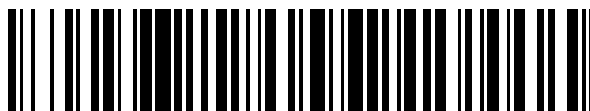


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 843**

51 Int. Cl.:

B09B 3/00 (2006.01)

B09C 1/08 (2006.01)

C04B 18/02 (2006.01)

B01J 2/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.02.2007 PCT/GB2007/050077**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.08.2007 WO07096671**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.02.2007 E 07733537 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2019 EP 1989008**

54 Título: **Producción de agregados secundarios**

30 Prioridad:

21.02.2006 GB 0603443

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.03.2020

73 Titular/es:

**UNIVERSITY OF GREENWICH (100.0%)
Old Royal Naval College Park Row Greenwich
London SE10 9LS, GB**

72 Inventor/es:

**HILLS, COLIN, DOUGLAS y
CAREY, PAULA, JILLIAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 746 843 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

Producción de agregados secundarios

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a la producción de agregados secundarios por carbonatación combinada y volteo de finos residuales inertes, tales como residuos de procedimientos de extracción y combustión.

Antecedentes de la invención

El documento DE10307780 A1 desvela un procedimiento para la preparación de partículas de agregado compuestas de sucesivas capas, comprendiendo el procedimiento volteo.

10 Los trabajos anteriores de los autores de la invención, que están sujetos a la patente estadounidense 5.997.629, propusieron el tratamiento de residuos por carbonatación acelerada para formar, por endurecimiento no hidráulico, no lixiviante, gránulos en los que están incluidos componentes nocivos de los residuos. Este tratamiento implica el uso de un equipo de mezclado, como puedan ser mezcladoras planetarias, para activar mecánicamente los componentes reactivos del medio que se va a carbonatar a través de un mezclado a fondo y la separación de los productos de reacción para exponer las superficies reactivas nuevas.

15 La presión sobre las fuentes de agregados primarios ha llevado a investigar la producción de agregados secundarios a partir de residuos no peligrosos e inertes, como por ejemplo de mezclas sinterizadas de arcilla y cenizas, que se pueden utilizar en la producción de materiales a base de hormigón.

20 Por ejemplo, el producto disponible en el mercado Aardelite (RTM) se fabrica aprovechando las propiedades puzolánicas de los residuos, como puedan ser las cenizas volantes. Al agregar un aglutinante al residuo, por ejemplo cal, y procesar a una temperatura de 90 °C, se transforman la sílice y la alúmina en el residuo en minerales cementosos.

Se remite al lector a los documentos US-A-4636342, JP-A-S63140042, DE-A1-10307780 y US-A-5200033.

Sumario de la invención

25 La presente invención se basa en el hallazgo de que es posible preparar agregados secundarios a partir de finos residuales inertes derivados por ejemplo de procedimientos de extracción y combustión, utilizando una combinación de carbonatación acelerada y volteo, de modo que las partículas agregadas compuestas de sucesivas capas de los productos de reacción a base de carbonato sólido forman un agregado duro adecuado para su uso en hormigón al cabo de tan solo unos minutos de exposición a dióxido de carbono. Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1. El procedimiento es adecuado para la preparación de agregados útiles en la fabricación de hormigón, comprendiendo volteo de finos, o finos inertes, reactivos con CO₂, es decir carbonatables, y un aglutinante reactivo con CO₂, es decir carbonatable, en presencia de humedad y dióxido de carbono y, opcionalmente, la adición de más finos y/o más aglutinante hasta que el agregado alcanza un tamaño adecuado para el uso pretendido.

30 El procedimiento se puede poner en funcionamiento por volteo de cargas simples o por adición discontinua de materiales durante el procedimiento de volteo, o por alimentación continua de materiales carbonatables con separación continua del producto agregado.

Breve descripción de los dibujos

La Figura A es una fotomicrografía electrónica en la que se presenta la acumulación de productos de reacción de carbonato en capas;
 40 La Figura 1 es una fotografía en la que se presenta una muestra del producto del Ejemplo 1;
 La Figura 2 es una fotografía en la que se presenta una muestra del producto del Ejemplo 2;
 La Figura 3 es una fotografía en la que se presenta una muestra del producto del Ejemplo 3;
 La Figura 4 es una fotografía en la que se presenta una muestra del producto del Ejemplo 4;
 La Figura 5 es una fotografía en la que se presenta una muestra del producto del Ejemplo 5.

45 En las Figuras 1-5, se representa las muestras en imágenes sobre una hoja de papel impresa con rejilla de 1 cm².

Descripción detallada de la invención

La presente invención se diferencia del mezclado requerido para implementar un procedimiento de carbonatación de la patente estadounidense 5.997.629, en que implica una acción de volteo, normalmente mediante el uso de una bandeja o un tambor rotatorio. En la presente invención, cuando se mezclan materiales que son susceptibles de carbonatación acelerada con residuos/finos inertes, como por ejemplo los finos de cantera o lavado, se endurece la mezcla en un entorno gaseoso rico en CO₂, pero de modo que se forma una serie de capas sucesivas de material endurecido (por acción del volteo) para producir un producto agregado duro, adecuado como reemplazamiento para

piedra, o agregado sinterizado, por ejemplo, en artículos de hormigón.

Asimismo, a diferencia de la patente estadounidense 5.997.629 en la que se agregan los materiales en masa y después se procesan en una atmósfera rica en CO₂, en la presente invención, se agregan los materiales al sistema de volteo de forma más moderada y se controla de cerca el contenido en agua para permitir que se acumulen capas sucesivas de los productos de reacción/cemento de carbonato sobre las capas anteriores, para formar partículas agregadas. La acumulación de capas sucesivas de cemento de carbonato que forman el agregado tiene lugar durante el corto período de tiempo que están expuestos los materiales a CO₂. Según los experimentos se ha demostrado que los componentes de los materiales que se vayan a carbonatar reactivos con CO₂ pueden conseguir hasta un 97 % de sus valores teóricos durante el procesamiento a través de medios sencillos, entre los que se incluye algo de energía de activación mecánica.

Los finos carbonatables que se pueden utilizar en este procedimiento incluyen ciertos finos de cantera, tales como roca caliza, finos de trituradora, finos de combustión de lodos de papel, cenizas combustibles pulverizados y polvo de hornos de cemento, así como colas de minas, limos de depósitos de almacenamiento, sedimentos dragados y finos de procesamiento generados a nivel industrial.

Entre los aglutinantes carbonatables que se pueden utilizar en el presente procedimiento se incluyen polvo de horno de cemento y cemento Portland, y materiales reactivos con CO₂, tales como cal viva, cenizas de combustión que contienen cal libre y silicato de calcio, o minerales a base de magnesio. Ventajosamente, en la presente invención, es posible utilizar cemento Portland, que se considera "obsoleto."

Entre los finos no carbonatables que se pueden utilizar en este procedimiento se incluyen ciertos finos de cantera, arena y limo.

Otros residuos que se pueden emplear en la invención son cenizas de papel, lodos de acero, limos de cantera, cenizas de madera y arcilla expandida.

Para que tenga lugar la carbonatación, los materiales carbonatables contienen convenientemente compuestos de calcio o magnesio, si bien la carbonatación también puede tener lugar con otros compuestos de metal como compuestos de hierro.

La adición controlada de materiales y el contenido en humedad con el que tiene lugar la carbonatación son factores importantes en la producción de agregados por carbonatación acelerada. Es importante subrayar que el rápido desarrollo de resistencia que tiene lugar durante la exposición a gas dióxido de carbono en tan solo unos minutos es diferente al de los sistemas a base de cemento hidráulico, que se endurece a lo largo de períodos de tiempo mucho más prolongados, es decir, varias horas.

Se requieren pequeñas cantidades de agua para permitir que el dióxido de carbono reaccione con los materiales carbonatables. La cantidad de agua requerida es mucho menor que la utilizada para una situación hidráulica de cemento Portland (de ahí el uso del término "humedad") y es muy posible que el contenido en humedad de los finos sea suficiente para que tenga lugar la reacción de carbonatación. Si no es así, se agrega agua después para conseguir una relación en peso con respecto a los sólidos de no más de 0,5:1, posiblemente no más de 0,4:1 o 0,3:1. Convenientemente, la relación entre agua y sólidos es al menos 0,01:1 normalmente al menos 0,1 o 0,2:1. La relación entre agua y sólidos se evalúa como un valor general para el procedimiento. En un procedimiento continuo, se observa la relación entre agua y sólidos indicada para las materias primas a lo largo del procedimiento. Asimismo, en un procedimiento discontinuo, se observa la relación entre agua y sólidos indicada para cada lote de material agregado al volteador al tiempo que se acumula la estructura de capas para el agregado.

El procedimiento de la invención se lleva a cabo en una atmósfera que tiene un contenido en dióxido de carbono por encima del contenido en el aire natural, por ejemplo, que contiene al menos 20 %, 30 % o 40 % en peso de dióxido de carbono. Preferentemente, el dióxido de carbono es el componente predominante de la atmósfera de volteo que está a un 50 %, 60 %, 70 % o 80 % en peso. Lo más preferente, la atmósfera consiste sustancialmente en dióxido de carbono que está a un 90 %, 95 % o 99 % en peso. Los gases de combustión de residuos con un alto contenido en dióxido de carbono pueden ser adecuados como atmósfera de volteo.

La etapa de carbonatación se lleva a cabo preferentemente a la presión atmosférica, o en torno a ella, o hasta una presión que no excede 30 psi (2 bares). El uso de una atmósfera de CO₂ a una presión más alta no hace avanzar en gran medida el procedimiento y requiere un aparato más complejo. Los materiales de volteo se pueden combinar con CO₂ en presencia de humedad, a presión y temperatura ambiente. Generalmente, no es necesario ni deseable emplear calentamiento o refrigeración durante el volteo.

Preferentemente el producto agregado no retiene las propiedades hidráulicas. Asimismo, el producto es preferente y esencialmente no hidratado ya que las capas de agregado se forman por endurecimiento no hidráulico debido a la reacción con dióxido de carbono.

El dióxido de carbono utilizado puede suministrarse de fuentes convencionales de dióxido de carbono líquido o presurizado. Alternativamente, pueden emplearse los gases ricos en CO₂ descargados o reciclados de procesos

como puedan ser la fabricación de hormigón, o como gases residuales de combustión, con un beneficio simultáneo para el medioambiente al reducirse las emisiones de gases invernadero.

Convenientemente, se lleva a cabo el procedimiento cargando los materiales de partida en un tambor cilíndrico que es giratorio en torno a un eje que es horizontal o ligeramente inclinado con respecto a la horizontal. Se sella el cilindro en ambos extremos, de tal modo que su interior puede cargarse con una atmósfera de dióxido de carbono, o montarse dentro de un recipiente mayor que mantiene una atmósfera de dióxido de carbono. Con la rotación del tambor, el material que reposa en el punto más bajo del cilindro empieza a "escalar" por la pared del cilindro y después vuelve a voltearse al nivel más bajo por la gravedad. Se forman los agregados como revestimientos sobre partículas núcleo a medida que prosigue el volteo y los revestimientos se endurecen por formación *in situ* de carbonatos por reacción con el dióxido de carbono.

Quando se hace rotar el tambor en torno al eje horizontal, se pueden agregar los materiales que se van a tratar y, opcionalmente, agua al tambor como un solo lote o en más de una porción. La carga, o cada porción, se agitan en tambor hasta endurecerse convenientemente y, si es necesario con la adición de otra porción, hasta alcanzar el tamaño deseado para su uso como agregado en la fabricación de hormigón o, por ejemplo, como piedra de carretera o sustituto de grava.

Quando se inclina el eje de rotación con respecto a la horizontal, la carga puede pasar por debajo de la inclinación durante la rotación. El ángulo de inclinación y la longitud del tambor se seleccionan de tal modo que el período de tiempo del trayecto de la carga agregada en el extremo más alto del tambor sea tal que se agregue en un tamaño adecuado y se descargue desde el extremo inferior del tambor. En este procedimiento, se pueden agregar los materiales como una sola carga o, más preferentemente, como un suministro continuo. Este procedimiento se puede llevar a cabo en una atmósfera de CO₂ estática o haciendo circular una atmósfera rica en CO₂ a través del tambor.

Alternativamente, se puede llevar a cabo el procedimiento utilizando recipientes o bandejas de aglomeración que tienen una base circular y una pared periférica vertical en torno a la circunferencia de la base. La base del recipiente o la bandeja puede ser horizontal o estar inclinada con respecto a la horizontal de tal modo que se imparte la acción de volteo por el movimiento de la pared, así como de la base.

Ya sea en forma de tambor o bandeja del aparato, se pueden proporcionar filetes verticales sobre las superficies en contacto con los materiales que se van a carbonatar, para promover el volteo y evitar la posibilidad de que los materiales se deslicen sin volteo.

Únicamente a modo ilustrativo, una planta a escala intermedia puede basarse en un tambor de volteo de 1,5 m de diámetro x 4,0 m de longitud con su eje principal a una inclinación de 1-5 grados con respecto a la horizontal. Funcionando a 1-5 rpm y a una velocidad de 0,08-0,4 m/s, se anticipa que es viable una alimentación continua de 1000-5000 kg/h con un tiempo de procedimiento de 10 a 30 minutos, dependiendo del residuo. Dicho aparato puede montarse en pares de rodillos o ruedas, que soportan el tambor al tiempo que se permite que gire. Se puede hacer girar el tambor mediante un motor que acciona uno o más rodillos o ruedas de soporte. Esta planta a escala piloto puede aumentarse en escala según el modo convencional para producciones más grandes a escala industrial, como por ejemplo en torno a 100 toneladas/hora.

Los procedimientos de la invención quedarán ilustrados con el siguiente trabajo experimental.

Parte experimental

En el trabajo notificado a continuación, el componente reactivo con CO₂ utilizado fue principalmente cemento Portland obsoleto. Sin embargo, también es posible utilizar polvos de horno de cemento, polvos de chimenea y escoria en el procedimiento de la invención, tal como se observa en los ejemplos, en los que se producen agregados utilizando una mezcladora de tambor rotatorio con una acción de volteo/rodillo. En los Ejemplos 1-5 se utiliza un tambor de volteo de 0,2 m de diámetro x 0,2 m de longitud con su eje de rotación horizontal. El volteador se acciona a 2-50 rpm y a una velocidad de 0,2-0,52 m/s durante un tiempo de procedimiento de 10 a 30 minutos, dependiendo del residuo. Se llevó a cabo cada uno de los ejemplos con un lote de 300 g de residuo tratado. Para el tratamiento con CO₂, se cargó el volteador con gas CO₂ desde un cilindro de gas de laboratorio cargado con un regulador. Una ventilación en el volteador permitió la descarga del aire original al mismo tiempo que se mantenía la presión interna en torno a la atmosférica.

Los agregados acabados despliegan una estructura de tipo ovoide compuesta de sucesivas capas de productos de reacción de carbonato. Los productos de reacción de carbonato pueden ser a base de calcio o magnesio o pueden estar compuestas de otros elementos como hierro.

El inicio de la acumulación de los productos de reacción de carbonato en distintas capas sobre el grano de residuo de cemento reactivo con CO₂ se presenta en la Figura A. La Figura A es una micrografía electrónica de un grano parcialmente carbonatado que contiene silicatos de calcio. Después de la carbonatación por volteo según la presente invención, se forman distintas capas de carbonato de calcio sobre la superficie del límite del grano original. En la Figura A, se pueden observar claramente tres capas diferentes de carbonato (a-c) en el lado derecho superior de la imagen del grano. El área marcada (a) es la estructura vestigio del grano original, mientras que el área (b) es la

primera capa del carbonato formado de material sobre la superficie inmediata del grano y el área (c) presenta una capa diferente, que se une en la parte exterior del grano. En esta capa (c) la que continúa formándose y endureciéndose en la acción de volteo descrita, con la adición controlada de materiales parentales.

- 5 En la Tabla 1 se proporciona un resumen del intervalo típico de propiedades en masa de los agregados producidos por carbonatación acelerada.

Tabla 1

Valores típicos de propiedades físicas en masa de agregados por carbonatación acelerada					
	Densidad seca en masa (kg/m ³)	Densidad en masa saturada (kg/m ³)	Absorción de agua (%)	Dureza/Resistencia (MPa)*	Tiempo de carbonatación (min.)
Propiedad	600-1100	700-1300	5-25	0,25- 3	10-30
* medido como típico de partículas individuales bajo una carga constante					

Ejemplos

- 10 En las muestras a continuación, se determinó la resistencia en comparación con un agregado de arcilla expandido patentado (LECA - Lightweight Expanded Clay Aggregate), utilizado comúnmente en la producción de bloques de peso ligero. Los productos LECA se preparan por cocción de aglomerados de arcilla en un horno rotatorio a aproximadamente 1200 °C. Se describen las resistencias relativas de los productos como más débil, similar, más fuerte y significativamente más fuerte, en comparación con LECA. Los valores químicos presentes en los finos/aglutinante utilizado en cada uno de los ejemplos expuestos en la Tabla 2 siguiendo los ejemplos.

15 **Ejemplo 1: Ceniza de combustión de papel**

Ceniza de combustión de papel

<u>Residuo primario:</u>	Ceniza de lodos
<u>Otros</u>	10 % residuos PC*
<u>Relación agua: sólido:</u>	0,5
<u>Tiempo mezclado/carbonatación:</u>	10 minutos
<u>Densidad seca en masa:</u>	728 kg/m ³
<u>Densidad en masa saturada:</u>	962 kg/m ³
<u>Absorción de agua:</u>	23 %
<u>Resistencia:</u>	significativamente más fuerte

* en estos Ejemplos, se utilizó cemento Portland "obsoleto"

En la Figura 1, se muestra una muestra del producto.

Ejemplo 2: Finos de triturado de roja

20

Finos de triturado de caliza

<u>Residuo primario:</u>	Finos de caliza
<u>Otros</u>	ceniza de papel/polvo de horno
<u>Relación agua: sólido:</u>	0,3
<u>Tiempo mezclado/carbonatación:</u>	10 minutos
<u>Densidad seca en masa:</u>	913 kg/m ³
<u>Densidad en masa saturada:</u>	1095 kg/m ³
<u>Absorción de agua:</u>	15 %
<u>Resistencia:</u>	significativamente más fuerte

En la Figura 2, se muestra una muestra del producto.

Ejemplo 3: Arena/finos de limo

Arena/finos de limo

<u>Residuo primario:</u>	Arena de baja calidad
<u>Aglutinante</u>	40 % residuos PC/polvo desviado
<u>Relación agua: sólido:</u>	0,3
<u>Tiempo mezclado/carbonatación:</u>	20-30 minutos
<u>Densidad seca en masa:</u>	942 kg/m ³
<u>Densidad en masa saturada:</u>	1132 kg/m ³
<u>Absorción de agua:</u>	15 %
<u>Resistencia:</u>	similar

En la Figura 3, se muestra una muestra del producto.

5 **Ejemplo 4: ceniza de combustible pulverizada (PFA)**

Ceniza de combustible pulverizada

<u>Residuo primario:</u>	PFA
<u>Aglutinante</u>	20 % residuo PC
<u>Relación agua: sólido:</u>	0,27
<u>Tiempo mezclado/carbonatación:</u>	30 minutos
<u>Densidad seca en masa:</u>	599 kg/m ³
<u>Densidad en masa saturada:</u>	695 kg/m ³
<u>Absorción de agua:</u>	5 %
<u>Resistencia:</u>	más baja

En la Figura 4, se muestra una muestra del producto.

Ejemplo 5: Polvo de horno de cemento

10

Polvo de horno de cemento (CKD)

<u>Residuo primario:</u>	CKD+caliza
<u>Otros</u>	PC residual
<u>Relación agua: sólido:</u>	0,27
<u>Tiempo mezclado/carbonatación:</u>	10 minutos
<u>Densidad seca en masa:</u>	771 kg/m ³
<u>Densidad en masa saturada:</u>	919 kg/m ³
<u>Absorción de agua:</u>	17 %
<u>Resistencia:</u>	significativamente más fuerte

En la Figura 5, se muestra una muestra del producto.

Tabla 2

	SO ₃	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	L.O.I	MgO	K ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	MnO	Cl	CaCO ₃	Menor
Polvo desviado	9,05	1,39	14,37	4,85	2,19	58,81	3,21	1,12	1,89	-	-	-	0,32		
Cemento Portland	3,5	0,14	19,53	5,07	3,04	63,54		1,3	0,87	-	-	-			
Polvo de horno de cemento Caliza	7,13	1,60	11,20	3,36	2,20	49,15	19,62	1,74	4,14	0,09	-	-	2,48	>90	<10
Ceniza de papel	0,19	0,28	25,9	15,8	0,5	42,7	6,39	3,06	0,3	0,2	0,19	0,1			
Ceniza de combustible pulverizada	0,45	-	47,34	27,01	10,55	4,46	0,79	1,48	3,50	-	1,00	-	-		

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de partículas de agregado compuestas de sucesivas capas de productos de reacción basados en carbonato sólido endurecidos, comprendiendo el procedimiento el volteo de finos carbonatables, o finos inertes, y un aglutinante carbonatable, en presencia de humedad y dióxido de carbono, en el que el agua se controla estrechamente para que esté presente en una relación en peso con respecto a los sólidos de no más de 0,5:1, de tal modo que los materiales carbonatables y el dióxido de carbono reaccionan a medida que prosigue el volteo.
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los finos carbonatables son finos de combustión de lodos de papel, ceniza de combustible pulverizado, polvo de horno de cemento o cemento Portland obsoleto.
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los finos inertes son finos de cantera, arena o limos.
4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el aglutinante carbonatable es un polvo de horno de cemento o cemento Portland.
5. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se voltean los materiales en una atmósfera que consiste predominantemente en dióxido de carbono.
6. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se voltean los materiales en un tambor cilíndrico.
7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el tambor cilíndrico gira en torno a un eje horizontal y se procesan los materiales de forma discontinua.
8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el tambor cilíndrico gira en torno a un eje inclinado con respecto a la horizontal y los materiales se procesan de forma discontinua o continua.

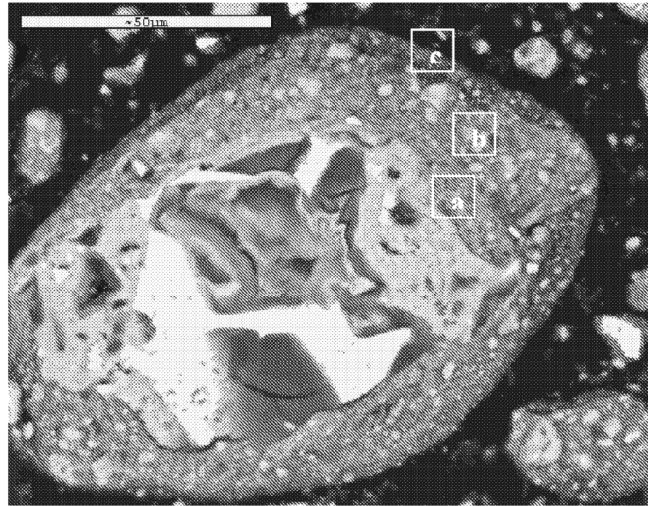


Figura A

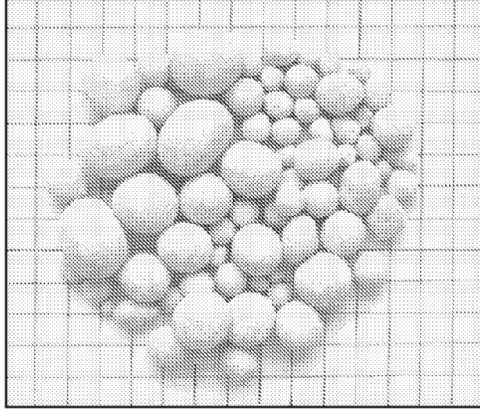


Figura 1

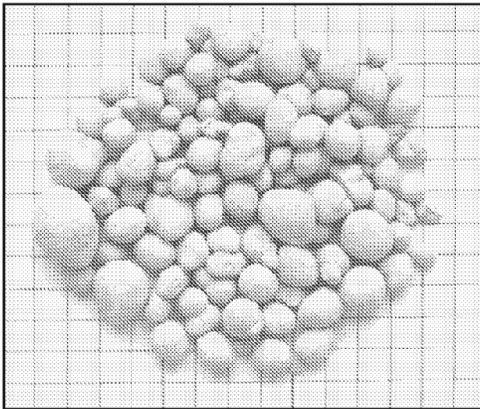


Figura 2

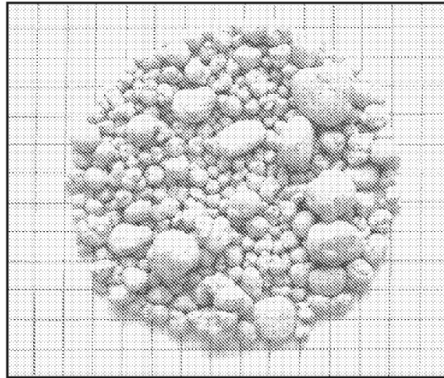


Figura 3

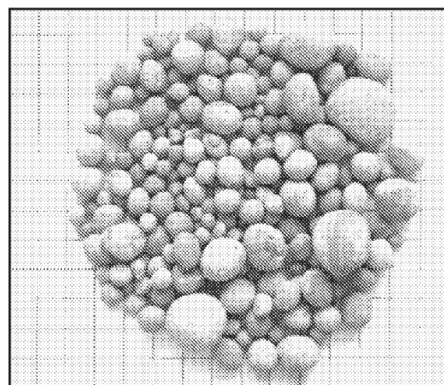


Figura 4

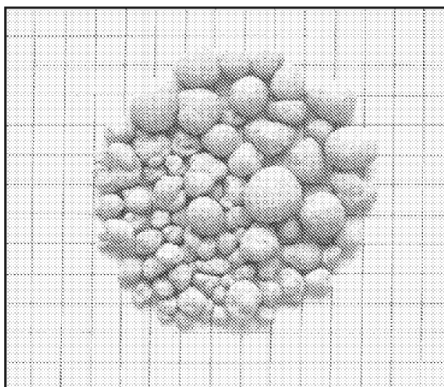


Figura 5