(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 701 021**

(51) Int. CI.:

***C04B 22/06*** (2006.01)
***C04B 22/08*** (2006.01)
***C04B 22/10*** (2006.01)
***C04B 22/14*** (2006.01)
***C04B 24/02*** (2006.01)
***C04B 28/02*** (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.10.2011 PCT/JP2011/074379**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **14.06.2012 WO12077418**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2011 E 11847766 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2018 EP 2650268**

(54) Título: **Aditivo para cemento, composición de cemento y método de reducción del cromo hexavalente que los utiliza**

(30) Prioridad:

**08.12.2010 JP 2010273747**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
**20.02.2019**

(73) Titular/es:

**DENKA COMPANY LIMITED (100.0%)**
**1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome, Chuo-ku**
**Tokyo 103-8338, JP**

(72) Inventor/es:

**HIGUCHI TAKAYUKI;**
**KIDA TSUTOMU y**
**YOSHINO RYOETSU**

(74) Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

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

Aditivo para cemento, composición de cemento y método de reducción del cromo hexavalente que los utiliza

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

CAMPO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a un aditivo para el cemento y una composición de cemento utilizada en los campos de ingeniería civil y construcción, y un método para reducir el cromo hexavalente que los utiliza.

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA ANTERIOR

Hasta el momento, se han utilizado agentes de expansión con el fin de incrementar la resistencia inicial del hormigón de cemento, evitando su agrietamiento e introduciendo el pretensado químico en el mismo (Publicación de Patentes 1-4).

Mientras tanto, se ha sabido que los sulfatos de estaño proporcionan un material efectivo capaz de reducir la disolución del cromo hexavalente a partir del hormigón de cemento (Publicación de Patente 5 y Publicaciones 1 y 2 no de Patente).

La Publicación de Patente 5 enseña a tal efecto que “aditivos conocidos tales como aceleradores del endurecimiento, retardadores del endurecimiento, reductores de la contracción o encogimiento y preventivos contra la oxidación de varillas corrugadas y aditivos especiales como materiales de expansión se pueden agregar y su adición no presenta ningún problema específico”, pero no dice nada sobre las reducciones de cromo hexavalente por el uso combinado de sulfatos de estaño y un material de expansión.

Listado de técnicas anteriores

Publicaciones de Patentes

- Publicación de Patente 1: JP(B) 42-021840
- Publicación de Patente 2: JP(B) 53-031170
- Publicación de Patente 3: JP(A) 07-232944
- Publicación de Patente 4: JP(A) 2001-064054
- Publicación de Patente 5: JP(A) 2009-173494

Publicaciones no de Patente

- Publicación no de Patente 1: World Cement, 107-112, septiembre de 2007, El debate continua, Mario Chiruzzi, Ricardo Stoppa (Grace Construction Products)
- Publicación no de Patente 2: World Cement, 89-91, Febrero de 2007, Estudio de investigación: Sufato de estaño, Matteo Magistri (Mapei SpA)

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

OBJETIVOS DE LA INVENCIÓN

La mayoría de las cenizas de lodo de aguas residuales contienen fósforo y cromo hexavalente. Por esta razón, cuando se producen productos de hormigón que contienen cenizas de lodo de aguas residuales incineradas, el fósforo puede retardar las reacciones del cemento, lo que con frecuencia provoca una disminución de la resistencia inicial del hormigón y la disolución del cromo hexavalente a partir de masas endurecidas o fraguadas.

Aunque los sulfatos de estaño tienen algunos efectos en las reducciones de cromo hexavalente, aún son menos efectivos contra el hormigón con cenizas de lodo de aguas residuales incineradas combinadas con él. Los sulfatos de estaño reaccionan con la cal y las humedades libres, convirtiéndose fácilmente en hidróxidos de estaño que son menos efectivos en las reducciones de cromo hexavalente, por lo que ofrece un problema porque su rendimiento se deteriora durante el almacenamiento, ya que se mezcla con un material que contiene más cal libre y tiene una alta higroscopicidad.

La invención proporciona un aditivo para cemento y una composición de cemento que permite que el hormigón tenga una resistencia inicial suficientemente buena, tenga un mayor efecto sobre las reducciones de cromo hexavalente y mantenga el efecto sobre las reducciones de cromo hexavalente intacto incluso cuando se almacenan como una mezcla de cemento así como un método para reducir el cromo hexavalente.

MEDIOS PARA LOGRAR LOS OBJETIVOS

El alcance de la invención se define por las características de las reivindicaciones, que proporcionan una solución a los problemas mencionados anteriormente.

VENTAJAS DE LA INVENCIÓN

El aditivo para cemento de la invención tiene los méritos de asegurar que el hormigón permita una alta resistencia inicial, tenga altos efectos en las reducciones de cromo hexavalente y mantenga el efecto de las reducciones del cromo hexavalente sustancialmente intacto incluso cuando se almacena como un aditivo para cemento.

MODO PARA LLEVAR A CABO LA INVENCIÓN

A menos que se indique lo contrario, las “partes” y “%” utilizadas en el presente documento se dan en forma de masa.

El “hormigón” utilizado en el presente documento es un término general para pastas de cemento, morteros de cemento y hormigones de cemento.

El “material de expansión” utilizado en el presente documento se refiere a un material de expansión que contiene cal libre, un compuesto hidráulico y anhidrita de sulfato de calcio y se obtiene mediante tratamiento térmico de una mezcla adecuada que comprende materias primas de CaO, $Al_2O_3$, $Fe_2O_3$, $SiO_2$ y $CaSO_4$, con o sin haber sido tratadas con gas dióxido de carbono.

La “cal libre” utilizada en el presente documento se refiere a lo que usualmente se llama f-CaO.

El “compuesto hidráulico” utilizado en el presente documento se refiere a un hauyne representado por $3CaO{\cdot}3Al_2O_3{\cdot}CaSO_4$, silicato de calcio representado por $3CaO{\cdot}SiO_2$ ($C_3S$ para abreviar) o $2CaO{\cdot}SiO_2$ ($C_2S$ para abreviar), ferrita aluminosa cálcica representada por $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$ ($C_4AF$ para abreviar), $6CaO{\cdot}2Al_2O_3$ ($C_6A_2F$ para abreviar) o $6CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$ ($C_6AF$ para abreviar), ferrita cálcica tal como $2CaO{\cdot}Fe_2O_3$ ($C_2F$ para abreviar), etc., que preferiblemente se deben utilizar solos o en combinaciones de dos o más.

No existe una limitación específica sobre la forma del carbonato de calcio contenido en el material de expansión utilizado en el presente documento.

La materia prima de CaO incluye piedra caliza y cal hidratada o apagada; la materia prima del $Al_2O_3$ incluye bauxita y ceniza residual de aluminio; la materia prima de $Fe_2O_3$ incluye escoria de cobre y óxido de hierro disponible comercialmente; la materia prima del $SiO_2$ piedra de sílice o similar; y la materia prima del $CaSO_4$ incluye sulfato cálcico dihidrita, hemidrita de calcio y anhídrido cálcico.

Estas materia primas incluyen con frecuencia impurezas, pero no importaría si estuvieran contenidas dentro del rango que no sea perjudicial para las ventajas de la invención. Las impurezas, por ejemplo, incluyen MgO, $TiO_2$, $ZrO_2$, MnO, $P_2O_3$, $Na_2O$, $K_2O$, $Li_2O$, azufre, flúor y cloro.

No existe una limitación particular sobre un método de tratamiento térmico para preparar el material de expansión utilizado en el presente documento; sin embargo, es preferible llevar a cabo la cocción a temperaturas de 1.100 a 1.600º C, y especialmente de 1.200 a 1.500º C utilizando un horno eléctrico, un horno o similar-

La proporción de cada mineral contenido en el material de expansión utilizado en el presente documento debe estar preferiblemente en el siguiente rango.

El contenido de cal libre debe ser preferiblemente de 10 a 70 partes, y más preferiblemente de 18 a 60 partes en 100 partes del material de expansión; el contenido del compuesto hidráulico debe ser preferiblemente de 10 a 50 partes, y más preferiblemente de 20 a 40 partes en 100 partes del material de expansión; y el contenido de sulfato de calcio anhidrita debe ser preferiblemente de 1 a 55 partes, y más preferiblemente de 20 a 50 partes en 100 partes del material de expansión.

Cuando el material en expansión es tratado con dióxido de carbono gas para formar carbonato cálcico, la proporción de carbonato cálcico debe ser preferiblemente de 0,1 a 10 partes, y más preferiblemente de 1 a 5 partes en 100 partes del material en expansión. Cualquier desviación de esos rangos resultaría en un efecto de mejora insuficiente en la resistencia inicial, y una mala capacidad de almacenamiento.

El contenido de cada mineral puede determinarse por métodos analíticos conocidos hasta ahora en la técnica. Por ejemplo, las muestras pulverizadas pueden colocarse en un difractómetro de Rayos X en polvo para determinar los minerales resultante, y los datos pueden ser analizados mediante el método Rietveld para cuantificar los minerales. Alternativamente, sobre la base de los componentes químicos y los resultados de la identificación de la difractometría de Rayos X en polvo, las cantidades de los minerales se pueden cuantificar por cálculo. El contenido de carbonato cálcico se puede cuantificar a partir de cambios de peso en asociación con la descarboxilación del carbonato cálcico por medio de un termo-balance diferencial (TG-DTA), calorimetría diferencial (DSC) o similares.

Si el carbonato cálcico se forma o no mediante el tratamiento con dióxido de carbono, el gas se puede determinar con un microscopio electrónico o similar. Más específicamente, el material de expansión se incluye y se incrusta en una resina, y la superficie se trata con haces de iones de argón para observar los tejidos de partículas en la sección,

y se lleva a cabo un análisis elemental para determinar si el carbonato cálcico coexiste con otros minerales en la misma partícula.

El tratamiento con dióxido de carbono gas del material en expansión utilizado en el presente documento debe realizarse preferiblemente en las siguientes condiciones.

El caudal de dióxido de carbono gaseoso hacia un recipiente de carbonatación debe ser preferiblemente de 0,01 a 0,1 L/min por 1 L del volumen del recipiente de carbonatación. Cualquier cantidad menor a menudo tomaría mucho tiempo para la carbonatación, y cualquier cantidad mayor no es económica porque difícilmente se podrían esperar mayores aumentos en la tasa de carbonatación. Téngase en cuenta que las condiciones actuales se aplican cuando un crisol utilizado como recipiente de carbonatación permanece estacionario en un horno eléctrico y el gas dióxido de carbono fluye a través de él para las reacciones, pero no es válido para la reacción del clinker con el gas dióxido de carbono de otras maneras.

La temperatura del recipiente de carbonatación debe ser preferiblemente de 200 a 800º C. Cualquier temperatura más baja a menudo retardaría la reacción de carbonatación del material en expansión, y cualquier temperatura más alta sería a menudo incapaz de formar carbonato de calcio porque incluso una vez que el material en expansión se ha convertido en carbonato de calcio, las reacciones de descarboxilación tienen lugar nuevamente.

Aquí se debe observar que para la carbonatación del material en expansión, el clinker del material en expansión puede carbonatarse en un estado no pulverizado o pulverizado antes de la carbonatación.

No existe ninguna limitación particular sobre el recipiente de carbonatación utilizado en el presente documento; únicamente el requisito es que el material en expansión sea capaz de contactar y reaccionar con el gas dióxido de carbono, lo que significa que se puede hacer uso de un horno eléctrico, un horno de calentamiento de lecho fluidificado o un molino para la pulverización del clinker del material en expansión.

Mediante el tratamiento de la superficie con el reductor de la contracción del material en expansión utilizado en este documento, es posible obtener el efecto sobre las reducciones de cromo hexavalente durante un período prolongado de tiempo.

Aunque no existe limitación en el tipo de reductores de contracción, se da preferencia a los reductores de contracción basados en copolímeros de óxido de alquileno de bajo peso molecular, derivados de glicol éster amino alcohol y aductos de óxido de alquileno de alcoholes inferiores. Por ejemplo, hay un producto comercialmente disponible “SK-Guard” fabricado por Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha.

Aunque no hay una limitación particular en cuanto a la cantidad de reductor de contracción mezclado, debe utilizarse preferiblemente para el tratamiento de la superficie una cantidad de 0,5 a 15 partes por 100 partes del material en expansión.

La finura del material de expansión utilizado en el presente documento debería ser preferiblemente de 1.500 a 9.000 $cm^2/g$, y más preferiblemente de 2.000 a 7.000 $cm^2/g$ en términos del área de superficie específica de Blaine (denominado en adelante, el valor de Blaine).

Aunque no existe una limitación particular en la cantidad de material en expansión mezclado con el aditivo del cemento, generalmente es preferible que el material en expansión represente de 90 a 99,7 partes en 100 partes del aditivo del cemento que comprende el material en expansión y la sustancia que contiene sulfato de estaño. Cualquier desviación de este rango podría causar a menudo que el efecto en las reducciones del cromo hexavalente se vuelvan tenues y la capacidad del hormigón en lo que respecta a alcanzar resistencia empeore.

No hay ninguna limitación particular sobre la sustancia que contiene sulfato de estaño que se utiliza en el presente documento; se puede utilizar cualquier sustancia siempre que contenga sulfatos de estaño. Para el material capaz de reducir el cromo hexavalente, en la técnica generalmente se conocen no solamente sulfatos de estaño sino también materiales a base de sulfato de hierro; en la invención, sin embargo, es preferible utilizar sulfatos de estaño porque el efecto sobre las reducciones de cromo hexavalente crece a mayor altura.

El contenido de sulfatos de estaño en la sustancia que contiene sulfato de estaño debe ser preferiblemente al menos un 30%, y más preferiblemente al menos 50%. Las cantidades más pequeñas no son preferibles debido a un aumento en la cantidad de esa sustancia utilizada con el fin de lograr un rendimiento dado.

Aunque no existe una limitación particular sobre la cantidad de la sustancia que contiene sulfato de estaño mezclada con el aditivo de cemento, es preferible que la sustancia que contiene sulfato de estaño generalmente represente de 0,2 a 8 partes, calculada sobre la base de sulfato de estaño, en 100 partes del aditivo de cemento que comprende el material en expansión y la sustancia que contiene sulfato de estaño. Cualquier desviación del rango a menudo provocaría que el efecto en las reducciones de cromo hexavalente se vuelva insuficiente, y el efecto de mejora en la resistencia inicial se vuelva tenue.

Aunque no existe una limitación particular en la cantidad de aditivo de cemento de la invención utilizada debido al cambio en la mezcla de hormigón, generalmente es preferible que el aditivo de cemento represente de 3 a 15 partes, y especialmente de 5 a 12 partes en 100 partes de la composición de cemento que comprende el cemento y el aditivo de cemento. Cualquier desviación del rango mencionado a menudo provocaría que el efecto en las reducciones de cromo hexavalente se vuelva insuficiente y el efecto de mejora en la resistencia inicial se vuelva tenue.

El cemento utilizado en la composición del cemento de la invención incluye una variedad de cementos Portland como el cemento Portland normal, cemento Portland de alta resistencia temprana, cemento Portland de resistencia súper temprana, cemento Portland de bajo calor y cemento Portland de calor moderado, una variedad de cementos mezclados de esos cementos Portland con escoria de alto horno, cenizas volantes o sílice, cementos de relleno mezclados con polvos de piedra caliza y así sucesivamente.

El aditivo y la composición de cemento de la invención se pueden utilizar en combinación no solo con arena y grava sino también con agentes reductores de agua, agentes reductores de agua AE, agentes reductores de agua de alto rendimiento, agentes reductores de agua AE, agentes reductores de agua AE de alto rendimiento, agentes de fluidización, antiespumantes, espesantes, agentes anticorrosivos, anticongelantes, reductores de contracción, emulsiones de alto peso molecular y modificadores de fraguado así como aceleradores de dureza de cementos, minerales arcillosos como la bentonita, intercambiadores de iones como la zeolita, polvo fino de sílice, carbonato cálcico, hidróxido cálcico, sulfato cálcico y así sucesivamente. También se pueden utilizar materiales orgánicos, incluidos materiales fibrosos tales como fibras de vinilo, fibras acrílicas y fibras de carbono.

EJEMPLOS

La presente invención se explicará ahora con más detalle con referencia a ejemplos.

Ejemplo experimental 1

Los aditivos para cemento se prepararon variando las proporciones del material de expansión y el sulfato de estaño contenidos en 100 partes de la mezcla de cemento que comprende el material de expansión y la sustancia que contiene sulfato de estaño como se muestra en la tabal 1.

Luego, se preparó un mortero de referencia que comprendía 405 gramos de cemento, 45 gramos de cenizas de lodos de aguas residuales incineradas, 225 gramos de agua y 1.350 gramos de arena.

Además, los morteros con el aditivo para cemento mezclado en las cantidades establecidas en la Tabla 1 en cemento se formularon en una atmósfera de 20º C. Cada mortero se deformó a una edad del material de 1 día, y se envejeció en agua a 20º C durante 6 días, después de lo cual se estimó su resistencia a la compresión y la cantidad de disolución de cromo hexavalente del mortero fraguado.

También se llevó a cabo un experimento comparativo utilizando sulfato de hierro en lugar de sulfato de estaño. Los resultados están tabulados en la Tabla 1.

Materiales utilizados

Cemento: cemento Portland normal de 3,16 g/cm$^3$ de densidad
Cenizas de lodos de aguas residuales incineradas: “Super Ash” descargado de la Metrópolis de Tokio con una densidad de 2,60 g/cm$^3$ y un diámetro de partícula promedio de 30 μm
Material de expansión A:
Producto comercial compuesto por 21 partes de cal libre, 32 partes de hauyne y 47 partes de anhidrita de sulfato cálcico y con una densidad de 2,90 g/cm$^3$ y un valor de Blaine de 6.000 cm$^2$/g
Sustancia que contiene sulfato de estaño:
Disponible en Grace Chemicals Co., Ltd. con el nombre comercial de “SYNCRO” con un contenido de sulfato de estaño del 75%
Sulfato férrico: Reactivo
Arena: arena estándar JIS
Agua: agua del grifo

Métodos de prueba

Resistencia a la compresión:
Se preparó un probeta de 4X4X16 cm de acuerdo con JIS R 5201, y se midió su resistencia a la compresión a una edad del material a los 7 días.
Cantidad de disolución de cromo hexavalente:
Para el cromo hexavalente, las pruebas de disolución y la cuantificación se llevaron a cabo de conformidad con la notificación nº 46 de la Agencia de Medio Ambiente.

Tabla 1

| Exp. Núm. | Mezcla de cemento (partes) (E) | (S) | Cantidad de cemento Aditivo mezclado (gramos) |
|---|---|---|---|
| 1-1 | A 100 | 0,0 | 45 |
| 1-2 | A 99,9 | 0,1 | 45 |
| 1-3 | A 99,7 | 0,3 | 45 |
| 1-4 | A 99,5 | 0,5 | 45 |
| 1-5 | A 99,0 | 1,0 | 45 |
| 1-6 | A 97,0 | 3,0 | 45 |
| 1-7 | A 95,0 | 5,0 | 45 |
| 1-8 | A 90,0 | 10,0 | 45 |
| 1-9 | Añadido solamente sulfato de estaño | | 0,45 |
| 1-10 | A 99,0 | Sulfato férrico 1,0 | 45 |
| 1-11 | Añadido solamente sulfato férrico | | 0,45 |
| 1-12 | Sin aditivo para cemento | | 0 |

(E) : Material de expansión

(S) : Sustancia que contiene sulfato de estaño

La cantidad del aditivo para cemento es el contenido en el cemento.

Tabla 1 (cont.)

| Exp. Núm. | Resistencia a la compresión ($N/mm^2$) , 7 días | Cantidad de disolución de cromo hexavalente (ppb) | Notas |
|---|---|---|---|
| 1-1 | 39,3 | 18,8 | Comparativo |
| 1-2 | 39,2 | 15,0 | Comparativo |
| 1-3 | 39,3 | 12,3 | Inventivo |
| 1-4 | 39,0 | 8,3 | Inventivo |
| 1-5 | 38,9 | 6,1 | Inventivo |
| 1-6 | 38,2 | 5,8 | Inventivo |
| 1-7 | 36,3 | 5,5 | Inventivo |
| 1-8 | 33,2 | 3,3 | Inventivo |
| 1-9 | 32,8 | 13,5 | Comparativo |
| 1-10 | 38,0 | 15,2 | Comparativo |
| 1-11 | 32,5 | 18,3 | Comparativo |
| 1-12 | 32,0 | 21,0 | Comparativo |

De la Tabla 1, se encuentra que en el experimento número 1-12 en el que no se utiliza ningún aditivo, la cantidad de disolución de cromo hexavalente es de 21,0 ppb; en el experimento número 1-1 en el que solamente se utiliza el material de expansión, la cantidad de disolución de cromo hexavalente está por debajo de 18,8 ppb como máximo; y en el experimento número 1-9 en el que solamente se utiliza sulfato de estaño, la cantidad de disolución de cromo hexavalente es de 13,5 ppb como máximo; pero en el experimento número 1-4 en el que el material de expansión se utiliza en combinación con sulfato de estaño, la cantidad de disolución de cromo hexavalente es tan baja como 8,3 ppb, lo que indica que el uso combinado del agente de expansión con sulfato de estaño tiene cierto efecto de sinergia notable.

Ejemplo experimental 2

El Ejemplo experimental 1 se repitió con la excepción de que en 100 partes de la mezcla de cemento que comprende el material de expansión y la sustancia que contiene sulfato de estaño, la cantidad de sustancia que contiene sulfato de estaño se fijó en 1,0 partes y se utilizaron diferentes materiales de expansión para la estimación de la mezcla de cemento antes y después del almacenamiento. Téngase en cuenta que para fines de comparación, también se estimó el uso exclusivo de los materiales en expansión sin la adición de la sustancia que contiene sulfato de estaño. Los resultados están tabulados en la Tabla 2.

Materiales utilizados

Material de expansión B:
Un crisol que tenía ubicado en él Material de expansión A se colocó en un horno eléctrico en el cual se calentó durante 30 minutos para reacciones a una temperatura de cocción de 600º C mientras había un flujo de gas dióxido de carbono a un caudal de 0,05 L/min. por 1 L de volumen interior del horno eléctrico para sintetizar el Material de expansión B que consta de 19 partes de cal libre, 30 partes de hauyne, 45 partes de anhidrita de sulfato cálcico y 1 parte de carbonato cálcico y tenía una densidad de 2,90 g/cm$^3$ y un valor de Blaine de 6.000 cm$^2$/g.

Material de expansión C:
Se agregaron dos partes de reductor de contracción a 100 partes de Material de expansión A para el tratamiento de la superficie para obtener Material de expansión C que tenía una densidad de 2,90 g/cm$^3$ y un valor de Blaine de 6.000 cm$^2$/g.

Material de expansión D:
Consta de 21 partes de cal libre, 32 partes de hauyne y 47 partes de anhidrita de sulfato cálcico y tiene una densidad de 2,90 g/cm$^3$ y un valor de Blaine de 3.000 cm$^2$/g

Material de expansión E:
Un producto comercial que consta de 50 partes de cal libre, 10 partes de hauyne, 5 partes de $C_4AF$, 5 partes de $C_2S$ y 30 partes de anhidrita de sulfato cálcico y que tiene una densidad de 3,05 g/cm$^3$ y un valor de Blaine de 3.000 cm$^2$/g

Material de expansión F:
Un crisol que tenía ubicado en él Material de expansión C se colocó en un horno eléctrico en el cual se calentó durante 30 minutos para reacciones a una temperatura de cocción de 600º C mientras había un flujo de dióxido de carbono gaseoso a un caudal de 0,05 L/min. por 1 L de volumen interior del horno eléctrico para sintetizar el Material de expansión F que consta de 49 partes de cal libre, 10 partes de hauyne, 5 partes de $C_4AF$, 5 partes de $C_2S$, 30 partes de anhidrita de sulfato cálcico y 1 parte de carbonato cálcico y tenía una densidad de 3,05 g/cm$^3$ y un valor de Blaine de 3.000 cm$^2$/g.

Material de expansión G:
Consta de 20 partes de cal libre, 5 partes de $C_4AF$, 30 partes de $C_2S$ y 45 partes de anhidrita de sulfato cálcico y tiene una densidad de 2,93 g/cm$^3$ y un valor de Baline de 6.000 cm$^2$/g

Material de expansión H:
Consta de 50 partes de cal libre, 15 partes de $C_4AF$, 5 partes de $C_2S$ y 30 partes de anhidrita de sulfato cálcico y tiene una densidad de 3,05 g/cm$^3$ y un valor de Blaine de 3.000 cm$^2$/g
Gas de dióxido de carbono: producto comercial

Reductor de contracción:
Un reductor de contracción basado en copolímeros de óxido de alquil de bajo peso molecular, “SK Guard” fabricado por Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha

Método de prueba

Prueba de almacenamiento acelerado:
Se extendieron cien (100) gramos del aditivo para cemento y se colocaron sobre una bandeja cuadrada de 20X20

cm, y se dejaron reposar solos en una habitación a 20º C y 60% de HR durante tres días con la superficie superior abierta. Después de pasados los tres días, las muestras recuperadas se utilizaron para preparar muestras de mortero para la estimación de sus propiedades físicas.

Tabla 2

| Exp. Núm. | Mezcla de cemento (partes) (E) | (S) | Cantidad de cemento Aditivo mezclado (gramos) |
|---|---|---|---|
| 1-5 | A 99,0 | 1,0 | 45 |
| 2-1 | B 99,0 | 1,0 | 45 |
| 2-2 | C 99,0 | 1,0 | 45 |
| 2-3 | D 99,0 | 1,0 | 45 |
| 2-4 | E 99,0 | 1,0 | 31,5 |
| 2-5 | F 99,0 | 1,0 | 31,5 |
| 2-6 | G 99,0 | 1,0 | 45 |
| 2-7 | H 90,0 | 1,0 | 31,5 |
| 1-1 | A 100 | 0 | 45 |
| 2-8 | B 100 | 0 | 45 |
| 2-9 | C 100 | 0 | 45 |
| 2-10 | D 100 | 0 | 45 |
| 2-11 | E 100 | 0 | 31,5 |
| 2-12 | F 100 | 0 | 31,5 |
| 1-9 | Añadido solamente sulfato de estaño | | 0,45 |
| 2-13 | Añadido solamente sulfato de estaño | | 0,315 |
| 1-12 | Sin aditivo para cemento | | 0 |

(E) : Material de expansión

(S) : Sustancia que contiene sulfato de estaño

La cantidad del aditivo para cemento es el contenido en el cemento.

Tabla 2 (cont.)

| Exp. Núm. | Resistencia a la compresión ($N/mm^2$) , 7 días Antes / Después Almacenamiento | Cantidad de disolución de cromo hexavalente (ppb) Antes / Después Almacenamiento | Notas |
|---|---|---|---|
| 1-5 | 38,9 / 34,5 | 6,1 / 9,8 | Inventivo |
| 2-1 | 39,0 / 38,8 | 6,1 / 6,3 | Inventivo |
| 2-2 | 38,6 / 36,6 | 6,1 / 6,8 | Inventivo |
| 2-3 | 38,0 / 37,0 | 6,2 / 7,0 | Inventivo |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 2-4 | 36,5 / 33,0 | 9,0 / 14,4 | Inventivo |
| 2-5 | 36,0 / 35,9 | 8,9 / 9,2 | Inventivo |
| 2-6 | 35,6 / 35,5 | 11,6 / 13,3 | Inventivo |
| 2-7 | 32,6 / 33,0 | 10,3 / 15,8 | Inventivo |
| 1-1 | 39,3 / 34,6 | 18,8 / 18,9 | Comparativo |
| 2-8 | 39,0 / 38,5 | 17,5 / 17,5 | Comparativo |
| 2-9 | 38,9 / 36,8 | 17,5 / 17,9 | Comparativo |
| 2-10 | 38,1 / 37,6 | 19,0 / 19,2 | Comparativo |
| 2-11 | 36,3 / 33,5 | 19,3 / 20,2 | Comparativo |
| 2-12 | 38,0 / 35,8 | 19,2 / 19,3 | Comparativo |
| 1-9 | 32,8 / 32,8 | 13,5 / 14,5 | Comparativo |
| 2-13 | 32,0 / 32,3 | 15,7 / 16,2 | Comparativo |
| 1-12 | 32,0 / 32,0 | 21,0 / 21,0 | Comparativo |

De la Tabla 2, se deduce que en el experimento número 1-12 en el que no se ha utilizado aditivo para el cemento, la cantidad de disolución de cromo hexavalente es 21,0 ppb; en los experimentos números 1-1, 2-8 a 2-12 en los que solamente se han utilizado materiales de expansión, la cantidad de disolución de cromo hexavalente está por debajo de 17,5 a 19,3 ppb como máximo; y en los experimentos números 1-9 y 2-13 en los que solamente se ha utilizado sulfato de estaño, la cantidad de disolución está por debajo de 13,5 y 15,7 ppb como máximo, pero en los experimentos números 2-1 a 2-7 en los que se han utilizado materiales de expansión y sulfato de estaño en combinación según la invención, la cantidad de disolución de cromo hexavalente está tan baja como de 6,1 a 11,6 ppb, lo que indica algunos efectos sinérgicos notables.

Ejemplo experimental 3

Se estimó el rendimiento de las muestras de hormigón mientras que la cantidad de sulfato de estaño mezclado se fijó en 1 parte en 100 partes de la mezcla de cemento que comprende el Material de expansión A y la sustancia que contiene sulfato de estaño.

La mezcla de hormigón estaba hecha de cemento en una cantidad unitaria de 460 kg, cenizas de aguas residuales incineradas en una cantidad unitaria de 48 kg, agua en una cantidad unitaria de 198 kg y un agente reductor de agua en una cantidad unitaria de 5,3 kg con S/a = 55% y el aditivo de cemento mezclado en una cantidad de 20 kg en cemento. El hormigón se colocó a 20º C, y se envejeció durante 2 horas a 20º C, después de lo cual se mantuvo durante 4 horas a una temperatura máxima de 60º C con una velocidad de calentamiento de 20º C/hora, seguido de un enfriamiento natural. A una edad del material de un día, el hormigón se deformó y envejeció durante 6 días en agua a 20º C, después de lo cual se llevaron a cabo pruebas de resistencia a la compresión y pruebas de disolución de cromo hexavalente. Los resultados están tabulados en la Tabla 3.

Cabe señalar que para fines de comparación, se llevaron a cabo pruebas similares con la adición de solamente el material de expansión, la adición de solamente sulfato de estaño y sin la adición del aditivo de cemento.

Materiales utilizados

Agregado fino: existente en Himekawa con < 5 mm y una densidad de 2,60 g/cm$^3$
Agregado grueso: existente en Himekawa con < 25 mm y una densidad de 2,67 g/cm$^3$
Agente reductor de agua: sulfonato de naftaleno, “Mighty 150” fabricado por Kao Corporation

Tabla 3

| Exp. Núm. | Aditivo de cemento | Cantidad del aditivo de cemento Mezclado (kg) |
|---|---|---|
| 3-1 | Utiliza combinado de material de expansión y sulfato de estaño | 20 |
| 3-2 | Solo adición de material de expansión | 20 |
| 3-3 | Solo adición de sulfato de estaño | 0,2 |
| 3-4 | Ninguno | 0 |

La cantidad de aditivo para el cemento es la cantidad contenida en el cemento.

Tabla 3 (cont.)

| Exp. Núm. | Resistencia a la compresión ($N/mm^2$) , 7 días | Cantidad de disolución de cromo hexavalente (ppb) | Notas |
|---|---|---|---|
| 3-1 | 44,5 | 6,3 | Inventivo |
| 3-2 | 44,0 | 17,9 | Comparativo |
| 3-3 | 39,1 | 14,5 | Comparativo |
| 3-4 | 39,3 | 21,1 | Comparativo |

APLICABILIDAD A LA INDUSTRIAL

El aditivo de cemento de la invención mejora la capacidad del hormigón para lograr una lata resistencia inicial, trabaja a favor de la mejora del efecto sobre las reducciones del cromo hexavalente y es menos probable que disminuya el efecto sobre las reducciones del cromo hexavalente incluso después del almacenamiento. El aditivo de cemento de la invención, por lo tanto, puede ser útil para la producción de productos de hormigón que utilizan cemento que contiene mucho más cromo hexavalente y cenizas incineradas de lodos de aguas residuales.

**REIVINDICACIONES**

1. Una mezcla de cemento, **caracterizada por** comprender un material de expansión y una sustancia que contiene sulfato de estaño, el material de expansión que contiene cal libre, anhidrita de sulfato de calcio y uno o dos o más compuestos hidráulicos seleccionados a partir de hauyne, silicato de calcio, ferrito aluminato cálcico y ferrito cálcico, en la que la citada sustancia que contiene sulfato está contenida en una cantidad de 0,2 a 8 partes en masa – calculada en base a sulfato de estaño – en un total de 100 partes en masa de dicho material de expansión y dicha sustancia que contiene sulfato de estaño.

2. La mezcla de cemento según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el citado material de expansión ha sido tratado con dióxido de carbono gaseoso para formar carbonato de calcio en el mismo.

3. La mezcla de cemento según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el citado material de expansión ha sido tratado superficialmente con un reductor de contracción.

4. Una composición de cemento, **caracterizada por** contener cemento, y la mezcla de cemento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

5. Un método para reducir el cromo hexavalente, **caracterizado por** utilizar la composición de cemento de acuerdo con la reivindicación 4.