(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **1 305 851**

(21) Número de solicitud: 202332280

(51) Int. Cl.:

C04B 18/14 (2006.01)

(12) SOLICITUD DE MODELO DE UTILIDAD U

(22) Fecha de presentación:

21.12.2023

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

20.02.2024

(71) Solicitantes:

VITRINOR, VITRIFICADOS DEL NORTE S.A.L. (33.3%)
Bº Rioseco S/N
39788 GURIEZO (Cantabria) ES;
CANTERAS DE SANTULLÁN, S.A. (33.3%) y
UNIVERSIDAD DE CANTABRIA (33.3%)

(72) Inventor/es:

GOMEZ GOMEZ, Eugenio y
THOMAS GARCIA, Carlos

(74) Agente/Representante:

CAPITAN GARCÍA, Nuria

(54) Título: **MATERIAL DE CONSTRUCCIÓN CON RESIDUO VÍTREO**

ES 1 305 851 U

DESCRIPCIÓN

MATERIAL DE CONSTRUCCIÓN CON RESIDUO VÍTREO

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se engloba en el campo de los materiales de construcción que incluyen algún tipo de residuo, en concreto, los que incluyen un residuo del tipo del proveniente del esmaltado de metales como el acero.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Una frita es una mezcla de sustancias químicas inorgánicas obtenidas por un proceso de fusión a temperaturas de 1350-1500ºC y posterior enfriamiento rápido, convirtiendo las sustancias inorgánicas en compuestos vítreos insolubles que se presentan en forma de escamas o gránulos.

Normalmente se distinguen dos grandes grupos de fritas:
-fritas porcelánicas para el vitrificado de esmalte sobre acero, contienen principalmente los siguientes óxidos: Na_2O, Al_2O_3, SiO_2, K_2O, CaO, TiO_2, FeO, MnO y B_2O_3 y circunstancialmente contienen óxidos de níquel y cobalto;
-fritas cerámicas destinadas a la industria de la cerámica (fabricación de azulejos y baldosas principalmente), similares a las fritas porcelánicas, pero todas ellas tienen óxidos de zirconio y menos cantidad de TiO_2, sin óxidos de níquel y cobalto.

No se puede decir que existan fritas de vidrio como tales, sino que las materias primas del vidrio se funden y se enfrían bruscamente, con lo que se produce una frita. Ésta se compone principalmente de B_2O_3, SiO_2, CaO (procedente del $CaCO_3$) y Na_2O (procedente de la sosa Solvay Na_2CO_3).

El esmalte vítreo utilizado sobre acero se compone de fritas porcelánicas, arcilla, cuarzo, agua, otros aditivos, que se procesa en un molino de bolas, obteniéndose un esmalte o barbotina de todos los componentes mezclados en suspensión acuosa; también se le conoce como “enamel steel” por su denominación inglesa, y se aplica

por aspersión o por inmersión a las piezas de acero que se sinterizan a 800-830°C para que tenga lugar el vitrificado del esmalte.

Así, en la industria del esmaltado de acero se produce un residuo de dicho esmaltado en forma de polvo, tortas y fango, estimándose sobre un 8 % del esmalte utilizado, lo que supone cientos de toneladas de residuo al año que no llega a utilizarse, pudiendo denominarse como residuo vítreo. Se hace necesaria la utilización de dicho residuo vítreo para acogerse a los criterios actuales de sostenibilidad, economía circular, impacto ambiental, valorización como recurso y reducción de materias primas.

Un posible campo de aplicación del citado residuo vítreo puede ser la utilización del mismo como carga en materiales de construcción, como hormigones y morteros. Ambos, hormigones y morteros, se componen principalmente de cemento, agua y áridos, siendo los áridos predominantes de fracción gruesa, como grava, en el hormigón, y de fracción fina en el mortero. Las fracciones gruesa y fina tienen un tamaño de partícula de aproximadamente 5-20 mm para la gruesa, hasta 4 mm para la fina, pudiendo variar en algo estos valores pues se adoptan por convención. Estos áridos citados se pueden denominar como constitutivos pues siempre entran a formar parte del material de construcción, mientras que existen otros áridos de adición que se añaden además de los citados, como en los hormigones autocompactantes.

Por otra parte, los hormigones y morteros incluyen una carga caliza o calcárea, también denominada relleno, principalmente consistente en carbonato cálcico ($CaCO_3$), el cual es un material poco abundante y caro; cuando la granulometría hace que la mayor parte de dicha carga pase por el tamiz de 0,063 mm se habla de filler (según UNE-EN 12620), que siendo de carbonato cálcico se denomina filler calizo, utilizado normalmente en hormigones autocompactantes. La carga puede presentarse por sí sola o incluso formar parte de los áridos, siendo los áridos así constituidos de fracción gruesa y de fracción fina los que mayor interés plantean por su impacto económico en el material.

Entre los tipos de hormigones son cada vez más utilizados los autocompactantes, cuyas características propias hacen que rellene por sí solo el molde o encofrado, evitando la compactación. El hormigón en masa se define como el hormigón para

constituir grandes volúmenes. El hormigón estructural se define como el que forma parte de estructuras, siendo en masa o armado. El mortero autonivelante es un mortero que actúa a modo de recubrimiento para nivelar y mejorar la base que se quiere recubrir, consiguiendo una continuidad y uniformidad en la superficie tratada.

Se conoce la patente con número de publicación EP1955986A1 que describe un proceso para fabricar un agregado ligero utilizando un relleno mineral a base de tierra de diatomeas (SiO_2 del 62 % de riqueza) en rango de 5 %-95 % con un 5 % de vidrio para mantener las burbujas de aire juntas. Como silicatos se emplea polvo de vidrio, frita cerámica molida y residuos de cerámica (normalmente de ladrillos). Este agregado es para actuar como un árido ligero y obtener un hormigón de baja densidad de 1,8 Kg/m^3.

Se conoce la patente con número de publicación US2562477A que describe una mezcla para unión de elementos de hormigón compuesta por cemento hidráulico, árido refractario y una pequeña cantidad de material de unión por calor, tomado de un grupo formado por cascotes de vidrio, feldespato y frita cerámica con agua. Se cuece el articulo a 1150ºC y el material fundido por el calor actúa como pegamento de los elementos de hormigón. Una vez cocido, se puede esmaltar por inmersión con un esmalte molido y se vuelve a cocer para dejar la superficie vidriada.

Se tiene entonces la necesidad de encontrar una aplicación del residuo vítreo y colaborar a su reciclaje, como puede ser la utilización del mismo como carga en materiales de construcción, como hormigones y morteros, de manera que además se mejoren las propiedades de los mismos.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención queda establecida y caracterizada en la reivindicación independiente, mientras que las reivindicaciones dependientes describen otras características de la misma.

El objeto de la invención es un material de construcción, del tipo hormigón o mortero, que incluya residuo vítreo, como el procedente de la industria del esmaltado de acero.

El problema técnico a resolver es constituir un material de construcción para alcanzar el objeto citado, se colabore con el reciclaje del residuo vítreo y adicionalmente se mejoren las propiedades del material de construcción respecto al que no tiene dicho residuo vítreo.

A la vista de lo anteriormente enunciado, la presente invención se refiere a un material de construcción con residuo vítreo, del tipo de hormigón o mortero, que comprende una mezcla de cemento, agua, áridos y un residuo, como es conocido en el estado de la técnica. Caracteriza a la invención el que el residuo es un residuo vítreo que comprende frita porcelánica, cuarzo y arcilla; la frita porcelánica consiste esencialmente en Na_2O, Al_2O_3, SiO_2, K_2O, CaO, TiO_2, FeO, MnO y B_2O_3; el residuo vítreo es un sustituto parcial o total de la carga caliza, pudiendo ésta formar de los áridos que componen el material o presentarse por sí sola fuera de dichos áridos.

Una ventaja de la invención, en línea con su objeto, es que utiliza el residuo vítreo, pudiendo proceder de la industria del esmaltado de acero.

Otra ventaja es que se consigue mejorar la sostenibilidad de la industria del esmaltado de acero ya que el residuo vítreo generado se puede reutilizar.

Otra ventaja es que se hace una utilización en ciclo cerrado de los componentes del residuo vítreo, creando un esquema de economía circular.

Otra ventaja es que se colabora a evitar el deterioro medioambiental que produce la existencia del residuo vítreo con las sustancias inorgánicas expuestas.

Otra ventaja es que se produce una revalorización del residuo vítreo en tanto sirve como carga de materiales de construcción.

Otra ventaja es que evita el uso de materias primas, en ocasiones de difícil y cara obtención, de las sustancias que componen el residuo vítreo, en especial de la carga caliza.

Otras ventajas relacionadas con las reivindicaciones dependientes, entre las que se

encuentran las mejoras de las propiedades del material de construcción, se exponen aquí debajo en la exposición detallada.

EXPOSICIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La invención es un material de construcción con residuo vítreo, del tipo de hormigón o mortero, que comprende una mezcla de cemento, agua, áridos y un residuo, el residuo es un residuo vítreo que comprende frita porcelánica, cuarzo y arcilla; la frita porcelánica consiste esencialmente en Na_2O, Al_2O_3, SiO_2, K_2O, CaO, TiO_2, FeO, MnO y B_2O_3; el residuo vítreo es un sustituto parcial o total de la carga caliza.

Un porcentaje que se ha mostrado ventajoso es que el residuo vítreo contiene en peso frita porcelánica entre el 85 % y 90 %, cuarzo entre el 6 % y 10 %, arcilla entre el 4,5 % y 5,5 %; además contiene otros componentes entre el 4 % y 4,5 %.

En relación con la frita porcelánica, unos porcentajes en peso de los óxidos que se han mostrado como ventajosos son: Na_2O entre 11 % y 11,5 %, Al_2O_3 entre 6 % y 7 %, SiO_2 entre 55 % y 60 %, K_2O entre 4,5 % y 5,5 %, CaO entre 1,5 % y 5,5 %, TiO_2 entre 4,5 % y 5,5 %, FeO entre 2 % y 3 %, MnO entre 1,5 % y 2,5 % y B_2O_3 entre 13 % y 13,5 %.

Así, una opción es que la carga caliza queda sustituida por entre el 25 % y el 100 % en peso del residuo vítreo. Con lo cual se consigue una sustitución parcial o total de dicha carga, con el consiguiente ahorro de material que ello supone.

En las siguientes tablas 1, 2, 3 y 4 se muestran diferentes dosificaciones que ilustran la sustitución de la carga caliza.

Tabla 1: Mortero autonivelante, la carga caliza en forma de árido calizo queda sustituida por residuo vítreo al 25 %, 50 % y 100 %

Reemplazos	0 %	25 %	50 %	100 %
Productos	Kg/m^3	Kg/m^3	Kg/m^3	Kg/m^3
Cemento CEM I 52,5 R	503,1	503,1	503,1	503,1

Arena sílice máx. 2 mm	1432,6	1432,6	1432,6	1432,6
Árido calizo	500	375	250	-
Residuo vítreo	-	125	250	500
Aditivo	7,5	7,5	7,5	7,5
Agua	358	374	390	421

Tabla 2: Hormigón autocompactante (HAC), la totalidad de la carga caliza (filler calizo) queda sustituida por residuo vítreo

Material	HAC-C (Kg/m^3)	HAC-A (Kg/m^3)	HAC-B (Kg/m^3)
Cemento CEM I 52,5 R	341	333	321
Grava caliza 4-16 mm	1060	1036	997
Arena caliza 0-4 mm	450	439	423
Arena sílice 0-1 mm	178	174	168
Filler calizo <100µm	196	-	-
Aditivo	5	5	4,58
Residuo vitreo	-	185	178
Agua	200	219	250

En la tabla 2, HAC-C es un hormigón de control, HAC-A y HAC-B son los hormigones constituidos con residuo vítreo.

Tabla 3: Hormigones de masa: HM-20 de pulido y de limpieza, la carga caliza en la forma de árido en la fracción fina queda sustituida por residuo vitreo

	Dosificación (Kg/m^3)			
Material	HM-20/B/20 I estándar pulido.	HM-20/B/20 I pulido con residuo vitreo.	HM-20/B/20 I estándar limpieza.	HM-20/b/20 I Limpieza con residuo vitreo.
CEM II/A-M (W-L) 42,5 R	220	215	216	221
Arena 0-2 mm	700	550	-	-
Arena 0-5 mm	525	525	1060	910
Árido 10 mm	-	-	200	200

Árido 20 mm	875	875	735	735
Aditivos	1,04	1,04	3,24	3,24
Residuo vítreo	-	150	-	150
Agua	135	116	135	115

Tabla 4: Hormigón estructural: hormigón armado HA-25/B/20/XC1; la totalidad de la carga caliza en la forma de árido en la fracción fina queda sustituida por residuo vítreo

Dosificación (Kg/m^3)	
Material	HA-25/B/20/XC1
CEM II/A-M(W-L) 42,5 R	277
Arena 0-2 mm	50
Arena 0-5 mm	880
Árido 10 mm	240
Árido 20 mm	680
Aditivo	4,01
Residuo vitreo	100
Agua	143

Un detalle del residuo vítreo es que está compuesto de partículas de tamaño igual o menor a 50 µm. Con esto se consigue una gran superficie específica, mucho mayor del árido al que sustituye, que suele tener un tamaño de partícula de 100 µm, el cual es el doble de tamaño, como se muestra aquí debajo en la tabla 5.

Tabla 5: Tamaño de partícula

	Árido calizo	Residuo vítreo
Composición	100 % $CaCO_3$	85 %
Densidad	2,72 gr/cm^3	2,63 gr/cm^3
Micraje	100 µm	≤ 50 µm
Superficie especifica Blaine	3675 cm^2/gr	5320 cm^2/gr
% pasante en tamiz 0,063 mm	64 %	100 %

Como se aprecia por la granulometría, el tamiz es similar al del filler calizo, de ahí que pueda sustituirse por éste.

En concreto el material de construcción puede ser un mortero autonivelante, en el que la resistencia a compresión según UNE-EN 1015-11:2000 a 7 días es de hasta 30 MPa y a 28 días es de hasta 50 MPa, que mejora en más de tres veces dicha resistencia frente al material sin residuo vítreo, como se observa en el ejemplo de la tabla 6 aquí debajo.

Tabla 6: Resistencia a flexión y compresión de morteros autonivelantes. UNE-EN 1015-11:2020

Reemplazo	Edad (días)	Flexión (MPa)	Compresión (MPa)
0 %	7	4,91	17,9
25 %	7	6,51	26,24
50 %	7	7,28	29,13
100 %	7	7,1	29,93
0 %	28	6,04	21,49
25 %	28	7,46	37,81
50 %	28	10,99	45,51
100 %	28	11,61	47,75

También el material de construcción puede ser un hormigón autocompactante, en el que la resistencia a compresión según UNE-EN 12390-3:2020 a 7 días es de hasta 30 MPa y a 28 días es de hasta 50 MPa, que igualmente mejora dicha resistencia frente al material sin residuo vítreo (a 7 días 20 MPa, a 28 días 35 MPa).

Otro detalle del material de construcción cuando es un hormigón autocompactante, es que la porosidad es de hasta 7 % (de hasta 12 % en un hormigón autocompactante sin residuo vítreo). Y otro detalle cuando el material de construcción es un hormigón autocompactante, es que la absorción es de hasta 3 % (de hasta 6 % en un hormigón autocompactante sin residuo vítreo). Estas características son importantes en relación a los hormigones puesto que expresan las características hidráulicas de los mismos, que son importantes tanto a la hora de constituirse, de fraguar y, por lo tanto, de sus propiedades físicas finales.

También el material de construcción puede ser un hormigón autocompactante, en el que el índice de permeabilidad al oxígeno según UNE-EN 83966:2008 es de 10^{-18}, lo cual es hasta diez veces menor que el mismo hormigón sin residuo vítreo, con la evidente mejora frente a la corrosión.

También el material de construcción puede ser un hormigón autocompactante, en el que la penetración de agua bajo presión según UNE-EN 12390-8:2020 es de hasta 30 mm, lo cual es hasta diez veces menor que el mismo hormigón sin residuo vítreo, con la evidente mejora frente a la corrosión.

También el material de construcción puede ser un material un hormigón de masa HM-20/B/20/I de pulido y limpieza cuyo árido en la fracción fina queda sustituido por el residuo vítreo, en el que la resistencia a compresión según UNE-EN 12390-3:2020 a 7 días es de hasta 20 MPa y a 28 días es de hasta 30 MPa, lo que mejora la resistencia a compresión entre un 25 y 40 % respecto al hormigón sin residuo vítreo.

También el material de construcción puede ser un hormigón estructural HA-25/B/20/XCI cuyo árido en la fracción fina queda sustituido por el residuo vítreo, en el que la resistencia a compresión según UNE-EN 12390-3:2020 a 7 días es de hasta 28 MPa y a 28 días es de hasta 38 MPa, lo que mejora la resistencia a compresión entre un 40 y 50 % con respecto al hormigón sin residuo vitreo.

El residuo vítreo no afecta a la durabilidad del hormigón según ensayo de determinación de contenido de aire, según Método de presión UNE-EN 12350-7:2020. Este ensayo según el nuevo Código Técnico de Edificación (CTE) sustituye a los ciclos hielo-deshielo. El ensayo determina la cantidad de aire que puede contener el hormigón recién mezclado. Los valores de referencia son entre 2,5 % y 5 %, siendo el resultado con el residuo vitreo 2,7 %. A menos aire ocluido menor riesgo de hielo-deshielo.

El residuo vítreo no afecta a la durabilidad según ensayo de reactividad álcali-sílice y álcali-silicatos, según Método de probetas de mortero UNE 146508:2018. Este ensayo tiene por objeto evaluar la reactividad potencial de tipo álcali-sílice o álcali-silicato de los áridos a través de la expansión de probetas de mortero sumergidas en disolución de NaOH a elevada temperatura. Este residuo vítreo no presenta ninguna reactividad.

REIVINDICACIONES

1.–Material de construcción con residuo vítreo, del tipo de hormigón o mortero, que comprende una mezcla de cemento, agua, áridos y un residuo, **caracterizado por** que el residuo es un residuo vítreo que comprende frita porcelánica, cuarzo y arcilla; la frita porcelánica consiste esencialmente en Na_2O, Al_2O_3, SiO_2, K_2O, CaO, TiO_2, FeO, MnO y B_2O_3; el residuo vítreo es un sustituto parcial o total de la carga caliza.

2.-Material de construcción con residuo vítreo según la reivindicación 1 en el que el residuo vítreo contiene en peso frita porcelánica entre el 85 % y 90 %, cuarzo entre el 6 % y 10 %, arcilla entre el 4,5 % y 5,5 %; además contiene otros componentes entre el 4 % y 4,5 %.

3.-Material de construcción con residuo vítreo, según la reivindicación 1 en el que en la frita porcelánica, los óxidos suponen los siguientes porcentajes en peso: Na_2O entre 11 % y 11,5 %, Al_2O_3 entre 6 % y 7 %, SiO_2 entre 55 % y 60 %, K_2O entre 4,5 % y 5,5 %, CaO entre 1,5 % y 5,5 %, TiO_2 entre 4,5 % y 5,5 %, FeO entre 2 % y 3 %, MnO entre 1,5 % y 2,5 % y B_2O_3 entre 13 % y 13,5 %.

4.-Material de construcción con residuo vítreo, según la reivindicación 1 en el que la carga caliza queda sustituida por entre el 25 % y el 100 % en peso del residuo vítreo.

5.-Material de construcción con residuo vítreo, según la reivindicación 1 en el que el residuo vítreo está compuesto de partículas de tamaño igual o menor a 50 µm.

6.-Material de construcción con residuo vítreo, según la reivindicación 1 siendo dicho material un mortero autonivelante, en el que la resistencia a compresión según UNE-EN 1015-11:2020 a 7 días es de hasta 30 MPa y a 28 días es de hasta 50 MPa.

7.-Material de construcción con residuo vítreo, según la reivindicación 1 siendo dicho material un hormigón autocompactante, en el que la resistencia a compresión según UNE-EN 12390-3:2020 a 7 días es de hasta 30 MPa y a 28 días es de hasta 50 MPa.

8.-Material de construcción con residuo vítreo, según la reivindicación 1 siendo dicho

material un hormigón autocompactante, en el que la porosidad es de hasta 7 %.

9.-Material de construcción con residuo vítreo, según la reivindicación 1 siendo dicho material un hormigón autocompactante, en el que la absorción es de hasta 3 %.

10.-Material de construcción con residuo vítreo, según la reivindicación 1 siendo dicho material un hormigón autocompactante, en el que el índice de permeabilidad al oxígeno según UNE-EN 83966:2008 es de 10^{-18}.

11.-Material de construcción con residuo vítreo, según la reivindicación 1 siendo dicho material un hormigón autocompactante, en el que la penetración de agua bajo presión según UNE-EN 12390-8:2020 es de hasta 30 mm.

12.-Material de construcción con residuo vítreo, según la reivindicación 1 siendo dicho material un hormigón de masa HM-20/B/20/I de pulido y limpieza cuyo árido en la fracción fina queda sustituido por el residuo vítreo, en el que la resistencia a compresión según UNE-EN 12390-3:2020 a 7 días es de hasta 20 MPa y a 28 días es de hasta 30 MPa.

13.-Material de construcción con residuo vítreo, según la reivindicación 1 siendo dicho material un hormigón estructural HA-25/B/20/XCI cuyo árido en la fracción fina queda sustituido por el residuo vítreo, en el que la resistencia a compresión según UNE-EN 12390-3:2020 a 7 días es de hasta 28 MPa y a 28 días es de hasta 38 MPa, lo que mejora la resistencia a compresión entre un 40 y 50 % con respecto al hormigón sin residuo vitreo.

14.-Material de construcción con residuo vítreo, según la reivindicación 1 en el que el contenido de aire es del 2,7 % según UNE-EN 12350-7:2020.

15.-Material de construcción con residuo vítreo, según la reivindicación 1 en el que la reactividad álcali-sílice y álcali-silicatos es nula, según UNE 146508:2018.