

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 345 572**

51 Int. Cl.:

**C04B 28/00** (2006.01)

**C04B 18/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA  
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.07.2007 PCT/FR2007/001285**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.01.2008 WO08012438**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.07.2007 E 07823342 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **15.06.2022 EP 2061732**

54 Título: **Cemento geopolimérico a base de cenizas volantes y de gran inocuidad de uso**

30 Prioridad:

**28.07.2006 FR 0606923**

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

**07.10.2022**

73 Titular/es:

**RED LION CEMENT TECHNOLOGY LIMITED  
(100.0%)**

**C/O St Vincent Trust Services Limited Trust  
House 112 Bonadie Street Kingstown  
St Vincent and the Grenadines, GD**

72 Inventor/es:

**DAVIDOVITS, JOSEPH;  
DAVIDOVITS, RALPH y  
DAVIDOVITS, MARC**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

**DESCRIPCIÓN**

Cemento geopolimérico a base de cenizas volantes y de gran inocuidad de uso

5 La presente invención se refiere a un nuevo tipo de cemento geopolimérico destinado a la construcción. Este cemento se denomina cemento geopolimérico, puesto que es a base de geopolímero mineral, constituido por aluminosilicatos alcalinos, más conocidos con la denominación de poli(sialato), poli(sialato-siloxo) y/o poli(sialato-disiloxo). En el caso de la presente invención, el cemento geopolimérico es a base de cenizas volantes silicoaluminosas recogidas después de la combustión del carbón en las centrales eléctricas térmicas. Su endurecimiento se efectúa a temperatura ambiente.

**Técnicas anteriores**

15 Se distinguen dos tipos de cementos: los cementos hidráulicos y los cementos geopoliméricos. Los cementos geopoliméricos son el resultado de una reacción de policondensación mineral, denominada geosíntesis, por oposición a los aglutinantes tradicionales hidráulicos en los que el endurecimiento es el resultado de una hidratación de los aluminatos de calcio y de los silicatos de calcio.

20 El término poli(sialato) se ha adoptado para designar los geopolímeros aluminosilicatos. La red sialato está constituida por unos tetraedros SiO<sub>4</sub> y AlO<sub>4</sub> alternativamente enlazados por unos átomos de oxígeno. Los cationes (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) presentes en las cavidades estructurales del poli(sialato) equilibran la carga negativa de Al<sup>3+</sup> en coordinación (IV). La fórmula empírica de los polisialatos es: M<sub>n</sub>{-(SiO<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-AlO<sub>2</sub>}<sub>n</sub>, wH<sub>2</sub>O, representando M el catión K, Na o Ca y “n” el grado de polimerización; “z” es igual a 1, 2, 3 o más, hasta 32. Los polímeros de red tridimensional (3D) son de tipo:

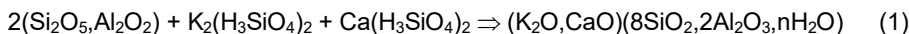
25	Poli(sialato) M <sub>n</sub> -(Si-O-Al-O-) <sub>n</sub> ,	M-PS	Si:Al=1:1
	Poli(sialato-siloxo) M <sub>n</sub> -(Si-O-Al-O-Si-O-) <sub>n</sub>	M-PSS	Si:Al=2:1
	Poli(sialato-disiloxo) M <sub>n</sub> -(Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-) <sub>n</sub>	M-PSDS	Si:Al=3:1

30 Los aglutinantes o cementos geopolímeros de tipo poli(sialato), poli(sialato-siloxo) y/o poli(sialato-disiloxo) han constituido el objeto de varias patentes que demuestran sus propiedades particulares. Se pueden citar por ejemplo las patentes francesas: FR 2.489.290, 2.489.291, 2.528.818, 2.621.260, 2.659.319, 2.669.918, 2.758.323 y 2.839.970.

Los cementos geopoliméricos de la técnica anterior, WO 92/04298, WO 92/04299, WO 95/13995, WO 98/31644, WO 03/099738, son el resultado de una policondensación entre tres agentes activos minerales distintos, es decir:

- 35 a) el óxido aluminosilicato (Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), o metacaolín, que es el resultado de la calcinación de arcilla caolín cerca de los 750°C. En la presente descripción, se designará mediante MK-750.
- b) El silicato de sodio o de potasio con una relación molar M<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> comprendida entre 0,5 y 0,8, lo que corresponde a una relación molar SiO<sub>2</sub>:M<sub>2</sub>O comprendida entre 1,25 y 2, designando M o bien Na, o bien K. Como en la técnica anterior se utiliza o bien una, o bien la otra relación molar, se utilizarán las dos relaciones en la presente descripción.
- 40 c) El disilicato de calcio Ca(H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>
- 45 d) En algunos casos, se añade sílice amorfa (humo de sílice) o unos aluminosilicatos naturales (rocas trituradas de diversos orígenes). Se pueden citar, por ejemplo, las patentes FR 2.758.323 y 2.839.970. Se trata de cargas reactivas revestidas en la matriz geopolimérica que resulta de la reacción entre los agentes reactivos a)+b)+c).

50 Con el disilicato de potasio y una relación molar M<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> = 0,5 -disilicato alcalino de potasio K<sub>2</sub> (H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-, la policondensación es el resultado de la reacción química siguiente:



55 Se forma el (K,Ca)-Poli(sialato-siloxo), (K,Ca)-PSS con Si:Al = 2. Con una relación molar M<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> = 0,8, se forma el (K,Ca)-Poli(sialato-disiloxo), (K,Ca)-PSDS.

60 Los agentes reactivos a) y b) son unos productos industriales añadidos en el medio de reacción. Por el contrario, el ingrediente c), el disilicato de calcio, se produce en estado naciente, *in situ*, en el medio altamente alcalino. En general, procede de la reacción química entre un silicato de calcio tal como la melilita de calcio presente en la lechada de alto horno.

Una de las propiedades interesantes de los cementos geopoliméricos es que, durante su fabricación, no liberan o

liberan muy poco gas carbónico CO<sub>2</sub>. Por el contrario, los cementos a base de clinker Portland emiten enormemente gas carbónico. Tal como se puede leer en la publicación titulada Global Warming Impact on the Cement and Aggregates Industries, publicada en World Resource Review, Vol. 6, nº 2, p. 263-278, 1994, una tonelada de cemento Portland libera 1 tonelada de gas CO<sub>2</sub>, mientras que un cemento geopolimérico libera 5 a 10 veces menos. En otras palabras, en el marco de las leyes internacionales que limitan en el futuro la liberación de CO<sub>2</sub>, una fábrica de cemento que fabrica inicialmente cemento Portland podrá producir 5 a 10 veces más cemento geopolimérico, emitiendo al mismo tiempo la misma cantidad de gas CO<sub>2</sub>. El interés por los cementos geopolímeros resulta muy evidente para la economía de los países en desarrollo.

Se puede obtener asimismo un cemento geopolimero utilizando otro tipo de silico-aluminato, a saber, las cenizas volantes, residuo industrial de las centrales térmicas de carbón. Existen sin embargo varios tipos de cenizas volantes según que contengan poco o mucho calcio, en forma de CaO combinado con los silico-aluminatos, o cal libre. Generalmente, las cenizas que proceden de la combustión de la hulla son pobres en cal y se denominan cenizas de clase F, o silico-aluminosas. Las cenizas que proceden de lignita son ricas en cal y pertenecen a la clase C, o cálcicas y sulfo-cálcicas. La tabla 1 reproduce algunas composiciones químicas de estos dos tipos de cenizas. En el marco de la presente invención, el cemento geopolimero se obtiene esencialmente a partir de cenizas volantes de clase F, silico-aluminosas, de contenido en CaO inferior al 4% en peso.

Las cenizas volantes utilizadas en el marco de la presente invención son las obtenidas en unas calderas que queman a unas temperaturas superiores a 1.000°C. La ceniza se presenta entonces en forma de pequeñas esferas constituidas esencialmente por partes vítreas. Están excluidas del campo de aplicación de la presente invención las cenizas que resultan de la combustión a menor temperatura o en lecho fluidizado, aproximadamente 750-1.000°C. Estas cenizas de baja temperatura no se vitrifican y algunas contienen unos silico-aluminatos muy parecidos al metacaolín MK-750 mencionado anteriormente. Este tipo de ceniza pertenece a los cementos geopoliméricos de la técnica anterior y se menciona en la patente FR 2.758.323, página 6, líneas 15-18.

Tabla 1: Composición química, deduciendo el carbono, de cenizas volantes (según A. Jarrige, *Les cendres volantes, propriétés - applications industrielles*, ed. Eyrolles, Paris 1971)

	Cenizas de hulla (clase F) silico-aluminosas	Cenizas de lignita (clase C) sulfo-cálcicas
SiO <sub>2</sub>	47,2 a 54	18 a 24,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,7 a 34,9	12,1 a 14,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,6 a 11,5	6,3 a 7,8
CaO	1,3 a 4,1	42,9 a 49
de los cuales cal libre	0,1	18 a 25
MgO	1,4 a 2,5	1,9 a 2,8
SO <sub>3</sub>	0,1 a 0,9	5,5 a 9,1
Na <sub>2</sub> O	0,2 a 1,6	0,5 a 2
K <sub>2</sub> O	0,7 a 5,7	1 a 3

Se encuentran en la técnica anterior numerosas referencias que utilizan las cenizas volantes. Los autores describen generalmente una activación alcalina de las cenizas, o activación química tal como en la patente Silvestrim, US nº 5.601.643 (WO 96/25369). Desde hace poco tiempo sin embargo, estos mismos cementos llevan el título de cementos geopolímeros o cementos geopoliméricos, tal como las patentes Davidovits de la técnica anterior, por ejemplo la patente Skvara "Geopolymer binder based on fly ash", WO 03/078349, o la patente Nicholson "Geopolymers and methods for their production", WO 2005/019130.

La tabla 2 agrupa algunas patentes representativas de la técnica anterior en las que las cenizas volantes son, o bien un elemento secundario, o bien principal. Se encuentra, en cada patente, la naturaleza de los elementos de reacción. El uso de estos elementos está visualizado por (XX) y su ausencia por (--):

- MK-750, caolín calcinado u óxido aluminosilicato (Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).
- lechada de alto horno,
- ceniza volante de clase C o F,
- silicato alcalino con las dos relaciones M<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>:M<sub>2</sub>O, siendo M K o Na,
- la temperatura de geopolimerización (endurecimiento): ambiente (20°C) o en autoclave (20-95°C),
- el tiempo de endurecimiento en autoclave en horas,
- el uso de un activador adicional de reacción,
- la inocuidad del uso.

Tabla 2: Comparación entre la técnica anterior y la presente invención.

	Presente invención	WO 03/099738	WO 2005/019130	US 508 4102	US 464 2137	CZ 289 735	WO 03/078349	WO 96/25369
MK-750	--	XX	XX	--	XX	XX	--	--
lechada	XX	XX	XX	XX	XX	XX	--	--
ceniza	XX (F)	--	XX (C,F)	XX (F)	XX (CF)	XX	XX (C)	XX (F)
silicato								
M <sub>2</sub> O:SiO <sub>2</sub>	0,5-0,69	0,5-0,80	3,22	0,83-1,2	0,33	1,0-2,5	1,0-1,66	1,0-5,0
SiO <sub>2</sub> : M <sub>2</sub> O	1,45-2,0	1,25-2,0	0,31	0,8-1,20	3,0	0,4-1,0	0,6-1,0	0,2-1,0
temperatura	20°C	20°C	90°C	20°C	20°C	60-70°C	20-95°C	60-90°C
tiempo	--	--	12-18h	--	--	8-12h	8-12h	15-60h
activador	--	--	Borax	clinker	KOH+clinker	clinker	Ca++	--
inocuidad	SI	SI+parcial	NO	NO	NO	NO	NO	NO

Definición de la inocuidad de uso:

5 Según su agresividad sobre la piel y los órganos del ser humano, se clasifican los productos químicos y similares en tres categorías:

- no irritante
- 10 - irritante
- corrosivo o tóxico.

15 Los aglomerantes hidráulicos tradicionales, cemento Portland, lechada de alto horno, cal apagada, están clasificados en la categoría "irritante". La sosa cáustica NaOH, la potasa cáustica KOH, la cal viva CaO, están clasificadas en "corrosivas". Se definirá por inocuidad de uso, una formulación geopolimérica que responderá a la misma clasificación que los aglomerantes hidráulicos, es decir "irritante". Esto excluye el uso de NaOH y KOH, calificados de corrosivos, para unos usos habituales en la construcción y las obras públicas. En cuanto a los silicatos alcalinos de sodio o de potasio, se clasifican en "corrosivos" si la relación molar M<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> es superior a 0,69, y la relación SiO<sub>2</sub>:M<sub>2</sub>O inferior a 1,45, designando M Na y/o K. Cuando en el medio de reacción geopolimérico la relación M<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> es inferior a 0,69, y la relación SiO<sub>2</sub>:M<sub>2</sub>O es superior a 1,45, ésta se clasifica en "irritante". Dicho cemento geopolimérico será por lo tanto comparable a un aglomerante hidráulico tradicional. En la presente invención, se dice que está dotado de una gran inocuidad de uso. Se ha observado asimismo que, en contacto con los silico-aluminatos utilizados en los cementos geopoliméricos, una mezcla geopolimérica en la que la relación del silicato alcalino M<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> está comprendida entre 0,69-0,78, y la relación SiO<sub>2</sub>:M<sub>2</sub>O comprendida entre 1,28-1,45, no muestra ninguna corrosividad. Esto se debe probablemente a la presencia de una capa coloidal protectora. Se utilizará en este caso la apelación de inocuidad parcial. Para resumir:

- *inocuidad* cuando M<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> < 0,69 y SiO<sub>2</sub>:M<sub>2</sub>O > 1,45
- 30 - *inocuidad parcial* cuando 0,69 < M<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> < 0,78 y 1,28 < SiO<sub>2</sub>:M<sub>2</sub>O < 1,45

La tabla 2 indica si el cemento geopolimérico de la técnica anterior está dotado de una inocuidad de uso, escrito SI, o es corrosivo, escrito NO.

35 Unas de las patentes geopoliméricas más antiguas que comprenden cenizas volantes son las patentes Heizmann US nº 4.642.137 y US nº 4.640.715, que describen una formulación en polvo destinado a ser mezclado con cemento Portland ordinario. El silicato de potasio en polvo es el producto industrial de fórmula K<sub>2</sub>O.3SiO<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O al que se añade potasa en escamas (o en grano), puesto que este producto de relación K<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> = 3,0, y de relación SiO<sub>2</sub>:M<sub>2</sub>O = 0,33 no es suficientemente alcalino para generar la geopolimerización. La presencia de potasa KOH es en sí peligrosa, debido a que es corrosiva. En estas dos patentes, además del MK-750, todos los ejemplos indican la relación final que resulta de la mezcla del silicato de potasa y del KOH, K<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> superior a 1,0, y la relación SiO<sub>2</sub>:M<sub>2</sub>O inferior a 1,0. Este cemento es "corrosivo". No existe ninguna inocuidad de uso.

45 La patente Brouns Seratius US nº 5.084.102 describe asimismo una mezcla en polvo de cenizas de clase F, de lechada de alto horno de superficie específica comprendida entre 500 y 650 m<sup>2</sup>/kg, lo cual es muy fino, y de metasilicato de sodio en polvo de fórmula Na<sub>2</sub>O.SiO<sub>2</sub>.5H<sub>2</sub>O clasificado en la categoría de "corrosivo". Utiliza asimismo un activador de fraguado, el clinker de cemento de Portland. La relación del silicato alcalino M<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> es próxima a 1,0, y la relación SiO<sub>2</sub>:M<sub>2</sub>O próxima a 1,0. Este cemento es "corrosivo". No existe ninguna inocuidad de uso.

50 La patente Silverstrim US nº 5.601.643 (WO 96/25369) comprende solo unas cenizas volantes de clase F y silicato alcalino con sosa NaOH. La temperatura de geopolimerización es de 60-90°C, durante más de 15 horas. La relación del silicato alcalino M<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> está comprendida entre 1,0 y 5,0, y la relación SiO<sub>2</sub>:M<sub>2</sub>O está comprendida entre 0,2 y 1,0. Este cemento es "corrosivo". No existe ninguna inocuidad de uso. Lo más curioso es que en el texto de la

descripción de la patente Silverstrim se sugiere el uso de esta formulación altamente corrosiva para trabajos comunes de construcción y de obras públicas, lo que resulta ser una aberración, puesto que los obreros deberían utilizar ropas protectoras contra el riesgo de accidente químico.

5 En la patente Skvara CZ 289.735 se encuentran todos los ingredientes minerales, MK-750, lechada de alto horno de superficie específica comprendida entre 400 y 600 m<sup>2</sup>/kg, las cenizas volantes de clase F, el silicato alcalino, con, además, cemento Portland como activador. El endurecimiento se efectúa preferentemente entre 60 y 90°C. La relación del silicato alcalino M<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> está comprendida entre 1,0 y 2,5, y la relación SiO<sub>2</sub>:M<sub>2</sub>O está comprendida entre 0,4 y 1,0. Este cemento es "corrosivo". No existe ninguna inocuidad de uso.

10 La otra patente Skvara WO 03/078349 utiliza esencialmente las cenizas volantes de clase C, es decir, ricas en cal libre. Además, ciertos agentes, esencialmente unas sales de calcio, es decir, unos cationes Ca<sup>++</sup> de CaCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub> y cal Ca(OH)<sub>2</sub>, favorecen el endurecimiento que tiene lugar aproximadamente a 60°C durante 8 horas. No existe ninguna lechada de alto horno. Al contrario de las reivindicaciones en las que la relación SiO<sub>2</sub>:M<sub>2</sub>O está comprendida entre 0,6 y 1,5, en los ejemplos, el silicato alcalino tiene la relación M<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> comprendida entre 1 y 1,66, y la relación SiO<sub>2</sub>:M<sub>2</sub>O está comprendida entre 0,6 y 1,0. En este caso, tal como en la patente siguiente WO 2005/019130, la presencia de cal libre en las cenizas de clase C impone una alcalinidad muy alta si se desea evitar el fenómeno de fraguado rápido, denominado asimismo flash-set. Este cemento es "corrosivo". No existe ninguna inocuidad de uso.

20 La patente Nicholson WO 2005/019130 está esencialmente destinada al uso de cenizas volantes de clase C. Se sabe en efecto que este tipo de cenizas ricas en cal se endurece de manera demasiado rápida, a veces en la mezcladora. Con el fin de aumentar el tiempo de utilización de la mezcla geopolimérica, se le añaden unas sales de boro, tal como el borax. La geopolimerización se efectúa a 90°C durante 16 horas. En los ejemplos de la descripción de esta patente, la relación molar del silicato alcalino Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> es igual a 3,2, y la relación SiO<sub>2</sub>:M<sub>2</sub>O es igual a 0,31. Este cemento es "corrosivo". No existe ninguna inocuidad de uso.

30 En la patente Davidovits WO 03/099738, no existe ninguna ceniza volante. Se utilizan unos silico-aluminatos naturales tales como unos granitos degradados. El silicato alcalino tiene la relación M<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> comprendida entre 0,5 y 0,8, y la relación SiO<sub>2</sub>:M<sub>2</sub>O comprendida entre 1,28 y 2,0. Se tiene una inocuidad parcial de uso para la relación 0,69 < M<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> < 0,78 y la relación 1,28 < SiO<sub>2</sub>:M<sub>2</sub>O < 1,45. Para la relación M<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> < 0,69 y SiO<sub>2</sub>:M<sub>2</sub>O > 1,45, este cemento se clasifica en "irritante" y está dotado de una gran inocuidad de uso.

35 Se citará por último la patente Fouché WO 93/16965 a base de cenizas volantes de clase F, no presente en la tabla 2. Los agentes reactivos alcalinos están fabricados *in situ* en la mezcla de reacción haciendo reaccionar entre ellos el CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> y la cal Ca(OH)<sub>2</sub>. Se forma una disolución acuosa de sosa cáustica NaOH. Es una reacción química tan antigua como la humanidad, ya utilizada en la antigüedad. A continuación, la sosa NaOH reacciona con la sílice amorfa (humo de sílice) para producir el silicato alcalino. Pero, esta última reacción es muy lenta a temperatura ambiente, y necesita varias horas. Tanto es así que las condiciones de uso de este cemento geopolimérico son extremadamente corrosivas durante toda la duración de la manutención, a causa de esta sosa cáustica NaOH. No existe ninguna inocuidad de uso.

### Exposición de la invención

45 El objeto principal de la invención es la descripción de cementos geopoliméricos a base de cenizas volantes que, al contrario de la técnica anterior, están dotados de una gran inocuidad de uso que favorece su utilización en las aplicaciones comunes de la construcción y de las obras públicas. El interés industrial de los cementos según la presente invención es evidente, si además se añade que su fabricación exige sólo 9 veces menos de energía que la del cemento Portland y que, además, emite de 8 a 10 veces menos gas con efecto invernadero CO<sub>2</sub>.

50 La presente invención tiene asimismo por objeto un cemento geopolimérico a base de cenizas volantes silico-aluminosas de clase F cuyo contenido en CaO es inferior al 4% en peso y que contiene una lechada de alto horno de superficie específica inferior a 400 m<sup>2</sup>/kg, preferentemente inferior a 380 m<sup>2</sup>/kg, estando dicho cemento dotado de una seguridad de uso y que contiene una solución acuosa de silicato alcalino en la que la relación molar de los óxidos M<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> es inferior a 0,78, y la relación SiO<sub>2</sub>:M<sub>2</sub>O es superior a 1,28, siendo M K o Na, efectuándose el endurecimiento a temperatura ambiente, y para el conjunto de los constituyentes del cemento geopolimérico, la relación molar de los óxidos:

60 M<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> está comprendida entre 0,03 y 0,065 y  
H<sub>2</sub>O:M<sub>2</sub>O está comprendida entre 20 y 45.

Estos cementos geopolímeros contienen:

65 - agente reactivo (I): 10 a 15 partes en peso de disolución de silicato alcalino que contiene 35% a 55% en peso de agua, en la que la relación molar M<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> es inferior a 0,78, preferentemente inferior a 0,69, y la relación SiO<sub>2</sub>:M<sub>2</sub>O es superior a 1,28, preferentemente superior a 1,45; designando M Na o K, y

- agente reactivo (II): 10 a 20 partes en peso de agua, y
- agente reactivo (III): 5 a 15 partes en peso de lechada de alto horno de superficie específica inferior a 400 m<sup>2</sup>/kg, preferentemente inferior a 380 m<sup>2</sup>/kg, y
- agente reactivo (IV): 50 a 100 partes en peso de cenizas volantes silico-aluminosas de clase F, cuyo contenido en CaO es inferior al 4% en peso.

El endurecimiento de estos cementos geopoliméricos a base de cenizas volantes se realiza a la temperatura ambiente. Las resistencias a la compresión a 28 días están comprendidas entre 50 y 100 MPa.

En estos cementos geopoliméricos a base de cenizas volantes silico-aluminosas, la relación entre la cantidad de cenizas volantes y la cantidad de disolución de silicato alcalino es superior a 4. Sin embargo, cuando el silicato alcalino es el silicato de potasio, esta relación entre la cantidad de cenizas volantes y la cantidad de disolución de silicato alcalino es superior a 5. Se podrá apreciar en los ejemplos de la presente descripción que esta relación varía según las cenizas, siendo de 6 o más. Esto representa una gran ventaja, debido a que permite el uso de silicato de potasio que, según la técnica anterior, genera unos cementos que tienen unas propiedades muy superiores a las de los cementos con silicato de sodio, con un coste económico equivalente.

En el marco de la presente invención, para el conjunto de los constituyentes del cemento geopolimérico, se obtiene una relación molar de los óxidos M<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> comprendida entre 0,03 y 0,05 y H<sub>2</sub>O:M<sub>2</sub>O comprendida entre 20 y 45. La presencia de una gran cantidad de agua en la mezcla le asegura una excelente fluidez, sin disminuir las propiedades mecánicas. En este caso también, tal como anteriormente, el uso de silicato de potasio permite utilizar más agua de mezcla, lo que conduce a una relación molar H<sub>2</sub>O:K<sub>2</sub>O superior a 30.

### Mejores maneras de realizar la invención

Este nuevo cemento geopolimérico es una mezcla de los siguientes constituyentes:

- el agente reactivo (I) es un silicato soluble en agua. A partir de la descripción de la patente Davidovits (EP 0 153 097), el experto en la técnica sabe que, en este silicato alcalino, la relación molar M<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> (designando M o bien Na, o bien K, o bien la mezcla Na+K) debe ser próxima a 0,5, es decir, corresponder sustancialmente a un silicato M<sub>2</sub>O:2SiO<sub>2</sub>, nH<sub>2</sub>O, estando n comprendido entre 2 y 6. Preferentemente, en el método de la invención, M es K. A pesar de que el silicato de potasio sea más costoso que el silicato de sodio, las propiedades de los cementos obtenidas con el silicato de potasio son muy superiores a las obtenidas con el silicato de sodio. En la presente invención, la relación molar M<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> está comprendida entre 0,5 y 0,78. En el caso de los ejemplos siguientes, la disolución de silicato alcalino contiene 20 a 30% en peso de SiO<sub>2</sub>, 15 a 26% en peso de K<sub>2</sub>O o de Na<sub>2</sub>O y 45 a 55% en peso de agua. Se puede preparar con antelación o resultar de la disolución de un silicato alcalino sólido con el agua añadida a la mezcla.
- El agente reactivo (III) es un silicato de calcio básico, es decir, con la relación atómica Ca/Si superior o igual a 1, tal como la wolastonita Ca(SiO<sub>3</sub>), la gehlenita (2CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SiO<sub>2</sub>), la akermanita (2CaO.NgO.2SiO<sub>2</sub>). Cuando los granos de estas materias entran en contacto con el silicato alcalino del agente reactivo (I), se produce muy rápidamente una desorción de CaO de tal manera que la relación atómica Ca/Si se vuelve inferior a 1 y tiende hacia 0,5. Hay una producción *in situ* de disilicato de calcio Ca(H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> soluble que participará en la reacción geopolimérica. Algunos sub-productos de tratamientos industriales o de combustión a alta temperatura contienen esencialmente los silicatos básicos gehlenita, akermanita, wolastonita y son por lo tanto muy convenientes. Se encuentran en la lechada de alto horno. Cuando se observan con microscopio los cementos endurecidos a partir de las mezclas descritas en los ejemplos, se observa que la parte más fina de los granos de lechadas ha desaparecido. Se aprecia sólo una huella de su forma inicial, en forma de un revestimiento aparentemente constituido por akermanita que no ha reaccionado. Este proceso es muy regular y se puede completar en 30 minutos, a temperatura ambiente. Pero, si la lechada es demasiado fina, por ejemplo si su superficie específica es de 400 m<sup>2</sup>/kg o superior (lo que corresponde a una granulometría media d<sub>50</sub> de 10 micrones) el endurecimiento del cemento geopolimérico es demasiado rápido. Ahora bien, en la técnica anterior, se usa sobre todo la lechada de superficie específica comprendida entre 400 y 600 m<sup>2</sup>/kg, es decir d<sub>50</sub> inferior a 10 micrones tal como en la patente WO 98/31644. Además de las patentes ya citadas en la tabla 2, se pueden mencionar asimismo las patentes Forss que han preconizado primero la activación alcalina de la lechada de alto horno, por ejemplo la patente US nº 4.306.912. En las patentes Forss, la superficie específica es superior a 400 m<sup>2</sup>/kg, preferentemente está comprendida entre 500 y 800 m<sup>2</sup>/kg. No es el caso en la presente invención. Preferentemente, se tomarán 5 a 15 partes en peso de lechada de alto horno de superficie específica inferior a 380 m<sup>2</sup>/kg o d<sub>50</sub> comprendida entre 15 y 25 micrones. Esto permite obtener unas duraciones de vida de la mezcla que se extienden entre 1 y 4 horas.
- El agente reactivo (IV) es una ceniza volante silico-aluminosa de clase F, cuyo contenido en CaO es inferior

al 4% en peso. En la técnica anterior, el objetivo era disolver las cenizas volantes con el fin de liberar los elementos reactivos sílice y alúmina. Esto exigía unas condiciones de reacción corrosivas y temperatura. Se añadía entonces, además del silicato alcalino, un hidróxido de sodio NaOH y/o de potasio KOH en gran cantidad. Por el contrario, en la presente invención, se piensa que las partículas de cenizas volantes reaccionan sólo en superficie, con un mecanismo químico diferente. Se contenta con realizar una matriz geopolímera con la ayuda de la reacción entre el agente reactivo (I) y el agente reactivo (III). Esta matriz geopolímera, de condición química no corrosiva clasificada en "irritante", es suficientemente reactiva para activar la superficie de las partículas de ceniza, proporcionando una reacción geopolimérica de superficie. Se obtiene así un cemento geopolimérico dotado de una gran inocuidad de uso.

Los cementos de la presente invención se ilustran mediante los ejemplos siguientes. No tienen ningún carácter limitativo del alcance global de la invención. Todas las partes indicadas son en peso.

**Ejemplo 1)**

Durante la recepción de una ceniza volante en el laboratorio, se efectúa una medición de su pH. Para ello, se diluyen 5 g de ceniza en 50 g de agua desionizada. Se anota el pH a 1 minuto, 5 minutos. Esto permite saber si, a causa de la presencia de cal libre o de sulfato de Ca, la mezcla geopolimérica corre el riesgo de endurecerse en la mezcladora, el fenómeno del flash set. Según la experiencia de laboratorio de los presentes inventores, cuando se utiliza una disolución de silicato alcalino de relación molar  $M_2O:SiO_2 = 0,78$ , se puede efectuar la clasificación siguiente para las diferentes cenizas volantes:

pH < 8: ningún riesgo de endurecimiento rápido. Se trata de una ceniza volante de clase F.

8 < pH < 10: riesgo de endurecimiento rápido, pero sin flash set. Se trata de una ceniza de clase C, de bajo índice de cal libre.

pH > 10: riesgo de flash set. Se trata de una ceniza de clase C, con un índice importante de cal libre.

Se recibe una ceniza volante que procede de Tailandia (Mae Moh). La composición química se proporciona en la tabla 3. El índice de CaO es de 10,0. Se trata por lo tanto de una ceniza de clase C. Se mide el pH; es de 10,05. Existe el riesgo de endurecimiento rápido o de flash set.

Tabla 3: Composición química de cenizas volantes de Tailandia (Mae Moh)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
45,89	24,58	10,67	10,0	2,44	1,76	1,32	2,65

Para

- 10 partes en peso de la disolución de silicato alcalino de relación  $K_2O:SiO_2 = 0,78$ , que contiene 51% en peso de agua. Se añaden
- 10 partes en peso de agua, y
- 50 partes en peso de ceniza de Tailandia.

Se llena un molde y se observa la velocidad de endurecimiento a temperatura ambiente. La mezcla se endurece ya al cabo de 5 minutos. Esta ceniza no se puede utilizar para un cemento geopolimérico según la invención.

**Ejemplo 2)**

Se ha recibido una ceniza volante procedente de la Republica Checa (Opatovice). La composición química se proporciona en la tabla 4. El índice de CaO es de 2,24. Se trata por lo tanto de una ceniza de clase F. Se mide el pH; es de 5,25. No existe ningún riesgo de endurecimiento rápido.

Tabla 4: Composición química de cenizas volantes de la Republica Checa (Opatovice).

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
52,94	33,08	6,27	2,24	0,93	0,25	0,25	1,75

Para

- 10 partes en peso de la disolución de silicato alcalino de relación  $K_2O:SiO_2 = 0,78$ , que contiene 51% en peso de agua. Se añaden
- 10 partes en peso de agua, y

- 50 partes en peso de ceniza checa.

Se llena un molde y se observa la velocidad de endurecimiento a temperatura ambiente. La mezcla no se endurece después de 45 minutos. Esta ceniza se puede utilizar para un cemento geopolimérico según la invención.

Se realiza entonces la mezcla siguiente:

- 10 partes en peso de la disolución de silicato alcalino de relación  $K_2O:SiO_2 = 0,78$ , que contiene 51% en peso de agua.
- 10 partes en peso de agua,
- 50 partes en peso de ceniza checa,
- 15 partes en peso de lechada de alto horno de superficie específica  $390 \text{ m}^2/\text{kg}$ .

Se llenan unos moldes y se cierran a continuación, y después se dejan endurecer a temperatura ambiente. La resistencia a la compresión a 28 días es de 70 MPa.

### Ejemplo 3

Se ha recibido una ceniza volante procedente de Australia (Perth). La composición química se proporciona en la tabla 5. El índice de CaO es de 2,42. Se trata por lo tanto de una ceniza de clase F. Se mide el pH; es de 5,05. No existe ningún riesgo de endurecimiento rápido.

Tabla 5: Composición química de cenizas volantes de Australia (Perth, Collie Power).

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
47,80	24,40	17,40	2,42	1,19	0,29	0,31	0,55

Para

- 10 partes en peso de la disolución de silicato alcalino de relación  $K_2O:SiO_2 = 0,78$ , que contiene 51% en peso de agua. Se añaden
- 10 partes en peso de agua, y
- 50 partes en peso de ceniza australiana.

Se llena un molde y se observa la velocidad de endurecimiento a temperatura ambiente. La mezcla no se endurece después de 45 minutos. Esta ceniza se puede utilizar para un cemento geopolimérico según la invención.

Se realiza entonces la mezcla siguiente:

- 10 partes en peso de la disolución de silicato alcalino de relación  $K_2O:SiO_2 = 0,78$ , que contiene 51% en peso de agua.
- 10 partes en peso de agua,
- 60 partes en peso de ceniza australiana,
- 15 partes en peso de lechada de alto horno de superficie específica  $390 \text{ m}^2/\text{kg}$ .

Se llenan unos moldes que se cierran a continuación, y después se dejan a temperatura ambiente. La resistencia a la compresión a 28 días es de 80 MPa.

Esta ceniza volante australiana es interesante, puesto que permite mostrar bien la diferencia entre el método de la técnica anterior (véase la tabla 2) y los cementos geopoliméricos según la presente invención. En efecto, esta ceniza ya ha sido utilizada por el equipo de investigadores de la Universidad Tecnológica Curtin de Perth, bajo la dirección de V. J. Rangan, para realizar un estudio completo sobre el comportamiento del cemento a base de ceniza volante y de los hormigones así obtenidos, según la técnica anterior.

Los resultados han sido publicados en varias revistas científicas y han constituido el objeto de una presentación muy detallada durante el World Congress GEOPOLYMER 2005. Se encuentran en forma de 4 artículos redactados en el libro "Geopolymer, Green Chemistry and Sustainable Development Solutions" publicado por el Geopolymer

Institute, 02100 Saint-Quentin, Francia (www.geopolymer.org) en las páginas: 133-137, 145-147, 149-152, 153-156. Los ensayos se realizaron en las condiciones siguientes:

5 La disolución alcalina de silicato de sodio se obtiene añadiendo unas disoluciones de sosa NaOH, 8M, 12 M y 14 M. Se obtienen unas relaciones molares del silicato alcalino siguientes:

NaOH	8M	12M	14M
Na <sub>2</sub> O:SiO <sub>2</sub>	0,78	0,91	0,99
SiO <sub>2</sub> :Na <sub>2</sub> O	1,28	1,08	1,01

10 Las propiedades mecánicas (resistencia a la compresión) dependen de la alcalinidad y de la temperatura de endurecimiento durante aproximadamente 24 horas. Así:

Temperatura	30°C	60°C	90°C
Na <sub>2</sub> O:SiO <sub>2</sub>			
0,78	20 MPa	57 MPa	65 MPa
1,01	30 MPa	70 MPa	70 MPa

15 La relación entre la cantidad de ceniza volante y la cantidad de silicato alcalino es de 2,83. La relación molar H<sub>2</sub>O:Na<sub>2</sub>O es de 10 y si aumenta a 12,5, la resistencia a la compresión cae de 70 MPa (a 90°C) a 45 MPa (a 90°C). La relación molar Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> de todos los elementos que constituyen el cemento geopolimérico es de 0,097 a 0,11.

Se pueden comparar estas condiciones de realización según la técnica anterior con las de la presente invención. Se fijará la resistencia a la compresión a 70-80 MPa.

20 Tabla 6: Comparación entre la técnica anterior y la presente invención, resistencia a la compresión = 70-80 MPa, con la misma ceniza australiana

	Técnica anterior	Ejemplo 3, presente invención
Tipo de silicato	Silicato de sodio	Silicato de potasio
M <sub>2</sub> O:SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O:SiO <sub>2</sub> = 0,99	K <sub>2</sub> O:SiO <sub>2</sub> = 0,78 y 0,69
SiO <sub>2</sub> :M <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub> :Na <sub>2</sub> O = 1,01	SiO <sub>2</sub> :K <sub>2</sub> O = 1,28 y 1,45
Inocuidad de uso	no	sí
Relación ceniza: silicato alcalino	2,83	6,0
Relación molar H <sub>2</sub> O:M <sub>2</sub> O	10	35 a 40
M <sub>2</sub> O:SiO <sub>2</sub> , todos los constituyentes	0,097 a 0,11	0,043 a 0,055

25 Se constata que, en la técnica anterior, la relación M<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> que abarca todos los constituyentes es más de 2 veces más elevada que la de la presente invención. La técnica anterior utiliza por lo tanto 2 veces más elementos alcalinos M<sub>2</sub>O que la presente invención.

**Ejemplo 4**

30 Se recoge la mezcla del ejemplo 3, pero se sustituye el silicato de potasio por silicato de sodio. Se debe aumentar sólo 30% aproximadamente la cantidad de silicato alcalino para obtener las mismas propiedades, manteniendo siempre la inocuidad de uso, puesto que se conserva para el silicato alcalino la misma relación M<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> = 0,78 o 0,69. Así, la relación ceniza:silicato de sodio es de 4,6 en lugar de 6,0; la relación molar H<sub>2</sub>O:Na<sub>2</sub>O pasa de 40 a 28. La relación molar M<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> que abarca todos los constituyentes cambia de 0,043 a 0,060, pero sigue siendo muy inferior a la técnica anterior de la tabla 6.

35 **Ejemplo 5**

Se realiza la mezcla siguiente:

- 40 - 13,5 partes en peso de la disolución de silicato alcalino de relación K<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> = 0,54, que contiene 55% en peso de agua.
- 10 partes en peso de agua,
- 45 - 60 partes en peso de ceniza australiana,
- 15 partes en peso de lechada de alto horno de superficie específica 390 m<sup>2</sup>/kg.

50 Se llenan unos moldes que se cierran a continuación, y después se dejan endurecer a temperatura ambiente. La resistencia a la compresión a 28 días es de 70 MPa.

El cemento geopolimérico se clasifica en “irritante” y está dotado de una gran inocuidad de uso.

5 Según las condiciones experimentales y el uso de silicato de Na o de silicato de K, la cantidad de lechada puede variar de 5 a 15 partes en peso. Resulta de ello que la relación entre la cantidad de cenizas volantes y la cantidad de disolución de silicato alcalino es superior a 4. Sin embargo, cuando el silicato alcalino es el silicato de potasio, esta relación entre la cantidad de cenizas volantes y la cantidad de disolución de silicato alcalino es superior a 5. Esta relación varía según las cenizas, pudiendo ser de 6 o más. Esto representa una gran ventaja, puesto que permite el uso de silicato de potasio que, según la técnica anterior, genera unos cementos que tienen unas propiedades muy superiores a las de los cementos con silicato de sodio, con un coste económico equivalente.

15 Si se considera el conjunto de los constituyentes del cemento geopolimérico, se obtiene una relación molar de los óxidos  $M_2O:SiO_2$  comprendida entre 0,03 y 0,065 y  $H_2O:M_2O$  comprendida entre 20 y 45. La presencia de una gran cantidad de agua en la mezcla le asegura una excelente fluidez, sin disminuir las propiedades mecánicas. En este caso también, tal como anteriormente, el uso de silicato de potasio permite utilizar más agua de mezcla, lo que conduce a una relación molar  $H_2O:K_2O$  superior a 30.

20 Es interesante comparar el gasto en energía así como la emisión de gases con efecto invernadero  $CO_2$  entre los cementos Portland tradicionales y el cemento geopolimérico según la presente invención

Gasto en energía, en MJ/tonelada

tipo	Calcinación	Trituración	total
Portland	3200	430	3430
geopolimérico	200	190	390

Emisión de gases con efecto invernadero  $CO_2$  en tonelada/tonelada

Portland	1,00
geopolimérico	0,05-0,10

35 La fabricación de cemento geopolimérico a base de cenizas volantes silico-aluminosas de clase F, exige sólo 9 veces menos energía que la del cemento Portland; además, emite 8 a 10 veces menos gases con efecto invernadero  $CO_2$ . Al contrario de la técnica anterior, estos cementos geopoliméricos a base de cenizas volantes están dotados asimismo de una gran inocuidad de uso, que favorece su utilización en las aplicaciones comunes de la construcción y de las obras públicas. El interés industrial de los cementos según la presente invención resulta por lo tanto evidente.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Cemento geopolimérico a base de cenizas volantes silico-aluminosas de clase F, cuyo contenido en CaO es inferior al 4% en peso y que contiene una lechada de alto horno de superficie específica inferior a 400 m<sup>2</sup>/kg, preferentemente inferior a 380 m<sup>2</sup>/kg, caracterizado por que está dotado de una inocuidad de uso y por que contiene una disolución acuosa de silicato alcalino en la que la relación molar de los óxidos M<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> es inferior a 0,78, y la relación SiO<sub>2</sub>:M<sub>2</sub>O es superior a 1,28, siendo M K o Na, efectuándose el endurecimiento a temperatura ambiente, y por que para el conjunto de los constituyentes del cemento geopolimérico, la relación molar de los óxidos:
- 10 M<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> está comprendida entre 0,03 y 0,065 y  
H<sub>2</sub>O:M<sub>2</sub>O está comprendida entre 20 y 45.
- 15 2. Cemento geopolimérico a base de cenizas volantes silico-aluminosas según la reivindicación 1, caracterizado por que cuando el silicato alcalino es el silicato de potasio, la relación molar H<sub>2</sub>O:K<sub>2</sub>O es superior a 30.
- 20 3. Cemento geopolimérico a base de cenizas volantes silico-aluminosas según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que cuando la disolución de silicato alcalino posee una relación molar de los óxidos M<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> inferior a 0,69, y una relación SiO<sub>2</sub>:M<sub>2</sub>O superior a 1,45, el cemento geopolímero está dotado de una gran inocuidad de uso.
- 25 4. Cemento geopolimérico a base de cenizas volantes silico-aluminosas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que contiene:
- 30 a) 10 a 15 partes en peso de disolución de silicato alcalino que contiene 45% a 55% en peso de agua, en la que la relación molar M<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> es inferior a 0,78, preferentemente inferior a 0,69, y la relación SiO<sub>2</sub>:M<sub>2</sub>O es superior a 1,28, preferentemente superior a 1,45, designando M Na o K, y
- b) 10 a 20 partes en peso de agua, y
- 35 c) 5 a 15 partes en peso de lechada de alto horno de superficie específica inferior a 400 m<sup>2</sup>/kg, preferentemente inferior a 380 m<sup>2</sup>/kg, y
- d) 50 a 100 partes en peso de cenizas volantes silico-aluminosas de clase F, cuyo contenido en CaO es inferior al 4% en peso.
- 40 5. Cemento geopolimérico a base de cenizas volantes silico-aluminosas según la reivindicación 4, caracterizado por que la relación entre la cantidad de cenizas volantes y la cantidad de disolución de silicato alcalino es superior a 4.
6. Cemento geopolimérico a base de cenizas volantes silico-aluminosas según la reivindicación 4, caracterizado por que cuando el silicato alcalino es el silicato de potasio, la relación entre la cantidad de cenizas volantes y la cantidad de disolución de silicato alcalino es superior a 5.