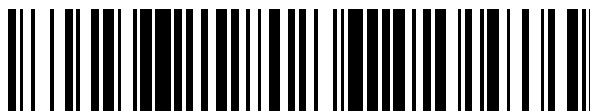


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 717 615**

51 Int. Cl.:

C04B 20/00 (2006.01)

C04B 18/08 (2006.01)

C04B 40/00 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

C04B 20/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.11.2008** **PCT/SE2008/051286**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2009** **WO09064244**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.11.2008** **E 08850291 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2019** **EP 2215031**

54 Título: **Método para el procesamiento de puzolanas**

30 Prioridad:

12.11.2007 SE 0702483

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
24.06.2019

73 Titular/es:

**PROCEDO ENTERPRISES ETABLISSEMENT
(100.0%)
P.O. Box 583
9490 Vaduz, LI**

72 Inventor/es:

**RONIN, VLADIMIR;
RONIN, IGOR y
PIKE, CLINTON WESLEY**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 717 615 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

Método para el procesamiento de puzolanas

5 La presente invención se refiere a un método para el procesamiento de puzolanas en forma de cenizas volantes.

Las cenizas volantes son útiles para la producción de hormigones, morteros y otras mezclas que comprenden cemento. Las cenizas volantes son un subproducto de las centrales eléctricas que queman carbón y se producen en todo el mundo en grandes cantidades cada año.

10 El presente método elimina las fluctuaciones en la calidad de las cenizas volantes debido a las variaciones en las composiciones químicas del carbón y los parámetros de los procesos de combustión del carbón. El procesamiento de las puzolanas, es decir, las cenizas volantes de acuerdo con el presente método mejoran significativamente el rendimiento del hormigón y proporciona un mayor nivel de reemplazo del cemento Portland estándar, lo que genera importantes beneficios económicos y ambientales.

15 Las cenizas volantes generalmente contienen aproximadamente un 85% de componentes amorfos, vítreos, en forma de partículas de cenosfera. De acuerdo con la norma ASTM C 618, las cenizas volantes se clasifican en dos clases, Clase C y Clase F. Las cenizas volantes Clase F generalmente contienen más del 70% en peso de sílice, alúmina y óxidos férricos, mientras que la Clase C contiene típicamente entre el 70% y 50%. La clase F se produce como un subproducto de la combustión de carbón bituminoso. Las cenizas volantes de clase C tienen un mayor contenido de calcio y se producen como un subproducto de la combustión de carbón sub-bituminoso.

20 Según la Asociación Americana de Cenizas del Carbón, en 2006 se produjeron aproximadamente 73 millones de toneladas de cenizas de carbón en forma de cenizas volantes en los Estados Unidos y solo se ha utilizado aproximadamente el 45% para diferentes aplicaciones industriales, mientras que la porción restante se deposita principalmente como residuos en vertederos. El reemplazo del cemento Portland en el hormigón en los Estados Unidos actualmente es solo alrededor del 10 por ciento.

30 Una investigación exhaustiva ha demostrado que los hormigones de cenizas volantes de gran volumen, donde el cemento Portland ha sido reemplazado por cenizas volantes a un nivel superior al 50%, mostraron un mayor desarrollo de resistencia a largo plazo, una menor permeabilidad al agua y gases, un alto contenido de iones de cloruro, una gran resistencia al ion cloruro, etc. en comparación con hormigones de cemento portland sin cenizas volantes.

35 Al mismo tiempo, un hormigón de alto contenido en cenizas volantes tiene inconvenientes significativos. Un inconveniente es que los tiempos de fraguado son muy largos y el desarrollo de la resistencia es muy lento durante el período de 0 a 28 días, especialmente con una relación de agua a cementación superior a 0,50. Estos efectos negativos reducen el nivel de cenizas volantes utilizadas para reemplazar el cemento Portland a un promedio de 15-20%.

40 Los problemas graves también están relacionados con la estabilidad de la calidad de las cenizas volantes. Por lo general, las variaciones en la composición química del carbón usado y los parámetros de operación de las calderas cambian con frecuencia causan la formación de fases cristalinas y casi cristalinas, llamadas escoria, que conducen a la reducción de la reactividad de las cenizas volantes, llamada actividad puzolánica.

45 Se han realizado varios esfuerzos para mejorar el rendimiento de los hormigones de cenizas volantes de alto volumen, por ejemplo. Malhotra, Concrete International J., vol. 21, n ° 5, mayo de 1999, pp. 61-66. De acuerdo con Malhotra, el desarrollo de tales hormigones podría mejorarse aumentando significativamente el contenido de aglomerante, es decir, cemento y microrelleno, y disminuyendo enormemente la cantidad de agua, pero tal enfoque requiere una dosis mayor de aditivos reductores de agua para mantener una consistencia aceptable de las mezclas de hormigón, que aumentan considerablemente el costo del hormigón. Se han desarrollado varios métodos relacionados con la molienda de las cenizas volantes para mejorar su actividad puzolánica mediante la molienda, que aumenta la cantidad de partículas de cenizas volantes del tamaño de aproximadamente 11 micras y mediante la introducción simultánea de óxido de calcio. Dichos métodos se describen en las patentes de EE.UU. n° 6.818.058, 6.038.987, 5.714.002, 5.714.003, 5.383.521 y 5.121.795. Todos los métodos conocidos mencionados no pueden proporcionar una mejora significativa del rendimiento de las cenizas volantes como componente del hormigón, o no pueden evitar las fluctuaciones de las propiedades de las cenizas volantes y garantizar la calidad constante del producto final.

60 El documento US 6802898 B1 se refiere a la mejora de las cenizas volantes para optimizar al máximo su actividad puzolánica. Revela un método para preparar cenizas volantes Clase C y Clase F para hormigón y mortero de alta resistencia a la compresión, y composiciones de los mismos. El ejemplo 2 muestra que el procesamiento de cenizas volantes moliendo en un molino de desgaste hasta el rango de distribución de tamaño deseado proporciona un rendimiento del 100% de cenizas volantes para su utilización en hormigón y mortero de alta calidad. Dichos materiales pueden reducir significativamente los costos de construcción, así como proporcionar una salida útil para

material que generalmente se considera un contaminante y una molestia. La activación de las cenizas volantes en el suelo se caracteriza por una forma esférica sustancialmente uniforme, > 90% de las partículas tienen un diámetro <11 µm, > 60% de las partículas tienen un diámetro de <5,5 µm y > 15% de las partículas tienen un diámetro de <1,375 µm, un diámetro medio de partícula de < 4,0 µm; y un rango de diámetros de partícula de 0,1 µm - 70 µm.

Sin embargo, esta publicación de patente no menciona el término "escoria" ni explica que haya fases cristalinas o semicristalinas presentes en las cenizas volantes. Por el contrario, las cenizas volantes se describen a continuación: la fase vítrea de las cenizas volantes depende esencialmente de las condiciones de combustión y del tipo de caldera. Se ha encontrado que las cenizas volantes no fraccionadas obtenidas de diferentes calderas, como las calderas de fondo seco o las calderas de fondo húmedo, se comportan de manera diferente. Las calderas que logran una mayor temperatura producen cenizas volantes con una fase vítrea más desarrollada o pronunciada. Alternativamente, la combustión en presencia de un agente fundente, que reduce la temperatura de fusión de las cenizas volantes, también puede aumentar la fase vítrea de las cenizas volantes producidas por la combustión para calderas de temperaturas más bajas. La resistencia a la compresión de una mezcla endurecible que contiene cenizas volantes puede depender en parte de la fase vítrea de las cenizas volantes, por lo que generalmente se prefieren las cenizas volantes producidas por calderas de mayor temperatura, o producidas en presencia de un agente fundente, o ambos. Sin embargo, el módulo de finura es el parámetro más importante para definir la resistencia a la compresión, y se puede usar ceniza volante fraccionada de cualquier fuente, con un módulo de finura definido. Aunque las cenizas volantes generalmente vienen en una forma seca y finamente dividida, en muchos casos, debido a los procesos de meteorización y transporte, las cenizas volantes se humedecen y con frecuencia forman grumos. Tales cenizas volantes pueden ser menos reactivas. Sin embargo, se puede suponer que existe cierta escoria en las cenizas volantes utilizadas en el documento US6802898B1. Esta publicación tampoco menciona explícitamente que durante la molienda en un molino de desgaste, las partículas de la puzolana reciben impulsos mecánicos cuando las partículas no cenosféricas en forma de escoria gruesa se desintegran y se activa la superficie de las partículas trituradas en la cenosfera.

La presente invención resuelve dichos problemas.

La presente invención se define en la reivindicación 1 y se refiere a un método para el procesamiento de las puzolanas en forma de cenizas volantes, tales como las cenizas volantes de Clase F y / o Clase C, utilizadas para la preparación de morteros y hormigones, en donde las fases cristalinas y cuasi cristalinas, llamadas escorias, de las cenizas volantes se formaron caracterizadas por el hecho de que la puzolana se somete a un procesamiento mecánico de alta energía mediante molienda en un equipo de molienda para que el producto final tenga la siguiente distribución de tamaño de partícula:

≤ 5 micras 15-25%,
 ≤ 10 micras 30-40%,
 ≤ 30 micras 90-95%, por lo que las partículas de puzolana reciben impulsos mecánicos cuando las partículas no cenosféricas en forma de escoria gruesa se desintegran y por lo tanto se activa la superficie de las partículas trituradas en la cenosfera.

La presente invención se puede realizar con el uso de diferentes tipos de equipos de molienda, tales como equipos de molienda de medios, por ejemplo, equipo de agitación, centrífuga, bola giratoria o equipo de molienda sin medios, p. ej. chorro, impacto, rodillo con cizallamiento dominante, impulsos mecánicos aplicados a las partículas sometidas a procesamiento y combinadas con clasificación de aire.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la puzolana se somete a una preclasificación para separar una fracción con una retención en el tamiz de 45 micras, que es de al menos el 90% y en que las partículas sobredimensionadas se muelen hasta una finura con una retención en el tamiz, 30 micras menos del 5% para lograr una resistencia según el índice puzolánico ASTM C 618 después de 28 días, que es > 75%.

De acuerdo con otra realización preferida de la invención, la puzolana se somete a una preclasificación para separar una fracción con una retención en el tamiz de 45 micras, que es de al menos el 95% y en que las partículas de gran tamaño se muelen a una finura con una retención en el tamiz de 30 micras es inferior al 5%.

De acuerdo con todavía otra realización preferida de la invención, la puzolana se somete a una clasificación previa para separar una fracción con una retención en el tamiz de 45 micras, que es al menos el 99% y en que las partículas de gran tamaño se muelen hasta una finura con una retención en el tamiz de 30 micras que es inferior al 5%.

Además, se describe que la puzolana, después de dicha preclasificación, se somete a un entallado hasta una finura con una retención en el tamiz de 30 micras, que es inferior al 5%.

La puzolana tratada de acuerdo con la invención puede tratarse adicionalmente añadiendo cemento Portland. De acuerdo con una realización preferida de la invención, el cemento Portland se añade en una cantidad de hasta el 10% en peso a dicha puzolana durante o después de dicho procesamiento de la puzolana.

También se prefiere añadir agentes reductores de agua, reguladores de tiempo de ajuste y / o aditivos aceleradores de la fuerza en forma de polvo a dicha puzolana durante o después de dicho procesamiento de la puzolana.

La principal ventaja de la presente invención es que el procesamiento propuesto de las cenizas volantes minimiza los efectos de las variaciones de carbón y las condiciones de la caldera en las propiedades de las cenizas volantes. Otra ventaja es la posibilidad de aumentar la sustitución del cemento Portland en el hormigón, lo que reduce considerablemente las emisiones de gas verde y el consumo de energía asociado con la producción de cemento Portland.

Ejemplos

Las cenizas volantes de clase F de acuerdo con ASTM C con composición química y distribución de tamaño de partículas (PSD) representadas por la tabla 1 y 2 se probaron de acuerdo con esta invención.

Tabla 1. Composición química

Compuesto	Ceniza volante
CaO	15,0%
SiO ₂	49,4%
Al ₂ O ₃	19,6%
Fe ₂ O ₃	5,2%
SO ₃	0,8%
Na ₂ O	0,3%
K ₂ O	1,2%

Tabla 2. Distribución del tamaño de partícula

Parámetro	Ceniza volante
Mediana del tamaño de partícula (µm)	15,2
Media del tamaño de partícula (µm)	120
Retenido en una malla 325 (45 µm), %	22

La tabla 3 a continuación representa el desarrollo de la resistencia según ASTM C 109 de 50/50 en peso de mezclas de cemento Portland (Tipo 1 según ASTM C 150) y materiales cementosos suplementarios (SCM) sin procesar y procesados de acuerdo con la presente invención.

Tabla 3. Desarrollo de la resistencia a la compresión, MPa (psi).

Tipo de SCM	Tiempo de curado, días.			
	1	3	7	28
1. Escoria sin procesar después de la clasificación (95% más basta 45 micras)	2,5 (364)	4,3 (630)	5,8 (842)	9,0 (1315)
2. Escoria procesada después de la clasificación (95% más fina que 30 micras)	6,6 (962)	14,3 (2079)	20,1 (2903)	28,7 (4158)
3. Cenizas volantes procesadas con escoria procesada (producto final 95% más fino que 30 micras)	8,8 (1269)	19,1 (2769)	27,0 (3911)	35,2 (5108)
4. Mezcla 50/50 de cemento tipo I y escoria de alto horno, (Blaine 4000 cm ² / g)	25 - 28 MPa 30-38 MPa			

Los resultados de las pruebas obtenidas muestran que la presente invención transforma una fracción gruesa completamente inerte de las cenizas volantes, con cero actividad puzolánica, en una parte reactiva, que tiene una contribución significativa a la resistencia. El cemento mezclado que contiene 50% de cemento Portland y 50% de las cenizas volantes procesadas de acuerdo con la presente invención demostró con 28 días de tiempo de curado una resistencia en línea con las resistencias promedio experimentadas con los cementos Tipo I, que es de 35 MPa-40 MPa, y su mezcla 50 / 50 con escoria de horno de alta calidad.

Adicionalmente, a los beneficios de rendimiento significativos como alta durabilidad, etc., la presente invención también tiene un gran impacto ambiental que hace disponible para la producción de hormigón cenizas poco activas, que normalmente se llevan a vertederos.

Se han descrito anteriormente varias realizaciones de la invención. Sin embargo, la presente invención no se limita a ejemplificar realizaciones descritas anteriormente, sino que puede variarse dentro del alcance de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para el procesamiento de las puzolanas en forma de cenizas volantes, como las cenizas volantes de Clase F y / o Clase C utilizadas para la preparación de morteros y hormigones, en donde en las cenizas volantes se formaron fases cristalinas o casi cristalinas, llamadas escoria, caracterizado porque la puzolana se somete a un procesamiento mecánico de alta energía mediante molienda en un equipo de molienda de modo que el producto final tenga la siguiente distribución de tamaño de partícula:

10 ≤ 5 micras 15-25 % en peso,
 ≤ 10 micras 30-40 % en peso,
 ≤ 30 micras 90-95 % en peso,

15 por lo que las partículas de puzolana reciben impulsos mecánicos cuando las partículas no cenosféricas en forma de escoria gruesa se desintegran y la superficie de las partículas trituradas en cenosfera se activan.
- 20 2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la puzolana se somete a una preclasificación para separar una fracción con una retención en el tamiz de 45 micras que es al menos el 90% y en que las partículas de gran tamaño se muelen hasta obtener una finura con una retención en el tamiz de 30 micras inferior al 5% para lograr una resistencia de acuerdo con el índice puzolánico ASTM C 618 después de 28 días, que es $> 75\%$.
- 25 3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la puzolana se somete a una preclasificación para separar una fracción de con una retención en el tamiz de 45 micras que es al menos el 95% y en que las partículas de gran tamaño se muelen a una finura con una retención en el tamiz de 30 micras que es inferior al 5%.
- 30 4. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la puzolana se somete a una preclasificación para separar una fracción con una retención en el tamiz de 45 micras, que es de al menos el 99% y en que las partículas de gran tamaño se muelen a una finura con una retención en el tamiz de 30 micras que es inferior al 5%.
5. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el cemento Portland se agrega en una cantidad de hasta el 10% en peso a dicha puzolana durante o después de dicho procesamiento de la puzolana.
- 35 6. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque los agentes reductores de agua, reguladores de tiempo establecido y / o aditivos aceleradores de la fuerza en forma de polvo se agregan a dicha puzolana durante o después de dicho procesamiento de la puzolana.