

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 592 953**

21 Número de solicitud: 201530750

51 Int. Cl.:

C04B 18/04 (2006.01)

C04B 7/24 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

29.05.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

02.12.2016

71 Solicitantes:

CEMENTOS PORTLAND VALDERRIVAS, S.A.

(100.0%)

Dormitalería, 72

31001 Pamplona (Navarra) ES

72 Inventor/es:

RODRÍGUEZ GALÁN, Mónica;

NAVARRETE RUBIA, Benito;

VILCHES ARENAS, Luis Francisco;

LEIVA FERNÁNDEZ, Carlos;

PICÓN BOLAÑOS, Juan Manuel y

DÍAZ BAUTISTA, María Aranzazu

74 Agente/Representante:

ARIZTI ACHA, Monica

54 Título: **MATERIAL CEMENTANTE A PARTIR DE MEZCLAS DE RESIDUOS Y/O SUBPRODUCTOS INDUSTRIALES Y PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN**

57 Resumen:

La presente invención se encuadra en el campo de la tecnología química dentro del sector de la construcción y concierne materiales con propiedades cementantes o materiales de adición a cementos, obtenidos a partir de la fusión, y posterior enfriamiento, de determinadas mezclas de residuos y/o subproductos industriales. La mezcla de residuos y/o subproductos industriales de acuerdo con la presente invención se compone de 20% - 45% en peso de residuos de plantas de construcción y demolición (RCDs); 40% - 80% en peso de residuos de la industria acuicultora (CM) y 5% - 30% en peso de residuos de plantas de reciclado o valorización (RAL). La utilización de los materiales cementantes de acuerdo con la presente invención mejoran las propiedades mecánicas de los cementos a los cuales se incorporan. La presente invención también se refiere a un procedimiento para la fabricación de los citados materiales cementantes que favorece la recuperación energética del proceso de fabricación de cementos.

ES 2 592 953 A1

MATERIAL CEMENTANTE A PARTIR DE MEZCLAS DE RESIDUOS Y/O
SUBPRODUCTOS INDUSTRIALES Y PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN

DESCRIPCIÓN

5

SECTOR TECNICO DE LA INVENCION

10 La presente invención se encuadra en el campo de la tecnología química dentro del sector
de la construcción y concierne materiales con propiedades cementantes o materiales de
adición a cementos, obtenidos a partir de la fusión, y posterior enfriamiento, de
15 determinadas mezclas de residuos y/o subproductos industriales. Dichos materiales
cementantes pueden ser utilizados como adición a cementos, mejorando las propiedades
mecánicas de los mismos. La presente invención también se refiere a un procedimiento para
20 la fabricación de los citados materiales cementantes que favorece la recuperación
energética del proceso de fabricación de cementos.

25 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

Actualmente, en la fabricación de cementos está ampliamente extendido el empleo de
30 diferentes materiales puzolánicos como adiciones; tal es el caso del humo de sílice, las
puzolanas naturales y, principalmente, las cenizas volantes y las escorias de horno alto.
Estas adiciones empleadas en la industria cementera son, en la mayoría de los casos,
35 subproductos de otros procesos productivos, por lo que su uso en la industria cementera
supone un doble beneficio: constituye una adecuada opción de valorización de estos
subproductos y propicia una reducción de las emisiones de CO₂ en la fabricación del clínker.
40 Esto es, se favorece la reducción del consumo de combustibles fósiles y reducción de gases
de efecto invernadero ya que estos residuos, de no emplearse en los hornos de clínker,
45 tendrían como destino el vertedero con la consiguiente penalización medioambiental.

Dada la naturaleza de estos materiales, como subproductos de otros procesos primarios, en
50 la mayoría de los casos sus características en cuanto a composición química y otras
propiedades vienen determinadas a partir del proceso productivo de origen. Este es el caso,
por ejemplo, de las escorias de horno alto, en las que su composición química viene
55 determinada por la composición de las materias primas originales.

Dependiendo de sus características físicas y químicas, algunas de estas adiciones se
60 cotizan como materiales muy deseados para la fabricación de ciertos tipos de cementos por
conferirles unas propiedades especiales, como, por ejemplo, es el caso de los cementos que

utilizan escorias de horno alto como adición, a los que la escoria los convierte en cementos de altas prestaciones incluso en ambientes químicamente agresivos.

5 Adicionalmente, debe tenerse en cuenta que cada una de las adiciones utilizadas en la
fabricación de cementos debe cumplir unos requisitos mínimos en cuanto a composición y
10 propiedades físicas que se encuentran reguladas mediante una completa normativa de uso
generalizado en el sector.

Así pues a la dificultad propia de conseguir un material cementante que presente
15 propiedades físicas mejoradas en el cemento o mortero al cual se incorpora, existe la
dificultad adicional impuesta por la extensa normativa en el sector que obliga al cumplimiento
de una serie de prescripciones técnicas para que dicho material cementante pueda ser
20 utilizado en la industria.

Existen patentes y estudios relacionados con el empleo de diferentes materiales como
25 adición a cementos, principalmente, tal y como se ha mencionado anteriormente, cenizas
volantes y escorias de horno alto, pero también existen alternativas para el uso de alguno de
estos materiales mezclados con la materia prima de forma directa en el horno para la
30 fabricación de clínker. En este sentido, se han obtenido cementos de tipo alcalino
estudiando distintas adiciones y soluciones activadoras, así como se han mejorado
cementos beléticos empleando cenizas volantes, y existen métodos para la fabricación de
35 partículas con propiedades hidráulicas o cementantes a partir de mezclas de calizas y
margas que se alimentan a un fluido gaseoso a alta temperatura para la fabricación de
40 microesferas o mezclas similares mediante la fusión directa en un horno.

Por tanto, la idea de valorizar residuos como constituyentes de cementos está documentada
45 en la bibliografía, existiendo patentes que describen la utilización de residuos en la
fabricación de cementos y de materiales considerados como adiciones como las que se
presentan en las siguientes referencias:

50 US 4756761 describe la incorporación de residuos de combustibles fósiles o escorias
siderúrgicas a cemento.

55 EP 2385018 A1, describe la utilización de escorias salinas procedentes de la producción de
aluminio secundario.

60 US 4071373, describe el uso de escorias salinas en materiales cementantes.

WO 2012172138, GB 2362643 y WO 2008139001 describen el uso de residuos vítreos urbanos y/o industriales en la fabricación de materiales cementantes.

5 Sin embargo, y a pesar de los avances tecnológicos que se han producido en este campo técnico durante los últimos años, sigue subsistiendo la necesidad de proveer al mercado con materiales cementantes, que además de cumplir las prescripciones técnicas de la normativa
10 vigente, sean más eficientes tanto en lo que respecta a las propiedades físicas que éstos aportan a los cementos fraguados, como a las ventajas medioambientales y energéticas que acompañan la obtención y utilización de estos materiales en la industria del cemento.

15 La presente invención trata de resolver dicho problema mediante la provisión de un material cementante o material de adición a cementos alternativo, compuesto a partir de una determinada mezcla de residuos y/o subproductos industriales, que presenta unas propiedades mecánicas superiores a cementos que contienen materiales cementantes habituales.

25 La presente invención también proporciona un procedimiento para la obtención de los materiales cementantes de la invención y cementos o morteros que los incorporan que favorece la recuperación energética del proceso de fabricación.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

35 Figura 1.- Diagrama de bloques del proceso de obtención de material cementante a partir de los residuos y/o subproductos industriales de acuerdo con la invención, dónde la referencia 1 significa, “Mezcla de Residuos y/o subproductos”, la referencia 2 significa “Horno de
40 fusión”, la referencia 3, significa “Material fundido deseado”, la referencia 4, significa “Enfriamiento rápido”, la referencia 5, significa “Agua”, la referencia 6 significa “Aire”, la referencia 7 significa “Aceite térmico”, la referencia 8 significa “En masa”, la referencia 9 significa “Otros”, la referencia 10 significa “Proceso de molienda y/o tamizado” y la referencia 11 significa “Adición al cemento en distintas proporciones”.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

55 La presente invención consiste en el desarrollo de productos aptos para su utilización como materiales cementantes o materiales de adición a los cementos, obtenidos a partir de la fusión y posterior enfriamiento de determinadas mezclas de residuos y/o subproductos
60 industriales. La presente invención también describe un procedimiento para la fabricación de

los materiales cementantes o materiales de adición a los cementos así como la incorporación de estos a cementos o morteros.

5 Los materiales cementantes o materiales de adición a los cementos de acuerdo con la presente invención presentan propiedades hidráulicas, esto es, endurecen en presencia de agua y adquieren así propiedades mecánicas mejoradas.

10 Es por tanto un objeto de la presente invención un material cementante o material de adición a los cementos compuesto por una mezcla de residuos y/o subproductos industriales de plantas de construcción y demolición (RCDs); residuos de la industria acuicultora (CM) y
15 residuos de plantas de reciclado o valorización (RAL).

20 También es objeto de la presente invención un material cementante o material de adición a los cementos caracterizado por consistir en una mezcla que se componga de 20 – 45% en peso de residuos y/o subproductos industriales de plantas de construcción y demolición
25 (RCDs); de 40 – 80% en peso de residuos de la industria acuicultora (CM) y de 5 – 30% en peso de residuos de plantas de reciclado o valorización (RAL).

30 También es objeto de la presente invención un material cementante o material de adición a los cementos según definido anteriormente, caracterizado porque los residuos de plantas de construcción y demolición (RCDs) se caracterizan por comprender $50 \pm 20\%$ en peso de
35 SiO_2 .

Otro objeto de la presente invención es también un material cementante o material de
40 adición a los cementos según definido anteriormente que además se caracteriza porque los residuos de la industria acuicultora (CM) consisten en conchas de moluscos, tales como, mejillones, ostras y almejas que comprenden $45\% \pm 20\%$ en peso de CaO .

45 Otro objeto de la presente invención es un material cementante o material de adición a los cementos según definido anteriormente que se caracteriza porque los residuos de plantas de reciclado o valorización (RAL) comprenden un contenido en aluminio (expresado en
50 porcentaje en peso de Al_2O_3) de $40\% \pm 30\%$ en peso.

55 Otro objeto de la presente invención es un material cementante o material de adición a cementos según definido anteriormente caracterizado porque la mezcla de residuos y/o subproductos industriales de plantas de construcción y demolición (RCD); residuos de la
60 industria acuicultora (CM) y residuos de plantas de reciclado o valorización (RAL)

comprende de 27 – 40% en peso de SiO₂, de 30 – 50% en peso de CaO y de 5 – 15% en peso de Al₂O₃.

5 Un objeto adicional de la presente invención es también un procedimiento para la obtención del material cementante o material de adición a cementos caracterizado por comprender las siguientes etapas:

- 10
- Selección y ajuste de las proporciones de la mezcla de residuos y/o subproductos de RCD, CM y RAL.

15

 - Fusión de la mezcla de residuos y/o subproductos obtenida en la etapa anterior en un horno a una temperatura de 1300 – 1600°C, entre 5 y 20 minutos.

20

 - Enfriamiento a una velocidad superior a 60C°/min de la colada obtenida en la etapa anterior.

25

 - Molienda del material resultante de la etapa anterior hasta alcanzar un tamaño de partícula inferior a 63 µm.

30 Y finalmente son también objetos de la presente invención los cementos o morteros que incorporan en su masa el material cementante o material de adición a cementos descrito anteriormente.

35 Por último, también son objetos de la presente invención cementos o morteros que incorporan en su masa el material cementante o material de adición a cementos descrito anteriormente en al menos un 25 % en peso de la masa total.

40

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

45 La presente invención parte del hecho innovador, contrastado por los inventores, de que a través de la mezcla de ciertos residuos y/o subproductos industriales se consigue fabricar un material cementante o material de adición a cementos que, una vez incorporado al cemento
50 o mortero, confiere al mismo unas propiedades mecánicas mejoradas, como es una mayor resistencia a compresión a edades largas así como un mejor comportamiento al ataque por sulfatos.
55

Adicionalmente se ha podido constatar que dicho material cementante cumple con las prescripciones técnicas establecidas en la normativa aplicable y resulta por tanto un
60

sustituto de características mejoradas frente a materiales cementantes o materiales de adición a cementos utilizados actualmente en el mercado.

5 Residuos y/o subproductos industriales, de acuerdo con la presente invención, comprenden: residuos de plantas de construcción y demolición (RCDs); residuos de la industria
10 acuicultora (CM) y residuos de plantas de reciclado o valorización (RAL).

15 Residuos de plantas de construcción y demolición (RCDs) se refiere a cualquier sustancia u objeto que de acuerdo con la definición de residuo se generan en una obra de construcción o demolición. Según el R.D. 105/2008 [4], los RCDs deben separarse, bien en obra o bien
20 por el gestor de RCDs, en las siguientes fracciones: hormigón, ladrillos, tejas, cerámicos, metal, madera, vidrio, plástico y papel y cartón.

25 Los residuos de plantas de construcción y demolición (RCDs) que van a formar parte de la mezcla de residuos seleccionada a los fines de la presente invención son los residuos resultado del primer cribado realizado en la planta de tratamiento, donde los residuos de
30 madera, plásticos y metales son eliminados de los RCDs que llegan a la planta. Los RCDs proceden principalmente de derribos de edificios y naves o de rechazos de materiales de obras de nueva construcción o de pequeñas reformas en viviendas. Por tanto, el residuo RCD, de acuerdo con la presente invención, mantiene su composición originaria salvo en lo
35 que respecta a los desechos mencionados, que son eliminados en el primer cribado. Así, el residuo RCD, de acuerdo con la presente invención, mantiene en su composición la totalidad del contenido inorgánico de sus constituyentes originarios, y comprende,
40 hormigón, ladrillos, tejas, cerámicos, vidrio, papel y cartón. Dicho residuo RCD se presenta en forma de polvo molido, tras haber sido sometido a un proceso de trituración por técnicas habitualmente conocidas de molienda. Los tamaños de partícula del residuo RCD en polvo
45 alcanzan valores inferiores a 200 μm , preferiblemente inferiores a 125 μm . Adicionalmente, dichos residuos RCDs se caracterizan por comprender $50 \pm 20\%$ en peso de SiO_2 .

50 Por otra parte, los residuos de la industria acuicultora (CM), de acuerdo con la presente invención, comprenden conchas de moluscos, tales como, mejillones, ostras y almejas. Para la ulterior utilización de estos residuos a los fines de la presente invención, las conchas de
55 moluscos son previamente despojadas de cualquier tejido blando y carne mediante un tratamiento térmico de esterilización en un horno industrial a una temperatura en el entorno a los 150 °C, durante un tiempo aproximado de 2 a 10 minutos y después son sometidas a
60 un proceso de trituración mediante las técnicas habitualmente conocidas de molienda hasta

llegar a conseguir un polvo molido de tamaños de partículas inferiores a 200 μm , preferiblemente inferiores 125 μm . Además, estos residuos CM se caracterizan por comprender $45 \pm 20\%$ en peso de CaO.

5

Los residuos de plantas de reciclado o valorización, (RAL), de acuerdo con la presente invención comprenden materiales procedentes del reciclado de residuos de la industria química con un contenido mínimo en aluminio (expresado en porcentaje en peso de Al_2O_3) del $40\% \pm 30\%$ en peso.

15 Residuos de la industria química, de acuerdo con la presente invención, se refiere a residuos generados en la industria del aluminio, tales como residuos minerales con alto contenido en alúmina, como escorias; y residuos generados en la industria petroquímica, 20 como catalizadores agotados de procesos de craqueo catalítico, y sometidos a un proceso de trituración por técnicas habitualmente conocidas de molienda hasta llegar a conseguir un polvo molido de tamaños de partículas inferiores a 200 μm , preferiblemente inferiores a 125 25 μm .

Los residuos y/o subproductos industriales mencionados anteriormente se formularán en las 30 proporciones adecuadas para la obtención de un material fundido que, tras su enfriamiento, presente una composición elemental aceptable según la normativa vigente para su 35 utilización como material cementante o material de adición a los cementos y que a la vez proporcione las ventajas mecánicas y de durabilidad ya mencionadas al cemento donde se incorpora, tales como, una mayor resistencia a compresión a edades largas así como un 40 mejor comportamiento al ataque por sulfatos.

La presente invención ha conseguido llegar a definir una formulación adecuada de los 45 distintos residuos y/o subproductos industriales que forman parte del material cementante o material de adición al cemento. En concreto, dicha formulación estaría definida por una mezcla de los residuos RCD, CM y RAL en las siguientes proporciones:

50

- Residuos RCD, del 20% – 45% en peso sobre el total de la mezcla, preferiblemente, 30% – 45%, más preferiblemente, 37%.

55

- Residuos CM, del 40% – 80% en peso sobre el total de la mezcla, preferiblemente 40% - 60%, más preferiblemente, 53% y

60

- Residuos RAL, del 5 – 30% en peso sobre el total de la mezcla, preferiblemente 7% - 20%, más preferiblemente, 10%.

Además, dicha mezcla de residuos y/o subproductos industriales estaría caracterizada por comprender la siguiente composición química en las cantidades detalladas a continuación en la Tabla 1:

Tabla 1. Rangos de composición química de la mezcla de residuos y/o subproductos industriales (% en peso sobre el total)

SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
27 - 40	30 - 50	5 - 15	1 – 5	0,2 -2,5	1 – 2,5	0,1 - 3	0,1 - 3

Las características, tanto químicas como físicas del material generado con la mezcla de los residuos y/o subproductos, deberán responder a las exigencias recogidas en la norma que resulte de aplicación en cada caso, en función del tipo de cemento a producir, en concreto, las normas EN 197-1 y EN 15167-1, según las cuales:

- La suma de las masas de CaO, MgO y SiO₂ debe alcanzar al menos dos tercios de la masa total, siendo el resto Al₂O₃ y otros compuestos.
- La relación (CaO+MgO) / SiO₂ debe ser superior a 1.
- La parte vítrea debe suponer al menos dos tercios en masa de escoria cristalina y
- Los valores de finura o superficie específica no deben ser inferiores a 275 m²/kg.

Una vez ajustadas las proporciones de la mezcla de residuos en función de su composición química, se alimentarán a un horno industrial de fusión, como pueden ser hornos de arco eléctrico, hornos de inducción y hornos de reverbero, dónde alcanzarán la fusión completa de todos los constituyentes. La fusión de la mezcla puede realizarse a una temperatura de entre 1300°C a 1600°C, preferiblemente, a 1500°C, durante un periodo de tiempo en el rango que comprende de 5 a 20 minutos, preferiblemente 15 minutos.

Tras la fusión se realizará un enfriamiento rápido de la colada. Para ello se podrán utilizar distintos sistemas de enfriamiento y medios de transferencia de calor conocidos por el experto técnico en la industria, con diferente potencial de recuperación de energía como por ejemplo: sistemas de enfriamiento con agua (“*quenching*” con o sin vórtices, etc.), aire

(granulación, etc.); sistemas de enfriamiento en masa (contacto directo del material fundido con superficies metálicas: por ejemplo, bolas de acero, cobre y otros metales, tambores metálicos, etc.); sistemas de enfriamiento que utilicen un medio de transferencia de calor que permita el enfriamiento rápido del material fundido (por ejemplo: dispositivos con aceites térmicos, dispositivos que generen vórtices de los fluidos, etc.), o cualquier combinación de los sistemas anteriores.

Cuando el enfriamiento se lleva a cabo mediante contacto directo con agua, el ratio masa de agua/masa fundido es preferiblemente superior a 10. De igual forma, cuando el método de enfriamiento utilizado es mediante contacto con materiales sólidos, tal como, bolas de acero, el ratio masa de bolas de acero/ masa de fundido es preferiblemente superior a 5.

Con el enfriamiento rápido se pretende que en el material no se creen uniones cristalinas, que puedan restar reactividad al material cementante en la fase de hidratación. Se busca, por tanto, que la parte vítrea sea mayoritaria, por ser la que le confiere la reactividad al material una vez mezclada con el cemento e hidratada, dotando al material resultante de las propiedades cementantes adecuadas.

Dependiendo del sistema empleado para el enfriamiento, el material podrá presentar propiedades variables, derivadas de su contenido en fase vítrea. Dado que la fase vítrea está relacionada con la rapidez del enfriamiento del material fundido, las opciones de enfriamiento empleadas para conseguir una alta recuperación energética y con ello una mayor rentabilidad económica, tendrán que ser compatibles con la formación de una proporción de fase vítrea que garantice las propiedades cementantes del producto final. Esta fase vítrea será superior al 66 %, preferiblemente superior a 90%. Para alcanzar estos grados de proporción vítrea la velocidad de enfriamiento del material debe ser superior a 60 °C/min.

Tras el proceso de fundido y el de enfriamiento, el material se someterá a un proceso de molienda en maquinaria convencional y conocida para el experto en el sector, para obtener las especificaciones de finura o superficie específica requeridas, esto es, tamaño de partícula inferior a 63 μm , preferiblemente inferior a 32 μm .

El material cementante o material de adición al cemento así obtenido estará listo para ser incorporado al cemento en distintas proporciones, entre 25% a 60%, preferiblemente 25% en peso (con respecto al peso total material cementante + cemento), dando lugar así a

productos de distintas calidades que se podrán acomodar a las necesidades del mercado bajo las exigencias de la normativa de aplicación.

5 Tal y como se ha comentado con anterioridad, el material cementante, una vez adicionado al cemento o mortero, y tras su fraguado, confiere al mismo unas propiedades mecánicas mejoradas, como es una mayor resistencia a compresión a edades largas, esto es
10 mejorando la resistencia del cemento o mortero a largo plazo, lo que en definitiva aumenta considerablemente la calidad del producto y sus prestaciones.

15 La solución propuesta en la presente invención también proporciona al cemento una mayor resistencia al ataque por sulfatos y reactividad árido-álcali, lo cual redundará en una mejor calidad del producto así como de sus prestaciones técnicas.

20 Adicionalmente, la solución propuesta en la presente invención proporciona la capacidad de modular las distintas proporciones de los tres tipos de residuos, RCD, CM y RAL en el material cementante, de cara a fijar distintas proporciones de Si, Al y Ca y con ello obtener
25 cementos con distintas prestaciones técnicas.

30 Y por último la solución técnica descrita en la presente invención proporciona una solución medioambientalmente aceptable para la revalorización de residuos industriales y eficiencia energética de los procesos para la obtención de los citados materiales de construcción.

35 Se aporta a continuación el siguiente ejemplo al objeto de ilustrar la presente invención. En ningún caso se pretende que sea limitativo de la presente invención.

40

EJEMPLO

45 Se describe a continuación un ejemplo de realización de la invención con los tres residuos y/o subproductos industriales:

50 (a) Residuos de construcción y demolición (RCDs) procedentes del primer cribado de una planta de RCD en el que se lleva a cabo el cribado grueso. El residuo RCD se presenta en forma de polvo con tamaños de partículas inferiores a 125 μm y comprende hormigón, ladrillos, tejas, cerámicos, vidrio, papel y cartón.

55 (b) Conchas de mejillón (CM) sometidas a un tratamiento térmico para su esterilización en un horno industrial, durante un tiempo de entre 2 y 10 minutos a 150 $^{\circ}\text{C}$ y
60 posterior molienda hasta alcanzar tamaños de partículas inferiores a 125 μm .

(c) Residuos (RAL) obtenidos de un proceso fisico-químico de reciclado de escorias procedentes de la industria del aluminio, con un contenido en Al_2O_3 del 30% y molidos hasta tamaños de partículas inferiores a $125 \mu\text{m}$

5

La composición química (tanto por ciento en peso con un intervalo de confianza del 95%) de los residuos/subproductos utilizados de acuerdo con la presente invención, comprenden los elementos en las cantidades detalladas en la siguiente Tabla 2:

10

15

Tabla 2. Composición química (% p/p) de los residuos/subproductos (PC: pérdidas por Calcinación).

20

Compuesto	RCD	CM	RAL
SiO_2	$58,10 \pm 3,63$	$5,18 \pm 0,26$	$10,77 \pm 0,44$
Al_2O_3	$7,78 \pm 0,74$	$0,43 \pm 0,19$	$59,70 \pm 0,49$
Fe_2O_3	$3,43 \pm 0,39$	$0,31 \pm 0,06$	$2,14 \pm 0,80$
MnO	$0,06 \pm 0,02$	$0,01 \pm 0,02$	$0,23 \pm 0,04$
MgO	$1,42 \pm 0,32$	$0,20 \pm 0,00$	$4,78 \pm 0,47$
CaO	$12,46 \pm 1,67$	$49,21 \pm 3,44$	$2,31 \pm 0,25$
Na_2O	$1,02 \pm 0,06$	$0,67 \pm 0,06$	$2,81 \pm 0,21$
K_2O	$1,51 \pm 0,15$	$0,14 \pm 0,00$	$1,13 \pm 0,20$
TiO_2	$0,46 \pm 0,06$	-	$0,85 \pm 0,44$
P_2O_5	$0,10 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,02$	$0,04 \pm 0,00$
SO_3	$1,33 \pm 1,43$	$0,10 \pm 0,24$	$0,07 \pm 0,19$
PC	$10,85 \pm 0,71$	$44,16 \pm 8,10$	$12,77 \pm 1,51$

30

35

40

45

50

Los residuos y/o subproductos industriales se han mezclado para formar los constituyentes del material cementante en las proporciones siguientes:

55

- Residuos RCD= 37% p/p,
- Residuos CM= 53% p/p,
- Residuos RAL= 10% p/p.

60

Tras la fusión de la mezcla de residuos sujeta a las proporciones anteriores a 1500°C durante 15 minutos y el posterior volcado del material fundido para su enfriamiento rápido mediante dos sistemas: contacto directo con agua (ratio masa agua/masa fundido superior a 10) y contacto directo con bolas de acero (ratio masa bolas acero/masa fundido superior a 5), se procedió a realizar las correspondientes pruebas.

El material cementante obtenido presenta la composición química que se recoge en la Tabla 3.

Tabla 3. Composición (%p/p) del material cementante obtenido a partir de la mezcla de residuos y subproductos

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	P.C.
38,05	11,42	1,77	0,07	1,44	42,63	1,36	0,79	0,32	0,10	0,68	0,21

Esta composición química cumple con lo estipulado en las normas EN 197-1 y EN 15167-1, según las cuales, las escorias granuladas de horno alto, si se usan como aditivos al cemento, deben cumplir:

- Que la suma de las masas de CaO, MgO y SiO₂ debe ser al menos dos tercios de la masa total, siendo el resto Al₂O₃ y otros compuestos.

- Que la relación (CaO+MgO) / SiO₂ debe ser superior a 1.

- Que la parte vítrea suponga al menos dos tercios en masa de escoria cristalina, y

- Que los valores de finura o superficie específica no sean inferiores a 275 m²/kg.

i) Propiedades mecánicas

Los materiales cementantes obtenidos a partir de los dos sistemas de enfriamiento citados contienen en todos los casos una fase vítrea superior al 90% y, una vez molido y tamizado por debajo de un tamaño inferior a 32 micras, poseen una superficie específica mayor de 290 m²/kg.

Posteriormente, el material obtenido a partir del proceso descrito, (REA), se ha mezclado con cemento en las siguientes proporciones: 25% (en peso) REA + 75% (en peso) Cemento. Con este material se prepararon diferentes probetas de mortero con la siguiente

composición: una parte de la mezcla anterior (25% REA + 75% Cemento) y tres partes de arena con una relación en masa agua/cemento de 0,5. El cemento utilizado para las mezclas es un cemento Portland Tipo I 42,5.

Para la evaluación de las propiedades mecánicas se ha seguido el procedimiento recogido en la norma EN 196-1.

Para evaluar la capacidad hidráulica de los materiales producidos, se han comparado los resultados de resistencia de las probetas 25% REA + 75% Cemento con probetas constituidas por morteros de composición 100% cemento y morteros con un 25% (en peso) de escorias de horno alto (ESC) con una superficie específica superior a 275 m²/kg y 75% (en peso) de Cemento (25% ESC + 75% Cemento)

Los resultados de las resistencias a compresión (RC) a 7, 28 y 90 días de los morteros elaborados con estas pastas, siguiendo la norma EN 196-1, se recogen en la Tabla 4, mostrándose también el valor de resistencia a compresión de las probetas de referencia.

Tabla 4. RC de morteros elaborados con sustituciones de cemento por material cementante y referencias con cemento y escorias de horno alto

Referencias				
		RC (7 días) (MPa)	RC (28 días) (MPa)	RC (90 días) (MPa)
	100% Cemento	43,13 ± 1,74	48,13 ± 1,23	50,13 ± 1,23
	25% ESC + 75% Cemento	41,88 ± 1,52	48,46 ± 1,15	51,26 ± 1,08
Mezclas				
		RC (7 días) (MPa)	RC (28 días) (MPa)	RC (90 días) (MPa)
	25% REA + 75% Cemento	20,9 ± 1,72	49,48 ± 1,23	54,86 ± 1,58

De acuerdo con los valores que aparecen en la tabla anterior puede deducirse que el mortero que incorpora el material cementante obtenido a partir de la mezcla de residuos de la presente invención presenta una mejora sustancial de las resistencias a compresión a 28 y 90 días que los materiales de referencia, esto es, mayor resistencia a compresión a edades largas.

ii) Otras propiedades exigidas a las adiciones al cemento según la norma EN 197-4

Para analizar las posibles mejoras que presentan los materiales cementantes objeto de esta patente con respecto a los producidos a partir de escorias de horno alto, se sometió la mezcla 25% REA + 75% Cemento, a los diferentes ensayos que recogidos en la norma EN 197-4 y se han comparado con las propiedades que presenta un material de análoga proporción con escorias de horno alto (ESC): 25% ESC + 75% Cemento. Los resultados se muestran en las Tablas 5, 6 y 7:

Tabla 5. Exigencias físicas

	Tiempo de fraguado (h)	Estabilidad a volumen	Calor de hidratación (J/g)
25% REA + 75% Cemento	Inicial: 2,5	No hay expansión	315 ± 5
	Final: 7		
25% ESC + 75% Cemento	Inicial:3,2	No hay expansión	295 ± 5
	Final:6,2		

Tabla 6. Exigencias químicas

	Pérdidas por calcinación (%)	Residuo insoluble (%)	Sulfatos (%)	Cloruros (%)
25% REA + 75% Cemento	1,99	0,29	2,1	<0,1
25% ESC + 75% Cemento	1,72	0,28	2,3	<0,1

Tabla 7. Exigencias de durabilidad

	Absorción agua ($W_{it}(\%)$)	Ataque por sulfatos ($R_{comp. 90días}/R_{comp. Base}$)	Reacción Árido-Álcalis	Ataque agua de mar (Cl)
25% REA + 75% Cemento	3,21 ± 0,00	0,94	No reactivo	Mayor resistencia a compresión a edades largas
25% ESC + 75% Cemento	3,11 ± 0,78	0,64	No reactivo	Menor resistencia a compresión a edades largas

De acuerdo con los valores y datos que se presentan en las tablas anteriores puede deducirse que los morteros obtenidos a partir de la mezcla de residuos presentan las siguientes características con respecto a los morteros elaborados con escorias de horno alto:

5

- No existe expansión de los morteros elaborados con las mezclas de residuos

10

- Los tiempos de fraguado son similares para ambos y cumplen los valores que se establecen en la norma

15

- Ambos poseen calores de hidratación y de absorción de agua similares

20

- El material elaborado con la mezcla de residuos tiene un mejor comportamiento al ataque por sulfatos y presenta mayor resistencia a compresión al ser atacados por cloruros (agua de mar)

25

- Ninguno de los morteros resultan ser reactivos frente a los áridos

30

De acuerdo con los valores de las tablas anteriores, y conforme con la norma EN 197-4, el material cementante obtenido a partir de la mezcla de los tres residuos tiene capacidad hidráulica y cumple las exigencias que se establecen en la citada norma, pudiéndose clasificar para las proporciones de la mezcla de residuos ensayadas, como cemento potencial: EN 197-1 CEM II/B-S 42,5 N.

35

40

Por tanto, los resultados anteriores demuestran que la invención presentada en este documento cumple con las propiedades de materiales cementantes aptos para su utilización como adiciones a cementos a partir de la fusión y posterior enfriamiento de las mezclas de residuos y/o subproductos industriales en los rangos especificados, siguiendo los procedimientos descritos para la fabricación de los mismos.

45

50

55

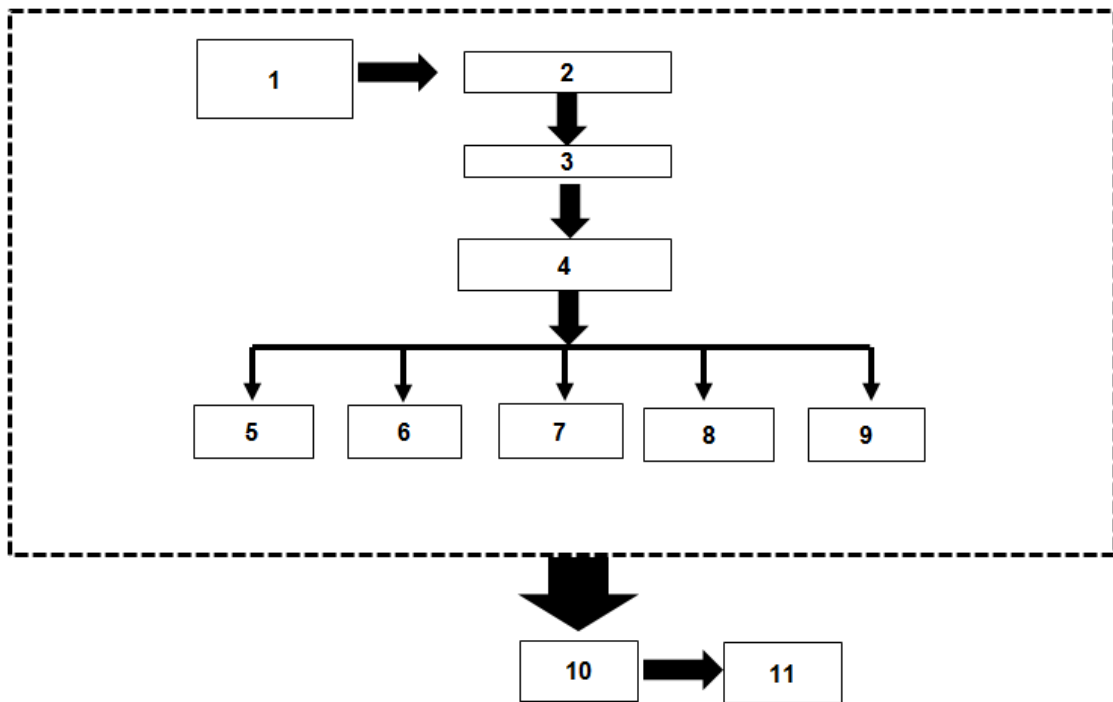
60

REIVINDICACIONES

- 5 1. Material de adición a los cementos compuesto por una mezcla de residuos y/o subproductos industriales de plantas de construcción y demolición (RCDs); residuos de la industria acuicultora (CM) y residuos de plantas de reciclado o valorización (RAL).
- 10 2. Material de adición a los cementos de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado por consistir en una mezcla que se componga de 20 – 45% en peso de residuos y/o subproductos industriales de plantas de construcción y demolición (RCD); de 40 – 80%
15 en peso de residuos de la industria acuicultora (CM) y de 5 – 30% en peso de residuos de plantas de reciclado o valorización (RAL).
- 20 3. Material de adición a los cementos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 – 2, caracterizado porque los residuos de plantas de construcción y demolición (RCDs) se caracterizan por comprender $50 \pm 20\%$ en peso de SiO_2 .
- 25 4. Material de adición a los cementos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 – 2, caracterizado porque los residuos de la industria acuicultora (CM) se caracterizan por consistir en conchas de moluscos, tales como, mejillones, ostras y almejas que
30 comprenden $45\% \pm 20\%$ en peso de CaO .
- 35 5. Material de adición a los cementos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 – 2, caracterizado porque los residuos de plantas de reciclado o valorización (RAL) se caracterizan por comprender un contenido mínimo en aluminio (expresado en porcentaje
40 en peso de Al_2O_3) del $40\% \pm 30\%$.
- 45 6. Material de adición a cementos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque la mezcla de residuos y/o subproductos industriales de plantas de construcción y demolición (RCD); residuos de la industria acuicultora (CM) y residuos de plantas de reciclado o valorización (RAL) comprende de 27 – 40% en peso
50 de SiO_2 , de 30 – 50% en peso de CaO y de 5 – 15% en peso de Al_2O_3 .
- 55 7. Procedimiento para la obtención del material de adición a cementos de acuerdo con cualquier de las reivindicaciones 1 – 6, caracterizado por comprender las siguientes etapas:
60
 - Selección y ajuste de las proporciones de la mezcla de residuos y/o subproductos de RCD, CM y RAL.

- Fusión de la mezcla de residuos y/o subproductos obtenida en la etapa anterior en un horno a una temperatura de 1300 – 1600°C, entre 5 y 20 minutos.
- 5
- Enfriamiento a una velocidad superior a 60C°/min de la colada obtenida en la etapa anterior.
- 10
- Molienda del material resultante de la etapa anterior hasta alcanzar un tamaño de partícula inferior a 63 µm.
- 15
8. Cemento o mortero que incorpora en su masa el material de adición a cementos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 – 6.
- 20
9. Cemento o mortero de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque el material de adición a cementos está presente en al menos un 25 % en peso de la masa total.
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60

FIG. 1





- ②① N.º solicitud: 201530750
 ②② Fecha de presentación de la solicitud: 29.05.2015
 ③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C04B18/04** (2006.01)
C04B7/24 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	JP 2002047074 A (JAPAN SCIENCE & TECH CORP) 12.02.2002, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE	1-9
A	JP 2001080942 A (DAIKI ALUMINIUM IND) 27.03.2001, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE	1-9
A	CN 104446175 A (UNIV NANCHANG) 25.03.2015, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos EPODOC. Recuperado de EPOQUE	1-9
A	KURO et al. Engineering properties of controlled low-strength materials containing waste oyster shells. Construction and Building Materials , 2013, Vol. 46, páginas 128 a 133	1-9

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
18.11.2016

Examinador
A. Rua Aguete

Página
1/4

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, TXTE, XPESP, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 18.11.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-9	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-9	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	JP 2002047074 A (JAPAN SCIENCE & TECH CORP)	12.02.2002
D02	JP 2001080942 A (DAIKI ALUMINIUM IND)	27.03.2001
D03	CN 104446175 A (UNIV NANCHANG)	25.03.2015

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

Los documentos D1 y D2 divulgan un material de adición a los cementos que comprende una mezcla de conchas de moluscos y las escorias de aluminio generadas en la industria del aluminio. (Ver resumen WPI/Thomson). Entre otros residuos posibles en la composición no se encuentran contemplados los generados en las plantas de construcción y demolición, como sucede en el material de adición al cemento objeto de la invención.

El documento D3 divulga un material de adición a los cementos que comprende una mezcla de residuos procedentes de la construcción y escorias de aluminio. (Ver resumen EPODOC/EPO). No se introducen en su composición residuos de la industria acuicultora a diferencia del material cementante objeto de la invención.

Ninguno de los documentos D1 a D3 citados o cualquier combinación relevante de la misma revela un material de adición a los cementos que esté compuesto por los tres tipos de residuos objetos de la invención, residuos de plantas de construcción y demolición, residuos de la industria acuicultora y residuos de plantas de reciclado o valorización a la vez, lo que confiere a dicho material cementante unas propiedades mecánicas y químicas mejoradas, tales como una mayor resistencia a la compresión a edades largas y un mejor comportamiento al ataque por sulfatos. Tampoco se encuentra entonces revelado el procedimiento de obtención de dicho material de adición a cementos que utilice como materiales de partidas los tres tipos de residuos antes definidos y el cemento que incorpora en su masa dicho material de adición.

Por lo tanto, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1 a 9 de la solicitud es nueva e implica actividad inventiva. (Art. 6 y 8 LP).