



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 222 800**

② Número de solicitud: 200301247

⑤ Int. Cl.7: **C04B 35/20**
C04B 35/16

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **27.05.2003**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **01.02.2005**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
01.02.2005

⑦ Solicitante/s:
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES**

⑦ Inventor/es: **Torrecillas San Millán, Ramón y
Díaz Rodríguez, Luis Antonio**

⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Productos cerámicos procedentes del reciclado de lodos de rocas peridotíticas ultrabásicas: dunitas y serpentinitas.**

⑤ Resumen:

Productos cerámicos procedentes del reciclado de lodos de rocas peridotíticas ultrabásicas: dunitas y serpentinitas.

Se trata del conformado de piezas cerámicas (ladrillos, pavimentos y revestimientos) a partir de materias primas naturales (rocas peridotíticas ultrabásicas: dunitas-serpentinitas), procedentes de los lodos de recuperación de las canteras. Con ello, se consiguen unas piezas cerámicas que poseen valores de resistencia mecánica muy altos y con porosidades muy bajas, color de cocción y calidades de pulido superficial óptimos. Son muy adecuadas para el sector de la construcción, comparables a los materiales que se comercializan en la actualidad; como pavimentos y revestimientos (gres porcelánico), y con unas propiedades de acumulación de calor de tipo estático, que las hacen también muy adecuadas para el consumo eléctrico nocturno, con resultados equiparables a los materiales existentes en el mercado. Hecho relevante del procedimiento es la mejora de las condiciones medioambientales del entorno por el reciclado de los numerosos lodos originados en las canteras de este tipo de rocas ultrabásicas.

ES 2 222 800 A1

DESCRIPCIÓN

Productos cerámicos procedentes del reciclado de lodos de rocas peridotíticas ultrabásicas: dunitas y serpentinitas.

5 **Sector de la técnica**

Conformado de bloques cerámicos, pavimentos y revestimientos de gres porcelánico a partir de materias primas naturales (rocas ultrabásicas) procedentes de los lodos de recuperación de las canteras.

10 **Estado de la técnica**

Las peridotitas son unas rocas plutónicas ultrabásicas de difícil clasificación dado el alto grado de serpentización que les suele afectar. Sus componentes máficos principales son minerales de los grupos del olivino, de los piroxenos y de los anfíboles y con trazas de plagioclasas cálcicas y de minerales metálicos como la magnetita, la ilmenita, la cromita, etc.. Los términos de olivino, dunita y serpentinita son las principales denominaciones comerciales de este tipo de rocas (Tirlocq, J., Pasek, W., Colson, M., and Arias, L., Etude comparative de deux silicates de magnesium, la dunita et l'olivine, en tant qu'agents d'élimination du potassium en Aut. Fourneau. Silicates Industriels, 1992, 57 15-24) (Rudi, F., Olivine: A Norwegian forte. Ind. Minerals, 2001, Nov. 45-49) (Watson, I., Olivine and dunita slag uses foster right market. Ind. Minerals, 1980, Dec. 57-63). Todas ellas poseen olivino en variadas proporciones. El olivino, de fórmula $(Mg,Fe)_2SiO_4$, es una solución sólida de dos minerales: forsterita ($MgSiO_4$) y fayalita (Fe_2SiO_4). La dunita es la roca rica en olivino (>90% en volumen) y la serpentinita es una roca constituida fundamentalmente por minerales arcillosos del grupo de la serpentina, de fórmula general $(Mg,Fe)_3Si_2O_5(OH)_4$, que se origina por alteración de las rocas olivínicas o duníticas. Comercialmente, el término olivino se emplea para designar materiales con unos contenidos en MgO entre 45-50% (en peso), un 39-42% en SiO_2 , un 5-8% en F_2O_3 y unas pérdidas por calcinación entre el 1-2%; mientras los términos dunita-serpentinita se refieren a rocas con contenidos en MgO entre un 35-45% (% en peso) y en SiO_2 entre un 36-39% (% en peso) y con unas pérdidas por calcinación por encima del 8% (% en peso) A nivel mundial, los principales depósitos explotables de rocas peridotíticas son del tipo serpentinita.

El procedimiento de la invención se dirige a la elaboración de piezas cerámicas de aplicación industrial, como por ejemplo, ladrillos acumuladores de calor (Patente 2 099 033: Procedimiento para la obtención de bloques cerámicos acumuladores de calor a partir de barrojos del Proceso Bayer) (Tesis Doctoral de Guillermo Andrés Pérez Rodríguez: Obtención de ladrillos acumuladores de calor a partir de lodos rojos) y pavimentos de tipo gres porcelánico (Palmonari, C., Il gres porcellanato. Ed. Castellanaro Fiandre Ceramiche SpA, 1989). Los ladrillos acumuladores de calor son unos materiales cerámicos capaces de almacenar el calor durante un periodo determinado de tiempo y cederlo al ambiente cuando sea el caso. La composición química de los ladrillos comerciales se divide en dos grupos bien diferenciados: los de composición mayoritaria en óxidos de hierro ($Fe_2O_3 - Fe_3O_4$) y los que su composición principal está constituida por óxido de magnesio (MgO). Algunas de las principales propiedades de los ladrillos acumuladores de calor existentes en el mercado, se exponen en la Tabla 2. Además, estas propiedades hay que conjugarlas con unos razonables costes de producción de las piezas.

TABLA 2

Algunas de las propiedades técnicas de los ladrillos comerciales acumuladores de calor

Ladrillos de composición mayoritaria	Densidad aparente (valores medios) gr/cm^3	Conductividad térmica (valores medios) $Kcal/m\ h\ ^\circ C$	Calor específico (valores medios) $Kcal/Kg\ ^\circ C$
Óxidos de hierro	3,75 -3,91	1,5 -1,8	0,22 – 0,23
Óxido de magnesio	2,64 – 3,10	2,2 – 4,3	0,24 - 0,28

Los pavimentos cerámicos de gres porcelánico son unos materiales cerámicos no vidriados, coloreados en masa y totalmente gresificados. Son materiales con una elevada resistencia a la abrasión y mecánica, con una baja capacidad de absorción de agua, y siendo una de las características principales del “porcelanato” su favorable capacidad para ser pulido, por lo que es muy importante controlar el grado superficial o de acabado de las piezas. Algunas de las principales propiedades del gres porcelánico existente en el mercado, se exponen en la Tabla 3.

ES 2 222 800 A1

TABLA 3

Algunas de las propiedades técnicas del gres porcelánico

Absorción de agua (%)	Resistencia a la flexión (MPa)	Coefficiente de dilatación $[(^{\circ}\text{C})^{-1} \times 10^{-6}]$	Choque térmico
< 0,05%	> 50	6,5	resiste

Descripción de la invención

El procedimiento desarrollado en esta patente permite obtener ambos tipos de materiales cerámicos a partir de materias naturales (lodos residuales de rocas peridotíticas ultrabásicas), partiendo del machaqueo de las mismas, dada su utilización en otros sectores industriales (áridos por ejemplo), y su posterior obtención de finos que se lixivian a unas grandes balsas de concentración. El almacenamiento de estos lodos, suele constituir un gran problema medioambiental en todas las canteras de extracción de este tipo de rocas peridotíticas, entrando en confrontación con los servicios de medio ambiente dentro de la Comunidad Autónoma donde se ubica la cantera.

Breve descripción de la invención

1.- Una vez que las rocas ultrabásicas peridotíticas son extraídas con palas mecánicas u otros medios de arranque de la explotación o cantera, los grandes bloques se introducen en un sistema de quebrantado primero y de molienda fina después hasta alcanzar tamaños granulométricos impalpables. Esta etapa final de molienda se hará en húmedo, generándose una gran cantidad de lodos que con posterioridad serán atomizados para su secado y posterior utilización.

2.- El material atomizado está listo para poder ser prensado, extrusionado o efectuado cualquier otro procedimiento industrial de conformado para obtener piezas con los tamaños requeridos.

3.- Una vez obtenidas las piezas conformadas, se secan a 120°C durante unas 24 horas y con posterioridad se tratan térmicamente a temperaturas entre 1000 - 1400°C.

4.- Finalmente, las piezas cocidas son sometidas o no a los pulidos industriales correspondientes para obtener un acabado superficial liso y brillante.

Ejemplos de realización de la invención

Ejemplo 1

Diversos lodos residuales procedentes de las balsas de decantación de una explotación de rocas peridotíticas (serpentina-dunita), mina David, en Llandoy, en el municipio de Cariño (La Coruña), propiedad de la empresa PA-SEK,S.A. fueron extraídos y posteriormente secados para su posterior análisis granulométrico (método láser). Los resultados se exponen en la Tabla 4 y se consideraron los siguientes intervalos granulométricos:

Arena > 62 micras
4 micras < limo < 62 micras
arcilla < 4 micras

TABLA 4

Resultados granulométricos

Muestras	Arcilla	Limo	Arena
Lodo 1	27,88	54,61	17,51
Lodo 2	21,46	55,20	23,34
Lodo 3	26,90	53,48	19,62
Lodo 4	24,18	54,79	21,03

Los resultados obtenidos del análisis mineralógico efectuado sobre el lodo seco son los siguientes:

ES 2 222 800 A1

Minerales no arcillosos

Forsterita, minerales del grupo de los piroxenos (enstatita), minerales del grupo de los anfíboles (actinolita, tremolita, hornblenda magnésica).

Minerales arcillosos

Minerales del grupo de la serpentina (antigorita) mayoritarios, minerales del grupo de la clorita y de la vermiculita.

El análisis químico (% en peso) de los lodos por fluorescencia de rayos X, se expone en la Tabla 5.

TABLA 5

Resultados de los análisis químicos de los lodos muestreados

Muestras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Ppc
Lodo 1	39,81	3,83	6,65	3,111	0,194	0,188	<0,10	32,0	0,070	0,148	13,93
Lodo 2	39,17	4,06	6,167	3,553	0,215	0,215	<0,10	31,85	0,079	0,146	14,48
Lodo 3	39,13	4,31	6,351	3,327	0,220	0,172	<0,10	31,93	0,087	0,162	14,24
Lodo 4	38,85	4,59	6,338	3,005	0,212	0,167	<0,10	32,36	0,120	0,159	14,16

El polvo seco procedente de los lodos se molido aún más en un molino de bolas de alúmina durante 24 horas y con el grado de humedad correspondiente se prensaron uniaxialmente, a unos 400 Kg/cm², unas pastillas de 41 mm de diámetro por 6 mm de espesor. Los resultados de la cocción a diversas temperaturas del material indican que 1200°C, con un tiempo de estancia de una hora, es la temperatura idónea para obtener piezas con las propiedades que se exponen en la Tabla 6.

TABLA 6

Características de las pastillas obtenidas a 1200°C por prensado uniaxial

Densidad real gr/cm ³	Coefficiente de dilatación $\alpha_{700-800} [(^{\circ}\text{C})^{-1} \times 10^{-6}]$	Conductividad térmica (600°C) Kcal/mh°C	Porosidad abierta (%)	Resistencia a la flexión en cuatro puntos (MPa)	Absorción de agua (%)	Contracción lineal (%)
2,86	12,44	2,23	0,02	104,97	0	11,74

Las pruebas de pulido realizadas sobre la superficie de las piezas sinterizadas a 1200°C confirman el excelente acabado superficial de las mismas y un pulido espejo de óptima calidad.

Ejemplo 2

Los lodos serpentínicos se secaron hasta conseguir un grado de humedad del 5% y se introdujeron en una extrusionadora de laboratorio obteniéndose probetas paralelepédicas de 20 x 60 mm y de longitud variable. Las placas que se conformaron fueron secadas a 120°C durante 24 h en una estufa de laboratorio. Posteriormente fueron cocidas hasta la misma temperatura que la expuesta en el ejemplo 1 y los resultados se exponen en la Tabla 7.

TABLA 7

Características de las probetas obtenidas a 1200°C por extrusión

Densidad real gr/cm ³	Coefficiente de dilatación $\alpha_{700-800} [(^{\circ}\text{C})^{-1} \times 10^{-6}]$	Conductividad térmica (600°C) Kcal/mh°C	Porosidad abierta (%)	Resistencia a la flexión en cuatro puntos (MPa)	Absorción de agua (%)	Contracción lineal (%)
2,86	12	2,23	0,07	120,44	0	11,85

ES 2 222 800 A1

REIVINDICACIONES

- 5 1. Productos cerámicos procedentes del reciclado de lodos de rocas ultrabásicas (serpentinitas-dunitas) obtenidos a 1200°C **caracterizados** por presentar una resistencia a la flexión superior a 100 Mpa, porosidad inferior al 0,1% y absorción de agua prácticamente nula.
- 10 2. Productos cerámicos procedentes del reciclado de lodos de rocas ultrabásicas (serpentinitas-dunitas) **caracterizados** por presentar una resistencia a la flexión superior a 100 Mpa, conductividad térmica superior a 2 Kcal/mh°C porosidad inferior al 0,1% y absorción de agua prácticamente nula.
- 15 3. Productos cerámicos procedentes del reciclado de lodos de rocas ultrabásicas (serpentinitas-dunitas) de acuerdo con la reivindicación 1 para su uso como pavimentos y revestimientos cerámicos de gres porcelánico.
- 20 4. Productos cerámicos procedentes del reciclado de lodos de rocas ultrabásicas (serpentinitas-dunitas) de acuerdo con la reivindicación 2 para su uso como bloques acumuladores de calor.
- 25 5. Procedimiento para la obtención de productos cerámicos, según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** por la utilización de los residuos de rocas ultrabásicas (serpentinitas-dunitas) que una vez molturadas y conformadas se someten a un secado a 120°C durante 24h y tratamiento térmico a temperaturas superiores a 1000°C.
- 30 6. Procedimiento para la obtención de productos cerámicos, según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** por la utilización de los residuos de rocas ultrabásicas (serpentinitas-dunitas) que una vez molturadas y conformadas se someten a un secado a 120°C durante 24h y tratamiento térmico a preferentemente a temperatura entre 1000 y 1400°C.
- 35 7. Procedimiento para la obtención de productos cerámicos según reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque las materias primas estarán molturadas, bien por vía seca o en húmedo, y tendrán tamaños de partícula desde 300 micras hasta impalpable.
- 40 8. Procedimiento para la obtención de productos cerámicos según reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque se utiliza cualquier método de conformado, como por ejemplo, extrusión, presión uniaxial o isostática.
- 45 9. Procedimiento para la obtención de productos cerámicos según reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque las plaquetas cerámicas podrán ser procesadas mediante el empleo de barbotinas, para su posterior utilización por colaje a presión y/o atmosférico, y que podrán ser secadas, atomizadas o mediante filtros prensas para su posterior prensado uniaxial o isostático.
- 50
- 55
- 60
- 65



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 222 800

② Nº de solicitud: 200301247

③ Fecha de presentación de la solicitud: 27.05.2003

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.7: C04B 35/20, 35/16

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ES 2099033 A (UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA) 01.05.1997	1-9
A	US 4214910 A (BAUMGART) 29.07.1980, ejemplos.	1-9
A	US 6264875 A (PYUN) 24.07.2001, reivindicaciones.	1-9
A	WO 9103577 A (HECKEL) 21.03.1991, resumen.	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

14.10.2004

Examinador

J. García-Cernuda Gallardo

Página

1/1