina (> 60 % en peso) sin cemento Portland ordinario. La invención también se refiere a procesos relacionados y productos relacionados, que ofrecen una amplia gama de aplicaciones.

10 Antecedentes de la invención

La ceniza volante es un producto secundario de la combustión del carbón, generada habitualmente durante la producción de electricidad en centrales térmicas que usan carbón. Las cenizas volantes están formadas 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 ("Especificación estándar para ceniza volante y puzolana natural calcinada sin procesar para su uso como aditivo mineral en el hormigón de cemento Portland") ha clasificado la ceniza volante en dos clases, Clase C y Clase F, dependiendo de la suma total de sílice, alúmina y óxido férrico presentes. La Clase F contiene más de un 70 % de los óxidos mencionados anteriormente y la Clase C menos de un 70 % pero más de un 50 %. La ceniza volante de Clase F por lo general tiene un bajo contenido de óxido de calcio (< 8 %) mientras que la Clase C tiene un contenido más elevado subclasificándose en dos categorías: Clase CI (8-20 % de CaO) y Clase CH (> 20 % de CaO). Por lo tanto, la ceniza volante de Clase F normalmente no se considera un material a base de cemento por sí misma, ya que, debido a su bajo contenido de óxido de calcio, no se puede aglomerar después de hidratación para producir resistencia a la unión en el producto final, a diferencia de la ceniza volante de Clase C.

20 La ceniza volante es un producto secundario que se tiene que usar y consumir para reducir su impacto ambiental. En la actualidad, se ha usado principalmente como un sustituto Cemento Portland Ordinario debido a su reactividad puzolánica. Sin embargo, hay una limitación en la cantidad reemplazada porque la velocidad de reacción puzolánica es muy baja a temperatura ambiente causando una baja resistencia inicial y una neutralización rápida.

25 Se han realizado ensayos recientes para aumentar la velocidad de reacción puzolánica usando activadores tales como compuestos alcalinos y alcalinotérreos (ROH, R(OH)₂), sales de ácidos débiles (R₂CO₃, R₂S, RF) y sales silícicas de tipo R₂O (n)SiO₂, en las que R es unión alcalino de Na, K o Li. Sin embargo, cualquier eficacia de reacción no es suficiente o hay algunas interacciones no deseadas entre el cemento Portland ordinario y los activadores, que causa problemas reológicos y/o mecánicos. Este hecho promueve el uso de componentes adicionales, lícitamente mezclas, que aumenta la complejidad de la formulación y hace que el desarrollo tecnológico de estos productos sea peor.

30 La cantidad elevada de cal CaO en la ceniza volante de tipo C proporciona el producto residual con propiedades de cemento intrínsecas. Por otro lado, la ceniza volante de tipo F no desarrolla por sí misma ninguna resistencia en la hidratación, y se solicita una activación del producto para asegurar que el desarrollo de resistencia se producirá en la hidratación. Una ventaja principal para preferir la ceniza volante de tipo F en lugar de la ceniza volante de tipo C es la alta disponibilidad en grandes cantidades de ceniza volante de tipo F su precio de mercado más bajo. Dado que los costes de transporte de residuos industriales deberían ser una cuestión fundamental para la eficacia del coste del producto final o aglutinante, la selección de ceniza volante de tipo F variada por su disponibilidad en grandes cantidades y su densa distribución geográfica.

35 Durante muchos años, se han propuesto muchas formulaciones y procesos para activar ceniza volante o residuos industriales para su uso como material a base de cemento.

40 Las patentes US5435843 y 5565028 describen la activación de la ceniza volante de Clase C a temperatura ambiente con álcali fuerte (pH > 14,69) para producir propiedades de cemento. Aunque no se hace una mención expresa del uso de ceniza volante de Clase F en estos patentes, el cemento que contiene ceniza volante de Clase C de acuerdo con estas patentes tiene una aplicación limitada debido a las propiedades corrosivas (pH > 14,6) o de los activadores usados.

45 La patente EP0858978 desvela que se pueden usar cantidades elevadas de ceniza volante de Clase C activada (> 90 %) como un aglutinante de cemento. El aglutinante contiene una mezcla de cenizas volantes de Clase C y de Clase F en el que la dosificación de ceniza volante de Clase F se tiene que limitar hasta un 60 % debido a su baja reactividad. En este caso, la ceniza volante de Clase F es bórax, ácido cólico, que es muy caro, y KOH, que es corrosivo (pH > 13). Además, las formulaciones se hacen complejas debido al número elevado (> 6) de componentes presentes.

50 De un modo similar, la patente US5482549 describe una mezcla de cemento que contiene al menos un 2 % en peso de clínker de cemento Portland, un 2-12 % en peso del silicato de sodio, ceniza volante y escorias de alto horno. La

patente específica que la ceniza volante se tiene que moler en una superficie específica de más de 500 metros cuadrados por kg que es muy importante y proporcionar costes de fabricación elevados (consumo de energía, manipulación, etc.). Además, este documento no menciona el uso de ceniza volante de Clase F.

5 Xu *et al.* "The activation of Class C-, Class F-Fly Ash and Escorias de Alto Horno Using Geopolimerisation", 8th CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and natural Pozzolans in Concrete, Las Vegas, CA, USA (2004), muestra que la ceniza volante de Clase F sólo se puede activar de forma apropiada cuando se usa una solución de silicato soluble altamente alcalina. Siguiendo esta línea, la patente US5601643 propone una invención relacionada con materiales a base de cemento de ceniza volante activada por vía química, preferentemente ceniza volante de Clase F, en la que se usa un alto contenido de silicato de metal alcalino y/o metal alcalinotérreo para obtener mezclas de cemento de alta resistencia. Sin embargo, la presente invención tiene una aplicación limitada porque: 1) se necesita una temperatura de curado elevada, 2) se necesita un pH elevado (> 14, productos corrosivos) y por lo tanto, son necesarias condiciones de seguridad para manipular la mezcla y 3) el coste de la mezcla es elevado debido a las cantidades elevadas de silicatos solubles y álcalis usados. Además, está patente propone el uso de activadores tales como hidróxidos de álcali, que no se pueden usar en un estado sólido debido a su afinidad hacia la humedad, carbonatación y calor enorme liberado durante la disolución. Por lo tanto, el material a base de cemento de acuerdo con la presente invención no se puede transportar en una forma de polvo. Además, las formulaciones relacionadas con contenido elevado de álcalis y pH elevado producen problemas de lixiviación de álcalis y eflorescencia debido a la sobredosis de activadores. La sobredosis de activadores se debe a que la ceniza volante de Clase F se considera como un aglutinante y no como una carga activa, que requiere menos dosificación alcalina para su activación.

Las patentes US6572698 y EP1091913 están relacionadas con un aglutinante de aluminosilicato supersulfatado activado que contiene aluminosilicatos, sulfato de calcio y activador, que contiene sales de metal alcalino. La ceniza volante se menciona como aluminosilicato, pero no se especifica la Clase de ceniza volante usada. Los aglutinantes con más de un 90 % de ceniza volante se activaron a temperatura ambiente usando polvo de horno de cemento (CKD) y mezclas tales como agentes plastificantes y aceleradores. Shah y Wang. "Development of "Green cement" for sustainable concrete using Cement Kiln Dust (CKD) and Fly Ash", International Workshop on Sustainable Development and Concrete Technology, (Beijing, China, 20-21 de mayo, 2004), muestra que la ceniza volante de Clase F activada con CKD a temperatura ambiente proporciona aglutinantes con resistencia mecánica inicial y final bajas. Por lo tanto, la ceniza volante de las patentes US6572698 y EP1091913 tiene que ser de cualquiera de la clase C o una mezcla de la mencionada y de la Clase F. Por lo tanto, no es posible activar volúmenes elevados de ceniza volante de Clase F con CKD. Además, los aglutinantes preparados a partir de CKD no son totalmente respetuosos con el medio ambiente porque CKD es un producto secundario de la industria del cemento. Además, las formulaciones de aglutinante eran complejas debido a un número elevado de componentes. Por lo tanto, estos productos son caros su desarrollo tecnológico es peor.

Un ejemplo de este hecho es el aglutinante propuesto por estas patentes hecho con ceniza volante, escorias de alto horno, anhidrita, CKD, aceleradores y plastificantes. En este caso, la proporción de la ceniza volante no supera un 40 %. Además, el CKD es un producto secundario de la industria del cemento cuya calidad, medida principalmente a partir de la cantidad de álcalis, depende de las variaciones de los materiales de partida de la producción de cemento.

La patente WO9831644 se refiere a un método para fabricar cemento geopolimérico barato usando aluminosilicatos alcalinos de origen geológico. En este caso, el endurecedor se hace con escorias de alto horno y metacaolín. Sin embargo, aunque el inventor puede conseguir una reducción del coste de los activadores, el aglutinante tiene una aplicación limitada debido al coste elevado del metacaolín que es un producto que proviene del caolín calcinado, que no es un residuo. Además, el metacaolín es un producto con baja densidad y demanda elevada de agua debido a su superficie específica elevada. Este hecho puede producir una demanda de agua más elevada del aglutinante, que es contraproducente para las propiedades mecánicas.

Skvara Frantisek *et al.*, "Chemical activation substances with latent hydraulic properties" (XP002404439) desvela una mezcla hidráulica que comprende un 70-50 % en peso de ceniza volante y un 30-50 % en peso de escorias de alto horno, activada con un activador alcalino que contiene un 7 % en peso de Na₂O. El presente documento sin embargo no especifica si se usa la ceniza volante de clase F que contiene menos de un 8 % de CaO. Además, el presente documento no desde la el uso de un activado químico que contiene de un 1 a un 4 % en peso de silicatos alcalinos y de un 7 a un 11 % en peso de carbonatos alcalinos.

El documento WO 2005/097700 desvela un aglutinante hidráulico que comprende de un 7 a un 50 % en peso de escorias de alto horno y de un 5 a un 75 % en peso de silicato de aluminio tal como ceniza volante, de un 4 a un 15 % en peso de sulfato de calcio como activador y de un 0,1 a un 3 % en peso de un activador de álcali. El presente documento sin embargo no especifica si se usa la ceniza volante de clase F que contiene menos de un 8 % de CaO.

Por lo tanto, se puede observar que una formulación basada en volúmenes elevados de residuo de ceniza volante de clase F activa alcalina (> 60 %), que cumple con los requisitos industriales, que implica un número limitado de componentes, podría ser una ventaja considerable para la industria de la construcción para proporcionar un aglutinante de múltiples finalidades en comparación con las soluciones desveladas anteriormente en el presente

documento.

El objeto de la invención es solucionar el inconveniente mencionado anteriormente proporcionando un aglutinante, que tiene las siguientes características:

- respetuoso con el medio ambiente
- fácil de formular lo que implica un número limitado de componentes
- seguro y fácil de manipular y preparar con equipo convencional.
- múltiples finalidades, versatilidad para su uso en bolsas, a granel, como una mezcla lista para usar, para todo tipo de aplicaciones en morteros y hormigón
- rentabilidad
- capacidad para su almacenamiento durante un largo periodo de tiempo
- capacidad para su preparación en el sitio de narcos en
- sin condiciones específicas de curado

Por lo general, la invención no tiene como objeto el uso de ningún cemento o compuestos relacionados con el cemento (tales como polvos de hornos de cemento, por ejemplo). La ventaja de no usar cemento en la formulación del aglutinante se basa principalmente en el objetivo de simplicidad y polivalencia de la invención. El cemento o las adiciones similares en la formulación conducirán a problemas adicionales de interacciones con los activadores químicos que es necesario evadir mediante agentes químicos específicos adicionales, etc, condiciones de curado especiales, pH elevado, etc. El objeto del desarrollo de resistencia temprano, así como la propiedad universal del aglutinante serán muy difíciles de conseguir. Por último, las ventajas ecológicas del producto de acuerdo con la invención se verán reducidas dado que las adiciones de cemento, clínker o polvo de hornos de cemento estanco relacionadas con las emisiones de CO₂ adicionales.

En la siguiente descripción se observara que nada en la técnica anterior presenta las características técnicas y nada en la técnica anterior tiene las ventajas proporcionadas por la presente invención.

Sumario de la invención

El aglutinante de múltiples finalidades de escrito se refiere a un material a base de cemento preparado a partir de una formulación sencilla de 4 componentes como máximo, sin tener en cuenta las mezclas convencionales usadas para el Cemento Portland Ordinario (por ejemplo, superplastificantes), que es fácil de producir a temperatura ambiente y de manipular sin condiciones de seguridad especiales (activadores irritantes con pH < 13), después de un proceso de robustez, con propiedades similares o mejores (reología, resistencia mecánica, durabilidad, etc.) que el cemento Portland ordinario (OPC), y que cubren un amplio alcance de aplicaciones en diversos campos, preferentemente para morteros y hormigón listos para usar.

Por lo tanto, el objeto de la invención es para proporcionar un aglutinante industrial de múltiples finalidades de bajo coste y sencillo preparado a partir de residuos activados: volúmenes elevados de ceniza volante de Clase F (> 60 %), pequeñas cantidades de Escorias de Alto Horno (< 28 %) y cantidades muy pequeñas de carbonato alcalino disponible en la industria (R₂CO₃) y silicato alcalino R₂O (n)SiO₂, en el que R es unión alcalino de Na, K o Li.

Un objeto adicional de la invención es para proporcionar un aglutinante de cemento industrial que desarrolle resistencia con el tiempo (por ejemplo, después de 2, 7 o 28 días) de una manera similar a la del Cemento Portland Ordinario a temperatura ambiente (EN 32.5, 42.5 y EN 52.5).

Un objeto adicional de la invención es para proporcionar un aglutinante, cuyos costes de fabricación se optimizan, y que cumple con los requisitos industriales de un aglutinante de cemento convencional.

Una ventaja importante de la invención es que proporciona un producto y un proceso muy robustos, que no es sensible con respecto a las variaciones de la composición química de los residuos industriales (ceniza volante de tipo F y Escorias de Alto Horno). Por lo tanto, siempre se consiguen los requisitos de resistencia mecánica esperados.

Otra ventaja de la invención es que el precio de fabricación del aglutinante y los costes de producción de morteros u hormigones basados en el aglutinante son similares a los obtenidos con OPC.

Las ventajas ecológicas están presentes con la presente intervención porque se trata de un aglutinante de cemento respetuoso con el medio ambiente preparado con residuos, con emisiones de CO₂ indirectas limitadas y con un bajo consumo de energía durante su producción. Además, la capacidad de lixiviación de álcali se controla mediante la dosificación correcta de los activadores asegurando su combinación en los productos de hidratación.

También pueden aparecer ventajas de seguridad dado que el aglutinante y el proceso relacionado no implican almacenamiento y manipulación de componentes peligrosos o agresivos.

Además, el aglutinante, de acuerdo con la invención, debe tener un aumento de la durabilidad y un aumento de la resistencia al ataque por sulfato, congelación-descongelación, agua de mar, y ácidos.

5 Otras ventajas aparecerán en la siguiente descripción detallada, en la que la invención se comprenderá mejor basándose en las realizaciones a modo de ejemplo y ejemplos comparativos por medio de las siguientes tablas y figuras.

Breve descripción de tablas y figuras

10 La Tabla 1 muestra la composición química habitual de la ceniza volante de clase F y escorias de alto horno respectivamente usadas para preparar el aglutinante de acuerdo con la presente invención;

15 La Tabla 2 muestra algunas propiedades habituales representativas de la ceniza volante de clase F y escorias de alto horno respectivamente usadas para preparar el aglutinante de acuerdo con la presente invención;

La Tabla 3 muestra algunos ejemplos de la composición de aglutinante presentada en la presente invención con los valores de resistencia mecánica obtenidos después de 2, 7 y 28 días a temperatura ambiente;

20 La Figura 1 muestra la composición mineralógica obtenida por difracción de rayos X de la ceniza volante de Clase F y Escorias de Alto Horno usadas para preparar la composición de aglutinante de acuerdo con la presente invención;

25 La Figura 2a muestra una muestra de cemento cilíndrica habitual preparada con un aglutinante de acuerdo con la presente invención; y

La Figura 2b muestra detalles adicionales de la microestructura obtenida.

Descripción detallada

30 El aglutinante de acuerdo con la invención se prepara a partir de ceniza volante, escorias de alto horno y activadores químicos.

El aglutinante hidráulico seco de acuerdo con la invención comprende:

- 35 - Ceniza volante que contiene menos de un 8 % en p/p de CaO: 60-85 % en peso; - Escorias de alto horno: 8-28 % en peso; y
 - Un activador químico que contiene:

- 40 o de un 1 a un 4 % en peso de silicatos alcalinos; y
 o de un 7 a un 11 % en peso de carbonatos alcalinos.

De forma ventajosa, la ceniza volante es ceniza volante de clase F pura.

45 La ceniza volante es el componente principal del aglutinante. Las cenizas volantes están formadas 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. La ceniza volante de Clase F contiene más de un 70 % de sílice, alúmina y óxido férrico y por lo general menos de un 8 % de óxido de calcio.

50 La Tabla 1 presenta la composición química habitual, obtenida por fluorescencia de rayos X, de la ceniza volante de clase F (FAF) usar en el alcance de la presente invención. La Tabla 1 muestra que la composición de la ceniza volante satisface los requisitos de una ceniza volante de tipo F, con un contenido de CaO inferior a un 8 %. La composición química presentan en la tabla 1 solamente representa un ejemplo y la presente invención no se limita a la composición química de la tabla 1.

55 La Tabla 2 también presenta otras propiedades habituales pero no limitantes de la BFS molida usada en el contexto de la invención.

60 La ceniza volante de clase F es principalmente un material finamente disperso, con una superficie específica de 250 a 350 metros cuadrados por kg. Para limitar el consumo de energía y reducir el precio de fabricación del aglutinante, la ceniza volante de tipo F no necesita ningún proceso de molienda previo.

65 La Figura 1 presenta un patrón de difracción de rayos X habitual realizado en una FAF. Se puede observar que el producto espacialmente cristalino. Las fases del mineral principales encontradas en la FAF ase describen con la siguiente nomenclatura: M-Mullita (silicatos de aluminio) Q-Cuarzo y MG-Maghemita (óxido de hierro). En la Fig. 1 también se puede observar el hecho de que la FAF del material a granel también contiene una o más fases amorfas (vítreas), lo que representa un 50-60 % en peso. Las fases vítreas, caracterizadas por el halo presentado en el fondo

de la Fig. 1 ($\cong 19-32 \text{ sen}2\theta$), están formadas principalmente por aluminosilicatos.

El segundo componente del aglutinante es escoria de alto horno (BFS). La BFS es un cristal de silicato de calcio y aluminio altamente impuro que es un producto secundario de la producción de hierro de procesado en bruto. La BFS por lo general se usa en la industria del cemento como un material puzolánico además del clínker Portland y en la industria del hormigón como una adición a la parte del cemento.

La Tabla 1 presenta la composición química habitual de la BFS usada en el alcance de la presente invención. La composición química se obtiene de forma clásica mediante fluorescencia de rayos X. La composición química presentada en la tabla 1 solamente consiste en un ejemplo y la presente invención no se limita a la composición química de la tabla 1. La Tabla 2 también presenta algunas otras propiedades habituales pero no limitantes de la BFS molida usada en el contexto de la invención.

La Figura 1 muestra un patrón de difracción de rayos X habitual realizado en una BFS. Se puede observar que el producto es principalmente amorfo. El contenido amorfo de la BFS por lo general es superior a un 90 % en peso. La Tabla 2 también presenta otras propiedades habituales pero no limitantes de la BFS molida usada en el contexto de la invención.

La BFS entra en forma de un medio granulado con una superficie específica muy baja. El tamaño de las partículas individuales varía de algunos milímetros a algunos centímetros. Por lo tanto, la BFS se tiene que moler usando un molino industrial convencional (molino de barras, molinos de bolas) para obtener una superficie específica de 350 a 600 metros cuadrados por kilogramo. Esta operación es muy convencional en la industria del cemento y del hormigón.

Por lo tanto, a diferencia de algunos otros aglutinantes de la técnica anterior, el aglutinante de acuerdo con la presente invención no necesita una función de triturado o molienda especial para aumentar la superficie específica hasta valores muy elevados (superiores a 650 metros cuadrados por Kg).

En el presente documento se debe indicar que la energía de molienda varía de forma exponencial con la finura. Por lo tanto, los requisitos para una superficie específica elevada producen enormes costes de producción en energía y en la capacidad de molienda de los molinos industriales ya que la duración de la molienda tiene que ser drástica para alcanzar una finura elevada.

La presente invención no necesita operaciones de triturado de BFS y está de acuerdo con los valores que son convencionales para la industria del cemento (350 a 600 metros cuadrados por Kg). Como consecuencia, la invención hace posible usar BFS molida a partir de un terminal de molienda normal, sin proporcionar costes adicionales.

La tercera categoría de componentes con respecto a la invención es el activador químico.

A diferencia de otros aglutinantes de la técnica anterior, el activador químico solamente contiene silicatos alcalinos y carbonatos alcalinos. Para satisfacer el objetivo de la reducción de costes, el sodio será el álcali seleccionado preferente de acuerdo con una primera realización, pero es evidente que el litio y/o el potasio pueden sustituir o sustituir parcialmente de forma ventajosa ventajosamente al sodio para algunas aplicaciones.

El carbonato de sodio, también denominado carbonato de sodio anhidro y el silicato de sodio está disponible en el mercado en cantidades industriales grandes y existe en forma sólida (polvos) y en forma líquida.

El cuarto componente de acuerdo con el aglutinante es agua. El agua usada para la invención no necesita ninguna precaución en particular y se puede considerar que cualquier agua que se podría usar de forma ventajosa para un Cemento Portland Ordinario (OPC) se puede usar sin límites con el aglutinante de acuerdo con la presente invención.

En el presente documento, se puede observar que el número de componentes usados en la formulación del aglutinante de acuerdo con la invención es muy limitado e industrialmente disponible a bajos costes. Además, ninguno de los componentes necesita ningún tratamiento previo específico y se pueden usar a partir de los procesos de fabricación convencionales sin producir costes adicionales.

Otra ventaja importante de la invención con respecto a los componentes es que no necesitan transporte, almacenamiento y precauciones peligrosas específicos. Como consecuencia, se pueden mezclar en conjunto en cualquier lugar, o mezclar previamente y transportar, haciendo posible el uso del aglutinante en el campo como un Cemento Portland Ordinario. Éste no es el caso para la mayoría de los aglutinantes que necesitan una formulación compleja, y necesitan valores de pH elevados debido a la adición de base tóxica y corrosiva de hidróxido sódico concentrado.

5 Para proporcionar un aglutinante que pudiera tener la misma flexibilidad y la misma gama de aplicaciones de un Cemento Portland Ordinario (OPC), es importante no solamente centrar la atención en la resistencia que desarrollará después de 28 días sino también en considerar la resistencia en la etapa temprana. En ese sentido, la resistencia después de 2 días es un valor importante para muchas aplicaciones (condición previa, escorias, construcción de edificio, etc.). Por lo general, un mortero convencional de EN (proporción de arena con respecto a aglutinantes de 3) basándose en un Cemento Portland Ordinario, podría proporcionar fuerza de resistencia en compresión hasta valores de 10-30 MPa después de 48 horas a temperatura ambiente.

10 Un objeto de la invención es conseguir 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 aglutinante. A diferencia de otros aglutinantes descritos en la técnica anterior, el aglutinante de acuerdo con la invención no necesita ningún curado especial para permitir un desarrollo de resistencia aceptable después de 48 horas. Se mostrará que la resistencia compresiva obtenida después de 2 días usando condiciones depurado convencionales es idéntica a la resistencia compresiva de un Cemento Portland Ordinario en las mismas condiciones.

15 Los componentes de la nueva invención de cemento tienen la siguiente función:

20 La Escoria de Alto Horno es el endurecedor. Reacciona por sí misma cuando el pH es lo suficientemente elevado ($\text{pH} > 12$) y la resistencia puede aumentar cuando hay un contenido apropiado de álcalis en el sistema. Su función principal en el aglutinante inventado es implicar y encapsula, por su endurecimiento, todo el contenido del volumen de Ceniza Volante F de clase F.

25 La Ceniza Volante F de clase F es la carga activa. Su contenido amorfo superficial se puede atacar cuando el pH es lo suficientemente elevado ($\text{pH} > 12$) y los productos disueltos pueden proporcionar resistencia cuando hay un contenido apropiado de álcalis en el sistema y durante el desarrollo de resistencia de las Escorias de Alto Horno.

30 Los carbonatos alcalinos y las sales de tipo silícico, $\text{R}_2\text{O}(\text{n})\text{SiO}_2$, denominadas silicato alcalino, en las que R es unión alcalino de Na, K o Li son los activadores. Las funciones principales de estos productos son: a) aumentar el pH de la solución y b) proporcionar álcalis y silicatos solubles suficientes para reaccionar con las escorias de alto horno y la de ceniza volante tipo F para el desarrollo de resistencia durante el proceso de curado del aglutinante hidratado. Es deseable remarcar que la activación alcalina que se produce en la presente invención se puede realizar usando activadores no corrosivos (pH inferior a 13).

35 De forma ventajosa, la proporción molar de sílice con respecto a álcali del activador está situada entre 0,1 y 0,4. Aunque los silicatos de álcali presentan la ventaja de proporcionar una fuente de álcali muy concentrado, la selección de los carbonatos de álcali como activador está motivada por razones económicas ya que los carbonatos son baratos, ampliamente disponibles en forma de material empolvó. Por último, los carbonatos tienen la ventaja de evitar el desarrollo de pH elevado, que es una ventaja muy importante con respecto a cuestiones de seguridad.

40 El mecanismo del nuevo aglutinante de cemento se puede explicar como sigue a continuación:

45 Cuando el aglutinante de cemento seco se mezcla con agua, el pH y el contenido de álcalis aumentan en la mezcla de poro.

50 Este hecho da lugar a las siguientes etapas: a) hidratación superficial de las escorias de alto horno, a) ataque superficial de la ceniza volante de clase F por disolución de silicatos y aluminatos amorfos, c) saturación de iones en la mezcla de solución de poro y precipitación progresiva de productos amorfos en la superficie de las partículas de BFS y ceniza volante de clase F con la consiguiente sedimentación de la mezcla hidratada. En las partículas de BFS, se forman silicatos de calcio hidratados enriquecidos en aluminio y álcalis mientras que en las partículas de ceniza volante de clase F, se forman alcalosilicoaluminatos hidratados enriquecidos en calcio.

55 La presencia de sílice álcalis y solubles hace que la hidratación y la formación de gel a base de cemento sean más corta lo que proviene de la presencia de BFS que sin su presencia. Este gel encapsula la ceniza volante de clase F y reacciona con los productos de alcalosilicoaluminato superficiales iniciales para formar una interfase entre partículas de BFS y ceniza volante de tipo F. Durante la maduración del aglutinante, una difusión de los álcalis de iones de OH se realiza a través de las áreas internas de las partículas de BFS y FA de tipo F. Al mismo tiempo, la difusión mencionada también se produce a través de los productos de reacción de BFS-FA de la interfase, que se enriquecen en álcalis y como consecuencia mejoran la unión entre el endurecedor y la carga activa. Este hecho da lugar a una mejora de las propiedades mecánicas y la durabilidad del aglutinante hidratado.

60 El desarrollo de resistencia del nuevo aglutinante a base de cemento, a temperatura ambiente, depende de la proporción de agua/aglutinante, pH, concentración de activadores y contenido amorfo.

65 Es importante observar que, en una realización en particular de la invención; el activador químico se disuelve principalmente en agua para formar una solución de activador, que a continuación se mezcla con BFS y FAF.

5 Por supuesto, la invención no se limita a los componentes descritos. Por ejemplo, se pueden considerar alternativas que implican, por ejemplo, la adición de los componentes mediante residuos industriales y agrícolas que contienen alto contenido de álcalis o de sílice amorfa altamente reactiva. Por ejemplo, al aglutinante también se le pueden añadir humo de sílice, cenizas de cáscara de arroz o aluminosilicatos naturales tales como puzolanas o zeolitas volcánicas. Los inventores describen a continuación algunas aplicaciones y mezclas. Los diversos componentes se mezclan en conjunto para obtener una mezcla en polvo que se puede usar y distribuir en bolsas o a granel y se pueden usar como un Cemento Portland Ordinario. Los diversos componentes se mezclan en conjunto usando mezcladoras de volumen seco u homogeneizadoras de rotación convencionales. Este equipo industrial muy simple está disponible en el mercado o se puede fabricar sin dificultad ya que no necesita habilidades de ingeniería avanzadas. Por lo tanto, las mezclas se pueden usar a continuación como un Cemento Portland Ordinario normal.

10 La TAB. 3 muestra un ejemplo habitual del desarrollo de resistencia de morteros preparados con la composición de aglutinante de acuerdo con la invención a los 2, 7, y 28 días usando ensayo de compresión.

15 Los morteros se prepararon con un aglutinante de acuerdo con la invención y usando harina convencional de acuerdo con la norma EN 196, con una proporción de arena con respecto a aglutinante de 3. La preparación, curado y ensayos se realizaron a temperatura ambiente en condiciones normalizadas. En estos ejemplos, las Escorias de Alto Horno (8-28 % en peso) y la ceniza volante de Clase F (60-85 % en peso) se usaron como un endurecedor y carga activa respectivamente. El carbonato alcalino (R_2CO_3) y los silicatos alcalinos ($R_2O(n)SiO_2$) disponibles en la industria se usaron como activadores, siendo R cualquiera de Na o K.

20 El desarrollo de resistencia está de acuerdo con las expectativas y los morteros presentan una resistencia temprana muy buena a los 2 días y un aumento de la resistencia muy elevada a los 28 días con respecto al Cemento Portland Ordinario.

25 De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, los inventores describen a continuación un método optimizado para usar el aglutinante de acuerdo con la invención para aplicaciones en hormigón, mezcla lista para usar y fundición previa.

30 El proceso siguiente permite disminuir adicionalmente el coste general del aglutinante usando los métodos más apropiados para incorporar los diferentes componentes del aglutinante y los agregados para constituir un hormigón o mortero.

35 De acuerdo con una primera realización de la invención, el método comprende la siguiente etapa:
 - preparación de una solución de activador mediante disolución del activador químico en agua; (etapa 1) y
 - mezclar la solución de activador con arena y/o agregado, ceniza volante de clase F y escorias de alto horno.

40 Por lo tanto, se pueden preparar grandes cantidades de solución de activador de antemano. Además, el método es más seguro porque la liberación de calor se producirá solamente durante esta etapa de preparación de solución de activador y no se producirá durante la etapa adicional.

45 De acuerdo con una realización preferente de la invención, la mezcla de la solución de activador con arena y/o agregado, ceniza volante de clase F y escorias de alto horno comprende las siguientes etapas:
 a) en una primera mezcladora, preparar una mezcla inicial por homogeneización de arena y/o agregado, ceniza volante de clase F y una pequeña cantidad de agua (etapa 2);
 b) en una segunda mezcladora, preparar la mezcla de suspensión endurecedora por homogeneización de la solución de activador y las escorias de alto horno (etapa 3);
 c) mezclar la mezcla inicial con la suspensión de mezcla endurecedora (etapa 4).

50 Por lo tanto, la mezcla final se puede conseguir de forma eficaz ya que la mezcla endurecedora obtenida en la etapa 3 es muy fluida.

55 De acuerdo con este método, la duración de la mezcla total de las etapas 2 a 4 no supera la duración de la mezcla de un proceso normal.

De una manera preferente, toda el agua necesaria se proporciona durante la etapa 1 y 3 sin adición de agua durante la etapa 4. Por lo tanto, un 100 % de la disolución de activador químico se consigue durante la etapa 1 ya que durante esta etapa, hay disponibilidad de agua.

60 Además, no se producirá liberación de calor con respecto a la disolución de los activadores en agua a la vez que se mezclan todos los componentes (etapa 4). Además, la mezcla final se consigue de forma más eficaz que la suspensión obtenida en la etapa 4 es muy fluida.

65 Por último, si fuera necesario se puede añadir una amplia gama de mezclas orgánicas e inorgánicas a la formulación (de una forma similar al hormigón convencional basado en OPC) para modificar las propiedades del hormigón (arrastre de aire, superplastificantes, retardantes, aceleradores, etc.).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un aglutinante a base de cemento hidráulico fabricado a partir de ceniza volante, escorias de alto horno y un activador químico caracterizado por que comprende:
- de un 60 a un 85 % en peso de ceniza volante que contiene menos de un 8 % en peso de CaO;
 - de un 8 a un 28 % en peso de escorias de alto horno; y
 - un activador químico que contiene:
 - 10 • de un 1 a un 4 % en peso de silicatos alcalinos; y
 - de un 7 a un 11 % en peso de carbonatos alcalinos.
- 15 2. Un aglutinante a base de cemento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la ceniza volante es ceniza volante de clase F pura.
3. Un aglutinante a base de cemento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 en el que la ceniza volante tiene una superficie específica de 200 a 500 metros cuadrados por Kg
- 20 4. Un aglutinante a base de cemento de acuerdo con la reivindicación 1 a 3 en el que la escoria de alto horno tiene una superficie específica de 350 a 600 metros cuadrados por Kg.
5. Un aglutinante a base de cemento de acuerdo con la reivindicación 1 a 4 en el que los silicatos alcalinos son silicatos de sodio y/o silicatos de potasio y/o silicatos de litio y los carbonatos alcalinos son carbonatos de sodio y/o carbonatos de potasio y/o carbonatos de litio.
- 25 6. Un aglutinante a base de cemento de acuerdo con la reivindicación 1 a 5 en el que los silicatos alcalinos y los carbonatos alcalinos son respectivamente silicatos de sodio y/o potasio y carbonatos de sodio y/o de potasio.
- 30 7. Un aglutinante a base de cemento de acuerdo con la reivindicación 1 a 6 en el que el activador químico tiene una proporción molar de sílice con respecto a álcali de 0,1 a 0,4.
8. Un aglutinante a base de cemento de acuerdo con la reivindicación 1 a 7 que comprende residuos industriales o agrícolas que contienen o bien un contenido elevado de álcalis (por ejemplo, aluminosilicatos naturales tales como puzolanas o zeolitas volcánicas) o sílice amorfa altamente reactiva (por ejemplo, humo de sílice o ceniza de cáscara de arroz).
- 35 9. Un mortero caracterizado por que comprende agua y arena mezcladas con un aglutinante de acuerdo con la reivindicación 1 a 8.
- 40 10. Un hormigón caracterizado por que comprende agua, arena y agregado mezclados con un aglutinante de acuerdo con la reivindicación 1 a 8.
11. Un método para producir mortero u hormigón basados en un aglutinante con la siguiente composición:
- 45 - de un 60 a un 85 % en peso de ceniza volante que contiene menos de un 8 % en peso de CaO;
 - de un 8 a un 28 % en peso de escorias de alto horno; y
 - un activador químico que contiene:
 - de un 1 a un 4 % en peso de silicatos alcalinos ; y
 - de un 7 a un 11 % en peso de carbonatos alcalinos, que comprende las siguientes etapas:
 - 50 a) preparar una solución de activador por disolución del activador químico en agua;
 - b) mezclar la solución de activador con arena y/o agregado, ceniza volante de clase F y escorias de alto horno.
- 55 12. Un método para producir mortero u hormigón de acuerdo con la reivindicación 11 en el que la mezcla de la solución de activador con arena y/o agregado, ceniza volante de clase F y escorias de alto horno comprende las siguientes etapas:
- a) preparar una mezcla inicial mediante homogeneización de arena y/o agregado, ceniza volante de clase F y agua;
 - 60 b) preparar la mezcla de suspensión endurecedora por homogenización de la solución de activador y las escorias de alto horno;
13. Un método de acuerdo con la reivindicación 12 en el que la mezcla inicial comprende de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 5 % en peso de agua.
- 65 14. Un método de acuerdo con la reivindicación 11 a 13, en el que la ceniza volante es ceniza volante de clase F pura.

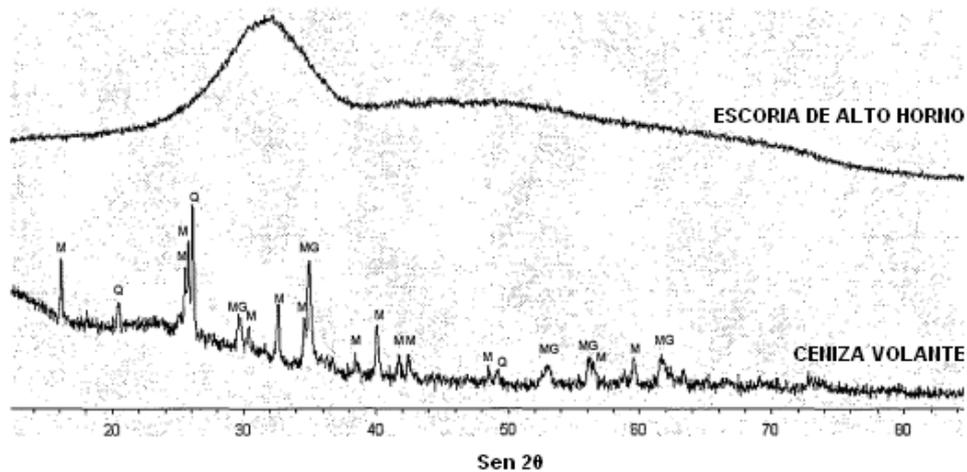
TAB. 1.

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

TAB. 2

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

FIG. 1



TAB. 3

Ejemplo	FAF (%)	GGBFS (%)	p/b	Activadores (%)				Resistencia compresiva (MPa)		
				R ₂ O (n)SiO ₂		R ₂ CO ₃		2 días	7 días	28 días
				Na	K	Na	K			
1	63,0	27,0	0,37	1,4		8,6		13,2	46,1	65,4
2	62,7	26,8	0,37	2,7		7,8		27,0	57,0	76,6
3	63,8	27,3	0,37		0,9	4,5	3,6	22,7	48,0	62,6
4	72,4	18,1	0,34		1,8	4,3	3,4	15,2	40,1	57,3
5	80,5	8,9	0,31		1,8		8,8	11,7	31,4	53,7

FIG. 2a

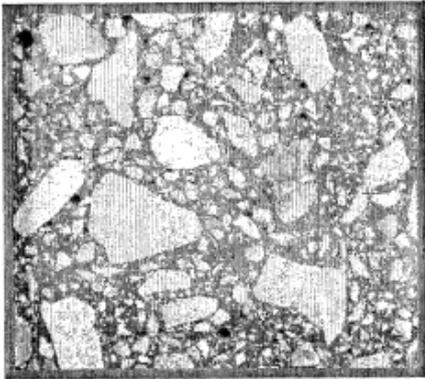


FIG. 2b

