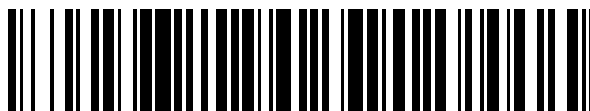


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 301**

51 Int. Cl.:  
**C04B 28/04** (2006.01)  
**C04B 14/04** (2006.01)  
**C04B 18/08** (2006.01)  
**C04B 20/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03733746 .6**  
96 Fecha de presentación: **16.06.2003**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1558544**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.08.2005**

54 Título: **Método para el tratamiento de las cenizas volantes**

30 Prioridad:  
**07.11.2002 SE 0203288**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**25.05.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**25.05.2012**

73 Titular/es:  
**PROCEDO ENTERPRISES ETABLISSEMENT  
P.O. BOX 583  
9490 VADUZ, LI**

72 Inventor/es:  
**RONIN, Vladimir**

74 Agente/Representante:  
**Isern Jara, Jorge**

ES 2 381 301 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 tratamiento de las cenizas volantes

- 5 La presente invención se refiere a un método de tratamiento de las cenizas volantes que resulta útil para la producción de cementos, morteros y otras mezclas que comprenden cemento y cenizas volantes. Los cenizas volantes fabricados según el presente método mejoran significativamente el rendimiento del cemento y proporciona un nivel más alto de sustitución del cemento Portland estándar, lo que conduce a beneficios económicos y medioambientales significativos.
- 10 Antecedentes
- Las cenizas volantes son un subproducto de una central termoeléctrica alimentada por carbones y mundialmente se producen en grandes cantidades cada año.
- 15 Las cenizas volantes habitualmente contienen aproximadamente 85% de componentes amorfos vítreos. Según la norma ASTM C 618, las cenizas volantes pueden clasificarse en dos clases: C y F. Las cenizas volantes de clase F típicamente contienen más de 70% en peso de sílice, alúmina y óxidos férricos, mientras que las de clase C típicamente contiene entre 70% y 50%. Las de clase F producidas como subproducto de la combustión de las cenizas volantes de clase C de carbones bituminosos presentan un contenido de calcio más elevado, y son producidas como subproducto
- 20 de la combustión de carbón sub-bituminoso.
- En 1988 se produjeron aproximadamente 84 millones de toneladas de cenizas de carbón en los Estados Unidos, en forma de cenizas volantes (aproximadamente 60,7%), escoria de caldera (5,9%) y gases de combustión desulfurados (16,7%); ver, por ejemplo, Tyson, "Coal Combustion By-Product Utilization", seminario, Pittsburg, 1990, 15 páginas. De
- 25 los aproximadamente 50 millones de toneladas de cenizas volantes generadas cada año, apenas el 10 por ciento aproximadamente es utilizado en el hormigón; ver, por ejemplo, ACI Committee 226, "Use of Fly Ash in Concrete", ACI 226:3R-87, 1987, ACI J. Proceedings 84:381-409), mientras que la parte restante se deposita mayoritariamente como residuos en vertederos.
- 30 Las exhaustivas investigaciones realizadas han demostrado que los hormigones con un volumen elevado de cenizas volantes muestran un desarrollo de resistencia a largo plazo más elevado, un menor contenido de agua y una mayor permeabilidad a los gases, una resistencia elevada a los iones cloruro, etc., comparado con los hormigones de cemento Portland que no contienen cenizas volantes.
- 35 Paralelamente, el hormigón con un volumen elevado de cenizas volantes presenta desventajas significativas: un tiempo de fraguado muy prolongado y un desarrollo de resistencia muy lento durante el periodo de 0 a 28 días, lo que reduce el nivel de cenizas volantes utilizado para sustituir el cemento Portland a una media de 15 a 20%.
- Se han realizado numerosos esfuerzos para mejorar el rendimiento de los hormigones que presentan un volumen
- 40 elevado de cenizas volantes; ver, por ejemplo, Malhotra, Concrete International J. 21(5):61-66, mayo de 1999. Según Malhotra, el desarrollo de la resistencia de dichos hormigones podría mejorarse mediante el incremento significativo del contenido de ligantes (cemento + microrrelleno) y la reducción significativa de la cantidad de agua añadida, aunque este tipo de enfoque requeriría una dosis incrementada de agentes reductores de agua para mantener una consistencia aceptable de las mezclas de hormigón, lo que incrementaría drásticamente el coste del hormigón.
- 45 Se han desarrollado varios métodos relacionados con la trituración de las cenizas volantes con el fin de mejorar su actividad puzolánica mediante la trituración de las cenizas volantes, lo que incrementa la cantidad de partículas de ceniza volante de un tamaño aproximado de 11 micrómetros, y mediante la introducción simultánea de óxido de calcio; ver las patentes US nº 6.038.987, nº 5.714.002, nº 5.714.003, nº 5.383.521 y nº 5.121.795. Todos los métodos
- 50 conocidos mencionados podrían proporcionar una mejora significativa del rendimiento de las cenizas volantes como componente del hormigón y reducir drásticamente el coste del aditivo de puzolana.
- Exposición de la invención
- 55 La presente invención se refiere a un método de tratamiento de las cenizas volantes para la preparación de morteros y hormigones, y se caracteriza porque, en una primera etapa, se mezclan intensivamente cenizas volantes con una mezcla de cemento altamente reactiva y seca, la cual se ha obtenido mediante la mezcla de cemento Portland con un microrrelleno y posiblemente un agente reductor de agua, y mediante la trituración de dicha mezcla, y porque, en una segunda etapa, la mezcla obtenida de esta manera se intertritura en un dispositivo de molienda vibratorio para
- 60 conseguir un producto final fino con una retención en un tamiz de 45 µm inferior al 15 por ciento en peso.

Según una realización preferente, dicho dispositivo de molienda presenta un ciclo de vibración con una amplitud de

entre 2 y 30 mm y una frecuencia de vibración de entre 800 y 2.000 rpm.

De esta manera, la presente invención se refiere a un método para el tratamiento de las cenizas volantes que resulta útil para la preparación de morteros y hormigones, en el que en primer lugar dichas cenizas volantes se homogeneizan completamente con una mezcla de cemento altamente reactiva y seca, la cual se ha obtenido mediante la mezcla uniforme de cemento Portland con un microrrelleno y posiblemente un agente reductor de agua, y en el que en segundo lugar dicha mezcla se somete a intertrituración en un dispositivo de molienda vibratorio.

La intertrituración de las cenizas volantes con la mezcla de cemento altamente reactiva en un dispositivo de molienda con un ciclo de vibración que presenta una amplitud de entre 2 y 30 mm y una frecuencia de vibración de entre 800 y 2.000 rpm provoca varios efectos.

Los efectos son, en primer lugar, un incremento de la finura del producto final, con el que se obtiene una reducción del tamaño medio de las partículas de ceniza volante de manera que la cantidad de cenizas volantes retenida en un tamiz de 45 µm es inferior a 15 por ciento en peso; en segundo lugar, la amorfización adicional de la superficie de las partículas de ceniza volante, y en tercer lugar, los silicatos tricálcicos y dicálcicos de la mezcla de cemento altamente reactiva se distribuyen homogéneamente sobre la superficie de las partículas de ceniza volante. Estos fenómenos incrementan la actividad puzolánica hacia la reacción con el hidróxido de calcio y también crean una actividad hidráulica inherente de las cenizas volantes tratadas.

Otra ventaja del presente método es que el procedimiento de trituración aparentemente libera amonio capturado sobre la superficie de las cenizas volantes producidas a partir de carbones sometidos a tratamiento con urea, el cual se utiliza para reducir las emisiones de NOx. La presencia de amonio en las cenizas volantes las hace inadecuadas para la utilización en hormigones o morteros.

Dicha ventaja de la presente invención es que el tratamiento propuesto de las cenizas volantes minimiza los efectos de las condiciones de la caldera sobre las propiedades de las cenizas volantes asociadas a las condiciones de la caldera y al grado de pulverización de los carbones.

Una mezcla de cemento altamente reactiva y seca según lo anteriormente expuesto se refiere a una mezcla de cemento del tipo obtenido mediante el procedimiento descrito en la memoria de patente europea nº EP 0696262 y en la patente US nº 5.804.175, o a una mezcla de cemento que ha sido tratada de acuerdo con un procedimiento correspondiente de manera que se obtenga una resistencia a la compresión correspondiente a la indicada en la patente EP nº 0696262 y en la patente US nº 5.804.175.

Según una realización preferente, se añade un agente reductor de agua en forma de polvos en una proporción de entre aproximadamente 0,1 y 0,3 por ciento en peso durante dicha intertrituración.

Según otra realización preferente, se realiza la sustitución con dichas cenizas volantes del cemento en la mezcla de cenizas volantes-cemento en una proporción de entre aproximadamente 20 y aproximadamente 70 por ciento en peso respecto al peso total de la mezcla.

La memoria de patente europea nº EP 0696262 y la patente US nº 5.804.175 describen un método de producción de cemento que puede utilizarse para producir un cemento que puede utilizarse para producir pastas, mortero, hormigón y otros materiales de tipo cementoso de alta capacidad de carga con un contenido de agua reducido, elevadas resistencia mecánica y densidad, y rápido desarrollo de la resistencia. Dicho método incluye el tratamiento mecánico-químico de una mezcla de cemento y por lo menos un componente de entre dos componentes, en los que el primer componente es un microrrelleno que contiene dióxido de silicio y el segundo componente es un polímero en forma de agente reductor de agua. El cemento y el primer y/o segundo componente se mezclan en la primera etapa en estado seco, en la que las partículas en el primer y/o segundo componente se adsorben sobre las partículas del cemento. La mezcla obtenida en la primera etapa se trata en la segunda etapa en un triturador con medios de trituración vibratoria en los que las partículas en dicha mezcla se someten a un gran número de impulsos de impacto que varían en dirección en secuencia rápida y que de esta manera resultan en la modificación de las propiedades superficiales de las partículas del cemento, en forma de un considerable incremento de la energía superficial y de la reactividad química. La duración del tratamiento en la segunda etapa resulta suficiente para que un cubo de pasta de cemento con un lado de 20 mm y compactado completamente bajo vibración y curado a +20 grados C bajo condiciones herméticas alcance una resistencia a la compresión en un día de por lo menos 60 MPa.

La patente europea nº 0 696 262 se incorpora como referencia a la presente solicitud.

Según una realización preferente, la mezcla de cenizas volantes y la mezcla de cemento altamente reactiva contiene entre aproximadamente 99 y aproximadamente 90 por ciento en peso de cenizas volantes.

Además, la invención se refiere a un procedimiento para producir mezclas de cemento que resultan útiles para preparar elementos o estructuras de hormigón prefabricados, que comprende las etapas de, en primer lugar, producir cenizas volantes tratadas según el método anteriormente indicado y, en segundo lugar, mezclar dicha mezcla de cemento con árido y/o agregado de mayores dimensiones y agua, y en tercer lugar, moldear un elemento o estructura y endurecerlo.

En este aspecto resulta preferente que dichas cenizas volantes se utilicen para sustituir el cemento en la mezcla de cenizas volantes-cemento en una proporción de entre aproximadamente 20 y aproximadamente 70 por ciento en peso respecto al peso total de la mezcla.

A continuación se describe la presente invención en mayor detalle, en parte haciendo referencia a Tablas, en las que:

las Tablas 1 y 2 muestran el desarrollo de la resistencia de un mortero con un cemento Portland de referencia, y con 20 y 40 por ciento en peso, respectivamente, de sustitución del cemento Portland por cenizas volantes de clase F y de clase C tratadas según el presente método.

Dichas tablas contienen datos sobre los morteros con niveles similares de sustitución del cemento Portland, en los que se han añadido las cenizas volantes únicamente mediante intermezclado con otros ingredientes del mortero de un modo convencional. Los ensayos se han llevado a cabo según las normas ASTM C 109, ASTM C-311 y ASTM C-192.

Según los resultados obtenidos, los morteros preparados con una sustitución del cemento Portland de 20% y 40% utilizando cenizas volantes de clase F mostraron un incremento significativo de la resistencia, tanto en estado fresco como a largo plazo, comparado con las mezclas tradicionales. El mortero con un 20% de sustitución alcanzó el nivel de resistencia del cemento Portland puro tras aproximadamente 3 días de endurecimiento y mostro una resistencia aproximadamente 11% más elevada tras 28 días de curado. El mortero con un 40% de sustitución prácticamente alcanzó la resistencia del mortero de cemento Portland puro tras 28 días de curado.

Los morteros preparados con cenizas volantes de clase C tratados según el presente método mostraron una tendencia similar a la mejora del desarrollo de la resistencia. La resistencia del mortero con 20% de sustitución del cemento Portland mostró una resistencia superior a la del mortero de cemento Portland puro tras apenas 3 días y una resistencia aproximadamente 12% más alta tras 28 días de endurecimiento.

Las mediciones del tiempo de fraguado de los cementos que contenían cenizas volantes tratadas y de la pasta de cemento Portland de referencia se realizaron con un aparato de Gilmore según la norma ASTM C 266. Los datos demuestran que las pastas de cemento con cenizas volantes tratadas muestran un tiempo de fraguado comparable al del cemento Portland de referencia: tiempo inicial de fraguado 2:20 - 2:40 horas y tiempo final de fraguado 3:40 - 3:55 horas.

Se encontró que las cenizas volantes de clase F y de clase C intertrituradas con una mezcla de cemento altamente reactiva en un dispositivo de molienda vibratorio, en donde el dispositivo de molienda presentaba un ciclo de vibración con una amplitud de entre 2 y 30 mm y una frecuencia de vibración de entre 800 y 2.000 rpm, resultaban en una finura del producto final con la que la retención en un tamiz de 45  $\mu\text{m}$  era inferior al 5 por ciento en peso. Lo anterior condujo a una modificación significativa de la superficie de dichas cenizas volantes y resultó en una amorfización y adsorción adicionales de las partículas de la mezcla de cemento altamente reactiva. Esta modificación condujo a una mejora de la reactividad química de las cenizas volantes y a la mejora del comportamiento de los compuestos que contenían cenizas volantes.

Según una primera realización, dichas cenizas volantes consistían esencialmente de cenizas volantes de clase F.

Según una segunda realización, dichas cenizas volantes consistían esencialmente de cenizas volantes de clase C.

Según una tercera realización, dichas cenizas volantes consistían esencialmente de la mezcla de cenizas volantes de clase F y de clase C.

Según una cuarta realización, dichas cenizas volantes consistían esencialmente de la mezcla de cenizas volantes de clase F, clase C y/o de lignito.

### Ejemplos

Se utilizaron los materiales siguientes en los experimentos descritos a continuación:

Cemento Portland estándar CEM I 42.5 según la norma EN-197 o de tipo I según la norma ASTM C 150, cenizas volantes de clase F y de clase C. La finura de las cenizas volantes de clase F y de clase F se caracterizaba por una retención en el tamiz de 45 micrómetros de 21 y 19,5 por ciento en peso, respectivamente.

5 Dichas cenizas volantes se mezclaron en estado seco con una mezcla de cemento altamente reactiva y seca producida según la memoria de la patente europea nº EP 0696262 y que contenía 99% de cemento portland (CP) y 2% de cenizas volantes de clase F. La mezcla de dichos componentes se llevó a cabo con un mezclador "Tonimix" (fabricado en Alemania) que presentaba una velocidad de rotación de 280 rpm, durante 3 minutos, con el fin de obtener una mezcla homogénea. El contenido de cenizas volantes y de mezcla de cemento altamente reactiva era de 95 por ciento en peso y 5 por ciento en peso, respectivamente.

10 La intertrituración de las mezclas anteriormente indicadas se llevó a cabo en un molino vibratorio Humboldt Palla 20U (Humboldt, Alemania) con una amplitud de 10 mm y una frecuencia de vibración de 1.500 rpm, con el fin de conseguir una finura del producto final con la que la fracción inferior a 45 micrómetros fuese de aproximadamente 31 2,5 por ciento en peso.

15 Según los resultados del ensayo, ver las Tablas 1-2, las cenizas volantes de clases C y F tratadas según el presente método demostraron una mejora significativa del rendimiento. Lo anterior podría conducir a un incremento de la utilización de las cenizas volantes en el hormigón y también a un mayor nivel de sustitución del cemento Portland por cenizas volantes en el hormigón. Esto presentaría un impacto significativo sobre el perfil medioambiental de la industria del cemento y el hormigón.

Tabla 1. Ensayo de morteros con cenizas volantes de clase F

Tipo de cemento	Resistencia a la compresión, MPa			
	Tiempo de curado (días)			
	1	3	7	28
Cemento Portland de referencia	10,2	26,5	30,0	38,6
80% CP + 20% cenizas volantes*	8,5	25,0	32,5	43,1
60% CP + 40% cenizas volantes*	6,4	19,5	24,1	36,2
80% CP + 20% cenizas volantes**	6,5	20,0	23,6	35,8
60% CP + 40% cenizas volantes**	3,8	15,0	11,7	29,6
*) Cenizas volantes tratadas según el presente método **) Cenizas volantes añadidas al mezclador del modo convencional				

20

Tabla 2. Ensayo de morteros con cenizas volantes de clase C

Tipo de cemento	Resistencia a la compresión, MPa			
	Tiempo de curado (días)			
	1	3	7	28
Cemento Portland de referencia	10,2	26,5	30,0	38,6
80% CP + 20% cenizas volantes*	9,5	27,0	35,3	46,2
60% CP + 40% cenizas volantes*	7,4	21,5	27,2	38,2
80% CP + 20% cenizas volantes**	7,5	22,0	28,3	39,8
60% CP + 40% cenizas volantes**	4,8	17,0	19,7	32,6
*) Cenizas volantes tratadas según el presente método **) Cenizas volantes añadidas al mezclador del modo convencional				

Debido a la reducción significativa del contenido de clínquer Portland de dichas mezclas de cemento se podría reducir

significativamente el nivel de dióxido de carbono y otras emisiones de gases "de efecto invernadero", en donde la reducción podría ser superior al 50%, además de la cantidad de energía necesaria para la producción del clínquer Portland.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Método para el tratamiento de las cenizas volantes para la preparación de morteros y hormigones, caracterizado porque, en una primera etapa, se mezclan intensivamente cenizas volantes con una mezcla de cemento altamente reactiva y seca, la cual se ha obtenido mediante la mezcla de cemento Portland con un microrrelleno y posiblemente un agente reductor de agua, y mediante la trituración de dicha mezcla, y porque, en una segunda etapa, la mezcla obtenida de esta manera se somete a intertrituración en un dispositivo de molienda vibratorio para conseguir una finura del producto final con una retención en un tamiz de 45 µm inferior al 15 por ciento en peso.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho dispositivo de molienda presenta un ciclo de vibración con una amplitud de entre 2 y 30 mm y una frecuencia de vibración de entre 800 y 2.000 rpm
- 15 3. Método según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la mezcla de cenizas volantes con la mezcla de cemento altamente reactiva contiene entre aproximadamente 99 y aproximadamente 90 por ciento en peso de cenizas volantes
- 20 4. Método según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque dichas cenizas volantes consisten esencialmente de cenizas volantes de clase F.
- 25 5. Método según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque dichas cenizas volantes consisten esencialmente de cenizas volantes de clase C.
6. Método según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque dichas cenizas volantes consisten esencialmente de la mezcla de cenizas volantes de clase F y de clase C.
- 30 7. Método según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque dichas cenizas volantes consistían esencialmente de una mezcla de cenizas volantes de clase F, clase C y/o de lignito.
- 35 8. Método según la reivindicación 1, 2, 3, 4, 5, 6 ó 7, caracterizado porque, durante dicha intertrituración, se añade un agente reductor de agua en forma de polvos en una cantidad de entre aproximadamente 0,1 y 0,3 por ciento en peso.
- 40 9. Método para producir una mezcla según la reivindicación 7, caracterizado porque dichas cenizas volantes se utilizan para sustituir el cemento en la mezcla de cenizas volantes-cemento en una proporción de entre aproximadamente 20 y aproximadamente 70 por ciento en peso respecto al peso total de la mezcla.
10. Método para producir una mezcla de hormigón para la preparación de estructuras y elementos de hormigón, caracterizado porque comprende las etapas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 y, en segundo lugar, la mezcla de dicha mezcla de cenizas volantes y cemento con árido y/o agregados de mayores dimensiones y agua, y posiblemente aditivos aireantes y reductores de agua.