

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
7 de julio de 2016 (07.07.2016)

WIPO | PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2016/107936 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C04B 18/06 (2006.01) C04B 18/30 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2014/070995

(22) Fecha de presentación internacional:
30 de diciembre de 2014 (30.12.2014)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(71) Solicitante: ENVIROCEM, S.L. [ES/ES]; C/ Francisco Silvela, 54 planta 3º D, E-28028 Madrid (ES).

(72) Inventor: BURGOS ENRIQUEZ, Enrique; C/ Francisco Silvela, 54 planta 3º D, E-28028 Madrid (ES).

(74) Mandatario: URIZAR ANASAGASTI, Jesús Mª; Pº de la Castellana, 72-1º, E-28046 Madrid (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ,

DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) Title: MORTAR OR CONCRETE PRODUCED WITH A HYDRAULIC BINDER

(54) Título : MORTERO U HORMIGÓN, REALIZADO CON UN CONGLOMERANTE HIDRÁULICO

(57) Abstract: The invention relates to a mortar or concrete produced with a hydraulic binder, comprising aggregates from cinders from the bottom of urban waste incinerators and/or from slurry from wastewater purification stations, or other natural or artificial aggregates, of different particle sizes depending of the use thereof as mortar or concrete, and a binder consisting of: glass and/or other pozzolans; pure Portland clinker with gypsum or plaster of Paris, or the resulting cements following the grinding thereof; and/or optionally lime, depending on the quantity of glass and/or pozzolans; all of the materials forming the base of the binder being ground and mixed together until a conglomerate is obtained, together with the aggregates, with cementing mineral neoformations and a strong pozzolanic character.

(57) Resumen: 1.- Mortero u hormigón, realizado con un conglomerante hidráulico, que incorpora áridos provenientes de escorias de cenizas de fondo de las incineradoras de residuos urbanos y/o de fangos de estaciones depuradoras de aguas residuales, u otros áridos naturales o artificiales, de distintas granulometrías en función de su uso como mortero u hormigón y un conglomerante compuesto por: vidrio y/o otras puzolanas; clinker Portland puro con la piedra de yeso o yeso cocido, o bien los cementos resultantes después de su molienda; y/o opcionalmente cal, dependiendo de la cantidad de vidrio y/o puzolanas; siendo sometidos todos los materiales que constituyen la base del conglomerante a una molienda y mezclados íntimamente hasta conseguir junto con los áridos un conglomerado con neoformaciones minerales cementantes y con un fuerte carácter puzolanico.



WO 2016/107936 A1

DESCRIPCIÓN

Mortero u hormigón, realizado con un conglomerante hidráulico.

5 Objeto de la invención

Esta invención tiene como objetivo el aprovechamiento de las cenizas de hogar de las incineradoras de residuos domésticos y residuos sólidos urbanos, así como las cenizas procedentes de los fangos de estaciones depuradoras de aguas residuales, para proceder a su reciclaje, con aplicaciones ecológicas técnicas y comerciales. Así como la creación de conglomerados y conglomerantes hidráulicos ecológicos con aplicación a este objetivo.

Antecedentes de la invención

15

Las cenizas de hogar son fundamentalmente sales y óxidos de silicio, calcio, sodio, potasio, aluminio y metales pesados. Pesan entre el 25 y 35% de las basuras iniciales.

20 En el mundo, los residuos generados por las personas en el ámbito doméstico e industrial son ingentes. Para minimizar el volumen generado, una de las alternativas a la reducción y transformación de estos residuos ha sido su incineración, ésta se ha llevado a cabo mediante modernas instalaciones industriales, que realizan esta función teniendo muy en cuenta la contención de la contaminación de estas combustiones controladas, e incluso haciendo la conversión de este proceso en energía aprovechable. Pero esta incineración produce residuos que denominamos cenizas de hogar o escorias. Estos subproductos de la incineración que solo en Europa producen más de 500.000 TM, constituyen un problema ambiental de primer orden, sobre todo en el gran volumen generado en lo que se denomina cenizas de fondo, en cantidad muy inferior están las cenizas que denominamos "volantes" ya que contienen metales pesados muy tóxicos y agresivos para el medio ambiente y los seres vivos. Muchas de estas cenizas se vierten en vertederos controlados, en algún caso de alta protección (cenizas volantes) y en otros casos y países se utilizan en el ámbito de la construcción de forma limitada y tras tratamientos previos (cenizas de fondo).

35

Pues bien mediante este método inventivo pretendemos reducir parte de los problemas que inciden en su escasa utilización, además de conseguir una utilización más extensiva e intensiva, y contribuir a su reciclado y comercialización, mediante un método simple, sencillo y que aprovecha otros materiales de desecho, que también mayoritariamente van a parar al vertedero.

Descripción de la invención

La invención persigue la formación de un conglomerante hidráulico muy reactivo, basado en la mezcla homogénea de vidrio y puzolanas tanto artificiales como naturales, solas o mezcladas entre sí con cemento Portland, y opcionalmente con una base fuerte, cal.

Con este conglomerante hidráulico mezclado con escorias de cenizas de fondo de incineradora de residuos urbanos a modo de árido, crearemos hormigones y morteros aptos para multitud de aplicaciones en el mundo de la construcción

Mediante la mezcla homogénea de cenizas de fondo de incineradoras, convertidas en escorias en las distintas bandas granulométricas a las que se producen estas escorias después de un tratamiento, que consiste en la separación de escorias y cenizas volantes, realizando técnicas de adaptación tales como:

- Enfriado en agua de las escorias inmediatamente de salir de incineradora
- Desferrificado mediante imanes
- Desmineralizando mediante corrientes de Foucault
- Cribado de las escorias, con un paso de malla máximo prefijado
- Eliminando las fracciones más finas para la supresión de gran parte de los metales pesados
- Almacenado de las escorias al aire libre de 1 a 3 meses, manteniendo el nivel de humedad de su Proctor óptimo.

Asimismo utilizaremos cenizas de lodos de depuradoras de estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR), transformadas en escorias.

A estas cenizas de hogar o escorias se les añade agua, según estudio de la humedad determinada en dicha escoria, y un complejo de materiales compuesto por: Vidrio de desecho, doméstico o industrial, ya sean de un solo color o mezcla de

vidrios distintos en cuanto a sus aditivos, y/o de distintos colores, este vidrio de forma preferente en la invención y alternativamente, otras puzolanas artificiales o naturales, las artificiales subproducto de procesos industriales o agrícolas, que posean más de un 70 % de la suma de los principales óxidos de (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3), sola o mezclada con otras, incluido el vidrio.

Tipos de puzolanas aptas para la invención:

Entre otras puzolanas artificiales, podemos utilizar como ejemplo:

- 10 – Las propias cenizas de fondo de incineración de residuos sólidos urbanos. Estas escorias, previamente tratadas, molturadas se activan como puzolana.
- Cenizas volantes: las cenizas que se producen en la combustión de carbón mineral (lignito), fundamentalmente en las plantas térmicas de generación de electricidad.
- 15 – Arcillas activadas o calcinadas artificialmente: por ejemplo residuos de la quema de ladrillos de arcilla y otros tipos de arcilla que hayan estado sometidas a temperaturas superiores a los 800 °C.
- Escorias de fundición: principalmente de la fundición de aleaciones ferrosas en altos hornos. Estas escorias deben ser violentamente enfriadas para lograr que adquieran una estructura amorfa.
- 20 – Cenizas de residuos agrícolas: la ceniza de cascarilla de arroz, ceniza del bagazo y la paja de la caña de azúcar. Cuando son quemados convenientemente, se obtiene un residuo mineral rico en sílice y alúmina, cuya estructura depende de la temperatura de combustión.
- 25 – Humo de sílice de los procesos industriales (0,5 micras).

Puzolanas naturales: Los materiales puzolánicos naturales están constituidos principalmente por rocas eruptivas y en particular efusivas y volcánicas, y dentro de éstas, por intrusivas, salvo las de naturaleza orgánica que son de origen y formación sedimentaria.

Estas puzolanas, entre otras, las podemos utilizar de forma individual, mezcladas entre sí o mezcladas con el vidrio micronizado (que no deja de ser una puzolana muy reactiva) en distintas proporciones, a su vez mezcladas conjuntamente con Clinker Portland puro blanco o Gris, o con una cantidad cuidadosamente calculada de piedra de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o yeso cocido $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$), o bien los

cementos resultantes en sus diferentes tipos y opcionalmente, dependiendo de la cantidad de vidrio y/o puzolanas, una base fuerte, preferentemente cal, que sola o junto con el cemento Portland, activan y reaccionan rápidamente con los hidróxidos presentes en la disolución de las puzolanas liberando Sílice, Sodio y Calcio, precursor de los silicatos de calcio y sodio que van a constituir el elemento cementante principal. Todo este complejo de materiales sometido a la molienda conjunta de estos componentes, hasta conseguir un conglomerado micronizado y reactivo, con una finura similar en su conjunto. O bien la simple homogénea e íntima mezcla de componentes del complejo de materiales descritos y seleccionados previamente, habiendo sido estos molturados micrométricamente de forma individual y preferentemente a finuras similares, en molinos que de las muchas modalidades que existen, no nos pararemos a clasificar, pues lo que perseguimos es una finura granulométrica inferior a 60 micras en el percentil 90, optima del orden de 45 micras en el percentil 90 (Ensayo Blaine 250-300 kg/m²) similar al cemento Portland, aunque para maximizar su reactividad sin encarecer excesivamente, todo lo que bajemos de 45 micras micronizando, producirá un notable incremento en las propiedades generales buscadas.

Las puzolanas en general producen efectos muy beneficiosos cuando se utilizan con el cemento e incluso con las cenizas y escorias del estudio interactúan positivamente. Entre las ventajas de las puzolanas, en combinación con los cementos y con las cenizas o escorias de incineradoras y de estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR), aplicadas en la presente invención, se deducen muchas de sus aplicaciones prácticas y ecológicas:

25

A. En la resistencia mecánica

A.1 A largo plazo, al prolongar el período de endurecimiento

A.1.1 A tracción

A.1.2 A compresión

30

A.1.3 Mejor relación tracción - compresión

B. En la estabilidad

B.1 Frente a la expansión por cal libre

B.2 Frente a la expansión por sulfatos

35

B.3 Frente a la expansión por la reacción álcalis - agregado

- B.4 Frente a la retracción hidráulica de secado, por la menor relación a/c (agua/cemento)
- B.5 Frente a la retracción térmica por enfriamiento
- B.6 Frente a la figuración
- 5
- C. En la durabilidad
- C.1 Frente a ataques por agua puras y ácidas
- C.2 Frente a ataques por aguas y suelos sulfatados
- C.3 Frente a ataques por agua de mar
- 10 C.4 Frente a ataques por gases de descomposición y fermentación de materias orgánicas
- C.5 Frente a la desintegración por la reacción álcalis - agregado
- D. En el rendimiento y la economía
- 15 D.1 Rebajando la relación a/c
- D.2 Reduciendo la segregación
- D.3 Evitando la exudación y el sangrado
- E. En el comportamiento térmico
- 20 E.1 Al liberar menor calor de hidratación
- F. En la impermeabilidad
- F.1 Reduciendo la porosidad
- F.2 Evitando la formación de eflorescencias
- 25 F.3 Produciendo la mayor cantidad de tabernerita
- G. En la adherencia
- G.1 Del agregado a la pasta
- G.2 Del mortero a las armaduras
- 30
- La distribución porcentual en peso de los distintos materiales que se mezclan y/o se muelen a micras, para la formación del conglomerante hidráulico dependerá de la aplicación concreta en la que se pretenda utilizar, siempre buscando la mejor opción económica de los materiales, por su acceso, precio y distancia al lugar de
- 35 utilización.

Las escorias de incineradora de residuos urbanos o estaciones depuradoras de aguas residuales, o los áridos calizos o silicios, bien en mezcla con las escorias o sin ella, están presentes en la mezcla total en una proporción, en peso, comprendida entre el 5% y el 80%.

5

Los distintos componentes del conglomerante están presentes en la mezcla total, en peso, en las siguientes proporciones:

- Vidrio y/o otras puzolanas en sus distintas variedades o las distintas mezclas entre otras puzolanas, o individualmente ... 5 a 80%;
- 10 – Clinker o cemento Portland ... 0 a 90%;
- Cal en sus distintos tipos ... 0 a 40%.

Los áridos provenientes de escorias de cenizas de fondo de las incineradoras de residuos urbanos y/o de fangos de estaciones depuradoras de aguas residuales, también son susceptibles de emplearse como puzolanas, siempre y cuando se molturen hasta alcanzar una granulometría comprendida entre 0,5 y 80 micras en el percentil 90, por separado o conjuntamente con los restantes componentes que forman el conglomerante.

20 En aquellos casos en los que el conglomerante no incluya cemento Portland o clinker Portland con de piedra de yeso o yeso cocido, la relación entre la cal y las puzolanas está comprendida entre 80/20 hasta 20/80.

El conglomerado que se va a adicionar a las cenizas puede estar compuesto por una gran escala de porcentajes y componentes, siempre teniendo en cuenta que la o las puzolanas a utilizar, posean más de un 60% de la suma de los principales óxidos de (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3), por si solas o mezcladas con otras, incluso vidrio. A título de ejemplo, utilizaremos una mezcla de:

- 30 – MICRONIZADO: Vidrio micronizado a 17 micras p.50, sodo-cálcico, residuo procedente de restos de la clasificación de vidrio de botellas de todos los colores, para su reciclaje
- CEMENTO: Cemento Portland tipo I, concretamente 52,5 N- SR5 UNE
- 35 80303-1/ 197-1

Hemos utilizado una cantidad porcentual del 20% del cemento descrito, que se ha utilizado como muestra testigo. Asimismo hemos utilizado el vidrio anteriormente descrito, que se ha ido mezclando con el cemento en intervalos de 10 en 10, a partir del 20%. A esta mezcla de cemento y vidrio se ha adicionado a unas cenizas de fondo:

- 0/4 FINOS, 0/4 ARENA, 0/32 CENIZAS DE FONDO, todas las cantidades expresadas anteriormente vienen representadas en la tabla nº 1, son: cenizas de fondo, procedentes de incineradoras de residuos sólidos urbanos o/y de fangos de EDAR de depuradoras, clasificadas y previamente tratadas a unas granulometrías variables, que de forma habitual se están mezclando con cemento Tipo I, 52,5 R, y 52,5N-SR5, para la aplicación de sub bases de carreteras en el Reino Unido con resistencia a compresión muy discretas, (no superiores a 1,7 MP resistencia a compresión a 90 días) en esta mezcla en un 20% de cemento y un 80% de cenizas, produce problemas con los gases generados de la reacción del Aluminio puro contenido en estas cenizas al no ser sometidas a un tratamiento previo. En nuestro caso sometimos estas cenizas a un proceso de envejecimiento, donde el Aluminio quedo oxidado, no mostrando ninguna reacción ni desprendimientos de Hidrogeno

En las dos muestras utilizadas mezclando 80% de cenizas 0-4 mm y 20% cemento Portland 52,5 N-SR5 (resistencia a los sulfuros), la resistencia a compresión bajo normas UNE fue la siguiente:

- 1ª Muestra rotura de la probeta a 90 días Resistencia a compresión ... 1,7 MP
- 2ª Muestra rotura de la probeta a 90 días Resistencia a compresión ...1,74 MP

Tras estas muestras de testigo hemos sustituido un 20% de ceniza 0-4mm por vidrio micronizado, en el mismo porcentaje, según descripción anterior, manteniendo el 20% de cemento del testigo, este conglomerado ha resultado con una densidad media de 1,49, y una humedad de la mezcla de 12% con los siguientes resultados:

Resistencia a compresión a 90 días

Muestra de Probeta 1 ... 5,6 MP

Muestra de Probeta 2 ... 5,3 MP

- 5 Aquí se puede observar que con la sustitución del 20% de las cenizas por vidrio micronizado hemos más que triplicado su resistencia a compresión.

En el siguiente ensayo hemos sustituido el 30% de cenizas de fondo 0-4mm, por vidrio micronizado según condiciones anteriores, manteniendo el 20% de cemento
10 del testigo, con los siguientes resultados:

Resistencia a compresión a 90 días

Muestra de Probeta 1 ... 8,6 MP

Muestra de Probeta 2 ... 8,2 MP

15

Aquí se puede observar que hemos más que triplicado la resistencia con la sustitución del 30% de vidrio por cenizas.

En el siguiente ensayo hemos sustituido el 40% de cenizas por vidrio micronizado,
20 con los siguientes resultados:

Resistencia a compresión a 90 días

Muestra de Probeta 1 ... 10,8 MP

Muestra de Probeta 2 ... 10,7 MP

- 25 Aquí de nuevo hemos más que septuplicado la resistencia

RESUMEN DEL ENSAYO (Muestra probeta 1)

Tipo de árido	Proporción de los componentes (% en peso seco)			Humedad de la mezcla (%)	Densidad (g/cm ³)	Resistencia a compresión (Mpa)
	Árido/ Escorias	Vidrio Micronizado	Cemento			
0/4 Arena	80	0	20	12	1,43	1,7
	60	20			1,47	5,6
	50	30			1,49	8,6
	40	40			1,47	10,8

Tabla 1

A título de Ejemplo hemos realizado en laboratorio un mortero, eligiendo una puzolana, en este caso vidrio, que cumple con la condición por si sola de poseer más del 70% de los principales Óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3)

Y utilizando los siguientes componentes:

Tipo de árido	Proporción de los componentes (% en peso seco)			Humedad de la mezcla (%)
	Árido/ Escorias	Vidrio Micronizado	Cemento	
0/4 Arena	40	40	20	12

Tabla 2

10

La probeta ha sido fabricada en un molde CBR sin espaciador, y ha sido compactada con la compactadora Proctor.

- Escoria de cenizas 0/4 mm
- Vidrio Micronizado
- 15 – Cemento Portland
- Probeta (40% escorias 0/4, 40% Vidrio micronizado, 20% cemento, amasados con una humedad del 12%).

A este mortero fabricado le hemos realizado los siguientes ensayos:

- 20 – Fluorescencia de rayos X,
- Espectroscopia electrónica,
- Difracción de RX;

Resultados obtenidos sobre la Fluorescencia de rayos X: En la siguiente tabla se indica la composición de los materiales componentes, de la probeta y la teórica de la probeta obtenida por cálculo a partir de su composición

Elementos	Vidrio Micronizado	Cemento	Arena	Mortero	Cálculo 40% micronizado
-----------	-----------------------	---------	-------	---------	-------------------------------

					40% arena 20% cemento
H	0,08841	0,3189	1,385	1,234	0,653
O	46,43	36,77	45,38	47,19	44,078
Na	9,538	0,1111	2,1	4,737	4,677
Mg	0,649	0,433	1,231	0,744	0,839
Al	1,06	2,721	8,061	3,163	4,193
Si	32,79	7,968	11,1	20,03	19,150
P	0,0084	0,021	1,12	0,345	0,456
S	0,0419	1,729	1,31	0,675	0,887
Cl	0,02	0,017	2,322	0,627	0,940
K	0,635	0,941	1,31	0,844	0,966
Ca	8,269	46,74	19,3	17,98	20,376
Ti	0,0401	0,137	0,715	0,244	0,329
Cr	0,0578	0,0086	0,057	0,0459	0,048
Mn	0,0185	0,0306	0,268	0,189	0,121
Fe	0,243	1,919	2,995	1,408	1,679
Co		0,00012	0,0048		0,002
Ni	0,0019	0,0052	0,0162	0,0059	0,008
Cu	0,00561	0,0105	0,2568	0,102	0,107
Zn	0,00956	0,0236	0,7785	0,2405	0,320
Rb		0,0048			0,001
Br			0,0116	0,0033	0,005
Sr	0,018	0,0537	0,0454	0,0324	0,036
Zr	0,0131	0,00828	0,0171	0,0146	0,014
Sn			0,0315	0,0228	0,013
Ba	0,052	0,032	0,119	0,0686	0,075
Os			0,00381	0,00203	0,002
Pb	0,0203		0,0848	0,0526	0,042

Tabla 3

Análisis de los resultados: Los elementos mayoritarios que definen a cada elemento son:

- 5
 - El vidrio micronizado es definido por el sodio y la sílice, lo que también explica los picos de cuarzo en la difracción de rayos X de este producto.
 - El cemento es el principal componente que aporta calcio.

- Y por último la arena(escorias de cenizas de fondo de incineradora de RSU) aporta mayoritariamente el aluminio y el fosforo

La composición calculada es muy similar a la teórica.

5

Asimismo lo hemos sometido a una Difracción de RX, que determina su estructura y composición básica, tratando de analizar las cenizas de fondo tratadas y ya en forma de escorias 0-4 mm, las hemos sometido a una difracción por Rayos X, los resultados aparecen reflejados en la figura 1 que sobre una muestra de cenizas de fondo 0-4 MM, que contiene fundamentalmente silicatos y aluminatos de Ca, epistilbita, también llamada orizita (silicato hidratado de Al y Ca), cuarzo y yeso.

10

La figura 2 muestra una difracción de RX de una muestra mayoritariamente amorfa de vidrio micronizado, en la que solo se reconocen los picos de cuarzo.

15

También hemos sometido a los componentes del mortero hidraulico, ensayado a una microscopia electronica, para partiendo de los componentes de los elementos que lo constituyen analizar la composicion final del mortero ensayado. Para lo que hemos realizado la microscopia en el vidrio micronizado del ensayo precedente, las escorias de cenizas de fondo 0-4mm, y el cemento utilizado, asi como los espectros de cada componente y de la mezcla final.

20

La figura 3 muestra una vista general del aspecto de una muestra micronizada de un vidrio de características amorfas con una composición química constante a partir de los resultados obtenidos mediante EDX, en la que se pueden observar óxidos metálicos de Fe, Pb, Zn (granos con tonalidades más claras).

25

En la figura 4 es un diagrama de un análisis EDX del vidrio empleado; mientras que la figura 5 es un diagrama de un análisis EDX de los óxidos metálicos.

30

La figura 6 muestra una vista general del aspecto del resultado de un análisis mediante microscopía electrónica de barrido de la muestra de un micronizado de mortero, arena y cemento.

35

La figura 7 es un diagrama del espectro EDX que muestra la composición química del silicato de Ca y Na que actúan como cemento en el mortero.

La figura 8 es una imagen de mortero que contiene restos del micronizado que no han reaccionado junto con esferas procedentes de cenizas, material orgánico y óxidos de Pb, Zn o Fe.

5

La figura 9 es una imagen de electrones retrodispersados de la muestra de mortero, en la que se pueden apreciar los minerales neoformados de pequeño tamaño que tienen un fuerte carácter cementante.

- 10 La composición química inferida a partir del espectro EDX, de este silicato de Ca y Na, es relativamente constante y puede observarse en la figura 7. Asimismo en la figura 9 se puede observar el espectro ADX, en cuya composición aparecen las esferas de fosfatos cementantes complejos, también neo formados en el mortero, seguramente por la acción ejercida del conglomerante hacia los componentes de
- 15 las cenizas.

Conclusiones:

- La fluorescencia de rayos X es un método válido para determinar las proporciones de una mezcla, conocidos los componentes, o por lo menos conocer la proporción
- 20 de micronizado de una mezcla si el resto de componentes no contienen altos contenidos en sodio.

- La microscopía electrónica ha puesto de manifiesto la reacción puzolánica entre el micronizado y la portlandita liberada en la hidratación del cemento. Esta reacción
- 25 puzolánica se ha producido en gran intensidad, ya que el mineral neoformado, el silicato de sodio y calcio (con mayor proporción de calcio que en el micronizado) es el elemento cementante principal, además de las neoformaciones cementantes a base de Fosforo.

- 30 Análisis de los resultados:

- La microscopía electrónica de la mezcla ensayada detecta como mineral neoformado y que además es un material cementante a un silicato rico en sodio. Los silicatos producidos por la hidratación del cemento no contienen sodio. Como se ha indicado el silicato de calcio y sodio de la probeta presenta una mayor
- 35 proporción de calcio que el del micronizado. Por lo tanto el silicato de sodio y calcio de la probeta se ha tenido que formar a partir del silicato de sodio y calcio del vidrio

micronizado y un aporte extra de calcio, lo que es la demostración de la reacción puzolánica, que consiste en la reacción entre los silicatos del micronizado y el calcio de la portlandita liberada en la hidratación del cemento.

- 5 Como ya se ha indicado anteriormente, los tipos de puzolanas aptas para la invención se agrupan en: artificiales y naturales. Entre las primeras destacamos: Las propias cenizas de fondo de incineración de residuos sólidos urbanos previamente tratadas, estas escorias molturadas se activan como puzolana; cenizas volantes: las cenizas que se producen en la combustión de carbón mineral (lignito),
10 fundamentalmente en las plantas térmicas de generación de electricidad; arcillas activadas o calcinadas artificialmente: por ejemplo residuos de la quema de ladrillos de arcilla y otros tipos de arcilla que hayan estado sometidas a temperaturas superiores a los 800 °C; escorias de fundición: principalmente de la fundición de aleaciones ferrosas en altos hornos; estas escorias deben ser violentamente
15 enfriadas para lograr que adquieran una estructura amorfa; cenizas de residuos agrícolas: la ceniza de cascarilla de arroz, ceniza del bagazo y la paja de la caña de azúcar. Cuando son quemados convenientemente, se obtiene un residuo mineral rico en sílice y alúmina, cuya estructura depende de la temperatura de combustión; y/o humo de sílice de los procesos industriales. Las puzolanas naturales,
20 constituidos principalmente por rocas eruptivas y en particular efusivas y volcánicas, y dentro de éstas, por extrusivas, salvo las de naturaleza orgánica que son de origen y formación sedimentaria

- Estas puzolanas, entre otras, las podemos utilizar de forma individual, mezcladas
25 entre sí o mezcladas con el vidrio micronizado (que no deja de ser una puzolana muy reactiva) en distintas proporciones, a su vez mezcladas conjuntamente con Clinker Portland puro blanco o gris.

- La distribución porcentual en peso de los distintos materiales que se mezclan y/o se
30 muelen a micras, para la formación del conglomerante hidráulico dependerá de la aplicación concreta a la que se pretenda aplicar, siempre buscando la mejor opción económica de los materiales, por su acceso precio y distancia al lugar de utilización

- El conglomerado que se va a adicionar a las cenizas puede estar compuesto por
35 una gran banda de porcentajes y componentes, siempre teniendo en cuenta que la

o las puzolanas a utilizar, posean más de un 60% de la suma de los principales óxidos de (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3), por si solas o mezcladas con otras, incluso vidrio.

Entre otras, las escorias de cenizas de fondo conglomeradas con agua vidrio micronizado, y cemento Portland, o cal, bien con la o las puzolanas seleccionadas según criterios de la presente invención, ofrecen sustanciales ventajas en infinidad de aplicaciones entre otras:

- 10 - Arrecifes artificiales. Se ha estudiado la posibilidad de construir arrecifes con bloques fabricados con un aglomerado de cenizas, vidrio micronizado y cemento Portland. Estos estudios han obtenido que la resistencia de los bloques no disminuye tras un año de exposición y en cambio la resistencia de los bloques de cemento Portland, sí. También se ha comprobado que no hay desprendimiento de metales, ya que éstos quedan confinados en la
- 15 matriz de cemento debido a la compacidad de este, por la puzolana y a la alta alcalinidad de la ceniza tras el contacto con el cemento y a la alcalinidad de agua del mar.
- Hormigones de relleno o morteros de relleno.
- Empleo de cenizas de hogar en la fabricación de ladrillos.
- 20 - Para la fabricación de baldosas, tejas, paneles acústicos, y anti térmicos.
- Se pueden emplear en carreteras, terraplenes o bloques de hormigón prefabricado.
- En la construcción de firmes y explanaciones de carreteras.
- En hormigones o morteros aligerados.
- 25 - Para la fabricación de suelos, en superficies que por su actividad industrial están sometidas a la acción de ácidos (industrias cárnicas, de las conservas vegetales y otras).

30

REIVINDICACIONES

- 1.- Mortero u hormigón, realizado con un conglomerante hidráulico, **que**
5 **comprende:**
- áridos provenientes de escorias de cenizas de fondo de las incineradoras de residuos urbanos y/o de fangos de estaciones depuradoras de aguas residuales, u otros áridos naturales o artificiales, elegibles en distintas granulometrías en función de su uso como mortero u hormigón;
 - 10 - un conglomerante compuesto por:
 - vidrio y/o otras puzolanas, empleadas de forma individual, mezcladas entre sí, o mezcladas con vidrio en distintas proporciones;
 - clinker Portland puro, blanco o gris, con piedra de yeso (CaSO₄.2H₂O) o yeso cocido (CaSO₄.½H₂O), o bien los
15 cementos resultantes después de su molturación, en sus diferentes tipos; y/u
 - opcionalmente, dependiendo de la cantidad de vidrio y/o puzolanas, una base fuerte, preferentemente cal, que
20 sustituye o complementa al Clinker Portland y a sus cementos derivados;
- siendo sometidos todos los materiales que constituyen la base del conglomerante a molienda, conjunta o de forma individual a granulometrías similares, y mezclados íntimamente hasta conseguir junto con los áridos un conglomerado con
25 neoformaciones minerales cementantes y con un fuerte carácter puzolanico.
- 2.- Mortero u hormigón, según las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por que las escorias de incineradora de residuos urbanos o estaciones depuradoras de aguas residuales, o los áridos calizos o silicios, bien en mezcla con las escorias
30 o sin ella, están presentes en la mezcla total en una proporción, en peso, comprendida entre el 5% y el 80%.
- 3.- Mortero u hormigón, según las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por que los distintos componentes del conglomerante están presentes en la mezcla
35 total, en peso, en las siguientes proporciones:

- Vidrio y/o otras puzolanas en sus distintas variedades o las distintas mezclas entre otras puzolanas, o individualmente ... 5 a 80%;
- Clinker o cemento Portland ... 0 a 90%;
- Cal en sus distintos tipos ... 0 a 40%.

5

4.- Mortero u hormigón, según las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por que las puzolanas empleadas, por si solas o mezcladas con otras, incluso con vidrio, en su conjunto poseen más de un 60% de la suma de los principales óxidos (de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃), preferentemente más de un 70%.

10

5.- Mortero u hormigón, según las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por que tanto la mezcla de componentes del conglomerante hidráulico molidos conjuntamente, o de forma independiente, tienen una granulométrica comprendida entre 0,5 y 80 micras en el percentil 90, optima del orden de 45 micras en el percentil 90.

15

6.- Mortero u hormigón, según las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por que las puzolanas empleadas son de origen artificial, subproductos de las actividades humanas, o naturales, incluido el vidrio, mezcladas entre sí o utilizarlas de forma individual en la mezcla.

20

7.- Mortero u hormigón, según las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por que los áridos provenientes de escorias de cenizas de fondo de las incineradoras de residuos urbanos y/o de fangos de estaciones depuradoras de aguas residuales, se emplean como puzolanas molturándolos hasta alcanzar una granulometría comprendida entre 0,5 y 80 micras en el percentil 90, por separado o conjuntamente con los restantes componentes que forman el conglomerante.

25

8.- Mortero u hormigón, según las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por que en los casos en los que el conglomerante no incluye cemento Portland o clinker Portland, la relación entre la cal y las puzolanas está comprendida entre 80/20 hasta 20/80.

30

9.- Mortero u hormigón, según las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por que en la reacción producida se forman minerales neoformados, en concreto: portlandita, carbonato cálcico, neoformaciones cementantes complejas a base de

35

fosfatos y silicato de calcio y de sodio que constituye el elemento cementante principal.

- 5 10.- Mortero u hormigón, según las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por que en la reacción producida se forma una neoformación cementante con un silicato rico en sodio, que no está presente en las reacciones del cemento Portland.

- 10 11.- Mortero u hormigón, según las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por que el fósforo presente fundamentalmente de los fosfatos de las cenizas de fondo en la reacción producida por las puzonlanas queda inmovilizado como un mineral neoformado.

Fig. 1

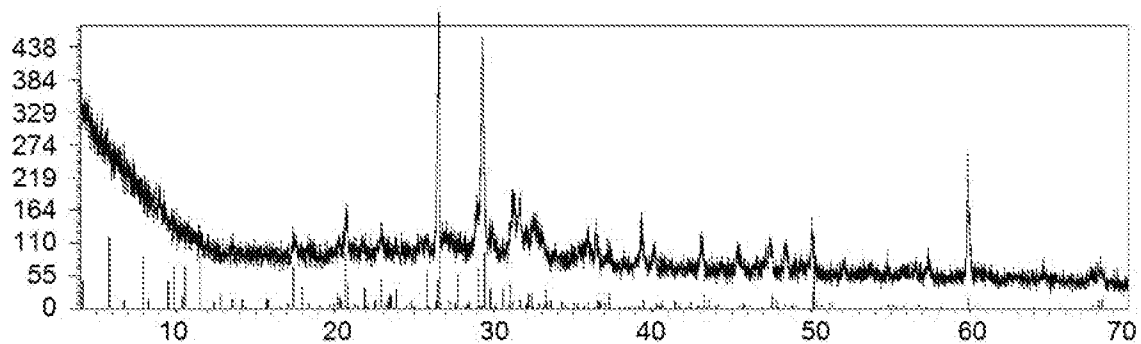


Fig. 2

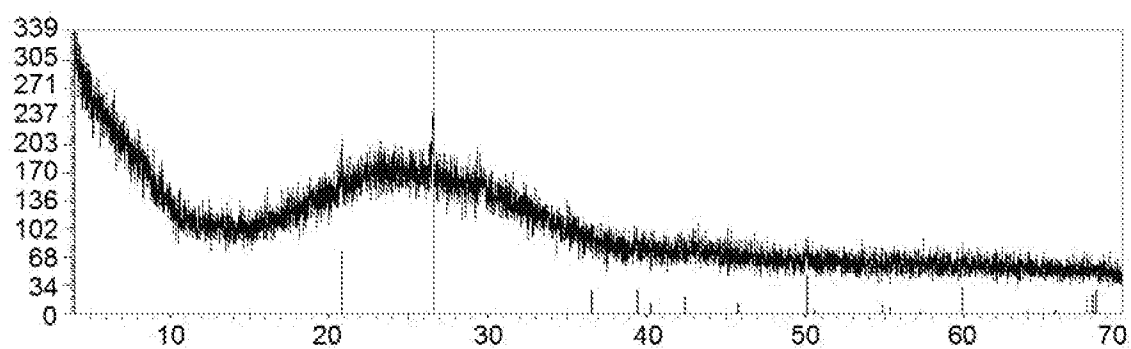
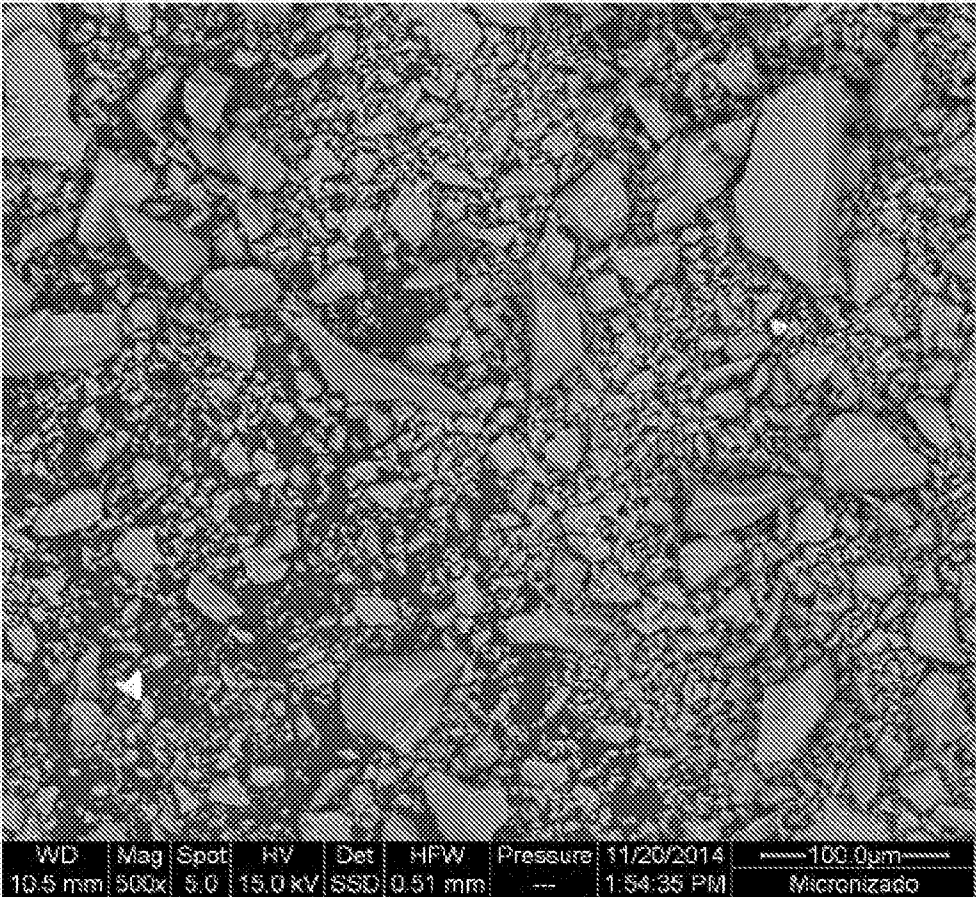


Fig. 3



3/7

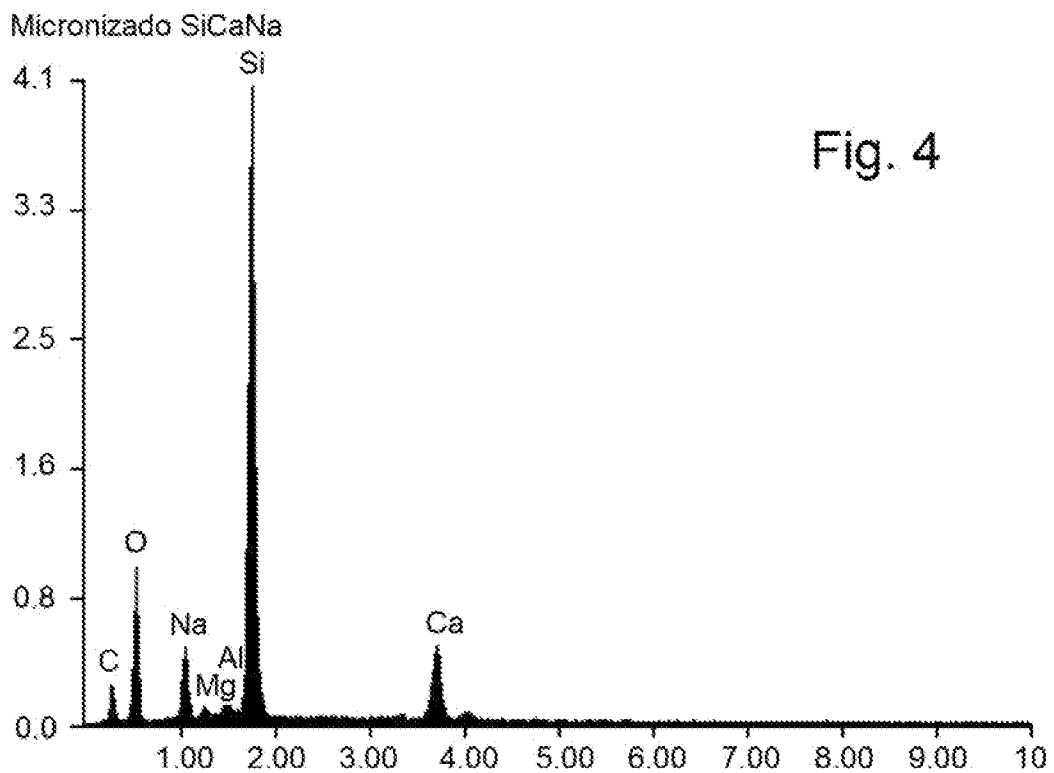


Fig. 4

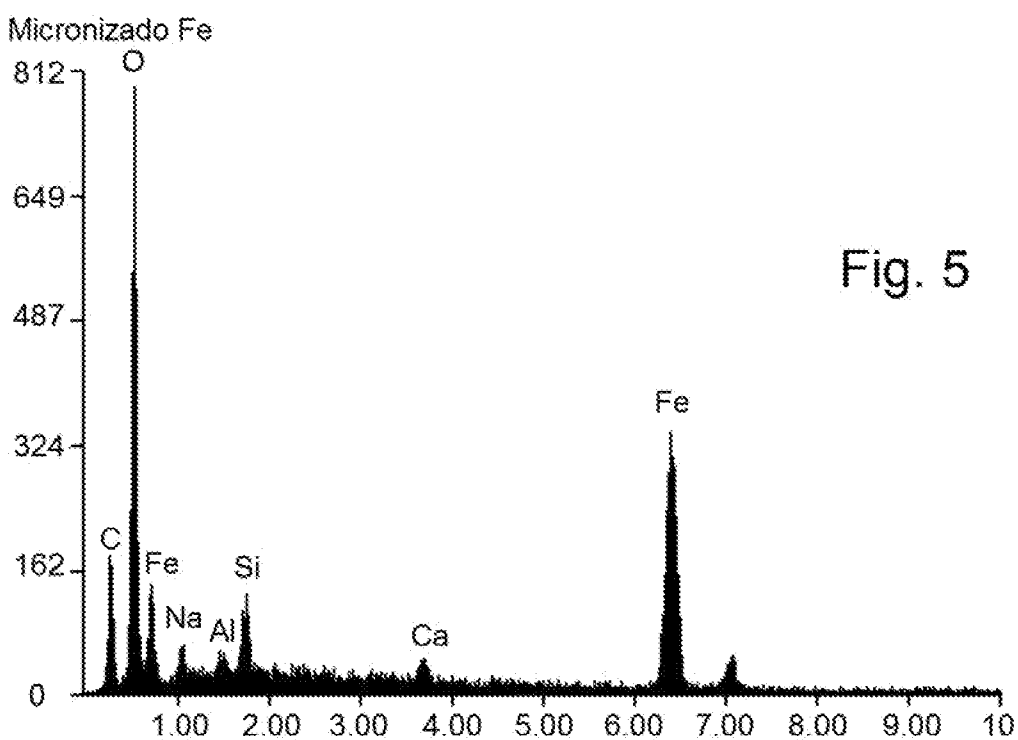
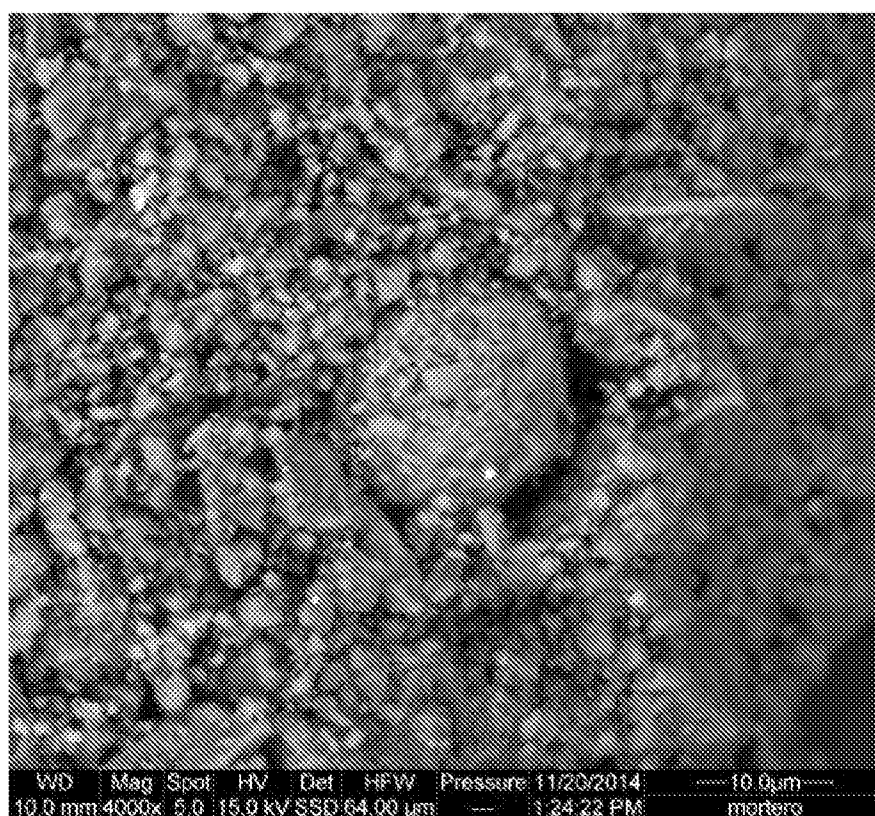


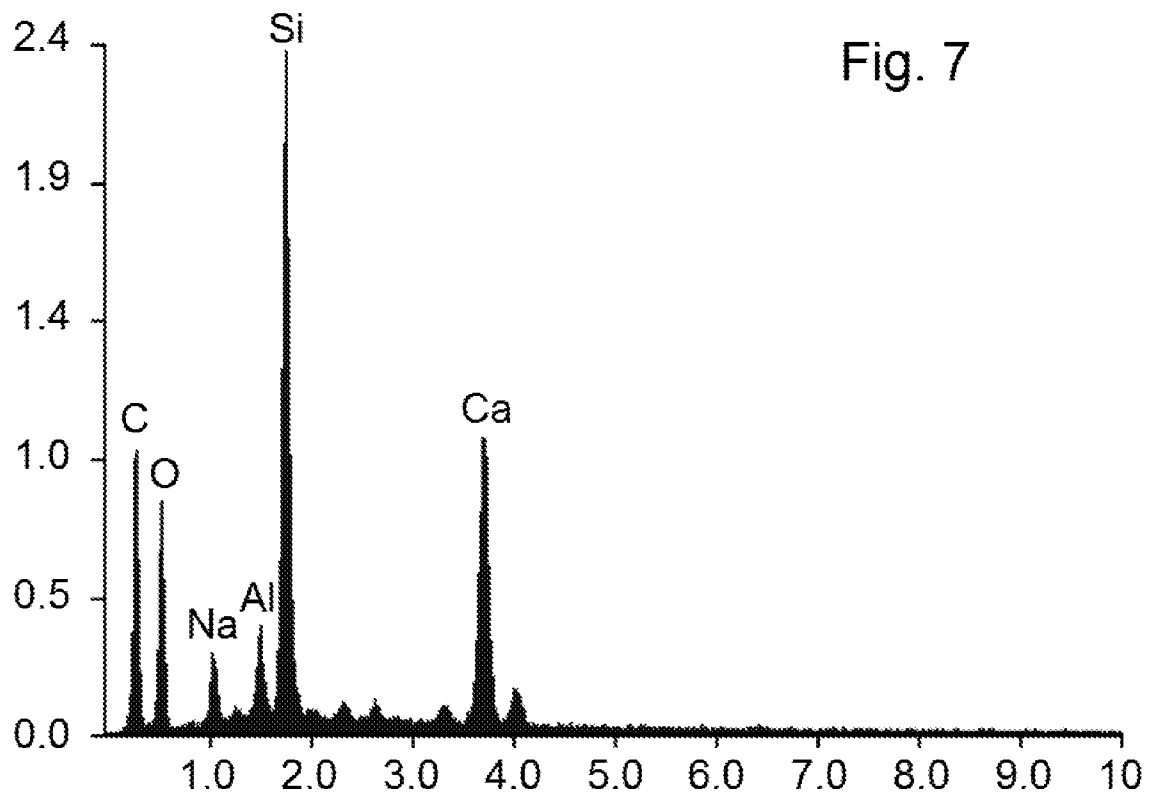
Fig. 5

4/7

Fig. 6



5/7



6/7

Fig. 8

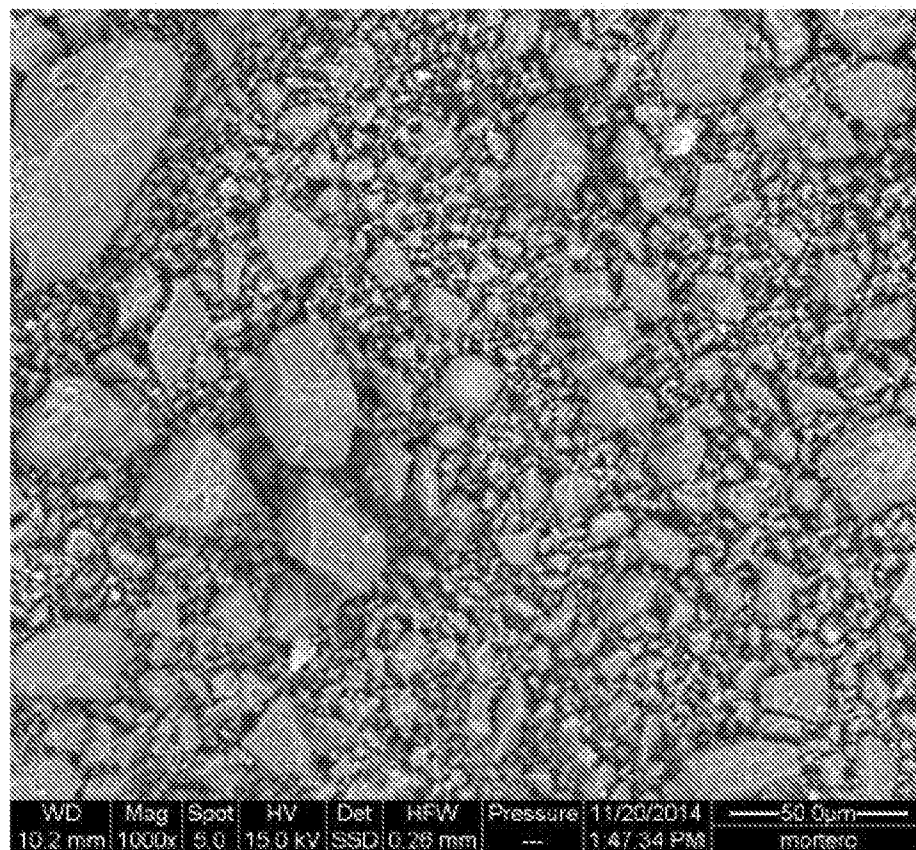
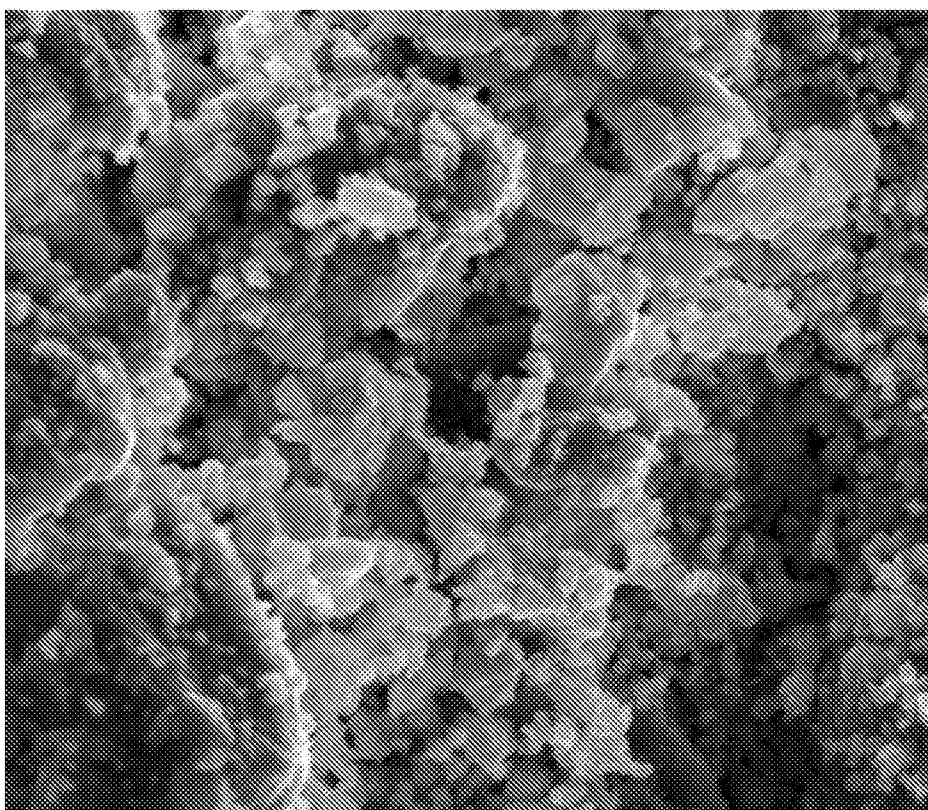


Fig. 9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2014/070995

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B18/06 (2006.01)

C04B18/30 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

INVENES, WPI, EPODOC, XPESP

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013156843 A1 (FREGONESE SERGIO ET AL.) 24/10/2013, page 3, lines 1 - 15;	1-11
A	US 4804147 A (HOOPER WILLIAM F) 14/02/1989, claim 3, column 5, lines 60 - 62;	1-11
A	BASE DE DATOS WPI EN EPOQUE, AN 2007-145576, JP2007001802 (DENKI KAGAKU KOGYO KK), 11.01.2007, abstract	1-11
A	BASE DE DATOS WPI EN EPOQUE, AN 2005-491919, JP2005179163 (TAZAKI M), 07.07.2005, abstract	1-11
A	BASE DE DATOS WPI EN EPOQUE, AN 2002-560653, JP200212103 (NAGOYA-SHI et al.), 23.04.2002, abstract	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26/02/2015

Date of mailing of the international search report
(27/02/2015)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer
J. García Cernuda Gallardo

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Telephone No. 91 3495352

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Information on patent family members

PCT/ES2014/070995

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO2013156843 A1	24.10.2013	ITPN20120020 A1	20.10.2013
-----	-----	-----	-----
US4804147 A	14.02.1989	NONE	
-----	-----	-----	-----
JP2007001802 A	11.01.2007	JP4593384B B2	08.12.2010
-----	-----	-----	-----
JP2005179163 A	07.07.2005	NONE	
-----	-----	-----	-----
JP2002121063 A	23.04.2002	JP3640877B B2	20.04.2005
-----	-----	-----	-----

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2014/070995

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C04B18/06 (2006.01)

C04B18/30 (2006.01)

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

C04B

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

INVENES, WPI, EPODOC, XPESP

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	WO 2013156843 A1 (FREGONESE SERGIO ET AL.) 24/10/2013, página 3, líneas 1 - 15;	1-11
A	US 4804147 A (HOOPER WILLIAM F) 14/02/1989, reivindicación 3, columna 5, líneas 60 - 62;	1-11
A	BASE DE DATOS WPI EN EPOQUE, AN 2007-145576, JP2007001802 (DENKI KAGAKU KOGYO KK), 11.01.2007, resumen	1-11
A	BASE DE DATOS WPI EN EPOQUE, AN 2005-491919, JP2005179163 (TAZAKI M), 07.07.2005, resumen	1-11
A	BASE DE DATOS WPI EN EPOQUE, AN 2002-560653, JP200212103 (NAGOYA-SHI et al.), 23.04.2002, resumen	1-11

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.		
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.		
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
26/02/2015

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
27 de febrero de 2015 (27/02/2015)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
J. García Cernuda Gallardo
Nº de teléfono 91 3495352

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2014/070995

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
WO2013156843 A1	24.10.2013	ITPN20120020 A1	20.10.2013
-----	-----	-----	-----
US4804147 A	14.02.1989	NINGUNO	
-----	-----	-----	-----
JP2007001802 A	11.01.2007	JP4593384B B2	08.12.2010
-----	-----	-----	-----
JP2005179163 A	07.07.2005	NINGUNO	
-----	-----	-----	-----
JP2002121063 A	23.04.2002	JP3640877B B2	20.04.2005
-----	-----	-----	-----