



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 N.º de publicación: **ES 2 078 142**

21 Número de solicitud: 9300786

51 Int. Cl.<sup>6</sup>: B09B 3/00

C03C 1/00

C03C 10/04

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **16.04.93**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **01.12.95**

Fecha de concesión: **25.06.96**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **01.08.96**

45 Fecha de publicación del folleto de patente:  
**01.08.96**

73 Titular/es: **Universidad de la Laguna  
c/ Astrofísico Francisco Sánchez s/n  
38204 La Laguna, Tenerife, ES**

72 Inventor/es: **García Hernández, José Enrique;  
Cáceres Alvarado, José Miguel;  
Notario del Pino, Jesús Santiago y  
González Martín, María Mercedes**

74 Agente: **No consta**

54 Título: **Reciclaje de cenizas residuales industriales por vía vitrocerámica.**

57 Resumen:

Se describe un proceso de reciclaje de cenizas residuales de electrofiltro, de origen industrial, mediante un proceso vitrocerámico clásico. Consiste en mezclar la ceniza residual con casco de vidrio doméstico desechable. La mezcla se somete a un primer tratamiento térmico, del que resulta un vidrio de acabado iridiscente. Dicho vidrio se trata nuevamente, por un proceso de cristalización controlada, obteniéndose así el vitrocerámico final. Tanto el vidrio como el vitrocerámico son potencialmente comercializables. El proceso descrito permite reutilizar dos residuos: la ceniza y el vidrio doméstico, y supone la ventaja adicional de reciclar un producto (la ceniza) potencialmente contaminante, por su riqueza en metales pesados.

ES 2 078 142 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el artº 37.3.8 LP.

## DESCRIPCION

El objeto de la presente invención consiste en el reciclaje de cenizas de electrofiltro por vía vitrocerámica, con objeto de obtener tanto materiales vítreos como vitrocerámicos.

Un material vitrocerámico (VC en adelante) es un sólido policristalino obtenido por cristalización controlada de un vidrio. La cristalización se logra sometiendo los vidrios adecuados a un cuidadoso tratamiento térmico, que conduce a la nucleación y crecimiento de fases cristalinas en el vidrio. Si bien en algunos casos la cristalización es completa, es frecuente la presencia de una fase vítrea residual.

La formación controlada de las fases cristalinas da lugar a materiales con estructura de grano fino muy uniforme y libre de poros, con alta concentración de microcristales embutidos en una fase vítrea residual. Ello confiere a los VC gran resistencia a la abrasión y al ataque químico, mínima absorción de agua y, en algunos casos, buenas propiedades como aislante eléctrico. Por esta razón, los VC han sustituido ventajosamente a la cerámica y a los metales en algunas aplicaciones.

No todas las composiciones son susceptibles de responder a un proceso VC. Dicho proceso, sin embargo, es aplicable a un amplio abanico composicional.

Las composiciones más habituales son sistemas de tres óxidos como  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-ZnO-Li}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ , etc. La sílice es el componente fundamental, al ser el principal elemento formador de vidrio, y las arenas cuarcíferas suele ser la fuente de sílice más empleada. Los metales alcalinotérreos (Ca, Mg) se añaden como carbonatos. El Li se incorpora generalmente en forma mineral, (petalita o espodumena), y el boro como ácido bórico o sal sódica (bórax).

También se pueden emplear rocas (basaltos, granitos, tobas, etc.), y residuos industriales (escorias de altos hornos, principalmente) como materia prima para la obtención de VC. Las escorias se modifican por la adición de arena, arcilla y sulfato, con objeto de obtener la composición química adecuada, y agentes nucleantes.

La aplicación del proceso VC al reciclaje de residuos industriales tiene el doble interés de obtener nuevos materiales con valor añadido y eliminar el riesgo ambiental que supone la acumulación de dichos residuos. Un caso concreto son las cenizas recogidas en los electrofiltros de las chimeneas industriales. Se trata de residuos muy ricos en hierro y zinc que mezclados adecuadamente con otras materias (asimismo residuales), pueden ser transformados en nuevos materiales no contaminantes y con valor añadido. Es en este marco donde se inscribe la presente invención.

La invención propuesta consiste, pues, en la obtención de un VC combinando cenizas de electrofiltro (en forma de polvo fino de color ocre), y vidrio residual. La caracterización química de la ceniza arroja la siguiente composición (porcentaje en peso de óxido):

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  ..... 32.00

ZnO	.....	29.09
$\text{SiO}_2$	.....	9.29
$\text{H}_2\text{O}$	.....	9.02
CaO	.....	7.07
MnO	.....	3.88
$\text{Na}_2\text{O}$	.....	2.59
MgO	.....	1.69

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Como elementos minoritarios aparecen:  $\text{B}_2\text{O}_3$  (0.85%),  $\text{K}_2\text{O}$  (0.76%),  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  (0.60%),  $\text{PbO}_2$  (0.59%),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0.52%),  $\text{P}_2\text{O}_5$  (0.31%),  $\text{CuO}$  (0.29%),  $\text{TiO}_2$  (0.23%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.21,  $\text{BaO}$  (0.12%) y  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (0.12%).

La caracterización mineralógica se realizó por Difracción de Rayos X (DRX), usando la técnica del polvo desorientado. El difractograma de la ceniza original (Figura 2), muestra la presencia de magnetita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{FeO}$ ) y zincita ( $\text{ZnO}$ ).

Es importante destacar la presencia, en pequeñas cantidades, de metales con alta toxicidad ambiental como plomo y cromo. El alto contenido en hierro y zinc (más del 60% en peso del total), obliga a considerar la combinación de la ceniza junto a otros componentes (que deben aportar elementos formadores de vidrio:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  ó  $\text{B}_2\text{O}_3$ , en los cuales la ceniza es deficitaria), para obtener materiales VC. Se elige al objeto casco de vidrio de desecho doméstico, residuo que plantea graves problemas de almacenamiento. Así, el proceso permite reutilizar dos residuos: la ceniza y el vidrio.

La composición química estándar del casco de vidrio es como sigue:  $\text{SiO}_2$  (65-71%),  $\text{Na}_2\text{O}$  (12-16%),  $\text{CaO}$  (8-12%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1-5%),  $\text{MgO}$  (1-2%),  $\text{K}_2\text{O}$  (0-1%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0.2-2%) y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0.1-0.3%). La elección del casco de vidrio representa pues dos ventajas desde el punto de vista composicional: aporta sílice (elemento formador de vidrio), e incorpora una proporción importante de sodio (elemento fundente), lo que reduce sensiblemente el punto de fusión de la mezcla, con el consiguiente ahorro energético.

El procedimiento de obtención del vidrio y del VC es simple y no difiere en esencia de los procedimientos vitrocerámicos convencionales. Pasa inicialmente por someter una mezcla ceniza: casco de vidrio en proporción variable a tratamiento térmico. La temperatura no debe superar nunca los  $1600^\circ\text{C}$ , a fin de no dañar los materiales refractarios del horno. Concluido el proceso, el fundido se cuela y se enfría rápidamente para obtener así el vidrio. La siguiente etapa consiste en someter el vidrio recién formado a un tratamiento térmico posterior, a fin de permitir la nucleación y el crecimiento de fases cristalinas, y conseguir así el VC final.

Las áreas más prometedoras para la aplicación de VC preparados a partir de estos residuos son múltiples: losetas antiabrasión para pavimentación de instalaciones industriales, baldosas resistentes al ataque químico para recubrimiento de paredes, paneles inifugos, placas de cocina, y tuberías industriales para la conducción de reactivos químicos o para el transporte de polvos abrasivos, hasta la fibra mineral para paneles de aislamiento térmico y acústico, campo novedoso aún en desarrollo en nuestro país, y que podría tener un

mercado prometedor.

Otras ventajas del proceso de reciclaje objeto de patente, además de las ya descritas, aparecen a la luz del ejemplo que a continuación se describe, a título meramente ilustrativo, y que en modo alguno limita las posibilidades de la invención.

Ejemplo de aplicación (Figura 1)

Se prepara una mezcla que contiene un 60% en peso de casco de vidrio y un 40% de ceniza de electrofiltro. Se homogeneiza por molienda y se funde en crisol sílico-aluminoso en horno eléctrico, manteniéndose a 1450°C durante 2 horas en atmósfera aireada (oxidante). El fundido se cuela sobre un molde de acero precalentado a 500°C, manteniendo esta temperatura durante 30 minutos para luego enfriar hasta temperatura ambiente con objeto de eliminar las tensiones en el vidrio. La pieza obtenida presenta un color negro brillante, con efectos iridiscentes, y aspecto vítreo (lo que sugiere su posible empleo en la fabricación de piezas decorativas). El difractograma de rayos X muestra la no existencia de fases cristalinas (Figura 3).

Se realiza el siguiente tratamiento térmico a fin de verificar la tendencia del vidrio obtenido a la cristalización:

- 1.- Desde temperatura ambiente hasta 750°C a una velocidad de calentamiento de 8°C/min.
- 2.- Se mantiene 1 hora a 750°C.
- 3.- De 750°C hasta 900°C a 8°C/min.
- 4.- Se mantiene 2 horas a 900°C.
- 5.- De 900°C hasta 1050°C a 8°C/min.
- 6.- Se mantiene 4 horas a 1050°C.
- 7.- Se enfría a razón de 20°C/min hasta temperatura ambiente.

Se introdujeron tres muestras en el horno, para poder estudiar el comportamiento de cada

una a cada temperatura de tratamiento, 750, 900 y 1050°C. El examen por DRX muestra la aparición de fases cristalinas en todas ellas, sin diferencias sustanciales entre sí. La Figura 4 presenta el difractograma de las muestras a 750 y 1050°C, en el que se han identificado magnetita y diópsido ( $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ ) como fases cristalinas. Ello permite realizar el proceso de desvitrificación a temperatura más baja (750°C), lo que supone un ahorro energético adicional.

Los posibles campos de aplicación para los VC obtenidos irían desde las losetas para pavimentos industriales resistentes a la abrasión hasta la fibra mineral para paneles de aislamiento térmico y acústico, campo novedoso aún en desarrollo en nuestro país, y que podría tener un mercado prometedor.

Finalmente, es necesario recordar que tanto el vidrio como el VC obtenidos a partir del proceso de reciclaje descrito en la presente memoria son aprovechables, dependiendo la elección de uno u otro del sector de aplicación adecuado.

Descrita la naturaleza de la Invención y la manera de llevarla a la práctica, así como los resultados obtenidos, se hace constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en tanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia de la referida Invención, y reservándose los Peticionarios el derecho a obtener los correspondientes certificados de adición por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconsejar la práctica, reivindicándose a título privativo las siguientes particularidades sobre las cuales ha de recaer la concesión del privilegio de patente de invención que se solicita, con arreglo a las siguientes

### REIVINDICACIONES

1. Reciclaje de cenizas residuales industriales por vía vitrocerámica, **caracterizado** por el empleo de cenizas de electrofiltro.

2. Reciclaje de cenizas residuales industriales por vía vitrocerámica, según la reivindicación 1, **caracterizado** por el empleo conjunto de otro material residual, como es el casco de vidrio doméstico.

3. Reciclaje de cenizas residuales industriales por vía vitrocerámica, según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque ambos residuos se mezclan en proporción variable y se homogeneizan por molienda.

4. Reciclaje de cenizas residuales industriales por vía vitrocerámica, según las reivindicaciones

1, 2 y 3, **caracterizado** porque la mezcla conjunta se somete a tratamiento térmico, a temperatura superior al punto de fusión de la mezcla, e inferior a 1600°C.

5. Reciclaje de cenizas residuales industriales por vía vitrocerámica, según la reivindicación 4, **caracterizado** porque el enfriamiento de la mezcla rinde un producto vítreo, no contaminante susceptible de aplicación comercial.

6. Reciclaje de cenizas residuales industriales por vía vitrocerámica, según la reivindicación 5, **caracterizado** porque el vidrio puede someterse a un segundo tratamiento térmico de cristalización, al cabo del cual se obtiene un producto vitrocerámico, asimismo aplicable comercialmente.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

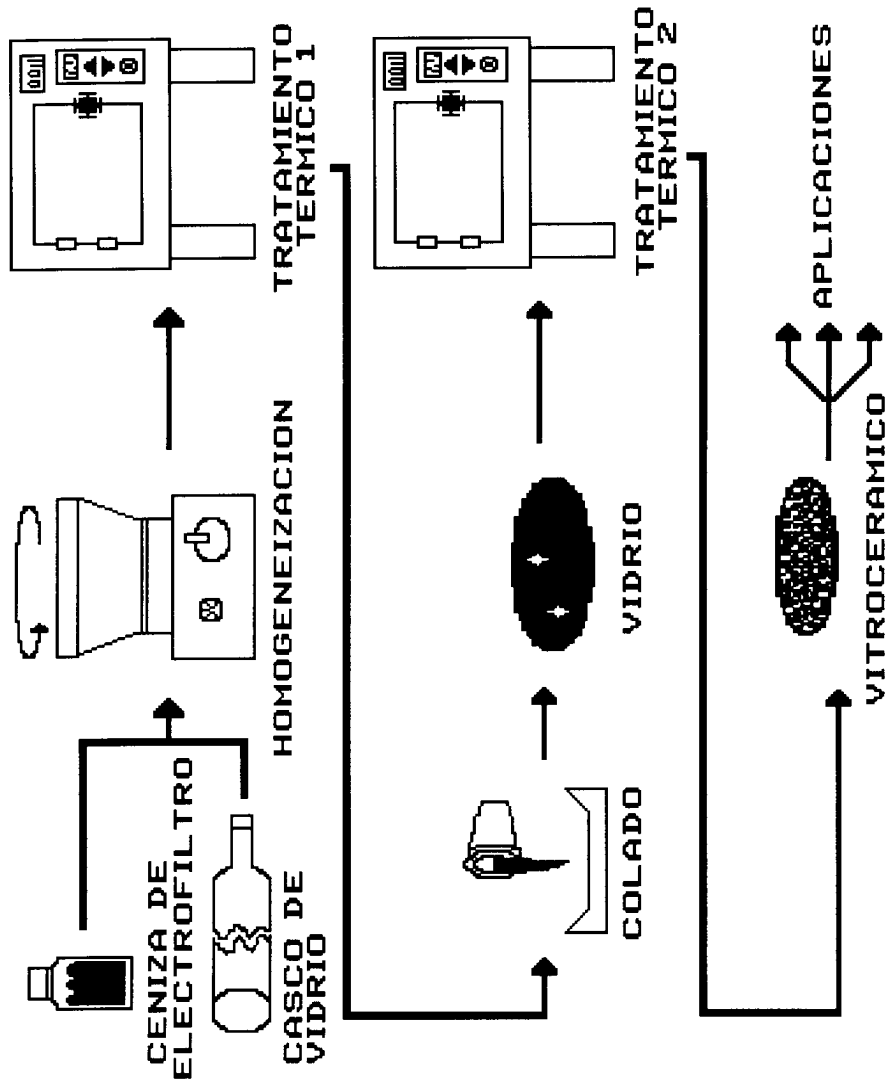


Figura 1.

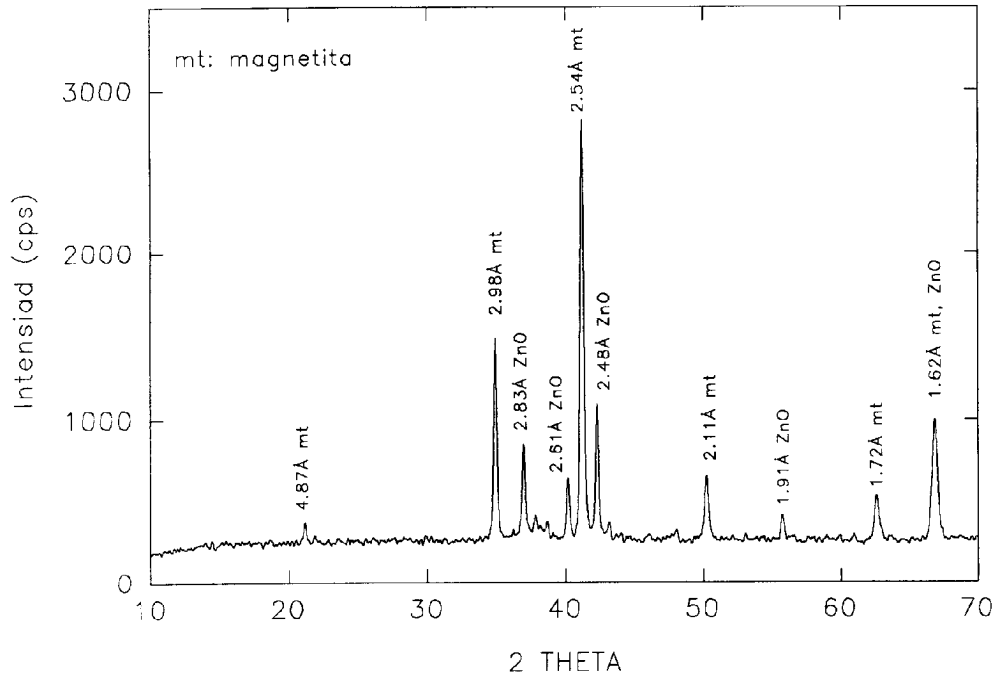


Figura 2

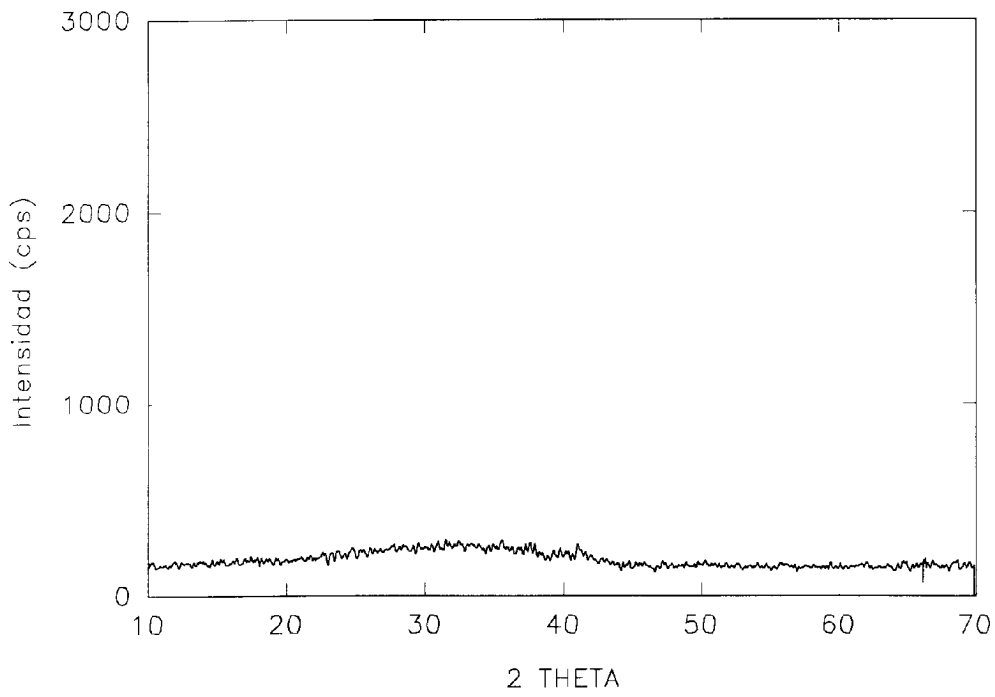


Figura 3

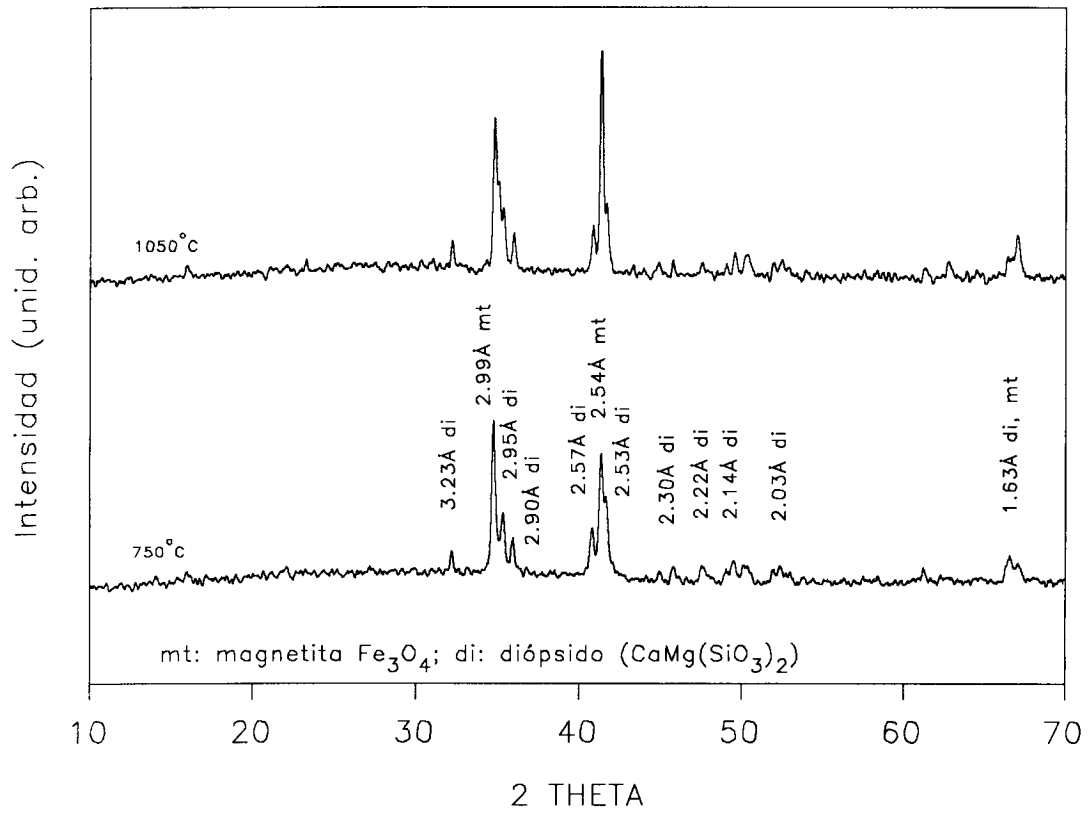


Figura 4



INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>: B09B 3/00, C03C 1/00, 10/04

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	EP 493217 A (TOKYO METROPOLITAN GOVERNMENT) (01.07.92) * Todo el documento *	1-6
A	GB 1459178 A (KAREL VACLAV DOSTAL) (22.12.76) * Todo el documento *	1-6
A	EP 445030 A (NATIONAL RECOVERY TECHNOLOGIES INC.)(04.09.91) * Resumen *	1-5

**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 n.º:

**Fecha de realización del informe**  
10.10.95

**Examinador**  
M.P. Corral Martínez

**Página**  
1/1