(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
9 de septiembre de 2011 (09.09.2011)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2011/107629 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C04B 18/04 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2010/070294

(22) Fecha de presentación internacional:
4 de mayo de 2010 (04.05.2010)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(71) Solicitante *(para todos los Estados designados salvo US)*: **TRENZAMETAL, S.L.** [ES/ES]; Prado del Rey, 4 - 63, E-28223 Pozuelo de Alarcon (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes *(para US solamente)*: **BERMEJO SOTILLO, Miguel Angel** [ES/ES]; Santa Ana, 4 1º, E-49006 Zamora (ES). **RODRIGUEZ NAVARRO, Carlos** [ES/ES]; Placeta de San Jose, 1, E-18010 Granada (ES). **RUIZ AGUDO, Encarnación** [ES/ES]; Granada, 19 1º 2ª, E-18170 Alfacar (ES). **ELERT, Kerstin** [DE/ES]; Placeta de San Jose, 1, E-18010 Granada (ES).

(74) Mandatario: **MATO ADROVER, Angel Luis**; Caleruega, 12 1º C, E-28033 Madrid (ES).

(81) Estados designados *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, RO, RS, RU, 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, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declaraciónes según la Regla 4.17:

— *sobre la calidad de inventor (Regla 4.17(iv))*

Publicada:

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

— *antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))*

— *a pedido del solicitante, antes de la expiración del plazo a que se refiere en el Artículo 21.2)a)*

(54) **Title**: CO_2-CAPTURING BINDER, PRODUCTION METHOD THEREOF BASED ON THE SELECTION, PURIFICATION AND OPTIMISATION OF CARBIDE LIME, AND AGGLOMERATES HAVING AN ENVIRONMENTAL ACTIVITY

(54) **Título** : AGLOMERANTE CAPTADOR DE CO_2, MÉTODO DE FABRICACIÓN MEDIANTE SELECCIÓN, PURIFICACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE LA CAL DE CARBURO Y AGLOMERADOS DE ACTIVIDAD MEDIOAMBIENTAL

(57) **Abstract**: The invention relates to: a CO_2-capturing binder having an amortised environmental cost; the production method thereof, which is based on the selection, purification and optimisation of carbide lime paste for use as a binding material; and agglomerates for the production of lime paints and washes, stuccos, mortars and concretes having multiple uses in the construction industry, in architectural restoration, in public works and soil conditioning. The invention is essentially characterised in that the raw material is residue in the form of sludge generated during the industrial production of acetylene (C_2H_2) from calcium carbide (CaC_2), the basic component of which is calcium hydroxide ($Ca(OH)_2$) in highly reactive nanometric formations, which undergoes a specific treatment in accordance with the invention.

(57) **Resumen**: Aglomerante captador de CO_2 con coste medioambiental amortizado, su método de fabricación mediante selección, purificación y optimización de la cal de carburo en pasta para su uso como material cementante, y aglomerados para la fabricación de lechadas y pinturas a la cal, estucos, morteros y hormigones de múltiples aplicaciones en la industria de la construcción, en la restauración arquitectónica, en obras públicas y acondicionamiento de terrenos, objeto de la presente invención, básicamente se caracteriza porque la materia prima es el residuo en forma de lodo generado en la fabricación industrial del Acetileno (C_2H_2) a partir de Carburo de Calcio (CaC_2) cuyo componente fundamental es el Hidróxido Cálcico ($Ca(OH)_2$) en formaciones nanométricas altamente reactivas, tratado de una forma específica, según el invento.

WO 2011/107629 A1

AGLOMERANTE CAPTADOR DE CO_2, MÉTODO DE FABRICACIÓN MEDIANTE SELECCIÓN, PURIFICACION Y OPTIMIZACION DE LA CAL DE CARBURO, Y AGLOMERADOS DE ACTIVIDAD MEDIOAMBIENTAL

MEMORIA DESCRIPTIVA

El objeto de la invención es un aglomerante captador de CO_2, con coste medioambiental amortizado, su método de fabricación mediante purificación y optimización de cales de carburo en pasta seleccionadas para su uso como material cementante, y aglomerados para la fabricación de lechadas y pinturas a la cal, estucos, morteros y hormigones de múltiples aplicaciones en la industria de la construcción, en la restauración arquitectónica, en obras públicas y acondicionamiento de terrenos.

El aglomerante objeto de la presente invención básicamente se caracteriza porque la materia prima es un residuo seleccionado en forma de lodo generado en la fabricación industrial del Acetileno (C_2H_2) a partir de Carburo de Calcio (CaC_2) cuyo componente fundamental es el Hidróxido Cálcico ($Ca(OH)_2$) en formaciones nanométricas altamente reactivas, tratado de una forma específica, según el invento, para: (1) neutralizar el efecto penalizante de impurezas debidas a la presencia de sulfuros, sulfitos y sulfatos, así como metales pesados (contaminantes) mediante oxidación y tratamiento con $Ba(OH)_2$ y coprecipitación de sulfato de bario anhidro (altamente insoluble); (2) eliminar la presencia de restos de carbono orgánico, que penalizan la reactividad de la cal de carburo en contacto con sílice y aluminosilicatos mediante el proceso de oxidación antes indicado; (3) potenciar reacciones hidráulicas puzolánicas; (4) mantener su capacidad de captación del CO_2 ambiental y fraguado aéreo (carbonatación); y (5) preservar la facultad de las partículas de producir agregaciones con microestructura tridimensional muy coherente a fin de

obtener un material con funciones cementantes para la formación de aglomerados con capacidad de captación de gases insalubres y nocivos para el medio ambiente, producido prácticamente sin coste energético ni medio ambiental.

ACTIVIDAD INVENTIVA

Si bien las cales obtenidas tanto por rutas tradicionales (calcinación de piedra caliza y apagado de la cal) como por esta última ruta (cal de carburo) químicamente se componen de $Ca(OH)_2$ prácticamente en > 80 %, sus propiedades (reactividad frente al CO_2 u otros gases como SO_2 y NOx, capacidad ligante y de endurecimiento, reología, reactividad frente a puzolanas u otros compuestos con sílice y alúmina, entre otras) se ven enormemente condicionadas por toda un serie de parámetros como son:

a) Tamaño de cristal y su distribución
b) Morfología cristalina (hábito)
c) Grado de aglomeración, así como morfología y tamaño de agregados
d) Área superficial específica
e) Concentración de agua en una pasta
f) Contenido y tipo de impurezas

Considerando todos estos aspectos, se han estudiado las cales secas y en pasta (con exceso de agua) provenientes de la industria del acetileno en donde se cuantifican los distintos parámetros que las caracterizan. Se ha hecho hincapié en comparar las características de las cales de carburo seleccionada con aquellas cales calcíticas fabricadas mediante calcinación y apagado (hidratación) de piedra caliza, ya que estas son las más comunes en aplicaciones industriales y en construcción. En este sentido, la cal de carburo presenta en general propiedades físicas y

microestructurales notablemente mejores que las de cales calcíticas convencionales, debido sobre todo a su reducido tamaño de partícula, morfología planar, baja tendencia a la agregación y elevada área superficial. Estas características hacen a las cales de carburo ser muy reactivas frente a la fijación de gases (CO_2 y/o SO_2) y frente a procesos hidráulicos (gran capacidad de solubilizar sílice y alúmina y precipitar silicatos y aluminatos cálcicos hidratados).

El estudio realizado para el desarrollo de esta invención ha desvelado que el residuo seleccionado que se genera en la fabricación del acetileno a partir del carburo cálcico, considerado habitualmente como cal, a pesar de tener una composición química muy parecida a las cales hidratadas calcíticas tradicionales, sin embargo presenta, además de impurezas relevantes, unas propiedades físicas únicas que la distinguen del resto de cales otorgándole una caracterización físico-química diferenciada.

Dichas características físico-químicas se presentan de forma resumida en la Tabla 1, donde se comparan con las características de una cal hidratada calcítica, representativa de las producidas por calcinación e hidratación de calizas.

Tabla 1

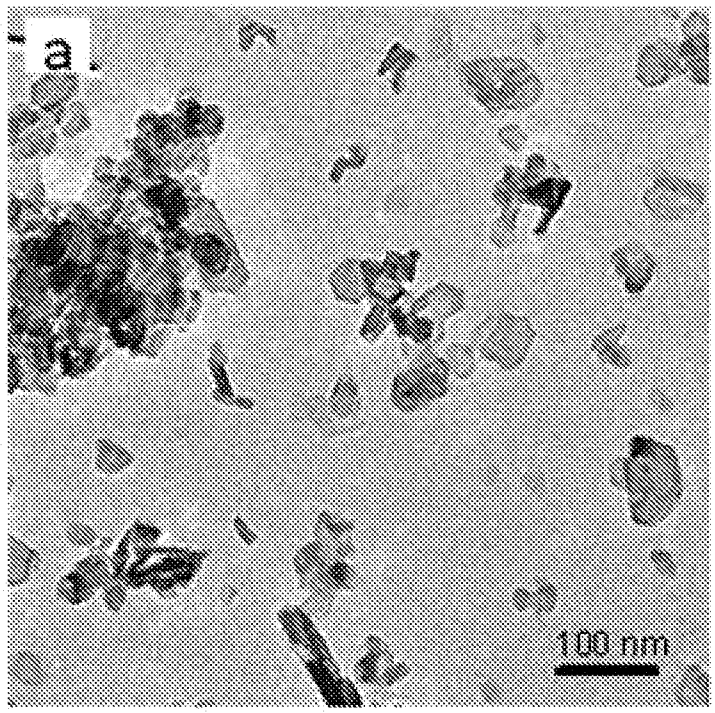
Características físico-químicas de la cal de carburo seleccionada y cales calcíticas.

Cal	**Cal de carburo**	**Cal calcítica**
Porcentaje de sólidos (en la pasta)	0.25	0.39
Área superficial	37 m2/g	11.1 m2/g
Tamaño de partícula primaria	5 a 100 nm	100 a 200 nm
Tamaño medio de agregado	7 µm	9 - 15 µm
Fases		
Portlandita	80%	94%
Calcita	6%	5%
Otros (sulfito cálcico hidratado; aluminosilicatos hidratados; carbono inorgánico y orgánico)	14%	1% (aluminosilicatos)
Composición (% en peso, salvo indicación en ppm)		
SiO_2	2.502	0.035
Al_2O_3	1.264	0.019

Fe_2O_3	0.093	0.02
MgO	0.105	0.28
CaO	69.614	76.006
Na_2O	0.018	0
K_2O	0.007	0
TiO_2	0.025	0
S (ppm)	6238	36
Cl (ppm)	223	0
Ni (ppm)	27	0
Cu (ppm)	37	33
Sr (ppm)	158	59
Zr (ppm)	17	0
Pérdida por calcinación	24.7	23.6

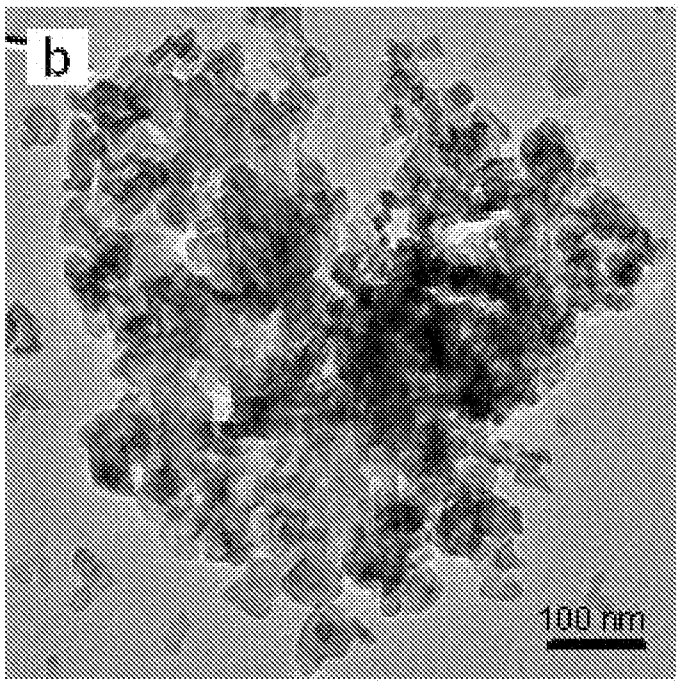
Los resultados de los distintos análisis y ensayos llevados a cabo permiten indicar las siguientes conclusiones respecto a las características de la cal de carburo seleccionada, el uso de algunos aditivos y del material cementante obtenido a partir de la cal de carburo optimizada, también objeto de la invención:

- La cal de carburo seleccionada presenta unas características de morfología, hábito, tamaño de partícula y grado de agregación que le otorgan una elevadísima área superficial. Dichas características físico-estructurales sugieren que es un material con una elevada capacidad para capturar gases (CO_2 y SO_2) y favorecer reacciones puzolánicas.
- La cal de carburo seleccionada presenta un tamaño de cristal de portlandita ($Ca(OH)_2$) típicamente inferior a 100 nm, y en general en el rango 5-100 nm, tal y como demuestran los análisis por microscopía electrónica de transmisión (Ejemplo 1a). La cal de carburo es por tanto un nanomaterial. El tamaño de partícula primaria es inferior al de las cales aéreas calcíticas producidas por calcinación e hidratación de piedra caliza caracterizado entre 100 y 200 nm.



Ejemplo 1a

- Las cales de carburo seleccionadas presentan un bajo grado de agregación, siendo los agregados formados de tamaño inferior a 10 µm, y en general entre 2 y 8 µm (Ejemplo 1b). Además, dichos agregados son normalmente agregados de partículas no orientadas, y por tanto fácilmente redispersables. Por el contrario, las cales aéreas calcíticas comerciales, y en particular las cales más comunes, en polvo, típicamente incluyen agregados de mayor tamaño (hasta 20 µm) y que suelen presentar agregación orientada, por tanto, irreversible. Ello les confiere un área superficial relativamente baja y, por tanto, limitada reactividad.

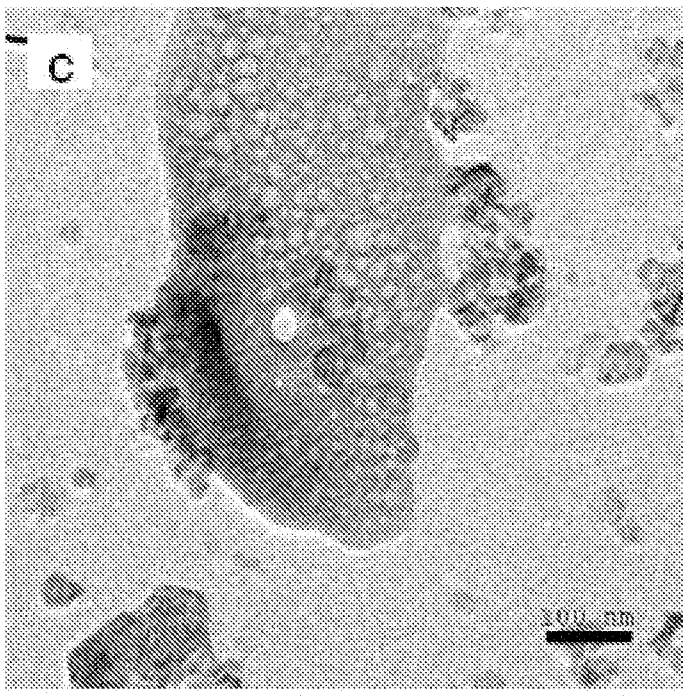


Ejemplo 1b

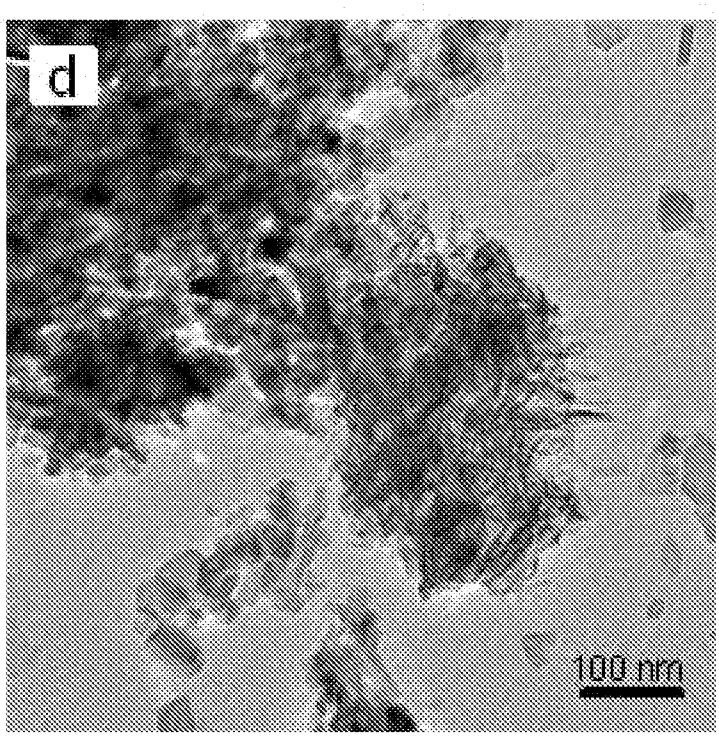
- El pequeño tamaño de partícula y su bajo grado de agregación, así como una morfología eminentemente planar de los cristales hexagonales de portlandita en las cales de carburo seleccionadas, ocasiona que presenten valores de área superficial > 30 m^2/g, en ocasiones cercanos a 40 m^2/g, valor que duplica o incluso triplica el valor de área superficial de las cales calcíticas. Tan alto valor de área superficial indica que la cal de carburo será extremadamente reactiva.
- Su alta reactividad tiene como efecto no deseado una carbonatación temprana durante el almacenamiento y transporte, si

no se toman precauciones (almacenamiento en contenedores perfectamente herméticos).

- Las fases que componen la cal de carburo en pasta seleccionada son: portlandita (≥ 80 % en peso), con trazas de calcita, partículas carbonáceas (carbono inorgánico, fundamentalmente grafito, y carbono orgánico (Ejemplo 1c), sulfito cálcico hidratado (Ejemplo 1d) y aluminosilicato cálcico hidratado. Además, se detectan metales tales como Ni, Cu, Sr y Zr en concentraciones que en conjunto exceden las 200 ppm. La concentración de calcita se incrementa durante el secado de la pasta de cal (carbonatación temprana) desde valores del 5 al 10 % en peso hasta valores del 20 al 25 % en peso. Además, dicho secado ocasiona la agregación orientada (irreversible) de las partículas de portlandita (lo que disminuye su área superficial). En esta invención, se desecha por tanto el uso de cales de carburo secas (en polvo) porque en éstas la calcita actuaría como inerte y porque la agregación orientada de cristales de portlandita, fruto de dicho secado, disminuye la reactividad.



Ejemplo 1c



Ejemplo 1d

- Dado que las cales de carburo contienen sílice y alúmina en concentraciones que oscilan entre el 1 y 3 % en peso, se detecta la presencia de aluminosilicato cálcico hidratado, formado tras la solubilización, a pH elevado, de estos compuestos presentes en la cal de carburo seleccionada. La existencia de Ca en solución, fruto de la disolución de la portlandita, propicia finalmente la precipitación del aluminosilicato cálcico hidratado. La presencia de este aluminosilicato demuestra que la cal de carburo seleccionada

es ligeramente hidráulica, aunque no es una cal hidráulica en sentido estricto.

- La presencia de impurezas, especialmente carbono orgánico (en solución, en agregados porosos (Ejemplo1c), y absorbido en los cristales de portlandita), sulfuros y metales pesados es un problema no resuelto hasta la fecha y que limita el uso industrial y tecnológico de tales cales de carburo, que por otro lado presentan características de tamaño, morfología y área superficial, muy superiores a las de las cales hidratadas obtenidas por calcinación e hidratación de calizas.

Estas características pueden variar según la pureza y calidad de los residuos originales y el procesado empleado durante la fabricación del carburo cálcico. Una baja calidad de las materias primas y procesado se traduce en una cal de carburo de bajas prestaciones. Así por ejemplo, Cardoso et al. (Powder Technology, 2009, vol. 195, p. 143-148) describen cales de carburo de baja área superficial (11.3 m^2/g) y de calidad muy mermada, con exceso de grafito (5 % en peso). El uso de estos residuos de baja calidad, si bien no queda descartado en esta invención, no se recomienda para las aplicaciones aquí indicadas. Por esta razón es fundamental un estudio de los parámetros anteriormente indicados, para utilizar y obtener mediante tratamiento según el método inventivo un producto de óptimas prestaciones.

El invento se refiere a un método de tratamiento de los residuos de cal de carburo, idealmente aplicable a residuos que preferentemente reúnan propiedades iniciales adecuadas en cuanto a características físico-químicas relevantes, como es el caso de los seleccionados en los trabajos preliminares de esta invención, para que los productos fabricados con ellos tengan óptimas prestaciones, de manera que tras el tratamiento no sean potencialmente tóxicos o puedan liberar elementos (metales

pesados) y gases (sulfhídrico) contaminantes, no liberen sulfatos solubles que puedan causar la destrucción de materiales de construcción al cristalizar en su seno poroso, y al mismo tiempo, tales cales de carburo optimizadas y purificadas por el método de esta invención, tengan una elevada capacidad de cementación por fraguado eminentemente aéreo, aunque este puede ser hidráulico en presencia de materiales puzolánicos, y que puedan cumplir la función de captación del CO_2 y el SO_2 ambiental, (el que se recoge en la patente anterior E 09380047.2 a favor de TRENZAMETAL, S.l.).

El método, en primer lugar, consiste en que los residuos seleccionados, desde el momento de su evacuación del generador de acetileno hasta el momento de su incorporación en las mezclas de fabricación de los productos finales, mantengan el hidróxido cálcico contenido en ellos permanentemente decantado en la solución acuosa original sin contacto con el aire, o bien, envasados al vacío en contenedores herméticamente cerrados si el contenido de agua original es inferior al 25% del peso total y preferiblemente si es inferior al 35% del peso final. Así se evitan los efectos negativos debidos, por un lado, a la carbonatación temprana, y por otro a la reducción de la reactividad de la cal debida al secado y la subsiguiente agregación orientada de las partículas de hidróxido cálcico.

Además se incorpora el tratamiento de oxidación de los residuos con peróxido de hidrógeno u otro reactivo oxidante (por ejemplo, oxigeno o mezclas de gases de oxigeno y nitrógeno, entre otros), o con burbujeo con aire al que previamente se ha eliminado el CO_2. El procedimiento para producir aire sin CO_2, según esta invención, consiste en aislar en contenedores la solución saturada en hidróxido de calcio que constituye el líquido sobrenadante en los residuos de cal de carburo previamente decantados y posteriormente utilizar uno de los siguientes procedimientos: 1) hacer pasar el aire tomado del ambiente burbujeándolo

a través de la solución saturada contenida en los contenedores; 2) hacer pasar el aire ambiental a través de una serie de cortinas verticales de la solución saturada; y 3) hacer pasar el aire en el interior de un túnel a través de una nube de la solución micronizada. Dicho proceso permite oxidar los sulfuros provenientes de las impurezas del carbón utilizado en la fabricación del carburo cálcico, susceptibles de generar ácido sulfhídrico (H_2S) y los sulfitos hasta formar sulfatos. El azufre, en un medio reductor (debido a la presencia de restos de carbón que otorgan a la cal de carburo una tonalidad grisácea), se hidroliza formando ácido sulfhídrico y, posteriormente se oxida formado sulfitos (en un medio alcalino). La oxidación de sulfuros y sulfitos genera sulfato cálcico que posteriormente es tratado según la invención para formar sulfato de bario insoluble.

El tratamiento de oxidación tiene importantes efectos en las propiedades cementantes del producto, ya que también provoca la oxidación del carbono orgánico presente en la pasta de cal de carburo. Dicha materia orgánica inhibe las reacciones puzolánicas que puedan desarrollarse al mezclar la cal de carburo con distinto tipo de materiales puzolánicos (metacaolin, escorias, humo de sílice, cenizas volantes, vidrio expandido, etc.) y otros materiales aluminosilicatados naturales, tales como las arcillas. Tal efecto se consigue tanto mediante tratamiento con peroxido de hidrogeno, u otro reactivo oxidante (por ejemplo, oxigeno o mezclas de gases de oxigeno y nitrógeno, entre otros), como, de forma más económica y eficiente, utilizando aire sin CO_2, obtenido mediante el método descrito en esta invención.

El método de optimización y purificación de las cales de carburo también contempla la adición de hidróxido de bario para la fijación de metales pesados (Sr, Cd, Cu, Pb, Ni, y Zn, fundamentalmente) y transformación de los sulfatos de calcio (fruto de la oxidación de los compuestos de azufre,

según el método anteriormente descrito) en barita insoluble, que al precipitar incorpora dichos metales contaminantes.

En caso de añadirse hidróxido de bario en exceso, éste reforzaría la capacidad de fraguado aéreo de la cal de carburo, al transformarse en carbonato de bario, de alto poder cementante y muy insoluble.

El material obtenido tras el tratamiento y optimización de la cal de carburo según se describe en la actividad inventiva, y que es objeto de la invención, adquiere su plena capacidad de cementación mezclado con minerales comunes en suelos, especialmente los más reactivos y abundantes, caso de la caolinita y de las esmectitas, obteniéndose aglomerados compactados de resistencia suficiente no sólo para la compactación de suelos sino también para la formación de pavimentos, firmes y capas de rodadura en calles, caminos y carreteras.

La elevada reactividad del material obtenido tras el tratamiento y optimización de la cal de carburo lo hace especialmente idóneo como material de alto potencial cementante hidráulico una vez mezclado con puzolanas. Los ensayos realizados demuestran que la reactividad hidráulica de la cal de carburo optimizada según el método inventivo es mayor que la de la cal de carburo sin optimizar y mucho mayor que la de las cales calcíticas tradicional elaboradas mediante calcinación y apagado de piedra caliza.

Los elementos de construcción, ya sean prefabricados o realizados *in situ*, y en general los productos fabricados con el material objeto de esta invención, durante su vida útil, una vez finalizada su reacción de fraguado hidráulico en el caso de que se añadan puzolanas o se aplique a materiales aluminosilicatados (suelos), mientras continúa el proceso de fraguado aéreo son un potentísimo absorbente de CO_2 debido al

constante proceso de retorno del Hidróxido Cálcico ($Ca(OH)_2$) a su originaria composición mineralógica natural de calcita ($CaCO_3$) mediante el proceso de carbonatación según la siguiente reacción:
$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow Ca\ CO_3 + H2O$.

La cal de carburo optimizada según el método inventivo, no presenta los inconvenientes observados en el pasado, referentes a la menor resistencia de elementos constructivos (morteros) a base de cal de carburo sin optimizar, tal y como se describe en la literatura (Al-Khaja et al. 1992, Resources Conservation and Recycling 6, 179-190).

Así mismo, las cales de carburo optimizadas según el método propuesto en la actividad inventiva, muestran una mayor reactividad puzolánica que las mezclas de puzolana (por ejemplo, metacaolín y humo de sílice) y cal de carburo con impurezas (sin tratar) utilizadas en el pasado (Morsy, 2005, Ceramics-Silikáty, 49, 225-229). Tras 10 días de fraguado, una mezcla de cal de carburo optimizada y metacaolín/sílice expandida, en proporción en peso de 0.75 (con una relación sólidos/agua de 0.66) curada a temperatura ambiente en una atmosfera del 93 % de humedad relativa, provocó el consumo total del hidróxido de calcio de la cal y la precipitación masiva de silicatos y aluminatos de calcio hidratados. Mezclas similares, con cales de carburo sin optimizar según el método inventivo aquí propuesto, no permitieron obtener el consumo completo de la portlandita, ni siquiera tras 28 días de fraguado (Morsy, 2005, op. cit.).

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN.

El estudio y aplicación en obra pública y en construcción de materiales que contienen residuos derivados de distinto tipo de industrias es uno de los campos tecnológicos y de investigación que más han avanzado en los últimos años. De hecho existe toda una nueva generación

de materiales cementantes de uso en construcción y obra pública basados en el reciclado de residuos ricos en sílice/alúmina, tales como humo de sílice y cenizas volantes, entre otros. Por otro lado, en los últimos años se ha observado una clara tendencia hacia el desarrollo y aplicación de materiales de construcción que impliquen en su fabricación un mínimo coste energético y de emisiones contaminantes, al tiempo que presenten como valor añadido el ser materiales compatibles con el medio ambiente, o en el mejor de los casos, materiales que contribuyan a paliar problemas tan acuciantes como la emisión de gases de efecto invernadero o tóxicos.

En este sentido, la cal ($Ca(OH)_2$) se muestra como un material cementante de enorme potencial ya que, además de ser compatible con la gran mayoría de elementos de fábrica (piedra, ladrillo, etc), su endurecimiento conlleva la captación de CO_2 atmosférico.

La utilización de los residuos generados en la fabricación del acetileno a partir del carburo cálcico se practica desde el principio de la existencia de estos residuos en el tratamiento de tierras dedicadas a la agricultura y jardinería, en la inertización bacteriológica de aguas residuales y vertederos y en la preparación de hormigones y morteros para su empleo directo en obras o para la fabricación de elementos prefabricados.

Algunos de los inventos conocidos utilizan estos residuos para la fabricación de distintos productos aplicables en la industria de la construcción pero ninguno tiene por objeto la aplicación de los residuos en la captación de gases ni la optimización de las características de la cal de carburo para evitar los problemas que las impurezas que ésta contiene ocasionan, y que han impedido el uso mayoritario de este residuo. Dicha optimización de las cales de carburo permite efectuar la producción de un material cementante especializado en la reducción y almacenamiento de los gases de efecto invernadero, aspecto no reivindicado en ningún invento conocido. Las invenciones referentes a las cales de carburo

tampoco determinan, tal y como se hace aquí, la caracterización física de los residuos, la forma de conservación y transporte y las condiciones de fabricación y es por ello que ni las mencionan, ni las reivindican, ni establecen los medios para conseguir esa finalidad.

Hay también numerosos estudios y conocimientos muy amplios sobre las propiedades del hidróxido cálcico como compuesto químico, sobre las cales apagadas, las cales hidráulicas, y las cales aéreas comerciales, pero no hay estudios exhaustivos de los lodos residuales de la fabricación de acetileno a partir del carburo cálcico en cuanto a la caracterización de su reactividad hidráulica y aérea y su cinética de carbonatación, encaminados a utilizar este residuo como material de construcción caracterizado por su actividad medioambiental de absorción de CO_2. Si bien hay algunos estudios parciales sobre características físico-químicas de cales de carburo y sobre su actividad puzolánica o aplicación como material cementante, estos siempre se refieren a cales sin optimizar (sin eliminación de impurezas). Tal y como se indica en esta memoria, no existe ningún estudio sobre los efectos del proceso de optimización aquí propuesto.

Los documentos hallados que principalmente podrían señalarse como antecedentes pertinentes para la discusión de la novedad del invento son los siguientes:

FR561352 (THOMMELIN, M.A-H), 3/8/1923, en que se reivindica el uso de cales residuales de la producción de acetileno en la fabricación de bloques para construcción. En ningún caso plantean la purificación y optimización de las propiedades de la cal de carburo, así como sus aplicaciones como material captador de CO_2.

En la misma línea, pero utilizando cal de carburo y otras cales residuales (por ejemplo, de la industria azucarera) FR714380 (VERNEY, H-J-M.), 24/7/1930, plantea la mezcla con puzolanas para obtener un material de construcción con propiedades hidráulicas. Al igual que en el caso anteriormente comentado, no se plantea en ningún caso la purificación y optimización de la pasta de cal de carburo ni su aprovechamiento como material cementante captador de gases de efecto invernadero.

US 1635212 (PREST-O-LITE Company, New Cork; Herrly, C.J.) July 12, 1927, en que se reivindica el uso de mezclas de cal de carburo con celulosa y silicatos para la fabricación de bloques que pueden ser usados en construcción una vez calcinados a temperaturas de hasta 700 ºC. No se indica en ningún caso el tratamiento y purificación previa de la cal de carburo. El calentamiento de los bloques para obtener el producto final, no es compatible con el aquí descrito, ya que éste además de los costes que supone, genera un notable volumen de emisión de CO_2.

CH 237 590 A (DICKMANN MAX [CH]) 15 mayo 1945 (1945-05-15). Reivindica el uso en construcción de lodos residuales constituídos mayoritariamente por el hidróxido cálcico ($Ca(OH)_2$) que se genera en las industrias químicas que usan carburo cálcico (CaC_2) + agua (H_2O) para fabricar el gas de acetileno (C_2H_2). Sin embargo no plantea ningún tipo de purificación u optimización del producto previo a su uso como material cementante, ni describe ningún tipo de proceso específico de procesado de la cal de carburo, almacenamiento, prevención de carbonatación, o aplicaciones como elemento captador de CO_2, uso en conservación del patrimonio histórico artístico, y desprecia o ignora las propiedades de agregación irreversible de los residuos que utiliza el invento y no evalúa la optimización de su reactividad hidráulica frente a puzolanas. En resumen, se plantea el uso de cales residuales simplemente para abaratar costes y, no concediéndoles gran capacidad cementante, se plantea el uso de otros

materiales afines pero de cementación hidráulica como son cales hidráulicas, cementos y escorias para obtener fraguados rápidos y elevar sus propiedades mecánicas.

WO 99/ 18151 A (REBASE PRODUCTS INC [CA] ; LILLEY MARTIN J [CA]; MEADE D MARK [CA] ; MOR) 15 abril 1999 (1999-04-15), en el que se reivindica la utilización de los residuos procedentes del carburo de calcio como parte de un compuesto a base de cualquier polímero termoplástico que además puede incluir cualquier aditivo de los habitualmente utilizados en la industria de la transformación de polímeros termoplásticos. No hace mención, en ningún caso, a la purificación de estos residuos, ni a su función cementante, ni a la de fabricación de morteros y hormigones, caracterizados por la mezcla de minerales cementantes, áridos y agua, y tampoco a su utilización en la industria de la construcción.

Al-Khaja, W.A. (Engineeering Journal o Qatar University, vol. 5, 1992, p. 57-67) y Al-Khaja, W.A. et al. (Resources Conservation and Recycling, 6, 1992, p. 179-190) estudiaron los efectos de la adición de cal de carburo en la preparación de morteros (con y sin cemento Pórtland), observando que se producía una ligera reducción en las prestaciones mecánicas de los mismos, si se comparaban con morteros elaborados con cales calcíticas fruto de la calcinación e hidratación de calizas. Sin embargo, los autores no seleccionaron, ni optimizaron ni purificaron las cales de carburo, tal y como se plantea en esta invención, lo que como ya ha sido comentado, podría explicar por qué los morteros con cales de carburo impuras presentan peor comportamiento mecánico que los preparados con cales calcíticas tradicionales.

Por otro lado, se ha estudiado la capacidad de cales de carburo (con impurezas) de producir cementos hidráulicos una vez mezcladas con

metacaolín y humo de sílice, tal y como describe Morsy, M.S (Ceramics-Silikáty, 49, 2005, p. 225-229). Sin embargo, la tasa de transformación de la cal de carburo sin purificar es bastante baja, incluso tras 28 días de reacción. El proceso de selección, purificación y optimización de la cal de carburo objeto de la presente invención, mejora notablemente la reactividad hidráulica de la cal de carburo según se describe en detalle más adelante.

También se han propuesto diferentes métodos de purificación de la cal de carburo, para así poder destinarla a distintos usos industriales de alto valor añadido. Estos tratamientos, descritos en EP1150919B1 (De Pauw Gerlings, J & Hendrikus, M; CalciTech, 7/11/2001), incluyen: a) calentamiento a 800 ºC, método de gran consumo energético y de elevado coste económico; b) filtración, proceso no demasiado efectivo en la eliminación de impurezas, y que suele presentar problemas debido al pequeño tamaño de partícula del hidróxido cálcico de la cal de carburo, que obstruye los filtros; c) disolución del hidróxido cálcico de la cal de carburo en agua y separación de las impurezas insolubles. Tal disolución se efectúa en ausencia (WO97/13723, Bunger et al., BUNGER AND ASSOCIATES, INC., 17/4/97; US5846500, Bunger et al., BUNGER AND ASSOCIATES, INC., 8/12/1998; US5997833, Bunger et al., BUNGER AND ASSOCIATES, INC., 7/12/1999) o en presencia de agentes complejantes y/o aditivos orgánicos (EP1150919B1). En el primer caso, el volumen de agua necesario es enorme, dada la baja solubilidad del hidróxido cálcico (su producto de solubilidad es de $10^{-5.19}$; por lo que su solubilidad a presión y temperatura ambiente es de ca. 2 g/l), lo que dificulta el uso de este proceso de forma económica, salvo en casos en que el producto final sea de alto valor añadido (por ejemplo, en la fabricación de carbonato cálcico precipitado de uso en la industria del papel). La adición de distinto tipo de agentes complejantes (por ejemplo, sorbitol o sucrosa) incrementa la cantidad de $Ca(OH)_2$ disuelta en el agua

(hasta 70 g/l), por lo que el proceso es más eficiente (EP1150919B1), pero tiene como inconvenientes, primero, los costes de los aditivos usados, y segundo, la presencia de éstos, que pueden interferir en el uso posterior de la solución de cal de carburo purificada. Por otro lado, la disolución de los cristales de hidróxido cálcico, conlleva la perdida de todas las características físicas y microestructurales de la cal de carburo, características que tal y como se describe a continuación, son claves para las distintas aplicaciones de dicha cal como material aglomerante, con capacidad hidráulica en presencia de aluminosilicatos, y altamente reactivo frente a la captación de CO_2 y otros gases contaminantes produciendo este procedimiento un efecto contrario a lo pretendido en la presente invención.

Se aprecia, por tanto, que las patentes existentes, así como los trabajos de investigación publicados hasta la fecha, no descubren o reivindican ninguno de los aspectos de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DEL INVENTO

Los estudios realizados para esta invención han descubierto que determinados residuos procedentes de la fabricación de acetileno a partir de carburo de calcio a pesar de que no constituyen en sentido estricto una cal hidráulica poseen una morfología y hábitos de cristalización que los hacen extraordinariamente reactivos tanto en la solubilización y captación de gases como frente a aluminosilicatos y puzolanas en presencia de agua, dando como consecuencia agregaciones irreversibles cementantes de carbonato cálcico y de silicatos y aluminatos cálcicos hidratados (en el caso de reacción con aluminosilicatos naturales y puzolanas, tanto naturales como artificiales) de gran dureza y resistencia frente a procesos de alteración.

La cal del invento según el método inventivo aquí descrito es un nuevo material de cementación purificado y optimizado que le confiere una elevada capacidad de captación de CO_2 y elevada reactividad hidráulica obtenido de los lodos residuales seleccionados generados en la fabricación del acetileno a partir del carburo cálcico, optimizados y purificados según los pasos que se describen a continuación:

1º Selección de los residuos.

Se han seleccionado los residuos según las características físicas para clasificarlos en función de su potencial reactividad frente a la captación de gases y reactividad hidráulica. Los residuos, clase B, cuyas partículas primarias de hidróxido de calcio presentan tamaños superiores a 100 nm, tienen interés para su utilización como aglomerante de fraguado aéreo con capacidad de captación de CO_2. Los de clase A, con partículas primarias de hidróxido de calcio de tamaños inferiores a 100 nm, tienen, además, reactividad muy elevada capaz de consumar las reacciones hidráulicas puzolánicas en el plazo de 28 días. Las dos clases de cales tienen capacidad de fraguado aéreo, hidráulico y de captación de CO_2, pero la clase A además puede comportarse como aglomerante cementante hidráulico de elevadas prestaciones, por lo que, en consecuencia, se puede considerar a las de clase A recomendables como aglomerantes hidráulicos y a las de clase B como no recomendables como aglomerantes hidráulicos.

2º.- Recogida y conservación de los residuos.

Dado que el hidróxido cálcico y, en particular, los residuos, clases A y B, de la fabricación del acetileno a partir del carburo cálcico, se caracterizan por su inestabilidad, sus propiedades pueden modificarse o incluso desaparecer con facilidad debido a tratamientos y manipulaciones inadecuados.

Los residuos sólidos se deben mantener permanentemente en régimen anaerobio perfectamente aislados del contacto con el aire ambiental, preservados de ambientes reductores y en suspensión en el agua original en cantidad suficiente para evitar la agregación orientada de las partículas de hidróxido de calcio, de tal manera que se forme una capa uniforme de líquido flotante. En el caso de que el agua contenida en los residuos sea inferior al 35% en peso, éstos deben almacenarse en contenedores herméticos sin aire cerrados al vacío.

3º.- Decantación y recogida de la solución saturada de hidróxido cálcico sobrenadante.

La cal de carburo generada en la fabricación industrial del acetileno, proceso que típicamente implica la hidratación de carburo cálcico en exceso de agua, forma una pasta con una proporción de agua que oscila entre el 55 y el 80 % en peso, en la que se encuentran dispersos distintos sólidos.

La mayor parte de los compuestos presentes en la solución se decantan por gravedad produciéndose una capa líquida sobrenadante saturada en hidróxido de calcio capaz de cooperar en el proceso de optimización y purificación de la cal. Por ello, esta solución sobrenadante debe ser recogida, trasvasada y almacenada en contenedores específicos mediante conductos estancos a fin de evitar la aireación de la solución.

4º.- Eliminación de impurezas. Oxidación de sulfuros, sulfitos y carbono orgánico.

La fracción de sólidos presentes en los residuos de clase A y B se compone fundamentalmente de partículas de $Ca(OH)_2$ (en

concentraciones que oscilan entre el 75 y 90 % en peso), proporciones variables de $CaCO_3$ (1 al 20 % en peso; dependiendo de su exposición al aire) y entre el 5 y el 15 % en peso de impurezas (sulfuros, sulfitos y sulfatos, restos de carbono inorgánico (grafito) y orgánico, alúmino-silicatos y otras impurezas inorgánicas –metales pesados-), subproducto de la caliza calcinada y el carbón utilizado en la fabricación del carburo cálcico.

Las impurezas existentes en la cal de carburo, además de ser un hándicap para su uso en la industria y en la construcción, pueden afectar la reactividad de las cales. Así, por ejemplo, la presencia de moléculas de carbono orgánico, que tienden a adsorberse sobre los cristales de portlandita, afecta directamente la actividad hidráulica de dichas cales frente a puzolanas. Ha sido necesario por ello efectuar estudios de detalle, microestructurales, para evaluar las modificaciones que afectan a las propiedades puzolánicas, de carbonatación, mecánicas y de durabilidad del material cementante objeto de la invención.

Los sulfuros y sulfitos presentes en la cal de carburo en pasta se eliminan, según el invento, mediante oxidación y transformación en sulfatos (de calcio: yeso), al tiempo que se oxida el carbono orgánico de la pasta de cal de carburo. Para ello se pueden utilizar distintos productos oxidantes, tales como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), gases puros (oxígeno) o mezclas (oxigeno y nitrógeno), u otros productos oxidantes (no contaminantes y que no interfieran negativamente en la composición y propiedades de la cal de carburo).

Como alternativa más económica, y altamente eficiente, según el invento, se puede utilizar aire una vez burbujeado por una solución saturada de hidróxido cálcico, o forzado a atravesar una serie de cortinas de esta solución, o también canalizado a través de un túnel de solución saturada

micronizada. Dicha solución se obtiene según el paso 3 tras la decantación del sobrenadante de la pasta de cal y/o del agua de filtrado de la pasta de cal de carburo y se traslada a un depósito preparado a tal fin.

Mediante este procedimiento, el CO_2 del aire, al disolverse en el agua de cal se transforma en carbonatos al elevado pH (12,4) de dicha solución y, al reaccionar con el Ca presente en la solución, precipita como carbonato cálcico. El carbonato cálcico precipitado (típicamente escalenohedros de calcita de tamaño micrométrico) puede utilizarse como carga inerte en los propios aglomerados de cal de carburo, en la industria del papel, o en otros usos de alto valor añadido.

Para asegurar la completa eliminación del CO_2 de aire, se propone el burbujeo del mismo en varios tanques de solución saturada de hidróxido cálcico (sobrenadante de la pasta de cal de carburo) dispuestos de forma secuencial, de tal manera que al observarse que el aire proveniente de un tanque de burbujeo ya no reacciona con el agua de cal del siguiente tanque (no formando por tanto un precipitado de carbonato cálcico), dicho aire al que se le ha eliminado todo el CO_2 puede burbujearse en la pasta de cal, hasta oxidar completamente los sulfuros y sulfitos en sulfatos, así como el carbono orgánico, sin provocar la carbonatación de la pasta de cal de carburo. Durante el burbujeo es conveniente remover la pasta de cal por medios mecánicos, facilitando así el desarrollo homogéneo de la reacción de oxidación en todo el volumen de pasta de cal de carburo.

En los trabajos realizados para el desarrollo de la invención, una fracción de la pasta de cal de carburo se trató con agua oxigenada (H_2O_2), añadiendo 10 ml de agua oxigenada al 33 % vol. por cada 100 ml de pasta de cal, observándose inmediatamente un burbujeo constante. Tal burbujeo evidencia la presencia de materia orgánica que al oxidarse se

transforma en CO_2, gas responsable del burbujeo, junto con el O_2 en exceso. Trascurridas 48 h, se observó el cese del burbujeo y se apreció la desaparición del desagradable olor a "huevos podridos" propio del sulfhídrico. El agua oxigenada oxidó los restos de carbono orgánico presentes en la pasta, evitando la generación del sulfhídrico al aumentar el potencial redox de la solución. Este aumento del potencial de oxidación en la pasta ocasionó la oxidación de los restos de azufre transformándolos en sulfatos.

Los análisis por difracción de rayos X de las cales de carburo tratadas según el método de oxidación descrito evidencian la desaparición de los sulfitos y su transformación en sulfatos, al tiempo que ponen de manifiesto que la cantidad de CO_2 liberada tras la oxidación de la materia orgánica adsorbida en los cristales de portlandita, y también presente como estructuras porosas de carbono orgánico, no genera una carbonatación temprana detectable (± 5 % en peso de $CaCO_3$). Los análisis de adsorción de N_2 a 77 K demuestran que la cal de carburo tratada según el método de oxidación descrito no experimenta un cambio significativo en el tamaño de partícula y en su área superficial, ya que ésta sólo se reduce desde valores de 37 m^2/g (antes del tratamiento) a valores de 31 m^2/g; valores mucho mayores que los de cales calcíticas hidratadas convencionales. Dicha reducción del valor de área superficial se debe precisamente a la oxidación y eliminación del carbono orgánico, que tal y como pusieron de manifiesto los estudios de microscopía electrónica de transmisión, suelen formar estructuras muy porosas (Ejemplo 1c).

Tal y como se ha indicado, el peróxido de hidrógeno, (u otro compuesto oxidante, gas o sólido), o el aire al que se le ha eliminado el CO_2, reaccionan atacando los restos de carbono orgánico presentes en los residuos, procedentes del carbón (coque) aportado en la producción del carburo cálcico. Esta acción es muy positiva porque desactiva fenómenos

de interacción indeseable en las futuras reacciones con otros materiales inorgánicos, fundamentalmente aluminosilicatos, tales como las arcillas, u otros materiales puzolánicos, reacciones que son necesarias para el fraguado hidráulico del material. Se sabe que la adsorción de distinto tipo de compuestos orgánicos en la superficie de aluminosilicatos, tanto de materiales puzolánicos (metacaolín) como de minerales de la arcilla, los pasiva, haciéndolos resistentes a los tratamientos con una base fuerte ($Ca(OH)_2$, KOH o NaOH) (Claret et al., 2002 Clays and Clay Minerals 50, 633–646), por lo que se impide el desarrollo de reacciones de tipo hidráulico, importantes en las aplicaciones que se detallan posteriormente. Tal efecto ocurre incluso con concentraciones de carbono orgánico muy inferiores al 1% en peso. Por otro lado, la pequeña cantidad de CO_2 generada tras la oxidación de dichas trazas de carbono orgánico, no produce una carbonatación temprana detectable.

5º.- Neutralización de los efectos negativos de los sulfatos y precipitación de elementos tóxicos.

Conjuntamente con el anterior tratamiento, es necesario eliminar los efectos negativos que pueden presentar los sulfatos, fundamentalmente el sulfato cálcico hidratado (yeso: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$), que al ser una sal soluble (producto de solubilidad ca. 10^{-5}), penalizaría el uso de la cal de carburo como material de construcción en general, y especialmente en intervenciones de restauración arquitectónica, debido a que los sulfatos solubles pueden cristalizar en el seno poroso de materiales de construcción u ornamentales ocasionando daños irreversibles (alteración por cristalización de sales). Para ello, se trata la pasta de cal con hidróxido de bario, el cual propicia la disolución del sulfato cálcico y la posterior precipitación de sulfato de bario (barita, $BaSO_4$). La barita es extremadamente insoluble (su producto de solubilidad es ca. 10^{-10}, por tanto es 5 órdenes de magnitud más insoluble que el yeso), quedando al

final el sulfato de bario como material inerte. Lo más interesante de este nuevo método de fijación de los sulfatos de la cal de carburo es que la barita tiene una enorme capacidad de coprecipitar elementos pesados tóxicos (Zhu, C. 2004. Geochimica et Cosmochimica Acta, 68, 3327-3337), presentes en la cal de carburo. Su inmovilización por incorporación en la estructura del sulfato de bario insoluble, garantiza que estos elementos no se lixiviarán en el futuro tras la aplicación de las pastas de cal en los diferentes usos que aquí se describen. Ello hace que los residuos de cal de carburo se ajusten a las restrictivas normativas medioambientales existentes en cuanto a presencia de metales pesados en el ambiente. La cantidad de hidróxido de bario a añadir es la equivalente en moles a la de sulfatos presentes en la pasta de cal. Así por ejemplo, en el caso de la cal de carburo analizada en el Ejemplo 1 (ver Tabla 1), poseyendo ésta una cantidad de S del 0,6 % en peso, será necesario añadir una cantidad de 0,018 moles de $Ba(OH)_2$ por cada 100 g de sólidos en la pasta de cal. Si se requiere, es fácil retirar el sulfato de bario de la pasta de cal bien por métodos de separación gravimétricos, o por simple decantación, dada la gran diferencia de densidad entre la portlandita (2,23 g/cm^3) y la barita (4,48 g/cm^3), o bien según métodos de flotación (la carga superficial de la portlandita a pH 12,4 es +, mientras que la de la barita es -). Dicha barita puede ser utilizada en los distintos usos ya conocidos, incluyendo sus usos como pigmento en pinturas o en esmaltes de cerámicas, o como carga en lodos de sondeos.

Si se añade hidróxido de Ba en exceso, el efecto puede ser también beneficioso ya que, además de eliminar los sulfatos de calcio, se propicia la precipitación de carbonato de bario, junto al carbonato cálcico formado durante la carbonatación y endurecimiento de los materiales de construcción a base de cal de carburo optimizada. El carbonato de bario presenta una menor solubilidad y una menor velocidad de disolución que la calcita (el producto de solubilidad del $BaCO_3$ –witherita- es $10^{-8.56}$;

mientras que el de la calcita es $10^{-8.48}$) por lo que es más resistente a fenómenos de alteración, y tiene un elevado poder cementante (Lewin and Baer, 1974, Studies in Conservation, 19, 24-35).

6.- Filtrado y adecuación reológica

Tras la oxidación acelerada de los residuos con peróxido de hidrógeno (típicamente, tras 48 h), o con aire sin CO_2, y expuestos a la acción del hidróxido de Ba, una vez que cesa el burbujeo de CO_2 y del exceso de O_2, la pasta de cal se trasvasa en régimen estanco a los filtros de prensado.

Una vez extraídas las tortas, en régimen continuo, se rehidratan y amasan hasta adecuar reológicamente la pasta en función de las aplicaciones.

Las pasta obtenida deben mantener un nivel de humedad por encima del nivel de saturación debido a que las partículas prosiguen absorbiendo agua en los intersticios durante periodos de tiempo superiores a los seis meses. La plasticidad del material dependerá del grado de absorción del agua de la solución.

El amasado con la cantidad de agua adecuada se produce en régimen continuo y se ensaca en big bags herméticos. En estos contenedores continúa el proceso de hidratación.

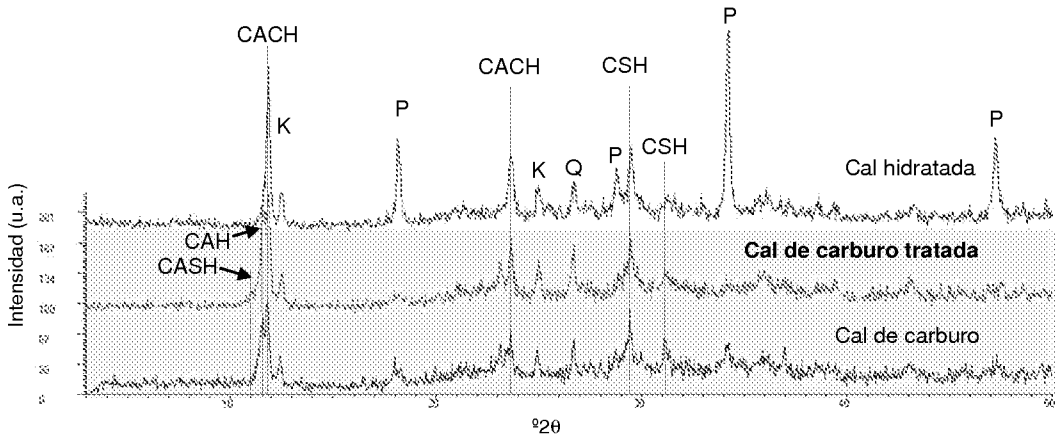
Durante su vida útil, los productos fabricados con la cal objeto de esta invención, como componente cementante, tratados mediante la técnica de la invención, son un potentísimo absorbente de CO_2 debido al constante proceso de retorno del Hidróxido Cálcico ($Ca(OH)_2$) a su originaria composición pétrea natural de carbonato cálcico mediante el proceso de carbonatación por el que se realiza la siguiente reacción: $(Ca(OH)_2) + CO_2 \rightarrow (CO_3Ca) + H_2O$. Esta reacción se produce con suma eficacia debido a

los elevados valores de reactividad que presenta la cal final del invento caracterizada por la porosidad y área superficial especificadas.

7.- Reactividad con elementos puzolánicos

Los elementos del producto a base de cal de carburo clase A optimizada según el método de la presente invención tiene una mayor reactividad hidráulica frente a aluminosilicatos (arcillas) y puzolanas (por ejemplo, metacaolín y mezclas de metacaolín y microesferas de sílice expandida) que la de las cales de carburo sin optimizar. Dicha reactividad hidráulica es también mayor que la de las cales calcíticas convencionales producidas por calcinación e hidratación de piedra caliza. Ello permite su óptima aplicación con puzolanas y en la consolidación y estabilización de suelos naturales.

Así, las cales de carburo clase A optimizadas según el método propuesto en la actividad inventiva, muestran una mayor reactividad puzolánica que las mezclas de puzolana (metacaolín y humo de silice) y cal de carburo con impurezas (sin tratar) utilizadas en el pasado (Morsy, 2005, Ceramics-Silikáty, 49, 225-229). Tras 10 días de fraguado, una mezcla de cal de carburo tratada y optimizada según el método inventivo y metacaolín/sílice expandida (material comercial denominado METAPOR: ver composición en Tabla 2), en proporción cal/METAPOR de 0,75 en peso, y con una relación sólidos/agua de 0,66 en peso, curada a temperatura ambiente en una atmósfera del 93 % de humedad relativa, provocó el consumo total del hidróxido de calcio de la cal y la precipitación masiva de silicatos y aluminatos de calcio hidratados, tal y como demostraron los análisis de difracción de rayos X mostrados en el Ejemplo 2).



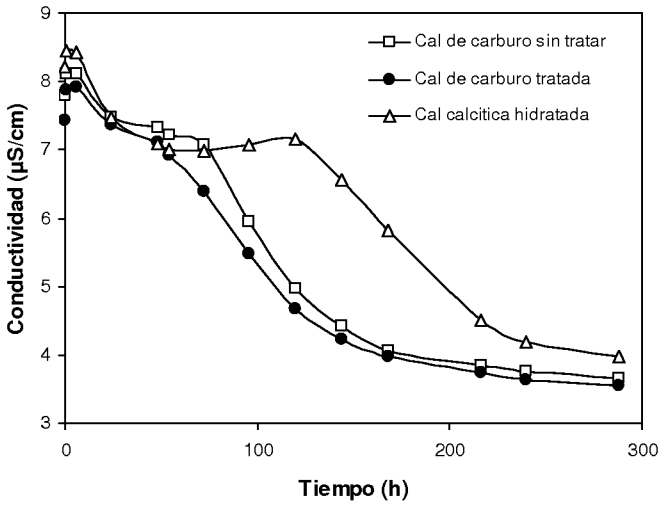
Fases minerales: K= caolín, Q= cuarzo, P= portlandita, CSH: silicato cálcico hidratado, CAH: aluminato cálcico hidratado, CASH: sílico-aluminato cálcico hidratado, CACH: aluminato-carbonato cálcico hidratado

Ejemplo 2

Mezclas similares, con cales de carburo clase A sin optimizar según el método inventivo aquí propuesto, no consumieron tal cantidad de portlandita tras el mismo periodo de curado, siendo menor la cantidad de silicatos y aluminatos cálcicos hidratados formados (Ejemplo 2). Los resultados de otros investigadores indican que las cales de carburo impuras no llegan a consumir todo el hidróxido de calcio, mezclado con metacaolin y humo de sílice en similares proporciones a las aquí utilizadas, ni siquiera tras 28 días de fraguado (Morsy, 2005, op. cit.). Lo mismo cabe decir del caso de una mezcla similar a la anteriormente descrita en la que se utilizo cal hidratada comercial (cuya composición y características físico-químicas se presenta en la Tabla 1). Tras 10 días de fraguado, se detectó por difracción de rayos X (Ejemplo 2) una fracción significativa de $Ca(OH)_2$ sin reaccionar, mientras que la cantidad de aluminatos cálcicos hidratados y silicatos cálcicos hidratados, era mucho

menor que en el caso de la pasta elaborada con la pasta de cal de carburo purificada y optimizada según la presente invención.

Estos resultados son congruentes con medidas de reactividad puzolánica. La reactividad puzolánica de una suspensión de cal de carburo clase A optimizada según la presente invención, frente al METAPOR, fue mayor que la de la cal de carburo sin optimizar y mucho mayor que la de la cal hidratada, tal y como refleja la mayor variación (mas rápida reducción) de la conductividad de dicha suspensión (preparada mezclando 0,4 g de METAPOR y 0,4 g de $Ca(OH)_2$, de cada tipo de cal, en 100 ml de agua, y manteniéndola en contenedores herméticos en un baño termostatizado a 28 ºC) con respecto al tiempo (Ejemplo 3).



EJEMPLO 3

Ejemplo 3. Reactividad puzolánica de cal de carburo clase A sin tratar, cal de carburo clase A tratada según la invención y cal calcítica hidratada convencional expresada como variación de conductividad respecto al tiempo.

Tabla 2. Composición del METAPOR (% en peso)

SiO2	51.55
Al2O3	31.21
Fe2O3	0.3374
Cr2O3	0.0341
TiO2	0.22
MgO	0.301
CaO	2.466
MnO	0.01
BaO	0.101
PbO	0.0617
Na2O	9.483
K2O	1.727
P2O5	0.178
SO3	0.037
Cl	0.014
Pérdida por calcinación	2.18

Estos resultados explican por qué las cales de carburo clase A sin optimizar, usadas tanto en cementos puzolánicos como en el caso de elementos constructivos (morteros) a base de cemento Pórtland, presentan, entre otros inconvenientes, una menor resistencia que la de los mismos elementos elaborados con cales hidratadas convencionales (Al-Khaja et al. 1992, Resources Conservation and Recycling 6, 179-190).

En los casos en que se desee preparar un material cementante con capacidad de fraguado hidráulico, la pasta de cal de carburo clase A optimizada se mezclará con puzolanas. Idealmente se utilizarán puzolanas formadas por silicatos y aluminosilicatos de residuos tratados o no térmicamente: metacaolín, humo de sílice, cascara de arroz, cenizas volantes, vidrio expandido, microesferas de sílice, etc.

Según los ensayos realizados, se obtienen resultados óptimos utilizando como material puzolánico mezclas de metacaolín y vidrio expandido (microesferas de sílice expandida), en proporciones vidrio expandido/metacaolín de 0,18. La cantidad a añadir de cal de carburo tratada según la invención, a la mezcla de cal y puzolana será de hasta

un 80 % en peso (residuo seco), siendo la cantidad mínima de cal añadida la del 55 % en peso de la mezcla, para así asegurar la total reacción con la puzolana antes descrita.

8.- Dispersión alcohólica.

Por otro lado se observó que al presentar la cal de carburo clase A un tamaño de partícula extremadamente pequeño, se pueden conseguir dispersiones estables en alcoholes, tales como propanol. Se sabe que las dispersiones alcohólicas de nanocales (hidróxido cálcico) sintetizadas de forma homogénea (Baglioni, P., Dei, L., Ferroni, E. and Giorgi, R. Calcium hydroxide stable suspensions. Patent application IT/FI/96/A/000255, 1996; Baglioni, P., Dei, L., Giorgi, R. and Schettino, C.V. Basic Suspensions: Their Preparation and Use in Processes for Paper Deacidification. International patent PCT/EP02/00319, Jan 15, 2002.), son efectivas en la conservación de elementos del Patrimonio Histórico. Sin embargo su síntesis es compleja y costosa.

La cal de carburo clase A optimizada según los métodos aquí descritos, y aplicada en dispersión alcohólica, sería una alternativa económica y eficaz a dichas nanocales en tratamientos de restauración y conservación.

9.- Aditivos reológicos.

Algunos aditivos orgánicos pueden modificar la morfología y demás aspectos texturales (hábito y tamaño de partícula, así como el grado de agregación) de los cristales de hidróxido cálcico en una cal en pasta, así como los de carbonato cálcico formados tras la carbonatación.

Dado que es conocida la eficacia del lignosulfonato como fluidificante en morteros convencionales, en los estudios previos a esta invención se

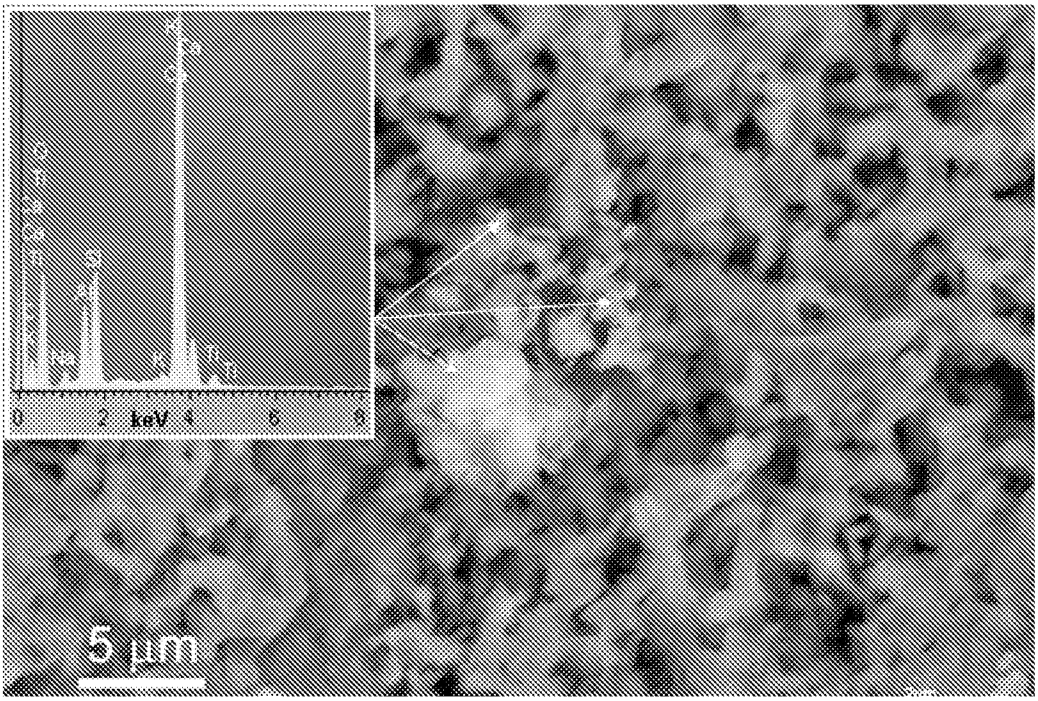
realizaron pruebas que determinaron que debido a su elevado peso molecular este aditivo en concentraciones superiores al 1,5 %. aísla las partículas de hidróxido cálcico impidiéndoles realizar la captura del CO_2 y por tanto su fraguado por carbonatación. Sin embargo, dosificado en concentraciones inferiores al 1,5 % en peso ocasiona una notable reducción de la viscosidad de la pasta, lo que tiene efectos beneficiosos en algunas aplicaciones (por ejemplo, extrusión de elementos a base de cal de carburo). Sin embargo, la presencia de este aditivo (u otro tipo de aditivo orgánico con propiedades fluidificantes o dispersantes) dificulta las reacciones hidráulicas ente la portlandita y aluminosilicatos y otros materiales puzolánicos. Por ello y según esta invención, no se utilizan tales aditivos en aplicaciones en que las cales de carburo clase A optimizadas se apliquen junto con puzolanas o como material cementante de materiales aluminosilicatados (arcillas de suelos).

10.- Aditivos de interacción con NOx y restos de hidrocarburos contaminantes.

Se han efectuado ensayos de mezclas que incorporan cales optimizadas objeto de la invención, agua, áridos silíceos y puzolanas (metacaolín y microesferas de sílice) a las que se les ha añadido entre un 0,3 % y un 15 % en peso de dióxido de titanio fotocatalítico (anatasa) como partículas nanométricas de tamaños similares a los del hidróxido de calcio de la cal de carburo modificada y se ha comprobado un buen anclaje de las partículas de éste material en el seno de los precipitados hidráulicos (aluminatos y silicatos cálcicos hidratados) producidos, dejando expuestas las partículas de titanio al contacto con el aire debido a la permeabilidad que le confieren los poros hallados en las agregaciones.

De hecho, tal y como se aprecia en la Ejemplo 4, en que se muestra una microfotografía de SEM de lechada de cal de carburo clase A optimizada

según el método inventivo, mezclada con METAPOR y con nanopartículas de TiO_2 (anatasa), los microanálisis de EDX (espectro insertado en el ejemplo 4) demuestran que las partículas de TiO_2 se encuentran expuestas en la superficie de los poros, al tiempo que están ancladas entre la masa de micropartículas cementantes de silicatos y aluminatos calcitos hidratados, e hidróxidos de calcio y calcita, que forman una matriz muy porosa.



EJEMPLO 4. Microfotografía de SEM de lechada de cal de carburo optimizada según el método inventivo, mezclada con metacaolín y sílice expandida y con nanopartículas de TiO_2 (anatasa). Los microanálisis de EDX (espectro insertado en la figura) demuestran que las partículas de TiO_2 se encuentran expuestas en la superficie de los poros, al tiempo que están ancladas entre la masa de micropartículas cementantes de silicatos y aluminatos calcitos hidratados, e hidróxidos de calcio y calcita, que forman una matriz muy porosa.

Respecto a la eficacia de este sistema fotocatalítico, aplicable a la captación mediante oxidación de gases contaminantes tales como el NOx, señalar que la optimización de la cal eliminando el carbono orgánico evita interferencias con el poder de oxidación del oxido de titanio.

11.- Captación de CO_2.

Los elementos de cales de carburo optimizadas mezcladas con un árido, en estado fresco (sin carbonatar) muestran una elevada porosidad y baja densidad. Además, son materiales con un elevado coeficiente de absorción de agua. Su elevada porosidad y la adecuada existencia de macroporos y mesoporos aseguran que el proceso de carbonatación puede ser relativamente rápido y homogéneo, alcanzando todo el volumen del material.

Los elementos de cales de carburo optimizadas mezcladas con un árido y parcialmente carbonatados experimentan una reducción de la porosidad y del volumen de poros de tamaños inferiores a 100 nm. Ello potencia la durabilidad de tales materiales frente a procesos de alteración, ya que en los poros menores de 100 nm se favorecerían fenómenos de disolución, y los efectos dañinos de la cristalización de sales o de la formación de hielo.

Las cales optimizadas tienen una mayor capacidad de captación de CO_2, lo que se manifiesta en una rápida reducción del área superficial de las mismas al transformarse las nanopartículas de $Ca(OH)_2$ en cristales de $CaCO_3$ de tamaño micrométrico (con una menor relación superficie/volumen), lo que confirma la captación de dicho gas.

La cantidad de CO_2 capturado por Tm de residuo seco de cal de carburo tratado es de 0,594 Tm, produciéndose 1,35 Tm de carbonato cálcico

(calcita), lo que evidencia el enorme potencial captador de CO_2 de dicho residuo.

Las cales optimizadas según la invención quedan en condiciones óptimas para realizar tal captación de CO_2, produciendo al mismo tiempo un cemento carbonatado coherente de elevada cristalinidad.

La sinergia entre la cal de carburo seleccionada, optimizada y depurada según esta invención y el dióxido de titanio fotocatalítico caracteriza este tándem de materiales como el ideal para elementos de construcción y obra pública con actividad medioambiental positiva.

Una vez descrita convenientemente la naturaleza del invento se hace constar a los efectos oportunos, que el mismo no queda limitado a los detalles exactos de esta exposición, sino que por contrario, en él se introducirán las modificaciones que se consideren oportunas, siempre que no se alteren las características esenciales del mismo que se reivindican a continuación.

REIVINDICACIONES

1.- Aglomerante captador de CO_2 que se CARACTERIZA porque comprende Hidróxido Cálcico ($Ca(OH)_2$) en proporción superior al 75% en peso respecto al total de los componentes, en formaciones primarias nanométricas de tamaño superior a 100 nm, con área superficial específica inferiores a 30 m^2/g obtenido tras la selección, purificación y optimización de los residuos -cal de carburo clase B- procedentes de la fabricación de acetileno a partir del carburo cálcico.

2.- Aglomerante captador de CO_2 que se CARACTERIZA porque comprende Hidróxido Cálcico ($Ca(OH)_2$) en proporción superior al 75% en peso respecto al total de los componentes, en formaciones primarias nanométricas comprendidas entre 5 nm y 100 nm, con área superficial específica de hasta 31 m^2/g y más preferentemente de hasta 42m^2/g, que mayoritariamente presentan agregaciones desorientadas de tamaños micrométricos que no superan las 10 µm, siendo éste un material mesoporoso y con poros en forma de rendija de un diámetro medio de 25 nm. obtenido tras la selección, purificación y optimización de los residuos –cal de carburo clase A- procedentes de la fabricación de acetileno a partir del carburo cálcico.

3.- Método de purificación y optimización de la cales de carburo seleccionadas de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, que se CARACTERIZA porque la degradación natural de la elevada capacidad reactiva las partículas de Hidróxido Cálcico ($Ca(OH)_2$) y de la capacidad de absorción de CO_2 por transformación del Hidróxido Cálcico ($Ca(OH)_2$) en Carbonato Cálcico ($CaCO_3$) se bloquea preventivamente manteniendo permanentemente los residuos durante todas las fases de manipulación en solución coloidal o decantado en la solución acuosa original sin contacto con el aire ambiental, utilizando como aislante la capa de agua

original que flota en los recipientes donde se conserva, o envasado al vacío en contenedores herméticamente cerrados.

4.- Método de purificación y optimización de la cales de carburo de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, que se CARACTERIZA porque la solución sobrenadante saturada de hidróxido de calcio se retira, trasvasa y almacena en contenedores conectados entre sí y al sistema de purificación mediante conductos herméticos para evitar la carbonatación prematura por aireación de la solución.

5.- Método de purificación y optimización de la cales de carburo de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, que se CARACTERIZA porque dada su capacidad para formar matrices cementantes hidráulicas debido a la alta reactividad asociada a la elevada área superficial del Hidróxido Cálcico ($Ca(OH)_2$), el carbono orgánico presente en la pasta de cal de carburo se somete a un proceso acelerado de oxidación para evitar interacciones indeseables en las futuras reacciones puzolánicas.

6.- Método, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, que se CARACTERIZA porque dada la presencia de sulfuros que pueden generar gases nocivos o contaminantes (ácido sulfhídrico) y sulfitos, se somete a un tratamiento acelerado de oxidación para transformarlos en sulfatos.

7.- Método, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, que se CARACTERIZA porque los residuos originales se han expuesto a sustancias oxidantes en relaciones de ataque equivalentes o superiores a la que corresponden a un tratamiento con 10 ml de agua oxigenada (peróxido de hidrógeno (H_2O_2)) al 33 % vol. por cada 100 ml de residuo original decantado en continentes conectados entre sí y al sistema de depuración.

8.- Método, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, que se CARACTERIZA porque los residuos originales se han expuesto a un proceso de oxidación mediante burbujeo con aire al que previamente se le ha eliminado el CO_2.

9.- Método, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, que se CARACTERIZA porque el aire utilizado para burbujear los residuos se ha obtenido a su vez burbujeándolo a través de una solución saturada en hidróxido de calcio, obtenida del sobrenadante de las cales de carburo previamente decantado en contenedores conectados entre sí y dispuestos de forma secuencial, hasta que se observe que no se forma precipitado de carbonato cálcico.

10.-Método, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9, que se CARACTERIZA porque el aire utilizado para burbujear los residuos se ha obtenido a su vez haciéndolo pasar a través de una serie continua de cortinas verticales de una solución saturada en hidróxido de calcio, obtenida del sobrenadante de las cales de carburo previamente decantado en contenedores dispuestos de forma secuencial, hasta que se observe que no se forma precipitado de carbonato cálcico.

11.- Método, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9, que se CARACTERIZA porque el aire utilizado para burbujear los residuos se ha obtenido a su vez haciéndolo pasar a través de un túnel en el que una serie de aspersores crean una nube de gotas micronizadas de una solución saturada en hidróxido de calcio, obtenida del sobrenadante de las cales de carburo previamente decantado en contenedores dispuestos de forma secuencial, hasta que se observe que no se forma precipitado de carbonato cálcico.

12.- Método, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11, que se CARACTERIZA porque los residuos originales expuestos al proceso de oxidación, se tratan con hidróxido de bario en concentración equimolar a la de sulfatos existentes en la pasta de cal de carburo para formar, a partir de los sulfatos, sulfato de bario anhidro insoluble, el cual incorpora y fija en su estructura los metales pesados existentes en la pasta de cal de carburo, evitando su futura lixiviación.

13.- Método, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 12, que se CARACTERIZA porque los residuos originales son tratados con exceso de hidróxido de bario para propiciar la formación de carbonato de bario cementante durante el proceso de fraguado aéreo.

14.- Aglomerante, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 13, que se CARACTERIZA porque se utiliza para la formación de matrices cementantes aéreas e hidráulicas con capacidad de absorber CO_2 ambiental hasta el equivalente a un 59,4% del peso del hidróxido de calcio contenido.

15.- Aglomerado, que incluye el aglomerante, de acuerdo con las reivindicaciones 2 a 14, que se CARACTERIZA porque incluye las arcillas más comunes en los suelos, mezcladas in situ, como son por ejemplo esmectitas, caolinita e ilita, constituyendo matrices cementantes capaces de desarrollar reacciones hidráulicas puzolánicas formando zeolitas y otros materiales cementantes alúmino-silicatados, sin necesidad de aportar cemento ni cales hidráulicas.

16.- Aglomerado, que incluye el aglomerante de acuerdo con las reivindicaciones 2 a 14, que se CARACTERIZA porque incluye con puzolanas desarrollando de forma inmediata reacciones hidráulicas puzolánicas formando silicatos cálcicos hidratados, aluminato-carbonatos

cálcicos hidratados, aluminatos cálcicos hidratados, y/o sílico-aluminatos cálcicos hidratados.

17.- Aglomerado, de acuerdo con la reivindicación 16 que se CARACTERIZA porque las puzolanas preferentemente utilizadas tienen metacaolín y sílice expandida, en proporción preferentemente de 8,5 a 1,5 y la concentración del aglomerante de cal de carburo es del 80 al 25 % en peso de la mezcla seca.

18.- Aglomerado, de acuerdo con las reivindicaciones 15 a 17, que incluye el aglomerante de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 14, que se CARACTERIZA porque incorpora otras matrices cementantes de naturaleza hidráulica y coopera al endurecimiento tardío de la matriz resultante por fraguado aéreo y le aporta las propiedades de captación del CO_2 ambiental siempre que las matrices hidráulicas no usen aditivos que obturen los poros impidiendo la permeabilidad a los gases necesaria ni inhiban totalmente la absorción de agua.

19.- Aglomerado, de acuerdo con las reivindicaciones 15 a 18, que se CARACTERIZA porque contiene partículas nanométricas de dióxido de titanio fotocatalítico (anatasa) en proporciones del 0,3 al 15 % en peso del total de la mezcla para la formación de lechadas, pinturas a la cal, estucos, capas de abrasión de pavimentos y revestimientos superficiales en general con capacidad de inertización de los óxidos de nitrógeno y de oxidación de depósitos de hidrocarburos del aire ambiental contaminado.

20.- Aglomerado, de acuerdo con las reivindicaciones 15 a 19, que el aglomerante, de acuerdo a las reivindicaciones 1 a 14, se CARACTERIZA porque cuando, el aglomerante, no deba producir reacciones puzolánicas, pueden aditivarse lignosulfonatos como fluidificantes hasta un máximo de un 1,5 % respecto al peso del hidróxido de calcio seco.

21.- Aglomerante, de acuerdo con las reivindicaciones 2 a 14, que se CARACTERIZA porque incluye alcoholes, como por ejemplo el propanol, formando dispersiones estables para su uso en los tratamientos de restauración y conservación de edificaciones del patrimonio histórico.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2010/070294

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B18/04 (01.01.2006)

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, TXTUS.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CARDOSO, F.A. ET AL. "Carbide lime and industrial hydrated lime characterization" Powder Technology 07-06-2009 Volume 195 Pages 143-149, paragraphs 1, 2.1 and 3.3, table 3.	1-21
A	AL-KHAJA, W.A. ET AL. "The mechanical and drying shrinkage properties of cement mortars containing carbide lime waste" Resources, Conservation and Recycling 01-05-1992 Volume 6 Pages 179-190, pages 180-182, tables 1 and 2.	1-21
A	WO 9918151 A1 (REBASE PRODUCTS INC ET AL.) 15-04-1999 page 6 line 4 – page7, claim 31.	1-21

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"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)
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"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
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
03/01/2011	**(17/01/2011)**
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 A. Urrecha Espluga Telephone No. 91 3495386

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2010/070294

C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 1635212 A (PREST OLITE COMPANY INC) 12-07-1927 pages 1 and 2.	1-21
A	FR 561352 A (THOMMELIN AUGUSTE-HENRI) 20-10-1923 pages 1 and 2.	1-21
A	MORSY, M.S. "Effect of temperature on hydration kinetics and stability of hydration phases of metakaolin-lime sludge-silica fume system" Ceramics-Silikáty 2005 Volumen 49 Pages 237-241, pages 237-238.	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/ES2010/070294

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO9918151 A	15.04.1999	CA2213086 A	02.04.1999
		CA2296609 AC	15.04.1999
		AU9334998 A	27.04.1999
		EP1019450 A	19.07.2000
		EP19980946193	02.10.1998
		US6310129 B	30.10.2001
US1635212 A	12.07.1927	NONE	
FR561352 A	20.10.1923	NONE	

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2010/070294

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD
C04B18/04 (01.01.2006)

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, TXTUS.

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	CARDOSO, F.A. ET AL. "Carbide lime and industrial hydrated lime characterization" Powder Technology 07-06-2009 Volumen 195 Páginas 143-149, apartados 1, 2.1 y 3.3, tabla 3.	1-21
A	AL-KHAJA, W.A. ET AL. "The mechanical and drying shrinkage properties of cement mortars containing carbide lime waste" Resources, Conservation and Recycling 01-05-1992 Volumen 6 Páginas 179-190, páginas 180-182, tablas 1 y 2.	1-21
A	WO 9918151 A1 (REBASE PRODUCTS INC ET AL.) 15-04-1999 página 6 línea 4 – página7, reivindicación 31.	1-21

☒ 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:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"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.

"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.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"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.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
03/01/2011	**17 de enero de 2011 (17/01/2011)**
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 A. Urrecha Espluga Nº de teléfono 91 3495386

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2010/070294

C (Continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	US 1635212 A (PREST OLITE COMPANY INC) 12-07-1927 páginas 1 y 2.	1-21
A	FR 561352 A (THOMMELIN AUGUSTE-HENRI) 20-10-1923 páginas 1 y 2.	1-21
A	MORSY, M.S. "Effect of temperature on hydration kinetics and stability of hydration phases of metakaolin-lime sludge-silica fume system" Ceramics-Silikáty 2005 Volumen 49 Páginas 237-241, páginas 237-238.	1-21

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2010/070294

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
WO9918151 A	15.04.1999	CA2213086 A	02.04.1999
		CA2296609 AC	15.04.1999
		AU9334998 A	27.04.1999
		EP1019450 A	19.07.2000
		EP19980946193	02.10.1998
		US6310129 B	30.10.2001
US1635212 A	12.07.1927	NINGUNO	
FR561352 A	20.10.1923	NINGUNO	