

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 979**

21 Número de solicitud: 201131023

51 Int. Cl.:

C04B 7/153 (2006.01)

C04B 14/22 (2006.01)

C04B 18/04 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

17.06.2011

43 Fecha de publicación de la solicitud:

07.02.2013

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)
SERRANO, 117
28006 MADRID ES**

72 Inventor/es:

**PUERTAS MAROTO, Francisca;
TORRES CASTAÑÓN, Juan José y
VARGA FERNÁNDEZ, Celia**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE CEMENTOS ALCALINOS A PARTIR DE RESIDUOS VÍTREOS URBANOS E INDUSTRIALES.**

57 Resumen:

Procedimiento para la fabricación de cementos alcalinos a partir de residuos vítreos urbanos e industriales.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de cementos alcalinos caracterizado porque comprende mezclar una disolución alcalina de pH superior a 13, donde dicha disolución es seleccionada entre una disolución de NaOH y una disolución de NaOH y Na₂CO₃, con al menos un material silico-aluminoso susceptible de ser activado alcalinamente y al menos un residuo vítreo seleccionado entre residuos vítreos urbanos y residuos vítreos industriales, o cualquiera de sus mezclas, donde el porcentaje en peso de residuo vítreo en el cemento alcalino se encuentra comprendido entre 20% y 80%. Es asimismo objeto de la invención el cemento obtenido a partir de dicho procedimiento y su uso en la obtención de hormigón y/o prefabricados.

ES 2 394 979 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de cementos alcalinos a partir de residuos vítreos urbanos e industriales.

Campo de la invención

La presente invención se refiere al campo de la construcción, y más concretamente, al sector de fabricación de cementos, hormigones y prefabricados.

Antecedentes de la invención

En el último año (2010) la producción mundial de cemento Portland superó los 2.000 millones de toneladas, lo que supone más de 300 Kg por habitante del planeta; siendo el segundo producto, después del agua, más consumido por el hombre; además de ser el componente esencial del hormigón utilizado en construcción. El desarrollo de estos hormigones de cemento Portland ha sido uno de los pilares fundamentales en el progreso alcanzado en los países occidentales durante el siglo XX.

La fabricación del cemento Portland implica un importante consumo de energía térmica y eléctrica, ya que se precisan temperaturas muy altas (~1500°C) para que se completen todas las reacciones químicas que conducen a la formación del clínker del cemento Portland; así como los procesos de molienda de las materias primas y de los componentes del cemento final. Debido a las mejoras introducidas en las fábricas, la energía específica requerida se ha visto sensiblemente reducida en los últimos años. Entre 1973 y 1988 la energía específica necesaria para producir clínker disminuyó desde 4750 MJ/t de clínker a 3750 MJ/t. Desde entonces, la energía específica se ha mantenido más o menos constante. Adicionalmente, la industria cementera es también una industria altamente contaminante, ya que explota recursos naturales (canteras) y emite a la atmósfera una gran cantidad de gases contaminantes (CO₂, SO₂, NO_x). Las emisiones de CO₂ están asociadas, fundamentalmente, a la descarbonatación de las calizas, que es el constituyente mayoritario del crudo de cemento (superando el 60% de la emisión total). Los restantes gases contaminantes son emitidos durante la combustión de los combustibles fósiles utilizados en las plantas cementeras. A nivel mundial, entre el 5-7% de las emisiones de CO₂ son debidas al sector cementero. Si el crecimiento de la producción mundial de cemento se mantiene a los ritmos actuales, se estima que en el primer cuarto del siglo XXI las emisiones de CO₂ procedentes de la industria cementera podrían alcanzar los 3.500 millones de toneladas, valor similar a la cantidad total que se emite actualmente en Europa (incluyendo transporte, industria de la energía, etc.).

Por todo ello, el estudio y desarrollo de materiales de construcción alternativos a los cementos Portland tradicionales, en cuya fabricación no se emitan gases contaminantes y se obtenga un apreciable ahorro energético, constituye una línea de investigación de gran interés científico y tecnológico a escala mundial. Dentro de estos materiales alternativos se encuentran aquellos que proceden de la activación alcalina de subproductos industriales tales como las escorias de horno alto y/o las cenizas volantes. Estos cementos se obtienen por la mezcla de dichos residuos y disoluciones alcalinas. Estos nuevos cementos se caracterizan por presentar bajos calores de hidratación, elevadas prestaciones mecánicas, y buena durabilidad frente a diferentes agresivos químicos (medios ácidos, sulfáticos, etc.), y no requerir en su elaboración los elevados consumos energéticos que son inherentes al proceso de fabricación de los cementos Portland.

Sin embargo, los activadores alcalinos que favorecen la formación de materiales con mayores resistencias mecánicas y mejor comportamiento durable son los silicatos alcalinos hidratados (Me₂O·mSiO₂·nH₂O; Me= Na o K), denominados "waterglass", que son materiales sintéticos, obtenidos a través de procesos costosos económicamente y altamente contaminantes. Una vía de mejorar el balance económico y ecológico de los cementos alcalinos sería encontrar sustitutos (totales o parciales) de estos activadores alcalinos, y en esa línea se enmarca la presente invención, en la que se demuestra que residuos vítreos urbanos e industriales pueden ser sustitutos válidos de esas disoluciones alcalinas de "waterglass" como activadores en la preparación de cementos alcalinos. Ello se debe a que los residuos vítreos, debido a su composición química basada fundamentalmente en SiO₂ (65-75%) y Na₂O (12-15%), son potenciales activadores alcalinos de la familia de los "waterglass".

Los residuos vítreos urbanos recogidos en las ciudades españolas y europeas no se reciclan al 100%. No se reutiliza entre el 40-60% de los residuos, bien porque estos aparecen recubiertos de otros materiales de tipo cerámico y/o metálico; bien porque son fracciones granulométricas muy finas; por una inadecuada composición química, o por problemas asociados al color del vidrio, etc. Estos rechazos se producen porque esas anomalías pueden alterar los procesos convencionales de fabricación del vidrio. Sin embargo, estos residuos serían idóneos para su incorporación en la composición final de los nuevos cementos alcalinos; posibilitando su reutilización.

La recolección y gestión de residuos de vidrio es una política medioambiental con una implantación cada vez mayor en los países desarrollados. En los Estados Unidos se generan anualmente 12.5 millones de toneladas de residuos vítreos, de los cuales solo se recicla el 20%. En el año 2008, en España se recogieron alrededor de 1 millón de toneladas de vidrio, de las que se reciclaron el 60%. Sin embargo, aunque se tiende a recolectar y clasificar los residuos vítreos urbanos e industriales según su tipo, lo cierto es que estos residuos contienen vidrios con diversas composiciones químicas (vidrio plano, con y sin color, con recubrimientos cerámicos o metálicos, etc.), lo que dificulta su reutilización, cuando están mezclados, en los

procesos tecnológicos convencionales. En la Unión Europea entre un 2-6% de los residuos vítreos están en esta forma de mezcla, y en Rusia asciende a un 6-10%.

Todas las tecnologías existentes de reciclaje de residuos de vidrios mezclados incluyen una operación de triturado. Los fragmentos obtenidos (fracción 1-8 mm) pueden usarse como componentes adicionales (áridos) en la preparación de morteros y hormigones. Sin embargo, esta práctica está limitada ya que en opinión de algunos autores (C.D. Johnston (2000), *Journal of Testing and Evaluation*, 2 (85), pp. 344-350) se pueden producir procesos de reacción álcali-sílice que pueden disminuir la estabilidad dimensional del hormigón, afectando muy negativamente a su resistencia y durabilidad. Sin embargo, algunos autores (M. Jin, et al. (2000), *ACI Structural Journal*, 97 (2), pp. 208-213) discrepan abiertamente de esta interpretación; e incluso otros investigadores han demostrado que la sustitución de un 20% del cemento por residuos vítreos en la preparación de hormigones induce mejoras en las propiedades mecánicas y en la durabilidad del hormigón (permeabilidad a cloruros y ciclos hielo-deshielo). En un trabajo muy reciente C. Shi (C. Shi (2009), *Journal of Materials in Civil Engineering*, 21(10), pp. 529-534) demuestra que la expansión en hormigones con áridos vítreos es debida a la formación de un silicato cálcico-sódico hidratado (N-C-S-H) expansivo alrededor de las partículas del vidrio, procedente de la disolución y precipitación en medio básico de los propios vidrios sódico-cálcicos, y no a la interacción entre las partículas de vidrio y los álcalis del cemento.

Los residuos vítreos mezclados, en forma de polvo (difícilmente reutilizables en los procesos de fabricación del vidrio) pueden ser reutilizados en el sector de la construcción, a través de las siguientes aplicaciones:

1. Adiciones puzolánicas en la preparación de cementos Portland (C. Shi, et al. (2005), *Cement and Concrete Research*, 35(5), pp. 987-993);

2. Preparación de composites vitrocerámicos junto con otros residuos o subproductos industriales, tales como cenizas volantes y escorias, desechos cerámicos, etc. En este caso la sinterización se realiza entre 850-1100°C (F. Andreola, et al. (2008), *Ceramics Internacional* 34, pp. 1289-1295);

3. Preparación de composites de matriz polimérica (pavimentos para vehículos y peatones) (W.H. Chester (1992), *Utilization of Waste Materials in Civil Engineering Construction*, pp. 296-307);

4. Componente principal para la producción de vidrio espumado en la elaboración de materiales termo-aislantes. Este proceso requiere temperaturas comprendidas entre 630 y 850°C (A.V. Gorokhovski, et al. (2005), *Waste Management* 25, pp. 733-736);

5. Materia prima para sintetizar silicatos de sodio sólidos y/o sílice purificada.

En la literatura de patentes, US 6344081 describe un hormigón que comprende cemento y partículas de vidrio reciclado. Por otra parte, US2005/0055069 describe un proceso de producción de hormigón a partir de vidrio reciclado, donde dicho hormigón comprende de 25-79% en peso de vidrio; 8-35% en peso de cemento y hasta 22% en peso de un inhibidor de la reacción álcali-dióxido de silicio.

Estas aplicaciones tienen en la práctica algunos importantes problemas. Por una parte, las industrias implicadas (cementeras y de preparación de hormigón) deben de cambiar su proceso convencional al introducir nuevas materias primas, y en algunas ocasiones estos cambios no son valorados positivamente (aplicaciones 1 y 3). Las aplicaciones 2 y 4 implican altos consumos energéticos, lo que incrementa los costos de producción. Además, el proceso de fabricación del vidrio espumado conlleva una importante emisión de CO₂ a la atmósfera.

Por otro lado, actualmente existe un gran interés en el sector de la construcción por desarrollar nuevos cementos y materiales de construcción, cuya fabricación implique menores consumos energéticos y menores emisiones de gases contaminantes a la atmósfera (fundamentalmente CO₂), que la fabricación de cemento Portland convencional. Una de las líneas de investigación es obtener nuevos cementos que carecen de clínker. Estos cementos se obtienen por la mezcla de silico-aluminatos amorfos como escorias de horno alto, cenizas volantes, metacaolín o rocas volcánicas, o mezclas binarias y ternarias de estos, con disoluciones fuertemente alcalinas (NaOH, Na₂CO₃ o silicatos alcalinos hidratados) (F. Puertas (1995), *Materiales de Construcción*, vol. 45 (239), pp. 53-66). Numerosos trabajos han confirmado las buenas propiedades mecánicas (A. Fernández-Jiménez, F. Puertas, J.G. Palomo (1999), *Cement and Concrete Research*, vol. 29, pp. 593-604) y durables (F. Puertas, et al. (2009), *Cement and Concrete Composites*, vol. 31, pp. 277-284) que presentan estos cementos, morteros y hormigones alcalinos, así como su elevada resistencia térmica (C. Shi (2003), *Advances in Cement Research*, vol. 15(2), pp. 77-81), siendo en muchos casos superior a la del cemento Portland convencional.

KR 2010037889 describe un proceso de fabricación de cemento que comprende el empleo de partículas de vidrio reciclado y cenizas volantes, así como un agente activador que puede consistir en NaOH, donde la mezcla es posteriormente sometida a un proceso de curado. Asimismo, GB 2362643 describe un cemento "verde" formado a partir de una mezcla de cenizas de pasta de residuos de papel (60-70% peso) y de residuos de vidrio (30-40% peso).

Los estudios realizados sobre estos cementos y hormigones alcalinos (A. Fernández-Jiménez, F. Puertas, J.G. Palomo

(1999), *Cement and Concrete Research*, vol. 29, pp. 593-604) han demostrado que el factor más determinante, desde el punto de vista resistente, es la naturaleza del activador alcalino; siendo las disoluciones de silicato sódico hidratadas ("waterglass") aquellas que confieren al material cementante las mayores resistencias mecánicas. Teniendo en cuenta que los residuos vítreos urbanos son materiales amorfos con una composición química basada en SiO₂ (65-75%), CaO (6-12%), Na₂O (12-15%), Al₂O₃ (0.5-5%) y Fe₂O₃ (0.1-3%), se podría pensar que estos materiales pudieran ser potenciales activadores alcalinos (de la familia del "waterglass") de escorias vítreas de horno alto y/o cenizas volantes o de otros aluminosilicatos.

Descripción de la invención

Es un primer objeto de la invención un procedimiento para la fabricación de cementos alcalinos a partir de residuos vítreos urbanos e industriales, entre otros componentes. Estos componentes pueden consistir en escorias vítreas de horno alto, cenizas volantes u otros materiales silico-aluminosos susceptibles de ser activados alcalinamente. Además, también se van a emplear disoluciones alcalinas del tipo NaOH y/o NaOH + Na₂CO₃.

Asimismo, es un objeto adicional de la invención el empleo de dichos cementos alcalinos para preparar los correspondientes hormigones.

De este modo, la invención se refiere a un nuevo procedimiento de la fabricación de cementos alcalinos basado en el empleo de nuevas materias primas (residuos vítreos). Asimismo, dicho procedimiento presenta la ventaja, frente a otros procesos del estado de la técnica, de llevarse a cabo a partir de un sistema de activación no solo química, sino también mecano-química. Dicho sistema de activación mecano-química es especialmente ventajoso, al tratarse de un sistema mucho más efectivo desde el punto de vista del desarrollo resistente de las pastas de los cementos y hormigones.

Por tanto, como consecuencia del empleo de los residuos vítreos como materia prima del procedimiento, es posible sustituir a las disoluciones de silicato sódico hidratado (denominado "waterglass") utilizadas comúnmente en la técnica; disoluciones que confieren a los cementos y hormigones alcalinos las mayores resistencias, pero que se obtienen a través de procesos costosos energéticamente y ecológicamente. De este modo, la presente invención es capaz de aportar ventajas económicas y ecológicas evidentes asociadas al producto final, pero también relacionadas con la recuperación o valorización de un residuo (residuos vítreos urbanos o industriales) no reutilizables en los procesos convencionales de fabricación de vidrio.

Breve descripción de las figuras

La FIG. 1a muestra los resultados de resistencia a la compresión en función de la relación residuo vítreo/escoria vítrea de horno alto sometida a activación química con una solución de NaOH/Na₂CO₃ durante 7 días;

La FIG. 1b muestra los resultados de resistencia a la flexión en función de la relación residuo vítreo/escoria vítrea de horno alto sometida a activación química con una solución de NaOH/Na₂CO₃ durante 7 días;

La FIG. 1c muestra los resultados de resistencia a la compresión en función de la relación residuo vítreo/escoria vítrea de horno alto sometida a activación química con una solución de NaOH/Na₂CO₃ durante 90 días;

La FIG. 1d muestra los resultados de resistencia a la flexión en función de la relación residuo vítreo/escoria vítrea de horno alto sometida a activación química con una solución de NaOH/Na₂CO₃ durante 90 días;

La FIG. 2a muestra los resultados de resistencia a la compresión en función de la relación residuo vítreo/escoria vítrea de horno alto sometida a activación mecano-química con una solución de NaOH/Na₂CO₃ durante 7 días;

La FIG. 2b muestra los resultados de resistencia a la flexión en función de la relación residuo vítreo/escoria vítrea de horno alto sometida a activación mecano-química con una solución de NaOH/Na₂CO₃ durante 7 días;

La FIG. 2c muestra los resultados de resistencia a la compresión en función de la relación residuo vítreo/escoria vítrea de horno alto sometida a activación mecano-química con una solución de NaOH/Na₂CO₃ durante 90 días;

La FIG. 2d muestra los resultados de resistencia a la flexión en función de la relación residuo vítreo/escoria vítrea de horno alto sometida a activación mecano-química con una solución de NaOH/Na₂CO₃ durante 90 días.

Descripción detallada de la invención

Es por tanto un primer objeto de la invención un procedimiento para la fabricación de cementos alcalinos reutilizando residuos vítreos urbanos y/o industriales en su composición.

Las condiciones de preparación de los cementos se describen a continuación:

Se denomina M: Material o mezcla de materiales susceptibles de ser activados alcalinamente (preferentemente seleccionados entre escorias de horno alto, cenizas volantes, metacaolín, o cualquier otro material natural o artificial de composición silico-aluminosa), D: Disolución alcalina (preferentemente seleccionada entre NaOH o NaOH y Na₂CO₃); V:

Residuo vítreo y A: Áridos.

Si bien la composición de estos residuos vítreos puede variar según el origen y tipo de residuo vítreo seleccionado, de manera general, la composición de los residuos vítreos puede comprender SiO₂ (65-75%), CaO (6-12%), Na₂O (12-15%), Al₂O₃ (0.5-5%) y Fe₂O₃ (0.1-3%).

5 En una realización particular, dicha composición puede comprender SiO₂ (72.04%), Al₂O₃ (1.62%), Fe₂O₃ (0.27%), MgO (3.39%), CaO (8.19%), Na₂O (12.11%), K₂O (2.32%), TiO₂ (0.04%), P₂O₅ (0.02%), Cr (179 ppm), Ba (67 ppm) y Pb (6 ppm).

10 De este modo, el procedimiento objeto de la invención se caracteriza por que comprende mezclar al menos un material silico-aluminoso susceptible de ser activado alcalinamente y al menos un activador alcalino que consiste en al menos un residuo vítreo seleccionado entre residuos vítreos urbanos y residuos vítreos industriales, o cualquiera de sus mezclas, donde el porcentaje en peso de residuo vítreo en el cemento alcalino se encuentra comprendido entre 20% y 80%, y más preferentemente entre 50% y 80%. Adicionalmente, se añade a la mezcla al menos una disolución alcalina de pH superior a 13, donde dicha disolución es preferentemente seleccionada entre una disolución de NaOH y una disolución de NaOH y Na₂CO₃.

15 En una realización particular de la invención, la mezcla y homogenización del material silico-aluminoso susceptible de ser activado alcalinamente (M) y del residuo vítreo (V) puede llevarse a cabo mecánicamente (por ejemplo, mediante túbula), durante al menos 2 horas.

20 Asimismo, en una realización particular de la invención, una vez homogeneizada la mezcla puede procederse a la activación química de la misma. Esta activación química puede llevarse a cabo mediante la adición directa a la mezcla del material silico-aluminoso susceptible de ser activado alcalinamente (M) y del residuo vítreo (V) de al menos una disolución alcalina (D), preferentemente seleccionada entre una disolución de NaOH (preferentemente una disolución fuertemente básica con un pH superior a 13, y más preferentemente de pH=13.19) y una disolución de NaOH/Na₂CO₃ (de la misma manera, con un pH preferentemente superior a 13, y más preferentemente de pH=13.29) en una concentración equivalente preferentemente comprendida entre 3% y 20% de Na₂O sobre el 100% del material silico-aluminoso susceptible de ser activado alcalinamente (M). En cada caso, será preciso determinar la relación líquido/sólido óptima para conseguir el escurrimiento o consistencia adecuada.

30 Tras la activación química de la mezcla, puede procederse al curado de la misma. La temperatura a la que se lleva a cabo dicha etapa de curado depende de la naturaleza del material susceptible de ser activado alcalinamente, pudiendo variar entre temperatura ambiente (20°C-25°C) o una temperatura superior, preferentemente comprendida entre 65°C y 85°C. El primer caso se lleva a cabo preferiblemente cuando el material silico-aluminoso comprende silico-aluminatos ricos en calcio (como por ejemplo, escorias vítreas de horno alto) y el segundo, cuando comprende silico-aluminatos pobres en calcio (como por ejemplo, cenizas volantes). La preparación de los morteros de estos cementos puede llevarse a cabo, preferentemente, en igualdad de condiciones a las descritas en la norma de cementos europea EN 197-1.

35 En otra realización particular de la invención, de manera previa a la preparación de la mezcla del material silico-aluminoso susceptible de ser activado alcalinamente (M) y del residuo vítreo (V), el residuo vítreo (V) puede ser sometido a un proceso de molienda, preferentemente en molino de bolas. Dicha molienda puede llevarse a cabo de tal manera que por cada gramo de residuo vítreo (V) se añada entre 5 ml y 20 ml de al menos una disolución alcalina (D), preferentemente seleccionada entre una disolución de NaOH (preferentemente de pH superior a 13, y más preferentemente de pH=13.19) y una disolución de NaOH/Na₂CO₃ (preferentemente de pH superior a 13, y más preferentemente de pH=13.29) en una concentración equivalente preferentemente comprendida entre 3% y 20% de Na₂O sobre el 100% del material silico-aluminoso susceptible de ser activado alcalinamente (M). Los tiempos de molienda pueden variar preferentemente entre 2 y 6 h, hasta alcanzar un tamaño final medio de partícula preferentemente inferior a 90 µm. En este caso, por tanto, la activación de la mezcla consiste en una activación mecano-química (a diferencia de la activación química de la realización anterior).

45 En esta realización particular de activación mecano-química, una vez obtenida una suspensión residuo vítreo (V)-disolución alcalina (D), se procede a la adición del material susceptible de ser activado alcalinamente (M) (preferentemente, una mezcla de silico-aluminatos) para formar las mezclas con las proporciones correspondientes. Como en el caso de la activación química, la relación material silico-aluminoso/residuo vítreo en dichas mezclas se encuentra comprendida entre 80/20 y 20/80, y más preferentemente entre 70/30 y 30/70.

50 Posteriormente, el proceso de amasado, compactación y curado de las probetas puede llevarse a cabo en igualdad de condiciones a las descritas en la activación química, es decir, en igualdad de condiciones a las descritas para la norma de cementos europea EN 197-1.

55 En una realización particular adicional de la invención, el procedimiento puede comprender asimismo la adición de áridos silíceos o calcáreos (A), preferentemente en una relación A/M entre 1/1 y 4/1. De este modo, es objeto adicional de la invención el uso de los cementos descritos para la preparación de los correspondientes hormigones. La fabricación de estos hormigones puede llevarse a cabo siguiendo las recomendaciones de los reglamentos y prescripciones de cada país; en el caso de España, siguiendo la EHE-08.

En todos los procesos descritos anteriormente se habrá de tener especial cuidado con el manejo de los residuos vítreos, así como con el de las disoluciones fuertemente alcalinas.

Ejemplos

A continuación se recogen una serie de ejemplos a modo ilustrativo y con carácter no limitante de la presente invención:

5 **Ejemplo 1**

En este primer ejemplo se procedió a preparar un cemento alcalino según el procedimiento objeto de la invención, tal y como ha sido anteriormente descrito.

Para ello, se prepararon distintas mezclas residuo vítreo/escoria vítrea de horno alto (BFS) (desde 30/70 hasta 100/0), con la siguiente composición química (en porcentaje en peso):

10 **Tabla 1. Composición química de la escoria vítrea de horno alto (BFS (% en peso))**

SiO ₂	35.34	Na ₂ O	0.01
Al ₂ O ₃	13.65	SO ₃ ⁻	0.06
Fe ₂ O ₃	0.39	S ₂ ⁻	1.91
MgO	4.11	L.O.I.	2.72
CaO	41.00	I.R.	0.64

Tabla 2. Composición química residuo vítreo (% en peso)

SiO ₂	72.04	K ₂ O	2.32
Al ₂ O ₃	1.62	TiO ₂	0.04
Fe ₂ O ₃	0.27	P ₂ O ₅	0.02
MgO	3.39	Cr (ppm)	179
CaO	8.19	Ba (ppm)	67
Na ₂ O	12.11	Pb (ppm)	6

15 A continuación, a dichas mezclas se adicionó de manera directa una disolución alcalina NaOH/Na₂CO₃ de pH=13.29, en una concentración equivalente al 5% de Na₂O sobre el 100% de escoria en la mezcla. La relación líquido/sólido se mantuvo constante en 0.4. La preparación de las pastas se realizó manualmente y la pasta obtenida fue vertida en moldes de 1x1x6 cm. Las muestras fueron curadas en una cámara de humedad a 22 ± 2°C y una humedad relativa del 99%. El comportamiento mecánico de las mezclas a 7 y 90 días de curado se muestra en la Fig. 1. Como medio de referencia se utilizó una mezcla de escoria vítrea de horno alto (sin residuo cerámico) activada con la misma disolución activadora a igual
20 concentración, y con iguales condiciones de preparación y curado de las pastas.

En la Fig. 1, la mezcla 0/100 es la pasta sin residuo vítreo. Como se puede apreciar, se obtienen resistencias comparables cuando el contenido de escoria es del 60 o 80%.

Ejemplo 2

25 En este segundo ejemplo, anteriormente a preparar las mezclas residuo vítreo/escoria vítrea de horno alto, este residuo fue sometido a un proceso de molienda en un molino de bolas. Esta molienda se realizó de tal manera que por cada gramo de residuo había en el molido 100 g de bolas, con granulometría diferenciadas. Además, por cada gramo de residuo vítreo se añadió 10 ml de la disolución alcalina (NaOH/Na₂CO₃ pH=13.29, al 5% Na₂O por masa de escoria), con igual concentración a la descrita anteriormente. En todos los casos el tamaño de las partículas del residuo vítreo fue siempre inferior a la 45 µm. Los tiempos de molienda fueron: 10 min, 2h, 4h y 6h.

30 Con las suspensiones vidrio-disolución alcalina resultantes, a cada tiempo de molienda, añadió la escoria de horno alto para formar las mezclas con las proporciones correspondientes (30/70 hasta 100/0). La relación líquido/sólido se

mantuvo constante en 0.4. Posteriormente, el proceso de amasado, compactación y curado de las probetas se realizó en igualdad de condiciones a las descritas en la activación química.

En todos los casos se determinaron las resistencias mecánicas a flexión y compresión a los 7 y 90 días de curado.

5 Los resultados evidencian que las mezclas de 50/50 desarrollan mayores resistencias a compresión que las que carecen de residuos vítreos (mezclas 0/100).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la fabricación de cementos alcalinos caracterizado por que comprende mezclar una disolución alcalina de pH superior a 13, donde dicha disolución es seleccionada entre una disolución de NaOH y una disolución de NaOH y Na_2CO_3 , con al menos un material silico-aluminoso susceptible de ser activado alcalinamente y al menos un residuo vítreo seleccionado entre residuos vítreos urbanos y residuos vítreos industriales, o cualquiera de sus mezclas, donde el porcentaje en peso de residuo vítreo en el cemento alcalino se encuentra comprendido entre 20% y 80%.
2. Procedimiento, de acuerdo a la reivindicación 1, donde la disolución alcalina de pH superior a 13 es adicionada de manera directa sobre una mezcla homogénea del material silico-aluminoso y del residuo vítreo, dando lugar a una activación química de la mezcla.
- 10 3. Procedimiento, de acuerdo a la reivindicación 1 o 2, donde tras la activación química, se lleva a cabo una etapa de curado de la mezcla.
4. Procedimiento, de acuerdo a la reivindicación 3, donde dicho curado se lleva a cabo a temperatura ambiente comprendida entre 20°C y 25°C, o a una temperatura comprendida entre 65°C y 85°C.
- 15 5. Procedimiento, de acuerdo a la reivindicación 1, donde de manera previa a la mezcla del material silico-aluminoso susceptible de ser activado alcalinamente y del residuo vítreo, se lleva a cabo una etapa de molienda del residuo vítreo con la disolución alcalina de pH superior a 13, seguido de la posterior mezcla del residuo vítreo y la disolución alcalina de pH superior a 13 con el material silico-aluminoso susceptible de ser activado alcalinamente, dando lugar a una activación mecano-química de la mezcla.
- 20 6. Procedimiento, de acuerdo a la reivindicación 5, donde por cada gramo de residuo vítreo se añade entre 5 ml y 20 ml de la disolución alcalina de pH superior a 13.
7. Procedimiento, de acuerdo a la reivindicación 5 o 6, donde la molienda se lleva a cabo durante un tiempo comprendido entre 2 h y 6 h, hasta alcanzar un tamaño final medio de partícula del residuo vítreo inferior a 90 μm .
8. Procedimiento, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la disolución alcalina se emplea en una concentración equivalente entre 3% y 20% de Na_2O sobre el 100% del material silico-aluminoso susceptible de ser activado alcalinamente.
- 25 9. Procedimiento, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el residuo vítreo comprende, en porcentaje en peso, entre 65% y 75% de SiO_2 , entre 6% y 12% de CaO, entre 12% y 15% de Na_2O , entre 0.5% y 5% de Al_2O_3 y entre 0.1% y 3% de Fe_2O_3 .
- 30 10. Procedimiento, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el material silico-aluminoso es seleccionado de un grupo que consiste en escorias vítreas de horno alto, cenizas volantes y metacaolín, así como cualquiera de sus combinaciones.
11. Procedimiento, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende una etapa posterior de adición de áridos.
- 35 12. Procedimiento, de acuerdo a la reivindicación 11, donde dichos áridos son seleccionados entre áridos silíceos y áridos calcáreos y donde dichos áridos son añadidos en una relación árido/material silico-aluminoso susceptible de ser activado alcalinamente comprendida entre 1/1 y 4/1.
13. Cemento alcalino obtenible a partir de un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
14. Uso de un cemento alcalino de acuerdo a la reivindicación 13 para la fabricación de hormigón y/o prefabricados.

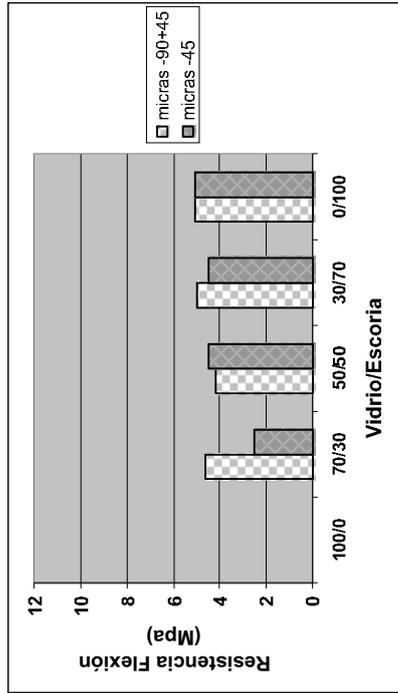


FIG. 1b

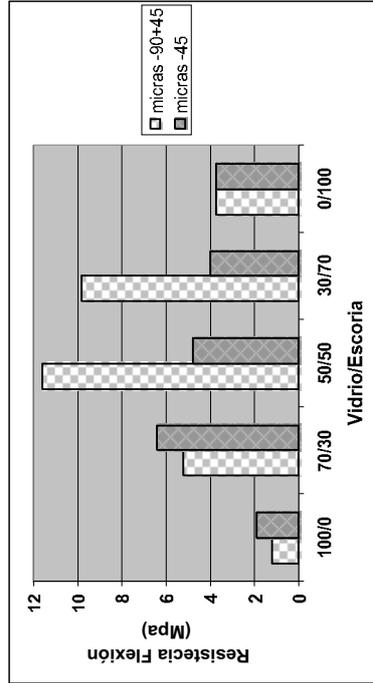


FIG. 1d

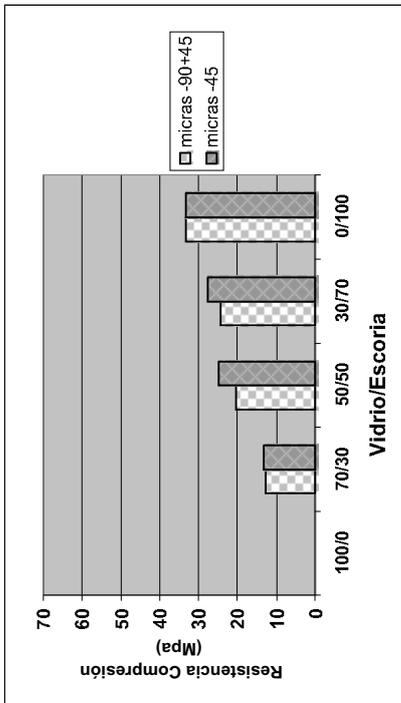


FIG. 1a

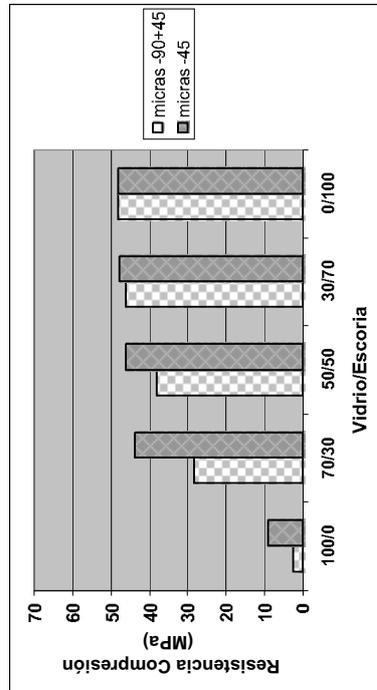


FIG. 1c

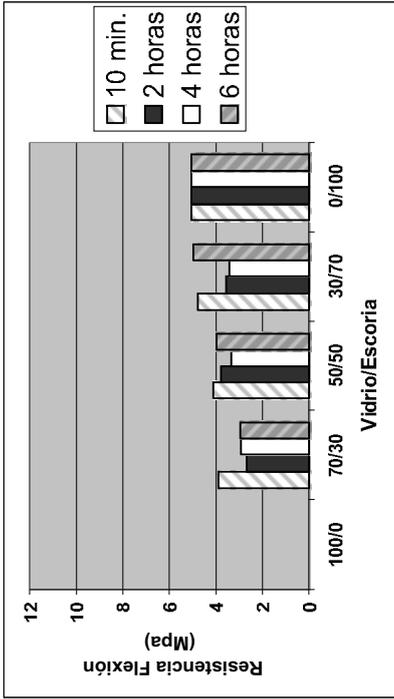


FIG. 2b

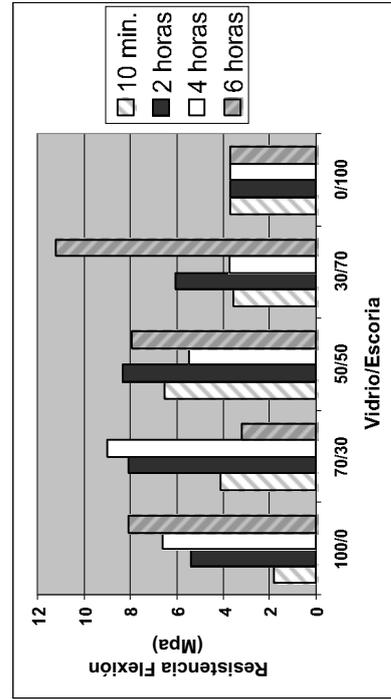


FIG. 2d

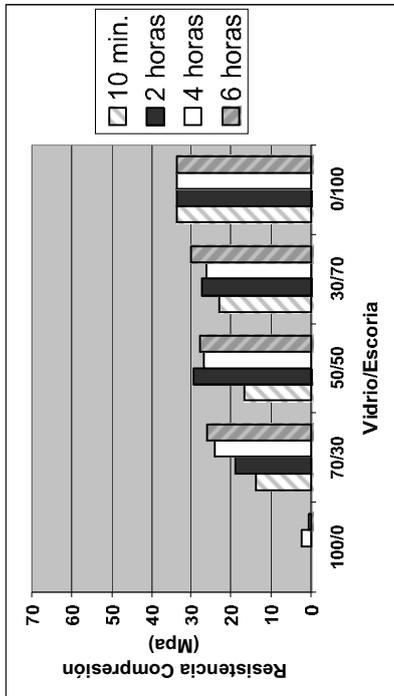


FIG. 2a

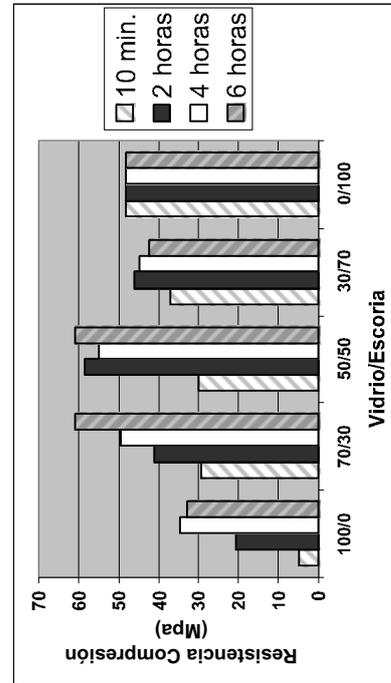


FIG. 2c



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201131023

②② Fecha de presentación de la solicitud: 17.06.2011

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	MEYER et al. Use of Recycled Glass and Fly Ash for Precast Concrete. Journal of Materials in Civil Engineering, 1999, páginas 89-90, página 90, líneas 26-54.	1-14
A	KR 20100037889 A (KOREA INST CONSTRUCTION TECH) 12.04.2010, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos EPODOC. Recuperado de EPOQUE.	1-14
A	AU 2 007200162 A 1 (COUNCIL O F S CIENTIFIC & I NDUSTRIAL RESEARCH) 04.10.2007, ejemplo 1.	1-14
A	TAHA et al. Utilizing Waste Recycled Glass as Sand/Cement Replacement in Concrete. Journal of Materials in Civil Engineering, 2009, páginas 709-721, página 711.	1-14
A	RU 2005697 C1 (MARTYNENKO) 15.01.1994, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE.	1-14
A	US 2002053304 A1 (PELOT et al.) 09.05.2002, ejemplos 2,3.	1-14
A	US 2001039902 A1 (HEDLEY et al.) 15.11.2001, párrafos [5],[28-34].	1-14

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
20.09.2012

Examinador
A. Rúa Agüete

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C04B7/153 (2006.01)

C04B14/22 (2006.01)

C04B18/04 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C04B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXTUS, XPESP, NPL, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 20.09.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-14	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-14	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	MEYER et al. Use of Recycled Glass and Fly Ash for Precast Concrete. Journal of Materials in Civil Engineering, 1999, páginas 89-90, página 90, líneas 26-54.	
D02	KR 20100037889 A (KOREA INST CONSTRUCTION TECH)	12.04.2010
D03	AU 2007200162 A 1 (COUNCIL OF SCIENTIFIC & INDUSTRIAL RESEARCH)	04.10.2007
D04	TAHA et al. Utilizing Waste Recycled Glass as Sand/Cement Replacement in Concrete. Journal of Materials in Civil Engineering, 2009, páginas 709-721, página 711.	

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es el procedimiento para la fabricación de cementos alcalinos mediante la mezcla de una disolución alcalina de hidróxido sódico o una mezcla de hidróxido sódico y carbonato sódico de pH superior a 13 con al menos un material sílico-aluminoso susceptible de ser activado alcalinamente, del tipo escorias vítreas de alto horno, cenizas volantes y metacaolín y al menos un residuo vítreo urbano o industrial. También es objeto de la invención el cemento obtenido a partir de dicho procedimiento y su uso en la obtención de hormigón y/o prefabricados.

Los documentos D1 y D2 divulgan el procedimiento para la fabricación de cementos alcalinos mediante la mezcla de una disolución alcalina de hidróxido sódico y silicato sódico con cenizas volantes y residuos vítreos. (Ver D1, pág. 90, líneas 26-39; ver D2, resumen EPODOC/EPO).

El documento D3 divulga el procedimiento para la obtención de cementos alcalinos mediante la mezcla de hidróxido sódico, cenizas volantes y escoria de altos hornos. (Ver ejemplo 1).

El documento de D4 divulga un cemento alcalino que comprende vidrio reciclado y escorias vítreas de alto horno o metacaolín y se utiliza en la fabricación de hormigón. (ver tabla 1, pág. 711).

Ninguno de los documentos D1 a D4 citados o cualquier combinación relevante de los mismos revela el procedimiento de obtención de un cemento alcalino que comprende residuos vítreos y un material sílico-aluminoso susceptible de ser activado alcalinamente en el que se utilice una disolución alcalina de hidróxido sódico o una mezcla de hidróxido sódico y carbonato sódico, confiriendo al cemento así obtenido con unas propiedades estructurales y mecánicas mejoradas.

Por lo tanto, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1 a 14 de la solicitud es nueva y tiene actividad inventiva. (Art. 6 y 8 LP).