

(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
27 de septiembre de 2012
(27.09.2012)



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2012/127090 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C04B 11/26 (2006.01) *C04B 28/14* (2006.01)
C04B 18/04 (2006.01) *C04B 22/14* (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2012/070178

(22) Fecha de presentación internacional:
21 de marzo de 2012 (21.03.2012)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P201130409 22 de marzo de 2011 (22.03.2011) ES

(71) Solicitantes (*para todos los Estados designados salvo US*):
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC) [ES/ES]; Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES). **UNIVERSIDAD DE HUELVA** [ES/ES]; Dr. Cantero Cuadrado, 6, E-21071 Huelva (ES). **CENTRO DE INVESTIGACIONES ENERGÉTICAS, MEDIOAMBIENTALES Y TECNOLÓGICAS (CIEMAT)** [ES/ES]; Avenida Complutense, 22, E-28040 Madrid (ES).

(72) Inventores; e

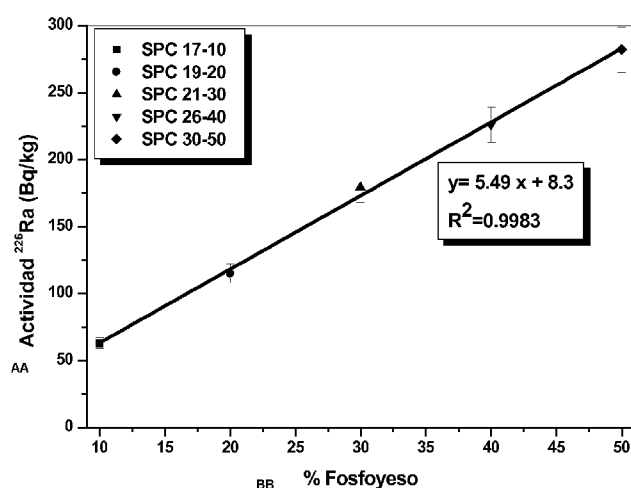
(75) Inventores/Solicitantes (*para US solamente*): **LÓPEZ GÓMEZ, Félix Antonio** [ES/ES]; Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Avenida Gregorio del Amo, s/n, E-28040 Madrid (ES). **AGUACIL PRIEGO, Francisco José** [ES/ES]; Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Avenida Gregorio del Amo, s/n, E-28040 Madrid (ES). **LÓPEZ DELGADO, Aurora** [ES/ES]; Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Avenida Gregorio del Amo, s/n, E-28040 Madrid (ES). **TAYIBI EL AMRANI, Hanan** [ES/ES]; Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Avenida Gregorio del Amo, s/n, E-28040 Madrid (ES). **GARCÍA DÍAZ, Irene** [ES/ES]; Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Avenida Gregorio del Amo, s/n, E-28040 Madrid (ES). **GASCO LEONARTE, Catalina** [ES/ES]; Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), Avenida Complutense, 22, E-28040 Madrid (ES). **BOLIVAR RAYA, Juan Pedro** [ES/ES]; Universidad de Huelva, Dr. Cantero Cuadrado, 6, E-21071 Huelva (ES). **GASQUEZ GONZÁLEZ, Manuel Jesús** [ES/ES]; Universidad de Huelva, Dr. Cantero Cuadrado, 6, E-21071 Huelva (ES).

(74) Mandatario: **UNGRIA LÓPEZ, Javier**; Avenida Ramón y Cajal, 78, E-28043 Madrid (ES).

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: METHOD FOR STABILIZING PHOSPHOGYPSUM TO REDUCE NATURAL RADIONUCLIDE EMISSIONS

(54) Título : PROCEDIMIENTO DE ESTABILIZACIÓN DE FOSFOYESOS PARA LA DISMINUCIÓN DE LAS EMISIONES DE RADIONUCLEIDOS NATURALES



(57) Abstract: A method for stabilizing phosphogypsum, characterized in that it comprises the following steps: a) initial preparation of the phosphogypsum by means of filtration, neutralization to a pH of at least 4, and drying to a moisture content of at most 10%; b) preparation of a mixture of at least gravel, sand, elemental sulphur and the phosphogypsum resulting from step a); c) heating of said mixture resulting from step b) between 150°C and 165°C; d) cooling of the mixture obtained in step c) to 130-150°C and addition of at least one sulphur polymer, resulting in a polymeric sulphur cement; e) forming, by means of vibration, of the polymeric cement obtained in step d); and f) cooling of the formed polymeric cement.

(57) Resumen: Un procedimiento de estabilización de fosfoyeso caracterizado porque comprende las siguientes etapas: a) Preparación inicial del fosfoyeso mediante filtración, neutralización hasta pH de al menos 4 y secado hasta que tenga una humedad igual o inferior al 10 %, b) preparar una mezcla de al menos grava, arena, azufre elemental y el fosfoyeso resultante de la etapa a), c) calentar dicha mezcla obtenida en la etapa b) entre

[Continúa en la página siguiente]

WO 2012/127090 A1



(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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

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

PROCEDIMIENTO DE ESTABILIZACIÓN DE FOSFOYESOS PARA LA DISMINUCIÓN DE LAS EMISIONES DE RADIONUCLEIDOS NATURALES

Sector de la Técnica

5 La invención se refiere a un proceso de estabilización de los fosfoyesos, residuos procedentes de la industria de producción de ácido fosfórico por vía húmeda (sulfúrico) que utiliza como materia prima fosfato roca de origen sedimentario, mediante la utilización de azufre elemental y un polímero de azufre. Más concretamente, la invención se relaciona con la recuperación y reciclado de fosfoyesos obteniendo materiales de construcción con niveles
10 de radionucleidos naturales por debajo de los límites permitidos por la legislación de la Unión Europea.

Estado de la Técnica

15 La estabilización se define como el proceso mediante el cual los contaminantes presentes en un material quedan total o parcialmente confinados por la adición de un medio soporte aglomerante u otros modificadores. Igualmente, la solidificación es el proceso que mediante la utilización de aditivos modifica la naturaleza física del residuo. Por lo tanto, los objetivos de la estabilización y solidificación (E/S) abarcan a la vez la reducción de la toxicidad y movilidad del residuo así como la mejora de las propiedades técnicas del material
20 estabilizado. Este proceso se ha utilizado ampliamente para la gestión de residuos peligrosos y la fijación de los agentes contaminantes. La US-EPA (Agencia Estadounidense de Medio Ambiente) define los procesos de E/S como todas aquellas técnicas que reducen el potencial de peligrosidad de un residuo, transformando el agente contaminante en su forma menos soluble, tóxica o móvil. La naturaleza física del residuo y sus características de manejo no
25 tienen por qué ser alteradas por esta técnica. Las técnicas de E/S fueron calificadas por la EPA como “Mejor Tecnología Demostrada Disponible” (Best Demonstrated Available Technology - BDAT) para el tratamiento de residuos.

30 El proceso de producción de ácido fosfórico se basa, generalmente, en el ataque y posterior disolución de la roca fosfática con ácido sulfúrico diluido al 70%, originándose en dicha reacción química el sub-producto sólido denominado fosfoyeso, el cual está compuesto mayoritariamente (más del 95%) por sulfato cálcico dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) más otras sustancias químicas como flúor, ácido fosfórico, metales traza, etc.

La producción mundial de fosfoyeso está comprendida entre 100-280 millones de toneladas cada año, siendo los mayores países productores USA, la antigua URSS, China, África y los países del Este de Europa.

5 Las industrias de producción de ácido fosfórico están clasificadas como industrias NORM (acrónimo de Naturally Occurring Radioactive Material). Las industrias NORM se caracterizan porque o bien utilizan materia prima que presenta la particularidad de contener concentraciones elevadas de radionucleidos naturales, o bien porque, debido a las características propias de su proceso de producción, los productos comerciales, sub-productos
10 o residuos están enriquecidos en los mencionados radionucleidos (1,2). Por ello, y atendiendo al Real Decreto 783/2001 sobre Protección Sanitaria contra la Radiaciones Ionizantes actualmente vigente en España (Titulo VII) (3), se debe realizar un control radiológico de los materiales obtenidos con el fosfoyeso a fin de determinar si existe un incremento significativo de la exposición recibida por los trabajadores o los miembros del público que no
15 pueda considerarse despreciable desde el punto de vista de la protección radiológica.

La roca fosfática utilizada como materia prima en las plantas españolas de producción de ácido fosfórico suele ser de origen sedimentario y procede fundamentalmente de Marruecos, conteniendo concentraciones de actividad de ^{238}U en torno a $1,5 \times 10^3$ Bq/kg en
20 equilibrio secular con todos sus descendientes (4), por lo que le es aplicable el Título VII de la citada normativa. Este problema es común a todos los fosfoyesos existentes en el mundo (5). Un estudio previo, realizado por los inventores, señala que a escala mundial los fosfoyesos contienen concentraciones variables de radionucleidos naturales en función de la naturaleza y procedencia de la roca fosfática. Así, el ^{238}U entre 10 y 1500 Bq/kg; ^{226}Ra entre
25 15-1140 Bq/kg; ^{210}Pb entre 82-1370 Bq/kg; ^{210}Po entre 82-1030 Bq/kg y ^{230}Th , entre 113-280 Bq/kg. Por otro lado, investigaciones previas realizadas por los autores de esta invención han demostrado que la mayoría del uranio (más del 85 %) y del Th (más del 60%) experimenta su disolución en el proceso y acompaña al ácido fosfórico producido, mientras que, por el contrario, más del 95% del ^{226}Ra , del 80% del ^{210}Pb y del 90% del ^{210}Po presentes
30 originalmente en la roca fosfática quedan ligados al fosfoyeso (6).

Varios autores han estudiado la incorporación de mezclas constituidas por fosfoyeso (tratado térmicamente), cal y cenizas volantes a la formulación de cementos y pavimentos para su empleo en bases y sub-bases para carreteras. La mezcla cal-fosfoyeso-ceniza mejora

de una forma muy notable la resistencia a la compresión y favorece la estabilización de los suelos. Degirmenci *et al.* (7) establecen la posible utilización industrial, en grandes cantidades, de este tipo de mezclas combinando el fosfoyeso con cenizas volantes y cemento Portland.

5

Por otro lado, la mayor parte de los estudios realizados sobre la inmovilización de los residuos radioactivos, a los que por cierta analogía podemos asignar el fosfoyeso, han empleado el cemento Portland para la inertización. El problema de inmovilización con cemento se basa sobre todo en la durabilidad de los cementos y en estudiar la presencia de radionucleidos en los lixiviados de dichos materiales. El Departamento de Energía de los EEUU (8) empieza a cuestionar la durabilidad de la retención de los radionucleidos de residuos de alta reactividad en el cemento, como lo muestra un reciente informe presentado al Congreso.

10

Los cementos de azufre (SPC, Sulfur Polymer Concrete) han sido uno de los desarrollos más interesantes llevados a cabo en los últimos veinte años, debido a su relativa simplicidad de fabricación y a sus interesantes propiedades, utilizándose como materiales de construcción en aplicaciones especiales, construcción de carreteras, ya que presentan mejores propiedades que los materiales fabricados con cemento Portland, en especial, su resistencia química y a la corrosión.

15

20

McBee *et al.* (9) comparan las propiedades físicas de los cementos de azufre y de los cementos Portland convencionales. Los cementos de azufre tienen propiedades superiores a las del cemento Portland en muchas de las aplicaciones en ingeniería civil. Los cementos de azufre, además, no necesitan fraguado y alcanzan su máxima resistencia mecánica en un corto intervalo de tiempo inferior a un día, frente a un mínimo de 28 días de fraguado en atmósfera húmeda en un Portland convencional. Debido a estas propiedades, los cementos de azufre encontraron rápidamente un importante mercado en muchos países del mundo.

25

En 1971 en Canadá, el Center for Mineral and Energy Technology (CENMET) y el National Research Council (NRC) iniciaron un proyecto de investigación para el desarrollo de cementos de azufre. Los cementos de azufre se obtienen a partir de una mezcla de un 95% de azufre elemental y un 5% de un azufre modificado con compuestos orgánicos, normalmente corrientes olefinicas obtenidas en la destilación del petróleo (ciclopentadienos y

30

sus derivados). El fundamento y necesidad de utilizar un azufre modificado con compuestos orgánicos junto con el azufre elemental se basa en las transformaciones cristalográficas del S en función de la temperatura (S_α y S_β). Una descripción de estos fundamentos se puede encontrar en los trabajos de Lin *et al.* (10) y Mohamed and Gamal (11).

5

En general, debido a las propiedades de estos cementos, se empezaron a desarrollar procedimientos para utilizarlos en la inertización y encapsulamiento de residuos peligrosos en sustitución de los cementos Portland, que presentaban inconvenientes en el fraguado debido a la existencia de compuestos químicos que lo retardaban o impedían. Los procesos de inertización con cementos de azufre presentan la ventaja de su relativo bajo coste, su estabilidad química a largo plazo y su elevada resistencia al impacto y a compresión. En especial, se ha estudiado la estabilización de mercurio y residuos del mercurio con cementos de azufre.

10

15

Los trabajos de Randall y Chattopadhyay (12) constituyen un buen resumen de las posibilidades de aplicación de los SPC al encapsulamiento de estos residuos. En 1974, Damell (13) estudia la aplicación de SPC a la estabilización de residuos radiactivos de alta actividad incorporando cenizas como material de aporte de finos, poniendo de manifiesto las altas prestaciones del material, alcanzando resistencias a la compresión en el material inertizado superiores a 27 MPa.

20

En un trabajo reciente (14) se describe la aplicación de los cementos de azufre al encapsulamiento de residuos radiactivos de alta actividad llevada a cabo por el US Departement of Energy Savannah River Site. Furtmann *et al.* (15) aplican estos procesos a la inertización de residuos de mercurio contaminado por elementos radiactivos. En este caso, una mezcla de Hg líquido y residuos de Hg, por ejemplo, Hg líquido contaminado con radionucleidos, se mezcla con un exceso de un cemento polimérico de azufre y aditivos sulfurados (sulfuro sódico y/o Cyanex 471x). La mezcla se calienta a 40°C durante varias horas hasta que todo el Hg se ha transformado en HgS. Posteriormente, la mezcla se calienta hasta 135°C, se adiciona una nueva cantidad de cemento polimérico de azufre y se obtiene una masa fundida que al enfriarse solidifica.

25

30

Recientemente, en los documentos PCT/ES2010/070547 y P200930672 se describe un procedimiento de estabilización e inmovilización el mercurio líquido mediante cemento

polimérico de azufre vía sulfuro de mercurio, que comprende, en primer lugar, la transformación del Hg en metacinnabrio (HgS) mediante reacción con azufre elemental en un molino de bolas y, a continuación, su inclusión en una matriz estable fabricada mediante una mezcla de áridos, azufre elemental y un polímero de azufre, obteniéndose un cemento polimérico de azufre como producto final. Este procedimiento de estabilización supone un nuevo procedimiento de almacenamiento seguro del mercurio líquido al obtenerse materiales con propiedades físico-químicas que aseguran su durabilidad. La estabilización reduce o elimina la posibilidad de la vaporización o la lixiviación al ambiente de una sustancia peligrosa como es el Hg en condiciones normales.

En general, no se han encontrado antecedentes del uso del SPC en la estabilización de residuos de baja actividad ni tampoco de encapsulamiento de fosfoyesos si bien no existe ninguna razón técnica que impida su uso.

Bibliografía

- 1.- International Atomic Energy Agency (IAEA). Extent of environmental contamination by naturally occurring radioactive material (NORM) and technological options for mitigation. Technical Reports Series No. 419 Vienna (2003).
- 2.- Scholten L.C. Approaches for regulating management of large volumes of wastes containing natural radionuclides in enhanced concentrations. European Commission, Report EUR 16956 (1996).
- 3.- BOE núm. 178. 26 de Julio 2001.
- 4.- Bolívar J.P., R.García-Tenorio y M. García-León. "On the fractionation of natural radioactivity in the production of phosphoric acid by the wet acid method". Journal of Radioanal. and Nucl. Chem. Letters 214 (1996) 77-88.
- 5.- Hanan Tayibi, Mohamed Choura, Félix A. López, Francisco J. Alguacil, Aurora López-Delgado, "Environmental impact and management of phosphogypsum" Journal of Environmental Management, 2009, 90, 2377-2386.
- 6.- Bolívar J.P. et al. Behaviour and fluxes of natural radionuclides in the production process of a phosphoric acid plant. Applied radiation and isotopes 67 (2009) 345-356.
- 7.- Degirmenci, N., 2008. Utilisation of phosphogypsum as raw and calcined material in manufacturing of building products. Construction and Building Materials 22, 1857-1862.
- 8.- Institute for Energy and Environmental Research, Takoma Park, Maryland. updated October 18, 2004. In <http://www.ieer.org/reports/srs/grout.pdf>

- 9.- Mc Bee W.C., Sullivan T.A. and Joug B.W., Corrosion-resistant sulfur concrete. US Bureau of Mine, Report, 8758, Wahington Dc, 28, (1983).
- 10.- Lin S.L, Lai S.J., Chian S.K. E., Modification of sulfur polymer cement (SPC) stabilization and solidification (S/S) process. Waste Managemente 15 (1995) 441-447.
- 5 11.- Mohamed O A.M., Gamal M., Sulfur based hazardous waste solidification. Environ. Geol. 53 (2007) 159-175.
- 12.- Randall, P. Chattopadhyay, S., Advances in encapsulation technologies for the management of mercury-contaminated hazardous wastes. J. Hazard. Mat. B114 (2004) 211-223.
- 10 13.- Darnell, G.R. Sulphur Polymer concrete as a final waste form for radioactive hazardous wastes, ACS Symposium. Series 554: 299-307. 1994
- 14.-G.F. Bennett, In: Roger D. Spence and Caijun Shi, Editors, Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes, CRC Press, Boca Raton, FL (2004) ISBN 1-56670-444-8, pp 390 (USD 189.95). 2005.
- 15 15.- M. Fuhrmann, D. Melamed, P.D. Kalb, J.W. Adams, L.W. Milian, Sulphur polymer solidification/stabilization of elemental mercury waste, Waste Manage. 22 (2002) 327-333.
- 16.- H. Vromm, Sulfur cements, process for making same and sulfur concretes made therefrom, Patent US4058500, (1977).
- 17.- The Council of European Communities. Council Directive 89/106/EEC of 21 December
- 20 1988 on the approximation of laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to construction products. Official Journal L-040. (1989).
- 18.- The Commission of the European Communities. Commission Recommendation of 21 February 1990 on the protection of the public against indoor exposure to radon 90/143/EURATOM. Official Journal L-80, (1990).
- 25 19.- Radiological Protection Principles concerning the Natural Radioactivity of Building Materials. Radiation Protection 112. 1999. European Commision. Directorate-General Environment, Nuclear Safety and Civil Protection.
- 20.- San Miguel E.G., Bolívar J.P., Vaca F., Pérez-Moreno, J.P. An assay on the effect of preliminary restoration tasks applied to a large TENORM wastes disposal in the South-West
- 30 of Spain. Science of the Total Environmet. 364 (2006) 55-66.
- 21.- US-EPA. "Potential uses of Phosphogypsum and associated risks: Background information document". EPA 402-r92-002. US-EPA, Washington, DC, (1992).
- 22.- EC, 1997: Radiation Protection 88. Recommendations for the implementation of Title VII of the European Basic Safety Standards concerning significant increase in exposure due

to natural radiation sources. European Commission. Office for Official Publications of the European Commission. Radiation Protection Series.

Breve descripción de la invención

5 La presente invención describe un procedimiento de estabilización físico-química y de inmovilización de los radionucleidos naturales del fosfoyeso mediante su incorporación en una matriz estable, obtenida mediante la mezcla adecuada de áridos, azufre elemental y un polímero de azufre. En la presente invención se denomina cemento polimérico de azufre (SPC) a una mezcla de áridos, azufre elemental y un polímero de azufre. Este procedimiento
10 de estabilización e inmovilización supone un nuevo procedimiento de reciclado y reutilización del fosfoyeso al obtenerse materiales con propiedades físico-químicas que aseguran su uso como material de construcción, con niveles de radionucleidos naturales admisibles por la legislación vigente. Al mismo tiempo, el procedimiento desarrollado en la presente invención garantiza un almacenamiento seguro del fosfoyeso al obtenerse materiales
15 con emanaciones de radón admisibles por la legislación vigente.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se basa en que los inventores han observado que es posible obtener materiales conteniendo determinadas cantidades de fosfoyeso mediante un proceso de estabilización, que se realiza de tal manera que pueden controlarse las variables que
20 condicionan los productos obtenidos en el proceso, su calidad, sus propiedades físico-químicas, los contenidos en radionucleidos naturales y las emanaciones de radón.

Así, un objeto de la presente invención lo constituye un proceso de estabilización del fosfoyeso, en adelante, proceso de la presente invención, basado en la obtención de materiales de matriz polimérica, que se realiza en condiciones controladas de temperatura y
25 tiempo de residencia en una instalación especialmente diseñada para su realización, y que comprende las etapas siguientes:

- (a) Preparación inicial del fosfoyeso: filtración, neutralización hasta pH de al menos 4 y secado hasta que tenga una humedad igual o inferior al 10% en peso,
- (b) Mezcla de aditivos (grava, arena y azufre elemental) y fosfoyeso resultante de la
30 etapa a),
- (c) Calentamiento de la mezcla obtenida en la etapa b) entre 150-165°C,
- (d) Enfriamiento de la mezcla obtenida en la etapa (c) a 130-150°C y cristalización de S(β) mediante la incorporación de un polímero de azufre o azufre modificado y formación del cemento polimérico de azufre (SPC),

- (e) Conformación del cemento polimérico obtenido en la etapa d) mediante vibración,
- (f) Enfriamiento en condiciones normales de temperatura y presión del cemento polimérico conformado,
- 5 (g) Almacenamiento para su uso posterior.

Los fosfoyesos producidos en la fabricación del ácido fosfórico contienen una alta proporción de ácidos. Según la procedencia y condiciones de operación de las plantas, el contenido en humedad es elevado, alrededor del 20-30%. Por lo tanto, en una primera etapa (a) el fosfoyeso se somete a un proceso de filtración para la eliminación de los ácidos

10 fosfórico y sulfúrico que contiene como consecuencia del proceso de extracción al que ha sido sometida la roca fosfatada. El fosfoyeso inicial presenta un pH inferior a 2. Este pH es incompatible con el proceso posterior de mezcla con aditivos, sobre todo con el S, ya que la acidez superficial impide el desarrollo de la estructura polimérica. Por ello, es necesaria su neutralización parcial, hasta obtener un pH de al menos 4 mediante el cual se pueda obtener

15 un potencial Z de alrededor de -5 mV. A este pH es posible ya realizar la mezcla con S y obtener materiales estables. La neutralización parcial se logra mediante lavado con agua en etapas sucesivas hasta lograr el pH final indicado. Después del lavado, el fosfoyeso se seca, hasta obtener un material con una humedad igual o inferior al 10% en peso.

El fosfoyeso seco así obtenido, con un tamaño medio de partícula inferior a 80 μm y

20 una humedad inferior al 10% en peso, se mezcla en proporciones adecuadas, en la segunda etapa (b), con unos aditivos constituidos por grava, arena y azufre elemental.

En una tercera etapa (c), esta mezcla se calienta hasta una temperatura comprendida entre de 150-165°C con el fin de que se produzca la fusión del azufre elemental. Una vez que el azufre se ha fundido, se reduce la temperatura hasta unos 130-150 °C. Alcanzado ese

25 intervalo de temperatura, se incorpora a la mezcla caliente un polímero de azufre o azufre modificado. La temperatura se mantiene en 140 °C, agitando la mezcla hasta la completa fusión del polímero, lo que se consigue en un tiempo entre 5 y 10 min. Esta mezcla así formada se denomina cemento polimérico de azufre, en adelante SPC (sulfur polymer concrete).

30 Por "polímero de azufre" se entiende en la presente invención un azufre modificado químicamente. La modificación es necesaria para evitar que en el enfriamiento del S, que ha sido calentado a una temperatura superior a 114°C, se forme la especie S (α) ortorómbica, que aparece a unos 94°C, y prevalezca la forma S (β) monoclinica, que es la adecuada para que el

S se transforme en formas poliméricas y pueda ser utilizado para la obtención de cementos de azufre.

Existen muchos procedimientos para modificar químicamente el azufre. La modificación puede realizarse por combinación del azufre con dicitopentadienos (DCPD), ciclopentadieno (CPD), pentadieno, dipenteno, organosilanos, glicol y petróleo, ácido fosfórico y también mediante polímeros hidrocarbonados olefinicos, que ha sido el método elegido en la presente invención para modificar el azufre, conforme a la patente US Patent nº 4,058,500 (16).

Al cabo del tiempo de reacción descrito en la etapa (c), la masa obtenida y aún caliente se deposita en moldes, cuyas dimensiones dependerán de las aplicaciones a las que se destine el material final. Esta etapa (e) permite por lo tanto la conformación del SPC y se realiza sometiendo los moldes a una vibración con frecuencia de 3000 rpm durante un tiempo que oscila entre 30 y 60 s, según la viscosidad de la muestra.

Al cabo de ese tiempo, los SPC se enfrían en condiciones normales de temperatura y presión y se procede al desmoldado de los materiales finales (Etapa (f)).

Los materiales así fabricados (SPC) se pueden almacenar apilando los bloques en un ambiente que no tiene que reunir condiciones especiales, hasta su posterior utilización o almacenamiento definitivo.

Los materiales finales (SPC) fabricados conforme se ha descrito presentan unas propiedades físico-químicas (elevada resistencia mecánica a la compresión y baja porosidad, entre otras) adecuadas para permitir su empleo como materiales de construcción o bien para su almacenamiento seguro. Los contenidos en radionucleidos en los SPC son muy inferiores a los existentes en el fosfoyeso de partida, principalmente como consecuencia de un efecto de dilución del mismo en la matriz polimérica. Como consecuencia de las propiedades físicas, sobre todo la baja porosidad, las emisiones de radón de los SPC son muy bajas en relación al fosfoyeso inicial. Todo ello hace que los materiales finales obtenidos por el procedimiento objeto de la presente invención sean considerados más estables a corto, medio y largo plazo y, por lo tanto, que el proceso desarrollado tenga ventajas para el uso seguro del fosfoyeso, ya sea como material de construcción o como material para su almacenamiento en condiciones seguras, dado que las emisiones (exhalaciones) de radón de los SPC están dentro de los límites permitidos por la legislación vigente.

El fosfoyeso utilizado en el procedimiento de la invención puede proceder de cualquier proceso industrial que lo genere como residuo o subproducto. Por tanto, en una

realización preferida del procedimiento de la invención, el fosfoyeso de partida procede de la industria de fertilizantes.

En una realización preferida del procedimiento de la invención, el azufre elemental empleado es cualquier tipo de azufre elemental en polvo con un tamaño de partícula ≤ 150 μm , preferentemente $60 \mu\text{m}$, si bien se puede utilizar cualquier azufre elemental de tamaño de partícula superior al indicado, para lo cual sería necesario molerlo hasta obtener un tamaño de partícula inferior. Preferiblemente, se emplea un azufre elemental comercial procedente de la desulfuración de derivados del petróleo. La grava utilizada tiene un tamaño menor de $6,3 \text{ mm}$.

Por "áridos" se entiende en la presente invención un material granulado que se diferencia de otros materiales por su estabilidad química y su resistencia mecánica. Pueden ser áridos naturales como por ejemplo rocas calcáreas sedimentarias (caliza o dolomía), arenas, gravas u otro tipo de rocas como granito, basalto o cuarcita entre otros. También pueden ser de origen artificial o proceder del reciclado, como por ejemplo residuos de construcción y demolición.

En otra realización preferida de dicho procedimiento, la mezcla de áridos comprende grava, con un tamaño de grano inferior a 10 mm , preferentemente inferior a $6,3 \text{ mm}$, en una proporción entre 5% y 24% en peso respecto del peso total de la mezcla, preferentemente entre $5,7$ y 24% , más preferentemente entre 8 y 18% , y más preferentemente aún entre 10 y

17% , y más preferentemente un 15% en peso respecto al peso total de la mezcla final; arena, en una proporción entre 11 y 48% en peso respecto del peso total de la mezcla, más preferentemente entre $11,3\%$ y $47,5\%$ en peso respecto del peso total de la mezcla, más preferentemente entre 20 y 35% y más preferentemente aún 31% en peso respecto al peso total de la mezcla final. A la mezcla de áridos se le añade azufre elemental en una proporción del 17 al 30% en peso respecto del peso total de la mezcla, preferentemente entre 18 y 27% , más preferentemente entre 20 y 25% y más preferentemente aún 21% en peso respecto al peso total de la mezcla final; polímero de azufre en una proporción del $1,7$ al $3,0\%$ en peso respecto del peso total de la mezcla, preferentemente entre $1,8$ y $2,8\%$, más preferentemente entre $1,9$ y $2,4 \%$ y más preferentemente aún $2,1\%$ en peso respecto al peso total de la mezcla final; y fosfoyeso, en una proporción que puede variar entre un 10% y 50% en peso respecto del peso total de la mezcla, preferentemente entre 15 y 45% , más preferentemente entre 20 y 40% y más preferentemente aún 30% en peso respecto al peso total de la mezcla final.

La presente invención se aplica como procedimiento de aprovechamiento de fosfoyesos procedente de las industrias de los fertilizantes.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

Descripción de las figuras

Fig. 1: Muestra microfotografías de microscopía electrónica de barrido (MEB) del: a) Fosfoyeso, b) Azufre modificado (STXTM) y c) Mezcla de azufre (S) y azufre modificado (STXTM) calentada a 145°C y enfriada.

Fig. 2: Muestra la macrofotografía de algunos de los cementos poliméricos de azufre obtenidos después de las etapas del procedimiento de la invención. a) SPC 17-10, b) SPC 19-20, c) SPC 21-30, d) SPC 26-40 y e) SPC 30-50

Fig. 3: Muestra la curva de la evolución de la resistencia a compresión (C_s) en función de la proporción azufre/fosfoyeso en la mezcla.

Fig. 4: Muestra microfotografías de microscopía electrónica de barrido (MEB) de algunos de los cementos poliméricos de azufre obtenidos después de las etapas del procedimiento de la invención a varias magnificaciones.

Fig. 5: Representación gráfica de la concentración de actividad del ²²⁶Ra (Bq/Kg) frente al porcentaje de fosfoyeso contenido en los SPC.

Fig. 6: Representación gráfica de la concentración de actividad del ⁴⁰K (Bq/Kg) frente al porcentaje de fosfoyeso contenido en los SPC.

Fig.7: Relación entre el factor de emanación aparente frente al porcentaje de fosfoyeso existente en los SPC.

Ejemplo de realización de la invención

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores que ponen de manifiesto la efectividad del procedimiento de estabilización de fosfoyesos obteniendo diversos tipos de cementos poliméricos de azufre (SPC). El análisis de los radionucleidos de los SPC indica que sus concentraciones son inferiores a los del

fosfoyeso inicial. Se comprueba también, que las emisiones de radón son considerablemente menores que las que produce el fosfoyeso utilizado como ejemplo para la descripción de la presente invención.

5 *A.- Materiales utilizados.*

El fosfoyeso utilizado procede de una fábrica de fertilizantes. El contenido inicial en humedad (agua más ácidos) era de un 23.9% en peso y su pH inferior a 2. El fosfoyeso inicial se filtró mediante filtración a presión, obteniéndose una fracción líquida, conteniendo soluciones acuosas de ácidos sulfúrico y fosfórico y una fracción sólida, constituida por el fosfoyeso. Después de la filtración, el pH del fosfoyeso (determinado en una suspensión acuosa al 60% de sólidos), fue de 2,7 unidades. Este fosfoyeso, se lavó con agua, en un tanque con agitación y filtración, en dos etapas consecutivas. Después del proceso de lavado, el pH del fosfoyeso estaba comprendido entre 4,4 y 4,7 y su potencial Z, determinado por métodos convencionales, fue de -5,6 mV , con una movilidad iónica de -0.4 cm/V.s. Después del lavado, el fosfoyeso se secó a 60°C. La humedad resultante del fosfoyeso fue de un 9,7%. La composición mineralógica del fosfoyeso así obtenido determinada mediante Difracción de Rayos X (DRX), corresponde mayoritariamente a yeso, o sulfato cálcico dihidratado (JCPDS 00-033-0311), y basanita, o sulfato cálcico hemihidratado, (JCPDS 00-041-0224).

Se utilizó un azufre elemental con un tamaño de partícula inferior a 60 µm procedente de una refinería de petróleo.

Como árido se utilizó una mezcla de grava de tamaño de grano comprendido entre 4 y 6,30 mm y arena silícea de machaqueo con un tamaño de grano inferior a 4 mm.

Como polímero de azufre o azufre modificado, ha sido utilizado el producto STX[®] suministrado por la empresa STARTcrete (Canadá).

B.- Mezclas

Se mezclaron cantidades variables de fosfoyeso con el árido y el azufre. Las mezclas se realizaron añadiendo entre 17 y 30% de azufre elemental (porcentaje en peso respecto del peso total) y entre 1,7 y 3,0% de polímero de azufre. Para todas las mezclas ensayadas la relación grava/arena se mantuvo constante en un valor de 0,5, y la del azufre/polímero de azufre se mantuvo constante también en un valor de 10. Se realizaron adiciones de fosfoyeso comprendidas entre 10% y 50% en peso respecto del peso total de las mezclas. En la Tabla 1 se recogen las composiciones de las mezclas ensayadas. Las denominaciones de las mezclas

responden al código SPC X-Y, donde X representa el contenido en S en la mezcla, expresado en % en peso sobre el peso total de la mezcla e Y la proporción de fosfoyeso, expresado en % en peso sobre el peso total de la mezcla.

- 5 La composición química del fosfoyeso inicial y de las mezclas realizadas se muestra en la Tabla 2. La composición química se determinó mediante Florescencia de Rayos X (FRX).

Tabla 1. Composición de las mezclas ensayadas (Datos expresados en % en peso).

Mezclas	S	Grava	Arena	Fosfoyeso	Polímero de azufre modificado	Relación Azufre/fosfoyeso
SPC 17-10	17.00	23.77	47.53	10.00	1.70	1.70
SPC 19-20	19.00	19.70	39.40	20.00	1.90	0.95
SPC 21-30	21.00	15.63	31.27	30.00	2.10	0.70
SPC 26-40	26.00	10.47	20.93	40.00	2.60	0.65
SPC 30-50	30.00	5.67	11.33	50.00	3.00	0.60

10

Tabla 2. Composición química del fosfoyeso inicial y de las mezclas ensayadas (Datos expresados en % en peso).

	Fosfoyeso	SPC 17-10	SPC 19-20	SPC 21-30	SPC 26-40	SPC 30-50
Na ₂ O	0.09	0.287	0.314	0.214	0.172	0.097
MgO	0.015	0.145	0.164	0.0900	0.0624	0.0331
Al ₂ O ₃	0.35	2.52	2.42	1.43	1.15	0.650
SiO ₂	2.43	29.90	26.04	15.52	12.74	6.64
P ₂ O ₅	0.96	0.23	0.34	0.48	0.55	0.57
SO ₃	51.5	41.86	41.58	52.07	53.48	58.75
K ₂ O	0.03	1.67	1.62	0.905	0.790	0.352
CaO	41.8	21.66	25.79	27.29	29.07	31.29
TiO ₂	0.04	0.0746	0.0762	0.0599	0.0593	0.0386
Cr ₂ O ₃	<	0.0271	0.0276	0.0241	0.0191	0.0181
MnO	<	0.0108	0.0129	0.0113	<	<

Fe ₂ O ₃	0.25	0.524	0.589	0.550	0.435	0.317
F-	2.94	1.08	1.08	1.47	1.57	1.35
CuO	-----	0.0118	0.0139	0.0105	0.0173	0.0158
Rb ₂ O	-----	0.0123	0.0111	<	<	<
SrO	-----	0.0226	0.0324	0.0442	0.0523	0.0633
ZrO ₂	-----	0.0108	<	0.0148	<	<
BaO	-----	0.0280	0.0313	0.0249	0.0159	0.0133

El análisis morfológico del fosfoyeso, azufre, azufre modificado y los cementos poliméricos de azufre se realizó por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) utilizando un microscopio Hitachi S-2100. La morfología del fosfoyeso, azufre modificado y azufre modificado calentado a 145°C y enfriado a temperatura ambiente se muestra en la Figura 1 (apartados a, b y c, respectivamente). Como se puede apreciar en la micrografía a), el fosfoyeso presenta una estructura cristalina homogénea y bien definida, con apilamientos prismáticos y cristales ortorrómbicos de sulfato de calcio. El azufre modificado (STXTM) (Figura 1b) muestra una estructura reticular que consiste en cristales monolíticos (S β), mientras que el aspecto morfológico del azufre modificado (STXTM) calentado a 145°C (Figura 1c) corresponde a una estructura compacta de un material plástico polimérico. Se puede observar cómo el azufre fundido rellena los poros que mostraba la Figura 1b.

C.- Obtención de los cementos poliméricos de azufre (SPC)

La mezcla de áridos descrita en el apartado A (grava, arena y fosfoyeso) y el azufre elemental, previamente homogenizada y precalentada en un horno durante casi 4 horas hasta alcanzar una temperatura entre 130-135 °C, se mantuvo en un baño de glicerina durante 10 min antes de llevar a cabo la reacción de formación de los materiales pétreos. Cuando la mezcla se encuentra a una temperatura aproximada de 145 °C, se añade el polímero de azufre o azufre modificado, agitando y revolviendo la mezcla para facilitar su fusión y la homogeneización de todos los componentes, lo que se consigue en un tiempo de aproximadamente entre 3 y 5 minutos.

Sin que la temperatura descienda por debajo de 140 °C, la mezcla caliente se vuelca en moldes (precalentados a 120°C) que son agitados en una mesa vibradora con frecuencia de vibración de 3000 rpm durante un tiempo que oscila entre 30 y 60 segundos, según viscosidad de la muestra. Se alisa la superficie y se dejan enfriar los monolitos de SPC hasta

temperatura ambiente. Se desmoldan después de 24 horas y se almacenan a temperatura ambiente (20°C).

Los moldes utilizados en este ejemplo tenían unas dimensiones de 40×40×160 mm³,
dimensiones que permiten aplicar Normas estándar para el estudio de sus propiedades físico-
químicas.

Un aspecto macroscópico de los cementos poliméricos de azufre se observa en la
Figura 2.

10

D.- Caracterización de los cementos poliméricos de azufre conteniendo fosfoyeso

Resistencia mecánica a la compresión

Se procedió al estudio de la resistencia mecánica a compresión de los SPC obtenidos
según las proporciones descritas en la Tabla 1. La resistencia a compresión se determinó en
una máquina Universal Ibertest Autotest 200 – 10 – W. La velocidad de carga fue de 2,4 kN
s⁻¹, conforme a la Norma UNE 196-1.

La Tabla 3 recoge los resultados obtenidos. Como referencia, se utilizó un concreto
de azufre, obtenida en las mismas condiciones que el resto pero sin adición de fosfoyeso.

20

Tabla 3. Resistencia a la compresión (R_c) de los SPC en función del contenido de fosfoyeso.

Muestras	Fosfoyeso en el cemento	
	(% peso)	R_c (MPa)
Referencia	0	57.70
SPC 17-10	10	55.41 ± 1.37
SPC 19-20	20	62.11 ± 0.86
SPC 21-30	30	56.76 ± 5.20
SPC 26-40	40	53.48 ± 4.54
SPC 30-50	50	48.83 ± 2.70

Los resultados muestran que es posible obtener SPC con resistencias a la compresión
comprendidas entre 49 y 62 MPa. La resistencia a compresión disminuye ligeramente a
medida que se incrementa el contenido de fosfoyeso en los cementos poliméricos de azufre.

25

La variación de la resistencia a la compresión en función de la relación azufre/fosfoyeso, representada en la Figura 3, indica que la resistencia a compresión se incrementa con el aumento de la relación azufre/fosfoyeso hasta una relación de 0,9. Por lo tanto, la relación óptima para la obtención de las mejores propiedades mecánicas de los SPC es de 0,9. Superando este valor, la resistencia a compresión tiende a bajar debido a que un alto aporte de azufre parece dificultar la manejabilidad de la mezcla y provoca una cierta fragilidad de los cementos.

El aspecto de una zona de fractura de diferentes cementos poliméricos de azufre, observada mediante MEB, se muestra en la Figura 4. Se puede apreciar cómo los cristales de azufre rodean y cubren de forma homogénea casi la totalidad de la superficie los granos de áridos y los cristales del fosfoyeso, formando redes dentro de los poros en forma de “tela de araña” y uniendo los diferentes compuestos formando así una matriz sólida con poca porosidad (Figura 4e), lo que explica su buena resistencia mecánica.

Densidad y porosidad

La densidad esquelética, ρ_s , y la densidad real, ρ_r , se determinaron mediante un picnómetro de helio AccuPyc 1330. La densidad esquelética se determinó en trozos de los cementos poliméricos de azufre y la densidad real, moliendo los cementos poliméricos hasta obtener un tamaño de partícula inferior a 50 μm . La molienda se realizó en un molino Temag. La densidad aparente, ρ_b , se determinó mediante la medida del volumen de envoltura de las partículas de los cementos poliméricos (volumen específico de poros) utilizando para ello un equipo GeoPyc 1360. A partir de los datos de las densidades, se obtuvieron los valores de la porosidad total (P_T), porosidad cerrada (P_C) y porosidad abierta al helio (P_{He}) según las ecuaciones 1 a 3 respectivamente.

$$P_T (\%) = \left[\left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_r} \right) \right] \times 100 \quad (1)$$

$$P_C (\%) = \left[\left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_r} \right) \right] \times 100 \quad (2)$$

$$P_{He} (\%) = [P_T - P_C] \quad (3)$$

El volumen total de poros se ha determinado utilizando la siguiente ecuación (4):

$$V_p = \left(\frac{1}{\rho_b} - \frac{1}{\rho_r} \right) \quad (4)$$

La Tabla 4 recoge los resultados obtenidos en las medidas de las densidades y porosidades para algunos de los cementos poliméricos de azufre obtenidos.

5 Tabla 4. Densidad y porosidad de los cementos poliméricos de azufre

	SPC 17-10	SPC 19-20	SPC 21-30	SPC 26-40	SPC 30-50
ρ_r (g cm ⁻³)	2.52	2.50	2.46	2.42	2.39
ρ_s (g cm ⁻³)	2.46	2.45	2.42	2.37	2.32
ρ_b (g cm ⁻³)	2.37	2.33	2.39	2.36	2.25
V_p (x10 ⁻²) (cm ³ g ⁻¹)	2.51	2.92	1.19	1.05	2.60
P_T (%)	5.95	6.80	2.85	2.48	5.86
P_C (%)	2.38	2.00	1.63	2.07	2.93
P_{He} (%)	3.57	4.80	1.22	0.41	2.93

El análisis de los resultados obtenidos (ver Tabla 4) muestra que el volumen de poro
 10 (V_p), la porosidad total (P_T), la porosidad cerrada (P_C) y la porosidad abierta (P_{He}) disminuyen
 a medida que aumenta el porcentaje de fosfoyeso, hasta que éste alcanza un valor del 40% en
 peso. Cuando se supera este valor se observa un incremento de los valores de porosidad y
 volumen total de poro, lo que puede ser debido a una menor homogeneización de la muestra
 asociada a su baja manejabilidad durante su preparación, así como a un defecto de fase
 15 fundida. Por lo tanto, los SPC conteniendo hasta un 40 % de fosfoyeso presentan baja
 porosidad total y pequeño volumen específico de poros.

Niveles de radiactividad

Las concentraciones de actividad (Bq/kg seco) de los diferentes radionucleidos
 20 presentes en las muestras se realizó mediante espectrometría gamma. Para la determinación
 se tomaron unos 100 g de cada muestra molida y seca, introduciéndose en un recipiente
 cilíndrico hasta una altura de 25 mm. Posteriormente se llevó la muestra a un detector de

germanio hiperpuro de tipo “Extended Range” (XtRa) y ventana delgada, que permite la detección de los fotones gamma de baja energía, blindado con 15 cm de hierro dulce de muy bajo contenido radiactivo, realizándose después el recuento gamma para la cuantificación de los radionucleidos de interés. A partir del espectro gamma de cada muestra se calcularon las concentraciones de actividad utilizando una calibración en eficiencia de fotopico que tiene en cuenta la diferente composición y densidad aparente de cada muestra problema en relación al material de referencia certificado utilizado para la calibración en eficiencias.

En la Tabla 5 se recogen las concentraciones de actividad (Bq/kg seco) de los diferentes radionucleidos presentes en el fosfoyeso y en los cementos poliméricos de azufre fabricados en ejemplo de realización de la presente invención.

El fosfoyeso utilizado para fabricar los cementos de azufre presenta contenidos en ^{238}U de 100 Bq/kg y de ^{226}Ra en torno a 600 Bq/kg.

Tabla 5. Concentraciones de radionucleidos (Bq/kg $\pm 2\sigma$) del fosfoyeso y de los cementos poliméricos de azufre, indicándose en la segunda columna la energía de la emisión gamma utilizada para su medida. (σ expresa la incertidumbre de la medida).

	%Fosfoyeso	100	10	20	30	40	50
Muestra	E (keV)	Fosfoyeso	SPC17-10	SPC19-20	SPC21-30	SPC26-40	SPC30-50
^{210}Pb	46.50	624 $\pm$ 37	70 $\pm$ 5	143 $\pm$ 9	219 $\pm$ 13	264 $\pm$ 16	340 $\pm$ 20
$^{234}\text{Th} (^{238}\text{U})$	63.29	97 $\pm$ 6	21 $\pm$ 2	<24	38 $\pm$ 3	50 $\pm$ 4	60 $\pm$ 4
$^{212}\text{Pb} (^{228}\text{Th})$	238.63	8.2 $\pm$ 1.0	9.4 $\pm$ 0.7	8.6 $\pm$ 0.6	8.1 $\pm$ 0.5	5.9 $\pm$ 0.4	5.8 $\pm$ 0.4
^{214}Pb	295.00	573 $\pm$ 34	61 $\pm$ 4	110 $\pm$ 7	179 $\pm$ 11	218 $\pm$ 13	277 $\pm$ 16
$^{214}\text{Pb} (^{226}\text{Ra})$	352.00	589 $\pm$ 34	63 $\pm$ 4	115 $\pm$ 7	179 $\pm$ 11	226 $\pm$ 13	282 $\pm$ 17
^{228}Th	583.00	7.8 $\pm$ 0.7	8.7 $\pm$ 0.7	<6	6.8 $\pm$ 0.7	7.3 $\pm$ 0.6	6.1 $\pm$ 0.6
^{214}Bi	609.00	542 $\pm$ 32	59 $\pm$ 4	104 $\pm$ 6	164 $\pm$ 10	203 $\pm$ 12	258 $\pm$ 15
$^{228}\text{Ac} (^{228}\text{Ra})$	911.00	8 $\pm$ 1	8.6 $\pm$ 0.8	8.8 $\pm$ 0.8	6.9 $\pm$ 0.7	<4	<4
^{214}Bi	1120.00	579 $\pm$ 34	67 $\pm$ 4	114 $\pm$ 7	171 $\pm$ 10	227 $\pm$ 14	280 $\pm$ 17
^{40}K	1460.00	<18	528 $\pm$ 32	394 $\pm$ 24	347 $\pm$ 21	239 $\pm$ 15	143 $\pm$ 10
^{214}Bi	1765.00	666 $\pm$ 40	72 $\pm$ 5	131 $\pm$ 9	206 $\pm$ 13	256 $\pm$ 16	322 $\pm$ 20

Índice I		2.01	0.43	0.56	0.75	0.85	1.01
Ra equivalente (Bq/kg)		602	117	158	217	253	301

Del análisis de las concentraciones radiactivas de los SPC se deduce que éstos presentan una baja radiactividad natural, siendo su concentración de ^{238}U dependiente de la concentración de fosfoyeso, con un valor máximo de 60 ± 4 Bq/kg para la muestra que contiene un 50% de fosfoyeso. El análisis del contenido en ^{226}Ra en los SPC muestra que su concentración aumenta linealmente frente al porcentaje de fosfoyeso añadido (Figura 5), lo cual es esperable y valida también el método de medida utilizado. Al igual que para el ^{238}U , la máxima concentración de actividad de ^{226}Ra también se encuentra para el cemento con un 50% de fosfoyeso (unos 282 ± 17 Bq/kg), observándose que en general los niveles de radionucleidos de la serie del uranio están diluidos en un 50% en relación a lo encontrado en el fosfoyeso original.

En relación a la concentración del ^{40}K , al igual que para el ^{226}Ra , se observa una disminución lineal de su concentración según aumenta la cantidad de fosfoyeso en los cementos poliméricos de azufre (Figura 6). A partir de la curva de regresión obtenida con estos datos, se puede obtener la concentración de actividad del ^{40}K para un cemento polimérico de azufre que contiene un 0% de fosfoyeso, y que sería 608 Bq/kg, valor muy similar al obtenido para el árido (670 Bq/kg) empleado en la preparación de las probetas de los cementos poliméricos, ya que el azufre prácticamente no aporta radiactividad al cemento final.

Índice de Riesgo Externo (Legislación UE) y Radio Equivalente (Legislación USA)

Se ha llevado a cabo una evaluación de las implicaciones radiológicas en cuanto a las exposiciones externas por radiaciones ionizantes que puede conllevar la aplicación de estos cementos poliméricos de azufre como materiales de construcción. Para ello, y en base a la legislación existente en la Unión Europea (17-19), se ha estudiado si pudiera existir alguna restricción que pudiera limitar el uso de estos cementos. Para ello, se ha calculado el índice de riesgo externo I , también denominado por otros autores “índice de concentración de actividad”, a partir de la ecuación (5):

$$I = C_{226\text{Ra}}/300 \text{ Bqkg}^{-1} + C_{226\text{Ra}}/200 \text{ Bqkg}^{-1} + C_{40\text{K}}/3000 \text{ Bqkg}^{-1} \quad (5)$$

Los resultados obtenidos (Tabla 5) demuestran que el fosfoyeso inicial utilizado en

este ejemplo presenta un valor $I = 2,0$, el cual es mayor que 1 (valor límite para materiales de construcción en general), pero inferior a 6, que es el límite utilizado para recubrimientos de espesores inferiores a 2 cm. Ello significa que el fosfoyeso solo podría ser utilizado en recubrimientos o materiales laminares, con el fin de que las dosis externas recibidas por los ocupantes de las construcciones realizadas con estos materiales no superen el valor límite para el público general establecido por la legislación de la Unión Europea (17-19) (1 mSv/año). El milisiervert (mSv) es la unidad de dosis efectiva, o medida de la exposición real recibida por un ser vivo.

Sin embargo, se observa, que la mayoría de los cementos poliméricos fabricados presentan un índice de riesgo por radiación externa, $I \leq 1$; es decir, que no superan el valor límite recomendado por la Unión Europea para la exposición a la radiación gamma externa, y por lo tanto pueden ser usados como materiales de construcción en grandes cantidades (por ejemplo cemento, hormigón, etc.) sin problemas radiológicos por vía irradiación externa para las personas que habiten en las viviendas construidas con dichos materiales. Esto sucede en los SPC que contienen hasta un 40% en peso de fosfoyeso.

El cemento polimérico conteniendo un 50% en peso de fosfoyeso, presenta un valor de I ligeramente superior a la unidad ($I = 1,01$), por lo que solo podría ser utilizado en recubrimientos o materiales laminares de espesor del orden del centímetro, debiéndose determinar ese espesor para cada aplicación. No obstante, y debido a que las concentraciones de radionucleidos de los fosfoyesos de Huelva presentan grandes dispersiones (hasta de un 100% en relación a un valor medio de 650 Bq/kg) (20), sería conveniente realizar un control radiológico del fosfoyeso utilizado cuando se realice la comercialización de esta invención.

Por otro lado, en USA se suele utilizar en el control radiológico de materiales de construcción el concepto de radio equivalente, Ra_{eq} , siendo el límite máximo establecido por la USEPA (21) para este índice de 370 Bq/kg (10 picocurios/gramo= 10 Ci/g).

El cálculo del Ra_{eq} se ha realizado mediante la ecuación (6):

$$Ra_{eq} = 1,43 \cdot A_{Th} + A_{Ra} + 0,077 \cdot A_K \quad (6)$$

La fórmula anterior se establece debido al hecho demostrado de que 1 Bq de ^{226}Ra produce la misma tasa de dosis por irradiación externa que 0,70 Bq de ^{232}Th y la misma que 13,0 Bq de ^{40}K .

Los resultados obtenidos para el radio equivalente se presentan en la Tabla 5.

Los cementos poliméricos de azufre que contienen hasta un 40% en peso de fosfoyeso presentan valores de Ra_{eq} por debajo de 370 Bq/kg.

Los cementos poliméricos conteniendo un 50% de fosfoyeso presentan un valor del radio equivalente ($Ra_{eq} = 301$ Bq/kg) muy próximo al valor umbral.

5 Existe por tanto una muy buena concordancia entre los resultados y conclusiones obtenidos mediante el método del Ra_{eq} y los alcanzados a través del índice de riesgo externo, I .

10 Se concluye que los SPC conteniendo hasta un 40% de fosfoyeso cumplen los criterios establecidos tanto por la legislación de la UE como de USA para su uso como materiales de construcción, sin que esa utilización tenga problemas radiológicos aparentes, cuando se utiliza un fosfoyeso con una concentración de ^{226}Ra (600 Bq/kg) similar al valor medio (650 Bq/kg) de los existentes en Huelva.

Emisiones de Radón

15 En la Tabla 6 se presentan los resultados obtenidos en la determinación del potencial de radón y del factor de emanación característico de la matriz para los cementos poliméricos de azufre y el fosfoyeso inicial empleado en este ejemplo. En dicha Tabla se muestran también los resultados obtenidos para el factor de emanación aparente y la exhalación del bloque de los cementos poliméricos de azufre con fosfoyeso (SPC).

20 Los cementos poliméricos de azufre presentan un factor de emanación de la matriz entre 0,1 y 0,16, valores que son similares a los obtenidos para el fosfoyeso.

 Los cementos poliméricos de azufre (SPC) presentan un potencial de radón comprendido entre 10 y 35 Bq/kg, muy inferior al del fosfoyeso (68,4 Bq/kg), lo cual es esperable ya que la concentración de ^{226}Ra en el fosfoyeso es unas 30 veces superior a la de los SPCs puros.

25

 El parámetro de exhalación de radón obtenido para los cementos poliméricos de azufre está en torno al límite de detección del sistema, por lo que la incertidumbre asociada a esta medida es elevada. Sin embargo, estas medidas permiten comprobar las bajas tasas de exhalación de radón obtenidas para los materiales, y que en ningún caso superan los $5 \text{ Bq m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

30

 El factor de emanación aparente en los cementos poliméricos disminuye a medida que el porcentaje de fosfoyeso aumenta (Figura 7), lo cual favorece el uso del fosfoyeso como componente de los cementos de azufre. Este factor verifica el efecto de la solidificación

de los SPC conformados reduce la emanación y transporte de radón en estos materiales (ver Tabla 6). Además, los SPC presentan un factor de emanación inferior al característico de la matriz de formación, que puede fundamentalmente se debe a la baja porosidad total (7-3 %) que presentan estos materiales una vez fraguados.

5

Los SPC presentan, además, coeficientes de difusión pequeños para gases, lo que indica que sólo parte del radón generado en el seno de la matriz consigue escapar por las superficies exteriores del material antes de su desintegración (la semivida del ^{222}Rn es 3.8 días).

10

Tabla 6. Potencial de radón (Pot. Rn), factor de emanación de la matriz para cada una de las muestras, exhalación de bloque (E bloque), factor de emanación aparente, porosidad (P) y coeficiente de difusión (DB) calculado para cada bloque de muestra de 40 x 40x 160 mm³.

Muestra	Pot. Rn (Bq kg ⁻¹)	σ	Factor de Emanación de la matriz	σ	E bloque (Bq m ⁻² h ⁻¹)	σ	Factor de emanación aparente	P	DB (m ² s ⁻¹)	Porosi dad Total 5 (%)
SPC17-10	10.3	0.9	0.164	0.020	1.0	3.8	0.15	0.06	4.58 E-08	5.95
SPC19-20	11.3	1.0	0.098	0.012	1.0	3.8	0.08	0.05	2.77 E-08	6.80
SPC21-30	22.3	1.7	0.132	0.014	1.4	0.9	0.08	0.06	4.24 E-08	2.85
SPC26-40	19.1	1.0	0.084	0.007	1.5	0.9	0.07	0.08	6.57 E-08	10 2.48
SPC30-50	30.60	1.7	0.108	0.009	1.5	1.1	0.05	0.11	1.24E-07	5.86
Fosfoyeso	68.4	4.2	0.116	0.011	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Tabla 7. Exhalación de bloque de una placa de 1 x 1 x 0.04 m³ y la concentración de radón esperada en una habitación estándar C_{Rn}.

Muestra	E bloque				C _{Rn} (Bq m ⁻³)			
	(Bq m ⁻² h ⁻¹)	σ	(Bq m ⁻² h ⁻¹)	(λv= 0.1 h ⁻¹)	(Bq m ⁻³)	σ	(λv= 2.0 h ⁻¹)	(λv= 2.0 h ⁻¹)
SPC 17-10	4.0	0.5	67	4				
SPC 19-20	4.4	0.5	74	4				
SPC 21-30	8.7	1.1	146	8				
SPC 26-40	7.5	0.9	125	7				
SPC 30-50	11.7	1.4	196	10				

Exhalación de Radón. Simulación de exhalaciones

Para evaluar la exhalación de radón que provocan los SPC en casos reales, se ha llevado a cabo la simulación de una placa de $1 \times 1 \times 0,04 \text{ m}^3$, exhalando sólo por una de sus caras, con objeto de obtener una estimación de la exhalación de los diferentes SPC obtenidos en el ejemplo de esta invención. Esta simulación permite determinar claramente la viabilidad de utilización de los SPC como materiales de construcción.

Mediante estas simulaciones se ha obtenido la exhalación media correspondiente a una placa estándar de SPC, calculando además las concentraciones de radón esperadas en una habitación estándar ($5 \times 5 \times 2 \text{ m}^3$) bajo dos condiciones de ventilación; la primera corresponde a los valores típicos para una habitación dormitorio con atmósfera interior saludable ($\lambda_v = 2 \text{ h}^{-1}$), y la otra corresponde a una habitación de ventilación pobre ($\lambda_v = 0,1 \text{ h}^{-1}$). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 7.

Los cementos poliméricos de azufre que contienen hasta un 40% en peso de fosfoyeso presentan valores de exhalación comprendidos entre 4 y 9 $\text{Bq m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

El SPC conteniendo un 50% en peso de fosfoyeso muestra una exhalación mayor, de 12 $\text{Bq m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (Tabla 7). Los valores de la exhalación de radón están claramente relacionados con la porosidad de los SPC. Una mayor porosidad de los SPC favorecer el transporte del radón en el seno de la placa y aumenta el potencial radón en el material.

Con el fin de que un experto en la materia tenga un criterio comparativo, los valores típicos promedios de exhalación de suelos no perturbados están en torno a 40 $\text{Bq m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, mientras que para materiales de construcción son de unos 2 $\text{Bq m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Los SPC obtenidos conforme al procedimiento al que se refiere la presente invención presentan valores de exhalación ligeramente superiores a los valores típicos de los materiales de la construcción, pero su uso no genera problemas radiológicos en las viviendas construidas con ellos, en base a los análisis y resultados que aportan los inventores.

Finalmente, los inventores han estudiado la concentración de radón en el interior de una habitación estándar que hubiera sido construida enteramente con los SPC obtenidos conforme al procedimiento descrito en esta invención. Los resultados obtenidos en sus determinaciones aparecen en la Tabla 7. Las recomendaciones internacionales en el nivel de

referencia para establecer acciones de reducción en la concentración de radón son de 200 Bq m⁻³ para las nuevas viviendas construidas (22).

5 Bajo condiciones pobres de ventilación ($\lambda_v = 0,1 \text{ h}^{-1}$) los cementos poliméricos de azufre que contienen hasta 40% en peso de fosfoyeso producen en casas construidas totalmente con estos cementos (caso más pesimista) valores de concentración de radón inferiores a 200 Bq m⁻³ (entre 67 y 125 Bq m⁻³ en función del contenido de fosfoyeso en el SPC). El SPC que contiene un 50% de fosfoyeso también podría utilizarse pero podría presentar problemas de acumulación de radón, por lo que para este caso debería hacerse un
10 estudio in situ de la exhalación real de radón que produce.

 En condiciones normales de ventilación ($\lambda_v = 2 \text{ h}^{-1}$) los cementos poliméricos de azufre presentan valores de concentración de radón entre 4 y 10 Bq m⁻³, siendo la contribución de estos materiales a la concentración de radón muy baja.

15 Por lo tanto, del estudio de los resultados aportados por los inventores y que constituyen el ejemplo de la presente invención, se puede concluir que el procedimiento objeto de la presente invención permite obtener cementos poliméricos de azufre que pueden contener hasta un 40% en peso de fosfoyeso. Estos SPC presentan unas propiedades físicas
20 (resistencia a la compresión, densidad y porosidad), que permiten dedicar estos materiales a la industria de la construcción, principalmente, paramentos horizontales y verticales, con actividad radiológica, Índice de Riesgo Externo, Radio Equivalente y emanaciones de radón muy inferiores a los valores proporcionados por el fosfoyeso y todos ellos dentro de los valores permitidos por la legislación de la UE y de la USEPA americana.

25

 Estas conclusiones son posibles gracias al proceso de estabilización que ha sido desarrollado por los inventores y que constituye el objeto de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de estabilización de fosfoyeso caracterizado porque comprende las siguientes etapas:
- 5 a) preparación inicial del fosfoyeso mediante filtración, neutralización hasta pH de al menos 4 y secado hasta que tenga una humedad igual o inferior al 10 %,
- b) preparar una mezcla de al menos grava, arena, azufre elemental y el fosfoyeso resultante de la etapa a),
- c) calentar dicha mezcla obtenida en la etapa b) entre 150°C y 165°C,
- 10 d) enfriar la mezcla obtenida en la etapa c) a 130-150°C y añadir al menos un polímero de azufre, obteniendo un cemento polimérico de azufre,
- e) conformar el cemento polimérico obtenido en la etapa d) mediante vibración,
- f) enfriar el cemento polimérico conformado.
- 15 2. Un procedimiento de estabilización de fosfoyeso según la reivindicación 1, caracterizado porque la neutralización en la etapa a) se realiza mediante sucesivos lavados con agua.
3. Un procedimiento de estabilización de fosfoyeso según la reivindicación 1, caracterizado porque el azufre elemental es azufre en polvo con un tamaño de partícula de $\leq 150 \mu\text{m}$ y más
- 20 preferentemente, $\leq 60 \mu\text{m}$.
4. Un procedimiento de estabilización de fosfoyeso según la reivindicación 1, caracterizado porque la grava tiene un tamaño de partícula menor de 10 mm y más preferentemente, inferior a 6,3 mm.
- 25 5. Un procedimiento de estabilización de fosfoyeso según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa b) la grava está presente en una proporción de entre 5 y 24%, preferentemente entre 8 y 18%, más preferentemente aún entre 10 y 17% y más preferentemente un 15% en peso respecto al peso total de la mezcla final
- 30 6. Un procedimiento de estabilización de fosfoyeso según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa b) la arena está presente en una proporción de entre 11 y 48%, preferentemente entre 11,3% y 47,5%, más preferentemente entre 20 y 35% y más preferentemente aún 31% en peso respecto al peso total de la mezcla final.

7. Un procedimiento de estabilización de fosfoyeso según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa b) el azufre elemental está presente en una proporción de entre 17 y 30%, preferentemente entre 18 y 27%, más preferentemente entre 20 y 25 % y más preferentemente aún 21% en peso respecto al peso total de la mezcla final.
- 5
8. Un procedimiento de estabilización de fosfoyeso según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa b) el fosfoyeso está presente en una proporción de entre 10 y 50%, preferentemente entre 15 y 45%, más preferentemente entre 20 y 40% y más preferentemente aún 30% en peso respecto al peso total de la mezcla final.
- 10
9. Un procedimiento de estabilización de fosfoyeso según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa d) el polímero de azufre está presente en una proporción de entre 1,7 y 3%, preferentemente entre 1,8 y 2,8%, más preferentemente entre 1,9 y 2,4% y más preferentemente aún 2,1% en peso respecto al peso total de la mezcla final.
- 15
10. Un procedimiento de estabilización de fosfoyeso según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa b):
- la grava está presente en una proporción de entre 5 y 24% en peso,
 - la arena está presente en una proporción de entre 11 y 48% en peso,
 - 20 - el azufre elemental está presente en una proporción de entre 17 y 30% en peso,
 - el fosfoyeso está presente en una proporción de entre 10 y 50% en peso, todos los porcentajes respecto al peso total de la mezcla final.
- 25
11. Un procedimiento de estabilización de fosfoyeso según la reivindicación 1, caracterizado porque la arena y la grava se añaden en una proporción preferente entre ellas de 1:2.
- 30
12. Un procedimiento de estabilización de fosfoyeso según la reivindicación 1, caracterizado porque el azufre elemental y el polímero de azufre se añaden en una proporción entre ellos de 10:1.
13. Un procedimiento de estabilización de fosfoyeso según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa d) la mezcla se mantiene en agitación hasta completar la fusión del polímero de azufre.

14. Un procedimiento de estabilización de fosfoyeso según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa e) la conformación se realiza sometiendo los moldes a una vibración superior a 2000 rpm, preferentemente de 3000 rpm, durante un tiempo entre 30 y 60 s, preferentemente 60 s.

5

15. Un procedimiento de estabilización de fosfoyeso según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende además una etapa final de desmoldeado de los bloques procedentes de la etapa de conformado, y almacenado de dichos bloques.

10

16. Un cemento polimérico de azufre, caracterizado porque ha sido obtenido mediante el procedimiento definido en una de las reivindicaciones 1 a 16.

17. Uso de fosfoyeso procedente de procesos industriales en el procedimiento definido en una de las reivindicaciones 1 a 16.

15

18. Uso de fosfoyeso según la reivindicación 17, caracterizado porque dicho fosfoyeso procede de la fabricación de ácido fosfórico.

20

19. Uso de fosfoyeso según la reivindicación 17, caracterizado porque dicho fosfoyeso procede de la fabricación de fertilizantes.

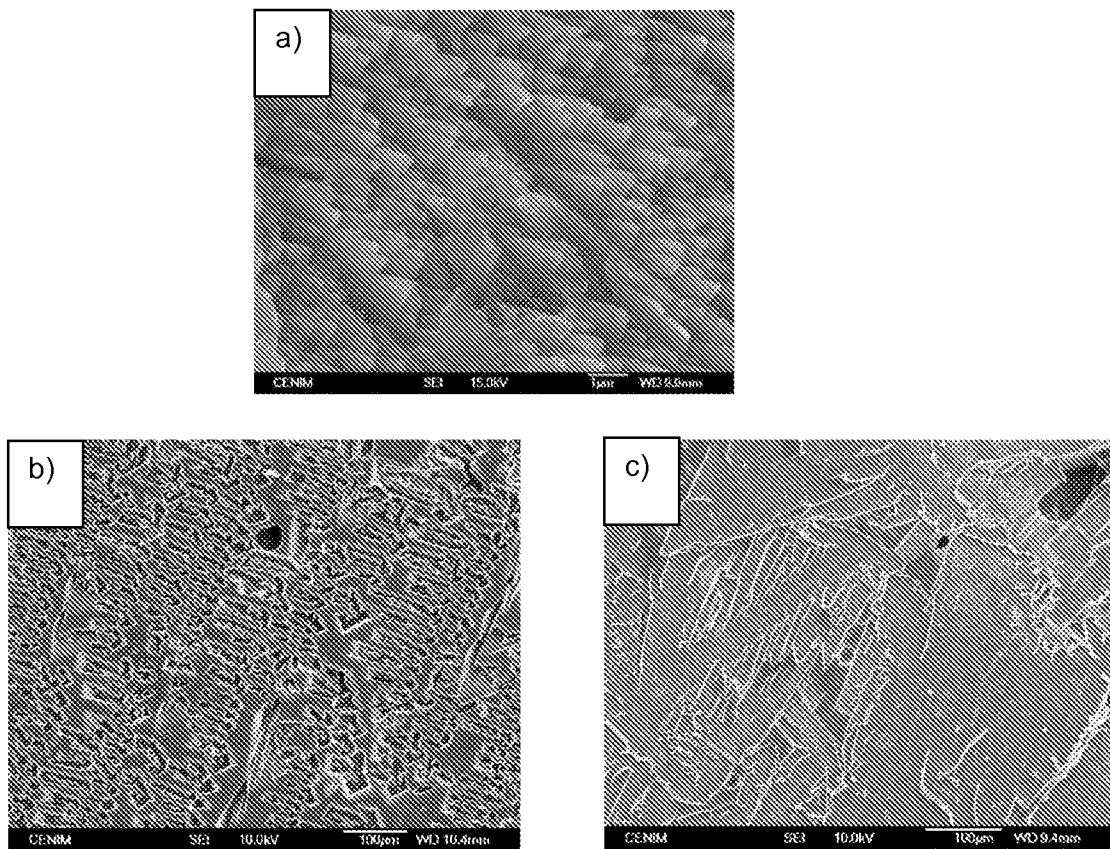


Fig. 1

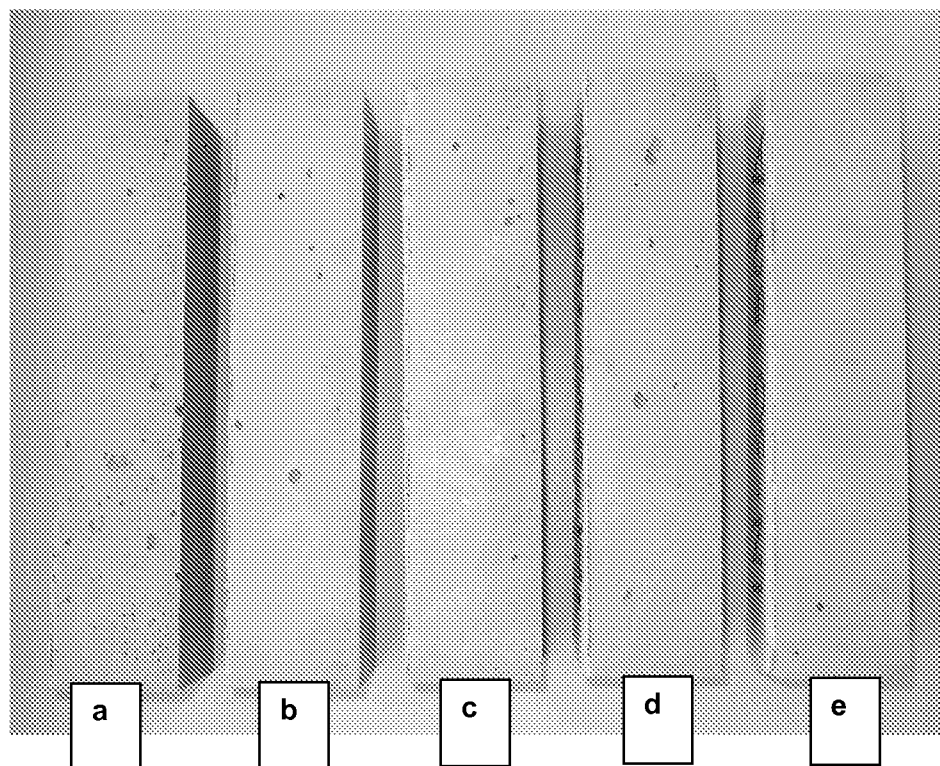


Fig. 2

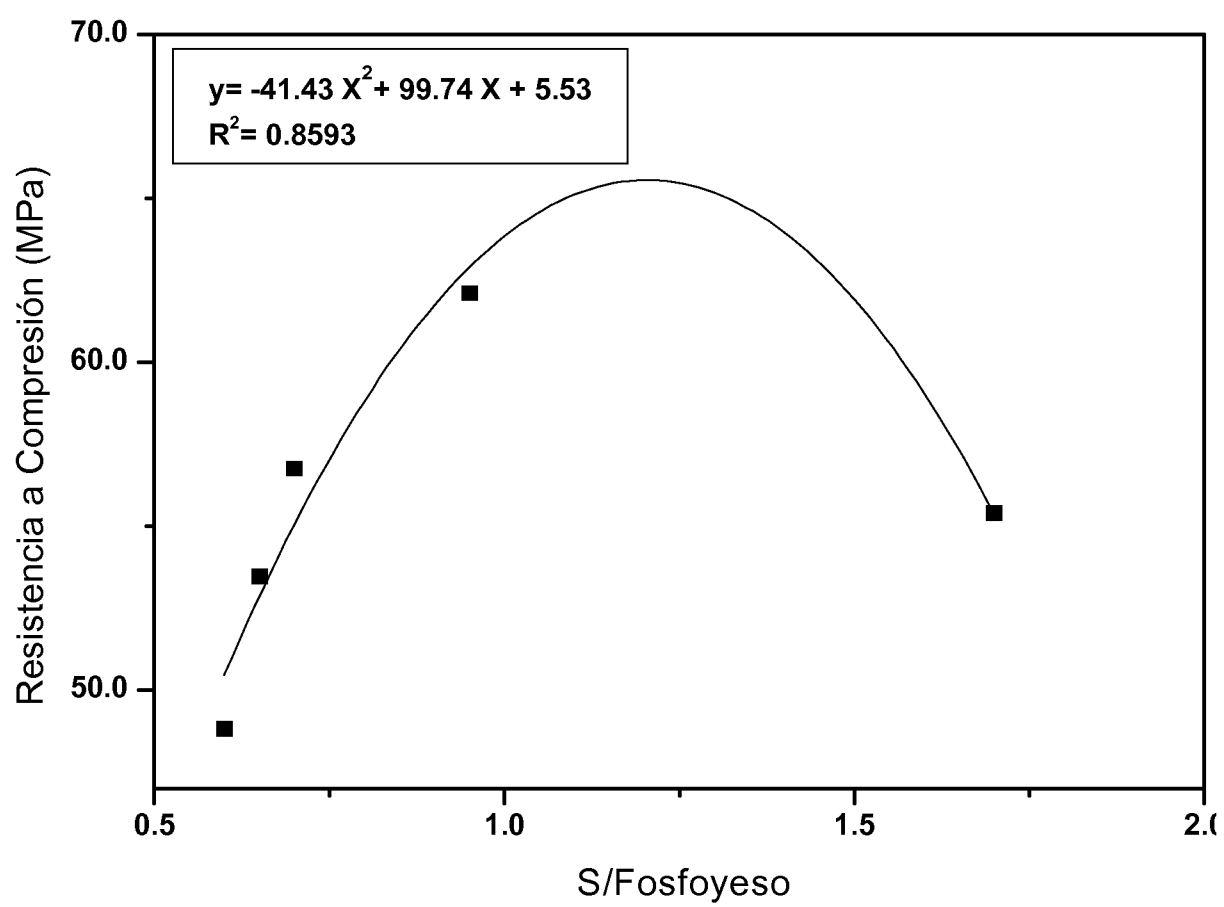
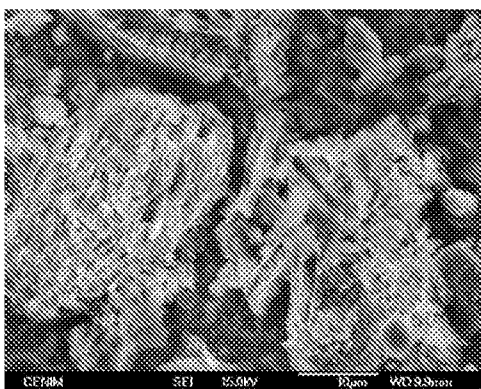
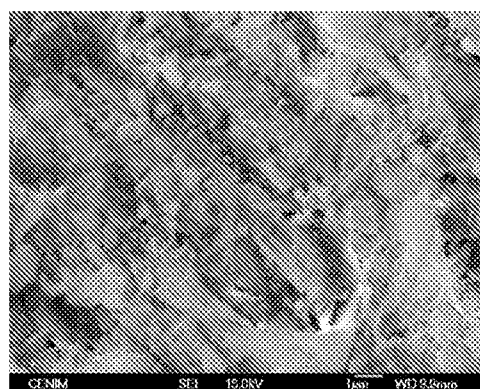


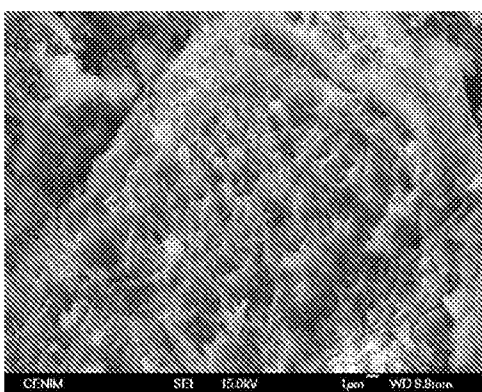
Fig. 3



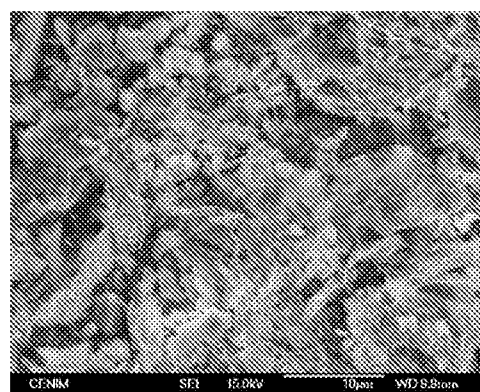
a) SPC 17-10 x 2000



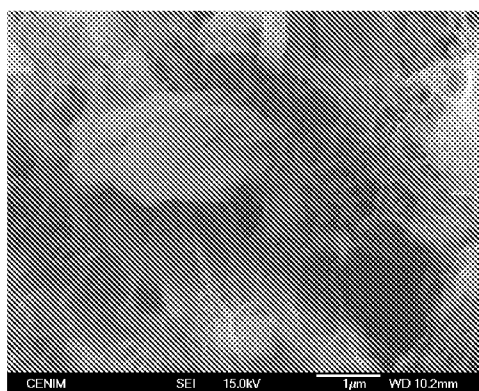
b) SPC 19-20 x 7000



c) SPC 17-10 x 3000



d) SPC 21-30 x 2500



e) SPC 21-30 x 16000

Fig.4

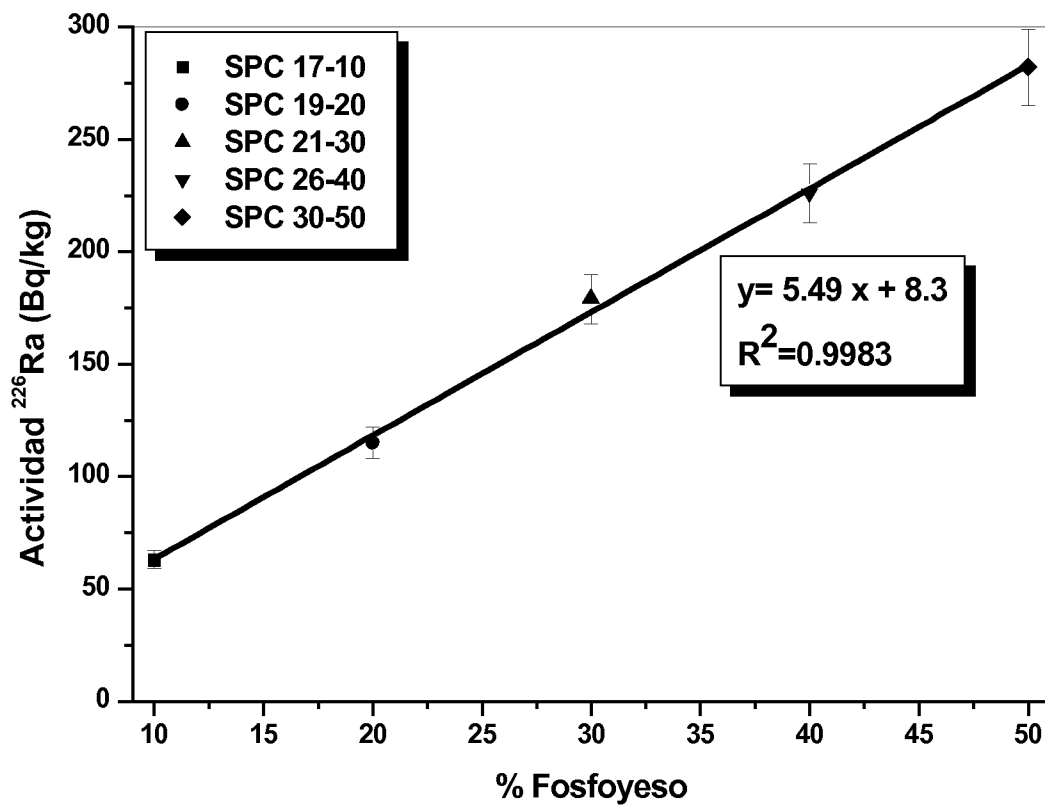


Fig. 5

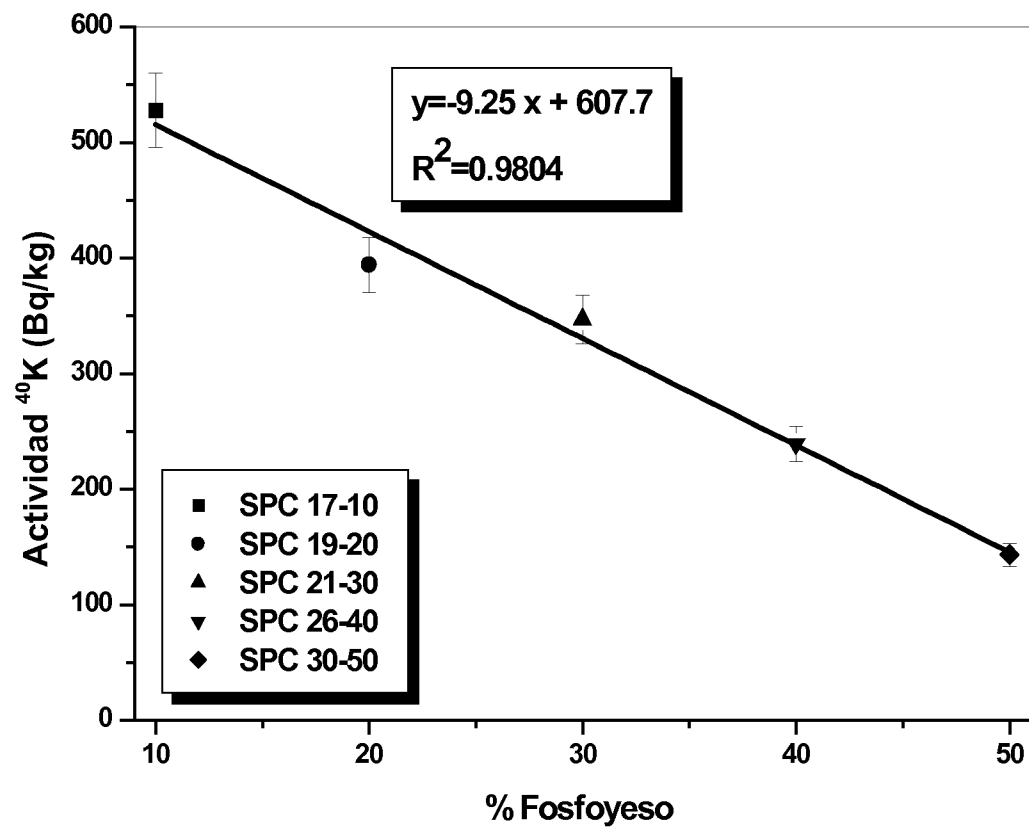


Fig. 6

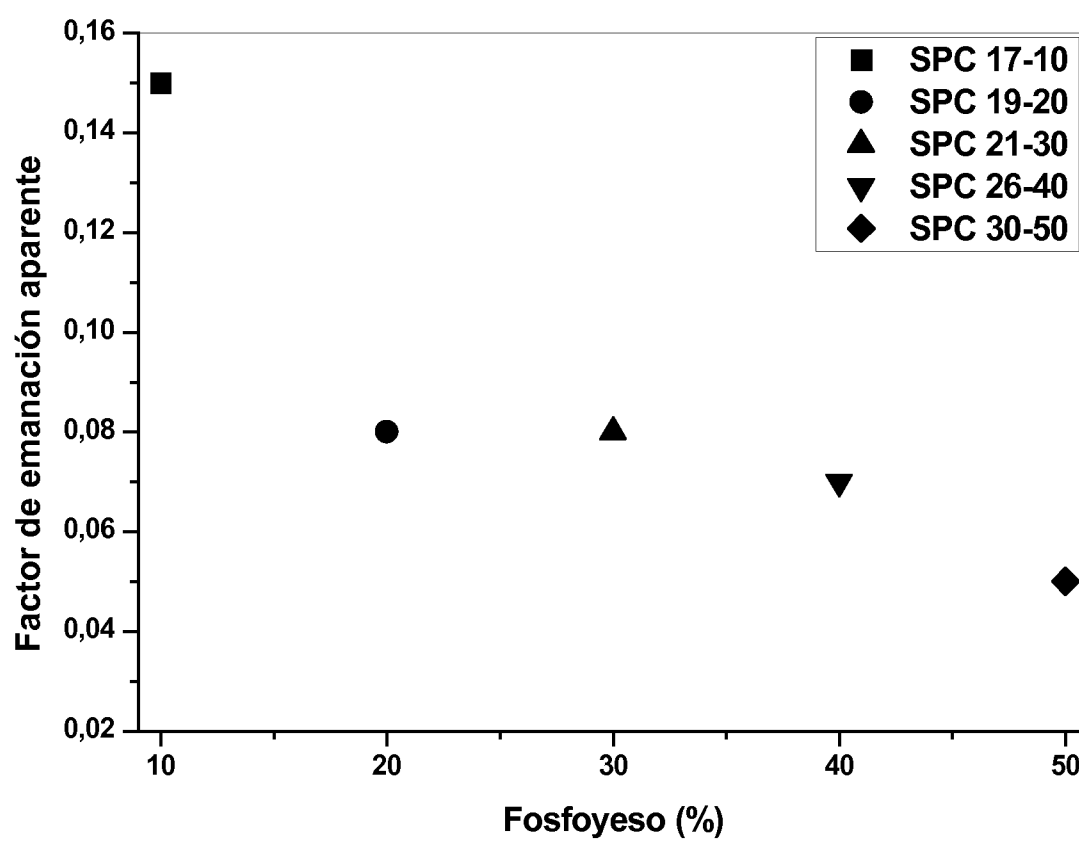


Fig. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2012/070178

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

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)

EPODOC, INVENES, WPI, NPL, XPESP, HCAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ALGUACIL, F.J. ET AL "Preliminary studies of a phophogypsum stablization process using a sulphurpolymer matrix" CENIM ARTICULOS 04-03-2009;paragraphs 2.1-2.2.	1-19
A	KALB, P. ET AL "Treatability Study on the Use of by-product Sulfur in Kazakhstan for the Stabilization of Hazardous and Radioactive Wastes" EMERGING TECHNOLOGIES IN HAZARDOUS WATE MANAGEMENT 2002 Part3, pages 187-198; paragraphs 3-5.	1-19
A	C.J.R.VERBEEK; B.J.G.W. DU PLESSIS "Densityand Flexural strength of phosphogypsum-polymer composites"Construction and Building Materials 2005 Vol.19páginas 265-274; paragraph 2.	1-19

☐ 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
30/04/2012

Date of mailing of the international search report
(23/05/2012)

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer
V. Balmaseda Valencia

Telephone No. 91 3493048

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2012/070178

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B11/26 (2006.01)

C04B18/04 (2006.01)

C04B28/14 (2006.01)

C04B22/14 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2012/070178

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

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)

EPODOC, INVENES, WPI, NPL, XPESP, HCAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	ALGUACIL, F.J. ET AL "Preliminary studies of a phophogypsum stablization process using a sulphur polymer matrix" CENIM ARTICULOS 04-03-2009;apartados 2.1-2.2.	1-19
A	KALB, P. ET AL "Treatability Study on the Use of by-product Sulfur in Kazakhstan for the Stabilization of Hazardous and Radioactive Wastes" EMERGING TECHNOLOGIES IN HAZARDOUS WASTE MANAGEMENT 2002 Part 3, páginas 187-198; apartados 3-5.	1-19
A	C.J.R.VERBEEK; B.J.G.W. DU PLESSIS "Density and Flexural strength of phosphogypsum-polymer composites" Construction and Building Materials 2005 Vol.19 páginas 265-274; apartado 2.	1-19

☐ 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.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"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.
"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).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
30/04/2012

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
23 de mayo de 2012 (23/05/2012)

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
V. Balmaseda Valencia
Nº de teléfono 91 3493048

CLASIFICACIONES DE INVENCION

C04B11/26 (2006.01)

C04B18/04 (2006.01)

C04B28/14 (2006.01)

C04B22/14 (2006.01)