REACTIVOS DE CEMENTO, MÉTODOS DE FABRICACIÓN Y USOS DE LOS MISMOS

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

Esta solicitud reivindica el beneficio según 35 U.S.C. § 119(e) de la solicitud provisional de Estados Unidos No. 62/867,480, presentada el 27 de junio de 2019, y de la solicitud provisional de Estados Unidos No. 63/004,673, presentada el 3 de abril de 2020, y de la solicitud provisional de Estados Unidos No. 63/025,148, presentada el 14 de mayo de 2020, cuyas divulgaciones se incorporan, en su totalidad, por esta referencia.

Antecedentes

El campo de la presente divulgación se relaciona con reactivos de cemento y, más particularmente, con la creación de materiales de reactivo de cemento relativamente homogéneos y materiales de cemento a partir de materias primas heterogéneas abundantes.

El concreto ha jugado un papel importante en la civilización durante miles de años y sigue siendo el material de construcción más comúnmente usado. El cemento es el componente de unión esencial del concreto que permite que las lechadas de concreto fluidas se endurezcan en un material compuesto útil a temperatura ambiente. Muchas químicas de aglutinante se han usado con éxito para hacer concreto, pero el cemento Portland y sus variaciones han sido el aglutinante de concreta dominante durante casi 200 años. A pesar de los avances en la eficiencia de la producción y el rendimiento de los materiales, existen problemas significativos e intrínsecos con la química del cemento Portland que no se pueden resolver a ningún costo razonable mediante los métodos actuales.

La producción de cemento Portland es un proceso intensivo de CO_2 que causa aproximadamente el 8% de las emisiones antropogénicas de CO_2 a nivel mundial. Según algunas estimaciones, la demanda de cemento aumentará entre un 12% y un 23% en 2050. Sin embargo, la creciente demanda absoluta de cemento está en desacuerdo con la necesidad de descarbonización completa de la economía que también se requiere para 2050 para evitar efectos catastróficos del cambio climático, según el Informe sobre el clima 2018 del IPCC de la ONU. Por lo tanto, existe una necesidad urgente de reducir drásticamente las emisiones específicas de CO_2 del cemento, especialmente porque el volumen de producción absoluto está aumentando.

Una forma en que la industria ha tratado de reducir la emisión de CO_2 del cemento es mediante el desarrollo de cementos de geopolímero, los cuales en general son polímeros inorgánicos de aluminosilicato que se curan a través de un proceso de geopolimerización. Los cementos de geopolímeros comercialmente pertinentes en uso hoy en día requieren acceso a varios reactivos sólidos específicos (comúnmente: metacaolina (MK-750), escoria granulada de alto horno molida (GGBFS) y cenizas volantes de carbón). Sin embargo, estos reactivos no pueden satisfacer la transición global a cementos con bajo contenido de CO_2 porque el suministro es relativamente limitado en geografía y volumen en comparación con la enorme demanda de cemento. Además, el costo de envío de estos productos desde lugares de producción es significativo en comparación con su valor de mercado.

Los reactivos de cemento son útiles tanto en cementos hidráulicos como en geopolímeros. Los

reactivos de geopolímeros y los materiales de cemento suplementarios (SCM) se seleccionan habitualmente de varios materiales de cemento comunes: cenizas de subproductos de la combustión (por ejemplo, cenizas volantes de carbón), subproductos de escoria (por ejemplo, escoria granulada de alto horno molida), arcillas calcinadas (por ejemplo, metacaolín) y puzolanas naturales (por ejemplo, cenizas volcánicas). Estos materiales son en general sustancialmente no cristalinos y a veces reactivos en sistemas de cemento tal como en sistemas geopoliméricos.

Dado que la mayoría de los SCM que se utilizan en cementos hidráulicos mezclados son subproductos industriales (por ejemplo, combustión de carbón o producción de hierro de calidad), sus propiedades del material son el resultado del subproducto industrial y no se adaptan específicamente como reactivo de cemento de calidad. Por consiguiente, estos materiales carecen de cualquier garantía de composición y calidad ideales o incluso consistentes, y su idoneidad como reactivos de cemento varía de una planta a otra, y a lo largo del tiempo. Tampoco hay control sobre el lugar de producción, y la industria del concreto carece de control sobre la disponibilidad futura de estos materiales de cemento de importancia crítica. Sería mucho más ventajoso si el lugar de producción se pudiera elegir en base a las necesidades del mercado, especialmente porque el envío de materiales de cementos es muy caro.

La ceniza volante es un subproducto del aluminosilicato parcialmente vítreo de la combustión del carbón. Se utiliza con frecuencia como un aditivo en mezclas de cemento hidráulico para mejorar la fluidez y crear una reacción puzolánica para mejorar las propiedades del concreto, incluyendo la resistencia, resistencia a la reacción alcalino-sílice y otros. Desafortunadamente, solo ciertos procesos de carbón y combustión crean un suministro consistente de cenizas volantes de una calidad aceptable para uso en concreto (por ejemplo, cenizas ASTM Tipo C y Tipo F, o cenizas CSA Tipo C, CI y F). La ceniza no se produce como un SCM óptimo; más bien, la combustión está optimizada para la generación de energía y la prevención de la contaminación: no hay una consistencia garantizada de las cenizas de subproductos. Otros problemas para el futuro de las cenizas volantes en concreto incluyen una disminución significativa en la disponibilidad regional debido a la transición de la energía del carbón al gas natural en muchos mercados, el carbono introducido después de la combustión puede afectar negativamente el arrastre de aire en concreto, la recuperación de cenizas de embalses aumentará el costo y la calidad debe verificarse a través de pruebas en cada caso.

La escoria granulada de alto horno molida (GGBFS) es un subproducto vítreo de CaO-SiO_2 de la producción de hierro en altos hornos. Los concretos que incorporan GGBFS tienen muchas propiedades ventajosas que incluyen durabilidad química mejorada, blancura, calor de hidratación reducido, mitigación de la huella de CO_2 y otras propiedades beneficiosas. Desafortunadamente, el suministro de escoria de alto horno es bastante limitada debido al pequeño número de altos hornos que operan en la mayoría de los mercados. Como, GGBFS tiene una gran demanda como SCM de calidad y los precios de este subproducto son ahora similares al precio del cemento en sí. Además, el limitado suministro geográfica conduce a la escasez o al menos a altos costos de envío para muchos mercados locales de concreto. Por último, la producción de hierro y el consiguiente suministro de escoria de alto horno no se vinculan directamente a la demanda de concreto, lo que deja al azar el volumen del suministro, la disponibilidad local y el precio de

mercado de estos importantes aditivos.

Las puzolanas naturales son materiales silíceos o aluminosilíceos que son capaces de participar en la reacción puzolánica con $Ca(OH)_2$. Estos incluyen cenizas volcánicas as-minadas o calcinadas, tierra de diatomeas, caolinita y otras arcillas, MK-750 y otros minerales y rocas naturales que reaccionan con la cal para producir un compuesto de silicato de calcio hidratado. Las puzolanas naturales pueden ser SCM muy efectivas en concreto, sin embargo, requieren la extracción de recursos no renovables y las puzolanas a menudo requieren distancias de envío significativas ya que los depósitos no son extremadamente comunes. Además, los materiales naturales a menudo requieren un procesamiento significativo, tal como calcinación, para mejorar la reactividad de las puzolanas naturales.

Las cenizas volantes (en general con bajo contenido de CaO, como en el tipo F), GGBFS y ciertas "puzolanas" naturales y procesadas (por ejemplo, cenizas volcánicas, zeolitas y MK-750) también son reactivos de geopolímeros comunes, y las mismas limitaciones desafortunadas en el suministro, disponibilidad geográfica, precio, calidad y consistencia se aplican para su aplicación en agente de unión y cementos de geopolímeros.

Para superar ciertas limitaciones de estos suministros de reactivos de geopolímeros y SCM existentes, se han hecho varios intentos para mejorar los aspectos de los métodos tradicionales. A pesar de algunas mejoras, estos productos o composiciones artificiales todavía poseen numerosas deficiencias, por ejemplo, con respecto a la reactividad y la química de los reactivos para uso en la química de geopolímeros (por ejemplo, la optimización de reactivos para producir posteriormente polímeros de aluminosilicato alcalinotérreo de alta coordinación, ramificados y tridimensionales). También requieren costosos reactivos de laboratorio y no pueden simplemente usar materias primas abundantes a nivel mundial.

Además, los reactivos de cemento vítreo fabricados previamente tienen morfología de partículas angulares o fibrosas. Por lo tanto, las pastas de cemento hechas de los reactivos requieren mucha agua y tienen una capacidad de trabajo relativamente pobre (por ejemplo, con una tensión de fluencia excesiva o una viscosidad plástica superior a la óptima) la cual es una barrera para su uso en aplicaciones concretas prácticas.

Las cenizas de combustión y el humo de sílice habitualmente no tienen morfología de partículas angulares. Sin embargo, estos no están disponibles en cantidades suficientes, no tienen una química adecuada y/o son demasiado costosos para soportar una transición a gran escala a cementos hidráulicos o geopolímeros de mezcla de SCM alta.

Por lo tanto, existe la necesidad de reactivos de cemento que resuelvan los problemas de capacidad de trabajo existentes con un grado similar de efectividad como superplastificantes y reductores de agua en diseños equivalentes de mezcla de cemento Portland. También existe la necesidad de un método para reducir las emisiones de CO_2 en la producción de cemento Portland y, en particular, la necesidad de un reactivo de cemento modificado genéticamente con bajas o nulas emisiones de CO_2 del proceso que se pueda utilizar como un material de cemento complementario en cementos hidráulicos y/o como un reactivo de geopolímero sólido.

También es necesario un reactivo de cemento que se pueda producir de manera ubicua a partir de materias primas abundantes a nivel mundial, que sea reactivo en sistemas de cemento y que ofrezca mezclas de cemento de baja tensión de fluencia y para trabajo.

Además, existe la necesidad de producción de reactivos de cemento en donde la ubicación de producción se podría elegir en función de las necesidades del mercado. Existe una necesidad particular de partículas no angulares o partículas de vítreo microesferoidales útiles en reactivos de cemento, reactivos de geopolímero, materiales de cemento suplementarios (SCM), mezclas de cemento y concreto.

También existe la necesidad de la producción económica de tales partículas microesferoidales vítreas, por ejemplo, mediante el uso de materias primas abundantes a nivel mundial. También hay una necesidad de aparatos, sistemas y métodos que usan la fusión/templa en vuelo, tal como cuando las partículas sólidas se hacen volar en suspensión, se funden en suspensión y luego se templan en suspensión.

La presente invención aborda estas necesidades y otras necesidades como será evidente a partir de la revisión de la divulgación de las características de la invención en lo sucesivo.

El cemento dominante usado en el concreto hoy en día es un producto de silicato de calcio curado por hidratación conocido como cemento Portland. Desafortunadamente, la fabricación de Clinker de cemento Portland causa emisiones de proceso de CO_2 (de piedra caliza de calentamiento) que son de impacto global (aproximadamente 3-5%, sin contar las emisiones de GHG derivadas del combustible). El proceso se lleva a cabo en un horno rotatorio con la harina cruda que fluye a contracorriente hacia el quemador del horno. El proceso es muy intensivo en energía, consumiendo ~3-5 GJ/tonelada, de los cuales aproximadamente 1,5 GJ/tonelada se gasta simplemente calcinando piedra caliza. De las pocas estrategias viables para disminuir el impacto ambiental del cemento, la química de geopolímeros proporciona un cemento alternativo viable a nivel mundial con un mejor rendimiento ambiental y de materiales. El suministro irregular y la limitada disponibilidad geográfica de reactivos de geopolímeros tradicionales, como cenizas volantes y escorias, han limitado la normalización y la adopción de concretos de geopolímeros. Por otro lado, una creciente demanda de materiales de cemento suplementarios (SCM) en cementos hidráulicos (para mejorar el material y el rendimiento ambiental) ha exprimido aún más la demanda de estos materiales.

Como se mencionó anteriormente en la presente, se han hecho varios intentos para fabricar reactivos de cemento. Sin embargo, estos métodos adolecen de deficiencias cruciales que han impedido un proceso económico de fabricación de reactivos de cemento vítreo.

Por ejemplo, se han usado hornos y crisoles revestidos con refractarios de alta temperatura para contener directamente fundiciones de vidrio en investigaciones académicas existentes sobre reactivos de cemento (una extensión natural de las técnicas tradicionales de fabricación de vidrio). Sin embargo, los materiales refractarios sólidos en crisoles revestidos y hornos convencionales circundantes requieren bajas tasas de calentamiento y enfriamiento (orden de 10-50 C/min) para evitar la rotura por choque térmico. Los hornos de fusión convencionales tienen una alta masa térmica la cual hace que el mantenimiento sea difícil y costoso como resultado de largos ciclos de arranque y apagado. Es preferible evitar la necesidad de

refractarios que entren en contacto directo con la masa fundida, con el fin de evitar, complejidad, desgaste, y también considerables tiempos de arranque y apagado.

El templado de vidrio fundido para reactivos de cemento (escoria de alto horno, por ejemplo) ha requerido previamente agua, la cual es costosa, inhibe la recuperación de calor, podría tener consecuencias ambientales negativas y puede requerir una complicación adicional de la separación sólido/líquido. Por lo tanto, los métodos de templado por fusión fueron un desperdicio o lentos, disminuyendo la reactividad. Los métodos de templado por aire de fundidos son demasiado lentos o requieren una química muy específica para garantizar bajas viscosidades de fusión de aproximadamente 1 Pa*s o menos, lo que no es factible para la mayoría de los materiales de materia prima deseados.

Los métodos de fabricación de vidrio anteriores han requerido una costosa reducción del tamaño de partícula (molienda) del producto vítreo (en general antes y después del procesamiento térmico).

Por consiguiente, todavía existe la necesidad de un método conveniente y económico para fabricar un reactivo de cemento vítreo a partir de materias primas abundantes a nivel mundial.

También existe la necesidad de minimizar el consumo de energía y hacer frente a una viscosidad de fusión muy alta y variable sin requerir flujos.

También existe la necesidad de métodos para producir partículas vítreas microesferoidales y de aparatos y sistemas útiles para producir las partículas vítreas microesferoidales.

La presente invención aborda estas necesidades y otras necesidades como será evidente a partir de la revisión de la descripción de las características de la invención en lo sucesivo.

Breve descripción de la invención

Las modalidades se refieren, entre otras cosas, a un material de cemento alternativo (ACM), el cual en algunas modalidades comprende partículas vítreas microesferoidales sólidas que comprenden una o más de las siguientes propiedades: redondez media (R) > 0.8; y menos de aproximadamente 40% de partículas que tienen morfología angular (R < 0.7).

En algunas modalidades, las partículas comprenden una redondez media (R) de al menos 0.9. En modalidades, menos de aproximadamente 30% de partículas, o menos de aproximadamente 25% de partículas, o menos de aproximadamente 20% de partículas, o menos de aproximadamente 15% de partículas, o menos de aproximadamente 10% de partículas tienen una morfología angular (R < 0.7).

En algunas modalidades, las partículas comprenden el óxido medio de Fórmula 1: $(CaO,MgO)a•(Na_2O,K_2O)b•(Al_2O_3,Fe_2O_3)c•(SiO_2)d$ [Formula 1]; en donde a es aproximadamente 0 a aproximadamente 4, b es aproximadamente 0.1 a aproximadamente 1, c es 1, y d es aproximadamente 1 a aproximadamente 20.

En algunas modalidades, las partículas comprenden además una o más de las siguientes propiedades: (i) un contenido de 45%-100%, y preferentemente 90-100%, de sólido amorfo a rayos X; y (ii) relaciones de composición molar de (Ca,Mg)0-12•(Na,K)0.05-1•(Al, Fe3+)1•Si1-20.

De acuerdo con otro aspecto, algunas modalidades se refieren a un reactivo de cemento que comprende una mezcla de partículas vítreas microesferoidales como se definen en la presente.

De acuerdo con otro aspecto particular, algunas modalidades de la invención se refieren a un

reactivo de cemento que comprende una mezcla de partículas vítreas microesferoides, estas partículas comprenden una o más de las siguientes propiedades: (i) redondez media (R) > 0.8; (ii) menos de aproximadamente 20% partículas que tienen morfología angular (R < 0.7); (iii) el óxido de fórmula 1 como se definió anteriormente; (iv) un contenido de 45%-100%, y preferentemente 90-100%, sólido amorfo a rayos X; y (v) una relación de composición molar de $(Ca,Mg)_{0-12}\bullet(Na,K)_{0.05-1}\bullet(Al, Fe^{3+})_{1}\bullet Si_{1-20}$; y (vi) un contenido de calcio bajo de aproximadamente <10% en peso de CaO, o un contenido de calcio intermedio de aproximadamente 10 a aproximadamente 20% % en peso de CaO, o un contenido de calcio alto de >30% en peso de CaO.

En algunas modalidades, el reactivo de cemento está en la forma de un sólido no cristalino. En algunas modalidades, el reactivo de cemento está en la forma de un polvo. En algunas modalidades, la distribución de tamaño de partícula con D[3,2] (es decir, media del área de superficie o diámetro medio de Sauter) de aproximadamente 20 µm o menos, más preferentemente 10 µm o menos, o más preferentemente 5 µm o menos. En una modalidad, la mezcla de partículas vítreas microesferoidales del reactivo de cemento comprende el óxido de fórmula 1 tal como se definió anteriormente en la presente. En algunas modalidades, el reactivo de cemento comprende menos de aproximadamente 10 % en peso de CaO. En algunas modalidades, el reactivo de cemento comprende más de aproximadamente 30 % en peso de CaO. En algunas modalidades, el reactivo de cemento es aproximadamente 40-100% y de manera preferente aproximadamente 80% amorfo a rayos X, 90% amorfo a rayos X y hasta aproximadamente 100% amorfo a rayos X y, en algunas modalidades, es 100% no cristalino.

De acuerdo con algunas modalidades, un aglutinante de geopolímero comprende un reactivo de cemento como se define en la presente. De acuerdo con otro aspecto particular, algunas modalidades de la invención se refieren a un material de cemento complementario (SCM) que comprende un reactivo de cemento como se define en la presente, por ejemplo, un SCM que comprende al menos 20 % en peso del reactivo de cemento.

De acuerdo con otro aspecto particular, algunas modalidades se refieren a un concreto sólido que comprende un reactivo de cemento como se define en la presente.

De acuerdo con otro aspecto particular, algunas modalidades se refieren al uso de partículas vítreas microesferoidales como se definen en la presente y al uso de un reactivo de cemento tal como se define para fabricar un aglutinante de geopolímero o cemento, un cemento hidráulico, un material de cemento complementario (SCM) y/u concreto sólido.

De acuerdo con otro aspecto particular, algunas modalidades se refieren a un método para producir un reactivo de cemento a partir de materiales de aluminosilicato, que comprende los pasos de: (i) proporcionar un material de aluminosilicato sólido; (ii) fundir/templar en vuelo el material de aluminosilicato sólido para fundir el material en un líquido y luego templar el líquido para obtener un polvo fundido/templado que comprende partículas vítreas microesferoidales sólidas; obteniendo así un reactivo de cemento con el polvo de partículas vítreas microesferoidales.

En algunas modalidades, el método comprende además la etapa (iii) de moler el polvo de partículas de vítreas microesferoidales en un polvo más fino. En una modalidad, el polvo comprende distribución de

tamaño de partícula con D[3,2] de aproximadamente 20μm o menos, más preferentemente 10μm o menos, o más preferentemente 5μm o menos.

En algunas modalidades, el reactivo de cemento obtenido por el método comprende una o más de las siguientes propiedades: es reactivo en sistemas de cemento y/o en sistemas geopoliméricos; administrar mezclas de cemento de geopolímero de baja tensión de fluencia de capacidad de trabajo por debajo de 25 Pa cuando una pasta de cemento tiene una relación molar de óxido de $H_2O/(Na_2O,K_2O) < 20$]; requiere contenido de agua en la pasta de cemento de modo que la relación molar de óxido $H_2O/(Na_2O,K_2O) < 20$; y administrar una pasta de cemento con mayor capacidad de trabajo que una pasta equivalente con morfología sustancialmente angular, dado el mismo contenido de agua.

En algunas modalidades, el método comprende además el paso de ajustar la composición de un material de aluminosilicato sólido no ideal a un contenido deseado de los elementos Ca, Na, K, Al, Fe y Si. En una modalidad, el ajuste comprende mezclar un material de aluminosilicato no ideal con un material de ajuste de composición para alcanzar la relación deseada con respecto a uno o varios de los elementos Ca, Na, K, Al, Fe y Si.

En algunas modalidades, el método comprende además el paso de clasificación de material de aluminosilicato sólido para obtener un polvo de partículas de aluminosilicato de un tamaño deseado. En algunas modalidades, el método comprende además el paso de desechar material de desecho no deseado de material de aluminosilicato sólido.

En algunas modalidades, la fusión en vuelo comprende calentar a una temperatura por encima de una temperatura de fase líquida para obtener un líquido. En algunas modalidades, la temperatura es de entre aproximadamente 1000-1600°C, o entre aproximadamente 1300-1550°C.

En algunas modalidades, el método comprende además el paso de agregar un material de fundente al material de aluminosilicato sólido para reducir su punto de fusión y/o para inducir mayor entalpía, volumen o despolimerización del líquido. En algunas modalidades, el material fundente se mezcla con el material de aluminosilicato sólido antes de, o durante la fusión.

En algunas modalidades, la fusión/templado en vuelo comprende reducir la temperatura del líquido por debajo de la temperatura de transición vítrea para lograr un sólido. En algunas modalidades, la fusión/templado en vuelo comprende reducir la temperatura del líquido por debajo de aproximadamente 500 °C, o preferentemente por debajo de aproximadamente 200 °C o menos. En algunas modalidades, reducir la temperatura del líquido comprende templar a una tasa de aproximadamente 10^2 Ks^{-1} a aproximadamente 10^6 Ks^{-1}, preferentemente a una tasa de $>10^{3.5}$ Ks^{-1}. En algunas modalidades, el templado comprende una corriente de aire frío, vapor o agua. En una modalidad, el método comprende además separar partículas sólidas templada de gases calientes en un separador de ciclón.

En algunas modalidades, el método para producir un reactivo de cemento a partir de materiales de aluminosilicato comprende además reducir el tamaño de partícula de polvo de partículas vítreas microesferoidales sólidas. En algunas modalidades, la reducción del tamaño de partícula comprende triturar y/o pulverizar el polvo en un molino de bolas, un molino de rodillos, un molino de rodillos vertical o similares.

De acuerdo con otro aspecto, algunas modalidades se refieren a un aparato para producir partículas vítreas microesferoidales, el aparato que comprende un quemador, una cámara de fusión y una cámara de templado. La cámara de fusión y la cámara de templado pueden estar completamente separadas o pueden ser la primera y segunda secciones de la misma cámara, respectivamente.

El aparato se puede configurar de modo que las partículas sólidas se hacen funcionar en suspensión, se funden en suspensión y luego se templan en suspensión en el aparato.

En algunas modalidades, el quemador proporciona una llama que calienta partículas sólidas en suspensión a una temperatura de calentamiento suficiente para fundir sustancialmente las partículas sólidas en un líquido. En algunas modalidades, el quemador comprende una llama que se alimenta con un gas que arrastra partículas de materia prima de aluminosilicato hacia la cámara de fusión/templado. El gas puede comprender un gas oxidante y un combustible. En algunas modalidades, el quemador comprende al menos uno de una antorcha de plasma, un quemador de oxicombustible, un quemador de aire-combustible, un quemador de biomasa y un horno de concentración solar.

En algunas modalidades, la cámara de templado del aparato comprende un sistema de enfriamiento para proporcionar aire frío dentro de la cámara de templado, donde el aire frío templa las partículas fundidas en partículas vítreas microesferoidales sólidas. En algunas modalidades, el sistema de enfriamiento comprende un bucle de enfriamiento líquido colocado alrededor de la cámara de templado.

En algunas modalidades, el aparato comprende además un separador de ciclón para recolectar partículas vítreas microesferoidales. De acuerdo con algunas modalidades, un método para producir un reactivo de cemento a partir de materiales de aluminosilicato comprende los pasos de: (i) proporcionar un material de aluminosilicato sólido; (ii) fusión/templado en vuelo el material de aluminosilicato sólido para fundir el material en un líquido y luego templar el líquido para obtener un polvo fundido/templado que comprende partículas vítreas microesferoidales sólidas; obteniendo así un reactivo de cemento con el polvo de partículas vítreas microesferoidales.

De acuerdo con algunas modalidades, un método para producir partículas vítreas microesfereroidales comprende los pasos de: proporcionar un aparato de fusión/templado en vuelo que comprende un quemador, una cámara de fusión y una cámara de templado; proporcionar partículas sólidas; hacer fluir las partículas sólidas en suspensión en un gas a ser quemado por el quemador; calentar las partículas sólidas en la cámara de fusión a una temperatura de calentamiento por encima de la fase líquida para obtener partículas líquidas en suspensión; y templar las partículas líquidas en suspensión a una temperatura de enfriamiento por debajo de la fase líquida para obtener un polvo que comprende partículas vítreas microesfereroidales sólidas.

En algunas modalidades de estos métodos, las partículas sólidas comprenden materiales de aluminosilicato. En algunas modalidades de estos métodos, la temperatura de calentamiento está entre aproximadamente 1000-1600°C, o entre aproximadamente 1300-1550°C. En algunas modalidades de estos métodos, la temperatura de enfriamiento (templado) está por debajo de aproximadamente 500 °C, o por debajo de aproximadamente 200 °C.

En algunas modalidades de estos métodos, el templado comprende proporcionar aire frío dentro

de la cámara de templado. En algunas modalidades, estos métodos comprenden además recolectar el polvo con un separador de ciclón.

Los aspectos adicionales de algunas modalidades de la invención se refieren al uso de un aparato como se define en la presente, particularmente un aparato que comprende al menos uno de una antorcha de plasma, un quemador de oxicombustible, un quemador de aire-combustible, un quemador de biomasa y un horno de concentración solar, para producir partículas vítreas microesferoidales usando fusión/templado en vuelo.

Los aspectos adicionales de algunas modalidades de la invención se refieren al uso de un aparato como se define en la presente, particularmente un aparato que comprende al menos uno de una antorcha de plasma, un quemador de oxicombustible, un quemador de aire-combustible, un quemador de biomasa y un horno de concentración solar, para producir un reactivo de cemento a partir de materiales de aluminosilicato usando fusión/templado en vuelo.

Aspectos, ventajas y características adicionales de la presente invención serán más evidentes luego de la lectura de la siguiente descripción no restrictiva de modalidades preferidas que son ejemplares y no deben interpretarse como limitantes del alcance de la invención.

Breve descripción de los dibujos

Se obtendrá un mejor entendimiento de las características, ventajas y principios de la presente divulgación por referencia a la siguiente descripción detallada que expone modalidades ilustrativas, y figuras anexas de las cuales:

La figura 1 es un diagrama de flujo que muestra la producción de un reactivo de cemento a partir de un material de aluminosilicato sólido, de acuerdo con algunas modalidades

La figura 2 es un conjunto de cuatro diagramas de composición de CaO, MgO — SiO_2 — (Na_2O,K_2O) — (Al_2O_3, Fe_2O_3) ternarios, de acuerdo con algunas modalidades;

La figura 3 es un diagrama cuaternario tridimensional en el espacio (CaO, MgO) — (Al_2O_3, Fe_2O_3) — (Na_2O, K_2O) — (SiO_2) usando los mismos datos de composición de material representados en la figura 2, de acuerdo con algunas modalidades;

La figura 4 es un gráfico de distribución de tamaño de partícula que compara distribuciones de tamaño de partícula angular y esferoidal para polvo de vidrio volcánico natural (morfología angular) y partículas disponibles en el mercado y producidas de acuerdo con el Ejemplo 1 (morfología esferoidal). El porcentaje de partículas en volumen por debajo de un diámetro dado (eje y) se proporciona en función del diámetro de partícula en micrómetros (eje x). Las microfotografías electrónicas demuestran la morfología de partículas de las muestras.

La figura 5 es un gráfico que proporciona una comparación de las distribuciones de redondez de partículas (R) de diversos polvos, de acuerdo con algunas modalidades; (211-218, 519, 520, como se define más adelante) antes del procesamiento (501) y después del procesamiento (502) de acuerdo con los Ejemplos 1-8, de acuerdo con algunas modalidades El análisis de imágenes se usó para determinar los valores de R a partir de microfotografías de los mismos polvos que se muestran en la figura 6 y figura 7 siguiendo el método de Takashimizu & Liyoshi (Takashimizu, Y., Iiyoshi, M. (2016). Nuevo parámetro de

redondez R: circularidad corregida por relación de aspecto. Progress in Earth and Planetary Sciences 3, 2. https://doi.org/10.1186/s40645-015-0078-x). Ver también Tabla 17 para datos más precisos. Para mayor comodidad, también se incluyen dos muestras de cenizas volantes Tipo F; 519 (B-FA) una ceniza volante beneficiada vendida comercialmente, y 520 (L FA) una ceniza volante no beneficiada directamente de una planta de energía de carbón.

La figura 6 es un panel que muestra una colección de pares de microfotografías electrónicas que comparan partículas no procesadas (501) y partículas procesadas (502) de diversos materiales (211-218 como se define a continuación) como se describe en el ejemplo 1 hasta el ejemplo 8. El ancho del campo de visión para paneles individuales es de 140 µm.

La figura 7 es un panel que muestra imágenes de dos cenizas volantes de tipo F, una directamente de una planta de energía de carbón en Nueva Escocia (L-FA; 520) y otra ceniza volante comercialmente disponible que se ha beneficiado para eliminar el carbón activado y otros contaminantes (B-FA; 519). El ancho del campo de visión para paneles individuales es de 140 µm.

La figura 8 es un diagrama de flujo de proceso esquemático de un sistema para producir un reactivo de cemento vítrea microesferoidal, de acuerdo con una modalidad de la invención.

La figura 9A y 9B son una fotografía y una ilustración correspondiente, respectivamente, de una llama de quemador (inferior) que ingresa a una cámara de fusión/templado (superior) con partículas de materia prima de aluminosilicato arrastradas, de acuerdo con una modalidad de la invención.

La figura 10 es un dibujo esquemático de un aparato de fusión en vuelo mejorado que incluye bucles de recuperación de calor para minimizar la entrada de energía y las emisiones de CO_2, de acuerdo con una modalidad de la invención.

La figura 11 ilustra el conjunto completo de representaciones ternarias de una nueva composición cerrada a Si, Al, Fe, Ca+Mg y Na+K; de acuerdo con algunas modalidades

La figura 12 ilustra diagramas ternarios para una nueva composición desde la perspectiva de Si; de acuerdo con algunas modalidades;

La figura 13 ilustra diagramas ternarios para una composición nueva desde la perspectiva de Al; de acuerdo con algunas modalidades;

La figura 14 ilustra diagramas ternarios para una composición nueva desde la perspectiva de Fe; de acuerdo con algunas modalidades;

La figura 15 ilustra diagramas ternarios para una nueva composición desde la perspectiva de Ca+Mg; de acuerdo con algunas modalidades;

La figura 16 es un diagrama de flujo esquemático que describe el proceso de fabricación de un concreto de cemento alternativo mediante el uso de un mini-horno en vuelo descentralizado relativamente pequeño, de acuerdo con algunas modalidades

La figura 17 es un diagrama esquemático que muestra la distribución de cemento y agregados convencionales en una cadena de suministro de horno de cemento Portland centralizada moderna, de acuerdo con algunas modalidades

La figura 18 es un diagrama esquemático que muestra las ventajas de transporte de la colocación

de mini-horno de material de cemento alternativo (ACM) en canteras de agregados en un método descentralizado nuevo, de acuerdo con algunas modalidades

La figura 19 es un diagrama esquemático que muestra las ventajas de transporte de la colocación de mini-horno de material de cemento alternativo (ACM) en plantas de lotes de concreto en un método descentralizado nuevo, de acuerdo con algunas modalidades; y

La figura 20 es un diagrama esquemático que muestra las ventajas de transporte de la ubicación de mini-horno de material de cemento alternativo (ACM) de una manera descentralizada nueva en sitios independientes en las proximidades de canteras de agregados y plantas de lotes de concreto, de acuerdo con algunas modalidades

Los detalles adicionales de la invención y sus ventajas serán evidentes a partir de la descripción detallada incluida a continuación. de acuerdo con algunas modalidades;

Descripción detallada de la invención

La siguiente descripción detallada proporciona una mejor comprensión de las características y ventajas de las invenciones descritas en la presente descripción de acuerdo con las modalidades descritas en la presente. Aunque la descripción detallada incluye muchas modalidades específicas, estas se proporcionan solo a modo de ejemplo y no se debe interpretar que limitan el alcance de las invenciones descritas en la presente.

En la siguiente descripción de las modalidades, las referencias a los dibujos anexos son a modo de ilustración de un ejemplo mediante el cual se pueden poner en práctica las modalidades de la invención. Se entenderá que se pueden realizar otras modalidades sin desviarse del alcance de la invención divulgada.

Partículas vítreas microesferoidales

Algunas modalidades se refieren a la producción y usos de partículas vítreas microesferoidales sólidas. Como se explica con más detalles en lo sucesivo, un aspecto relacionado se refiere a un reactivo de cemento que comprende una mezcla o pluralidad de las partículas vítreas microesferoidales.

De acuerdo con la invención, las partículas vítreas microesferoidales sólidas son partículas considerablemente redondas de alta esfericidad.

Como se usa en la presente, el término “redondez” y la unidad correspondiente “R” se refieren a redondez como se define por Takashimizu & ILyoshi (2016). Los valores requeridos para calcular R se pueden determinar mediante la realización de análisis de imágenes en fotomicrografías apropiadas de polvos. R (redondez) proporciona una medida cuantitativa conveniente de redondez que está altamente correlacionada con la "redondez" de Krumbein (Krumbein, W.C. (1941) Medición e importancia geológica de la forma y redondez de las partículas sedimentarias. Journal of Sedimentary Petrology 11:64–72. https://doi.org/10.1306/D42690F3-2B26-11D7-8648000102C1865D.)

En algunas modalidades, las partículas vítreas microesferoidales tienen una redondez media (R) de al menos 0.9 (desviación estándar <0.15).

En algunas modalidades, las partículas vítreas microesferoidales tienen redondez a granel (R) de al menos 0.8 (desviación estándar <0.15).

En algunas modalidades, las partículas vítreas microesferoidales tienen redondez aparente (R) de al menos 0.7, o 0.6, o 0.5 (desviación estándar <0.15).

En algunas modalidades, una mezcla de partículas vítreas microesferoidales comprende menos de aproximadamente 50% de partículas, o menos de aproximadamente 40% de partículas, o menos de aproximadamente 30% de partículas, o menos de aproximadamente 25% de partículas, o menos de aproximadamente 20% de partículas, o menos de aproximadamente 15% de partículas, o menos de aproximadamente 10% de partículas que tienen morfología angular (por ejemplo, R < 0.7) .

En algunas modalidades, se proporciona una mezcla o pluralidad de partículas vítreas microesferoidales en forma de polvo que comprende una distribución de tamaño de partícula con D[3,2] de aproximadamente 20μm o menos, más de manera preferente aproximadamente 10μm o menos, o más de manera preferente aproximadamente 5μm o menos.

En algunas modalidades, las partículas vítreas microesferoidales son un sólido no cristalino.

En algunas modalidades, las partículas vítreas microesferoidales comprenden el óxido de fórmula 1: $(CaO,MgO)a\bullet(Na_2O,K_2O)b\bullet(Al_2O3,Fe_2O_3)c\bullet(SiO_2)d$ [Fórmula 1] donde a es aproximadamente 0 a aproximadamente 4, b es aproximadamente 0.1 a aproximadamente 1, c es 1 y d es aproximadamente 1 a aproximadamente 20.

En algunas modalidades, las partículas vítreas microesferoidales comprenden una o más de las siguientes propiedades: (i) un contenido de 45%-100%, y preferentemente 90-100%, de sólido amorfo a rayos X; y (ii) relaciones de composición molar de $(Ca,Mg)_{0\text{-}12}\bullet(Na,K)_{0.05\text{-}1}\bullet(Al, Fe^{3+})_1\bullet Si_{1\text{-}20}$.

En algunas modalidades, las partículas vítreas microesferoidales son amorfas a rayos X 40-100%, más de manera preferente aproximadamente 80 a aproximadamente 100% amorfas a rayos X, y en algunas modalidades es 100% no cristalina.

En algunas modalidades, las partículas comprenden menos de aproximadamente 10 % en peso de CaO.

En algunas modalidades, las partículas comprenden más de aproximadamente 30 % en peso de CaO.

En algunas modalidades, las partículas comprenden un contenido de calcio alto con una composición molar de $Si/(Fe^{3+},Al)$ entre 1-20, y un contenido de CaO de aproximadamente 10-aproximadamente 50 % en peso, de manera preferente aproximadamente 20-45 % en peso.

En algunas modalidades, las partículas comprenden un contenido de calcio intermedio con una composición molar de $Si/(Fe^{3+},Al)$ entre 1-20, y un contenido de CaO de aproximadamente 10-aproximadamente 20 % en peso.

Como se describe a continuación, las partículas vítreas microesferoidales se pueden producir ventajosamente a partir de materias primas inorgánicas abundantes a nivel mundial, tal como material de aluminosilicato. Como se usa en la presente, el término "material de aluminosilicato" se refiere a un material que comprende aluminio o aluminio y hierro, y dióxido de silicio seleccionado de rocas y minerales naturales, materiales dragados, desechos de minería que comprenden rocas y minerales, vidrio de desecho, materiales contaminados que contienen aluminosilicato y subproductos industriales

aluminosilíacos. Un material de aluminosilicato de acuerdo con la presente invención se encuentra preferentemente en forma de un sólido cristalino (por ejemplo, al menos 50 % en peso, o al menos 60 % en peso, o al menos 70 % en peso, o al menos 80 % en peso, o al menos 90 % en peso, o 100 % en peso de sólido cristalino). En algunas modalidades, el material de aluminosilicato comprende al menos 2 % en peso (Na_2O,K_2O), o al menos 3 % en peso (Na_2O,K_2O), o al menos 4 % en peso (Na_2O,K_2O), o al menos 5 % en peso (Na_2O,K_2O), al menos 6 % en peso (Na_2O,K_2O), o al menos 7 % en peso (Na_2O,K_2O), o al menos 8 % en peso (Na_2O,K_2O), o al menos 10 % en peso (Na_2O,K_2O),o al menos 12 % en peso (Na_2O,K_2O), o al menos 15 % en peso (Na_2O,K_2O), o al menos 20 % en peso (Na_2O,K_2O). En algunos casos, las materias primas inorgánicas son heterogéneas y las partículas vítreas producidas son más homogéneas que la materia prima, como se muestra durante la homogeneización parcial durante la fusión. Es decir, más de 10% de las partículas producidas se encuentran dentro de un nuevo intervalo de formulación intermedia.

En algunas modalidades, el material de aluminosilicato se selecciona de sedimentos dragados, concreto demolido, desechos de minas, arcilla glacial, depósitos glaciales, depósitos fluviales, rocas y mezclas minerales, por ejemplo, rocas y mezclas minerales compuestas de algunos o todos los elementos Ca, Mg, Na, K, Fe, Al y Si. Estos materiales de aluminosilicato son ampliamente abundantes en muchas regiones geográficas diferentes.

Como se describe más adelante, la composición elemental de la materia prima se puede analizar y optimizar para los usos deseados. La materia prima se puede analizar mediante métodos cuantitativos o semicuantitativos tal como XRF, XRD, LIBS, EDS, análisis químico mojado, y varios otros métodos existentes para determinar la composición elemental de la materia prima.

Como se describe a continuación, las partículas vítreas microesferoidales se pueden producir usando un proceso o método para el procesamiento termoquímico en vuelo tal como fusión/templado en vuelo y/o fusión en suspensión, para fundir en un líquido los materiales inorgánicos iniciales y luego templar el líquido en partículas sólidas. Como se usa en la presente, el término “fusión/templado en vuelo” o “fusión en suspensión” se refiere a un proceso en el que las partículas sólidas se hacen volar en suspensión, se funden en suspensión y luego se templan en suspensión para obtener un polvo.

En algunas modalidades, el término “partículas vítreas microesferoides” comprende partículas como se definió anteriormente en el presente documento que se encuentran en el polvo que resulta directamente de un proceso de fusión/templado en vuelo. En modalidades, el término "partículas vítreas microesferoidales" se refiere a partículas obtenidas después de la trituración o molienda (por ejemplo, trituradora de mandíbula, un molino de impacto, etc.) del polvo obtenido después del proceso de fusión/templado en vuelo.

Como se describe en lo sucesivo, las partículas vítreas microesferoidales encuentran muchos usos que incluyen, pero no se limitan a, como o en la preparación de reactivos de cemento, como o en la preparación de agente de unión o cementos de geopolímero, como o en la preparación de cementos hidráulicos, como o en la preparación de materiales de cemento suplementarios (SCM), y en la fabricación de concreto sólido.

Un uso adicional puede ser como fertilizante o enmienda del suelo, por ejemplo, como sustituto del "polvo de roca".

Material de cemento

Algunas modalidades descritas en la presente se refieren a polvos reactivos de cemento que comprenden partículas vítreas microesferoidales como se definen en la presente.

Algunas modalidades también se refieren a agente de unión o cementos de geopolímeros, cementos hidráulicos, materiales de cemento complementarios (SCM), mezclas de concreto hidráulico y polvos de concreto sólido que comprenden partículas vítreas microesferoidales como se definen en la presente.

La morfología de las partículas tiene un impacto considerable en las propiedades físicas y el manejo de lechadas de cemento. Por consiguiente, la morfología de alta redondez de las partículas de acuerdo con la presente invención proporciona ventajosamente mayor capacidad ed trabajo, fluidez y/o menor demanda de agua para mezclas de geopolímero de cemento. En particular, tener altos grados de redondez reduce la tensión de fluencia y la viscosidad de las mezclas de cemento al reducir la fricción entre partículas. Además, la morfología esferoidal disminuye la demanda de agua al mejorar el empaque para una distribución de tamaño de las partículas.

Como se ilustra en las figuras 2 y 3, la composición de los reactivos de cemento de acuerdo con las modalidades de la invención es diferente de los materiales de cemento existentes. De hecho, considerando combinaciones de composiciones ternarias de grupos de elementos (CaO, MgO), (Al_2O_3, Fe_2O_3), (Na_2O, K_2O) y (SiO_2), las modalidades de un reactivo de cemento 201 ocupan una posición en estas figuras que es diferente y distinta de las cenizas volantes (C y F) 202, escoria granulada de alto horno molida (GGBS o GGBFS) 203, metacaolina 204 y cemento Portland 205. Los ejemplos de composiciones de materia prima específicas se muestran en la figura 2: piedra pómez volcánica 211 (ejemplo 1), basalto 212 (ejemplo 2), un segundo basalto 213 (ejemplo 3), muestras de relaves de carbón 214 (ejemplo 4), sedimento dragado 215 (ejemplo 5), relaves de flotación de pórfido de cobre 216 (ejemplo 6), concreto demolido 217 (ejemplo 7), polvo de trituradora de agregados dioríticos 218 (ejemplo 8).

Ventajosamente, el reactivo de cemento se formula a partir de roca, minerales y compuestos de composición adecuada que son abundantes a nivel mundial. De esta manera, la materia prima abundante puede no necesitar ser enviada muy lejos a una instalación de procesamiento o una planta de cemento. En algunos casos, se construye una planta de cemento en la ubicación de la materia prima.

En algunas modalidades, un reactivo de cemento comprende una mezcla de partículas vítreas microesferoidales como se define en la presente y comprende además una o más de las siguientes propiedades: (i) se encuentra en forma de un sólido no cristalino; (ii) se encuentra en forma de un polvo; (iii) comprende distribución de tamaño de partícula con D[3,2] de aproximadamente 20μm o menos, más preferentemente 10μm o menos, o más preferentemente 5μm o menos; (iv) comprende el óxido de fórmula 1, como se definió anteriormente; (v) un contenido de 45% -100%, y preferentemente 90-100%, sólido amorfo a rayos X; (vi) una relación de composición molar de $(Ca,Mg)_{0-12}\bullet(Na,K)_{0.05-1}\bullet(Al, Fe^{3+})_1\bullet Si_{1-20}$; (vii) comprende menos de aproximadamente 10 % en peso de CaO; (viii) comprende más de aproximadamente

30 % en peso de CaO; (ix) comprende una composición molar de Si/(Fe^{3+},Al) entre 1-20, y contenido de CaO de aproximadamente 10- aproximadamente 50 % en peso, de manera preferente aproximadamente 20-45 % en peso; (x) comprende una composición molar de Si/(Fe^{3+},Al) entre 1-20, y contenido de CaO de aproximadamente 10- aproximadamente 20 % en peso; (xi) es 40-100% amorfo a rayos X, más preferentemente por encima de 80%, por encima de 90%, y en algunos casos, hasta aproximadamente 100% amorfo a rayos X, y en algunos casos, es 100% no cristalino; (xii) comprende una distribución de tamaño de partícula con D[3,2] de aproximadamente 20μm o menos, más de manera preferente aproximadamente 10μm o menos, o más de manera preferente aproximadamente 5μm o menos.

En algunos casos, el contenido de CaO es inferior a aproximadamente 30 % en peso de con el fin de reducir el impacto de CO2 del cemento evitando la necesidad de descomposición de calcio procedente de carbonato.

En algunas modalidades, el reactivo de cemento comprende menos de aproximadamente 10 % en peso de CaO. En algunas modalidades, el reactivo de cemento comprende más de aproximadamente 30 % en peso de CaO. En algunos casos, la composición del reactivo de cemento con respecto a la relación molar de (Na, K) y Ca puede variar para obtener determinadas ventajas dependiendo de los requisitos de aglutinante. Por ejemplo, un reactivo de cemento con menos de aproximadamente 10 % en peso de CaO es adecuado para uso en geopolímero termocurado y como sustituto de cenizas volantes. En la alternativa, un reactivo de cemento con más de aproximadamente 30 % en peso de CaO tiene propiedades hidráulicas y se puede agregar a la resina de geopolímero para permitir el curado a temperatura ambiente del cemento de geopolímero, y reemplaza directamente la escoria de alto horno en cemento Portland mezclado.

En algunas modalidades, el reactivo de cemento es un reactivo de cemento con bajo contenido de calcio con una composición molar de Si/(Fe^{3+},Al) entre 1-20, y con un contenido de CaO de aproximadamente 10 % en peso o menos. Preferentemente el reactivo de cemento es 40-100% amorfo a rayos X, más de manera preferente aproximadamente 80% a aproximadamente 100% amorfo a rayos X, y en algunas modalidades 100% no cristalino. El reactivo de cemento con bajo contenido de calcio puede encontrar numerosas aplicaciones comerciales, por ejemplo, como un aditivo puzolánico en cemento hidráulico y/o como un reactivo en agente de unión y cementos de geopolímero.

En algunas modalidades, el reactivo de cemento es un reactivo de cemento con alto contenido de calcio con una composición molar de Si/(Fe^{3+},Al) entre 1-20 y un contenido de CaO de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 % en peso, de manera preferente aproximadamente 20-45 % en peso. Preferentemente, el reactivo de cemento es 40-100% amorfo a rayos X, más de manera preferente aproximadamente 80- aproximadamente 100% amorfo a rayos X, incluso más preferentemente 100% no cristalino. El reactivo de cemento con alto contenido de calcio puede encontrar numerosas aplicaciones comerciales, por ejemplo, como un aditivo hidráulico en cemento hidráulico mezclado y/o como un reactivo en agente de unión y cementos de geopolímero.

En algunas modalidades, el reactivo de cemento es un reactivo de cemento que contiene calcio intermedio con una composición molar de Si/(Fe^{3+},Al) entre 1-20 y un contenido de CaO de aproximadamente 10- aproximadamente 20 % en peso. Preferentemente, el reactivo de cemento es

aproximadamente 40-100% y de manera preferente aproximadamente 80% a aproximadamente 100% amorfo a rayos X, e incluso más preferentemente 100% no cristalino. El reactivo de cemento que contiene calcio intermedio puede encontrar numerosas aplicaciones comerciales, por ejemplo, como un reactivo de cemento con propiedades hidráulicas y puzolánicas intermedias deseables, particularmente en aplicaciones de geopolímero de curado a ambiente.

En algunas modalidades, el contenido de Na,K en el reactivo de cemento se optimiza. Esto puede ser ventajoso para aplicaciones de SCM donde la cal libre en el cemento hidráulico se intercambiará con álcalis solubles y se coordinará con moléculas de sialato derivadas del reactivo de cemento para crear cierto grado de polimerización de aluminosilicato alcalino relativamente estable que mejora en gran medida las propiedades químicas de los cementos hidráulicos tradicionales. En modalidades, el contenido de Na,K se optimiza debido al hecho de que los reactivos de geopolímero con contenidos significativos de Na,K requieren menos endurecedor de silicato soluble de lo que de otro modo sería necesario, disminuyendo así el requisito (y costo) de silicato soluble de un diseño de mezcla de geopolímero.

Métodos de preparación

Las partículas vítreas microesferoidales como se define en la presente, así como las composiciones que comprenden las mismas tal como reactivos de cemento, agente de unión o cementos de geopolímero, cementos hidráulicos, materiales de cemento complementarios (SCM, por sus siglas en inglés) y concreto se pueden preparar usando cualquier método o proceso adecuado.

La figura 1 muestra pasos de ejemplo necesarios para producir reactivo de cemento a partir de materiales de aluminosilicato de acuerdo con algunas modalidades. Brevemente, se selecciona un polvo de material de aluminosilicato finamente dividido 101 y su composición química se analiza 102 y se evalúa. La materia prima se puede analizar mediante cualquier método cuantitativo o semicuantitativo adecuado tal como XRF, XRD, LIBS, EDS, análisis químico mojado y varios otros métodos existentes para determinar la composición elemental de la materia prima.

Si la composición seleccionada no es aceptable, el material se modifica opcionalmente, se mezcla (por ejemplo, en una vasija antes del procesamiento termoquímico), por ejemplo, mediante la adición de un material de ajuste de la composición 104 (véase más adelante) o se clasifica 103 y se puede desechar cualquier material de desecho no deseado.

El material de aluminosilicato sólido resultante que comprende un polvo de composición deseable se calienta a continuación 106 y las partículas individuales o aglomerados de partículas se funden en un líquido en suspensión. A continuación, las partículas líquidas en suspensión se templan 107 para obtener un polvo que comprende partículas vítreas microesferoidales sólidas. A continuación, el polvo se tritura y/o pulveriza opcionalmente (parcial o totalmente) 108 si se desea reducir el tamaño de partícula y/u optimizar la reactividad y obtener el reactivo de cemento 109.

Con respecto a la adición de un material de ajuste de composición 104, como se usa en la presente, el término “material de ajuste de composición” se refiere a cualquier material sólido o líquido con una composición adecuada para alterar preferentemente a granel o la composición superficial del material de aluminosilicato con respecto a uno o varios de los elementos Ca, Na, K, Al, Fe y Si.

Los materiales de ajuste de composición que introducen calcio (Ca) pueden comprender sales de calcio que incluyen $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$, CaO, CaCl, CaF_2, minerales y compuestos de silicato de calcio, minerales y compuestos de silicato de calcio y aluminio, productos de cemento Portland de desecho, productos de cemento hidráulico de desecho, wollastonita, gehlenita y otras composiciones minerales del grupo de melilita.

Los materiales de ajuste de composición que introducen aluminio (Al) pueden comprender rocas aluminosas, minerales, suelos, sedimentos, subproductos y compuestos que incluyen uno o más de caolinita, halloysita y otros minerales de arcilla ricos en aluminio/pobres en álcali, polimorfos Al_2SiO_5, cloritoide, estaurolita, granate, corindón, mullita, gehlenita, diáspora, boehmita, gibbsita y nefelina y otros feldespatoides. Otros materiales que se pueden usar incluyen metal de aluminio, bauxita, alúmina, lodo rojo (residuos de refinería de alúmina).

Los materiales de ajuste de la composición que introducen hierro (Fe) pueden comprender rocas, minerales, suelos, sedimentos, subproductos ricos en hierro y compuestos tal como olivina, minerales de clorita (quamosita, clinocloro, etc.), piroxenos, anfiboles, goethita, hematita, magnetita, ferrihidrita, lepidicrocita y otras composiciones de oxihidróxido de hierro, minerales de arcilla y filosilicato ricos en hierro, relaves de mineral de hierro y hierro elemental.

Con respecto al calentamiento 106, el calentamiento se lleva a cabo para alcanzar una temperatura de calentamiento por encima de una temperatura de fase líquida para obtener un líquido, por ejemplo, a aproximadamente 1000-1600°C, o aproximadamente 1300-1550°C. Se puede utilizar cualquier método o aparato adecuado para el calentamiento y para obtener el líquido que incluye, pero no se limita a, fusión en vuelo (es decir, fusión en suspensión). Esto se puede lograr mediante el uso de un aparato de fusión en vuelo equipado, por ejemplo, con una o más antorchas de plasma, quemadores de oxicombustible, quemadores de aire-combustible, quemadores de biomasa, un horno de concentración solar. Habitualmente, se necesita una temperatura del horno de 1000-1600 ° C, y más habitualmente 1300-1550 ° C, para obtener rápidamente las partículas de fase líquida deseadas en suspensión. En modalidades, el dispositivo se selecciona de modo que la fusión sea lo más rápida posible. A continuación, se describe un ejemplo de un aparato y método de fusión en vuelo adecuado.

Con respecto al templado 107, en algunas modalidades el paso de templado comprende reducir la temperatura del líquido por debajo de la transición de vidrio, por ejemplo, a aproximadamente 500ºC o menos, o preferentemente por debajo de aproximadamente 200ºC o menos. En modalidades, el templado se realiza rápidamente, es decir, la temperatura se reduce a una tasa de aproximadamente 10^2 Ks^{-1} – 10^6 Ks^{-1} (preferentemente a una tasa de $>10^{3.5}$ Ks^{-1}). Se puede utilizar cualquier método adecuado para el templado que incluye, pero no se limita a, poner en contacto el material fundido con una corriente de aire suficientemente frío, con vapor o con agua para producir un sólido no cristalino.

Si se desea, se puede agregar un material fundente al material de aluminosilicato sólido con el fin de reducir su punto de fusión y/o inducir la despolimerización del líquido. El material fundente se puede mezclar con el material de aluminosilicato sólido antes del calentamiento/fusión o durante el calentamiento/fusión. Los materiales de fundente comunes que pueden inducir la despolimerización en

fundiciones y/o temperatura de fusión más baja incluyen CaF_2, $CaCO_3$, vidrio de desecho, vidrio de recolección, frita de vidrio, minerales que contienen álcalis (por ejemplo, feldespatos, zeolitas, arcillas y minerales de feldespatoides), sales de borato, compuestos de halógeno (sales que contienen fluoruro y cloruro) y sales de calcio.

Con respecto a el paso 108 de trituración y/o pulverización opcional, esto se puede llevar a cabo usando cualquier método o aparato adecuado que incluye, pero no se limita a, un molino de bolas, un molino de rodillos y un molino de rodillos vertical. Preferentemente, el tamaño de partícula se reduce para obtener un polvo fino útil en aplicaciones de cemento. Obtener un polvo más fino puede ser útil para aumentar el área de superficie y proporcionar tasas de reacción más rápidas, como se describe, por ejemplo, en el ejemplo 9. Los expertos en la técnica podrán determinar el tamaño de las partículas deseadas para una necesidad particular, teniendo en cuenta una compensación económica entre la pérdida de morfología/capacidad de trabajo esférica, el costo de molienda y los requisitos de rendimiento final. En modalidades, el polvo comprende una distribución de tamaño de partícula con D[3,2] de aproximadamente 10μm o menos, o preferentemente 5μm o menos. El tamaño de partícula es en general deseable para asegurar suficiente reactividad y propiedades de material consistentes.

Usos de materiales de aluminosilicato

Como se describe en la presente, algunas modalidades se refieren al uso de materiales de aluminosilicato para producir partículas vítreas microesferoidales sólidas y reactivos de cemento no cristalinos como se define en la presente.

Otro aspecto es el uso de procesamiento termoquímico en vuelo de materiales de aluminosilicato para producir partículas vítreas microesferoidales sólidas y/o reactivos de cemento sólido. Las partículas vítreas y los reactivos de cemento sólido descritos en la presente se pueden utilizar ventajosamente como un material de cemento complementario (SCM) alternativo en cemento hidráulico mezclado y/o como un reactivo sólido de geopolímero en agente de unión de geopolímero (eliminando así la necesidad de parte o la totalidad de MK-750, cenizas volantes, GGBFS y otros reactivos sólidos comunes).

Otro aspecto relacionado es el uso de un material de aluminosilicato para producir al menos uno de un material de cemento complementario (SCM) y un reactivo de geopolímero que comprende partículas vítreas microesferoidales sólidas y/o un reactivo de cemento no cristalino como se define en la presente.

Usos de las partículas vítreas microesferoidales y del reactivo de cemento

Un aspecto de las modalidades descritas se refiere a la amplia relevancia de las partículas vítreas microesferoidales sólidas y el reactivo de cemento descrito en la presente. Las composiciones apropiadas de reactivo de cemento modificado genéticamente se pueden usar indistintamente en proporción significativa tanto en cementos de geopolímero como en cementos hidráulicos (es decir, cementos que reaccionan con agua).

Por consiguiente, algunas modalidades comprenden cementos de geopolímero y cementos hidráulicos que comprenden al menos 5 % en peso, o al menos 10 % en peso, o al menos 15 % en peso, o al menos 20 % en peso, o al menos 25 % en peso, o al menos 30 % en peso, o al menos 40 % en peso, o al menos 50 % en peso, o al menos 60 % en peso, o al menos 70 % en peso, o al menos 80 % en peso,

o al menos 90 % en peso de, o más, de partículas vítreas microesferoidales sólidas y/o reactivo de cemento como se define en la presente.

De acuerdo con algunos aspectos, algunas modalidades descritas en la presente se refieren a un material cementoso complementario (SCM) que comprende un reactivo de cemento como se define en la presente. En algunas modalidades, la SCM comprende aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 50 % en peso de (preferentemente al menos 20 % en peso) de partículas vítreas microesferoidales sólidas y/o del reactivo de cemento como se define en la presente.

De acuerdo con otro aspecto, algunas modalidades descritas en la presente se refieren a un material cementoso complementario (SCM) que comprende una o más de las siguientes propiedades: comprende menos de aproximadamente 35 % en peso de CaO, con contenido apreciable de Na+K (por ejemplo, al menos 2 % en peso, preferentemente al menos 5 % en peso) y contenido de Al (por ejemplo, al menos 5 % en peso) y se encuentra en forma de un sólido no cristalino.

De acuerdo con otro aspecto, algunas modalidades se refieren a un concreto sólido, que comprende partículas vítreas microesferoidales sólidas y/o un reactivo de cemento como se define en la presente, es decir, que comprende aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 50 % en peso (preferentemente al menos 10 % en peso, o al menos 20 % en peso, al menos 30 % en peso, o al menos 40 % en peso) de partículas vítreas microesferoidales sólidas y/o del reactivo de cemento como se define en la presente.

De acuerdo con otro aspecto, algunas modalidades se refieren a concreto de geopolímero sólido que comprende aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 50 % en peso (preferentemente al menos 10 % en peso, o al menos 20 % en peso, al menos 30 % en peso, o al menos 40 % en peso) de partículas vítreas microesferoidales sólidas y/o del reactivo de cemento como se define en la presente.

Los expertos en la técnica pueden apreciar que las modalidades de la presente invención proporcionan ventajosamente medios para producir reactivos de cemento con bajo contenido de CO_2 versátiles a partir de materiales abundantes, baratos y naturales. Otra ventaja significativa es la creación de un solo reactivo que cumpla con los estándares de especificación actuales para SCM alternativos, al mismo tiempo que satisface las necesidades del creciente mercado de geopolímeros. Además, los reactivos de cemento se forman a partir de diversas materias primas heterogéneas y, a través de los procesos descritos, dan como resultado un material de reactivo que es más homogéneo y adecuado como reactivo de cemento.

Como se puede apreciar, una ventaja de los sistemas y métodos descritos en la presente es proporcionar control sobre la composición final del reactivo de cemento, produciendo así un reactivo con composición predecible, la cual es muy importante para la industria. La composición personalizada no está disponible en otros reactivos de cemento existentes, porque se obtienen habitualmente de subproductos industriales. De acuerdo con modalidades descritas en la presente, es posible modificar las materias primas locales cuando sea necesario para estandarizar el rendimiento para las aplicaciones. Por ejemplo, en SCM para cemento Portland puede ser deseable limitar el contenido alcalino, pero en sistemas de geopolímero puede ser deseable tener un alto contenido alcalino y disminuir la necesidad de endurecedor de silicato

alcalino. En ambos escenarios, las modificaciones de composición pueden ser deseables para limitar la variabilidad de composición de la materia prima.

Otra preocupación notable para la química de los reactivos de geopolímeros es el contenido de calcio lábil. El ajuste del contenido de calcio y la fase que contiene el calcio son variables importantes para ajustar la tasa de ganancia de resistencia en diferentes condiciones de temperatura y propiedades del material final del cemento geopolímero. Los métodos descritos en la presente hacen posible modificar genéticamente determinadas composiciones ventajosas de reactivos de cemento microesferoides que actualmente no es posible para reactivos de cemento basados en subproductos.

Aparatos, métodos y sistemas de fusión en vuelo

Las modalidades también se refieren a un aparato, un sistema y métodos relacionados para la producción termoquímica de reactivos de cemento vítreos con morfología esferoidal.

De acuerdo con algunas modalidades, un aparato está configurado para la fusión/templado en vuelo. De acuerdo con algunas modalidades, tal como las ilustradas en las figuras 9A y 9B, el aparato 900 comprende: un quemador 809; y una cámara de fusión combinada con una cámara de templado 902. En algunas modalidades, la cámara de fusión y la cámara de templado pueden ser primeras y secciones de la misma cámara 902, respectivamente. En algunas modalidades, la cámara de fusión y la cámara de templado son cámaras consecutivas separadas.

Como se ilustra, el aparato 900 está configurado para la fusión/templado en vuelo. Las partículas de materia prima de aluminosilicato 903 entran en la cámara de fusión/templado (superior; 902) suspendida en una llama 901 que quema un gas oxidante 807 con un combustible 808. Las partículas de materia prima de aluminosilicato 903 son arrastradas por un eductor de venturi hacia el gas oxidante y fluyen en suspensión durante la combustión hacia la cámara de fusión/templado 902 a medida que se calientan y eventualmente se funden, por encima de la transición de fase líquida. El gas puede incluir un gas oxidante, incluyendo, pero no limitado a oxígeno, aire mezclado con un combustible, incluyendo, pero no limitado a propano, metano, combustibles de hidrocarburos líquidos, carbón, gas de síntesis, biomasa, lechadas de carbón-agua y mezclas de estos. Preferentemente, la llama 901 se estabiliza mediante un flujo anular de aire de templado 904 que protege la cámara de fusión/templado 902 y evita que las partículas se adhieran a la pared interna 905 de la cámara de fusión/templado 902.

En el aparato 900, las partículas fundidas se templan luego mediante enfriamiento en aire a medida que la suspensión se vuelve turbulenta en un extremo de la cámara de fusión/templado 902. El enfriamiento/templado de las partículas fundidas puede proporcionarse mediante aire de templado frío introducido directamente en la cámara de fusión/templado 902, y/o mediante un sistema de enfriamiento opcional, por ejemplo, un bucle de enfriamiento líquido alrededor de una sección de templado de la cámara de fusión/templado 902 (no se muestra). Las partículas fundidas pueden templarse o enfriarse hasta convertirse en un polvo sólido no cristalino, y pueden dar como resultado un polvo que comprende partículas vítreas microesferoidales. El aparato puede comprender además un separador ciclón opcional operado bajo succión de un soplador centrífugo para recolectar el polvo que comprende partículas vítreas microesferoidales (no se muestran).

El aparato 900 o similar se puede usar en varios sistemas para producir un reactivo de cemento vítreas microesferoidal. La figura 8 ilustra una modalidad de un diagrama de flujo de proceso esquemático de un sistema de ejemplo 800 para producir un reactivo de cemento vítreas microesferoidal, que, en algunos casos, produce un polvo de reactivo vítreas microesferoidal 109.

En la modalidad de la figura 8, el sistema 800 comprende un circuito de molienda 801 para obtener un polvo de materia prima de aluminosilicato 101. El material de materia prima de aluminosilicato grueso 802 se alimenta a una trituradora de mandíbula o molino de impacto 803 para producir una alimentación de tamaño adecuado 804 que permite la molienda fina en un molino de bolas 805. El producto resultante es un polvo de materia prima de aluminosilicato finamente dividido 101.

El polvo de materia prima de aluminosilicato finamente dividido 101 luego se arrastra en un gas oxidante (por ejemplo, oxígeno) 807, y se mezcla con un combustible (por ejemplo, propano) 808 en un quemador 809 que está equipado con un bucle de enfriamiento líquido 810 para una larga vida útil de la antorcha. Se introduce aire de templado a temperatura ambiente 811, preferentemente cerca del quemador 809, y fluye hacia abajo por el exterior de las paredes de la cámara de fundición/templado 812 para evitar que las partículas fundidas se adhieran a las paredes del quemador 809. El enfriamiento de pared se puede proporcionar mediante el aire de templado y/o mediante un bucle de enfriamiento de líquido opcional 813. Las partículas fundidas se templan mediante aire de templado frío a medida que la suspensión se vuelve turbulenta al final de la cámara de fusión/templado. Se puede usar un separador de ciclón 814, operado bajo succión de un soplador centrífugo 815 para recolectar el polvo de reactivo vítreo microesferoidal 109.

El aparato de la figura 9 y el sistema de la figura 8 se usaron con éxito para producir partículas vítreas microesferoidales sólidas y reactivo de cemento que comprende las mismas, como se define en la presente y se describe en los siguientes ejemplos. Los parámetros de funcionamiento implicaron una combustión aproximadamente estequiométrica de propano y gases de oxígeno (relación de masa exacta no medida). La materia prima en polvo 101 entró en el quemador desde un dispersor neumático alimentado por un alimentador vibratorio. La suspensión de la materia prima y el aire de combustión consistió en aproximadamente una masa igual de oxígeno y materia prima en polvo; por ejemplo, 1g de materia prima de aluminosilicato suspendida en 1g de oxígeno.

Los expertos en la técnica apreciarán que el aparato, sistema y parámetros ilustrados son los de muchos aparatos y sistemas útiles potenciales comprendidos por la presente invención. Por ejemplo, en modalidades alternativas, las partículas sólidas vuelan en suspensión en un gas portador y se calientan por una o más fuentes de energía. La energía para la fusión puede proporcionarse mediante una o una combinación de fuentes de calor de alta temperatura adecuadas tales como plasma (descarga de arco o acoplado inductivamente), calentamiento por inducción eléctrica, calentamiento por resistencia eléctrica, calentamiento por microondas, irradiación solar o calor de reacciones químicas (por ejemplo, combustión). Varias de estas fuentes de energía pueden reducir la huella de CO_2 del proceso, pero los costos de las emisiones de CO_2 deben compararse con los costos únicos de cada fuente de energía. En muchas jurisdicciones hoy en día, las fuentes de energía más baratas se basan en combustibles de hidrocarburos. Por lo tanto, la elección de la fuente de energía está dictada principalmente por el precio y el costo de las

emisiones de CO_2 en una jurisdicción determinada. Los factores económicos y políticos actuales dictan que preferentemente, las partículas sólidas vuelan en suspensión en un gas de modo que la combustión calienta las partículas sólidas a una temperatura por encima de la transición de fase líquida.

Aunque se utilizó un quemador de combustible de oxígeno en los ejemplos proporcionados, los expertos en la técnica apreciarán que la elección de combustibles de quemador es de importancia secundaria solo mientras se produzca un calentamiento adecuado. Cualquier fuente de calor de la combustión, plasma, energía solar concentrada, nuclear, y otros, son posibles.

En algunas modalidades, es preferible un quemador de aire-combustible para evitar el costo del enriquecimiento de oxígeno. Cuando el aire, que consiste en solo aproximadamente 23 % en peso de oxígeno, se quema con combustibles (propano o metano, por ejemplo), la relación aire-combustible es mucho mayor (~ 4-5x) para mantener una combustión aproximadamente estequiométrica. Una relación aire-combustible más alta resulta en temperaturas de llama más bajas. Por lo tanto, es preferible ajustar en consecuencia el flujo másico de polvo de materia prima para garantizar que las partículas se calienten más allá de su sólido, y preferentemente cerca o más allá de su temperatura de líquido (1000-1600° C, y comúnmente mayor que 1200° C).

La figura 10 ilustra otra modalidad de un aparato y sistema para la fusión/templado en vuelo de acuerdo con modalidades descritas en la presente. La materia prima 101 pasa a través de la válvula 1002 y entra en el ciclón 1003 donde se precalienta mediante el intercambio de calor con gases calientes. Válvula 1004 metros de polvo de materia prima en gas caliente (por ejemplo, aire de combustión) que fluye a través de la tubería 1025. El aire de combustión y la suspensión de materia prima se transportan a través de un quemador 1005 en donde el gas combustible se introduce a través de la tubería 1006. Una cámara de fusión cilíndrica 1007 se configura para recibir una corriente caliente de gas (por ejemplo, gases de combustión) arrastrada con partículas de aluminosilicato en varias etapas de fusión 1008. La cámara de fusión 1007 comprende una cubierta cilíndrica 1009 de material adecuado como acero y un revestimiento interno de material refractario adecuado 1010. La cámara de fusión 1007 también está protegida internamente por una corriente de aire frío (aire templado rápido primario) 1011 inyectada desde un anillo de distribución superior 1012. El aire de enfriamiento fluye dentro de la cámara de fusión 1007 alrededor de las paredes internas de la cámara en un flujo laminar o de remolino 1013 sin mezclarse significativamente con la corriente central de partículas suspendidas fundidas 1008. Este flujo de aire también protege el revestimiento refractario interno 1010 y limita la pérdida de calor.

Las partículas fundidas 1008 entran a continuación en una cámara de templado o zona de templado 1014 donde las partículas interactúan con el aire de templado primario 1013 y opcionalmente el aire de templado frío secundario 1015 que pasa a través de un distribuidor 1016 y se inyecta 1017 en la cámara de templado 1014.

Las partículas sólidas calientes templadas 1018 fluyen suspendidas a través de la tubería 1019 y se separan de los gases calientes en un separador de ciclón 1020. Las partículas vítreas sólidas calientes pasan a través de la válvula 1021, intercambian calor con aire de combustión frío 1024 y se separan en el ciclón de precalentamiento de aire de combustión 1022. La válvula 1023 regula la presión y permite la

recolección del producto vítreas microesferoidal 109. Los separadores ciclónicos 1003, 1020, 1022 también funcionan como intercambiadores de calor sólido/gas para bucles de recuperación de calor importantes que aumentan la eficiencia energética del proceso. En el ciclón 1020, los gases calientes de la cámara de fusión 1007 se separan de los sólidos y estos gases precalientan el polvo de materia prima del enfriador 101 antes de la separación en el ciclón 1003. El gas de escape intercambiado por calor 1027 reporta a un sistema de escape adecuado (por ejemplo, una casa de bolsas recolectoras de polvos y un soplador) o pasa a etapas adicionales de ciclones de intercambio de calor. En el ciclón 1022, las partículas templadas en caliente 1018 intercambian calor con aire de combustión frío 1024 y el aire de combustión precalentado se utiliza para transportar polvo de materia prima precalentada hacia la cámara de fusión 1007, reduciendo así considerablemente la cantidad de energía que se debe agregar para lograr la fusión de las partículas suspendidas.

Ejemplos

Ejemplo 1: Reducción de tensión de fluencia con partículas esferoidales sintéticas

Para demostrar la mejora de la viscosidad de la mezcla de geopolímero y cemento, se ocupó el siguiente procedimiento. Se adquirió un polvo de vidrio volcánico pulverizado comercialmente disponible de composición de óxido SiO2-73.77%; Al2O3-11.82%, Fe2O3-1.42%; MgO-0.1%; CaO-0.28%; Na2O-4.22%; K2O-4.09% que tiene un diámetro de partícula promedio D[3,2] de 10 micrómetros y morfología angular típica de polvos finamente molidos. La muestra de polvo de vidrio volcánico 402 (Figura 4) se procesó mediante el método de fusión en vuelo divulgado en la presente para crear un polvo 403 fundido/templado de manera óptima, que tiene un tamaño de partícula promedio D[3,2] de 11 micrómetros y una morfología sustancialmente esferoidal caracterizada por redondez R >8 (ver figura 4). Más específicamente, el polvo de vidrio volcánico natural (morfología angular) se procesó mediante el aparato mostrado en figura 8 y figura 9. El quemador era un quemador de oxígeno-propano comercial modelo QHT-7/hA de Shanghái Welding & Cutting Tool Works con alimentación de polvo modificada, el quemador se disparó en una cámara de fusión de acero con paredes enfriadas por agua, y las temperaturas de las partículas excedieron la temperatura líquida media del material, aproximadamente 1300°C según lo estimado a partir de los datos de composición. Se interpreta que la temperatura del líquido se excedió en base a i) la morfología microesferoidal que resulta de la tensión superficial en fase líquida, ii) la composición homogénea (bajo formación de imágenes de electrones retrodispersados) y iii) la ausencia de partículas sin fundir o parcialmente fundidas en el reactivo final. En este experimento, el quemador no se selló herméticamente a la cámara de fusión, y por lo tanto se permitió que el aire templado frío se precipitara a lo largo de las paredes de la cámara de fusión, solo templado el polvo arrastrado fundido después de suficiente tiempo de residencia para permitir la fusión. El polvo caliente templado se separó de los gases de combustión caliente con un ciclón como se muestra en la figura 8 y se recolecto polvo de vidrio para la prueba. El producto resultante en este ejemplo es un vidrio sintético altamente esférico (D[3,2] = 11 micrómetros) de composición equivalente y distribución de tamaño de partícula casi equivalente (figura 4) como materia prima.

El polvo de vidrio mineral microesferoidal tiene un Si/(Al, Fe^{3+}) de 19.68, y una fórmula de reactivo

de cemento molar de $(Ca,Mg)_{0.12}$•$(Na,K)_{0.89}$•$(Al, Fe^{3+})_1$•$Si_{19.68}$ y CaO de 0.28 % en peso de (CaO,MgO de 0.38%) .

El experimento compara dos reactivos de geopolímero con partículas de composición equivalente y distribución de tamaño de partícula casi equivalente (confirmada por análisis de tamaño de partícula de difracción láser, figura 4). La única variable cambiada drásticamente es la morfología de las partículas.

Los polvos se mezclaron por separado como pastas agentes de unión de geopolímero usando el siguiente diseño de mezcla optimizado para un uso mínimo de agua para vidrio volcánico angular ("mezcla A"):

Se elabora una mezcla de 99.5 g que contiene 1.77 moles de agua, 0.12 moles de Na_2O + K_2O, 0.82 moles de SiO_2 y 0.08 moles de Al_2O_3 + Fe_2O_3. La fuente de Al_2O_3 + Fe_2O_3 es el vidrio reactivo de cemento o vidrio volcánico. La fuente de SiO_2 es también el reactivo de cemento o vidrio volcánico y silicato de potasio. La fuente de óxido de potasio es silicato de potasio e hidróxido de potasio. Las relaciones molares de óxido de cada mezcla se proporcionan en la tabla 1, que se muestra a continuación.

La mezcla esferoidal A era demasiado fluida cuando se mezclaba en las mismas proporciones de masa que la mezcla angular A, que tenía una capacidad de trabajo muy pobre incluso con un contenido de agua muy alto de 40 % en % H_2O. Sorprendentemente, la mezcla esferoidal B, que contiene solo 15 % en peso de H_2O, tuvo una excelente capacidad de trabajo como lo indica la tensión de fluencia baja de ~6 Pa.

El polvo esferoidal vítreo se remezcló con una cantidad idéntica de reactivo sólido, pero proporciones más bajas de endurecedor de silicato y agua ("mezcla B"):

Se elaboró una mezcla de 79 g que contenía 0.73 moles de agua, 0.11 moles de Na_2O + K_2O, 0.8 moles de SiO_2 y 0.08 moles de Al_2O_3 + Fe_2O_3. La fuente de Al_2O_3 + Fe_2O_3 es el reactivo de cemento esferoidal. La fuente de SiO_2 es también el reactivo de cemento esferoidal y silicato de potasio. La fuente de óxido de potasio es silicato de potasio e hidróxido de potasio. Las relaciones molares de óxido de cada mezcla se proporcionan en la tabla 1, que se muestra a continuación.

Una prueba de asentamiento de minicono (como se describe por Tan et al. 2017) se ocupó para determinar la tensión de fluencia aproximada para la mezcla de polvo angular A (radio de propagación 24 mm) y la mezcla de polvo esferoidal B (radio de propagación 60 mm). El polvo angular produjo una masa sin flujo de cizallamiento con una tensión de fluencia aproximada de 425 Pa o mayor (como se calcula mediante la ecuación de flujo de asentamiento 10 elaborada en Pierre et al. 2013 (Pierre, A., Lanos, C., & Estellé, P. (2013). Ampliación de las fórmulas de propagación y asentamiento para la evaluación de la tensión de fluencia. Applied Rheology, 23(6), 36-44). Sorprendentemente, la mezcla esferoidal tenía solo el 41% del contenido de agua molecular de la mezcla angular (que incluye agua en endurecedor de silicato soluble) pero produjo un fluido resinoso fácilmente vertible con una tensión de fluencia de solo aproximadamente 6.5 Pa (calculado mediante la ecuación de flujo de expansión 2 en Tan et al. 2017 (Tan, Z., Bernal, S. A., & Provis, J. L. (2017). Procedimiento de prueba de mini asentamiento reproducible para medir la tensión de fluencia de las pastas de cemento. Materiales y Estructuras, 50(6), 235).

Tabla 1 Relación molar de óxido de mezclas

Relación molar	"Mezcla A" angular	Esferoidal "Mix A"	Esferoidal "Mix B"
$(Na_2O,K_2O)/SiO_2$	0.14	0.14	0.14
$SiO_2/(Al_2O_3, Fe_2O_3)$	11.72	11.72	10
$H_2O/(Al_2O_3, Fe_2O_3)$	22.125	22.125	9.125
$(Na_2O,K_2O)/(Al_2O_3, Fe_2O_3)$	1.63	1.63	1.375
$H_2O/(Na_2O,K_2O)$	15.65	15.65	7.05
H_2O en pasta (% en peso)	40%	40%	15%
Tensión de fluencia (Pa)	425	<1	6

La mezcla angular A y la mezcla esferoidal B se calentaron y curaron en un contenedor sellado a 80 grados Celsius durante 6 horas. La pasta angular se endureció poco, probablemente debido al alto contenido de agua, mientras que la pasta esferoidal se endureció a un sólido similar a la cerámica con una superficie brillante fina.

Ejemplo 2: Basalto "FC"

La roca basáltica del oligoceno se muestreó en Vancouver, BC. La mineralogía de la roca está dominada por plagioclasa, diópsido y una fase similar a la arcilla que probablemente sea un producto de la intemperie (tabla 2, determinada por XRD con refinamiento de Rietveld). La composición de óxido de elemento principal se proporciona en la tabla 3.

Tabla 2 Mineralogía de muestra de basalto (procedimiento)

Fase	% en peso
albita-baja (calciano)	56.2
diópsido	13.5
arcilla (modelo de montmorillonita)	12.5
forsterita (ferriano)	5.0
Illita/moscovita 2M1	2.6
lagartija 1T	1.7
ilmenita	1.7
cuarzo	1.6
calcita	1.5
ulvospinel (ferriano)	1.4

Tabla 3. Composición de óxido de basalto "FC" (XRF)

Óxido	% en peso
SiO_2	48,13
Al_2O_3	15.97
Fe_2O_3	11.99
MnO	0.16
MgO	7.83
CaO	9.51
Na_2O	2,77
K_2O	0.5

El basalto se trituró en una trituradora de mandíbulas, luego se pulverizó en un molino de discos y se redujo adicionalmente en un molino de anillos a un polvo con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 10 µm. El polvo se alimentó a través de un aparato de vitrificación que calentó el material a través de la transición líquida a aproximadamente 1450 ºC, seguido de un paso de templado rápido. El vidrio resultante fue 96.7% de rayos X amorfo (Tabla 4).

Tabla 4 Análisis de XRD-Rietveld de vidrio de basalto (espiga de corindón)

Fase	% en peso
amorfo	96.7
hierro-alfa (de medios de molienda)	1.9
cuarzo	1.4

El polvo de vidrio de basalto microesferoidal tiene un Si/(Al, Fe^{3+}) molar de 6.93, y una fórmula de reactivo de cemento molar de $(Ca,Mg)_{3.15}$•$(Na,K)_{0.21}$•$(Al, Fe^{3+})_1$•$Si_{6.93}$ y CaO de 9.51 % en peso (CaO,MgO de 17.3%) .

Se observó que las partículas individuales eran altamente esféricas y la redondez media R es >0.8 (como se definió anteriormente), y D[3,2] es 10.5 µm.

Se elabora una mezcla de 131 g que contiene 1.31 moles de agua, 0.1 moles de Na_2O + K_2O, 0.88 moles de SiO_2 y 0.24 moles de Al_2O_3 + Fe_2O_3. La fuente de Al_2O_3 + Fe_2O_3 es el polvo de basalto microesferoidal preparado anteriormente. La fuente de SiO_2 es también el polvo de basalto y el silicato de potasio. La fuente de óxido de potasio es silicato de potasio e hidróxido de potasio. Las relaciones molares de óxido se proporcionan en la tabla 5, que se muestra a continuación.

Tabla 5: Relación molar de óxido

$(Na_2O,K_2O)/SiO_2$	0.11
$SiO_2/(Al_2O_3, Fe_2O_3)$	3.67
$H_2O/(Al_2O_3, Fe_2O_3)$	5.45
$(Na_2O,K_2O)/(Al_2O_3, Fe_2O_3)$	0.42
$H_2O/(Na_2O,K_2O)$	13.76
Tensión de fluencia (Pa)	21.7

Se realizó una prueba de cono de mini asentamiento en la pasta de cemento de geopolímero y dio como resultado un diámetro de flujo de 98.4 mm y una tensión de fluencia calculada de 21.7 Pa. Se adicionaron 110 g de arena a la pasta, seguido de 6 horas de curado sellado a 80 grados Celsius. Se determinó que la resistencia a la compresión de un cubo de muestra de mortero era de 19 MPa.

Ejemplo 3: Basalto "BD"

Un basalto en polvo "BD" disponible en el mercado tiene la composición de óxido proporcionada en la tabla 6, que se muestra a continuación.

Tabla 6. Composición de óxido de basalto "BD" (XRF)

Óxido	**% en peso**
SiO_2	49.77
Al_2O_3	14.42
Fe_2O	11.18
MgO	4.38
CaO	9.66
Na_2O	2.62
K_2O	0.63

El polvo se alimentó a través de un aparato de vitrificación que calentó el material a través de un cambio de fase líquida a aproximadamente 1450 ºC, seguido de un paso de templado rápido. La fusión exitosa a través de la fase líquida se demostró para la mayoría de las partículas mediante una morfología de partículas a granel altamente esférica.

El polvo de reactivo de basalto microesferoidal "BD" tiene un Si/(Al, Fe^{3+}) molar de 7.84 y una fórmula de reactivo de cemento molar de $(Ca,Mg)_{2.66}\bullet(Na,K)_{0.23}\bullet(Al, Fe^{3+})_1\bullet Si_{7.84}$ y CaO de 9.66 % en peso de (CaO,MgO de 14.04%). Se observó que las partículas individuales eran altamente esféricas y lisas, la redondez R es mayor que 0.8, y D[3,2] es 8.0 µm según lo medido por difracción láser.

Se elaboró una mezcla de 116 g que contenía 1.53 moles de agua, 0.09 moles de $Na_2O + K_2O$, 0.75 moles de SiO_2 y 0.17 moles de $Al_2O_3 + Fe_2O_3$. La fuente de $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ es el polvo de basalto microesferoidal preparado anteriormente. La fuente de SiO_2 es también el polvo de basalto y el silicato de

potasio. La fuente de óxido de potasio es silicato de potasio e hidróxido de potasio. Las relaciones molares de óxido se proporcionan en la tabla 7.

Tabla 7 Relación molar de óxido

$(Na_2O,K_2O)/SiO_2$	0.11
$SiO_2/(Al_2O_3, Fe_2O_3)$	4.41
$H_2O/(Al_2O_3, Fe_2O_3)$	9.00
$(Na_2O,K_2O)/(Al_2O_3, Fe_2O_3)$	0.53
$H_2O/(Na_2O,K_2O)$	18.06

Se adicionaron 110 g de arena a la mezcla y la muestra se fundió en moldes cúbicos, seguido de 6 horas de curado sellado a 80 grados Celsius. A partir de tres muestras, se determinó que la resistencia media a la compresión del mortero era de 27.4 MPa con una desviación estándar de 2.22 MPa.

Ejemplo 4: Relaves de carbón

Una muestra de relaves de carbón adquirida de Cape Breton, NS consta de aproximadamente 60% de carbón residual y 40% de material mineral. La fracción inorgánica tiene la composición de óxido proporcionada en la tabla 8, que se muestra a continuación.

Tabla 8. Composición de óxido de relaves de carbón (XRF)

Óxido	**% en peso (promedio de 2 muestras)**
SiO_2	52.48
Al_2O_3	21.76
Fe_2O_3	15.74
MgO	1.29
CaO	1.57
Na_2O	0.28
K_2O	3.08

Los relaves de carbón seco con D[3,2] medido de 9.9 µm se alimentaron a través de un aparato de vitrificación que quemó el exceso de carbón y calentó el material inorgánico a través de un cambio de fase líquida a aproximadamente 1450°C, seguido de un paso de templado rápido. La fracción de carbón en la materia prima añadió una energía considerable al proceso: la potencia de llama aumentó al menos un 46% procesando relaves de carbón en comparación con un basalto "inerte" procesado a la misma tasa de flujo másico.

La fusión exitosa a través de la fase líquida se demostró para partículas inorgánicas mediante una morfología de partículas a granel altamente esférica, con redondez media (R) >0.8, y D[3,2] es 11.2 µm.

El polvo de reactivo de relaves de carbón microesferoidal tiene un Si/(Al, Fe^{3+}) molar de 5.66 y una fórmula de reactivo de cemento molar de $(Ca,Mg)_{0.38}\bullet(Na,K)_{0.10}\bullet(Al, Fe^{3+})_1\bullet Si_{5.66}$ y CaO de 1.7 % en peso

(CaO,MgO de 2.56%) .

Se elabora una mezcla de 45 g que contiene 0.57 moles de agua, 0.04 moles de Na_2O + K_2O, 0.42 moles de SiO_2 y 0.12 moles de Al_2O_3 + Fe_2O_3. La fuente de Al_2O_3 + Fe_2O_3 es el polvo microferoidal de relaves de carbón preparado anteriormente. La fuente de SiO_2 también es el polvo de relaves de carbón y silicato de sodio. La fuente de óxido de sodio es silicato de sodio e hidróxido de sodio. Las relaciones molares de óxido se proporcionan en la tabla 9, que se muestra a continuación.

Tabla 9: Relación molar de óxido

$(Na_2O,K_2O)/SiO_2$	0.11
$SiO_2/(Al_2O_3, Fe_2O_3)$	4.45
$H_2O/(Al_2O_3, Fe_2O_3)$	4.85
$(Na_2O,K_2O)/(Al_2O_3, Fe_2O_3)$	0.49
$H_2O/(Na_2O,K_2O)$	14.25

La mezcla se fundió en un molde cúbico, seguido por 6 horas de curado sellado a 80 grados Celsius. La muestra se desmoldeó y se encontró que tenía una resistencia a la compresión de 21 MPa y una superficie brillante similar a la cerámica.

Ejemplo 5: Sedimento dragado

Se adquirió una muestra de sedimento en medio del puerto de Vancouver, BC, para representar un ejemplo de sedimento dragado. La muestra tiene la composición de óxido proporcionada en la tabla 10, que se muestra a continuación.

Tabla 10. Composición de óxido de sedimento (XRF)

Óxido	**% en peso**
SiO_2	67.06
Al_2O_3	12.69
Fe_2O_3	5.62
MgO	2.4
CaO	2.98
Na_2O	2.69
K_2O	1.64

La muestra se secó y se encontró que tenía un diámetro medio de masa, D50, de 47 µm. A continuación, la muestra se tamizó para eliminar las partículas que no pasaban de 75 µm.

Este polvo se alimentó a través de un aparato de vitrificación que calentó el material a través de un cambio de fase líquida a aproximadamente 1450 ºC, seguido de un paso de templado rápido.

La fusión exitosa a través de la fase líquida se demostró para la mayoría de las partículas mediante una morfología de partículas a granel altamente esférica. El polvo de reactivo de sedimento microesferoidal

tiene un Si/(Al, Fe^{3+}) molar de 11.49 y una fórmula de reactivo de cemento molar de $(Ca,Mg)_{1.55}$•$(Na,K)_{0.51}$•$(Al, Fe^{3+})_1$•$Si_{11.49}$ y CaO de 4.42 % en peso (CaO,MgO de 7.14%).

Las partículas individuales son altamente esféricas y lisas, con redondez media (R) >0.8, y D[3,2] de 11.8 µm.

Se elabora una mezcla de 98 g que contiene 0.89 moles de agua, 0.09 moles de Na_2O + K_2O, 0.8 moles de SiO_2 y 0.13 moles de Al_2O_3 + Fe_2O_3. La fuente de Al_2O_3 + Fe_2O_3 es el polvo de sedimento microesferoidal preparado anteriormente. La fuente de SiO_2 es también el polvo de sedimento y el silicato de potasio. La fuente de óxido de potasio es silicato de potasio e hidróxido de potasio. Las relaciones molares de óxido se proporcionan en la tabla 11.

Tabla 11: Relación molar de óxido

$(Na_2O,K_2O)/SiO_2$	0.12
$SiO_2/(Al_2O_3, Fe_2O_3)$	6.15
$H_2O/(Al_2O_3, Fe_2O_3)$	6.85
$(Na_2O,K_2O)/(Al_2O_3, Fe_2O_3)$	0.69
$H_2O/(Na_2O,K_2O)$	9.19

Se adicionaron 110 g de arena a la mezcla y la muestra se echó en un molde cúbico, seguido de 6 horas de curado sellado a 80 grados Celsius. Se determinó que la resistencia a la compresión del cubo de mortero era de 25 MPa.

Ejemplo 6: Relaves Mina Cobre

Se adquirió una muestra de relaves de flotación de pórfido de cobre de Argentina para representar un ejemplo de un material de desecho de aluminosilicato mundialmente abundante. La muestra tiene la composición de óxido proporcionada en la tabla 12, que se muestra a continuación.

Tabla 12. Composición de óxido de sedimento (XRF)

Óxido	**% en peso**
SiO_2	70.98
Al_2O_3	15.26
Fe_2O_3	2.64
MgO	1.18
CaO	1.09
Na_2O	2.75
K_2O	3.44

La muestra se tamizó para remover partículas que no pasaban de 75 µm. Este polvo se alimentó a través de un aparato de vitrificación que calentó el material a través de un cambio de fase líquida a aproximadamente 1450 ºC, seguido de un paso de templado rápido. La fusión exitosa a través de la fase

líquida se demostró para la mayoría de las partículas mediante una morfología de partículas a granel altamente esférica.

El polvo de reactivo de relaves de mina microesferoidal tiene una fórmula de reactivo molar Si/(Al, Fe^{3+}) de 14.2 y reactivo de cemento molar de $(Ca,Mg)_{0.6}$•$(Na,K)_{0.5}$•$(Al, Fe^{3+})_1$•$Si_{14.2}$ y CaO de 1.94 % en peso (CaO,MgO de 4.87%) .

Las partículas individuales son altamente esféricas y lisas, la redondez media (R) es mayor de 0.8, y D[3,2] es de 11.4 µm.

Se elabora una mezcla de 103.6 g que contiene 0.76 moles de agua, 0.11 moles de Na_2O + K_2O, 1.04 moles de SiO_2 y 0.13 moles de Al_2O_3 + Fe_2O_3. La fuente de Al_2O_3 + Fe_2O_3 es el polvo de relaves microesferoidal preparado anteriormente. La fuente de SiO_2 es también el polvo de relaves y el silicato de potasio. La fuente de óxido de potasio es silicato de potasio e hidróxido de potasio. Las relaciones molares de óxido se proporcionan en la tabla 13, que se muestra a continuación.

Tabla 13: Relación molar de óxido

$(Na_2O,K_2O)/SiO_2$	0.10
$SiO_2/(Al_2O_3, Fe_2O_3)$	8.64
$H_2O/(Al_2O_3, Fe_2O_3)$	7.78
$(Na_2O,K_2O)/(Al_2O_3, Fe_2O_3)$	0.89
$H_2O/(Na_2O,K_2O)$	9.67

Se adicionaron 110 g de arena a la mezcla y la muestra se echó en un molde cúbico, seguido de 6 horas de curado sellado a 80 grados Celsius. Se determinó que la resistencia a la compresión del cubo de mortero era de 18 MPa.

Ejemplo 7: Concreto de desecho

Se tomaron muestras de núcleos de concreto estructural de un sitio de construcción de condominios de mediana altura en Vancouver, BC. El material tiene la composición de óxido proporcionada en la tabla 14, que se muestra a continuación.

Tabla 14 Composición de óxido de un concreto estructural (XRF)

Óxido	**% en peso**
SiO_2	56.61
Al_2O_3	13.94
Fe_2O_3	5.15
MgO	1.42
CaO	12.55
Na_2O	3.55
K_2O	1.48

La muestra se tamizó para remover partículas que no pasaban de 75 µm. Este polvo se alimentó a través de un aparato de vitrificación que calentó el material a través de un cambio de fase líquida a aproximadamente 1450 ºC, seguido de un paso de templado rápido.

La fusión exitosa a través de la fase líquida se demostró para la mayoría de las partículas mediante una morfología de partículas a granel altamente esférica.

El polvo de reactivo de concreto microesferoidal tiene una fórmula de reactivo de cemento molar Si/(Al, Fe^{3+}) de 12.3 y una fórmula de reactivo de cemento molar de $(Ca,Mg)_{3.06}$•$(Na,K)_{0.7}$•(Al, $Fe^{3+})_1$•$Si_{12.3}$ y CaO de 12.55 % en peso (CaO,MgO de 13.97%).

Las partículas individuales son altamente esféricas y lisas, la redondez media (R) es mayor de 0.8, y D[3,2] es 10.0 µm.

Se elabora una mezcla de 100 g que contiene 1.27 moles de agua, 0.08 moles de Na_2O + K_2O, 0.73 moles de SiO_2 y 0.13 moles de Al_2O_3 + Fe_2O_3. La fuente de Al_2O_3 + Fe_2O_3 es el polvo de concreto microesferoidal preparado anteriormente. La fuente de SiO_2 es también el polvo de concreto y el silicato de potasio. La fuente de óxido de potasio es silicato de potasio e hidróxido de potasio. Las relaciones molares de óxido se proporcionan en la tabla 15, que se muestra a continuación.

Tabla 15: Relación molar de óxido

$(Na_2O,K_2O)/SiO_2$	0.11
$SiO_2/(Al_2O_3, Fe_2O_3)$	7.59
$H_2O/(Al_2O_3, Fe_2O_3)$	10.79
$(Na_2O,K_2O)/(Al_2O_3, Fe_2O_3)$	0.86
$H_2O/(Na_2O,K_2O)$	15.46

Se adicionaron 100 g de arena a la mezcla y la muestra se fundió en un molde cúbico, seguido de 6 horas de curado sellado a 80 grados Celsius. Se determinó que la resistencia a la compresión del cubo de mortero era de 27 MPa.

Ejemplo 8: Agregado de Cantera

El polvo de la trituradora granodiorítica de una cantera de agregados cerca de Vancouver, Canadá, fue muestreado para el siguiente experimento. La muestra tiene una composición de óxido (SEM-EDX) de aproximadamente SiO_2-73%; Al_2O_3-15%, Fe_2O_3-3%; MgO-0%; CaO-2%; Na_2O-3%; K_2O-4%. La roca se trituró adicionalmente y se molió a un polvo fino que pasa completamente 75 µm.

El polvo resultante se procesó mediante un aparato de vitrificación en vuelo que calentó el material a través de un cambio de fase líquida a aproximadamente 1450 ºC, seguido de un paso de templado rápido.

La fusión exitosa a través de la fase líquida se demostró para la mayoría de las partículas mediante una morfología de partículas a granel altamente lisa y esférica.

Las partículas individuales son altamente esféricas y lisas, la redondez media (R) es mayor de 0.8, y D[3,2] es de 9.3 µm. El polvo de reactivo de vidrio de granodiorita microesferoidal tiene una fórmula de reactivo molar Si/(Al, Fe^{3+}) de 16.0 y reactivo de cemento molar de $(Ca,Mg)_{2.5}$•$(Na,K)_{4.4}$•(Al, $Fe^{3+})_1$•$Si_{16.0}$ y

CaO de 2 % en peso (CaO,MgO de 2%).

Se elabora una mezcla de 105 g que contiene 1.53 moles de agua, 0.1 moles de Na_2O + K_2O, 0.93 moles de SiO_2 y 0.12 moles de Al_2O_3 + Fe_2O_3. La fuente de Al_2O_3 + Fe_2O_3 es el polvo de agregado microesferoidal preparado anteriormente. La fuente de SiO_2 es también el polvo de agregado y el silicato de potasio. La fuente de óxido de potasio es silicato de potasio e hidróxido de potasio. Las relaciones molares de óxido se proporcionan en la tabla 16.

Tabla 16: Relación molar de óxido

$(Na_2O,K_2O)/SiO_2$	0.1
$SiO_2/(Al_2O_3, Fe_2O_3)$	8.0
$H_2O/(Al_2O_3, Fe_2O_3)$	10.8
$(Na_2O,K_2O)/(Al_2O_3, Fe_2O_3)$	0.9
$H_2O/(Na_2O,K_2O)$	12.9

La mezcla anterior se fundió como una pasta en un molde cúbico, seguido de 24 horas de curado sellado a 80 grados Celsius. Se determinó que la resistencia a la compresión del cubo de pasta era de 11 MPa, lo que muestra que el material gana resistencia con el curado por calor, como se esperaba. La menor resistencia relativa se puede explicar por la omisión de arena (como en el mortero) y un mayor contenido de mineral de cuarzo sin fundir en comparación con otros ejemplos (el cuarzo se derrite a > 1600 °C), la cual actúa como un relleno relativamente inerte.

Breve descripción de los ejemplos 1 a 8

La tabla 17 a continuación resume los principales hallazgos de los ejemplos 1-8 y también proporciona una comparación con el rendimiento de dos cenizas volantes; una ceniza volante tipo F disponible comercialmente que ha sido beneficiada (B-FA), y cenizas volantes de composición tipo F muestreadas directamente de una planta de energía de carbón en Nueva Escocia, Canadá. Una representación visual de las distribuciones de redondez R se proporciona en la figura 5.

Tabla 17: Breve resumen de los ejemplos 1 a 8

Ejemplo:	Muestra	Material	Tipo	Tamaño de partícula D[3,2] (µm)	R (Redondez) Media	StDev	n	Compresivo de Mortero Resistencia (MPa)
1	PUM-1	Pómez	Materias primas		0.79	0.21	201	<1
			Procesado	11.0	0.86	0.11	128	11
2	B-FC	Basalto	Materias primas		0.80	0.15	151	
			Procesado	10.5	0.89	0.10	160	19
3	BD-1	Basalto	Materias primas		0.75	0.16	1326	
			Procesado	8.0	0.91	0.08	230	27
4	VJ	Relaves de carbón	Materias primas		0.73	0.17	561	
			Procesado	11.2	0.89	0.06	652	21
5	FRS	Sedimentos	Materias primas		0.79	0.66	2383	
6	LA-01	Relaves Mina Cobre	Materias primas		0.68	0.21	1414	
			Procesado	11.4	0.90	0.08	294	18
7	SC-01	Concreto Demolido	Materias primas		0.78	0.14	627	
			Procesado	10.0	0.88	0.10	238	27
8	SV-AGG	Agregado Félsico	Materias primas		0.78	0.16	2564	
			Procesado	9.3	0.88	0.07	951	11
	L-FA	Ceniza volante (Tipo F)	Directo de Central Eléctrica	3.9	0.83	0.13	1505	2.2
	B-FA	Ceniza volante (Tipo F)	Beneficiado	5.1	0.87	0.07	797	23

R – redondez (sin unidad), como se define por Takashimizu & Iiyoshi (2016), n – número de partículas analizadas.

Ejemplo 9: Uso de reactivo de cemento sintético como SCM alternativo

La muestra de basalto microesferoidal "BD" del ejemplo 3 anterior se procesó adicionalmente pulverizando el polvo en un molino de anillos durante 5 minutos, lo que provocó que las partículas más gruesas se rompieran y, por lo tanto, aumentaran el área de superficie reactiva. El tamaño de partícula D[3,2] se determinó en 3.6 µm mediante análisis de difracción láser. Curiosamente, las esferas pequeñas <10 µm tienden a actuar como rodamientos de bolas en el molino y resistir la rotura. El índice de actividad de resistencia del reactivo se comparó con una ceniza volante tipo F de alta calidad comercialmente disponible con una composición de óxido SiO_2-52.09%; Al_2O_3-18.58%, Fe_2O_3-4.25%; MgO-2.98%; CaO-10.25%; Na_2O-6.03%; K_2O-1.72%.

Después de ASTM C618, se fundieron cubos de 50 mm de una mezcla de control de cemento Portland, cemento Portland con ceniza volante (reemplazo del 20% y 40%) y cemento Portland con reactivo de cemento BD en polvo (también reemplazo del 20% y 40%). La tabla 18 proporciona los resultados de resistencia a la compresión a los 7 y 28 días. El rendimiento de la mezcla BD al 20% de reemplazo fue comparable con la ceniza volante comercial Tipo F y el índice de actividad de resistencia fue aceptable. La mezcla BD era fácil de trabajar y mezclada sin problemas. En particular, tanto el reactivo BD como las cenizas volantes producen resistencias de mortero muy útiles superiores a 40 MPa después de 28 días a 40% de reemplazo de cemento Portland. Por lo tanto, el reactivo de cemento BD se puede considerar un reemplazo de ceniza volante adecuado en términos de resistencia a la compresión.

Tabla 18: Resistencia del cemento Portland con reactivo de cemento BD en polvo

	Resistencia a la compresión		Índice de actividad de fuerza	
	7 días	28 días	Relación con el control (7 días)	Relación con el control (28 días)
Control	45.4	60.8		
FA-20	38.6	48.4	85%	79%
FA-40	29.2	42		
BD-20	38.4	50.8	84%	83%
BD-40	26.4	44		
Requisito mínimo de ASTM C618			75%	75%

Material de cemento

De acuerdo con algunas modalidades, un método nuevo de producción y usos de reactivos de cemento, reactivos de geopolímero y materiales de cemento complementarios (SCM) proporciona ventajas significativas sobre los métodos y fórmulas conocidos.

De acuerdo con algunas modalidades, un reactivo de cemento comprende la **fórmula de óxido 1**:

$$(CaO,MgO)a\bullet(Na_2O,K_2O)b\bullet(Al_2O_3,Fe_2O_3)c\bullet(SiO_2)d \qquad [\textbf{Formula 1}]$$

en donde a es de aproximadamente 0 a aproximadamente 4,

b es aproximadamente 0.1 a aproximadamente 1,

c es 1, y

d es de aproximadamente 1 a aproximadamente 15.

Ventajosamente, el reactivo de cemento de acuerdo con la presente invención se formula a partir de abundantes rocas, minerales y compuestos de composición adecuada. Preferentemente, el contenido de CaO es menor que aproximadamente 30 % en peso con el fin de reducir el impacto de CO2 del cemento.

En algunas modalidades, el reactivo de cemento está en la forma de un sólido no cristalino. En modalidades, el reactivo de cemento se encuentra en una forma de polvo que comprende una distribución de tamaño de partícula con un D50 (diámetro mediano) de aproximadamente 20μm o menos, o preferentemente 10μm o menos.

En modalidades, el reactivo de cemento comprende al menos una de las siguientes propiedades: un contenido de 45%-100%, y preferentemente 90-100%, sólido amorfo a rayos X; y relaciones de composición molar de $(Ca,Mg)_{0-12}$•$(Na,K)_{0.05-1}$•$(Al, Fe3+)_{1}$•Si_{1-20}.

En algunas modalidades, el reactivo de cemento comprende menos de aproximadamente 10 % en peso de CaO. En otra modalidad, el reactivo de cemento comprende más de aproximadamente 30 % en peso de CaO. La composición del reactivo de cemento con respecto a la relación molar de (Na, K) y Ca puede variar para obtener ciertas ventajas dependiendo de los requisitos de aglutinante. Por ejemplo, un reactivo de cemento con menos de aproximadamente 10 % en peso de CaO es adecuado para uso en geopolímero termocurado y como sustituto de cenizas volantes. En la alternativa, un reactivo de cemento con más de aproximadamente30 % en peso de CaO tiene propiedades hidráulicas y se puede agregar a la resina de geopolímero para permitir el curado a temperatura ambiente del cemento de geopolímero, y reemplaza directamente la escoria de alto horno en cemento Portland mezclado.

En algunas modalidades, el reactivo de cemento es un reactivo de cemento con bajo contenido de calcio con una composición molar de $Si/(Fe^{3+},Al)$ entre 1-20, y con un contenido de CaO de aproximadamente10 % en peso o menos. Preferentemente, el reactivo de cemento es 40-100% amorfo a rayos X, más de manera preferente aproximadamente 80- aproximadamente 100% amorfo a rayos X, incluso más preferentemente 100% no cristalino. El reactivo de cemento con bajo contenido de calcio puede encontrar numerosas aplicaciones comerciales, por ejemplo, como un aditivo puzolánico en cemento hidráulico y/o como un reactivo en agente de unión y cementos de geopolímero.

En otra modalidad, el reactivo de cemento es un reactivo de cemento con alto contenido de calcio con una composición molar de $Si/(Fe^{3+},Al)$ entre 1-20, y un contenido de CaO de aproximadamente 10- aproximadamente 50 % en peso, de manera preferente aproximadamente 20- aproximadamente 45 % en peso. Preferentemente, el reactivo de cemento es 40-100% amorfo a rayos X, más de manera preferente aproximadamente 80- aproximadamente 100% amorfo a rayos X, incluso más preferentemente 100% no cristalino. El reactivo de cemento con alto contenido de calcio puede encontrar numerosas aplicaciones comerciales, por ejemplo, como un aditivo hidráulico en cemento hidráulico mezclado y/o como un reactivo en agente de unión y cementos de geopolímero.

En otra modalidad, el reactivo de cemento es un reactivo de cemento que contiene calcio

intermedio con una composición molar de Si/(Fe^{3+},Al) entre 1-20 y un contenido de CaO de aproximadamente 10- aproximadamente 20 % en peso. Preferentemente, el reactivo de cemento es aproximadamente 40-1 00% amorfo a rayos X, y de manera preferente aproximadamente 80- aproximadamente 100% amorfo a rayos X, e incluso más preferentemente 100% no cristalino. El reactivo de cemento que contiene calcio intermedio puede encontrar numerosas aplicaciones comerciales, por ejemplo, como un reactivo de cemento con propiedades hidráulicas y puzolánicas intermedias deseables.

Una ventaja importante de optimizar Na/K en el reactivo de cemento de acuerdo con la presente es en: 1) Aplicaciones de SCM donde la cal libre en el cemento hidráulico se intercambiará con álcalis solubles y se coordinará con moléculas de sialato del reactivo de cemento para crear cierto grado de polimerización de aluminosilicato alcalino relativamente estable que mejora en gran medida las propiedades químicas de los cementos hidráulicos tradicionales; y 2) el hecho de que los reactivos de geopolímero con contenido significativo de Na/K requieren menos endurecedor de silicato soluble de lo que de otro modo sería necesario, disminuyendo así el requisito de silicato soluble (y el costo) de un diseño de mezcla de geopolímero.

Método de preparación

En algunas modalidades, los materiales de aluminosilicato se seleccionan como materia prima para producir reactivo de cemento. La figura 1 muestra pasos de ejemplo necesarios para producir reactivo de cemento a partir de materiales de aluminosilicato, de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

Brevemente, se selecciona un material de aluminosilicato 101, y su composición química se analiza 102 y se evalúa. La materia prima se puede analizar mediante cualquier método cuantitativo o semicuantitativo adecuado tal como XRF, XRD con refinamiento de Rietveld, LIBS, EDS, análisis químico mojado y varios otros métodos existentes para determinar la composición elemental de la materia prima.

Si la composición seleccionada no es aceptable, el material se modifica, se mezcla (por ejemplo, en una vasija antes del procesamiento termoquímico) o se clasifica 103, por ejemplo, a través de la adición de un material de ajuste de composición 104. Como se usa en la presente, el término “material de ajuste de la composición” se refiere a cualquier material sólido o líquido con una composición adecuada para alterar preferentemente la composición a granel del material de aluminosilicato con respecto a uno o varios de los elementos Ca, Na, K, Al, Fe, y Si.

Como se describió anteriormente, los materiales de ajuste de la composición que introducen calcio (Ca) pueden comprender $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$, CaO, CaCl, minerales y compuestos de silicato de calcio, minerales y compuestos de silicato de calcio y aluminio, productos de cemento Portland de desecho, wollastonita, gehlenita y otras composiciones minerales del grupo de melilita.

Como se describió anteriormente, los materiales de ajuste de composición que introducen aluminio (Al) pueden comprender rocas aluminosas, minerales, suelos, sedimentos, subproductos y compuestos que incluyen uno o más de caolinita, halloysita y otros minerales de arcilla ricos en aluminio/pobres en álcali, polimorfos Al_2SiO_5, cloritoide, estaurolita, granate, corindón, mullita, gehlenita, diáspora, boehmita, gibbsita y nefelina y otros feldespatoides. Otros materiales que se pueden usar incluyen metal de aluminio, bauxita, alúmina, lodo rojo (residuos de refinería de alúmina).

Como se describió anteriormente, los materiales de ajuste de composición que introducen hierro (Fe) pueden comprender rocas, minerales, suelos, sedimentos, subproductos ricos en hierro y compuestos tal como olivina, minerales de clorito (quamosita, clinocloro, etc.), piroxenos, anfiboles, goethita, hematita, magnetita, ferrihidrita, lepidicrocita y otras composiciones de oxihidróxido de hierro, minerales de arcilla y filosilicato ricos en hierro y hierro elemental.

La clasificación 105 también se puede utilizar como un método de ajuste de la composición 103 y se puede desechar cualquier material de desecho no deseado.

El material de aluminosilicato sólido resultante que comprende una composición deseable se calienta a continuación 106. El calentamiento se lleva a cabo para alcanzar una temperatura de calentamiento por encima de una temperatura de fase líquida para obtener un líquido, por ejemplo, a aproximadamente 1000-1600 °C o aproximadamente 1300-1550 °C. Se puede usar cualquier método o aparato adecuado para el calentamiento y para obtener el líquido que incluye, pero no se limita a, fusión en vuelo y/o fusión por lotes. Esto se puede lograr mediante el uso, por ejemplo, de un horno de plasma, un horno de oxicombustible, un horno de arco, un horno reverberante, un horno rotatorio y/o un horno solar. Habitualmente, se necesita una temperatura del horno de 1000-1600°C, y más habitualmente 1300-1550°C, para obtener la fase líquida deseada.

Si se desea, se puede agregar un material fundente al material de aluminosilicato sólido para reducir su punto de fusión y/o para inducir la despolimerización del líquido. El material fundente se puede mezclar con el material de aluminosilicato sólido antes del calentamiento (por ejemplo, vasija) o durante el calentamiento. Los materiales de fundente comunes que pueden inducir la despolimerización en fundiciones y/o temperatura de fusión más baja incluyen CaF2, CaCO3, vidrio de desecho, vidrio de recolección, frita de vidrio, minerales que contienen álcalis (por ejemplo, feldespatos, zeolitas, arcillas y minerales de feldespatoides), sales de borato, compuestos de halógeno (sales que contienen fluoruro y cloruro) y sales de calcio.

A continuación, el líquido de aluminosilicato se templa 107 para obtener un sólido. En modalidades, el paso de templado comprende reducir la temperatura del líquido significativamente por debajo de la transición de vidrio, por ejemplo, a 500ºC o menos, o preferentemente por debajo de 200ºC o menos. En modalidades, el templado se realiza rápidamente, es decir, la temperatura se reduce a una tasa de aproximadamente 10^2 K^{s-1} – 10^6 K^{s-1} (preferentemente a una tasa de $>10^{3.5}$ K^{s-1}). Se puede utilizar cualquier método adecuado para el templado que incluye, pero no se limita a, poner en contacto el material fundido con una corriente de aire suficientemente frío, con vapor o con agua para producir un sólido no cristalino.

A continuación, el sólido se tritura y/o pulveriza con el fin de reducir el tamaño de partícula 108 y obtener el reactivo de cemento 109. Esto se puede llevar a cabo usando cualquier método o aparato adecuado incluyendo, pero no limitado a, un molino de bolas, un molino de rodillos y un molino de rodillos vertical. Preferentemente, el tamaño de partícula se reduce para obtener un polvo fino útil en aplicaciones de cemento. En modalidades, el polvo comprende una distribución de tamaño de partícula con D50 (diámetro mediano) de aproximadamente 20µm o menos, o preferentemente 10µm o menos. El tamaño de partícula es en general deseable para asegurar suficiente reactividad y propiedades de material

consistentes.

Usos del reactivo de cemento

Un aspecto relacionado se refiere a la amplia relevancia del reactivo de cemento descrito en la presente. Las composiciones apropiadas de reactivo de cemento modificado genéticamente se pueden usar indistintamente en proporción significativa tanto en cementos de geopolímero como en cementos hidráulicos (es decir, cementos que reaccionan con agua).

Por consiguiente, las modalidades descritas en la presente comprenden cementos de geopolímero y cementos hidráulicos que comprenden al menos 5 % en peso, o al menos 10 % en peso, o al menos 15 % en peso, o al menos 20 % en peso, o al menos 25 % en peso, o al menos 30 % en peso, o al menos 40 % en peso, o al menos 50 % en peso, o al menos 60 % en peso, o al menos 70 % en peso, o al menos 80 % en peso, o al menos 90 % en peso, o más, de un reactivo de cemento como se describe en la presente.

De acuerdo con otro aspecto, algunas modalidades se refieren a un material cementoso complementario (SCM) que comprende un reactivo cementoso como se define en la presente. En modalidades, la SCM comprende aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 50% en peso (preferentemente al menos 20% en peso) del reactivo de cemento como se define en la presente.

De acuerdo con otro aspecto, algunas modalidades se refieren a un material de cemento complementario (SCM) que comprende una o más de las siguientes propiedades: comprende menos de aproximadamente 35 % en peso de CaO, con contenido apreciable de Na/K (por ejemplo, al menos 2% en peso, preferentemente al menos 5% en peso) y contenido de Al (por ejemplo, al menos 5% en peso) y se encuentra en forma de un sólido no cristalino.

De acuerdo con otro aspecto, algunas modalidades se refieren a un concreto sólido, que comprende un reactivo de cemento como se describe en la presente, es decir, que comprende aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 50% en peso (preferentemente al menos 20% en peso) del reactivo de cemento como se describe en la presente.

De acuerdo con otro aspecto, algunas modalidades se refieren a un cemento hidráulico mezclado que se distingue del cemento Portland. Por ejemplo, la espectroscopía de RMN de 29Si de estado sólido puede diferenciar cemento hidráulico mezclado con hierro bajo (<5% en peso) de acuerdo con la presente invención a partir de cemento Portland (que tiene constituyente aglutinante de CSH dominante) por la cantidad y el tipo de conectividad de tetraedros de sílice en los cementos curados. De hecho, las fases de aglutinante de cemento Portland curado se caracterizan por una baja coordinación y sitios hidratados (Q1, Q1(OH), Q2 y Q2(OH)), sustitución de Al tetraédrica insignificante y sin mayor coordinación (es decir, sin sitios Q3 y Q4). El cemento hidráulico mezclado con reactivo de cemento de acuerdo con la presente invención mostrará los sitios típicos relacionados con CSH anteriores además de características únicas tal como: sustitución de aluminio (por ejemplo, Q2(1 Al)), y un nivel "más alto" de coordinación que el cemento Portland (es decir, ramificación). Por ejemplo, un cemento hidráulico mezclado de acuerdo con la presente invención puede comprender al menos un nivel de coordinación Q3 (por ejemplo, (Q3(2 Al), Q3(1 Al), Q3(0 Al)). En modalidades, el cemento hidráulico mezclado de acuerdo con la presente invención contiene una proporción medible (>1 % en peso) de reticulación tridimensional (sitios Q4) la cual no se conoce en

cementos hidráulicos convencionales. De acuerdo con otro aspecto, la presente invención se refiere a un aglutinante de geopolímero que comprende un reactivo de cemento como se define en la presente, es decir, que comprende aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 90% en peso (preferentemente al menos 20% en peso, al menos 30% en peso, al menos 50% en peso, al menos 75% en peso) del reactivo de cemento como se define en la presente.

De acuerdo con otro aspecto, algunas modalidades se refieren a concreto de geopolímero sólido que comprende aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 50% en peso(preferentemente al menos 20% en peso) del reactivo de cemento como se define en la presente.

Los expertos en la técnica pueden apreciar que la presente invención proporciona ventajosamente medios para producir reactivos de cemento con bajo contenido de CO_2 versátiles a partir de materiales naturales abundantes y baratos. Otra ventaja significativa es la creación de un solo reactivo que cumpla con los estándares de especificación actuales para SCM alternativos, al mismo tiempo que satisface las necesidades del creciente mercado de geopolímeros.

Materiales de aluminosilicato

Como se describe en la presente, algunas modalidades proporcionan un método para el procesamiento termoquímico de materiales de aluminosilicato para producir un reactivo de cemento sólido que se puede usar ventajosamente como un material de cemento complementario alternativo (SCM) en cemento hidráulico mezclado y/o como un reactivo de geopolímero sólido en agente de unión de geopolímero (eliminando así la necesidad de parte o la totalidad de MK-750, cenizas volantes, GGBFS y otros reactivos sólidos comunes).

En algunos casos, se usa un material de aluminosilicato para producir un reactivo de cemento no cristalino como se define en la presente. En algunas modalidades, se usa un material de aluminosilicato para producir al menos uno de un material cementoso suplementario (SCM) y un reactivo de geopolímero.

Como se usa en la presente, el término “material de aluminosilicato” se refiere a un material que comprende aluminio y/o Fe3+, y dióxido de silicio seleccionado de rocas y minerales naturales, materiales dragados, desechos mineros que comprenden rocas y minerales, vidrio de desecho, materiales contaminados que contienen aluminosilicato y subproductos industriales aluminosilíacos. Un material de aluminosilicato de acuerdo con la presente invención se encuentra preferentemente en forma de un sólido cristalino (por ejemplo, al menos 50% en peso, o al menos 60% en peso, o al menos 70% en peso, o al menos 80% en peso, o al menos 90% en peso, o 100% en peso de sólido cristalino). En modalidades, el material de aluminosilicato comprende al menos 2 % en peso (Na_2O,K_2O), o al menos 3 % en peso (Na_2O,K_2O), o al menos 4 % en peso(Na_2O,K_2O), o al menos 5 % en peso (Na_2O,K_2O), al menos 6 % en peso (Na_2O,K_2O), o al menos 7 % en peso (Na_2O,K_2O), o al menos 8% en peso (Na_2O,K_2O), o al menos 10 % en peso (Na_2O,K_2O), o al menos 12 % en peso(Na_2O,K_2O), o al menos 15 % en peso (Na_2O,K_2O), o al menos 20 % en peso (Na_2O,K_2O).

En algunas modalidades, el material de aluminosilicato se selecciona de sedimentos dragados, concreto demolido, desechos de minas, arcilla glacial, depósitos glaciales, depósitos fluviales, rocas y mezclas minerales, por ejemplo, rocas y mezclas minerales compuestas de algunos o todos los elementos

Ca, Na, K, Fe, Al y Si.

En algunas modalidades, los materiales de aluminosilicato se seleccionan como materia prima para producir reactivo de cemento. La materia prima se puede analizar mediante métodos cuantitativos o semicuantitativos tal como XRF, XRD con refinamiento de Rietveld, LIBS, EDS, análisis químico mojado y varios otros métodos existentes para determinar la composición elemental de la materia prima.

EJEMPLO 10: Uso de sedimentos dragados

Se tomó una muestra de sedimentos de los tramos inferiores de marea del río Fraser, Vancouver, BC. La muestra se compone de fracciones de arena fina, limo y arcilla. La mineralogía de la muestra se da en la tabla 19 (determinada por XRD con refinamiento de Rietveld) y la composición de óxido de los elementos principales se estimó a partir de la mineralogía (tabla 20).

Tabla 19 Mineralogía de la Muestra de Sedimentos del Río Fraser

Fase	% en peso
cuarzo-bajo	42
andesina	16
albita-baja	13
illita/musc 2m1	11
clinocloro	5
augita	4
ortoclasa	4
actinolita	4
dolomita	2
caolinita	2

Tabla 20 Composición de óxidos (estimada a partir de la mineralogía)

Óxido	Peso %
SiO2	73.0
Al2O3	11.9
Fe2O3	0.2
FeO	1.5
MnO	0.0
MgO	3.1
CaO	3.3
Na2O	2.6
K2O	1.4
CO2	0.9
H2O	2.2

El sedimento de río Fraser (FRS) se secó, clasificó y la fracción que pasa 120 µm se alimentó a un aparato de vitrificación que calentó el material a través del punto de fusión a aproximadamente 1450 °C, seguido de un paso de templado para enfriar el polvo. El polvo de vidrio FRS resultante se molió en un molino de bolas a D50 <20 µm. El componente amorfo a rayos X del polvo obtenido fue del 52%. La mineralogía resulta en una tensión de fluencia Si/(Al, Fe^{3+}) molar estimado de 11.46, y una composición de reactivo de cemento molar de $(Ca,Mg)_{1.25}$•$(Na,K)_{0.34}$•$(Al, Fe^{3+})_1$•$Si_{11.46}$ y CaO de 3.3 % en peso. Esto puede calificarse como un "reactivo de cemento de bajo contenido de Ca".

Aglutinante geopolímero termocurado: Se mezclaron 5 partes del reactivo de cemento con bajo contenido de Ca con 1 parte de solución de silicato de potasio (relación molar SiO_2:K_2O=1.45). La pasta se mezcló a fondo, se colocó en un molde sellado y se curó a 80 ºC durante 4 horas. La pasta endurecida resultante logra una resistencia a la compresión de al menos 20 MPa en una prueba de compresión de cilindro.

Aglutinante de geopolímero curado al ambiente: Se mezclaron 5 partes del reactivo de cemento de bajo contenido de Ca con 1 parte de solución de silicato de potasio (relación molar SiO_2:K_2O=1.45), 1 parte de agua y 1.5 partes de $CaSiO_3$ finamente molido. La solución de silicato se mezcló con el polvo de $CaSiO_3$ y se dejó reaccionar durante 15 minutos. La pasta resultante se mezcló a fondo con el polvo de vidrio de FRS y agua, luego se colocó en un molde sellado y se curó a 20 ºC durante 7 días. La pasta endurecida resultante logra una resistencia a la compresión de al menos 20 MPa en una prueba de compresión de cilindro.

Aplicación de SCM curado al ambiente en cemento Portland: se fundieron una serie de cubos de mortero de cemento Portland a partir de una mezcla 50:50 de cemento y arena. El reactivo de cemento de bajo contenido de Ca se sustituyó a 0%, 20%, 40%, 60% y 80% en lugar de cemento Portland en la mezcla de mortero. Los cubos se curaron durante 7 días a 100% de humedad y la resistencia a la compresión de los cubos se presenta en la tabla 21. Hasta un 60% de reemplazo del cemento Portland ordinario ("OPC")

proporciona tensión de fluencia a la compresión utilizable para muchas aplicaciones mientras reduce proporcionalmente la huella de CO_2 del mortero.

Tabla 21: Resistencia a la compresión de 7 días, aplicación SCM

Reactivo de cemento FRS (%)	Resistencia a la compresión (MPa ± 10)
0% (100% OPC)	40
20% (80% OPC)	37.5
40% (60% OPC)	30
60% (40% OPC)	15
80% (20% OPC)	3.5

Ejemplo 11: Uso de Concreto Demolido

Se muestreó un núcleo de concreto estructural de un desarrollo de alojamiento de mediana altura de 2019 en Vancouver, BC. La composición mineral del concreto (incluyendo agregado fino y grueso) se da en la tabla 22 (XRD con refinamiento de Rietveld), y la composición elemental a granel se calcula a partir de la mineralogía en la tabla 23.

Tabla 22. Mineralogía de muestra de concreto

Fase	% en peso
albita-baja (calciano)	31
cuarzo-bajo	21
albita-baja	11
ortoclasa	8
calcita	8
* Estimación de gel de CSH	6
clinozoisita	3
actinolita	3
clinoclore II	3
biotita 1M	2
ettringita	2
C2S beta	2
millerita marrón (Al)	1
yeso	1

Tabla 23. Composición de óxidos (estimada a partir de la mineralogía)

Óxido	% en peso
SiO_2	64
Al_2O_3	13
Fe_2O_3	0
FeO	1
MnO	0
MgO	2
CaO	11
Na_2O	5
K_2O	2
CO_2	4
H_2O	4

El concreto se trituró y se pulverizó hasta obtener un polvo con D50 de aproximadamente 20 µm. El polvo se alimentó a través de un aparato de vitrificación que calentó el material a través del punto de fusión a aproximadamente 1450 ºC, seguido de un paso de templado. Las partículas vítreas resultantes se molieron finamente a un polvo con D50 de aproximadamente 5-15 µm.

Los resultados de mineralogía de este polvo producen un Si/(Al, Fe^{3+}) molar estimado de 9.88, y una composición de reactivo de cemento molar de $(Ca,Mg)_{2.79}$•$(Na,K)_{0.55}$•$(Al, Fe^{3+})_1$•$Si_{9.88}$ y CaO de 11 % en peso. Esto se puede calificar como un "reactivo de cemento de Ca intermedio".

Cemento geopolímero curado al ambiente: La pasta de cemento se mezcló completamente en peso usando el vidrio de concreto en polvo (2.5 partes), una solución de silicato de potasio con relación molar SiO_2:K_2O=1.45 (0.74 partes) y agua (0.08 partes). La pasta entonces se colocó en moldes de cilindro y se curó a 20 °C. El tiempo de ajuste se estimó mediante la prueba de penetración de la aguja Vicat. El ajuste inicial se produjo a los 51 minutos y el tiempo de ajuste final fue de 195 minutos.

La resistencia a la compresión de una mezcla de mortero que comprende 50:50 del cemento y arena de geopolímero curado al ambiente se midió mediante la compresión de cilindros hasta la falla. Después de 3 días, la resistencia a la compresión alcanzó aproximadamente 25 MPa, y la resistencia a la tracción fue aproximadamente 2 MPa (por método de cilindro dividido).

Para probar un alto rendimiento térmico, una muestra del concreto estructural original y un cilindro fundido de geopolímero de 1 cm de diámetro se sometieron a 750°C en aire durante 2 horas. El concreto de cemento Portland decrepitó y se convirtió en polvo al manipularlo, pero el cilindro de mortero de geopolímero permaneció intacto sin grietas o defectos visibles.

Los métodos, sistemas, aparatos y formulaciones nuevos presentados en la presente proporcionan numerosos beneficios como se detalla a lo largo de la presente. En algunos casos, la formulación y los procesos nuevos dan como resultado una partícula, polvo o reactivo que es particularmente útil como un

reemplazo de aditivos de cemento tradicionales en composiciones de cemento de geopolímero o cemento hidráulico. La formulación nueva puede comprender una composición molar, en la cual:

$$\frac{Si}{Si + Al + Fe + (Ca + Mg) + (Na + K)} = 0.295 \; to \; about \; 0.605$$

$$\frac{Al}{Si + Al + Fe + (Ca + Mg) + (Na + K)} = 0.190 \; to \; about \; 0.340$$

$$\frac{Fe}{Si + Al + Fe + (Ca + Mg) + (Na + K)} = 0 \; to \; about \; 0.16$$

$$\frac{Ca+Mg}{Si+Al+Fe+(Ca+Mg)+(Na+K)} = 0 \; to \; about \; 0.215, \text{ y}$$

$$\frac{Na + K}{Si + Al + Fe + (Ca + Mg) + (Na + K)} = 0.04 \; to \; about \; 0.24$$

Si bien las fórmulas nuevas presentadas en la presente dan como resultado un material único que es especialmente adecuado para los fines descritos a lo largo de la presente, puede ser difícil diferenciar el material por sus intervalos elementales individuales o una región en un diagrama ternario solo, debido al hecho de que los diagramas ternarios se limitan a la visualización de exactamente tres partes de composición y todas las partes elementales de la composición total tienen relaciones interdependientes.

Como las composiciones geoquímicas se clasifican como "datos de composición", se aplicó una transformación (transformación de logratio centrada - CLR) del Simplex al espacio euclidiano a las composiciones de 7 partes, preservando la información codificada en las composiciones molares de una manera que los métodos estadísticos estándar pueden manejar.

En la representación CLR de datos químicos, se completó una clasificación de bosque aleatorio, y a partir de este modelo predictivo, se extrajo el conjunto de clasificación de 8 reglas (presentado a continuación). Usando este conjunto de reglas, las cenizas volantes y las composiciones de materia prima descritas se separan, a pesar del hecho de que puede parecer que hay superposición de composición entre estos materiales en diagramas ternarios. Un modelo de clasificación como este es útil para representar o clasificar con precisión composiciones que exceden los datos tridimensionales.

Modelado de la nueva formulación y material

El reactivo vítreo descrito (“materia prima nueva”, o material cementoso alternativo “ACM”) se diferencia de la ceniza volante en varias características importantes, como el historial de tiempo-temperatura, la capacidad de fabricación en casi cualquier ubicación y valores relativamente más bajos de contaminantes problemáticos de metales pesados. La composición química de elemento principal de las modalidades descritas en la presente también se diferencia estadísticamente fácilmente de la ceniza volante mediante el uso de reglas de composición. A modo de ejemplo, se construyó un modelo estadístico utilizando datos de composición de cenizas volantes de la literatura y se esperaban composiciones de materia prima adecuadas como se describe en la presente. Las reglas de clasificación se generaron a partir de una submuestra como datos de entrenamiento y se evaluaron en las composiciones restantes (cenizas

volantes y las composiciones nuevas descritas en la presente) para evaluar la precisión y el poder predictivo de las reglas de clasificación. En el siguiente modelo, la ceniza volante se predice correctamente el 94% del tiempo en 331 composiciones globales de cenizas volantes de la literatura, y el otro 6% se clasificó como "fuera del conjunto de reglas". Ninguna muestra de cenizas volantes se clasificó erróneamente como el nuevo material geológico de materia prima descrito en la presente. El modelo se aplicó a más de 70 000 composiciones de materiales geológicos naturales que encajan en el intervalo de composición molar divulgado, y el modelo predice la materia prima nueva descrita en la presente con una tasa de éxito del 99%. Menos del 1% de las composiciones entraron en la categoría de "fuera del conjunto de reglas". Claramente hay diferencias significativas y predecibles entre las materias primas nuevas descritas en la presente y otras por reactivos de producto, tal como ceniza volante. La composición sola, representada en las coordenadas de relación logarítmica centrada (CLR) es altamente precisa para discernir la química de las partículas vítreas descritas a partir de cenizas volantes.

Aplicación del modelo

Para aplicar el siguiente modelo:

1. Medir la composición química a granel de una muestra vítrea dada por cualquier método analítico adecuado y proporcionar un % molar de Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na y K.
2. Convertir datos molares a coordenadas CLR para los 7 elementos.
3. Aplique las siguientes condiciones secuencialmente para predecir si la muestra es ceniza volante o un reactivo Terra, respectivamente.

Nota: Si no se cumple una condición, aplique la siguiente condición. Si no se aplican condiciones a una composición dada, predice LO CONTRARIO la muestra está fuera del conjunto de reglas del modelo y no se puede predecir con confianza.

Reglas

1. Para material vítreo con óxido de CaO a granel equivalente en peso.% <35%, Y
2. Proporción molar a granel % Si/Al > 2,

En particular, la Regla 1 anterior se puede usar para descartar la escoria como materia prima, y la Regla 2 se puede usar para descartar metacaolina, caolinita y otras materias primas ricas en arcilla 1:1. Aplicar las siguientes condiciones a composiciones de muestras molares transformadas CLR cerradas utilizando la lógica IF (condición =VERDADERA), LUEGO (predicción), de LO CONTRARIO (pasar a la siguiente condición) como se muestra en la tabla 24 a continuación:

Tabla 24

Condición	Predicción
Si>0.40109 & Si<=1.18718 & Al<=0.52677 & Al<=0.40675 & Ca<=-0.40656 & Ca<=-0.7324	Materia prima nueva
Al>0.5364 & Al>0.55929 & Ca>-4.65173 & Na<=-1.2763 & Mg<=-0.7076 & K>-4.1446	Ceniza volante
Si>0.43721 & Fe<=0.31807 & Fe>-2.32162 & Ca<=-0.08759 & Mg>-1.80049 & Mg>-1.47036	Materia prima nueva
Al<=0.52677 & Ca<=-0.31475 & K>-1.52367	Materia prima nueva
Si<=0.44413 & K<=-2.12091	Ceniza volante
Fe>-1.19597 & Ca<=-0.36227 & Na>-1.79741 & Na<=-0.18124 & Mg>-2.7976 & K<=-1.87031	Materia prima nueva
Al>0.5364 & Fe>-2.59819 & Mg<=-0.7076 & Mg>-6.29972 & Mg<=-0.93309 & K>-4.10525	Ceniza volante
DE LO CONTRARIO	Conjunto de reglas externas

La figura 11 ilustra la región de las nuevas composiciones molares de 7 partes en un conjunto completo de diagramas ternarios. Las áreas en círculo destacan las diferencias entre la materia prima nueva y las muestras de cenizas volantes globales de la literatura. Ejemplos Como se ilustra, la fila superior de cuatro diagramas ternarios representa la perspectiva de Si, y se muestra con más detalle en la figura 12. Con referencia a las figuras 11-15, un contorno negro de muestras indica el material cementoso alternativo (“ACM”) descrito en la presente, la cual también se puede referir como la materia prima nueva. Las composiciones de ACM de los Ejemplos 1-8 se muestran como puntos negros marcados con el número correspondiente a la composición de ejemplo (números y composiciones resumidas en la tabla 17). El contorno gris que se muestra en las figuras representa un intervalo de confianza del 90% de las muestras de cenizas volantes, basado en 331 muestras únicas (las mismas que se categorizaron usando el modelo estadístico anterior).

La segunda fila de figuras en la figura 11 representa diagramas ternarios desde la perspectiva de Al, y se muestra con más detalle en la figura 13.

La tercera fila de figuras en la figura 11 representa diagramas ternarios desde la perspectiva de Fe, y se muestra con más detalle en la figura 14.

Finalmente, la última fila de la Figura 11 representa un diagrama ternario desde la perspectiva de Ca+Mg, y se muestra en mayor detalle en la figura 15.

Las figuras 11-15 ilustran la materia prima nueva en lo que se refiere a composiciones de cenizas volantes globales y muestran claramente que las dos poblaciones de materiales son altamente distinguibles entre sí incluso en diagramas ternarios molares elementales. Se muestra que las áreas de superposición aparente entre la materia prima nueva y la ceniza volante se diferencian en el modelo de clasificación de

mayor dimensión proporcionado en la presente. Las materias primas nuevas o ACM descritas en la presente no son particularmente resistentes a álcalis y participan en una reacción con hidróxidos alcalinos o cal como un reactivo.

La figura 16 ilustra un diagrama de flujo esquemático del proceso 1600 de hacer un concreto de cemento alternativo usando un mini-horno en vuelo descentralizado relativamente pequeño. El mini-horno se puede ubicar en cualquier lugar adecuado, y debido al tamaño y naturaleza del mini-horno, es especialmente adecuado para colocarse en una cantera de agregado, en una planta de lotes de concreto, entre una cantera y una planta de lotes de concreto, o cualquier otra ubicación adecuada para minimizar, o al menos reducir, el tiempo y la distancia de transporte habitualmente requeridos para las plantas de lotes de concreto que dependen del cemento Portland.

En 1602, se proporciona un agregado de aluminosilicato, como se describe en la presente. El material de agregado puede ser cualquier material de aluminosilicato adecuado y puede extraerse específicamente para el propósito previsto o puede ser material de desecho, tal como relaves de mina, concreto molido o algún otro tipo de agregado. En el bloque 1604, el material de aluminosilicato se muele hasta formar un polvo, como se describe en la presente.

En el bloque 1606, un material de aluminosilicato molido se puede almacenar, enviar o proporcionar a una entrada de un mini-horno como se describe en la presente. En el bloque 1608, se agrega energía al agregado de aluminosilicato molido, tal como la combustión de una mezcla de aire/combustible, una antorcha, calor industrial o alguna otra forma de energía para aumentar la temperatura del agregado. En algunas modalidades, las partículas de aluminosilicato se modifican opcionalmente, se mezclan (por ejemplo, en una vasija antes del procesamiento termoquímico), por ejemplo, a través de la adición de un material de ajuste de composición con el fin de alcanzar la o las relaciones deseadas con respecto a uno o varios de los elementos Ca, Mg, Na, K, Al, Fe y Si.

En el bloque 1608, la energía hace que el agregado de aluminosilicato se derrita, la cual, en algunos casos, se produce durante el vuelo, tal como cuando el agregado se arrastra dentro de una columna de aire y/o aire/combustible dentro de una cámara de fusión.

En el bloque 1612, después de que el agregado se funde y se templa, la materia prima se convierte en partículas de aluminosilicato vítreas. En algunos casos, las partículas son sustancialmente esferoidales con una redondez $R > 0.8$.

En el bloque 1614, las partículas se combinan con otros ingredientes en una planta de mezcla por lotes de concreto, la cual puede colocarse junto con el mini-horno en algunos casos. En el bloque 1616, se pueden agregar aditivos al concreto, tal como endurecedor, reactivo de curado ambiental, aditivos, plastificantes, materiales de refuerzo y similares. En el bloque 1618, se puede agregar arena y agregado grueso al cemento como se conoce en la técnica.

En el bloque 1620, se forma la mezcla de concreto final y está lista para ser usada.

De acuerdo con algunas modalidades, un método de producción de cemento disminuye la distancia de transporte de cemento (y, por lo tanto, el costo) en comparación con los métodos convencionales. Algunas modalidades permiten la producción descentralizada de un material de cemento alternativo (ACM)

muy cerca de una cantera de agregados de aluminosilicato y una planta de lotes de concreto. Este ACM se puede usar ventajosamente como un reactivo primario en una formulación de cemento alternativa adecuada que se puede usar para hacer concreto rentable y reducido en CO2.

Alternativamente, el ACM se puede usar como un material de cemento complementario alternativo (ASCM) para reemplazar una proporción del cemento Portland en el concreto convencional y, por lo tanto, reducir el costo y el impacto ambiental del concreto resultante.

La figura 17 ilustra una planta de cemento Portland típica 1702 en la cual el cemento puede enviarse habitualmente a largas distancias para alcanzar las plantas de lotes de concreto 1704. De manera similar, el agregado de las canteras 1706 también se puede enviar a largas distancias para llegar a su destino en las plantas de lotes de concreto 1704. El tiempo y la energía para enviar estos productos densos y voluminosos aumenta drásticamente el costo asociado con la fabricación de concreto, así como contribuye a las emisiones generales de CO_2 asociadas con la producción de concreto.

La figura 18 ilustra una disposición alternativa 1800 que utiliza el ACM descrito en la presente. En algunos casos, un mini-horno de ACM 1802 se puede cotejar en un sitio de cantera de agregados 1706. De esta manera, el material de aluminosilicato extraído en la cantera de agregados 1706 se puede procesar en el mini-horno de ACM 1802 en el sitio sin transportar el agregado a una ubicación remota. El ACM y el agregado suficiente se pueden enviar luego a la planta de lotes de concreto 1704, la cual puede estar en una proximidad mucho más cercana.

La figura 19 ilustró una disposición alternativa 1900 que utiliza el ACM descrito en la presente. En la modalidad ilustrada, y ACM mini-horno 1802 se puede colocar junto con una planta de lotes de concreto 1704. Por consiguiente, el agregado de una cantera de agregado 1706 se puede administrar a la planta de lotes de concreto 1802 y el agregado se puede usar por el mini-horno de ACM 1802 como se describe en la presente y también se puede usar como el agregado grueso en la mezcla de concreto.

La figura 20 ilustra una disposición alternativa 2000 que utiliza el ACM descrito en la presente. En la modalidad ilustrada, un mini-horno 1802 de ACM se ubica entre una cantera de agregados 1706 y una planta de lotes de concreto 1704. En esta disposición, el agregado se puede administrar al mini-horno de ACM, que utiliza el agregado para formular ACM como se describe en la presente, y el ACM y el agregado adicional se pueden enviar a una planta de lotes de concreto.

La arquitectura mini-horno permite un sistema distribuido que aprovecha la naturaleza más pequeña, e incluso portátil, del mini-horno ACM. En lugar de depender de una sola planta de cemento centralizada de Portland que debe enviar cemento a largas distancias, varios minis-hornos de ACM pueden reemplazar una planta de cemento de Portland y reducir drásticamente los tiempos y costos de envío. Las modalidades ilustradas de las figuras 17-20 ofrecen una arquitectura que es ágil, eficiente y reduce el desecho al ubicar el mini-horno de ACM muy cerca de la cantera de agregados, la planta de lotes de concreto o ambos.

Las composiciones de materia prima adecuadas y el proceso de conversión de la materia prima en partículas vítreas microferoidales se han divulgado en las solicitudes copendientes del solicitante que tienen el número de serie 62/867,480, presentado el 27 de junio de 2019 y el número de serie 63/004,673,

presentado el 3 de abril de 2020, donde las descripciones se incorporan a la presente en su totalidad mediante esta referencia. Las materias primas adecuadas son en general rocas y minerales que contienen una proporción tanto de óxidos de aluminio como de silicio. Los materiales de agregado de construcción ordinarios usados en el concreto son adecuados, económicos y están convenientemente ubicados para su uso como materia prima de cemento ideal. Anteriormente, no era posible hacer un material de cemento a partir de los materiales de aluminosilicato cristalinos ordinarios.

Una ventaja particular del uso de agregado de aluminosilicato como materia prima de ACM es que el material está disponible de manera económica y abundante.

Otra ventaja particular es que las canteras de agregados de aluminosilicato existen ampliamente y, en general, no existe la necesidad de permitir que las nuevas canteras fabriquen ACM mediante el presente método en la mayoría de los mercados.

Otra ventaja particular del uso de agregado de aluminosilicato como materia prima de ACM es que un mini-horno (por ejemplo, como se describe en la solicitud de copendencia del solicitante que tiene el número de serie 63/004,673) se puede colocar en o muy cerca de la cantera de agregado, o planta de lote de concreto, o ambas, minimizando así los costos de transporte del cemento. Esta gran ventaja se debe a que el cemento de los grandes hornos centralizados viaja en promedio 5-10 veces más lejos que el agregado (donde el suministro es descentralizado); una consecuencia natural de la disponibilidad agregada generalizada, el bajo precio del agregado y el alto precio del agregado de envío.

Otra ventaja particular del uso de agregado de aluminosilicato como materia prima de ACM es que con frecuencia las canteras tienen abundante material de subproducto disponible que está "fuera de especificación", lo que significa que no hay un uso común para esa gradación particular, a pesar de que los materiales comparten una composición en general idéntica con los productos de cantera principal. Los materiales de subproductos están disponibles de manera muy económica tanto en canteras de agregados de piedra triturada como en canteras de arena y grava.

Otra ventaja particular del mini-horno descentralizados ACM es que se espera que el costo de capital por unidad de rendimiento sea similar a los hornos de cemento rotativos convencionales, aunque la escala absoluta del requisito de capital es del orden de $1/10^{th}$ de lo que sería para la producción de cemento Portland.

Otra ventaja particular de los minis-hornos descentralizados de ACM es que no se espera que los gastos operativos por unidad de rendimiento excedan los gastos correspondientes en la fabricación de cemento Portland. Por lo tanto, la producción de ACM es competitiva en costos con el cemento Portland a una escala más pequeña de producción, pero requiere 5-10 veces menos gastos de envío.

La presente descripción incluye las siguientes cláusulas numeradas.

Cláusula 1 Partículas vítreas microesferoidales sólidas, donde las partículas comprenden una o más de las siguientes propiedades: redondez media (R) > 0.8 ; y menos de aproximadamente 40% de partículas que tienen morfología angular (R < 0.7).

Cláusula 2 Las partículas de la cláusula 1, en donde las partículas comprenden una redondez media (R) de al menos 0.9.

Cláusula 3 las partículas de la cláusula 1 o 2, en donde menos de aproximadamente 30% de partículas, o menos de aproximadamente 25% de partículas, o menos de aproximadamente 20% de partículas, o menos de aproximadamente 15% de partículas, o menos de aproximadamente 10% de partículas tienen una morfología angular (R < 0.7).

Cláusula 4 Las partículas de cualquiera de las cláusulas 1 a 3, en las que las partículas comprenden el óxido medio de la Fórmula 1: $(CaO,MgO)a\bullet(Na_2O,K_2O)b\bullet(Al_2O_3,Fe_2O_3)c\bullet(SiO_2)d$ [Fórmula 1] donde a es aproximadamente 0 a aproximadamente 4, b es aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1, c es 1, y d es aproximadamente 1 a aproximadamente 20.

Cláusula 5 Las partículas de cualquiera de las cláusulas 1 a 4, en las que las partículas comprenden una o más de las siguientes propiedades: (i) un contenido de 45%-100%, y preferentemente 90-100%, de sólido amorfo a rayos X; y (ii) relaciones de composición molar de $(Ca,Mg)_{0\text{-}12}\bullet(Na,K)_{0.05\text{-}1}\bullet(Al, Fe^{3+})_1\bullet Si_{1\text{-}20}$.

Cláusula 6 Las partículas de cualquiera de las cláusulas 1 a 5, donde las partículas son 40-100% amorfas a rayos X, más de manera preferente aproximadamente 80- aproximadamente 100% amorfas a rayos X, incluso más preferentemente 100% no cristalinas.

Cláusula 7 Las partículas de cualquiera de las cláusulas 1 a 6, en donde las partículas comprenden menos de aproximadamente 10 % en peso de CaO.

Cláusula 8 Las partículas de cualquiera de las cláusulas 1 a 6, en donde las partículas comprenden más de aproximadamente 30 % en peso de CaO.

Cláusula 9 Las partículas de cualquiera de las cláusulas 1 a 6, en donde la partícula comprende un contenido de calcio alto con una composición molar de Si/(Fe3+,Al) entre 1-20, y un contenido de CaO de aproximadamente 10- aproximadamente 50 % en peso, de manera preferente aproximadamente 20-45 % en peso.

Cláusula 10 Las partículas de cualquiera de las cláusulas 1 a 6, en donde la partícula comprende un contenido de calcio intermedio con una composición molar de Si/(Fe3+,Al) entre 1-20, y un contenido de CaO de aproximadamente 10- aproximadamente 20 % en peso.

Cláusula 11 Un reactivo de cemento que comprende una mezcla de partículas vítreas microesferoidales como se define en cualquiera de las cláusulas 1 a 10.

Cláusula 12 Un reactivo de cemento que comprende una mezcla de partículas vítreas microesferoidales, en donde las partículas comprenden una o más de las siguientes propiedades: (i) redondez media (R) > 0.8; (ii) menos de aproximadamente 20% partículas que tienen morfología angular (R < 0.7); (iii) el óxido de fórmula 1 como se define en la reivindicación 4; (iv) un contenido de 45%-100%, y preferentemente 90-100%, sólido amorfo a rayos X; y (v) una relación de composición molar de $(Ca,Mg)_{0\text{-}12}\bullet(Na,K)_{0.05\text{-}1}\bullet(Al, Fe^{3+})_1\bullet Si_{1\text{-}20}$; y (vi) un contenido de calcio bajo de aproximadamente <10 % en peso de CaO, o un contenido de calcio intermedio de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 % en peso de CaO, o un contenido de calcio alto de >30 % en peso de CaO.

Cláusula 13 El reactivo de cemento de la cláusula 12, en donde el reactivo de cemento está en la forma de un sólido no cristalino.

Cláusula 14 El reactivo de cemento de la cláusula 12 o 13, en donde el reactivo de cemento está

en la forma de un polvo.

Cláusula 15 El reactivo de cemento de cualquiera de las cláusulas 12 a 14, en donde el reactivo de cemento comprende distribución de tamaño de partícula con D[3,2] de aproximadamente 20μm o menos, más preferentemente 10μm o menos, o más preferentemente 5μm o menos.

Cláusula 16 El reactivo de cemento de cualquiera de las cláusulas 12 a 15, en donde la mezcla de partículas comprende el óxido de fórmula 1: $(CaO,MgO)a•(Na_2O,K_2O)b•(Al_2O_3,Fe_2O_3)c•(SiO_2)d$ [Formula 1]en donde a es aproximadamente 0 a aproximadamente 4, b es aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1, c es 1, y d es aproximadamente 1 a aproximadamente 20.

Cláusula 17 El reactivo de cemento de cualquiera de las cláusulas 12 a 16, en donde el reactivo de cemento comprende menos de aproximadamente 10 % en peso de en peso de CaO.

Cláusula 18 El reactivo de cemento de cualquiera de las cláusulas 12 a 16, en donde el reactivo de cemento comprende más de aproximadamente 30% en peso de CaO.

Cláusula 19 El reactivo de cemento de cualquiera de las cláusulas 12 a 16, en donde el reactivo de cemento es un reactivo de cemento con alto contenido de calcio con una composición molar de $Si/(Fe^{3+},Al)$ entre 1-20, y un contenido de CaO de aproximadamente 10- aproximadamente 50 % en peso, de manera preferente aproximadamente 20-45 % en peso.

Cláusula 20 El reactivo de cemento de cualquiera de las cláusulas 12 a 16, en donde el reactivo de cemento es un reactivo de cemento que contiene calcio intermedio con una composición molar de $Si/(Fe^{3+},Al)$ entre 1-20, y contenido de CaO de aproximadamente 10- aproximadamente 20% en peso.

Cláusula 21 El reactivo de cemento de cualquiera de las cláusulas 12 a 20, en donde el reactivo de cemento es aproximadamente 40-100% y preferiblemente aproximadamente 80- aproximadamente 100% amorfo a rayos X, e incluso más preferiblemente 100% no cristalino.

Cláusula 22 Un aglutinante de geopolímero que comprende un reactivo de cemento como se define en cualquiera de las cláusulas 11 a 21.

Cláusula 23 Un material cementoso suplementario (SCM) que comprende un reactivo de cemento como se define en cualquiera de las reivindicaciones 11 a 21.

Cláusula 24 El SCM de la reivindicación 23, que comprende al menos 20 % en peso de reactivo de cemento.

Cláusula 25 Un concreto sólido, que comprende un reactivo de cemento como se define en cualquiera de las cláusulas 11 a 20.

Cláusula 26 El uso de las partículas vítreas microesferoidales como se define en cualquiera de las cláusulas 1 a 10 y/o del reactivo de cemento de cualquiera de las reivindicaciones 11 a 20, para fabricar un aglutinante de geopolímero o cemento, un cemento hidráulico, un material de cemento complementario (SCM) y/o concreto sólido.

Cláusula 27 Un método para producir un reactivo de cemento a partir de materiales de aluminosilicato, que comprende los pasos de: (i) proporcionar un material de aluminosilicato sólido; (ii) fundir/templar en vuelo el material de aluminosilicato sólido para fundir el material en un líquido y luego templar el líquido para obtener un polvo fundido/templado que comprende partículas vítreas

microesferoidales sólidas; obteniendo así un reactivo de cemento con el polvo de partículas vítreas microesferoidales.

Cláusula 28 El método de la cláusula 27, en donde el método comprende además el paso (iii) de moler el polvo de partículas vítreas microesferoidales en un polvo más fino.

Cláusula 29 El método de las cláusulas 27 o 28, en donde el polvo comprende distribución de tamaño de partícula con D[3,2] de aproximadamente 20μm o menos, más preferentemente 10μm o menos, o más preferentemente 5μm o menos.

Cláusula 30 El método de cualquiera de las cláusulas 27 a 29, en donde las partículas comprenden una o más de las siguientes propiedades: una redondez media (R) de al menos 0.7; menos de aproximadamente 20% de partículas de morfología angular; el óxido de fórmula 1 como se define en la reivindicación 4; un contenido de 45%-100%, y preferentemente 90-100%, sólido amorfo a rayos X; relaciones de composición molar de $(Ca,Mg)_{0-12}$•$(Na,K)_{0.05-1}$•$(Al, Fe^{3+})_1$•Si_{1-20}; y un contenido de calcio de menos de aproximadamente 10% en peso de CaO.

Cláusula 31 El método de cualquiera de las cláusulas 27 a 30, donde el reactivo de cemento comprende una o más de las siguientes propiedades: es reactivo en sistemas de cemento y/o en sistemas geopoliméricos; administra capacidad de trabajo de cemento de geopolímero de baja tensión de fluencia viables por debajo de 25 Pa cuando una pasta de cemento tiene una relación molar de óxido de $H_2O/(Na_2O,K_2O) < 20$]; requiere contenido de agua en la pasta de cemento de modo que la relación molar de óxido $H_2O/(Na_2O,K_2O) < 20$; y administra una pasta de cemento con mayor capacidad de trabajo que una pasta equivalente con morfología sustancialmente angular, dado el mismo contenido de agua.

Cláusula 32 El método de cualquiera de las cláusulas 27 a 31, que comprende además el paso de ajustar la composición de un material de aluminosilicato sólido no ideal a un contenido deseado de los elementos Ca, Mg, Na, K, Al, Fe y Si.

Cláusula 33 El método de la cláusula 32, en donde el ajuste comprende mezclar el material de aluminosilicato no ideal con un material de ajuste de composición con el fin de alcanzar la relación deseada con respecto a uno o varios de los elementos Ca, Mg, Na, K, Al, Fe y Si.

Cláusula 34 El método de cualquiera de las cláusulas 27 a 33, que comprende además el paso de clasificar el material de aluminosilicato sólido para obtener un polvo de partículas de aluminosilicato de un tamaño deseado.

Cláusula 35 El método de cualquiera de las cláusulas 27 a 34, que comprende además el paso de desechar material de desecho no deseado del material de aluminosilicato sólido.

Cláusula 36 El método de cualquiera de las cláusulas 27 a 35, en donde la fusión en vuelo comprende calentarse a una temperatura por encima de una temperatura de fase líquida para obtener un líquido.

Cláusula 37 El método de la cláusula 36, en donde la temperatura es aproximadamente 1000-1600°C, o aproximadamente 1300-1550°C.

Cláusula 38 El método de cualquiera de las cláusulas 27 a 37, que comprende además agregar un material fundente al material de aluminosilicato sólido para reducir su punto de fusión y/o para inducir mayor

entalpía, volumen o despolimerización del líquido.

Cláusula 39 El método de la cláusula 38, en donde el material fundente se mezcla con el material de aluminosilicato sólido antes o durante la fusión.

Cláusula 40 El método de cualquiera de las cláusulas 27 a 39, en donde la fusión/templado en vuelo comprende reducir la temperatura del líquido por debajo de la temperatura de transición de vidrio para lograr un sólido.

Cláusula 41 El método de la cláusula 40, en donde la fusión/templado en vuelo comprende reducir la temperatura del líquido por debajo de aproximadamente 500 °C, o preferentemente por debajo de aproximadamente 200 °C o menos.

Cláusula 42 El método de la cláusula 41, donde reducir la temperatura del líquido comprende templar a una tasa de aproximadamente 10^2 K^{s-1} a aproximadamente 10^6 K^{s-1}, preferentemente a una tasa de $>10^{3.5}$ Ks^{-1}.

Cláusula 43 El método de la cláusula 41, en donde el templado comprende una corriente de aire frío, vapor o agua.

Cláusula 44 El método de cualquiera de las cláusulas 27 a 43, que comprende además reducir el tamaño de partícula de polvo de partículas vítreas microesferoidales sólidas.

Cláusula 45 El método de la cláusula 44, en donde reducir el tamaño de partícula comprende triturar y/o pulverizar el polvo en cualquiera de un molino de bolas, un molino de rodillos, un molino de rodillos vertical.

Cláusula 46 El método de cualquiera de las cláusulas 27 a 45, que comprende además separar las partículas sólidas templadas de los gases calientes en un separador de ciclón.

Cláusula 47 Un aparato para producir partículas vítreas microesferoidales, que comprende: un quemador; una cámara de fusión; y una cámara de templado.

Cláusula 48 El aparato de la cláusula 47, en donde la cámara de fusión y la cámara de templado son una primera y una segunda sección de la misma cámara, respectivamente.

Cláusula 49 El aparato de las cláusulas 47 o 48, en donde el aparato se configura de modo que las partículas sólidas se hacen volar en suspensión, se funden en suspensión y luego se templan en suspensión en el aparato.

Cláusula 50 El aparato de cualquiera de las cláusulas 47 a 49, en donde el quemador proporciona una llama que calienta partículas sólidas en suspensión a una temperatura de calentamiento suficiente para fundir sustancialmente las partículas sólidas en un líquido.

Cláusula 51 El aparato de cualquiera de las cláusulas 47 a 50, en donde el quemador comprende una llama que se alimenta con un gas que arrastra partículas de materia prima de aluminosilicato hacia la cámara de fusión/templado.

Cláusula 52 El aparato de la cláusula 51, en donde el gas comprende un gas oxidante y un combustible.

Cláusula 53 El aparato de cualquiera de las cláusulas 47 a 52, en donde la cámara de templado comprende un sistema de enfriamiento para proporcionar aire frío dentro de la cámara de templado, el aire

frío templa partículas fundidas a partículas vítreas microesferoidales sólidas.

Cláusula 54. El aparato de la cláusula 53, en donde el sistema de enfriamiento comprende un bucle de enfriamiento líquido colocado aproximadamente la cámara de templado.

Cláusula 55 El aparato de cualquiera de las cláusulas 47 a 54, en donde el aparato comprende además un separador de ciclón para recolectar partículas vítreas microesferoidales.

Cláusula 56. El aparato de cualquiera de las cláusulas 47 a 55, en donde el quemador comprende al menos uno de una antorcha de plasma, un quemador de oxicombustible, un quemador de aire-combustible, un quemador de biomasa y un horno de concentración solar.

Cláusula 57. Un método para producir un reactivo de cemento a partir de materiales de aluminosilicato, que comprende los pasos de: (i) proporcionar un material de aluminosilicato sólido; (ii) fundir/templar en vuelo el material de aluminosilicato sólido para fundir el material en un líquido y luego templar el líquido para obtener un polvo fundido/templado que comprende partículas vítreas microesferoidales sólidas; obteniendo así un reactivo de cemento con el polvo de partículas vítreas microesferoidales.

Cláusula 58. Un método para producir partículas vítreas microesferoidales, que comprende los pasos de: proporcionar un aparato de fusión/templado en vuelo, el aparato comprende un quemador, una cámara de fusión y una cámara de templado; proporcionar partículas sólidas; hacer fluir las partículas sólidas en suspensión en un gas a ser quemado por el quemador; calentar las partículas sólidas en la cámara de fusión a una temperatura de calentamiento por encima de la fase líquida para obtener partículas líquidas en suspensión; templar las partículas líquidas en suspensión a una temperatura de enfriamiento por debajo de la fase líquida para obtener un polvo que comprende partículas vítreas microesferoidales sólidas.

Cláusula 59 El método de la cláusula 58, en donde la cámara de fusión y la cámara de templado son primeras y secciones de la misma cámara, respectivamente.

Cláusula 60 El método de las cláusulas 58 o 59, en donde la temperatura de calentamiento es aproximadamente 1000-1600°C, o aproximadamente 1300-1550°C.

Cláusula 61 El método de cualquiera de las cláusulas 58 a 60, en donde la temperatura de enfriamiento está por debajo de 500°C, o por debajo de 200°C.

Cláusula 62 El método de cualquiera de las cláusulas 58 a 61, en donde las partículas sólidas comprenden materiales de aluminosilicato.

Cláusula 63 El método de cualquiera de las cláusulas 58 a 62, en donde el quemador comprende una llama que se alimenta con un gas que arrastra las partículas sólidas hacia la cámara de fusión.

Cláusula 64 El método de la cláusula 63, en donde el gas comprende un gas oxidante y un combustible.

Cláusula 65 El método de cualquiera de las cláusulas 58 a 64, en donde el enfriamiento comprende proporcionar aire frío dentro de la cámara de templado.

Cláusula 66 El método de cualquiera de las cláusulas 58 a 65, que comprende además recolectar el polvo con un separador de ciclón.

Cláusula 67 Uso de un aparato que comprende al menos uno de una antorcha de plasma, un quemador de oxicombustible, un quemador de aire-combustible, un quemador de biomasa y un horno de concentración solar, para producir partículas vítreas microesferoidales.

Cláusula 68 Uso de un aparato que comprende al menos uno de una antorcha de plasma, un quemador de oxicombustible, un quemador de aire-combustible, un quemador de biomasa y un horno de concentración solar, para producir un reactivo de cemento a partir de materiales de aluminosilicato

Cláusula 67 Todos los nuevos compuestos, composiciones, procesos, aparatos, métodos de sistemas y usos sustancialmente como se describió anteriormente con referencias particulares a los ejemplos y las figuras.

Los encabezados se incluyen en el presente documento como referencia y para ayudar a localizar ciertas secciones. Estos encabezados no pretenden limitar el alcance de los conceptos descritos en ellos, y estos conceptos pueden tener aplicabilidad en otras secciones a lo largo de toda la memoria descriptiva. Por lo tanto, no se propone que la presente invención se limite a las modalidades que se muestran en la presente, sino que se le otorgará el alcance más amplio de acuerdo con los principios y características nuevas divulgadas en la presente.

Las formas singulares “un”, “una” y “el” incluyen referencias plurales correspondientes a menos que el contexto dicte claramente lo contrario. Por lo tanto, por ejemplo, la referencia a "una partícula vítrea microesferoidal sólida" incluye una o más de las partículas, y la referencia a "el método" incluye referencia a pasos y métodos equivalentes conocidos por aquellos expertos en la técnica que podrían modificarse o sustituirse por los métodos descritos en la presente.

A menos que se indique lo contrario, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, concentraciones, propiedades y así sucesivamente usados en la especificación y reivindicaciones se van a entender como que se modifican en todos los casos por el término “aproximadamente”. Por lo menos, cada parámetro numérico se debe interpretar al menos a la luz del número de dígitos significativos informados y mediante la aplicación de técnicas de redondeo ordinarias. Por consiguiente, salvo que se indique lo contrario, los parámetros numéricos establecidos en la presente especificación y reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades que se busca que se obtengan. A pesar de que los intervalos numéricos y parámetros que establecen el alcance amplio de las modalidades son aproximaciones, los valores numéricos establecidos en los ejemplos específicos se informan con la mayor precisión posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene inherentemente ciertos errores resultantes de variaciones en experimentos, mediciones de prueba, análisis estadísticos y similares.

Se entiende que los ejemplos y modalidades descritos en la presente son solo para fines ilustrativos y que se sugerirán diversas modificaciones o cambios a la luz de estos a los expertos en la técnica y se incluirán dentro de la presente invención y el alcance de las reivindicaciones anexas. Un experto en la técnica reconocerá que cualquier proceso o método descrito en la presente se puede modificar de muchas maneras. Los parámetros del proceso y la secuencia de los pasos descritos y/o ilustradas en la presente se proporcionan solo a modo de ejemplo y se pueden variar según se desee. Por ejemplo, si bien los pasos

ilustrados y/o descritas en la presente se pueden mostrar o analizar en un orden particular, estos pasos no necesitan necesariamente realizarse en el orden ilustrado o analizado.

Los diversos métodos ejemplares descritos y/o ilustrados en la presente también pueden omitir una o más de los pasos descritos o ilustradas en la presente o comprender etapas adicionales además de las divulgadas. Además, un paso de cualquier método como se describe en la presente se puede combinar con cualquiera de uno o más pasos de cualquier otro método como se divulga en la presente.

A menos que se indique lo contrario, los términos “conectado a” y “acoplado a” (y sus derivados), como se usa en la especificación y las reivindicaciones, deben interpretarse como que permiten la conexión directa e indirecta (es decir, a través de otros elementos o componentes). Además, los términos "un" o "una", como se usa en la especificación y reivindicaciones, deben interpretarse como que significan "al menos uno de". Finalmente, para facilitar el uso, los términos “que incluye” y “que tiene” (y sus derivados), como se usa en la especificación y las reivindicaciones, son intercambiables y tendrán el mismo significado que la palabra “que comprende”.

El procesador, tal como se divulga en la presente, se puede configurar con instrucciones para realizar una o más pasos de cualquier método, tal como se divulga en la presente.

Como se usa en la presente, el término “o” se usa de forma inclusiva para referirse a artículos en la alternativa y en combinación.

Como se usa en la presente, los caracteres tal como números se refieren a elementos similares.

Se han mostrado y descrito modalidades de la presente divulgación como se establece en la presente y se proporcionan solo a modo de ejemplo. Un experto en la técnica reconocerá numerosas adaptaciones, cambios, variaciones y sustituciones sin desviarse del alcance de la presente divulgación. Se pueden utilizar varias alternativas y combinaciones de las modalidades divulgadas en la presente sin desviarse del alcance de la presente divulgación y las invenciones divulgadas en la presente. Por lo tanto, el alcance de las invenciones divulgadas en la presente se definirá únicamente por el alcance de las reivindicaciones anexas y sus equivalentes.