

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 051**

51 Int. Cl.:

**C04B 35/18** (2006.01)

**C04B 33/135** (2006.01)

**C04B 35/626** (2006.01)

**C04B 28/02** (2006.01)

**C04B 35/19** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.12.2010 PCT/AU2010/001730**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.06.2011 WO11075783**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2010 E 10838423 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.05.2017 EP 2516348**

54 Título: **Procesamiento de cenizas volantes y fabricación de artículos que incorporan composiciones de cenizas volantes**

30 Prioridad:

**22.12.2009 AU 2009906235**

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

**18.10.2017**

73 Titular/es:

**NEWSOUTH INNOVATIONS PTY LIMITED (50.0%)  
Rupert Myers Building Level 2, Gate 14, Barker  
Street University of New South Wales  
Sydney, NSW 2052, AU y  
VECOR IP HOLDINGS LIMITED (50.0%)**

72 Inventor/es:

**KOSZO, SANDOR**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 638 051 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

Procesamiento de cenizas volantes y fabricación de artículos que incorporan composiciones de cenizas volantes

### CAMPO TÉCNICO

5 La presente descripción se refiere generalmente al procesamiento de ceniza volante, a composiciones de cenizas volantes, y a artículos conformados que contienen ceniza volante, y a métodos para formar tales artículos. La descripción se refiere particularmente a la fabricación cerámica, en la que se sinteriza la ceniza volante en la matriz del artículo. El procedimiento se ha desarrollado especialmente, pero no exclusivamente, para la fabricación de elementos relativamente delgados, tales como baldosas y losas, y se describe aquí en ese contexto. Sin embargo, se apreciará que el procedimiento tiene una aplicación más amplia, y se puede usar para la producción de un vasto intervalo de artículos que incluyen elementos decorativos y estructurales y productos cerámicos industriales.

### ANTECEDENTES

15 La ceniza volante es un subproducto de la combustión del carbón de centrales de carbón, y se produce abundantemente. La ceniza volante es un polvo muy fino, fácilmente portado por aire, y contiene típicamente cantidades ínfimas de metales pesados tales como cadmio, cromo, cinc y plomo, que hacen problemático su eliminación. Al tratar de minimizar el impacto medioambiental de la ceniza volante, se han contemplado diversos usos de la ceniza volante tanto para ayudar a la eliminación de la ceniza volante como para obtener algún retorno económico. Sin embargo, se han encontrado dificultades en la fabricación de artículos que contienen cenizas volantes, tales como baldosas o similares, que se puedan fabricar a escala industrial, sean competitivas desde el punto de vista económico con los productos existentes a los que reemplazan, sean de una calidad consistente, y se comporten adecuadamente a lo largo de un intervalo de propiedades estructurales y técnicas.

ZIMMER et al: "Fly ash of mineral coal as ceramic tiles raw material", WASTE MANAGEMENT, vol. 27, no. 1, 11 de noviembre de 2006, páginas 59-68 ("Zimmer") describe el uso de ceniza volante de carbón en la fabricación de baldosas cerámicas.

25 ISAO FUKUMOTO et al: "Mechanical Properties of Composite Material Using Coal Ash and Clay", JOURNAL OF SOLID MECHANICS AND MATERIALS ENGINEERING, col. 3, no. 5, 29 de mayo de 2009, página 739-747, describen la fabricación de materiales compuestos usando ceniza volante y arcilla.

LINGLING X et al: "Study on fired bricks with replacing clay by fly ash in high volume ratio", CONSTRUCTION AND BUILDING MATERIALS, vol. 19, no. 3, 1 de abril de 2005, páginas 243-247, describen el uso de ceniza volante en estado húmedo como materia prima para reemplazar la arcilla para obtener ladrillos refractarios.

30 JONKER A et al: "An evaluation of selected waste resources for utilization in ceramic materials applications", JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, col. 25, no. 13, 1 de agosto de 2005, páginas 3145-3149, describen un cuerpo cerámico que incluye ceniza volante, que se puede usar como un filtro cerámico para la purificación de agua residual y agua potable.

35 CHANDRA N et al: "Effect of addition of talc on the sintering characteristics of fly ash based ceramic tiles", JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, col. 25, no. 1, 1 de enero de 2005, páginas 81-88, describen la adición de talco a ceniza volante para obtener baldosas cerámicas.

El documento JP 10 025171 (ODA KENSETSU KK), 27 de enero de 1998, describe un "material aglutinante similar a una suspensión" que se añade a una mezcla para dar una resistencia de unión elevada.

40 El documento US 5 521 132 (TALMY et al), 28 de mayo de 1996, describe el uso de tetraborato de sodio como agente de flujo en combinación con ceniza volante para unir junta la mezcla de ceniza volante. M. Serhat Baspinar et al: "Production of fired construction brick from high sulphate-containing fly ash with boric acid addition", Waste Management & Research, vol. 28, no. 1, 7 de mayo de 2009, páginas 4-10, describen la producción de bloques de construcción con propiedades mecánicas suficientes a partir de una mezcla que contiene cenizas volantes que contienen gran cantidad de sulfato y añadiendo arcilla y ácido bórico.

45 BHASIN S et al: "Effect of pyrophyllite additions on sintering characteristics of fly ash based ceramic wall tiles", BRITISH CERAMIC TRANSACTIONS, INSTITUTE OF MATERIALS, LONDON, GB, vol. 102, no. 2, 1 de enero de 2003, páginas 83-86, describen un método para producir artículos verdes a partir de mezclas de ceniza volante y polvo de mineral pirofilitico sericítico.

### SUMARIO

50 En una realización no según la invención, la descripción proporciona una composición de cenizas volantes y una mezcla que incluye ceniza volante y un agente plastificante y que está en forma de polvo, en la que el agente plastificante es capaz de unir juntas las partículas de cenizas volantes en la composición de cenizas volantes al prensar la composición de cenizas volantes. La descripción proporciona un método para formar un artículo conformado que tiene una matriz que contiene ceniza volante sinterizada, según la reivindicación 1.

## BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

El sumario anterior es ilustrativo solamente y no pretende ser limitante de ningún modo. Además de los aspectos ilustrativos, realizaciones, y características descritas anteriormente, otros aspectos, realizaciones y características serán manifiestos mediante la referencia a los dibujos y a la siguiente descripción detallada y ejemplos.

5 En los dibujos:

La Fig. 1 es una imagen de SEM que muestra la microestructura de una muestra de baldosa tras calentarla a 400°C durante 3 min.;

La Fig. 2 es una imagen de SEM que muestra la microestructura de una muestra de baldosa tras calentarla a 850°C durante 3 min.;

10 La Fig. 3 es una imagen de SEM que muestra la microestructura de una muestra de baldosa tras calentarla a 1100°C durante 3 min.;

La Fig. 4 es una imagen de SEM que muestra la microestructura de una muestra de baldosa tras calentarla a 1250°C durante 5 min.; y

15 La Fig. 5 es una imagen de SEM que muestra la microestructura de una muestra de baldosa tras calentarla a 1250°C durante 10 min.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA

20 Esta descripción se refiere generalmente al procesamiento de ceniza volante para obtener productos y artículos útiles. En particular, la descripción incluye procedimientos para formar composiciones de cenizas volantes que se usan en procedimientos para formar artículos conformados que se sinterizan. Esto es particularmente aplicable a la fabricación de cerámica. La descripción se refiere a la formación de artículos verdes que tienen una resistencia suficiente de manera que se pueden manipular en entornos industriales, y a procedimientos para formar artículos conformados que tienen ceniza volante sinterizada.

25 En un primer aspecto no según la invención, la descripción proporciona una composición de cenizas volantes que comprende ceniza volante y un agente plastificante, estando la composición en una forma de polvo, en la que el agente plastificante es capaz de unir juntas las partículas de cenizas volantes en la composición de cenizas volantes al prensar la composición de cenizas volantes.

30 En una forma, el tamaño promedio de las partículas de la composición es menor que 50 micrómetros (50 micras), y en otra forma, es menor que 35 micrómetros (35 micras). En una realización particular, el agente plastificante se mezcla íntimamente con la ceniza volante. En una forma, el agente plastificante se reviste al menos parcialmente sobre las partículas de cenizas volantes.

35 Según el aspecto anterior, se proporciona un agente plastificante como parte de la composición de cenizas volantes. El agente plastificante puede estar hecho de un solo componente o puede estar hecho de múltiples componentes. Estos componentes se pueden premezclar o se pueden añadir separadamente en la ceniza volante al mismo tiempo o en tiempos o etapas diferentes del procedimiento. En consecuencia, en el contexto de la memoria descriptiva, la expresión "un agente plastificante" incluye dentro de su alcance estas alternativas diferentes, y no está limitada a un solo componente.

40 Según el aspecto anterior, se proporciona una composición de cenizas volantes que está en forma de polvo (es decir, un estado fluible en partículas). Como tal, la composición de cenizas volantes tiene un aspecto y textura casi secos. En una forma, el contenido de agua en la composición de cenizas volantes es menor que 3% en peso del peso total de la composición. En una forma, el contenido de agua en la composición de cenizas volantes es menor que 1% en peso del peso total de la composición.

45 En una forma, la composición de cenizas volantes se usa en una mezcla para formar un artículo cerámico conformado, en la que la mezcla se comprime y después se cuece. En tales mezclas, puede ser necesario añadir agua adicional para hidratar suficientemente el agente plastificante para permitir que se una a las partículas de cenizas volantes bajo presión. Sin embargo, el contenido de agua en la mezcla todavía puede ser bajo, tal como por debajo de 12% en peso de la mezcla total, e incluso menor que 6% en peso, y esto tiene ventajas en la fabricación del artículo conformado en una operación comercial, como se describirá con más detalle más abajo.

El prensado de la composición es necesario para permitir que el agente plastificante una juntas a las partículas de cenizas volantes para formar un artículo verde que tiene una resistencia verde.

50 En uso, el agente plastificante puede unir solo "temporalmente" la mezcla de cenizas volantes, en el sentido de que tal unión se proporciona solamente para ganar suficiente resistencia para permitir que un artículo verde que resulte del prensado retenga su forma durante el procedimiento de fabricación. Este procedimiento de unión no es necesario después de la cocción, en el que la resistencia del artículo deriva de la sinterización de la matriz de

cenizas volantes.

5 En una forma, la composición de cenizas volantes tiene un porcentaje elevado de ceniza volante. En una forma, la composición de cenizas volantes incluye de 70 a 95% de ceniza volante por peso seco de la composición. La ceniza volante usada puede ser de clase F, C, o una combinación de Clase F y Clase C. La ceniza volante de Clase F se produce a partir de carbón bituminoso o marrón, y es principalmente silícea. Según la clasificación de ASTM, la ceniza volante de Clase F contiene un total de al menos 70% de su compuesto que es óxido de silicio, óxido de aluminio y óxido de hierro. La ceniza volante de Clase C deriva de carbón sub-bituminoso y lignito. La ceniza volante de Clase C es rica en óxido de calcio. Mientras que el contenido típico de óxido de calcio en la ceniza volante de clase F está entre 2-4%, y es generalmente menor que 10%, el contenido típico de óxido de calcio en la ceniza volante de clase C está entre 10% y 20%, y puede ser tan elevado como 26%. En una forma, solamente, o al menos principalmente, se usa ceniza volante de Clase F, lo que es ventajoso desde un punto de vista del coste de fabricación, ya que la ceniza volante Clase F es típicamente más barata de adquirir que la ceniza volante de Clase C.

15 En una forma, el agente plastificante exhibe un comportamiento reológico apropiado para permitir que se extienda a la presión aplicada para ayudar al proceso de unión temporal para proporcionar resistencia al artículo prensado. En una forma, el agente plastificante comprende silicato de aluminio con propiedades reológicas sustanciales. En una forma particular, el agente plastificante comprende arcilla mineral de silicato.

20 En una forma, la composición de cenizas volantes incluye de 5 a 30% de agente plastificante por peso seco de la composición. En una forma, la composición de cenizas volantes incluye de 5 a 15% de agente plastificante por peso seco de la composición.

En una forma, la ceniza volante usada en la composición de cenizas volantes es menor o igual a 100 micrómetros (100 micras). Típicamente, la ceniza volante se tamiza inicialmente a través de un tamiz de tamaño apropiado para eliminar partículas e impurezas de tamaños más grandes.

25 En una forma particular, un superplastificante puede formar parte del agente plastificante en la mezcla. El superplastificante se puede añadir a la composición de cenizas volantes, o junto con la adición de agua proporcionada en la mezcla. La ventaja de usar un superplastificante es que ayuda a la dispersión del agua cuando se aplica presión a la mezcla, y reduce de ese modo la cantidad de agua que es necesaria para la mezcla. Los superplastificantes son mezclas dispersantes, y son una clase especial de agentes que reducen el contenido de agua. Son polímeros orgánicos, y operan en virtud de sus propiedades electrostáticas para deflocular las partículas de cenizas volantes para crear fluidez en la mezcla. Un tipo de superplastificante es una sal sódica pura de un polinaftalenosulfonato obtenido por Handy Chemicals y comercialmente disponible con el nombre comercial DISAL.

30 En una forma particular, la composición comprende además uno o más aditivos cerámicos en una cantidad total de 5 a 15% del peso total de la composición. En una forma, el uno o más aditivos cerámicos se selecciona del grupo que comprende feldespato, sílice pura, y talco. La adición de otros aditivos cerámicos se puede usar ventajosamente para alterar las propiedades de un producto cerámico resultante, tal como su resistencia, tenacidad, o características de absorción de agua. También se pueden incluir aditivos colorantes, tales como óxidos, para alterar la coloración en el artículo resultante.

35 En una forma, el uno o más aditivos cerámicos se mezclan íntimamente con la ceniza volante y el agente plastificante.

40 En una forma, la ceniza volante usada en la composición de cenizas volantes sufre un proceso de descarbonización para reducir el contenido de carbono en la ceniza volante. En una forma, la ceniza volante se trata de manera que tenga un valor de LOI (Pérdida en la Ignición) de menos de 2%, y en una forma, de 0,5-1%. La LOI se refiere a la pérdida de masa de un residuo de combustión, siempre que se caliente en una atmósfera de aire o de oxígeno, y como tal es capaz de proporcionar una medida del contenido de carbono en la ceniza volante. En el contexto de la presente memoria descriptiva, los valores de LOI de la ceniza volante se analizan calentando la ceniza volante en presencia de aire hasta 950°C. El carbono sin quemar en la ceniza volante se puede separar mediante cualquier técnica de separación conocida, o una combinación de técnicas tales como separación por gravedad, separación electrostática y separación por espuma.

45 En una forma, la ceniza volante se puede tamizar previamente de manera que el tamaño promedio de partículas de la ceniza volante añadida para formar la composición es menor que 150 micrómetros (150 micras), y en una forma, menor que 100 micrómetros (100 micras). El tamizado previo de la composición de cenizas volantes permite de esta manera eliminar partículas de cenizas volantes más grandes que tienen típicamente un mayor contenido de carbono, permitiendo de ese modo una reducción en la LOI de la ceniza volante.

50 En una forma, la ceniza volante se muele para reducir el tamaño de partículas. En una forma particular, la ceniza volante se muele como parte de la formación de la composición de cenizas volantes, para reducir el tamaño de partículas. En una forma, el tamaño de partículas de los componentes en el precursor de la mezcla de cenizas volantes molido es menor que 50 micrómetros (50 micras), y en una forma, el tamaño de partículas se reduce a menos de o igual a 35 micrómetros (35 micras). En una forma, los componentes molidos se tamizan, típicamente en

el proceso de molienda, para asegurar que esté presente la distribución de tamaños de partículas requerida en la composición de cenizas volantes.

En una forma particular, la composición de cenizas volantes que incluye al menos un componente del agente plastificante y posiblemente otros aditivos se combinan y se muelen. Un beneficio de moler la ceniza volante es que la reducción del tamaño de las partículas permite una mejor combustión del carbono que quede en las partículas de cenizas volantes durante la sinterización del artículo verde. Además, la molienda de todos los componentes de la composición de cenizas volantes ayuda al mezclamiento íntimo de los componentes, llegando a un polvo micronizado homogéneo. Y todavía un beneficio adicional de la molienda es que se reduce la absorción de agua del artículo sinterizado, y se incrementa la resistencia a la flexión al incrementar la densidad de empaquetamiento en la mezcla de ceniza volante.

Se ha encontrado que una composición de cenizas volantes según al menos una forma anterior es capaz de ser usada para obtener productos cerámicos de gran calidad, tal como baldosas y losas de gran calidad para uso en edificios, en una operación comercial que es competitiva desde el punto de vista del coste con las operaciones de baldosas existentes. Además, la composición de cenizas volantes puede formar todos los constituyentes (sobre una base seca) de la mezcla usada para obtener el producto cerámico, o se puede añadir en menos proporciones a una mezcla cerámica. Una característica de la composición de cenizas volantes es que se puede proporcionar en un estado de polvo micronizado homogéneo que permite que se comporte consistentemente bajo la cocción, que es un elemento esencial de la fabricación de productos cerámicos de consistentemente gran calidad. Además, la composición de cenizas volantes no requiere contenidos elevados de agua para que sea eficaz para producir artículos verdes que tengan una resistencia verde suficiente para ser movidos mediante un equipo de manipulación industrial, los cuales son muy importantes en la fabricación eficiente de los artículos.

Una ventaja de este aspecto es que la composición de cenizas volantes se puede suministrar como materia prima a una planta de fabricación. Una vez en el sitio, el agua y posiblemente uno o más componentes adicionales (por ejemplo un componente del agente plastificante u otro aditivo o aditivos) se añaden para formar la mezcla para el prensado y cocido, y opcionalmente el decorado.

Según un segundo aspecto de acuerdo con la invención, la descripción proporciona un método para formar un artículo conformado que tiene una matriz que contiene ceniza volante sinterizada, según la reivindicación 1. El contenido de agua en el artículo verde es menor que 6%. El módulo de rotura del artículo verde es mayor que 1,5 kg/cm<sup>2</sup>. El módulo de rotura, según se cita a lo largo esta memoria descriptiva, del artículo verde es una medida de la resistencia a la flexión del artículo en su estado verde (es decir, antes de sinterizar el artículo), y se calcula usando un ensayo de flexión mediante doblado de tres puntos.

La suficiente resistencia verde (es decir, que tiene un módulo de rotura igual o mayor que 1,5 kg/cm<sup>2</sup>) es importante al obtener los artículos conformados en un entorno industrial, para permitir la manipulación apropiada de los artículos, por ejemplo mediante el equipo de manipulación automatizado según se requiera.

La cantidad de la composición de cenizas volantes que se usa en la mezcla puede variar. Una característica de la composición de cenizas volantes es que puede constituir toda la mezcla (sobre una base seca), y se puede usar para fabricar productos cerámicos de gran calidad. La composición se proporciona en forma de polvo, y se puede suministrar como materia prima a un molde sin requerir un procesamiento sustancial adicional (tal como el secado por pulverización o similar). Se puede añadir agua adicional para elevar el contenido de agua hasta un nivel deseado, y la mezcla resultante se puede prensar y cocer. En otra forma, la composición de cenizas volantes puede constituir una proporción mucho menor de la mezcla. En tal disposición, la mezcla puede comprender arcillas minerales u otros componentes cerámicos conocidos en la técnica para formar el grueso de la mezcla. En consecuencia, en una forma, la mezcla comprende de 70 a 98% en peso de la composición de cenizas volantes por peso seco de la mezcla.

En otra forma, los componentes en la mezcla se pueden mezclar en una mezcladora granuladora antes de ser suministrados al molde, para asegurar la consistencia en la mezcla.

En una forma, la mezcla puede incluir uno o más aditivos cerámicos adicionales (más allá de aquellos que pueden formar ya parte de la composición de las cenizas volantes) para refinar adicionalmente las propiedades del artículo conformado. El uno o más aditivos cerámicos se pueden seleccionar del grupo que comprende feldespato, sílice pura, talco, arcilla mineral de silicato, wollastonita, y otros aditivos cerámicos estándar.

En una forma, la mezcla comprende además otros aditivos. En una forma, la mezcla comprende además un superplastificante. En una forma, el superplastificante se añade con el agua a la mezcla.

En un tercer aspecto, no según la invención, la descripción proporciona un método para formar un artículo conformado que tiene una matriz que contiene ceniza volante sinterizada, comprendiendo el método las etapas de: proporcionar una mezcla que contiene ceniza volante, agua, y un agente plastificante, estando la mezcla en un estado fluible en partículas; prensar la mezcla para permitir que el agente plastificante una temporalmente la mezcla para formar un artículo verde que tiene un módulo de rotura mayor que 1,5 kg/cm<sup>2</sup>; y cocer el artículo verde para sinterizar la ceniza volante.

A la mezcla de ceniza volante se aplica una presión mayor o igual a 200 kg/cm<sup>2</sup>.

La mezcla según los aspectos segundo o tercero no tienen sustancialmente resistencia verde antes del prensado. La mezcla está en un estado en polvo generalmente en partículas o micronizado, que tiene un tamaño promedio de partículas menor que 50 micrómetros (50 micras) y un contenido de agua menor que 12% en peso. El agente plastificante y el agua solos pueden no estar en cantidades suficientes para proporcionar la plasticidad requerida a presión atmosférica, pero la mezcla en su forma casi seca se puede alimentar a un dispositivo de prensado para aplicar la presión requerida para conformar el artículo. El aporte adicional (presión) es necesario para producir la plasticidad resultante para al menos unir juntas temporalmente las partículas de cenizas volantes en la mezcla hasta tal punto que el artículo prensado tiene un módulo de rotura de al menos 1,5 kg/cm<sup>2</sup> y se puede manipular automáticamente mediante máquinas y se puede sinterizar en un equipo adecuado tal como un horno de rodillos. Tal disposición es ventajosa ya que esta acción combinada de crear suficiente resistencia verde no requiere niveles relativamente elevados de agua y/o de agente plastificante para llevar a cabo el proceso de solidificación y lograr el incremento en la resistencia verde en condiciones casi secas. De esta manera, el contenido de agua y/o de agente plastificante se puede mantener bajo. El problema con el uso de la ceniza volante con un contenido elevado de agua y agentes plastificantes, y u otros aglutinantes temporales, es que el proceso de curado/secado es un proceso que consume mucha energía, que requiere alrededor de 10 a 16 horas, y tiene tendencia a niveles elevados de agrietamiento del artículo conformado curado.

En un cuarto aspecto no según la invención, la presente descripción proporciona un método para formar un artículo conformado que tiene una matriz que contiene ceniza volante sinterizada, comprendiendo el método las etapas de: formar una mezcla que contiene ceniza volante, agua, y un agente plastificante; formar un artículo verde en una forma deseada a partir de la mezcla, en el que, durante la formación del artículo verde, se aplica a la mezcla una presión mayor que 200 kg/cm<sup>2</sup>, teniendo el artículo verde un contenido de agua menor que 10% en peso del peso total del artículo verde; y cocer el artículo verde para sinterizar la ceniza volante.

En una forma particular de los aspectos tercero o cuarto descritos anteriormente, el contenido de agua es igual o menor que 6%. En una forma particular, el contenido de agua es de 4 a 6%.

En una forma particular del aspecto segundo, tercero o cuarto, el artículo conformado es relativamente delgado en comparación con su superficie específica. Tales artículos encuentran uso en edificios o construcción civil como baldosas o losas de pared o de suelo internas y externas. En una forma, el grosor del artículo conformado es menor que 40 mm, y en una forma particular, es menor o igual a 20 mm, y puede llegar tan bajo como 3 mm de grosor.

En uso, la combinación del prensado, del bajo contenido de agua y del agente plastificante proporciona la resistencia en el artículo verde resultante. Se ha encontrado que tal combinación puede proporcionar una resistencia verde sorprendentemente elevada que puede facilitar la fabricación a escala comercial de los artículos ya que permite la manipulación automática a escala industrial en un entorno de factoría. En una forma particular, cuando el artículo conformado tiene un grosor menor que 40 mm, el módulo de rotura del artículo verde es mayor que 1,5 kg/cm<sup>2</sup>. Los artículos verdes que tienen esta resistencia se pueden manipular, secar y decorar en una instalación de producción comercial.

En todavía un quinto aspecto no según la invención, la descripción proporciona un método para formar un artículo verde conformado que contiene ceniza volante, teniendo el artículo un grosor menor que 40 mm, comprendiendo el método la etapa de: formar el artículo verde a partir de una mezcla que contiene ceniza volante, agua y un agente plastificante; prensar la mezcla de ceniza volante a una presión mayor que 200 kg/cm<sup>2</sup>, con lo que el artículo verde tiene un contenido de agua menor que 12% en peso del peso total del artículo verde, y el módulo de rotura del artículo verde es mayor que 1,5 kg/cm<sup>2</sup>.

En todavía un sexto aspecto no según la invención, la descripción proporciona un método para formar un artículo verde conformado que contiene ceniza volante, teniendo el artículo un grosor menor que 40 mm, comprendiendo el método la etapa de: formar un artículo verde en una forma deseada a partir de una mezcla que contiene ceniza volante, agua y agente plastificante, estando presentes el agua y el agente plastificante en una cantidad solamente suficiente para desarrollar la plasticidad requerida y actuar como un aglutinante temporal bajo presión; proporcionar resistencia en el artículo verde prensando la mezcla a una presión mayor que 200 kg/cm<sup>2</sup>, con lo que el módulo de rotura resultante del artículo verde es mayor que 1,5 kg/cm<sup>2</sup>.

En una forma particular del sexto aspecto, el artículo verde tiene un contenido de agua menor que 12% en peso del peso total del artículo verde, y en una forma particular, el contenido de agua es menor que 6% en peso. En una forma particular, el contenido de agua es de 4 a 6% en peso.

En cualquiera de los aspectos segundo, tercero, cuarto, quinto o sexto, la mezcla se prensa a una presión mayor que 200 kg/cm<sup>2</sup>. En una forma particular, la mezcla se prensa prensando uniaxialmente a una presión de 300 kg/cm<sup>2</sup> a 400 kg/cm<sup>2</sup>. En una forma, la presión es mayor que 400 kg/cm<sup>2</sup>. Aunque el método se puede operar a estas mayores presiones, típicamente es más caro aplicar las mayores presiones con un beneficio limitado, y en consecuencia se consideran preferidas las presiones menores que 450 kg/cm<sup>2</sup>. Una ventaja particular de uno cualquiera del aspecto segundo, tercero, cuarto, quinto o sexto es que el artículo verde se proporciona con un

contenido de humedad suficientemente bajo y una resistencia verde adecuada para permitir la cocción directa del artículo sin requerir el curado separado del artículo verde. Además, si se considera deseable hacerlo, el artículo se puede calentar hasta 250°C a fin de preparar el artículo verde para la decoración, tardando este tratamiento térmico típicamente no más de 10 a 15 minutos, lo que es un tiempo todavía suficiente para permitir cierto secado del artículo verde. Incluso permitiendo un calentamiento moderado de los artículos verdes para decoración, la energía consumida y el equipo requerido son sustancialmente menores que los requeridos en técnicas de procesamiento de cenizas volantes previos, o procedimientos de fabricación de materiales cerámicos estándar que requieren procesos de curado/secado prolongados (del orden de 12-16 horas). Esto es un beneficio significativo en una instalación comercial, ya que puede reducir significativamente los requisitos de energía e infraestructuras que se necesitarían de otro modo si fuese necesario el curado/secado del artículo verde.

Según un séptimo aspecto no según la invención, la descripción proporciona un método para formar un artículo conformado que tiene una matriz que contiene ceniza volante sinterizada, comprendiendo el método las etapas de formar un artículo verde en una forma deseada a partir de una mezcla que contiene ceniza volante y que tiene un contenido de agua menor que 12% en peso del peso total de la mezcla; y cocer el artículo verde que contiene sustancialmente el mismo contenido de agua presente como en la formación de ese artículo verde, para sinterizar la ceniza volante en la matriz del artículo.

En una forma particular, el contenido de agua es menor que 8%, y en una forma particular, es menor que 6%. En una forma particular, el contenido de agua es de 4 a 6%.

En una forma de este séptimo aspecto, el artículo verde se cuece sin ningún curado sustancial del artículo verde después de que se forma.

Al conformar el artículo, la mezcla que contiene la ceniza volante se puede alimentar en, para formarla en, moldes individuales. La mezcla se prensa entonces para unir la mezcla y formar artículos conformados individuales en un estado verde, que entonces se decoran y se cuecen subsiguientemente. En una forma alternativa, la mezcla, que se une mediante el agente plastificante, se puede conformar tras prensarla para formar los artículos verdes en su forma final. Por ejemplo, la mezcla se puede formar en un estado intermedio como una losa, que entonces se corta en unidades más pequeñas para formar los artículos verdes para la cocción. La mezcla incorpora componentes (por ejemplo, ceniza volante, agente plastificante, arcilla mineral y/u opcionalmente aditivos cerámicos) como se describe en relación con la composición de cenizas volantes según la reivindicación 1, pero esos componentes se proporcionan separadamente a la mezcla. Por ejemplo, el agente plastificante proporcionado como parte de la mezcla se puede obtener a partir de un único componente, o se puede obtener a partir de múltiples componentes. Estos componentes se pueden premezclar o se pueden añadir separadamente a la mezcla al mismo tiempo o en diferentes tiempos o etapas del procedimiento. Sin embargo, para obtener un polvo más homogéneo, se considera preferido combinar los agentes plastificantes y molerlos juntos. En consecuencia, en el contexto de la memoria descriptiva, la expresión "un agente plastificante" incluye dentro de su alcance estas alternativas diferentes, y no está limitada a un solo componente.

Además, según uno cualquiera de los aspectos segundo, tercero, cuarto, quinto, sexto o séptimo de la invención, la cantidad de la ceniza volante en la mezcla puede variar. Si se usa la composición de cenizas volantes según el primer aspecto de la invención, entonces esa composición de cenizas volantes puede constituir toda la mezcla (sobre una base seca). La composición se proporciona en forma de polvo, y se puede suministrar directamente en esa forma a un molde. Se puede añadir agua adicional para llevar el contenido de agua hasta un nivel deseado, y la mezcla resultante se prensa y se cuece. En esta forma, la mezcla comprende más de 70% en peso de ceniza volante, y tanto como 95% en peso de ceniza volante por peso seco de la mezcla. En otra forma, la mezcla comprende de 80 a 98% en peso de la composición de cenizas volantes por peso seco de la mezcla.

En otra forma según uno cualquiera de los aspectos segundo, tercero, cuarto, quinto, sexto o séptimo, la mezcla incorpora componentes (por ejemplo ceniza volante, agente plastificante, arcilla mineral y/u opcionalmente aditivos cerámicos) como se describe con relación a la composición de cenizas volantes según la reivindicación 1, pero esos componentes se proporcionan separadamente a la mezcla. En esta última forma, los componentes se pueden proporcionar en cantidades que serían equivalentes a las composiciones de la mezcla descritas anteriormente cuando se utilizó la composición de cenizas volantes. El mezclado de los diversos componentes se puede llevar a cabo en una mezcladora granuladora de alta velocidad.

En una forma, el artículo conformado se forma como un material cerámico de gran calidad, y se puede usar como una baldosa de pared y de suelo interna o externa.

En una forma particular, el método de uno cualquiera de los aspectos segundo, tercero, cuarto, quinto, sexto o séptimo comprende la etapa adicional de decorar el artículo usando materiales y equipo decoradores de material cerámico antes de la cocción. En una forma, esta etapa de decoración implica calentar el artículo verde para permitir la aplicación de un engobe u otro revestimiento decorativo al artículo verde. El calentamiento del artículo verde se realiza típicamente en el intervalo de 150 a 250°C, y puede provocar una reducción adicional en el contenido de agua del artículo verde, y/o un incremento en la resistencia verde, lo que puede facilitar adicionalmente la manipulación y la cocción del artículo. La superficie del artículo también se puede conformar con impresiones o

patrones, según se desee.

5 En una forma particular según uno cualquiera de los aspectos segundo, tercero, cuarto, quinto, sexto o séptimo, el artículo verde se somete a un procedimiento de cocción por etapas para sinterizar la ceniza volante. En una primera fase, el artículo verde se somete a cocción a una temperatura menor que 400°C, para permitir que la humedad escape del artículo verde.

10 El procedimiento de cocción puede incluir una segunda fase en la que la temperatura se incrementa para permitir que el carbono liberado en las partículas de cenizas volantes se prenda y se queme. En una forma, cuando la ceniza volante se muele hasta un tamaño de partículas menor que 50 micrómetros (50 micras), el carbono es capaz de autoencenderse, proporcionando cierta energía libre durante el proceso de sinterizado. Típicamente, el intervalo de temperatura está en el orden de 500-950°, y más preferiblemente en el intervalo de 650-850°. Si la ceniza volante tiene un bajo contenido de carbono (es decir, una LOI menor que 2%), esta fase de cocción se puede trunca o incluso omitir.

15 Para producir un producto cerámico de gran calidad, es preferible que todo el carbono se queme antes de incrementar la temperatura de cocción más allá de 850°C-950°C. Si el carbono no se quema, el carbono que queda se quemará a una velocidad mucho mayor a estas mayores temperaturas, demandando oxígeno que no está disponible en el artículo conformado, conduciendo a oxidación y agrietamiento.

En una fase posterior del proceso de cocción, tiene lugar un proceso de sinterización del artículo. Típicamente, la temperatura de cocción está en el intervalo de 1000°C a 1200°C, y en una forma, de 1100 a 1220°C. En esta fase, el artículo verde se sinteriza y se contrae típicamente alrededor de 6 a 10 por ciento.

20 En una fase posterior del proceso de cocción, tiene lugar un proceso de sinterización adicional del artículo. Típicamente, la temperatura de cocción está en el intervalo de 1150°C a 1250°C, y en una forma, de 1170 a 1235°C. En esta fase, algo del silicato de aluminio y otros aditivos cerámicos en la matriz alcanzan el punto de fusión y sustancialmente cierran o reducen los espacios vacíos entre las partículas de cenizas volantes ya contraídas, conduciendo a un ligero incremento en el tamaño del artículo ya contraído.

25 En la fase final, tiene lugar un proceso de enfriamiento del artículo. Típicamente, el proceso de enfriamiento puede ser a una velocidad agresivamente elevada de hasta 200°C por minuto. Esto es un proceso significativamente más rápido y de menor consumo de energía en comparación con el proceso de fabricación de materiales cerámicos estándar. El enfriamiento agresivo es posible debido a que la ceniza volante sinterizada ya está en una forma cristalizada, de manera que solamente se forman en el artículo al enfriarlo rápidamente cristales adicionales limitados, si los hay. Puesto que la formación rápida de cristales es la razón principal para el agrietamiento, la probabilidad de agrietamiento en el artículo sinterizado se reduce enormemente.

## EJEMPLOS

### Ejemplo 1

35 Se realizaron ensayos para analizar las transformaciones microestructurales y de fases de baldosas de muestra comprimidas que contienen ceniza volante.

#### PREPARACIÓN DE LA MUESTRA:

La ceniza volante se mezcló con silicato de aluminio y feldespato de sosa, en las siguientes proporciones (en peso seco):

Ceniza volante	80% en peso
Silicato de aluminio	10% en peso
Feldespato de sosa	10% en peso

40 El análisis químico de las muestras se llevó a cabo usando técnicas de fluorescencia de rayos X (XRF), y la especie química se representa en términos de su óxido.

#### Ceniza volante

Compuesto	Materia prima (% en peso)	Fracción de tamaño <150 micrómetros (% en peso)	Fracción de tamaño >150 micrómetros (% en peso)
SiO <sub>2</sub>	66,3	66,0	62,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,66	23,78	27,1

ES 2 638 051 T3

Compuesto	Materia prima (% en peso)	Fracción de tamaño <150 micrómetros (% en peso)	Fracción de tamaño >150 micrómetros (% en peso)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,98	5,02	5,03
K <sub>2</sub> O	1,09	1,06	1,3
CaO	1,09	1,08	1,05
TiO <sub>2</sub>	0,99	0,99	1,04
MgO	0,64	0,64	0,75
Na <sub>2</sub> O	0,06	0,04	0,11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,21	0,21	0,14
LOI	0,5%	0,45%	1,77

Feldespatos de sosa

Compuesto	% en peso
SiO <sub>2</sub>	67,44
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,96
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,23
K <sub>2</sub> O	0,33
CaO	0,31
MgO	0,30
Na <sub>2</sub> O	10,84
LOI	0,62

Silicato de aluminio

Compuesto	% en peso
SiO <sub>2</sub>	56,04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,51
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,06
K <sub>2</sub> O	3,13
MgO	0,97
TiO <sub>2</sub>	1,47
Na <sub>2</sub> O	0,50
LOI	9,73

5

La mezcla mezclada se tamizó entonces para eliminar partículas más grandes (>150 micrómetros (>150 micras)). Esto se realizó puesto que se supuso que los carbones orgánicos estaban presentes en mayores proporciones en estos intervalos de tamaños.

10

Tras tamizar, la mezcla mezclada se molió en un molino de anillas. La composición resultante tuvo el aspecto de un polvo micronizado. Se añadió agua a la composición molida, para mejorar la moldeabilidad. La mezcla se tamizó en

un tamiz de 44 micrómetros (malla 325), para evitar la aglomeración. Las muestras se mezclaron entonces nuevamente a conciencia.

5 Se usaron 3 g de la muestra para preparar un sustrato para estudios de sinterización mediante compactación en una matriz bajo una carga de 1,5 toneladas aplicada en una prensa hidráulica, que da una presión aplicada de 400 kg/cm<sup>2</sup>.

Las estructuras compactadas se sometieron entonces al siguiente ciclo de sinterización en un horno de tubo horizontal:

- a. 400°C - 3 min.
- b. 850°C - 3 min.
- 10 c. 1100°C - 3 min.
- d. 1250°C - 5 min.
- e. 1250°C - 10 min.

SINTERIZACIÓN DE BALDOSAS CERÁMICAS:

15 Las dimensiones de las muestras se anotaron después de cada etapa del ciclo de sinterización, y se calcularon las contracciones diametrales y volumétricas en base a las dimensiones originales del sustrato. Se observó que la contracción diametral de las muestras era 10% tras la sinterización a 1250°C, mientras que se observó una contracción menor que 2% a temperaturas de 1100°C e inferiores. El incremento en el tiempo de sinterización de 5 min. a 10 min. a 1250°C condujo a una contracción adicional de 0,5% del material. Junto con la disminución en el diámetro, hubo una disminución en el grosor de la muestra cuando se sinterizó a 1250°C, dando como resultado una  
20 contracción volumétrica global de 25%.

Diámetro inicial: 20,30 mm, grosor = 6,2 mm

S/Nº	Temp	Tiempo	Diámetro	Grosor	Contracción diametral (%)	Contracción volumétrica (%)
1	400°C	3 min	20,27 mm	6,20 mm	0,148	0,29
2	850°C	3 min	20,22 mm	6,18 mm	0,396	1,10
3	1100°C	3 min	20,10 mm	6,16 mm	0,995	2,59
4	1250°C	5 min	18,42 mm	5,78 mm	10,21	23,24
5	1250°C	10 min	18,35 mm	5,72 mm	10,63	24,61

CAMBIOS MICROESTRUCTURALES EN LAS BALDOSAS DURANTE EL CICLO DE SINTERIZACIÓN:

25 Tras las diferentes etapas del ciclo de sinterización, los sustratos se montaron en resina, y después se seccionaron, y entonces se volvieron a montar en resina. Después, se llevó a cabo un pulido a lo largo de varias etapas para obtener finalmente un acabado de la superficie de 1 micrómetro (1 micra). Entonces, las muestras montadas se revistieron con carbono para observarlas usando un microscopio electrónico de barrido. Las distribuciones elementales en los diferentes puntos en la microestructura se analizaron semicuantitativamente usando EDS (espectroscopía de energía dispersiva). En las Figs. 1 a 5 se muestran las imágenes de SEM. El análisis reveló lo  
30 siguiente:

- Las imágenes de SEM revelaron que las muestras calentadas a 400°C, 850°C y 1100°C parecieron similares en términos de características microestructurales globales.
- Sin embargo, la muestra calentada a 850°C pareció tener una mayor porosidad que la muestra a 400°C. Esto podría ser debido a la pérdida de carbonos orgánicos de los materiales a 700-800°C.
- 35 • Además, a estas temperaturas, se cree que se produce en la arcilla una inversión del cuarzo, lo que da como resultado una expansión ligera de las fases que contienen cuarzo, conduciendo a una mayor porosidad.
- La muestra calentada a 1100°C mostró la presencia de pequeñas cantidades de fases vítreas en la microestructura, sugiriendo el inicio de la fusión de fases en el producto refractario.
- 40 • Las muestras calentadas a 1250°C durante diferentes tiempos mostraron la presencia de fases vítreas

en la microestructura.

- La formación de estas fases es debido a la fusión del feldespato de soda, y cierta porción minoritaria de la arcilla. La formación de estas fases ayudó a disminuir la porosidad global de la matriz cerámica debido a que las fases vítreas llenan los poros.
- 5
- Se observa un mayor grado de formación de fase vítrea en la muestra calentada a 1250°C durante un tiempo más prolongado (10 min.), según se indica por el menor grado de porosidad en la matriz cerámica. Esto indica claramente que la sinterización de la fase líquida es responsable de la mejora en la contracción, y la resistencia de las baldosas que contienen cenizas volantes.
- 10
- Se observan fases de óxido de hierro como partículas blancas en la matriz refractaria, y se observa que no se funden a estas temperaturas.

### EJEMPLOS ADICIONALES

Se llevaron a cabo ejemplos adicionales usando diversos tipos de ceniza volante como se especifica más abajo y otros constituyentes como se detalla en las Tablas 1 y 2.

15 La ceniza volante se tamizó previamente hasta 150 micrómetros (malla 100) para eliminar las partículas más grandes. La ceniza volante tamizada previamente se mezcló entonces con los otros constituyentes, y la mezcla mezclada se molió. La composición resultante tuvo el aspecto de un polvo micronizado. En algunos ensayos, la mezcla se tamizó en un tamiz de 44 micrómetros (malla 325) para evitar la aglomeración. Se añadió agua a la composición molida, para mejorar la moldeabilidad, y se mezcló a conciencia. La mezcla se colocó entonces en moldes para el prensado y cocción.

20 Las muestras de ensayo se formaron a partir de 25 gramos de la mezcla, y se prensaron en discos de ensayo que tienen un diámetro de 50,5 mm, que se cocieron subsiguientemente.

La composición de la ceniza volante usada en los ensayos detallados en las Tablas 1 y 2 fue como sigue

Tipo de ceniza volante	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	LOI
YuHuan	34,32%	52,59%	4,80%	3,49%	0,87%	0,89%
Hebi	19,43%	56,37%	4,99%	4,39%	0,72%	3,59%
WangTang	37,81%	49,50%	4,96%	3,72%	0,96%	1,51%
YuanPing	33,94%	49,68%	4,72%	6,71%	1,48%	1,09%
WangTang	37,81%	49,50%	4,96%	3,72%	0,96%	1,51%

25 En los ensayos realizados en la Tabla 1, se midieron las propiedades de contracción y de absorción de agua. La composición de la mezcla y la carga de prensado, el contenido de agua, y las temperaturas de cocción se variaron como se detalla en la Tabla 1.

En cada uno de los ensayos identificados en la Tabla 1, el artículo verde formado a partir del prensado y antes de la cocción tuvo una resistencia verde adecuada para ser manipulado; el artículo verde se coció sin curarlo.

30 En los ensayos realizados en la Tabla 2, se midió la resistencia del artículo verde, y las propiedades de contracción y de absorción de agua del artículo sinterizado. La composición y preparación de la mezcla, y la carga de prensado, se variaron como se detalla en la Tabla 1. El perfil de cocción fue consistente a lo largo de los ensayos, que implicó un aumento escalonado de la temperatura a lo largo del tiempo de cocción, con una permanencia de tres minutos a la temperatura pico. Nuevamente, los artículos verdes se cocieron sin que requiriesen el curado.

Tabla 1

Número del ensayo	Ceniza volante	Arcilla blanca	Talco	Feldespatos	Otro	Agua añadida	Fuerza de prensado	Temp. máxima de cocción	Empapamiento a mitad del ciclo a 400 C en minutos	Empapamiento a mitad del ciclo a 720 C en minutos	Empapamiento a máxima en minutos	Ciclo en minutos	Tipo de ceniza volante	Contracción %	Absorción de agua
1	85%	4%	9%	0%	1%	5%	80MPA	1170	10	10	30	80	YuHuan	2,00%	0,00%
2	90%	4%	4%	0%	1%	5%	80MPA	1170	10	10	30	80	YuHuan	4,00%	2,00%
3	95%	3%	2%	0%	0%	4%	80MPA	1190	5	0	3	47	Hebi	6,00%	2,00%
4	50%	0%	0%	0%	50%	5%	80MPA	1180	5	10	2	48	Hebi	10,00%	0,20%
5	60%	40%	0%	0%	0%	11%	36MPA	1250	0	0	5	53	WangTang	10,00%	0,50%
6	80%	20%	0%	0%	0%	8%	35MPA	1250	0	0	5	53	YuanPing	10,00%	1,00%
7	90%	10%	0%	0%	0%	8%	35MPA	1245	0	0	5	53	YuanPing	10,00%	2,00%
8	60%	20%	0%	20%	0%	11%	25MPA	1250	0	0	5	53	WangTang	12,00%	0,20%
9	60%	10%	0%	30%	0%	11%	35MPA	1250	0	0	5	53	WangTang	14,00%	0,30%

Notas: Se estimó que el contenido de agua total en el prensado es del orden de 1% mayor que el valor de agua añadida (para tener en cuenta el contenido de agua retenido en el agente plastificante)

Ensayos 1 y 2 – “Otro” – superplastificante –

Ensayo 4 – “Otro” – se mezclaron y molieron 60% de ceniza volante, 20% de arcilla blanca, 20% de feldespatos, y se tamizaron hasta 37 micrómetros (malla 400)

Tabla 2:

Muestra nº	Ceniza volante	Tipo de ceniza volante	Arcilla blanca	Bentonita	Tamiz	Presión	Temperatura ajustada	Permanencia a la temp máx	Tiempo de calentamiento total	Contenido de agua	Contracción	Estimación de absorción de agua	Pérdida de peso en la cocción	Resistencia verde
10	70	Heibi	30	0	44 micrómetros (malla 325)	20 Mpa	1210	3 min	3 h	8%	12,7%	0,22%	12%	pasó <sup>2</sup>
11	70	Heibi	10	20	44 micrómetros (malla 325)	20 Mpa	1210	3 min	3 h	8%	9,1%	0,20%	16%	pasó <sup>2</sup>
12	75	Heibi	25	0	44 micrómetros (malla 325)	20 Mpa	1210	3 min	3 h	8%	12,7%	0,28%	16%	pasó <sup>2</sup>
13	75	Heibi	10	15	44 micrómetros (malla 325)	20 Mpa	1210	3 min	3 h	8%	10,1%	0,30%	12%	pasó <sup>2</sup>
14	85	Heibi	15	0	44 micrómetros (malla 325)	20 Mpa	1210	3 min	3 h	8%	12,1%	0,55%	16%	pasó <sup>2</sup>
15	85	Heibi	10	5	44 micrómetros (malla 325)	20 Mpa	1210	3 min	3 h	8%	13,3%	0,60%	12%	pasó <sup>2</sup>
16	70	Heibi	30	0	44 micrómetros (malla 325)	40 Mpa	1210	3 min	3 h	8%	10,1%	0,15%	16%	pasó <sup>2</sup>
17	70	Heibi	10	20	44 micrómetros (malla 325)	40 Mpa	1210	3 min	3 h	8%	7,1%	0,18%	16%	pasó <sup>2</sup>
18	75	Heibi	25	0	44 micrómetros (malla 325)	40 Mpa	1210	3 min	3 h	8%	10,1%	0,25%	16%	pasó <sup>2</sup>
19	75	Heibi	10	15	44 micrómetros (malla 325)	40 Mpa	1210	3 min	3 h	8%	7,9%	0,20%	16%	pasó <sup>2</sup>

Muestra nº	Ceniza volante	Tipo de ceniza volante	Arcilla blanca	Bentonita	Tamiz	Presión	Temperatura ajustada	Permanencia a la temp máx	Tiempo de calentamiento total	Contenido de agua	Contracción	Estimación de absorción de agua	Pérdida de peso en la cocción	Resistencia verde
20	85	Heibi	15	0	44 micrómetros (malla 325)	40 Mpa	1210	3 min	3 h	8%	11,3%	0,50%	16%	pasó <sup>2</sup>
21	85	Heibi	10	5	44 micrómetros (malla 325)	40 Mpa	1210	3 min	3 h	8%	10,7%	0,50%	16%	pasó <sup>2</sup>
22	70	Heibi	30	0	sin malla <sup>1</sup>	20 Mpa	1230	3 min	3 h	8%	8,7%	1%	16%	pasó <sup>2</sup>
23	70	Heibi	10	20	sin malla <sup>1</sup>	20 Mpa	1230	3 min	3 h	8%	7,1%	1,20%	16%	pasó <sup>2</sup>
24	75	Heibi	25	0	sin malla <sup>1</sup>	20 Mpa	1230	3 min	3 h	8%	8,5%	1,80%	8%	pasó <sup>2</sup>
25	75	Heibi	10	15	sin malla <sup>1</sup>	20 Mpa	1230	3 min	3 h	8%	8,9%	1%	12%	pasó <sup>2</sup>
26	85	Heibi	15	0	sin malla <sup>1</sup>	20 Mpa	1230	3 min	3 h	8%	9,1%	2,20%	8%	pasó <sup>2</sup>
27	85	Heibi	10	5	sin malla <sup>1</sup>	20 Mpa	1230	3 min	3 h	8%	8,9%	4%	12%	pasó <sup>2</sup>
28	70	Heibi	30	0	sin malla <sup>1</sup>	40 Mpa	1230	3 min	3 h	8%	7,1%	2,50%	8%	pasó <sup>2</sup>
29	70	Heibi	10	20	sin malla <sup>1</sup>	40 Mpa	1230	3 min	3 h	8%	4,6%	0,90%	16%	pasó <sup>2</sup>
30	75	Heibi	25	0	sin malla <sup>1</sup>	40 Mpa	1230	3 min	3 h	8%	7,5%	1,30%	8%	pasó <sup>2</sup>
31	75	Heibi	10	15	sin malla <sup>1</sup>	40 Mpa	1230	3 min	3 h	8%	5,7%	0,80%	16%	pasó <sup>2</sup>
32	85	Heibi	15	0	sin malla <sup>1</sup>	40 Mpa	1230	3 min	3 h	8%	8,2%	3%	12%	pasó <sup>2</sup>
33	85	Heibi	10	5	sin malla <sup>1</sup>	40 Mpa	1230	3 min	3 h	8%	7,9%	4%	12%	pasó <sup>2</sup>

Notas: 1) "Sin malla" significa que no se aplicó al polvo ninguna malla particular.

2) Las partículas "sin malla" están en el intervalo de 2630-58 micrómetros (malla 8-250) de tamaño

3) Pasar la resistencia verde significa alrededor de 1,8 kg/cm<sup>2</sup>

El artículo conformado producido muestra una resistencia elevada y una baja porosidad. Además, los artículos, y en particular las baldosas, obtenidos mediante este procedimiento se pueden fabricar en cantidades comerciales, con al menos 35% de menos aporte energético, y son competitivos desde el punto de vista del coste con los productos de baldosas existentes. Las baldosas son capaces de ser formadas, teniendo una resistencia verde adecuada para permitir la manipulación mediante un equipo automatizado, se pueden cocer sin requerir un curado significativo, y se pueden enfriar de forma agresiva. Además, controlando la combinación de contenido de agua, la cantidad y tipo de agentes plastificantes, el tamaño de partículas del proceso de molienda, la presión aplicada, y la curva de cocción/enfriamiento, las propiedades técnicas del artículo sinterizado se pueden ajustar para dar servicio a la demanda técnica particular de la aplicación del producto final.

5  
10 Con respecto al uso de sustancialmente cualesquiera términos plurales y/o singulares en esta memoria, aquellos de pericia en la técnica pueden traducir desde el plural al singular y/o desde el singular al plural según sea apropiado al contexto y/o a la aplicación. Las diversas permutaciones de singular/plural se pueden exponer expresamente aquí en aras de la claridad.

15 Aquellos dentro de la técnica entenderán que, en general, los términos usados aquí, y especialmente en las reivindicaciones anejas, pretenden ser generalmente términos “abiertos” (por ejemplo, la expresión “que incluye” debería interpretarse como “que incluye, pero sin limitarse a”, la expresión “que tiene” debería interpretarse como “que tiene al menos”, la expresión “incluye” debería interpretarse como “incluye, pero no se limita a”, etc.). Además, excepto donde el contexto lo requiera de otro modo debido a lenguaje expreso o a la implicación necesaria, la palabra “comprender”, o variaciones tales como “comprende” o “que comprende”, se usa en un sentido inclusivo, es decir, para especificar la presencia de las características señaladas, pero no excluye la presencia o la adición de otras características en diversas realizaciones de la invención. Se entenderá además por aquellos en la técnica que si se pretende un número específico de una cita de reivindicación introducida, tal pretensión se citará explícitamente en la reivindicación, y en ausencia de tal cita, tal pretensión no está presente. Por ejemplo, como ayuda para la comprensión, las siguientes reivindicaciones anejas pueden contener el uso de las frases introductorias “al menos un” y “uno o más” para introducir citas de reivindicaciones. Sin embargo, el uso de tales frases no se debe interpretar que implica que la introducción de una cita de reivindicación por los artículos indefinidos “un” o “una” limita cualquier reivindicación particular que contiene tal cita de reivindicación introducida a realizaciones que contienen solamente una de tales citas, incluso cuando la misma reivindicación incluye las frases introductorias “uno o más” o “al menos uno” y artículos indefinidos tales como “un” o “una” (por ejemplo, “un” y/o “una” se deben interpretar que significan “al menos uno” o “uno o más”); lo mismo es cierto para el uso de artículos definidos usados para introducir citas de reivindicaciones. Además, incluso si un número específico de una cita de reivindicación introducida se cita explícitamente, los expertos en la técnica reconocerán que tal cita debería interpretarse como que significa al menos el número citado (por ejemplo, la sola citación de “dos citas”, sin otros modificadores, significa al menos dos citas, o dos o más citas). Además, en esos casos en los que se usa una convención análoga a “al menos uno de A, B, y C, etc.”, en general tal construcción está destinada en el sentido de que alguien que tiene pericia en la técnica comprendería la convención (por ejemplo, “un sistema que tiene al menos uno de A, B, y C” incluiría, pero no se limita a, sistemas que tienen A solo, B solo, C solo, A y B juntos, A y C juntos, B y C juntos, y/o A, B, y C juntos, etc.). En esos casos en los que se usa una convención análoga a “al menos uno de A, B, o C, etc.”, en general tal construcción pretende en el sentido de alguien que tenga pericia en la técnica que se entienda la convención (por ejemplo, “un sistema que tiene al menos uno de A, B, o C” incluiría, pero no se limita a, sistemas que tienen A solo, B solo, C solo, A y B juntos, A y C juntos, B y C juntos, y/o A, B, y C juntos, etc.). Se entenderá además por aquellos en la técnica que virtualmente cualquier palabra disyuntiva y/o frase que presente dos o más términos alternativos, ya sea en la descripción, reivindicaciones, o dibujos, se debería entender que contempla las posibilidades de incluir uno de los términos, cualquiera de los términos, o ambos términos. Por ejemplo, la frase “A o B” se entenderá que incluye las posibilidades de “A” o “B” o “A y B”.

50 Como entenderá un experto en la técnica, para cualquiera y todos los fines, tal como los términos de proporcionar una descripción escrita, todos los intervalos descritos aquí también engloban cualquiera y todos los posibles subintervalos y combinaciones de subintervalos de los mismos. Como también entenderá un experto en la técnica, todo lenguaje tal como “hasta”, “al menos”, y similar, incluye el número citado, y se refiere a intervalos que se pueden romper subsiguientemente en subintervalos como se explica anteriormente. Finalmente, como entenderá alguien experto en la técnica, un intervalo incluye cualquier miembro individual. De este modo, por ejemplo, un grupo que tiene 1-3 células se refiere a grupos que tienen 1, 2, o 3 células. De forma similar, un grupo que tiene 1-5 células se refiere a grupos que tienen 1, 2, 3, 4, o 5 células, etc.

55 La presente descripción no se limita en términos de las realizaciones particulares descritas en esta solicitud, que están destinadas a ser ilustrativas de diversos aspectos. Se pueden realizar muchas modificaciones y variaciones sin separarse del espíritu y alcance, como será manifiesto para los expertos en la técnica. Los métodos y aparatos funcionalmente equivalentes dentro del alcance de la descripción, además de los enumerados aquí, serán manifiestos para los expertos en la técnica a partir de las descripciones anteriores. Tales modificaciones y variaciones pretenden caer dentro del alcance de las reivindicaciones anejas. La presente descripción estará limitada solamente por los términos de las reivindicaciones anejas, junto con el alcance completo de equivalentes a los que tales reivindicaciones dan derecho. Se ha de entender que esta descripción no está limitada a métodos particulares, los cuales pueden variar, por supuesto. También se ha de entender que la terminología usada aquí es con el fin de describir realizaciones particulares solamente, y no pretende ser limitante.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para formar un artículo conformado que tiene una matriz que contiene ceniza volante sinterizada, comprendiendo el método las etapas de:
  - 5 proporcionar en un molde una mezcla que contiene una composición de cenizas volantes que comprende ceniza volante y un agente plastificante, estando la composición en forma de polvo, que tiene un tamaño promedio de partículas menor que 50  $\mu\text{m}$  (50 micrómetros), y
 

en el que la composición de cenizas volantes incluye más de 70% de ceniza volante por peso seco de la composición, y en la que el agente plastificante es capaz de unir juntas las partículas de cenizas volantes en la composición de cenizas volantes al prensar la composición de cenizas volantes;
  - 10 prensar la mezcla de cenizas volantes en partículas mediante prensado uniaxial a una presión mayor que 200  $\text{kg}/\text{cm}^2$ , opcionalmente prensando la mezcla a una presión de 300  $\text{kg}/\text{cm}^2$  a 450  $\text{kg}/\text{cm}^2$ , en el molde para unir temporalmente la mezcla para formar un artículo verde conformado por el molde, en el que el contenido de agua en el artículo verde es menor que 6% en peso del peso total del artículo verde, y en el que el módulo de rotura del artículo verde es mayor que 1,5  $\text{kg}/\text{cm}^2$  para permitir la manipulación del artículo verde mediante
    - 15 equipo de manipulación; y
 

cocer el artículo verde para sinterizar la ceniza volante;

en el que la mezcla no tiene sustancialmente resistencia verde antes del prensado de la mezcla.
2. Un método según la reivindicación 1, en el que en la composición de cenizas volantes, el agente plastificante se reviste al menos parcialmente sobre las partículas de cenizas volantes.
- 20 3. Un método según la reivindicación 1 o 2, en el que la composición de cenizas volantes incluye de 70 a 95% de ceniza volante por peso seco de la composición.
4. Un método según cualquier reivindicación anterior, en el que el agente plastificante comprende silicato de aluminio, opcionalmente una arcilla mineral de silicato, con propiedades reológicas sustanciales, y opcionalmente la composición incluye de 5 a 30% de agente plastificante por peso seco de la composición.
- 25 5. Un método según cualquier reivindicación anterior, en el que el contenido de agua en la composición de cenizas volantes es menor que 3% en peso, opcionalmente menor que 1% en peso, del peso total de la composición.
6. Un método según cualquier reivindicación anterior, en el que la composición comprende además uno o más aditivos cerámicos en una cantidad total de 5 a 15% del peso seco de la composición, seleccionándose opcionalmente el aditivo cerámico del grupo que comprende feldespato, sílice pura, y talco.
- 30 7. Un método según cualquier reivindicación anterior, en el que la mezcla contiene agua adicional además de la contenida en la composición de cenizas volantes.
8. Un método según cualquier reivindicación anterior, en el que la mezcla comprende de 80 a 98% en peso de la composición de cenizas volantes por peso seco de la mezcla.
9. Un método según cualquier reivindicación anterior, en el que el grosor del artículo conformado es menor que 40
  - 35 mm, opcionalmente el grosor del artículo conformado es menor o igual a 20 mm, pero mayor que 3 mm.
  10. Un método según cualquier reivindicación anterior, que comprende además las etapas de cocer el artículo verde que contiene sustancialmente el mismo contenido de agua presente en el momento de formar ese artículo verde.
  11. Un método según cualquier reivindicación anterior, en el que el agente plastificante incluye un superplastificante.
  - 40 12. Un método según cualquier reivindicación anterior, en el que el artículo verde se cuece sin ningún curado sustancial del artículo verde.
  13. Un método según cualquier reivindicación anterior, en el que la cocción del artículo incluye opcionalmente una fase de sinterización de las cenizas volantes, en la que la ceniza volante en la matriz del artículo se sinteriza a una temperatura de 1000°C a 1300°C y entonces el artículo se enfría a una velocidad mayor o igual a 200°C/minuto tras la cocción.
  - 45 14. Un método según cualquier reivindicación anterior, en el que la mezcla que contiene la composición de cenizas volantes comprende además un superplastificante.

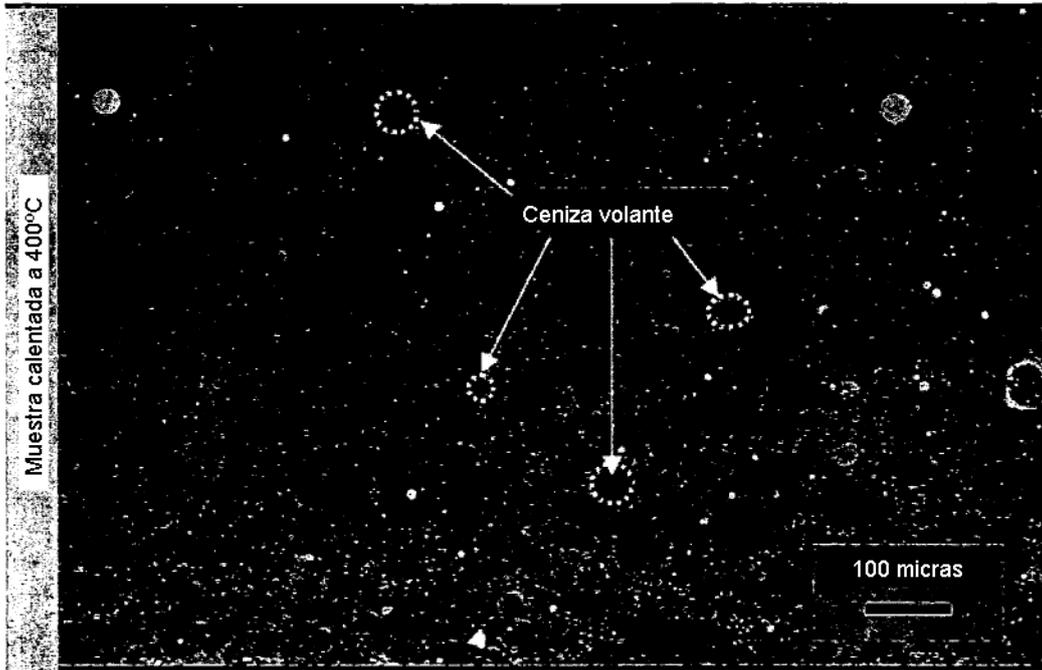


FIG. 1

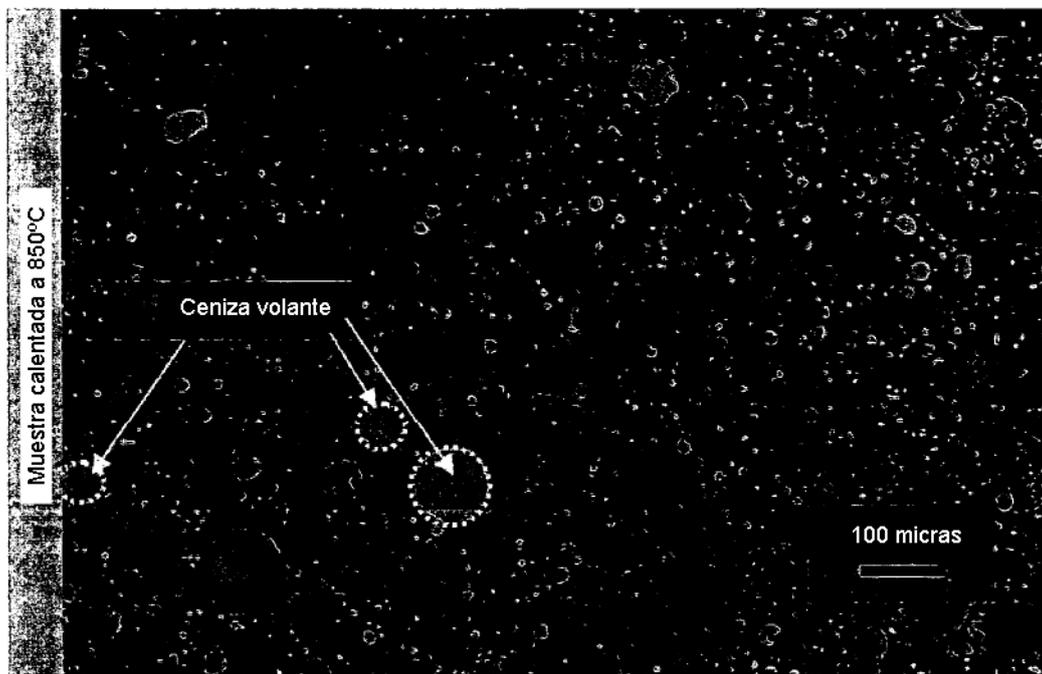


FIG. 2

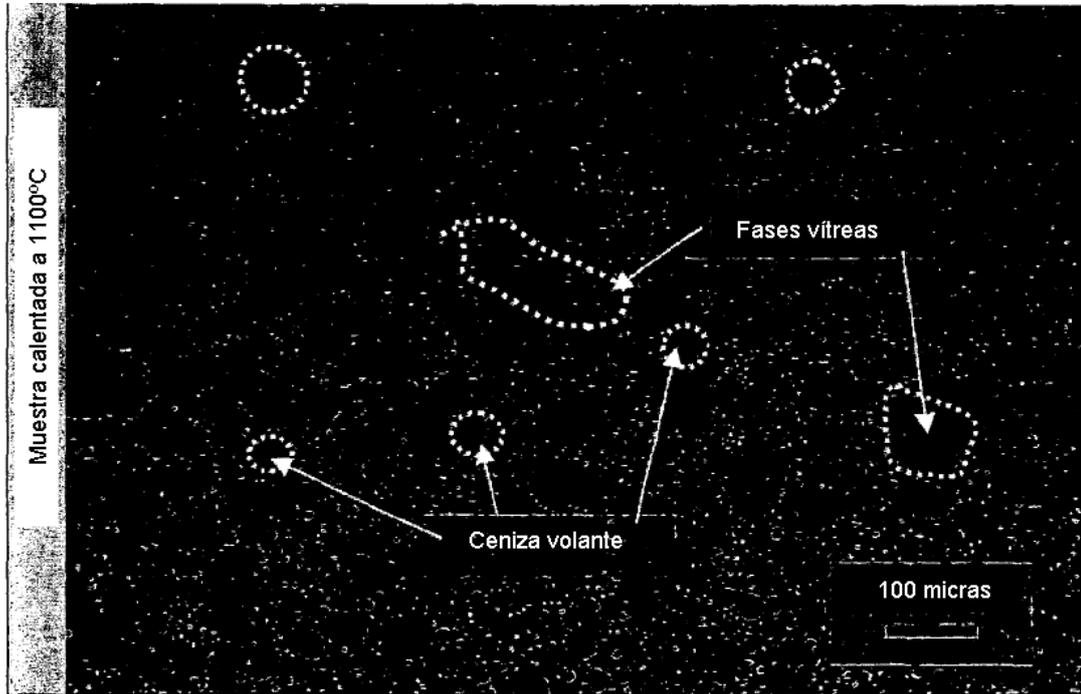


FIG. 3

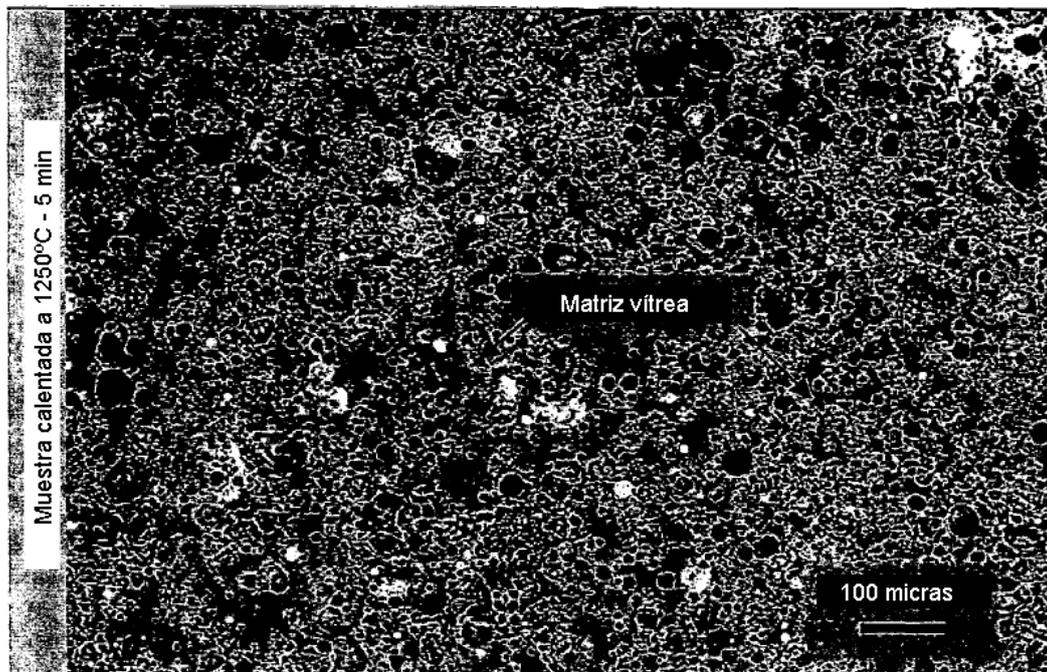


FIG. 4

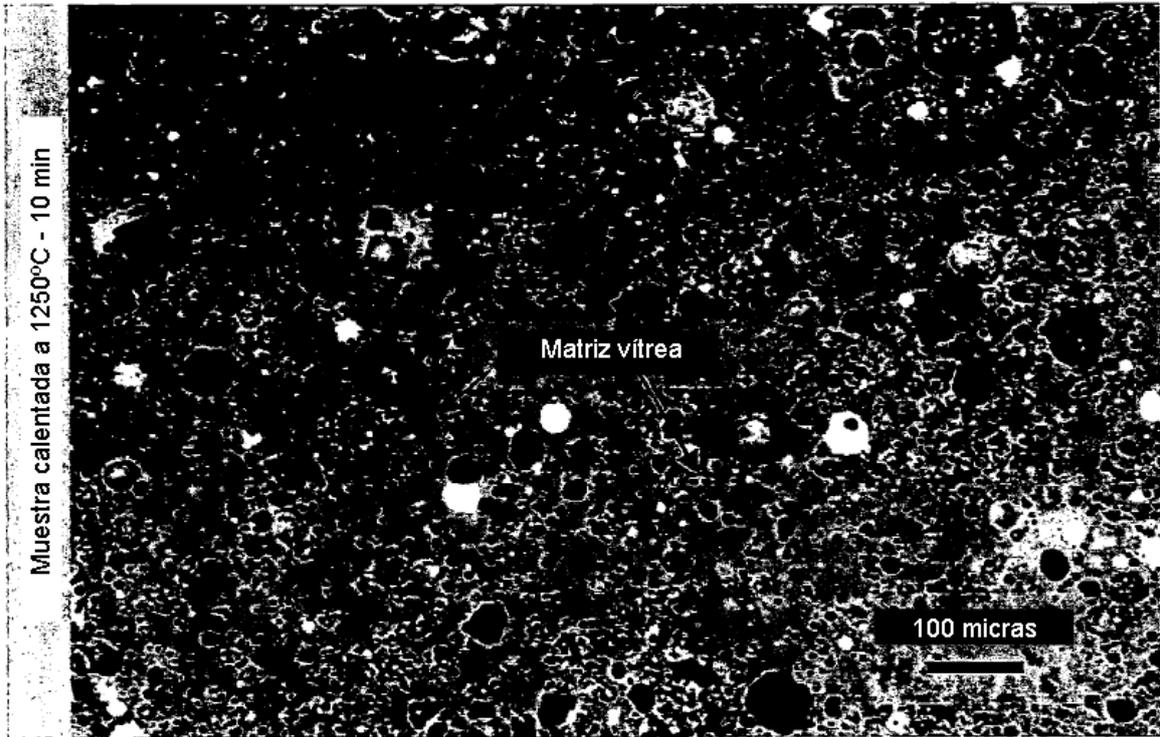


FIG. 5