

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 364**

51 Int. Cl.:

**C04B 40/02** (2006.01)

**C04B 18/14** (2006.01)

**C04B 14/04** (2006.01)

**C04B 40/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.04.2009 PCT/EP2009/055154**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.11.2009 WO09133120**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2009 E 09738164 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018 EP 2276714**

54 Título: **Método para producir un artículo principalmente unido a carbonato por carbonatación de materiales alcalinos**

30 Prioridad:

**28.04.2008 WO PCT/EP2008/055195**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**29.06.2018**

73 Titular/es:

**CARBSTONE INNOVATION NV (100.0%)  
Henry Fordlaan 84  
3600 Genk, BE**

72 Inventor/es:

**QUAGHEBEUR, MIEKE;  
LAENEN, BEN y  
NIELSEN, PETER**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 674 364 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCION

Método para producir un artículo principalmente unido a carbonato por carbonatación de materiales alcalinos

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un método de producción de un artículo por carbonatación de materiales que comprende fuentes reactivas de silicatos de metales alcalino-térreos. El artículo resultante se une principalmente por los carbonatos formados durante la reacción de carbonatación. En particular, la invención se refiere a métodos de producción de artículos no basados en cemento. El método de la invención puede usarse para secuestrar CO<sub>2</sub> y/o para producir un artículo con alta resistencia a la compresión y/o para reciclar materiales residuales.

**Estado de la técnica**

10 La idea de estabilizar materiales cementosos y escorias con propiedades de unión puzolánicas o hidráulicas latentes por carbonatación acelerada es conocida. Dicha carbonatación acelerada tiene por objetivo principalmente acelerar el curado del aglutinante cementoso acelerando la hidratación de silicatos tricálcicos (C<sub>3</sub>S) a silicato de calcio hidratado (CSH) en vez de formar una gran cantidad de carbonatos. La hidratación de silicatos tricálcicos (C<sub>3</sub>S) forma portlandita (Ca(OH)<sub>2</sub>) como subproducto, que puede carbonatarse.

15 En «A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO<sub>2</sub>», Journal of Hazardous Materials B112, 2004, pp. 193-205, Bertos et al., proporcionan una síntesis del estado de la técnica en la aplicación de tecnología de carbonatación acelerada usando rutas de carbonatación «secas», en donde no se pone en suspensión un material mineral, que se somete a carbonatación. Los autores resumen las condiciones de reacción usadas para estabilizar residuos solidificados de cemento para acelerar el curado de sistemas cementosos compactados y reciclar residuos no peligrosos para producir productos útiles por reacciones de carbonatación.

20

A partir de las condiciones del procedimiento descritas queda claro que los métodos citados de carbonatación de materiales minerales reactivos usan baja temperatura y presión de baja a ligeramente elevada (hasta 0,3 MPa). Los autores indican que la absorción de CO<sub>2</sub> disminuye a temperaturas por encima de 60 °C debido a una disminución de la solubilidad del CO<sub>2</sub> en agua. Esto hace desfavorables las temperaturas elevadas para la carbonatación de materiales minerales con el objeto de producir fuertes materiales de edificación. Además, las altas temperaturas dan como resultado la formación de polimorfos inestables de calcita. Los autores concluyen que para obtener productos estables, el procedimiento debería mantenerse a bajas temperaturas (0 °C - 10 °C) y presiones de CO<sub>2</sub> ligeramente positivas.

25

30 La patente de EE. UU. 5744078 describe un método para acelerar el tratamiento de tableros de partículas o tableros de fibra madera-cemento y prensados por la inyección de un gas dióxido de carbono diluido. Se extiende una composición para tablero de partículas o un tablero de fibras madera-cemento entre dos platinas de una prensa, después se cierra la prensa para compactar el tablero a un espesor no mayor que 40 mm. En una o las dos superficies superior e inferior, se inyecta gas dióxido de carbono diluido y se descarga. El procedimiento dura unos minutos, después se abre la prensa y el tablero tiene suficiente resistencia para la manipulación, ganándose la resistencia última después de unos días en condiciones ambientales. Se indicó que la resistencia inicial del tablero directamente después de curado acelerado era un 50 % de la resistencia última.

35

Puesto que en el procedimiento descrito anteriormente, el tiempo de contacto entre el dióxido de carbono y la composición de cemento es limitado, las posibilidades de secuestro de dióxido de carbono por carbonatación serán limitadas. Esto también puede observarse, ya que se usa una mezcla de gas dióxido de carbono diluida, en vez de concentrada, que además se descarga por la composición de cemento de manera que no se desarrolla presión o se desarrolla una presión muy pequeña en los tableros.

40

Además, incluso aunque el procedimiento descrito es adecuado para la fabricación de partes relativamente delgadas (hasta 40 mm de espesor), sería difícil conseguir una penetración de CO<sub>2</sub> suficiente para partes más gruesas. Además, suministrar el CO<sub>2</sub> a una cara solo induce un frente (gradiente) de carbonatación en partes más gruesas. La expansión de volumen asociada puede inducir tensiones de cizallamiento internas que producen microgrietas con una consiguiente caída en las propiedades mecánicas.

45

La patente de EE. UU. 6264736 describe un método para carbonatar rápidamente grandes estructuras de cemento formando y endureciendo cemento en un molde con una alta densidad de dióxido de carbono, tales como condiciones supercríticas o cuasisupercríticas. Se describe que el método puede usarse con cualquier composición de cemento u hormigón, incluyendo las fabricadas con productos residuales tales como cenizas volantes o escoria de cemento.

50

La patente de EE. UU. 6334885 describe un método para acelerar el curado de mezclas de escoria de la siderurgia y un polvo fino de escoria granulada derivada de la combustión de un alto horno (EGAH) por una reacción de hidratación. Suministrando vapor a alta presión, se forma tobermorita, que es una fase cristalina hidratada de silicato, en vez de CSH amorfo formado en materiales cementosos en condiciones ambientales. Por adición de gas

55

dióxido de carbono al vapor a alta presión, se indica la formación de carbonato de calcio. Sin embargo, el tratamiento de vapor a alta presión de escoria EGAH al 100 % y de escoria de siderurgia al 100 %, con adición de dióxido de carbono, no condujo a solidificación de las muestras analizadas. Por consiguiente, la principal fase de unión en los artículos se forma por supuesto mediante silicatos de calcio hidratados (tobermorita).

5 En los productos tratados con CO<sub>2</sub> descritos anteriormente las partículas se unen principalmente por fases hidratadas de cemento. Para materiales no unidos a cemento, también se han descrito rutas de carbonatación. Las solicitudes de patente japonesa JP 2000/203903 y JP 2000/247711 describen métodos para producir material de piedra artificial para uso en agua de mar por carbonatación de escorias de siderurgia. La escoria en forma de polvo se humedece y se carga en un recipiente para formar un lecho empaquetado. Se insufla un gas que contiene dióxido de carbono en el recipiente para formar un material solidificado, que tiene CaCO<sub>3</sub>, que se forma por la reacción de carbonatación, como aglutinante. La reacción se lleva a cabo a una temperatura por debajo de 60 °C para evitar el agrietamiento de la piedra. Se describe un tiempo de tratamiento de seis días. Se indican resistencias para la piedra artificial hasta 12 MPa. Una desventaja de este método es que el tiempo de tratamiento es largo.

15 En «Solidification of stainless steel slag by accelerated carbonation», Environmental technology, vol. 24, 2003, pp. 671-678, Johnson et al., describen exponer compactos de escoria molida comprimida (a una presión de 0,5 MPa) de la producción de acero inoxidable con un 12,5 por ciento en peso de agua a dióxido de carbono a una presión de 0,3 MPa (3 bar). Como resultado, el carbonato de calcio formado hace autocementar la escoria. Se registraron resistencias a la compresión de 9 MPa en el producto de reacción final para escoria molida con un tamaño de partícula menor que 125 µm. Una resistencia a la compresión de 9 MPa no es sin embargo suficiente para que se use el material carbonatado como material de edificación y construcción.

20 En «New Building Material from Waste Concrete by Carbonatation», Journal of Materials in Civil Engineering (noviembre de 2000), vol. 12, edición 4, Teramura, S. et al., describen un procedimiento de carbonatación para un nuevo material procedente de hormigón residual usando un procedimiento de endurecimiento activado con CO<sub>2</sub>. El polvo de hormigón ligero sometido a autoclave residual se usa como material de partida. Se mezcla el polvo con agua, se compacta por presión y se cura en concentraciones altas de CO<sub>2</sub>. La resistencia a la flexión y la superficie específica de este material endurecido aumenta a medida que aumenta el grado de carbonatación. El material endurecido presenta una realización de absorción y desorción con alta humedad, sugiriendo la aplicación potencial a la pared interior con una función de control de la humedad.

25 Para aumentar la reactividad del material mineral, la investigación se ha desplazado hacia rutas de carbonatación acuosa en los últimos años. En estos métodos «húmedos», el material mineral reactivo se pone primero en suspensión. En una etapa posterior, pueden añadirse ácidos, electrolitos o un material cáustico (por ejemplo, NaOH) para liberar los cationes reactivos y aumentar así la reactividad del material mineral. Después se expone la suspensión a CO<sub>2</sub> para convertir los cationes reactivos en carbonatos. Las técnicas de carbonatación «húmedas» tienen la capacidad de aumentar la reactividad y el secuestro de CO<sub>2</sub> de materiales minerales y controlar las propiedades de lixiviación de productos residuales, pero el uso de una suspensión los hace inadecuados para la producción directa de piedras artificiales.

### Sumario de la invención

Un aspecto de la presente invención se refiere a métodos mejorados de carbonatación para producir artículos principalmente unidos a carbonato.

40 Un artículo principalmente unido a carbonato, tal como una piedra artificial, que comprende carbonatos de metales alcalino-térreos, teniendo el artículo propiedades mecánicas y/o fisicoquímicas mejoradas comparado con artículos carbonatados de la técnica anterior.

La invención proporciona un método para producir un artículo principalmente unido a carbonato por carbonatación como se menciona en las reivindicaciones adjuntas.

45 La invención proporciona un método para producir un artículo por carbonatación de un material granular según la reivindicación 1. El artículo se une principalmente a carbonato, que se refiere al hecho de que las partículas del material granular se unen principalmente entre sí mediante las fases de carbonato formadas. Los carbonatos que se forman por las reacciones de carbonatación en los métodos de la invención constituyen por lo tanto las fases principales de unión. Por la expresión «unido principalmente a carbonato» se quiere decir en la presente memoria descriptiva que la fase o las fases del carbonato formadas por la etapa de carbonatación contribuyen ventajosamente por más de un 50 % a la resistencia a la compresión final del artículo. Esto significa que realizando tratamiento según los métodos de la invención, pero en ausencia de CO<sub>2</sub>, la resistencia a la compresión final del artículo sería menor que un 50 % de la resistencia a la compresión final obtenida por tratamiento con CO<sub>2</sub>.

55 El método comprende una primera etapa de proporcionar un material granular alcalino, que se refiere a un material granular que tiene un pH mayor que o igual a 8,3. En el caso de que se use el término «material granular» en lo que sigue, esto se tiene que entender como material granular alcalino como se definió anteriormente. El material granular alcalino puede ser una mezcla de diferentes materiales granulares, todos no necesariamente alcalinos, siempre que

la mezcla sea alcalina como se indica. El material granular alcalino comprende una o más fases de silicato de metales alcalino-térreos.

5 Con posterioridad, se proporciona una etapa de compactación del material granular para obtener un compacto del material granular. La etapa de compactación se dispone de manera que, en combinación con una selección del material granular y en particular la granulometría del mismo se obtiene un compacto con una porosidad menor que o igual al 37 % en volumen y una permeabilidad intrínseca de al menos  $1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$ . Como se mostrará, pueden encontrarse múltiples combinaciones diferentes de parámetros de compactación y composiciones (granulometría) de material granular para obtener el compacto como se indica.

10 El método comprende además la etapa de hacer reaccionar el material granular en dicho compacto con dióxido de carbono en presencia de agua para formar al menos un 5 % en peso de carbonatos (es decir, el peso de aniones  $\text{CO}_3^{2-}$ , cationes de los carbonatos no incluidos), transformándose así el compacto en el artículo. La cantidad indicada de carbonatos formada en la etapa de reacción se basa en peso seco del artículo principalmente unido a carbonato y se calcula preferiblemente basándose en la absorción de  $\text{CO}_2$ . En la etapa de reacción, el compacto, que está insaturado con humedad al comienzo de la etapa de la reacción, se pone en una atmósfera que comprende dicho dióxido de carbono. La atmósfera está a una temperatura de al menos  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  y a una presión de al menos 0,5 MPa.

15 Una condición de reacción adicional, según el presente aspecto, es que dicha presión sea mayor que la presión de vapor saturado de agua a dicha temperatura. Esto evita el agrietamiento producido por expansión (ebullición) de agua (humedad) presente en los poros del compacto. Por lo tanto, cuando se forma un exceso de agua durante la carbonatación, esta agua se expulsa del compacto en un estado líquido en vez de gaseoso durante la etapa de reacción.

20 Preferiblemente, dicha presión es mayor que la presión de vapor saturado de agua a la temperatura en el compacto. La temperatura del compacto puede elevarse sustancialmente debido a reacciones exotérmicas de carbonatación. Esto sin embargo depende de la composición de material granular.

25 Además, el compacto, previamente a la etapa de reacción, no debería exponerse preferiblemente a temperaturas que excedan de la temperatura de ebullición del agua a la presión del compacto. Esto es para evitar la ebullición del agua en el compacto previamente a, y durante, al menos una fase inicial de la etapa de reacción.

30 Como resultado, dicha fase de silicato de metales alcalino-térreos interviene en la reacción con dióxido de carbono y así contribuye a la formación de los carbonatos (se extrae el metal alcalino-térreo de la fase silicato y reacciona con  $\text{CO}_2$  para formar carbonatos sólidos). Se forma al menos una porción de dichos carbonatos por reacción (carbonatación directa) de una o más fases silicato de metal alcalino-térreo. Los carbonatos así formados son por lo tanto ventajosamente carbonatos de metal alcalino-térreo.

35 La temperatura y presión elevadas permiten la formación de las cantidades indicadas de carbonatos, que son los elementos de unión principales del artículo. Por artículo principalmente unido a carbonato se quiere decir en la presente memoria descriptiva que la resistencia del artículo se debe principalmente a los carbonatos formados. Esto puede analizarse sometiendo un compacto idéntico de material granular a una etapa de tratamiento en una atmósfera de nitrógeno que no contenga  $\text{CO}_2$ , en donde otras condiciones sean iguales que en la etapa de reacción indicada anteriormente. La resistencia a la compresión del artículo carbonatado será mayor que un factor 2, preferiblemente al menos un factor 3 y posiblemente al menos un factor 5 mayor que la resistencia a la compresión del compacto tratado con nitrógeno (ensayos realizados después de 28 días de envejecimiento posterior a la etapa de reacción, según el estándar belga NBN B15-220).

40 Por lo tanto, no se forman ventajosamente otras fases de unión, o solo se forman en cantidades limitadas en el artículo principalmente unido a carbonato. Por lo tanto, el material granular está ventajosamente seleccionado de manera que no comprenda, o comprenda a lo sumo una cantidad de, material con propiedades hidráulicas de unión, de manera que no es forme nada o se forme a lo sumo un 2,2 % en peso de fases de silicato de calcio hidratado en el artículo (o en el compacto), prefiriéndose valores de a lo sumo un 1,7 % en peso, prefiriéndose más valores de a lo sumo un 1,0 % en peso y siendo los más preferidos valores de a lo sumo un 0,5 % en peso. Dicho contenido en silicato de calcio hidratado se refiere al contenido después de 28 días de envejecimiento (en las condiciones según el estándar belga NBN B15-237, a saber, almacenado durante 28 días a  $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  en agua o en una atmósfera con  $\geq 90 \%$  de humedad relativa) posterior a carbonatación y se refiere a las fases de silicato de calcio hidratado formadas en el artículo (o en el compacto) no incluyendo las fases de silicato de calcio hidratado que posiblemente ya puedan estar presentes en el material granular. El artículo no es por lo tanto preferiblemente un artículo a base de cemento.

Un material con propiedades hidráulicas de unión puede ser un aglutinante hidráulico o aglutinante hidráulico latente o material puzolánico.

55 Una fase de silicato de calcio hidratado puede referirse a silicatos de calcio hidratados amorfos (por ejemplo,  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Puede referirse a silicatos de calcio hidratados cristalinos, tales como tobermorita, también.

La temperatura y presión elevadas como se indica ventajosamente mejora la calidad medioambiental del artículo carbonatado, porque puede evitarse o reducirse enormemente la lixiviabilidad de elementos peligrosos. La presión elevada aumenta ventajosamente además la absorción de CO<sub>2</sub> por el compacto.

- 5 También puede formarse una porción de los carbonatos por carbonatación de óxidos e hidróxidos de metales alcalino-térreos libres que pueden estar presentes en el material granular y que son mucho más reactivos a la carbonatación que los silicatos. En el método según la presente invención, las presiones y temperaturas superiores permiten producir ventajosamente carbonatos también a partir de silicatos menos reactivos. Los presentes autores han encontrado que debido a la carbonatación de estos silicatos menos reactivos, los compactos pueden ser menos porosos mientras que aún permiten que se forme la cantidad requerida de carbonatos.
- 10 Las condiciones como se identifica por las reivindicaciones permiten ventajosamente formar carbonatos, que se distribuyen de manera uniforme por todo el compacto. La ventaja de partir de compactos menos porosos es que pueden producirse artículos más fuertes, al menos si, como en métodos según la invención, aún puede formarse una cantidad suficiente de carbonatos.
- 15 Preferiblemente, en la etapa de reacción se forma al menos un 10 % en peso de carbonatos (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), más preferiblemente al menos un 12,5 % en peso, incluso más preferiblemente al menos un 15 % en peso, lo más preferiblemente al menos un 20 % en peso del artículo principalmente unido a carbonato.
- 20 Preferiblemente, la presión parcial de CO<sub>2</sub> (pCO<sub>2</sub>) en dicha atmósfera es mayor que o igual a 0,1 MPa, más preferiblemente mayor que 0,3 MPa y lo más preferiblemente mayor que o igual a 0,5 MPa. La presión pCO<sub>2</sub> indicada es preferiblemente al menos temporalmente alcanzada durante la etapa de reacción (es decir, durante al menos una fracción de la duración de la etapa de reacción) y más preferiblemente al comienzo de la etapa de reacción. El contenido (molar) de CO<sub>2</sub> de dicha atmósfera es preferiblemente mayor que un 20 %, más preferiblemente mayor que un 50 %, incluso más preferiblemente mayor que un 70 % y lo más preferiblemente mayor que un 90 %.
- 25 Preferiblemente, en la etapa de reacción se hace reaccionar una cantidad de CO<sub>2</sub> de al menos 37 g de CO<sub>2</sub>/kg de materia seca del compacto y al menos 74 g de CO<sub>2</sub>/kg, al menos 92,5 g de CO<sub>2</sub>/kg, al menos 111 g de CO<sub>2</sub>/kg y al menos 148 g de CO<sub>2</sub>/kg de materia seca del compacto con el material granular con preferencia creciente. Estas cantidades permiten conseguir los contenidos de carbonato ya descritos del producto final.
- 30 Preferiblemente, dicha atmósfera es a una presión de al menos 1 MPa, más preferiblemente al menos 1,5 MPa, preferiblemente al menos 2 MPa, incluso más preferiblemente al menos 3 MPa, lo más preferiblemente al menos 5 MPa. Además, dicha presión puede ser menor que o igual a 30 MPa, preferiblemente menor que o igual a 20 MPa. Uno cualquiera de los límites inferiores ya mencionados de dicha presión puede combinarse con uno cualquiera de los límites superiores ya mencionados de dicha presión para proporcionar intervalos preferidos.
- 35 En la etapa de reacción, el compacto se expone preferiblemente a dicha presión de manera uniforme, tal como teniendo la atmósfera en el entorno del compacto a una presión uniforme. En combinación con la presión elevada, esto mejora la penetración uniforme de CO<sub>2</sub> en el compacto y la formación de presión (CO<sub>2</sub>) sustancialmente uniforme en los poros y por lo tanto la formación de carbonatos de manera uniforme por el compacto.
- 40 Preferiblemente, dicha atmósfera está a una temperatura de al menos 90 °C, siendo los más preferidos valores mayores que 100 °C, al menos 110 °C, al menos 120 °C y al menos 130 °C. La temperatura debería ser menor que la temperatura de ebullición del agua a dicha presión.
- 45 La temperatura de dicha atmósfera es preferiblemente al menos 10 °C por debajo del punto de ebullición del agua a la presión de dicha atmósfera, siendo preferidas en particular temperaturas de al menos 20 °C, al menos 30 °C y al menos 50 °C por debajo de dicho punto de ebullición. Por consiguiente, en el núcleo de los compactos y en el caso de que se produzcan reacciones exotérmicas, no se alcanza ventajosamente el punto de ebullición del agua.
- 50 Preferiblemente, en la etapa de reacción, la temperatura de dicha atmósfera se cicla (se alterna) de manera que, después de calentar dicha atmósfera a la temperatura como se indica, se reduce por al menos 10 °C, preferiblemente al menos 20 °C y se aumenta de nuevo por al menos 10 °C, preferiblemente al menos 20 °C al menos una vez. Preferiblemente, dicho ciclo se realiza al menos dos veces, más preferiblemente al menos tres veces. Ciclar la temperatura puede ayudar a expulsar el exceso de agua, formada durante la carbonatación, de los poros (saturados) del compacto, de manera que se hacen accesibles a CO<sub>2</sub> de nuevo y aumenta la absorción de CO<sub>2</sub>.
- 55 Preferiblemente, dicha una o más fases de silicato de metal alcalino-térreo comprenden silicatos cristalinos. Al menos una porción de dichos silicatos cristalinos se hace reaccionar con dióxido de carbono. Preferiblemente, el metal alcalino-térreo en dicho silicato cristalino reacciona con CO<sub>2</sub> para formar un carbonato de dicho metal alcalino-térreo.
- Preferiblemente, el compacto tiene una porosidad que se encuentra en el intervalo entre un 18 % y un 37 % en volumen. Preferiblemente, la porosidad es menor que un 33 % en volumen y más preferiblemente menor que un

30 % en volumen.

5 La etapa de compactación comprende compactar el material granular con una presión de compactación de al menos 5 MPa, preferiblemente al menos 10 MPa, lo más preferiblemente al menos 15 MPa. Además, la presión de compactación es preferiblemente menor que o igual a 65 MPa, más preferiblemente menor que 40 MPa. Las presiones de compactación como se indica pueden reducir la porosidad de los compactos a los valores como se identifican y permiten así conseguir artículos carbonatados más fuertes puesto que, incluso para porosidades pequeñas, las presiones y temperaturas aplicadas según la presente invención aún permiten producir la cantidad de carbonatos requerida para conseguir un artículo fuerte.

10 Preferiblemente, al comienzo de la etapa de reacción, el contenido de humedad del compacto es menor que o igual a 0,8 veces el contenido de humedad a saturación, siendo más preferidos contenidos de humedad menores que o iguales a 0,6 veces el contenido de humedad a saturación. El contenido de humedad a saturación se refiere al contenido de humedad cuando todos los poros están llenos de humedad (agua).

15 Preferiblemente, al comienzo de la etapa de reacción, el contenido de humedad del compacto se encuentra entre el 90 % y el 20 % del contenido de humedad a saturación, más preferiblemente entre un 80 % y un 20 %, lo más preferiblemente entre un 80 % y un 40 % del mismo.

El material granular comprende una fracción fina. La fracción fina consiste en todas las partículas del material granular con un tamaño de partícula  $\leq 500 \mu\text{m}$  y así por ejemplo consiste en todas las partículas que pasan por un tamiz de 500  $\mu\text{m}$ . La fracción fina comprende preferiblemente dicha(s) fase(s) de silicato de metal alcalino-térreo.

20 Al menos un 10 % en volumen de la fracción fina presenta un tamaño de partícula menor que o igual a 50  $\mu\text{m}$ , preferiblemente menor que o igual a 30  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente menor que o igual a 20  $\mu\text{m}$ , lo más preferiblemente menor que o igual a 10  $\mu\text{m}$ . Comparado con partículas más grandes, la fracción fina puede tener la ventaja de ser más reactivo al dióxido de carbono.

25 Ventajosamente, al menos un 60 % en volumen de la fracción fina presenta un tamaño de partícula menor que o igual a 200  $\mu\text{m}$ , preferiblemente menor que o igual a 150  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente menor que o igual a 100  $\mu\text{m}$ , lo más preferiblemente menor que o igual a 80  $\mu\text{m}$ .

30 Preferiblemente, el material granular comprende escoria de procedimientos de producción de metales. El material granular comprende más preferiblemente escoria de procedimientos de producción de metales ferrosos. El material granular puede comprender en particular (o consistir en) escoria de producción de acero (referido como escoria de siderurgia), más en particular escoria de producción de acero inoxidable, especialmente de la producción de acero inoxidable de níquel-cromo. Alternativamente, o además, el material granular comprende (o consistir en) escoria de procedimientos de producción de una sustancia de metal no ferroso. El material granular puede comprender escoria de la producción de cinc. El material granular puede comprender escoria de la producción de cobre. El material granular puede comprender escoria de la producción de plomo.

Preferiblemente, el material granular comprende (o consistir en) escoria de la producción de fósforo.

35 Preferiblemente, el material granular comprende (o consistir en) cenizas, en particular cenizas de fondo y cenizas volantes (no de carbón). Cenizas volantes no de carbón se refiere a cenizas volantes que no se originan de la combustión del carbón.

40 Preferiblemente, la cantidad total de tales escorias y cenizas en el material granular es al menos un 20 % en peso, siendo más preferido un contenido de al menos un 40 % en peso y siendo preferido en particular un contenido de al menos un 60 % en peso.

45 Para reducir la competición entre formación de carbonato y formación de CSH, se reduce preferiblemente el contenido de materiales que tienen propiedades hidráulicas de unión. Preferiblemente, el contenido de escoria granulada derivada de la combustión de un alto horno en el material granular es menor que o igual a un 5 % en peso, más preferiblemente menor que o igual a un 2,5 % en peso. Lo más preferiblemente, el material granular no comprende escoria granulada derivada de la combustión de un alto horno.

Preferiblemente, el contenido de cenizas volantes de clase F en el material granular es menor que o igual a un 5 % en peso, más preferiblemente menor que o igual a un 2,5 % en peso. Lo más preferiblemente, el material granular no comprende cenizas volantes de clase F.

50 Preferiblemente, el contenido total de cemento Portland y clínker Portland en el material granular es menor que o igual a un 7 % en peso, más preferiblemente menor que o igual a un 5 % en peso, incluso más preferiblemente menor que o igual a un 2,5 % en peso. Lo más preferiblemente, el material granular no comprende ni cemento Portland ni clínker Portland.

Preferiblemente, el contenido total de escoria granulada derivada de la combustión de un alto horno, cenizas volantes de clase F, cemento Portland y clínker Portland en el material granular es menor que o igual a un 7 % en

peso, más preferiblemente menor que o igual a un 5 % en peso, incluso más preferiblemente menor que o igual a un 2,5 % en peso.

5 Preferiblemente, en los métodos de la invención el compacto de material granular presenta una permeabilidad intrínseca de al menos  $5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$ , más preferiblemente al menos  $1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2$ , incluso más preferiblemente al menos  $5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2$ , lo más preferiblemente al menos  $1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2$ .

Preferiblemente, el compacto presenta una permeabilidad intrínseca menor que o igual a  $5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2$ , más preferiblemente menor que o igual a  $1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$  y lo más preferiblemente menor que o igual a  $5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2$ .

10 Por la combinación de las condiciones del procedimiento como se indica para las reacciones de carbonatación, dos efectos beneficiosos pueden conseguirse de manera simultánea por los métodos de la invención: maximizar la resistencia de los artículos obtenidos (carbonatados) y maximizar el secuestro de  $\text{CO}_2$ .

El artículo obtenido por el método de la reivindicación 1 comprende al menos una fase de silicato de metal alcalino-térreo y al menos un 5 % en peso de carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Dichos carbonatos se distribuyen ventajosamente de manera uniforme por el artículo.

15 El artículo está principalmente unido a carbonato. En la presente memoria descriptiva esto significa que la resistencia a la compresión del artículo sería menor que un 50 % de la resistencia real a la compresión cuando no estuviera unido por los carbonatos. Los granos en el artículo se unen así principalmente entre sí mediante las fases de carbonato.

La(s) fase(s) de carbonato por lo tanto forma(n) la principal matriz de unión o ligadora. Por lo tanto, otras fases de unión no están presentes ventajosamente o solo están presentes en cantidades minoritarias.

20 Preferiblemente, el contenido total de escoria granulada derivada de la combustión de un alto horno, cenizas volantes de clase F, cemento Portland y clínker Portland en el artículo principalmente unido a carbonato es menor que o igual a un 7 % en peso, más preferiblemente menor que o igual a un 5 % en peso e incluso más preferiblemente menor que o igual a un 2,5 % en peso. La presencia de estos materiales puede deberse a fracciones no hidratadas y/o no carbonatadas de tales materiales que estuvieron presentes en el material granular del que se fabricó el artículo. Lo más preferiblemente, dicho artículo no comprende ninguno de dichos materiales.

Preferiblemente, dicha fase de silicato de metal alcalino-térreo comprende zonas de agotamiento de menor contenido de metal alcalino-térreo que están en contacto con una matriz de carbonato.

Preferiblemente, el artículo presenta una resistencia a la compresión de al menos 15 MPa, más preferiblemente al menos 30 MPa, lo más preferiblemente al menos 45 MPa.

30 Preferiblemente, el artículo principalmente unido a carbonato presenta una porosidad menor que un 27 % en volumen, preferiblemente menor que un 22 % en volumen y lo más preferiblemente menor que un 17 % en volumen. Como resultado, la absorción de agua de dicho artículo puede ser ventajosamente menor que un 15 % en peso, más preferiblemente menor que un 12,5 % en peso, incluso más preferiblemente menor que un 10 % en peso, lo más preferiblemente menor que un 7,5 % en peso.

35 Preferiblemente, el pH del artículo principalmente unido a carbonato, después de inmersión en agua desmineralizada durante 18 horas en una relación líquido/sólido de 4,5 se encuentra en el intervalo entre 8,3 y 11,5.

Preferiblemente, el artículo comprende escoria de acero inoxidable. El Cr que se lixivia del artículo, medido según DIN 38414-S4/EN 12457-4, es preferiblemente menor que 0,1 mg/l. El Mo que se lixivia del artículo, medido según DIN 38414-S4/EN 12457-4, es preferiblemente menor que 0,15 mg/l.

40 Preferiblemente, el artículo comprende ceniza de fondo de incineradora de residuos urbanos. El Cu que se lixivia del artículo, medido según DIN 38414-S4/EN 12457-4, es preferiblemente menor que 2 mg/l. El Mo que se lixivia del artículo, medido según DIN 38414-S4/EN 12457-4, es preferiblemente menor que 0,15 mg/l.

Preferiblemente, el artículo tiene la dimensión más pequeña mayor que o igual a 46 mm, más preferiblemente mayor que o igual a 100 mm, incluso más preferiblemente mayor que o igual a 215 mm.

#### 45 **Breve descripción de los dibujos**

La figura 1 representa la distribución de tamaño de partícula de escoria de acero inoxidable (SSt) (fracción residual después de extracción de la fracción de metal) y de arena de mar. La fig. 1A representa la distribución de tamaño de partícula (existencia de tamaño de partícula en % en volumen) frente al tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ ) de tres muestras de escoria de acero inoxidable (R1, R2, R3). La fig. 1B representa los correspondientes valores acumulativos (% en volumen) frente al tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ ). La fig. 1C representa la distribución de tamaño de partícula (existencia de tamaño de partícula en % en volumen) frente al tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ ) de arena de mar. La fig. 1D representa los correspondientes valores acumulativos (% en volumen) frente al tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ ).

- La figura 2 representa patrones de difracción XRD de escoria de acero inoxidable. El patrón 21 se refiere a una muestra carbonatada compactada ( $182 \text{ kg/cm}^2$ ) ( $140^\circ\text{C}$ , 2 MPa, 18 hora) y el patrón 22 para una muestra no carbonatada compactada. P = portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), L = periclase ( $\text{MgO}$ ), C = calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), A = ankerita ( $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ ), B = bredigita  $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$ , M = merwinita  $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ , K = kirschsteinita ( $\text{CaFeSiO}_4$ ), G = gehlenita ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) y/o akermanita ( $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ ), Q = cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), D = donatita (magnetita y/o cromita). Los recuentos se expresan frente los valores  $2\theta$  (eje x).
- La figura 3 representa concentraciones de Cr y Mo en disolución ( $\mu\text{g/l}$ ) después de inmersión de bloques carbonatados (70 % en peso de escoria SSt, 30 % en peso de arena de mar) en una primera disolución durante 6 horas (D1) y una segunda disolución durante 18 horas (D2). Se determinaron las concentraciones de la primera y la segunda disolución para bloques carbonatados a  $140^\circ\text{C}$  y a presiones de  $\text{CO}_2$  ( $p\text{CO}_2$ ) identificadas en las gráficas (1; 2; 5; 7,5; 10 y 14 MPa). Los resultados de los mismos análisis para compactos no carbonatados se indican a  $p\text{CO}_2$  0 Pa (0 bar). La figura 3A representa la concentración de Mo ( $\mu\text{g/l}$ ) para los bloques como se identifica. La figura 3B representa la concentración de Cr ( $\mu\text{g/l}$ ) para los bloques como se identifica. La figura 3C representa el pH de la disolución después de inmersión de los bloques como se identifica. La figura 3D representa la conductividad C (mS/cm) de la disolución después de inmersión de los bloques como se identifica.
- La figura 4 representa los resultados de análisis discontinuos de lixiviación (EN 12457-4) en bloques carbonatados pulverizados (70 % en peso de escoria SSt, 30 % en peso de arena de mar). Los análisis se realizaron en bloques carbonatados durante 18 horas a  $140^\circ\text{C}$  y a presiones de  $\text{CO}_2$  ( $p\text{CO}_2$ ) identificadas en las gráficas (1; 2; 5; 7,5; 10 y 14 MPa). Se trituraron con posterioridad los bloques a partículas con un tamaño menor que 10 mm. Los resultados de los mismos análisis para compactos no carbonatados se indican a una  $p\text{CO}_2$  de 0 Pa (0 bar). La figura 4A representa la concentración de Mo ( $\mu\text{g/l}$ ) para los bloques como se identifica. La figura 4B representa la concentración de Cr ( $\mu\text{g/l}$ ) para los bloques como se identifica. La figura 4C representa el pH de la disolución después de inmersión de los bloques como se identifica. La figura 4D representa la conductividad C (mS/cm) de la disolución después de inmersión de los bloques como se identifica.
- La figura 5 representa la distribución de tamaño del partícula de piedra de silicato de calcio (-\*-), ceniza de fondo de incineradora de residuos sólidos urbanos (RSU) (-O-) y escoria de fósforo (-■-). La fig. 5A representa la distribución de tamaño de partícula (existencia de tamaño de partícula en % en volumen) frente a tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ ). La fig. 5B representa los correspondientes valores acumulativos frente a tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ ).
- La figura 6A representa patrones de difracción de XRD de piedra de silicato de calcio. El patrón 61 se refiere a una muestra carbonatada compactada ( $182 \text{ kg/cm}^2$ ) ( $140^\circ\text{C}$ , 2 MPa, 18 hora) y el patrón 62 a una muestra no carbonatada compactada. C = calcita ( $\text{CaCO}_3$ ); A = aragonita ( $\text{CaCO}_3$ ); V = vaterita ( $\text{CaCO}_3$ ); M = microclina ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ); Q = cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ); T = tobermorita ( $\text{Ca}_{2,25}(\text{Si}_3\text{O}_{7,5}(\text{OH})_{1,5})(\text{H}_2\text{O})$ ); I = illita ( $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ ); L = larnita o C2S ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ).
- La figura 6B representa patrones de difracción de XRD de ceniza de fondo de RSU. El patrón 63 se refiere a una muestra carbonatada compactada ( $182 \text{ kg/cm}^2$ ) ( $140^\circ\text{C}$ , 2 MPa, 18 hora) y el patrón 64 a una muestra no carbonatada compactada. P = portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), C = calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), A = ankerita ( $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ ), B = barita ( $\text{BaSO}_4$ ), H = hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), G = gehlenita  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ , Q = cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ).
- La figura 6C representa patrones de difracción de XRD de escoria de fósforo. El patrón 65 se refiere a una muestra carbonatada compactada ( $182 \text{ kg/cm}^2$ ) ( $140^\circ\text{C}$ , 2 MPa, 18 hora) y el patrón 66 a una muestra no carbonatada compactada. C = calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), W = wollastonita ( $\text{Ca}(\text{SiO}_3)$ ) y pseudowollastonita ( $\text{Ca}_3(\text{SiO}_3)_3$ ), Cu = cuspidina ( $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ ), Q = cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ).
- La figura 7 representa datos de correlación entre la cantidad de carbonatos formados y la resistencia a la compresión de los artículos carbonatados que se originan de escoria de acero inoxidable y escoria de fósforo.
- La figura 8 muestra gráficas de cinética de la reacción de carbonatación para compactos de polvo 1 ( $62 \text{ mm} \times 62 \text{ mm} \times 32 \text{ mm}$  después de compactación a presión de compactación  $182 \text{ kg/cm}^2$  y contenido de humedad del 12 %) carbonatados a  $140^\circ\text{C}$  y presiones de 1 MPa, 2 MPa y 4 MPa. Condiciones de reacción: temperatura de partida  $20^\circ\text{C}$ , presurización a 1,4 MPa, calentamiento a  $140^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $2^\circ\text{C/min}$  y enfriamiento después de 16 horas a aproximadamente  $2^\circ\text{C/min}$ . Se muestra la absorción acumulativa de  $\text{CO}_2$  en función del tiempo transcurrido.
- La figura 9 representa los resultados de impregnación de un bloque carbonatado y un compacto no carbonatado a partir de polvo 1 mediante fenoltaleína. La figura 9 A representa el plano medio cortado de un bloque carbonatado ( $140^\circ\text{C}$ , 2 MPa, 18 hora) de un compacto ( $182 \text{ kg/cm}^2$  de presión de compactación y contenido de humedad del 12 %) después de impregnación con fenoltaleína, dando como resultado no coloración por el plano. La figura 9 B representa el plano medio cortado de un correspondiente compacto no carbonatado después de impregnación con fenoltaleína, dando como resultado coloración rojo púrpura uniforme por el plano.
- La figura 10 representa un diagrama de empaquetamiento ternario para arena de mar, escoria LD y escoria de acero inoxidable. La arena de mar tiene un tamaño de partícula que oscila de 0 mm a 1 mm con diámetro característico de



0,53 mm, densidad de 2611 kg/m<sup>3</sup> y densidad de empaquetamiento del componente puro después de compactación por vibración hasta sedimentación de 0,657. La escoria LD tiene un tamaño de partícula que oscila de 2 mm a 8 mm con diámetro característico de 5,75 mm, densidad de 2990 kg/m<sup>3</sup> y densidad de empaquetamiento del componente puro después de compactación por vibración hasta sedimentación de 0,653. La escoria de acero inoxidable tiene un tamaño de partícula que oscila de 0 mm a 0,5 mm con diámetro característico de 0,13 mm, densidad de 2990 kg/m<sup>3</sup> y densidad de empaquetamiento del componente puro después de compactación por vibración hasta sedimentación de 0,461. Los cálculos realizados por Europack (software patentado de G. M. Idorn Consult A/S, Dinamarca). El diámetro característico D\* se obtiene por la distribución de Rosin-Rammler del tamaño de partícula:  $R(D) = 1 - F(D) = e - (D/D^*)^n$  donde F(D) es la probabilidad acumulativa de que el diámetro de partícula sea menor que D.

### Descripción detallada de la invención

Las realizaciones de la presente invención se describirán ahora con detalle con referencia a las figuras adjuntas, la invención no se limita a las mismas sino solo por las reivindicaciones. Los expertos en la materia pueden reconocer numerosas variaciones y modificaciones de esta invención que están incluidas por su alcance. De acuerdo con esto, la descripción de realizaciones preferidas no debería considerarse que limite el alcance de la presente invención.

Además, los términos primero, segundo y similares en la descripción y en la reivindicaciones se usan para distinguir entre elementos similares y no necesariamente para describir un orden secuencial o cronológico. Se tiene que entender que los términos usados así son intercambiables en las circunstancias apropiadas y que las realizaciones de la invención descritas en la presente memoria pueden operar en otras secuencias que las descritas o ilustradas en la presente memoria.

Se debe observar que el término «que comprende» no debería interpretarse como que está restringido a los medios enumerados después; no excluye otros elementos o etapas. Así, el alcance de la expresión «un dispositivo que comprende los medios A y B» no debería limitarse a los dispositivos que constan solo de los componentes A y B. Significa que con respecto a la presente invención, A y B son componentes relevantes del dispositivo.

En el caso de que se proporcionen valores numéricos con respecto a limitaciones de una cantidad o el resultado de una medición, para la valoración de esos valores, se deben tener en cuenta las variaciones debidas a impurezas, métodos usados para determinar las mediciones, error humano, varianza estadística, etc.

En el caso de que se defina un intervalo de valores numéricos que se extienda entre un límite inferior y un límite superior, tiene que interpretarse que el intervalo incluye dicho límite inferior y dicho límite superior, a menos que se que indique de otro modo.

Según un aspecto de la invención, se proporcionan métodos para producir un artículo (tal como por ejemplo una piedra artificial) por carbonatación, dando como resultado un artículo principalmente unido a carbonato. El procedimiento de carbonatación se refiere a carbonatación artificial o acelerada, en donde las reacciones de carbonatación tienen lugar en un entorno controlado, con parámetros controlados.

En los métodos según la invención, se hace reaccionar un material granular con dióxido de carbono en un ambiente en presencia de agua, a una temperatura y una presión que se identificarán, para producir la formación de carbonatos. Los carbonatos ligan los gránulos o las partículas entre sí en una red, dando como resultado la formación de un compuesto aglutinador, referido como un artículo (carbonatado). Los métodos de la invención permiten formar carbonatos en los puntos de contacto entre partículas, que aumenta la resistencia de la estructura carbonatada.

Se proporciona el material granular con una composición química y física y se somete, previamente a la reacción, a un pretratamiento, como se identificará. El pretratamiento comprende una compactación del material granular para obtener un compacto. Una combinación de composición de material granular y condiciones de compactación permite, según la invención, obtener un compacto con una baja porosidad, pero sin embargo una suficiente permeabilidad como se indicará. Esto permite obtener una carbonatación uniforme incluso en el núcleo de dichos artículos y aumentar ventajosamente la resistencia de los artículos carbonatados. En la etapa de reacción, el contenido de humedad del compacto es de manera que aún exista una porosidad abierta, permitiendo una difusión casi instantánea de dióxido de carbono por el compacto.

Las diferentes etapas del método de la invención conducen a la formación de un producto aglutinador sólido (un artículo carbonatado), en donde la fase o las fases de unión principales están constituidas por carbonatos que se forman durante la etapa de la reacción. Las partículas del material granular se unen principalmente entre sí por medio de las fases de carbonato formadas. Esta(s) fase(s) de carbonato contribuye(n) en más de un 50 % a la resistencia a la compresión final del artículo. Esto significa que la resistencia a la compresión final del artículo carbonato es mayor que un factor 2, preferiblemente al menos un factor 3 y más preferiblemente al menos un factor 5 mayor que la resistencia a la compresión final de un compacto después de tratamiento según los métodos de la invención, pero con gas nitrógeno en vez de un gas que contenga CO<sub>2</sub>. El artículo se refiere por lo tanto como un artículo principalmente unido a carbonato.

- El artículo puede mostrar ventajosamente una distribución uniforme de carbonatos y posiblemente una alta resistencia a la compresión. Puede ser compatible con el medio ambiente. Los materiales residuales potencialmente peligrosos, tales como cenizas y escorias que incluyen metales pesados, pueden usarse en el material granular, ya que el método de la invención permite inmovilizar esos materiales residuales en dichos artículos. Como resultado, puede minimizarse la lixiviación de inclusiones peligrosas de los artículos carbonatados a valores de conformidad con regulaciones nacionales o regionales.
- Se presentarán ahora las etapas de los métodos según la invención. Se tiene que observar que aunque se examinan las etapas del método en un orden de aspecto definido y se identifican con términos de secuencia como primero, segundo, siguiente, etc., no es necesario que se siga ese orden y puede modificarse el orden en el que puedan llevarse a cabo al menos algunas de las etapas del método.
- Por lo tanto, en una primera etapa de los métodos de la invención, se proporciona un material granular. El material granular puede ser un polvo o puede comprender un polvo.
- El material granular puede obtenerse mezclando dos o más materiales granulares diferentes (con diferentes granulometrías, consiguiendo por lo tanto una distribución de tamaño de partícula bimodal o multimodal). El material granular puede obtenerse por molienda, trituración y/o molturación de un material a granel. El material granular también puede consistir en una fracción fina o una fracción gruesa, tal como se obtiene después de tamizado.
- En una segunda etapa opcional, el contenido de humedad del material granular puede adaptarse para que se encuentre dentro de los valores que se identificarán.
- Una tercera etapa comprende compactar el material granular para obtener un compacto.
- Según un aspecto de la invención, la etapa de compactación se dispone de manera que, junto con una selección de granulometría y posiblemente de mezcla del material granular, se obtenga un compacto con una porosidad y una permeabilidad intrínseca como se indicará. La granulometría/mezcla del material granular y la disposición de la etapa de compactación determinan la porosidad y la permeabilidad intrínseca del compacto. La porosidad y la permeabilidad se eligen de manera que se permita conseguir una buena resistencia (porosidad suficientemente baja) y una óptima convección y difusión de CO<sub>2</sub> por el compacto (permeabilidad intrínseca suficientemente alta). Esto permite formar carbonatos sustancialmente de manera uniforme por el compacto, que mejorará la resistencia del producto final (artículo unido a carbonato). Además, pueden obtenerse también de ese modo propiedades fisicoquímicas mejoradas del artículo carbonatado.
- La porosidad de los compactos es menor que o igual a un 37 % en volumen y preferiblemente mayor que o igual a un 18 % en volumen, siendo preferidos los valores que se encuentran en el intervalo entre un 18 % y un 33 % y siendo preferidos en particular los valores que se encuentran en el intervalo entre un 18 % y un 30 %. Los intervalos indicados de porosidad se refieren a la porosidad cuando se determina por intrusión de mercurio (porosimetría de Hg).
- Una permeabilidad intrínseca  $k$  de un compacto se refiere como su capacidad para transmitir fluidos. Puede medirse con un porómetro de flujo capilar, tal como por ejemplo tipo CFP-1200-A de Porous Materials Inc., EE. UU. El fluido usado es preferiblemente nitrógeno gaseoso.
- La permeabilidad intrínseca  $k$  de los compactos debería ser al menos  $1 \cdot 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>, siendo preferido un valor de al menos  $5 \cdot 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>, siendo más preferido un valor de al menos  $1 \cdot 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>, siendo incluso más preferido un valor de al menos  $5 \cdot 10^{-11}$  cm<sup>2</sup> y siendo preferido en particular un valor de al menos  $1 \cdot 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>.
- Preferiblemente, los compactos presentan una permeabilidad intrínseca menor que  $5 \cdot 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>, preferiblemente menor que  $1 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>2</sup> y más preferiblemente menor que  $5 \cdot 10^{-9}$  cm<sup>2</sup>.
- Los valores indicados de porosidad y permeabilidad intrínseca de los compactos de material granular pueden obtenerse siguiendo procedimientos especificados a continuación.
- La densidad de empaquetamiento de un material granular representa la fracción en volumen de un contenedor de volumen unidad ocupado por sólidos. Representando el volumen real ocupado por el sólido por  $v$  y el volumen específico del sólido (peso dividido por densidad específica) por  $v_0$ , entonces la densidad de empaquetamiento puede expresarse como  $\Phi = v_0/v$ . La porosidad se define después como  $1 - \Phi$ . Para un material granular que tiene una granulometría determinada, puede determinarse la densidad de empaquetamiento, por ejemplo por cálculo como propone Vukovic y Soro en «Determination of hydraulic conductivity of porous media of grain-size distribution», Water Resources Publications, LLC, Colorado, 1992. En la misma, se describe una relación empírica entre la porosidad y un coeficiente de uniformidad de tamaño de grano. Definiendo  $D_{10}$  y  $D_{60}$  como el tamaño de grano a respectivamente paso cumulativo de un 10 % y un 60 % (en volumen), entonces se define el coeficiente de uniformidad de tamaño de grano como  $U = D_{60}/D_{10}$ . Según Vukovic y Soro, puede estimarse la porosidad basándose en la relación empírica:  $n = 0,255 (1 + 0,83^U)$ , con  $U$  el coeficiente de uniformidad de tamaño de grano como se identificó anteriormente y  $n$  la porosidad expresada en valores fraccionarios. Se observa que las

distribuciones de tamaño de partícula volumétricas pueden ser medidas por difracción láser. Además, la permeabilidad intrínseca  $k$  de un material granular puede estimarse basándose en la ecuación de Kozeny-Carman:

$$k = 8,3 \cdot 10^{-3} \frac{n^3}{(1-n)^2} D_{10}^2$$

en donde  $n$  y  $D_{10}$  son como se indicó anteriormente.

5 Partiendo de una porosidad y una permeabilidad intrínseca deseadas, las relaciones anteriores por lo tanto permiten encontrar una granulometría requerida de material granular y posiblemente determinar la compactación requerida. El procedimiento especificado anteriormente permite trabajar con distribuciones de tamaño de partícula unimodales, tal como a partir de un material granular único.

10 En algunos casos, no se desea el uso de un único material granular o no permite obtener las propiedades indicadas. En tales casos, pueden añadirse materiales granulares con diferente granulometría para formar una mezcla. Estos pueden ser diferentes materiales, pero también el mismo material con diferente granulometría o una combinación de ambos.

15 En el caso de que el material granular esté constituido por una mezcla de materiales granulares, teniendo cada uno su propia granulometría, puede seguirse el siguiente procedimiento para encontrar una mezcla que corresponda a los valores deseados de porosidad y permeabilidad intrínseca. En tal caso, puede determinarse un diagrama de densidad de empaquetamiento para todas las posibles combinaciones de materiales de la composición. Esto puede realizarse usando software especializado, tal como de G. M. Idorn Consult A/S, Dinamarca y se ilustra en lo que sigue.

20 La figura 10 muestra un diagrama ternario de densidad de empaquetamiento para escoria de acero inoxidable con tamaño de partícula 0 mm - 0,5 mm, escoria LD con tamaño de partícula 2 mm - 8 mm y arena de mar con tamaño de partícula 0 mm - 1 mm. La densidad de empaquetamiento indicada en la figura 10 es una obtenida después de compactación, vibrando en este caso hasta que no se observa más sedimentación. Variar el método y/o los parámetros de compactación afectará a los valores absolutos de densidad de empaquetamiento, pero no a las diferencias relativas de los mismos entre diferentes mezclas en la gráfica (es decir, la forma del diagrama como en la figura 10 no se variará, solo las líneas de isodensidad corresponderán a otras densidades de empaquetamiento). Para mezclas de los mismos materiales constituyentes en diferentes cantidades, puede encontrarse fácilmente por lo tanto la densidad de empaquetamiento.

25 Con la selección de una mezcla para el material granular, con granulometría global resultante y conduciendo a una densidad de empaquetamiento y por lo tanto una porosidad determinadas la permeabilidad intrínseca puede derivarse por cálculo (basado en la ecuación de Kozeny-Carman) o experimentalmente.

30 El procedimiento anterior se ilustra mediante el siguiente ejemplo y con referencia a la figura 10. Un material granular constituido por 100 % escoria SSt tendrá una densidad de empaquetamiento de aproximadamente 0,46, correspondiendo a una porosidad del 54 %, que es demasiado alta. Para disminuir la porosidad, puede cambiarse el método de compactación, por ejemplo, presionando el material granular o puede mezclarse un segundo y/o tercer material granular que tenga diferente granulometría. El diagrama ternario de la figura 10 puede ayudar a encontrar una mezcla adecuada. Como ejemplo, mezclar un 40 % en peso de escoria SSt con 60 % el peso de arena de mar forma una mezcla con una porosidad de 36,5 % (punto C en la figura 10). La permeabilidad intrínseca de dicha mezcla es aproximadamente  $2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2$  basado en la ecuación de Kozeny-Carman.

35 En cuanto a la permeabilidad intrínseca, se puede ajustar la composición de la mezcla, de manera que continúe encontrándose en la misma línea de isodensidad (manteniendo la porosidad constante), mientras que la permeabilidad intrínseca se ve afectada. Por ejemplo, los puntos A y B de la figura 10 se encuentran los dos en la línea de isodensidad 0,75, que significa que para las dos mezclas puede obtenerse un compacto con una porosidad del 25 %. La mezcla A corresponde a un 20 % de arena de mar, 20 % de escoria SSt y 60 % de escoria LD (% en peso). La mezcla B corresponde a un 52 % de arena de mar, 10 % de escoria SSt y 38 % de escoria LD. La permeabilidad intrínseca de un compacto fabricado a partir de mezcla B presenta una permeabilidad intrínseca  $k$  de aproximadamente  $5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$ , siendo aproximadamente 25 veces mayor que la permeabilidad intrínseca  $k$  de aproximadamente  $2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2$  de un compacto fabricado de la mezcla A (cálculos basados en la ecuación de Kozeny-Carman y las distribuciones de tamaño de partícula de la figura 1). Mientras que la ecuación de Kozeny-Carman permite una estimación de la permeabilidad intrínseca, pueden determinarse experimentalmente valores más precisos.

50 La granulometría global del material granular puede adaptarse, si la permeabilidad intrínseca resulta no ser la deseada, por ejemplo, cambiando la mezcla. Esto puede hacerse de una manera que afecte a la permeabilidad intrínseca, pero no sea o solo sea ligeramente la densidad de empaquetamiento, por ejemplo, seleccionando otro punto en la misma línea de isodensidad.

En lo que sigue, la interrelación entre granulometría y mezcla por una parte y porosidad y permeabilidad intrínseca se valora además.

5 Una fracción fina del material granular se define como la fracción del material granular que consiste en las partículas (granos, gránulos) con un tamaño de partícula menor que o igual a 500  $\mu\text{m}$ . El material granular puede obtenerse por mezcla de la fracción fina con una fracción gruesa, que es típicamente menos reactiva a  $\text{CO}_2$ . Dicha fracción fina asciende a al menos un 50 % en peso, preferiblemente al menos un 65 % en peso y lo más preferiblemente al menos un 80 % en peso del material granular. El material granular puede consistir en la fracción fina.

La distribución de tamaño de partícula del material granular, o de al menos la fracción fina como se indicó anteriormente, por lo tanto afecta a la porosidad y a la permeabilidad de los compactos.

10 Preferiblemente en dicha fracción fina (o en dicho material granular) el coeficiente  $U$  de uniformidad de tamaño de grano es mayor que o igual a 4,3 que puede corresponder a una porosidad del material granular compactado menor que o igual a aproximadamente un 37 %.

15 El tamaño de grano  $D_{10}$  de la fracción fina (o del material granular si el material granular consiste en solo una fracción fina como se identifica) es menor que o igual a 50  $\mu\text{m}$ , preferiblemente menor que o igual a 30  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente menor que o igual a 20  $\mu\text{m}$  y lo más preferiblemente menor que o igual a 10  $\mu\text{m}$ . En particular es preferible un tamaño de grano  $D_{10}$  de la fracción fina (o del material granular si el material granular consiste en solo una fracción fina como se identifica) que se encuentre en el intervalo entre 0,5  $\mu\text{m}$  y 10  $\mu\text{m}$ .

20 El tamaño de grano  $D_{60}$  de la fracción fina (o del material granular si el material granular consiste en solo una fracción fina como se identifica) es preferiblemente menor que o igual a 250  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente menor que o igual a 150  $\mu\text{m}$ , incluso más preferiblemente menor que o igual a 100  $\mu\text{m}$  y lo más preferiblemente menor que o igual a 80  $\mu\text{m}$ . En particular es ventajoso un tamaño de grano  $D_{60}$  de la fracción fina (o del material granular si el material granular consiste en solo una fracción fina como se identifica) que se encuentre en el intervalo entre 50  $\mu\text{m}$  y 200  $\mu\text{m}$ .

25 En cuanto a la permeabilidad intrínseca  $k$ , se observa en general (véase, por ejemplo, la relación de Kozeny-Carman) que tanto el tamaño de grano como la porosidad afectan a la permeabilidad intrínseca. Un tamaño de grano más fino y una porosidad menor reducen la permeabilidad intrínseca. Sin embargo, también se observa que el tamaño de grano afecta a la permeabilidad intrínseca en una extensión mayor que la porosidad.

30 Esto significa que para un material granular más fino (tamaño de grano  $D_{10}$  más pequeño), puede seleccionarse que la porosidad de los compactos sea mayor que para materiales granulares más gruesos, para obtener los mismos valores de permeabilidad intrínseca para compactos de los dos materiales.

Como ejemplo, haciendo aún referencia a la figura 10, las dos mezclas de material granular que corresponde a los puntos A ( $D_{10} = 30 \mu\text{m}$ ) y C ( $D_{10} = 13 \mu\text{m}$ ), conducen a compactos que tienen la misma permeabilidad intrínseca (valor  $k$  calculado de aproximadamente  $2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2$ ), mientras la porosidad será diferente (25 % para A y 36,5 % para C).

35 A pesar de dicha mayor porosidad, las altas resistencias como se indica para los artículos carbonatados aún pueden conseguirse para dichos materiales granulares más finos. Esto es porque las partículas finas presentan una superficie mayor para las reacciones de carbonatación de manera que pueden formarse más carbonatos, especialmente cuando estos carbonatos tienen que formarse partiendo de silicatos de metales alcalino-térreos menos reactivos.

40 Sin embargo, según la invención pueden conseguirse incluso resistencias a la compresión mayores de los artículos carbonatados con menores permeabilidades intrínsecas. Por lo tanto, la granulometría del material granular se selecciona preferiblemente de manera que, después de la compactación, los compactos presenten una permeabilidad intrínseca menor que  $5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2$ , más preferiblemente menor que  $1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$  y lo más preferiblemente menor que  $5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2$ . Según la invención se ha encontrado por lo tanto que incluso cuando se usa un material granular fino (por ejemplo, con un tamaño de grano  $D_{10}$  menor que 10  $\mu\text{m}$ ) e incluso cuando se compacta este material granular con una presión relativamente alta de manera que pueda producirse un artículo más fuerte (también debido a una menor porosidad), las altas presiones y temperaturas aplicadas en el método según la invención permiten carbonatar el compacto lo suficiente para conseguir, a pesar de la relativamente pequeña permeabilidad del compacto, un artículo fuerte.

50 Dichas permeabilidades intrínsecas más pequeñas permiten el uso de materiales granulares relativamente finos, el más grueso de los cuales puede seleccionarse que tenga una porosidad baja (para obtener una resistencia a la compresión alta), mientras puede seleccionarse el más fino para que tenga una porosidad mayor (pero con una superficie mayor proporcionando así sitios más reactivos para ligar las partículas entre sí obteniéndose de ese modo una resistencia a la compresión alta también).

55 Los autores han observado que para los compactos de gran volumen, los valores indicados de permeabilidad intrínseca permiten métodos de la invención para carbonatar incluso en los núcleos de los mismos. Por lo tanto, no

se requiere que el tamaño del compacto sea relevante para los métodos de la invención.

La porosidad y la permeabilidad también pueden influir en las tensiones mecánicas que pueden aparecer durante la reacción o las reacciones de carbonatación, ya que la formación de carbonatos está asociada a un aumento de volumen.

- 5 La compactación del material granular afecta a la porosidad y a la permeabilidad intrínseca de los compactos. Una compactación del material granular puede influir en el empaquetamiento de los granos. Pueden aplicarse diferentes métodos de compactación, tales como por prensado, por impacto por vibración o por agitación ultrasónica, en donde la compactación por prensado y/o impacto es preferida. La compactación del material granular puede realizarse junto con una etapa de conformación (fundido), en donde el material granular se conforma en una forma predeterminada y dimensiones predeterminadas.

- 10 Para la conformación, el material granular se pone preferiblemente en un molde. El material granular puede compactarse en el molde para obtener un compacto. Después, el compacto puede liberarse del molde.

Los compactos preferiblemente poseen suficiente resistencia para permitir la manipulación del compacto (por ejemplo, para transporte a un reactor para carbonatación según la invención).

- 15 En el caso de que el método de compactación sea por presión, se aplica preferiblemente una presión de compactación que se encuentre en el intervalo entre 5 MPa y 65 MPa. Más preferiblemente, la presión de compactación se encuentra en el intervalo entre 10 MPa y 65 MPa, incluso más preferiblemente en el intervalo entre 15 MPa y 65 MPa.

- 20 La etapa de compactación puede inducir grietas/nuevas superficies reactivas en los límites de los granos, debido a presiones de contacto muy altas entre los granos. Esto puede estimular las reacciones de carbonatación por activación de algunas fases reactivas.

Puede ajustarse la compactación (o empaquetamiento) y la granulometría para obtener los valores de porosidad y permeabilidad para los compactos como se indica. Para la granulometría, puede ser importante la conformación de las partículas y la distribución de tamaño de partícula.

- 25 Puede haber agua en el material granular en forma de humedad o en forma de hidratos.

- Humedad se refiere a agua presente en el material granular (compactos de) y en particular en los poros del mismo. La humedad no está unida o está unida débilmente a sustancias del material granular. Puede determinarse la humedad como el agua evaporada a una temperatura de 105 °C y presión atmosférica. Se requiere humedad (agua) para que tenga lugar la reacción de carbonatación y ventajosamente para que transcurra a una velocidad satisfactoria. La humedad puede formar una película de agua alrededor de las fases reactivas, que mejora las reacciones de carbonatación, ya que la formación de carbonatos tiene lugar en una fase acuosa. Además, el material granular hidratado es más fácil de conformar en una forma predeterminada. La humedad puede ser adsorbida en los granos o estar presente en los poros.

- 35 Los hidratos comprenden agua que hidrata los óxidos libres (reactivos) presentes en el material granular, de manera que los óxidos libres de metales alcalino-térreos y CaO y MgO en particular, de manera que se forman hidróxidos (por ejemplo,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). El agua de hidratación forma por lo tanto uniones más fuertes y típicamente se libera (se evapora) a temperaturas en exceso de 105 °C (por ejemplo, aproximadamente 486 °C y 387 °C para respectivamente  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ).

- 40 No todos los óxidos libres pueden ser hidratados en general en condiciones atmosféricas. En el caso de que el material granular no esté completamente hidratado (no están hidratados todos los óxidos libres (CaO y MgO)), parte de la humedad sirve durante la carbonatación para hidratar a esos óxidos que aún no están hidratados y que participan en las reacciones de carbonatación. Preferiblemente, el material granular se hidrata en una gran extensión previamente a la carbonatación. Los métodos de la invención pueden comprender un pretratamiento para hidratar los óxidos libres comprendidos en el material granular. El contenido de humedad del material granular se selecciona ventajosamente en función de la cantidad de hidratación.

- 45 Cuando hay demasiada poca humedad, las reacciones de carbonatación pueden tener lugar en condiciones menos óptimas. Por lo tanto, debería estar presente una cantidad mínima de un 2 % en peso durante la reacción.

- Por otra parte, los contenidos de humedad demasiado altos pueden limitar drásticamente la difusividad y reactividad del  $\text{CO}_2$ . Los poros de los compactos por lo tanto pueden no estar saturados con agua al comienzo de la etapa de reacción. Por supuesto, la entrada de  $\text{CO}_2$  en los poros se contrarresta por la salida de agua (por ejemplo, agua producida durante la carbonatación o humedad presente en los poros). Por lo tanto, para la carbonatación, los poros de los compactos no deberían estar saturados con humedad. En otras palabras, el volumen de poro debería ser mayor que el volumen de la humedad contenida en el compacto. Por lo tanto, el contenido de humedad del compacto debería ser preferiblemente menor que el contenido de humedad a saturación  $x$ , en donde  $x$  (expresado en % por peso total de sólidos y líquidos) puede calcularse mediante la fórmula:

55

$$x = 100 * \frac{1}{1 + \frac{\rho}{1000 * \rho_0}}$$

en donde  $\rho$  representa la densidad total (kg de peso seco/m<sup>3</sup>) del material granular compactado y  $\rho_0$  representa la porosidad (fracción en volumen). Como ejemplo, para una porosidad  $\rho_0 = 0,37$  (37 % en volumen) y una densidad  $\rho = 1500$  kg/m<sup>3</sup>, el contenido de humedad debería ser preferiblemente menor que 19,8 % en peso. Preferiblemente, el contenido de humedad al comienzo de la reacción es menor que o igual a 0,8 x, más preferiblemente menor que o igual a 0,6 x.

El contenido de humedad indicado del material granular puede obtenerse según varias realizaciones alternativas. Primero, si el material granular está demasiado seco, puede humedecerse por adición de agua, tal como pulverizando, pasando vapor de agua por el material granular, etc. En el caso de que el material granular esté deficientemente hidratado, parte del agua añadida puede hidratar los óxidos libres. Esa parte del agua añadida por lo tanto no estará presente como humedad. Segundo, si el contenido de humedad del material granular está en niveles saturados, puede secarse el material granular según métodos conocidos en la técnica. Tercero, la humedad puede estar ya comprendida en el material granular en una cantidad que corresponda al contenido que se identifica.

La compactación del material granular puede usarse para expulsar la humedad en exceso. Después de la compactación, cuando los poros vuelven a ganar su volumen deformado de manera elástica, no se saturan más con humedad.

Según una realización alternativa más, puede añadirse humedad durante la reacción de carbonatación, tal como proporcionando un gas que comprenda (o se sature con) vapor de agua o proporcionando agua en fase líquida en la cámara de reacción que se evaporará. Para aumentar la evaporación de este agua, puede calentarse localmente (tiene que evitarse el calentamiento del compacto de manera que el agua presente en el mismo empiece a hervir) o puede guiarse (burbujeándose) el gas alimentado a la cámara de reacción por este agua. La adición de un gas que comprenda vapor de agua durante el procedimiento de carbonatación puede realizarse además de la etapa de adaptación del contenido de humedad del material granular.

Preferiblemente, la cámara de reacción no se calienta introduciendo en la misma vapor seco (sobrecalentado). Preferiblemente, no se introduce vapor húmedo en la cámara de reacción para calentar la cámara.

En el método de acuerdo con la invención, el material granular (polvo) no se suspende, sin embargo, en una disolución acuosa durante la reacción de carbonatación.

El material granular debería contener fases que sean suficientemente reactivas para el procedimiento de carbonatación. La reactividad del material granular, en las condiciones que se especifican, debería permitir formar al menos un 5 % en peso de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (adicional a los que ya pueden estar presentes en el material granular conformado pero no cocido - previamente a la compactación y carbonatación). Preferiblemente, los carbonatos CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> formados por un método de la invención, ascienden a al menos un 10 % en peso, siendo más preferido cantidades de al menos un 15 %, siendo incluso más preferidas cantidades de al menos un 20 % y siendo preferidas en particular cantidades de al menos un 25 %.

La cantidad de carbonatos (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) formada es normalmente menor que un 45 % en peso.

En la presente memoria descriptiva, la expresión % en peso se refiere a % en peso seco y así se refiere a las composiciones secas. Una composición seca puede obtenerse después de evaporar la humedad a 105 °C.

El material granular por lo tanto es un sólido, preferiblemente material inorgánico. Es alcalino. El término alcalino se refiere a un material que tiene en particular un pH  $\geq 8,3$ . El pH del material granular es preferiblemente mayor que o igual a 9,5, siendo más preferido un pH  $\geq 11,5$  y siendo lo más preferido un pH  $\geq 12,5$  para el material granular. Dicho pH se refiere al pH de agua en contacto con el material granular. Como se explicó anteriormente, el material granular puede ser una mezcla de materiales granulares que tengan diferentes de valores de pH. En este caso, el pH de la mezcla debería satisfacer los requerimientos de pH descritos anteriormente.

El material granular comprende fuentes de metales alcalino-térreos que pueden reaccionar con dióxido de carbono para formar los carbonatos de dichos metales. Esas fuentes comprenden fases de silicato de metales alcalino-térreos. La especiación química de dichos metales alcalino-térreos en el material granular es tal que es posible la reacción de dichos metales con CO<sub>2</sub> para formar carbonatos en las condiciones especificadas por la invención. Se prefieren los metales alcalino-térreos calcio y magnesio, siendo el calcio el más preferido.

Los métodos de la invención comprenden una etapa de reacción en la que se pone en contacto el compacto con una atmósfera que comprende (o consiste esencialmente en) dióxido de carbono para permitir que tengan lugar reacciones de carbonatación. Las reacciones tienen lugar preferiblemente en un reactor. El dióxido de carbono debería estar disponible en una cantidad suficiente para permitir que se forme la cantidad de carbonatos que se

indica.

Las reacciones pueden tener lugar en un reactor cerrado (un autoclave), al que se suministra un fluido, que comprende una cantidad predeterminada de dióxido de carbono, que es al menos suficiente para formar las cantidades de carbonatos que se indican. La reacción puede tener lugar alternativamente en un reactor de flujo, en donde se proporciona un flujo continuo de un fluido por el reactor (a lo largo o por los compactos).

El fluido (la atmósfera) puede ser un gas. En todos los casos, el fluido puede comprender agua (o vapor de agua). El fluido puede ser un gas de escape de una planta industrial; puede ser gas de chimenea.

El dióxido de carbono preferiblemente no se suministra al reactor en un estado supercrítico. Durante la reacción, el dióxido de carbono no está preferiblemente en un estado supercrítico.

Los autores encontraron que es ventajoso llevar a cabo la reacción o las reacciones de carbonatación en condiciones de temperatura y presión elevadas que se identifican. La temperatura y/o presión elevadas permiten una velocidad aumentada de carbonatación y que se forme una cantidad aumentada de carbonatos. La temperatura y/o la presión elevadas también permiten aumentar la formación de carbonatos en los contactos entre los granos. Además, se encuentra que tiene lugar una serie de reacciones de carbonatación, que de otro modo no tendrían lugar a baja temperatura y/o baja presión. Esto da como resultado materiales finales más fuertes (productos), especialmente cuando el compacto tiene una porosidad reducida después de la compactación como se describió anteriormente. Además, adaptando la temperatura y/o la presión como se identifica, puede evitarse el agrietamiento expansivo y puede conseguirse una carbonatación uniforme de las piedras artificiales. Esto garantiza altas resistencias a la compresión, bajo lixiviado de los elementos peligrosos, un alto secuestro de CO<sub>2</sub> o una combinación de los mismos.

La etapa de reacción se lleva a cabo ventajosamente en un ambiente (por ejemplo, la temperatura de un reactor que rodea al compacto), del que la temperatura es al menos 70 °C, siendo la temperatura con preferencia creciente al menos 90 °C, mayor que 100 °C, al menos 110 °C, al menos 120 °C y al menos 130 °C. La temperatura no debería exceder del punto de ebullición del agua a la presión de la reacción. Esto podría conducir de otro modo a agrietamientos en el artículo carbonatado.

La etapa de reacción se realiza en un ambiente (por ejemplo la atmósfera de un reactor) del que la presión es al menos 0,5 MPa, preferiblemente al menos 1 MPa, preferiblemente al menos 1,5 MPa, más preferiblemente al menos 2 MPa, incluso más preferiblemente al menos 3 MPa y lo más preferiblemente al menos 5 MPa. La presión es preferiblemente menor que o igual a 30 MPa, más preferiblemente menor que o igual a 20 MPa. Dicha presión se refiere a la presión diferencial total del fluido ambiente.

Como condición adicional, según la invención, la presión en dicho ambiente también debería ser mayor que la presión de vapor saturado del agua a la temperatura de reacción (temperatura de dicho ambiente). La última condición en la presión es equivalente a la condición de punto de ebullición de la temperatura. Una evaporación demasiado rápida (formación de vapor) de la humedad presente en los poros puede conducir a formación de grietas. En cambio, cuando la presión se mantiene por encima de la presión de vapor saturado (o de manera equivalente la temperatura permanece por debajo del punto de ebullición), la humedad en exceso y/o el agua producida durante la carbonatación se expulsará principalmente en un estado líquido, sin cambios bruscos de volumen. La presente condición es importante en particular en las fases iniciales de la etapa de reacción, cuando el compacto aún no ha ganado suficiente resistencia. La condición se satisface sin embargo preferiblemente para la duración completa de la etapa de reacción, en particular también durante el enfriamiento y la despresurización del compacto carbonatado (es decir, el artículo). Por lo tanto, preferiblemente, después de la carbonatación a la temperatura y presión indicadas, el artículo (compacto carbonatado) se enfría y se despresuriza (por ejemplo, en condiciones ambientales o para condiciones que permitan la eliminación del artículo del reactor), en donde la temperatura y la presión evolucionan de manera que la presión permanece por encima de la presión de vapor saturado del agua a la temperatura (instantánea) del artículo.

Para obedecer la condición anterior sobre la relación entre la presión y la temperatura durante la etapa de reacción, se tendrá en cuenta debidamente un posible aumento de la temperatura en el compacto debido a reacciones de carbonatación exotérmicas. La presión en dicho ambiente es por lo tanto preferiblemente mayor que la presión de vapor saturado del agua a la temperatura en el compacto durante la reacción para evitar la ebullición del agua (humedad) en el compacto.

Para justificar las reacciones exotérmicas que tienen lugar posiblemente, la temperatura de dicho ambiente está preferiblemente al menos 10 °C por debajo del punto de ebullición del agua a la presión de dicho ambiente, siendo preferidas en particular temperaturas de al menos 20 °C, al menos 30 °C y al menos 50 °C por debajo de dicho punto de ebullición, de manera que en el núcleo de los compactos y debido a que tienen lugar reacciones de carbonatación exotérmicas, el punto de ebullición del agua no se alcanza ventajosamente de manera que no se forme vapor en el compacto.

Preferiblemente, la temperatura se cicla durante la etapa de reacción, es decir, se cambia entre una temperatura

inferior y una temperatura superior, siendo las dos menores que el punto de ebullición. La ciclación de la temperatura puede usarse para expulsar agua cuando los poros se saturan con agua para hacerlos insaturados y accesibles a CO<sub>2</sub> de nuevo. Esto se basa en la expansión térmica diferencial entre el agua y el material granular. Como resultado, la absorción de CO<sub>2</sub> puede aumentarse, conduciendo a artículos carbonatados más fuertes. La diferencia entre dicha temperatura inferior y dicha temperatura superior es al menos 10 °C, preferiblemente al menos 20 °C, más preferiblemente al menos 40 °C. Se lleva a cabo al menos uno, preferiblemente al menos dos, lo más preferiblemente al menos tres ciclos en la etapa de reacción. Un solo ciclo se refiere, partiendo de la temperatura superior, a reducir la temperatura a la temperatura inferior y aumentarla de nuevo a dicha temperatura superior (o una diferente). Preferiblemente, la atmósfera se mantiene a dicha(s) temperatura(s) superior(es) durante al menos 10 minutos, más preferiblemente al menos 20 minutos.

Según una realización preferida de la etapa de reacción, la cantidad de CO<sub>2</sub> en dicho ambiente (atmósfera) es tal que la presión parcial de CO<sub>2</sub> en dicho ambiente es al menos 0,1 MPa. Preferiblemente, la presión parcial de CO<sub>2</sub> es mayor que 0,3 MPa y más preferiblemente al menos 0,5 MPa. Incluso más preferiblemente, la presión parcial de CO<sub>2</sub> es al menos 1 MPa. La presión parcial de CO<sub>2</sub> puede ser (sustancialmente) igual a una presión total (es decir, el gas consiste esencialmente en dióxido de carbono).

La atmósfera tiene preferiblemente un contenido de dióxido de carbono (molar) mayor que 20 %, más preferiblemente mayor que 50 %, incluso más preferiblemente mayor que 70 % y lo más preferiblemente mayor que 90 %.

Los valores indicados para la presión parcial de CO<sub>2</sub> y para el contenido de dióxido de carbono son alcanzados preferiblemente al menos temporalmente durante la etapa de reacción, tal como durante al menos 30 minutos, preferiblemente al menos 1 hora, más preferiblemente al menos 2 horas. Más preferiblemente, los valores como se indica se consiguen al menos al comienzo de la etapa de reacción. Un alto contenido de dióxido de carbono es ventajoso debido al hecho de que como el dióxido de carbono se consume se rellenan inmediatamente los poros con nuevo dióxido de carbono que entra en los poros.

Preferiblemente, la cantidad de CO<sub>2</sub> que se permite que reaccione con el material granular en la etapa de reacción es al menos 37 g de CO<sub>2</sub>/kg de materia seca del compacto y con preferencia creciente al menos 74 g de CO<sub>2</sub>/kg de materia seca del compacto, al menos 92,5 g de CO<sub>2</sub>/kg de materia seca del compacto, al menos 111 g de CO<sub>2</sub>/kg de materia seca del compacto y al menos 148 g de CO<sub>2</sub> /kg de materia seca del compacto. Tales cantidades permiten ventajosamente formar las cantidades indicadas de carbonatos.

Cada uno de los intervalos de uno de los parámetros de temperatura, presión total, presión parcial de CO<sub>2</sub> y contenido de CO<sub>2</sub> en la etapa de reacción puede combinarse con todos los intervalos de los otros parámetros para proporcionar condiciones de carbonatación mejoradas.

El tiempo de reacción (por ejemplo, tiempo de permanencia de los compactos en el reactor en las condiciones de temperatura y presión de operación que se indica) es preferiblemente mayor que 30 minutos, más preferiblemente mayor que o igual a 1 hora y lo más preferiblemente mayor que o igual a 2 horas. El tiempo de reacción es ventajosamente menor que o igual a 48 horas, preferiblemente menor que 24 horas. La aplicación de temperatura y presión elevadas como se indica permite acortar considerablemente los tiempos de reacción comparados con métodos de la técnica anterior. Esto es una ventaja económica importante del método de la invención.

La reacción del material granular y la atmósfera conduce a la formación de carbonatos de uno o más metales alcalino-térreos. También pueden formarse carbonatos de otros metales presentes en el material granular.

#### Composición del material granular

El material granular comprende (o consiste esencialmente en) silicatos de uno o más metales alcalino-térreos, preferiblemente Ca y/o Mg. Dichos silicatos pueden referirse a fases de silicato cristalino y/o silicato amorfo. Los silicatos pueden ser silicatos hidratados. Preferiblemente, el material granular comprende (o consiste esencialmente en) fases de silicato cristalino y amorfo de uno o más metales alcalino-térreos, preferiblemente Ca y/o Mg.

El material granular ventajosamente comprende además óxidos y/o hidróxidos de uno o más metales alcalino-térreos, preferiblemente Ca y/o Mg. Son ejemplos: portlandita (Ca(OH)<sub>2</sub>), cal libre (CaO), periclase (MgO), brucita (Mg(OH)<sub>2</sub>). Especialmente la portlandita reacciona rápidamente con CO<sub>2</sub>. Por consiguiente, la reacción de carbonatación puede acelerarse convirtiendo primero el calcio y opcionalmente también los óxidos de magnesio en hidróxidos. Sin embargo, las cantidades de portlandita no son normalmente tan elevadas para formar las cantidades preferidas de carbonatos, especialmente cuando el material granular ya ha sido almacenado durante algún tiempo de manera que ya haya tenido lugar alguna carbonatación natural.

El material granular puede comprender (o consistir en) minerales de silicato de calcio, tales como meso- y sorosilicatos. Son ejemplos: larnita (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) también referido como silicato dicálcico, cuspidina (Ca<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (F, OH)<sub>2</sub>) y wollastonita (CaSiO<sub>3</sub>).

El material granular puede comprender (o consistir en) minerales de silicato de calcio hidratado del sistema



CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Un ejemplo es la tobermorita (Ca<sub>5</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O).

El material granular puede comprender (o consistir en) fases de silicato de calcio amorfo. Esas fases pueden ser de la forma (CaO)<sub>x</sub>((Na, K)<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>z</sub>.

5 El material granular puede comprender (o consistir en) minerales de silicato de magnesio, preferiblemente de la forma MgO-SiO<sub>2</sub>. Son ejemplos: serpentinita (Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>), forsterita (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) y enstatita (MgSiO<sub>3</sub>).

El material granular puede comprender (o consistir en) minerales de silicato de aluminio hidratado (zeolitas). Son ejemplos: estilbita (NaCa<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>Si<sub>13</sub>O<sub>36</sub>·14H<sub>2</sub>O) y heulandita (Ca,Na)<sub>2</sub>·3Al<sub>3</sub>(Al, Si)<sub>2</sub>Si<sub>13</sub>O<sub>36</sub>·12H<sub>2</sub>O).

10 El material granular puede comprender (o consistir en) minerales de silicato de calcio y magnesio. El material granular puede comprender (o consistir en) fases amorfas del sistema CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> también. Son ejemplos: merwinita (Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), bredigita (Ca<sub>7</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) y mellita, que es una serie de disolución sólida entre akermanita (Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) y gehlenita (Ca<sub>2</sub>Al(Al,Si)O<sub>7</sub>).

El material granular puede comprender hidróxidos de sulfato de calcio y aluminio hidratados. Un ejemplo es ettringita (Ca<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>12</sub>·26H<sub>2</sub>O).

15 El material granular puede comprender óxidos de calcio y aluminio y/o fases amorfas de la forma CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (por ejemplo aluminato tricálcico (Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)).

El material granular puede comprender hidratos de óxido de calcio y aluminio, preferiblemente de la forma CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O.

El material granular puede comprender además fases cristalinas y/o amorfas de la forma CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El material granular puede comprender además fases cristalinas y/o amorfas de la forma CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O.

20 El material granular puede comprender además fases cristalinas y/o amorfas de la forma CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O.

El material granular puede comprender además óxidos, hidróxidos y/o silicatos de uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en: Al, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Sr, Pb y Zn. El material granular puede comprender además óxidos, hidróxidos y/o silicatos de uno o más metales de transición. Dichos silicatos pueden referirse a silicatos cristalinos, fases de silicato amorfo y/o silicatos hidratados.

25 Para evitar o al menos minimizar la existencia de reacciones álcali-sílices (RAS) en la piedra artificial (carbonatada), el material granular ventajosamente comprende a lo sumo 3 kg/m<sup>3</sup> de Na<sub>2</sub>O-equivalente de Na y K. El contenido equivalente de Na<sub>2</sub>O se refiere al contenido de Na<sub>2</sub>O más 0,658 veces el contenido de K<sub>2</sub>O en dicho material.

30 Los métodos de la invención permiten reciclar escoria resultante de la producción y/o el tratamiento de sustancias ferrosas y no ferrosas. La escoria es un residuo generado de esa producción y/o etapas de tratamiento. La escoria se forma debido a los aditivos que se añaden durante la fusión y debido a impurezas de la materia prima (por ejemplo, mena de metal).

35 El material granular preferiblemente comprende (o consiste en) escoria. Puede ser escoria de tratamiento de hierro (por ejemplo, escoria de acero común tal como escoria LD o escoria de acero inoxidable). También puede ser escoria de la producción y/o el tratamiento de metales no ferrosos (por ejemplo, cobre o cinc). Puede ser escoria de la producción de fósforo (referido como escoria de fósforo).

La escoria bruta típicamente se muele, se tritura y/o se moltura y posiblemente se somete a un tratamiento físico-químico, que permite la división de la escoria en dos fracciones: una fracción, que puede reciclarse directamente al proceso de producción de la sustancia como se indica y una fracción residual que se desecha típicamente. La fracción residual última generalmente se refiere como escoria.

40 El material granular puede comprender (o consistir en) los finos de uno o más tipos de escoria de la fabricación y/o tratamiento de metales (por ejemplo escoria de acero, escoria de acero inoxidable, escoria de desfosforización, escoria de desulfurización, escoria de fósforo, escoria de fabricación y/o tratamiento de cobre). La escoria que se enfría rápidamente, por ejemplo por adición de agua, es ventajosamente como un material granular. La escoria enfriada rápidamente comprende cantidades sustanciales de (o consiste esencialmente en) vidrio metaestable, que es una fase de vidrio amorfa. Los componentes de vidrio metaestables se disponen en una disolución no cristalina. Estas fases son convenientes para carbonatación acelerada.

45 Ventajosamente, el material granular comprende (o consiste en) una fracción fina de escoria de acero inoxidable, que comprende en particular al menos 3000 mg/kg, más en particular al menos 5000 mg/kg de cromo. La fracción fina de escoria de acero inoxidable puede comprender al menos 300 mg/kg de níquel, en particular al menos 400 mg/kg de níquel y más en particular al menos 500 mg/kg de níquel. La escoria de acero inoxidable normalmente contiene cantidades significativas de metales pesados, complicando su eliminación por razones medioambientales y de salud pública.

Los métodos de la invención parecen ser ventajosos en particular para el tratamiento de escoria de acero inoxidable, o una fracción fina de la misma, que comprende al menos 30 mg/kg, en particular al menos 100 mg/kg y más en particular al menos 1000 mg/kg de molibdeno. Dichas altas concentraciones de molibdeno llegan a ser comunes crecientemente en escoria de acero inoxidable debido a requerimientos de calidad (por ejemplo, para mejorar la resistencia a la corrosión del acero inoxidable) y hasta ahora se ha complicado además la eliminación de dichas escoria. Se desea un reciclado de dicha escoria para evitar eliminaciones en vertederos.

La tabla 1 enumera una composición mineralógica típica de escoria de acero inoxidable (SSt) que se ha puesto en contacto con agua durante varios meses de manera que la mayor parte de la cal libre (CaO) se convierte en  $\text{Ca(OH)}_2$  (portlandita). Al menos parte de la portlandita se convierte además en  $\text{CaCO}_3$  (por carbonatación natural en presencia de dióxido de carbono atmosférico). Al contrario que esta escoria desgastada, la escoria de acero inoxidable fresca comprende así cal libre (CaO) en vez de hidróxido de calcio. Además, debido a las altas temperaturas en el horno de metal en donde se produce la escoria de acero inoxidable, la escoria de acero inoxidable fresca no comprende carbonatos pero en su lugar más CaO. La escoria fresca de acero inoxidable por lo tanto comprende más material que es reactivo para la carbonatación que la escoria de acero desgastada usada en los experimentos descritos de ahora en adelante. La figura 1 A-B muestra una distribución típica de tamaño de partícula de escoria SSt. Se determinó la distribución de tamaño de partícula usando un difractor láser Mastersizer (Malvern Instruments). Los granos tienen un tamaño menor que 600  $\mu\text{m}$ .

La tabla 2 proporciona la composición química de una escoria típica de acero inoxidable. Los valores de los microelementos se miden con ICP-AES (plasma de acoplamiento inductivo-espectrometría de emisión atómica, por sus siglas en inglés) en las muestras, que se han tratado con una disolución de  $\text{HF/HNO}_3/\text{HCl}$  según el compendio de métodos estipulado por la normativa de Flemish (CMA2/II/A.3 de 07/2005 y CMA/2/II/B.1 de 11/2006). La composición química de los macroelementos se determinó por fusión-XRF (fluorescencia de rayos X) según ISO 14869-2002 / EN 15309:2007. La composición mineralógica (fases cristalinas) se determinó por barrido de  $2^\circ$  ( $2\theta$ ) a  $120^\circ$  ( $2\theta$ ) usando un difractor de rayos X Philips X'Pert usando radiación de  $\text{CuK}\alpha$  (40 kV) y se representa en la figura 2, gráfica 22.

La concentración total de Mo en la muestra de escoria de la tabla 2 fue más bien baja (62 mg/kg) pero en el futuro se espera que las escorias de acero inoxidable comprendan más Mo.

En la escoria SSt, el Mo se asocia predominantemente a inclusiones metálicas que comprenden sustancialmente Cr y/o Fe. Con frecuencia se observa que el Mo es atrapado (incluido) como gotitas en cristales de cromita (por ejemplo  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ), de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) o en los minerales de silicato de Ca y Mg circundantes y fases de vidrio.

El cromo está presente predominantemente en la fracción residual en la forma de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  o  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  y en inclusiones metálicas también.

El molibdeno y el cromo presentes en la escoria pueden ser muy móviles y por lo tanto pueden ser sometidos a lixiviación inmediata de la escoria. Como consecuencia, no se puede desechar la escoria en vertederos ordinarios; debería tratarse como residuo especial, que hace la eliminación más costosa.

Por lo tanto, se requiere un tratamiento que permita eliminar los problemas de lixiviación peligrosos de la escoria.

Los autores encontraron que sometiendo la escoria a condiciones de reacción para carbonatación como se identifica por la invención, los problemas de lixiviación ya mencionados se obvian. Además de un atrapamiento químico y físico de contaminantes (o elementos peligrosos) debido a los cambios mineralógicos que ocurren por las reacciones que tienen lugar, los contaminantes que se liberan en las fases de reacción también pueden ser eluidos por el agua que se forma por las reacciones de carbonatación y que se expulsa con posterioridad del compacto cuando se reducen los poros de tamaño por la formación de carbonatos y además se saturan mediante el agua formada. Dicho agua está presente en un estado líquido ya que la temperatura permanece por debajo del punto de ebullición. El agua que contiene los contaminantes puede recogerse al final de la etapa de reacción y tratarse adicionalmente.

Los métodos de la invención por lo tanto también permiten extraer elementos peligrosos, tales como Mo, Cr, etc., del material granular que se carbonata. El artículo principalmente unido a carbonato comprende por lo tanto ventajosamente una cantidad menor de contaminantes comparado con el material granular.

La escoria de acero inoxidable por lo tanto puede constituir el material granular en el método según la invención. En ese caso, los autores han encontrado que el material reaccionado (el artículo carbonatado) puede inmovilizar en un alto grado el Mo y el Cr que no han sido lixiviados durante las reacciones de carbonatación, tanto física como químicamente. Una mayor inmovilización de Cr y Mo puede conseguirse usando temperaturas mayores y/o presiones (parciales de  $\text{CO}_2$ ) mayores. Como consecuencia, la escoria de acero inoxidable puede convertirse en un material inerte o al menos un material menos perjudicial. Además, el método de la invención abre posibilidades para convertir la escoria de acero inoxidable en un producto con valor económico.

Incluso para contenidos de escoria de acero inoxidable en el material granular de al menos un 40 % y más preferiblemente al menos un 60 % en peso, la temperatura y la presión en la etapa de reacción y el contenido de humedad de los compactos al comienzo de la etapa de reacción puede ser seleccionado de manera que la lixiviación

de Cr del artículo sea preferiblemente menor que 0,1 mg/l y/o la lixiviación de Mo del artículo sea preferiblemente menor que 0,15 mg/l (medido según DIN 38414-S4/EN 12457-4). En tales casos, la temperatura es preferiblemente al menos 110 °C, más preferiblemente al menos 130 °C. La presión es preferiblemente al menos 1 MPa, más preferiblemente al menos 2 MPa. El contenido de humedad preferiblemente se encuentra entre un 90 % y un 20 % del contenido de humedad a saturación, más preferiblemente entre un 80 % y un 20 %, lo más preferiblemente entre un 80 % y un 40 %.

El material granular también puede ser (o comprender) otro material residual. Otros ejemplos de materiales residuales adecuados para un método de la invención incluyen: ceniza de biomasa, ceniza de fondo de incineradora de residuos sólidos urbanos (RSU) y cenizas volantes.

Incluso para contenidos de ceniza de fondo de RSU en el material granular de al menos un 40 %, más preferiblemente al menos un 60 % en peso, la temperatura y la presión en la etapa de reacción y el contenido de humedad de los compactos al comienzo de la etapa de reacción puede ser seleccionada de manera que la lixiviación de Cu del artículo sea preferiblemente menor que 2 mg/l y/o la lixiviación de Mo del artículo sea preferiblemente menor que 0,15 mg/l (medido según DIN 38414-S4/EN 12457-4). En tales casos, la temperatura es preferiblemente al menos 110 °C, más preferiblemente al menos 130 °C. La presión es preferiblemente al menos 1 MPa, más preferiblemente al menos 2 MPa. El contenido de humedad preferiblemente se encuentra entre un 90 % y un 20 % del contenido de humedad a saturación, más preferiblemente entre un 80 % y un 20 %, lo más preferiblemente entre un 80 % y un 40 %.

Los residuos de cemento de construcción y demolición, los residuos de hormigón y los residuos de construcción pueden construir en parte el material granular. La cantidad de tales materiales forma preferiblemente a lo sumo un 20 %, más preferiblemente a lo sumo un 10 % e incluso más preferiblemente a lo sumo un 5 % del peso del material granular. Preferiblemente, el material granular no comprende dichos materiales residuales.

El material granular puede comprender piedra de silicato de calcio.

El material granular puede ser (o comprender) un material mineral natural. Ejemplos de materiales minerales naturales son olivina, wollastonita y serpentinita. Un material mineral natural puede ser arena, tal como arena de mar o arena de cuarzo.

Pueden mezclarse dos o más de los materiales ya mencionados para optimizar el procedimiento acelerado de carbonatación. El material granular puede ser una combinación de un material residual y un material natural.

Los iones de metales alcalino-térreos y preferiblemente otros iones metálicos (por ejemplo, metales de transición) que pueden lixiviar fácilmente de la fase (silicato) en la que se proporcionan puede contribuir al procedimiento de carbonatación. Esos metales por lo tanto pueden participar ventajosamente en el procedimiento de carbonatación.

Tabla 1: Composición mineralógica de escoria de acero inoxidable que ya se ha puesto en contacto durante varios meses con agua de manera que su cal (CaO) se convierte en Ca(OH)<sub>2</sub> y parcialmente además en CaCO<sub>3</sub>. Los símbolos «+» indican cantidades relativamente mayores.

<b>Composición mineralógica</b>	
Portlandita (Ca(OH) <sub>2</sub> )	++++
Calcita (CaCO <sub>3</sub> )	++
<b>Silicatos</b>	
Ortosilicato de tricalcio y magnesio (Ca <sub>3</sub> Mg(SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )	+++
Bredigita (Ca <sub>14</sub> Mg <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>8</sub> )	+++
Akermanita (Ca <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) – Gehlenita (Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> )	++
Cuspidina (Ca <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (F, OH) <sub>2</sub> )	++
Silicato de calcio, magnesio e hierro (Ca <sub>0,90</sub> Mg <sub>0,71</sub> Fe <sub>0,25</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	+
Silicato de dicalcio (Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> )	+
<b>Oxidos</b>	
Periclase (MgO)	++
Cromita de magnesio (MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	++

## ES 2 674 364 T3

Tabla 2: Composición química de una escoria de acero inoxidable de la que se han eliminado los metales. Valores de los microelementos medidos en una muestra según ICP-AES. Los valores de los macroelementos, que se expresan en forma de óxidos, se midieron por fusión-XRF.

Elemento	Unidad		Escoria de acero inoxidable		
<b>Macroelemento</b>					
Aluminio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	% en peso		2,3		
Calcio (CaO)	% en peso		46		
Hierro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	% en peso		1,0		
Magnesio (MgO)	% en peso		7,3		
Manganeso (MnO)	% en peso		0,7		
Silicio (SiO <sub>2</sub> )	% en peso		21		
Fósforo (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	% en peso		0,012		
Potasio (K <sub>2</sub> O)	% en peso		0,010		
Titanio (TiO <sub>2</sub> )	% en peso		0,72		
Sodio (NaO)	% en peso		0,21		
<b>Microelemento</b>	escoria SSt		<b>Microelemento</b>	escoria SSt	
Cromo (Cr)	mg/kg	5100	Mercurio (Hg)	mg/kg	<0,1
Molibdeno (Mo)	mg/kg	62	Plomo (Pb)	mg/kg	<13
Antimonio (Sb)	mg/kg	60	Níquel (Ni)	mg/kg	430
Arsénico (As)	mg/kg	<4,0	Selenio (Se)	mg/kg	<10
Bario (Ba)	mg/kg	100	Estaño (Sn)	mg/kg	<10
Cadmio (Cd)	mg/kg	<0,4	Vanadio (V)	mg/kg	180
Cobalto (Co)	mg/kg	7,5	Cinc (Zn)	mg/kg	40
Cobre (Cu)	mg/kg	41			

5 El material granular en el método de la invención puede comprender un material que sea (sustancialmente) inerte a las reacciones de carbonatación como se identifica. Puede añadirse el material inerte para obtener en los compactos los niveles de porosidad y permeabilidad intrínseca que se indican. Puede añadirse para aumentar la resistencia de los artículos carbonatados.

10 Los ejemplos de materiales que son inertes a la reacción de carbonatación de la invención son arena de mar, arena de cuarzo, arena porfirítica, arena de caliza y materiales residuales inertes. Los materiales inertes indicados constituyen ventajosamente a lo sumo un 40 %, más ventajosamente a lo sumo un 30 % y lo más ventajosamente a lo sumo un 20 % en peso del material granular.

15 En los métodos de carbonatación según la invención, no se requiere que se trate el material granular con materiales cáusticos, ni que se tengan que usar electrolitos para aumentar la reactividad del material granular para la reacción de carbonatación. La adición de aglutinantes tales como cemento Portland para ligar los granos entre sí tampoco es necesario de manera que así no se usan preferiblemente aglutinantes. El método según la invención es por lo tanto menos engorroso, es compatible con el medio ambiente y es más fácil de implementar que algunos métodos de la técnica anterior.

20 Por lo tanto, el material granular comprende preferiblemente nada o una cantidad de escoria granulada de la combustión de un alto horno menor que o igual a un 5 % en peso, más preferiblemente menor que o igual a un 2,5 % en peso. El material granular comprende preferiblemente nada o una cantidad de cenizas volantes de clase-F menor que o igual a un 5 % en peso, más preferiblemente menor que o igual a un 2,5 % en peso. Preferiblemente, el

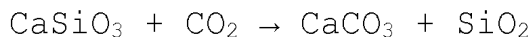
material granular comprende nada o una cantidad de cemento Portland y clínker Portland menor que o igual a un 7 % en peso, más preferiblemente menor que o igual a un 5 % en peso, incluso más preferiblemente menor que o igual a un 2,5 % en peso.

5 Por lo tanto, las fases de unión distintas de carbonatos ventajosamente no se forman o se forman solo en cantidades limitadas en el artículo principalmente unido a carbonato por los métodos de la invención. El material granular ventajosamente se selecciona, de manera que no comprenda nada o comprenda a lo sumo una cantidad de material con propiedades hidráulicas de unión, de manera que no se forme nada o se forme a lo sumo un 2,2 % en peso de fases de silicato de calcio hidratado en el artículo (o en el compacto) siendo preferidos valores de a lo sumo un 1,7 %, en peso, siendo más preferidos valores de a lo sumo un 1,0 % en peso y siendo los más preferidos valores de a lo sumo un 0,5 % en peso. Dicho contenido en silicato de calcio hidratado se refiere al contenido después de 28 días de envejecimiento posterior a la carbonatación (en las condiciones según el estándar belga NBN B15-237, a saber, almacenado durante 28 días a  $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  en agua o en una atmósfera con  $\geq 90\%$  de humedad relativa) y se refiere a las fases de silicato de calcio hidratado formadas en el artículo (o en el compacto) además de a las fases CSH que posiblemente ya estén presentes en el material granular. El contenido en silicato de calcio hidratado puede determinarse por técnicas descritas por Olson y Jennings en «Estimation of C-S-H content in a blended cement paste using water adsorption», Cement and Concrete Research, 2001, pp. 351-356.

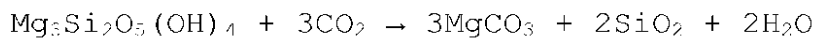
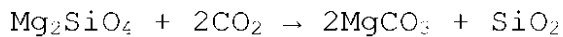
Carbonatación de compactos del material granular

Las siguientes reacciones de carbonatación pueden tener lugar en los métodos de la invención para los siguientes materiales reactivos.

20 Minerales de silicato de calcio (por ejemplo wollastonita):



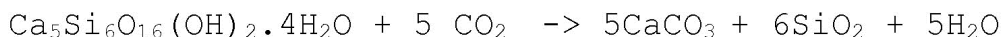
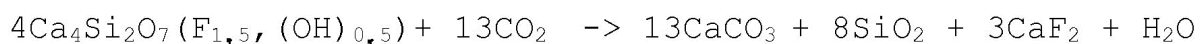
Minerales de silicato de magnesio (ejemplos olivina y serpentina):



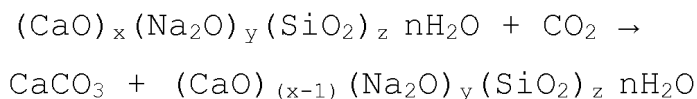
Silicatos de calcio y magnesio (ejemplo merwinita)



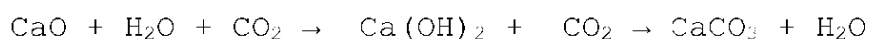
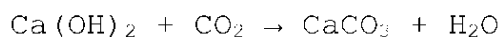
Silicatos de calcio hidratados (ejemplos cuspidina y tobermorita):



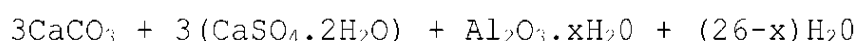
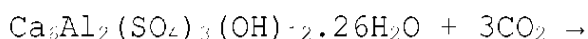
Fases de silicato de calcio amorfo:



30 Óxidos e hidróxidos (por ejemplo portlandita, cal y periclaza):



Hidróxidos de sulfato de calcio y aluminio hidratado (ejemplo ettringita):



Las condiciones de reacción según la invención pueden hacer que se formen carbonatos adicionales que simplemente calcita, tales como por ejemplo ankerita, aragonita y/o vaterita. Además, en el caso de que estén presentes fases amorfas aquellas pueden reaccionar también. A temperatura y presión elevadas como se indica pueden hacer que estén implicadas fases metálicas tales como cuspidina, tobermorita, wollastonita, pseudowollastonita, bredigita, merwinita, gehlenita y/o akermanita en la reacción de carbonatación. Por lo tanto, puede formarse una alta cantidad de carbonatos. Además dichos carbonatos pueden formarse distribuidos de manera uniforme por el compacto. Esto también contribuye a la formación de un artículo carbonatado que muestre altas resistencias a la compresión como se indica y propiedades fisicoquímicas mejoradas. Las propiedades de los artículos que pueden obtenerse por los métodos de la invención se identificarán además.

Se ha observado que un mecanismo para conformar un artículo por carbonatación según la invención es lo siguiente. Se forman carcasas de carbonato alrededor de los granos. Estas carcasas ligan los granos entre sí en una red para formar una piedra. También se observa que después de la reacción de carbonatación, las zonas externas (zonas de agotamiento) de cristales de silicato de calcio y especialmente de fases de vidrio de silicato de calcio amorfo pueden ser deficientes en calcio debido a una difusión de Ca a una matriz de carbonato circundante. Por lo tanto, los carbonatos formados por la reacción de carbonatación pueden ligar los granos originales entre sí para formar un artículo aglutinador (pero poroso).

Una ventaja del método según la invención es que el método permite secuestrar grandes cantidades de dióxido de carbono.

Los métodos de la invención se usan preferiblemente para producir artículos carbonatados que sean adecuados para uso como material de construcción, tales como piedras artificiales, por ejemplo ladrillos de construcción, adoquines, azulejos, vigas. Los materiales de construcción obtenidos por métodos de la invención pueden reemplazar los materiales de construcción cerámicos. Esto se hace posible por la granulometría del material granular (puede ser muy fino) que ventajosamente da como resultado superficies lisas, una baja porosidad y/o baja absorción de agua. Además, las altas resistencias a la compresión que pueden lograrse para el artículo permiten reducir el espesor de dichos materiales de construcción.

#### Artículos carbonatados

El artículo obtenido por el método de la reivindicación 1, está principalmente unido a carbonato. Es preferiblemente adecuado como material para edificación y construcción. El artículo tiene un contenido de carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) de al menos un 5 % en peso, preferiblemente al menos un 10 % en peso, más preferiblemente al menos un 15 % en peso, en particular preferiblemente al menos un 20 % en peso y lo más preferiblemente al menos un 25 % en peso (además del contenido de carbonato del material granular).

El artículo está principalmente unido a carbonato, que se refiere al hecho de que las partículas o los granos en el artículo están unidos principalmente entre sí mediante fases carbonato, que forman la matriz principal de unión o de ligadura (como se explicó anteriormente la principal matriz de unión se tiene que entender como esa matriz que proporciona más que un 50 % de la resistencia final a la compresión del artículo). Por lo tanto, no están ventajosamente presentes otras fases de unión o están presentes solo en cantidades limitadas. Por lo tanto, el contenido de fases de silicato de calcio hidratado en la matriz que une los granos entre sí es ventajosamente a lo sumo un 2,2 % en peso total del artículo, siendo preferidos valores de a lo sumo un 1,7 % en peso, siendo más preferidos valores de a lo sumo un 1,0 % en peso y siendo los valores más preferidos de a lo sumo un 0,5 % en peso. El contenido de fases de hidrato de calcio no tiene que considerarse en la determinación del contenido indicado anteriormente. Preferiblemente, la matriz principalmente de carbonato que liga los granos entre sí no comprende fases de silicato de calcio hidratado.

El contenido total de escoria granulada de combustión de un alto horno, cenizas volantes de clase F, cemento Portland y clínker Portland en el artículo principalmente unido a carbonato es preferiblemente menor que o igual a un 7 % en peso, más preferiblemente menor que o igual a un 5 % en peso e incluso más preferiblemente menor que o igual a un 2,5 % en peso. La presencia de estos materiales se refiere a fracciones no hidratadas y/o no carbonatadas de dichos materiales que estaban presentes en el material granular del que se hizo el artículo (solo una porción superficial de dichas partículas contribuye a las reacciones hidráulicas de manera que posiblemente la mayor parte del material se mantiene no afectado). Lo más preferiblemente, dichos materiales no se usan en la producción del artículo, de manera que el artículo no comprende ninguno de dichos materiales.

Los carbonatos se distribuyen ventajosamente de manera uniforme por el artículo. Puede valorarse una distribución uniforme identificando volúmenes de tamaño idéntico en el artículo y determinando el contenido de carbonato de dichos volúmenes. Los volúmenes tienen preferiblemente un tamaño de  $1 \text{ cm}^3$ , pero pueden usarse tamaños de  $8 \text{ cm}^3$ ,  $1 \text{ dm}^3$  o  $0,125 \text{ cm}^3$  también, dependiendo del tamaño global del artículo. El número de volúmenes que hay que tener en cuenta depende del tamaño del artículo, pero es preferiblemente al menos tres. Preferiblemente el contenido de carbonato en dichos volúmenes se encuentra dentro de un intervalo entre 0,5 veces y 1,5 veces el contenido de carbonato promedio del artículo, más preferiblemente en un intervalo entre 0,75 veces y 1,25 veces el contenido de carbonato promedio del artículo y en particular preferiblemente entre un intervalo entre 0,9 veces y 1,1 veces el contenido de carbonato promedio del artículo. El contenido de carbonato promedio del artículo puede

considerarse que sea el contenido de carbonato promedio de los volúmenes.

El artículo por lo tanto puede ser preparado por carbonatación de los materiales granulares como se identifica, que pueden comprender materiales residuales, tales como escoria, ceniza de fondo de incineradora de residuos sólidos urbanos, ceniza de biomasa, etc. Como consecuencia, el artículo puede ser un material reciclado (producto) que sea compatible con el medio ambiente y se evita la eliminación innecesaria de material residual en vertederos.

El artículo comprende preferiblemente diferentes tipos de carbonatos de metales alcalino-térreos. El artículo puede comprender  $\text{CaCO}_3$  como calcita, como aragonita o ambas. El artículo puede comprender magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ). El artículo puede comprender ankerita ( $\text{Ca (Fe,Mg) (CO}_3)_2$ ). Un artículo comprende preferiblemente mezclas de los elementos identificados anteriormente.

El artículo puede comprender granos (partículas) de uno o más silicatos de metales alcalino-térreos. Dichos granos se disponen (se embeben) en una matriz de carbonato.

Los artículos carbonatados comprenden ventajosamente envolturas de carbonato rodeando a los granos de silicatos de metales alcalino-térreos (por ejemplo cristales de silicato y/u otras fases de silicato). Se observa que después de la reacción de carbonatación, las zonas externas de los granos de silicato pueden ser deficientes en el metal alcalino-térreo (por ejemplo Ca) debido a una difusión de dicho metal a una matriz de carbonato circundante. Por lo tanto, los carbonatos formados por la reacción de carbonatación pueden ligar los granos originales entre sí para formar un compuesto fuerte.

Un artículo carbonatado puede comprender además uno o más de los siguientes elementos: Cr, Mo, Sb, As, Cd, Co, Cu, Hg, Pb, Mn, Ni, Se, Sn, V y Zn. También puede comprender además Al, Ti y/o Fe. Puede comprender Ba. Según una realización, el artículo comprende Fe, Cr y/o Mo. En otra realización, el artículo comprende uno o más de los siguientes elementos: Ni, Zn, Mn y Al. En otra realización más, el artículo comprende uno o más de los siguientes elementos: Ba, As, Cd y Pb. Los elementos identificados pueden estar comprendidos en la materia prima (granular) de la que se produce el artículo, tal como escoria de acero inoxidable, escoria de fósforo o ceniza de fondo de por ejemplo incineradoras de residuos sólidos urbanos. Es una propiedad ventajosa de un artículo obtenido por el método de la reivindicación 1 que la lixiviación de uno o más de los elementos como se indica al menos se reduzca.

El artículo puede comprender además carbonatos de Fe y/o Al. El artículo puede comprender además óxido de cromo y/o cromito de magnesio. Los elementos anteriores pueden resultar de la carbonatación de escoria de acero inoxidable.

Ventajosamente el artículo presenta una resistencia a la compresión de al menos 15 MPa, siendo preferida una resistencia a la compresión de al menos 30 MPa y siendo preferida en particular una resistencia a la compresión de al menos 45 MPa. Más ventajosamente, presenta una resistencia a la compresión que se encuentra en el intervalo entre 15 MPa y 100 MPa, preferiblemente en el intervalo entre 30 MPa y 100 MPa, más preferiblemente en el intervalo entre 45 MPa y 100 MPa. Un artículo de la invención puede presentar una resistencia a la compresión en el intervalo entre 30 MPa y 80 MPa. La resistencia a la compresión es ventajosamente proporcional al contenido de carbonato del artículo.

El artículo presenta preferiblemente una porosidad menor que un 27 % en volumen, más preferiblemente menor que un 22 % en volumen, incluso más preferiblemente menor que un 17 % en volumen. La porosidad del artículo carbonatado puede ser al menos un 5 % en volumen.

Los niveles de porosidad de los artículos carbonatados así como la porosidad del compacto usado para preparar el artículo se tienen que medir por intrusión de mercurio (porosimetría de Hg), tal como con un Quantachrome Poremaster-60-GT (según DIN 66133).

El pH del agua en contacto con el artículo carbonatado será menor que en un material de edificación a base de cemento tradicional. Los valores de pH tan bajos como 9,0 se han medido después de inmersión del artículo en agua desmineralizada durante 18 horas en una relación líquido/sólido de 4,5. El pH parece ser inversamente proporcional a la cantidad de carbonatos presente en el artículo. También parece que el pH depende de la naturaleza de los materiales reactivos usados para la producción del artículo. Se observó un intervalo en pH entre 9,0 y 11,5 para agua en contacto con diferentes artículos producidos según el método de la invención.

Los artículos obtenidos por el método de la reivindicación 1 son ventajosamente seguros medioambientalmente. Los contaminantes que están posiblemente presentes en una forma lixiviable en la materia prima (granular) de la que se produce el artículo (por ejemplo Mo, Cr en escoria de acero inoxidable) se estabilizan de manera física y/o química ventajosamente en un artículo de la invención. Más ventajosamente, los contaminantes lixiviables se estabilizan tanto física como químicamente. El artículo por lo tanto puede ser conforme a estándares nacionales, tales como por ejemplo para materiales de construcción.

La estabilización física puede ser debida a la porosidad decreciente en la matriz de carbonato durante la carbonatación, que niega el acceso físico desde el exterior al contaminante.

La estabilización química puede ser atribuida a la formación en el artículo de enlaces con los contaminantes de resistencia aumentada comparado con la materia prima (granular). Esto puede resultar de cambios en el pH, formación adicional de sitios de adsorción activos (por ejemplo, óxidos activos) y/o la incorporación de contaminantes en la matriz de carbonato (mineral).

- 5 Un uso preferido del artículo es como material de construcción, por ejemplo un ladrillo de construcción, un adoquín, un azulejo o incluso una viga.

El artículo puede presentar ventajosamente una baja absorción de agua. La absorción de agua del artículo es preferiblemente menor que un 15 % en peso, más preferiblemente menor que un 12,5 % en peso, incluso más preferiblemente menor que un 10 % en peso, lo más preferiblemente menor que un 7,5 % en peso.

## 10 Ejemplos

Se presentan ahora ejemplos de aspectos de la invención. Se preparan dos polvos. El polvo 1 consiste en escoria de acero inoxidable de la que se han retirado las inclusiones metálicas y en la forma de polvo (un material granular) que tiene una distribución de tamaño de partícula según la gráfica R3 presentada en la figura 1 A-B ( $D_{60} = 60 \mu\text{m}$  y  $D_{10} = 5 \mu\text{m}$ ,  $U = D_{60}/D_{10} = 12$ ). El polvo 2 está constituido por un 70 % en peso de polvo 1 y para el restante 30 % de arena de mar, siendo un material mineral inerte para la reacción de carbonatación y teniendo una distribución de tamaño de partícula como se muestra en las gráficas de la figura 1 C-D ( $D_{60} = 320 \mu\text{m}$  y  $D_{10} = 200 \mu\text{m}$ ,  $U = 1,6$ ). El contenido de humedad tanto del polvo 1 como del polvo 2 se ajusta a un 12 % en peso de materia seca por adición de la cantidad requerida de agua después de que se haya secado el polvo (a 70 °C) y se determina el contenido de humedad.

- 20 El polvo 1 y el polvo 2 se funden cada uno en moldes con dimensiones de 62 mm x 62 mm x 62 mm. Ambos polvos se compactan después con la ayuda de una prensa hidráulica con una presión de compactación de 182 kg/cm<sup>2</sup> (17,8 MPa). Los compactos resultantes de polvo midieron 62 mm x 62 mm x 32 mm. La porosidad y la permeabilidad de los compactos del polvo 1 y polvo 2 se enumeran en la tabla 4. El compacto de polvo 1 presenta una porosidad de aproximadamente un 31,8 % en volumen (porosimetría de Hg) y una permeabilidad de  $8,36 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2$ . Los compactos de polvo 2 presentan una porosidad de aproximadamente 29,1 % en volumen (porosimetría de Hg).

- 25 Se pusieron los compactos de polvo 1 y polvo 2 en un reactor para carbonatación durante 18 horas. Se sometieron diferentes compactos a diferentes condiciones de reacción. Las temperaturas de reacción (temperaturas del ambiente que rodea a los compactos) fueron 70 °C, 100 °C, 140 °C y 210 °C. Se analizaron atmósferas de dióxido de carbono (inicialmente CO<sub>2</sub> al 100 %) a presiones de 0,5 MPa, 1 MPa, 2 MPa, 5 MPa, 7,5 MPa, 10 MPa y 14 MPa en el reactor (un autoclave). Se prepararon seis compactos replicados para cada condición del reactor. Las atmósferas en el autoclave se mantuvieron a las presiones indicadas suministrando gas dióxido de carbono cuando la presión disminuía (debido al consumo de CO<sub>2</sub> por las reacciones de carbonatación).

- 30 La cinéticas de reacción para los compactos de polvo 1 se muestran en la figura 8 para diferentes presiones y temperatura de 140 °C. Aumenta la absorción de CO<sub>2</sub> al aumentar la presión de la reacción, pero la mayoría del CO<sub>2</sub> se absorbe durante las primeras dos horas. Durante la primera hora se absorbió casi un tercio del dióxido de carbono total. El aumento como etapa en la absorción de CO<sub>2</sub> en alrededor de 1000 minutos (línea vertical discontinua en la figura 8) corresponde al tiempo en que se enfría el reactor. Este aumento repentino en la absorción de CO<sub>2</sub> es debido a la expansión térmica diferencial entre el agua presente en los poros y el material granular. Como el agua tiene un coeficiente de expansión térmica mucho mayor, el nivel de agua en los poros disminuye durante el enfriamiento, de manera que los poros que se saturaron previamente al enfriamiento se hacen más accesibles de nuevo al dióxido de carbono, dando como resultado una carbonatación continuada.

- 35 En los bloques carbonatados de polvo 1, se llevó a cabo un análisis para comprobar la distribución uniforme de los carbonatos formados. Por lo tanto, se cortaron un bloque carbonatado (140 °C, 2 MPa, 18 hora) y un compacto no carbonatado (contenido de humedad del 12 %) según la línea discontinua como en la figura 9, a lo largo de un plano paralelo a la base mayor del rectángulo. Se impregnó el plano de corte con fenolftaleína, un indicador de pH que colorea de rojo a un pH > 10 y que permanece incoloro a un pH < 9. Como el compacto de polvo 1 no carbonatado resultó ser bastante alcalino (pH > 12,5), dicho compacto se coloreó de manera uniforme de rojo después del tratamiento con fenolftaleína, que se muestra en la figura 9 B. La figura 9 A muestra el resultado de tratamiento con fenolftaleína en un bloque carbonatado, en donde el plano de corte total no se coloreó nada (incoloro de manera uniforme). Como la carbonatación produce una disminución en el pH, el último experimento indica que tiene lugar carbonatación de manera uniforme por todo el bloque.

- 40 En un análisis adicional, se aislaron tres cubos de dimensiones 1 cm<sup>3</sup> x 1 cm<sup>3</sup> x 1 cm<sup>3</sup> como se indica en la figura 9 A de un bloque carbonatado de polvo 1 (140 °C, 2 MPa, 18 hora) y se determinó el contenido de carbono total. El contenido de carbono, expresado en g de CO<sub>2</sub>/kg, resultó ser 182 g de CO<sub>2</sub>/kg para el cubo 1 como se indica en la figura 9 A, 186 g de CO<sub>2</sub>/kg para el cubo 2 y 170 g de CO<sub>2</sub>/kg para el cubo 3. Como la desviación del promedio de 179,3 g de CO<sub>2</sub>/kg para los tres cubos es máximo 9,3 g de CO<sub>2</sub>/kg o aproximadamente un 5 %, esto indica carbonatación uniforme. Por comparación, el contenido de carbono total de un compacto no carbonatado de polvo 1 ascendió a 36 g de CO<sub>2</sub>/kg.



Se llevaron a cabo análisis de resistencia a la compresión en los bloques de carbonato (artículos) después de 7 días de envejecimiento usando un Instron 8502 y una velocidad de corredera de 5 mm/min (según el estándar belga NBN B15-220). La tabla 3 enumera los resultados de los análisis de resistencia a la compresión, que muestran que se pueden obtener resistencias a la compresión tan altas como 65 MPa. Los bloques de polvo 1 muestran una mayor resistencia a la compresión que los bloques de polvo 2. La resistencia a la compresión parece que se estabiliza para presiones mayores que 7,5 MPa.

Los bloques carbonatados a una temperatura de 210 °C y una presión de 2 MPa mostraron grandes grietas, que los hace inadecuados para uso como material de construcción. Esto fue debido a una superación de la temperatura del reactor, que alcanzó 225 °C, excediendo por lo tanto el punto de ebullición del agua a 2 MPa, es decir 212 °C. Los resultados a 210 °C y 2 MPa se han desechado por lo tanto de la tabla 3. En un ejemplo adicional, seis compactos hechos de polvo 1 siguiendo los mismos procedimientos que anteriormente se carbonataron a 140 °C durante las primeras 6 horas y a 225 °C durante las restantes 12 horas. También estos compactos mostraron grandes grietas después de carbonatación. Se observó que solo una envoltura externa de aproximadamente 5 mm de espesor también se carbonataba en los últimos compactos. La razón para el agrietamiento se atribuye a que la temperatura excede del punto de ebullición del agua a 2 MPa, que es 212 °C.

La tabla 4 presenta los datos de medición sobre densidad, permeabilidad intrínseca, porosidad y absorción de agua y compara los valores de compactos no carbonatados y bloques carbonatados. Se llevó a cabo compactación como se indicó con anteriormente.

Se llevó a cabo carbonatación a las presiones indicadas y 140 °C durante 18 horas. La absorción de agua de los bloques se determinó por sumersión en agua en condiciones atmosféricas durante 48 horas (basado en el método NBN EN 13755 (2002)). La absorción de agua de los bloques carbonatados fue sustancialmente menor que los compactos no carbonatados.

Se determinó la porosidad de los bloques usando porosimetría de Hg (Quantachrome, Poremaster-60-GT). La porosimetría de Hg mide el intervalo más amplio de tamaños de poro y parece que es lo más fiable. Parece a partir de los resultados de la tabla 4 que, durante el tratamiento de carbonatación como se indica, se reduce significativamente la porosidad. La tabla 4 también incluye datos de porosidad de mediciones de porosimetría de N<sub>2</sub> (Quantachrome, NOVA 300) y análisis de la imagen. El intervalo de tamaño de poro que es medible con cada una de estas tres técnicas también se indica.

Se midió la permeabilidad intrínseca usando un porómetro de flujo capilar (Porous Materials Inc., tipo CFP-1200-A). También se calcularon valores de permeabilidad intrínseca basándose en la ecuación de Kozeny-Carman, en donde se determinaron los valores usados para  $n$  por intrusión de Hg.

Los bloques hechos de polvo 1 y polvo 2 se rompieron con posterioridad para estudio. Se rompieron los bloques y se secaron a 60 °C en un horno a peso constante, se molió y se estudió en cuanto a los cambios mineralógicos usando difracción de rayos X. La figura 2 representa los resultados. Con posterioridad, los fragmentos rotos de los bloques se impregnaron con resina epoxídica antes de que se dividieran y se refinaron para examen usando petrografía (microscopía electrónica), microscopio de barrido electrónico (SEM) y estudio de microsonda electrónica (EPMA, por sus siglas en inglés). Esto se hizo para estudiar los cambios mineralógicos y químicos que tenían lugar en los bloques debido a carbonatación y para examinar la existencia de Mo y Cr en los bloques carbonatados así como para examinar el cambio de porosidad de los bloques debido a carbonatación.

Para analizar la inmovilización de Mo y Cr en los bloques carbonatados, se determinó la movilidad de Cr y Mo en bloques que se originaban a partir de polvo 2 y carbonatados a diferentes presiones y a una temperatura de 140 °C durante 18 horas. Se sumergieron los bloques en líquido (agua pura con conductividad <0,2 µS/m) durante 24 h en un líquido a relación en volumen de 4,5. La concentración de Mo y Cr en el líquido se midió con ICP-AES (según método de compendio CMA/2//B.1 de la normativa de Flemish) después de un tiempo de contacto de 6 h (referido como duración D1) y después de un tiempo de contacto adicional de 18 h (referido como duración D2). Se renovó la disolución después del tiempo de contacto inicial D1. También se midieron el pH y la conductividad de la disolución. Los resultados se presentan en la figura 3 y se comparan con compactos no carbonatados. Se observa una disminución en la elución de más de un factor 4 a 8 entre las muestras no carbonatadas y las carbonatadas. La concentración de Cr en las disoluciones después de contacto con las muestras carbonatadas estaba por debajo del límite de detección (<5 µg/l). La concentración de Mo en las disoluciones después de contacto con los materiales carbonatados estaba por debajo de, o alrededor de, el límite de detección (10 µg/l - 20 µg/l). Estos resultados de análisis proporcionan una primera indicación de que los bloques son seguros para uso como material de construcción.

La tabla 5 ilustra la influencia de la temperatura de carbonatación sobre la elución (lixiviación) de Cr y Mo. Se llevó a cabo el mismo análisis como se identificó anteriormente (para la figura 3) en bloques carbonatados y compactos no carbonatados hechos de polvo 1. Aumentar la temperatura de carbonatación para una misma presión de carbonatación (2 MPa) permite una disminución de la elución hasta un factor 3. Los resultados de la tabla 5 muestran que las temperaturas de carbonatación elevadas (≥70 °C) permiten obtener bloques que sean seguros para uso como material de construcción.

Para ensayar la inmovilización de Mo y Cr en los materiales carbonatados (los bloques), se realizaron análisis de lixiviación discontinuos (EN-12457-4). Los bloques carbonatados que se originan de polvo 2 y carbonatados a 140 °C y varias presiones (CO<sub>2</sub>) durante 18 horas son triturados a partículas con un tamaño menor que 10 mm. Se ponen en contacto las partículas con una disolución (agua pura, conductividad <0,2 μS/m) durante 24 horas. La relación líquido a sólido fue 10 litro/kg de materia seca (L/S = 10). Se muestran los resultados para la elución de Mo y Cr en la figura 4 y se comparan con los compactos originales (no carbonatados). Se observó una disminución en la elución de un factor 3 a 6. Se realizaron los mismos análisis de lixiviación discontinuos en bloques de polvo 1, que se fueron carbonatados a una presión de 2 MPa y diferentes temperaturas. La tabla 6 presenta los resultados. La elución de Mo y Cr a 100 °C y 140 °C es significativamente menor que 60 °C.

Además se llevó a cabo el mismo análisis como se indicó anteriormente para analizar la elución de los siguientes elementos: Sb, As, Cd, Cu, Pb, Ni, Se y Zn. Sin embargo, para esos elementos, todas las concentraciones estuvieron por debajo del límite de detección (0,70 μg/l para Cd, 1 μg/l para Sb y Se, 5 μg/l para Cu, 10 μg/l para As y Pb y 20 μg/l para Ni y Zn).

El examen petrográfico de las muestras no carbonatadas y carbonatadas como se identificó anteriormente mostraron que al menos parte del molibdeno (que no estaba presente como fase metálica) en la muestra carbonatada se convirtió en molibdato de calcio (CaMoO<sub>4</sub>). Al menos una fracción grande del molibdato de calcio se embebe en silicatos de aluminio y/o en la matriz de carbonato de la muestra carbonatada.

Los resultados de lixiviabilidad disminuida pueden atribuirse por otra parte a las reacciones de carbonatación llevadas a cabo según la presente invención. Por supuesto, los contaminantes que se liberan en las fases de la reacción pueden eluirse por una parte por el agua que se forma por las reacciones de carbonatación, que se expulsa con posterioridad del compacto cuando se reducen los poros por la formación de carbonatos y se saturan además por el agua formada. Dicho agua está presente en un estado líquido a medida que la temperatura permanece por debajo del punto de ebullición según la invención. Por otra parte, estos contaminantes pueden reaccionar como se indicó anteriormente y se encapsulan debido a los cambios mineralógicos que se producen por las reacciones que tienen lugar.

La cantidad de agua expulsada de los compactos en la etapa de reacción se determinó experimentalmente. Se hicieron un total de 36 compactos de polvo 1 (12 % en peso de contenido de humedad), con dimensiones de 62 mm x 62 mm x 37 mm después de compactación en las mismas condiciones que se indicó anteriormente fueron carbonatados durante 16 horas a 2 MPa y temperaturas de 70 °C, 140 °C y 190 °C (se carbonataron seis compactos para cada análisis con un peso total para los seis compactos de aproximadamente 1,2 kg; los análisis se realizaron dos veces). Después de la etapa de reacción, la cantidad de agua líquida presente en el fondo del reactor se midió y se relacionó con el peso seco de los compactos. La cantidad de agua expulsada de los compactos ascendió a 17 ml/kg - 21 ml/kg de materia seca de compacto para la reacción a 70 °C, 46 ml/kg - 51 ml/kg de materia seca de compacto para la reacción a 140 °C y 48 ml/kg de materia seca de compacto para la reacción a 190 °C. El agua líquida recogida contenía concentraciones elevadas de Ca, Si y Mo.

Preferiblemente, las condiciones de reacción (temperatura y/o presión), el material granular, la porosidad y el contenido de humedad del compacto se eligen de manera que al menos 35 ml de agua/kg de peso seco de compacto se expulsa del compacto en la etapa de reacción, más preferiblemente al menos 40 ml de agua/kg de peso de compacto seco, lo más preferiblemente al menos 45 ml de agua/kg peso de compacto seco. La presión es preferiblemente al menos 1 MPa. La temperatura es preferiblemente al menos 100 °C, más preferiblemente al menos 110 °C, lo más preferiblemente al menos 120 °C. La cantidad de agua expulsada del compacto puede además relacionarse con la cantidad de carbonatos formados en la etapa de reacción. La clase de material granular puede afectar a la cantidad de agua formada durante la carbonatación.

Los métodos de la invención permiten por lo tanto ventajosamente reducir la lixiviabilidad de los contaminantes en un material granular por carbonatación.

Tabla 3: Valores mínimos y máximos de resistencia a la compresión de bloques compactados (182 kg/cm<sup>2</sup>), carbonatados (18 horas) que comprenden escoria de acero inoxidable. Análisis según NBN B 15-220.

Presión (MPa)	Temperatura ( °C)	Bloques de polvo 1 (MPa)	Bloques de polvo 2 (MPa)
0,5	140	29,5 - 31,3	8,3 - 10,2
1	140	-	11,6 - 15,3
2	70	26,3 - 26,5	-
2	100	41,7 - 46,7	-

# ES 2 674 364 T3

Presión (MPa)	Temperatura ( °C)	Bloques de polvo 1 (MPa)	Bloques de polvo 2 (MPa)
2	140	31,5 - 51,6	10,9 - 32,0
5	140	-	11,3 - 44,0
7,5	140	45,0 - 66,4	33,1 - 35,0
10	140	-	38,8 - 50,3
14	140	40,2 - 65,9	32,9 - 34,1

**Tabla 4:** Densidad, permeabilidad intrínseca, absorción de agua y porosidad de compactos carbonatados (140 °C, 18 h, presión como se indica) y no carbonatados (182 kg/cm<sup>2</sup>). BA: ceniza de fondo de RSU, PS: escoria de fósforo + 30 % en peso de arena de mar, SS: piedra de silicato de calcio. "nc" indica muestra no carbonatada.

presión MPa	material granular	densidad He (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Permeabilidad		porosidad (%)			absorción de agua % en peso
				calculada (cm <sup>2</sup> )	medida (cm <sup>2</sup> )	N <sub>2</sub> (0,0003- 0,3 μm)	Hg (0,003- 200 μm)	análisis imagen (≥ 1 μm)	
nc	Polvo 1	2,91	1,88-1,99	2,1 10 <sup>-10</sup> -	2,11 10 <sup>-10</sup> -	10,3-14,9	31,8-35,2	20,4	21,5-24,4
2	Polvo 1	2,79-2,81	2,07-2,1	3,1 10 <sup>-10</sup>	8,36 10 <sup>-10</sup>	4,6-11,8	24,9-26,4	13,0	11,4-11,8
14	Polvo 1	2,81	2,3		6,25 10 <sup>-11</sup>	7,5	18,1	10,4	11,7
nc	Polvo 2	2,72	1,93	3,7 10 <sup>-10</sup>		12,4	29,1		19,6
0,5	Polvo 2	2,42-2,58	1,92-1,96				18,8-25,7		
1	Polvo 2	2,52-2,62	2,04-2,08			13,3	19,3-20,4		7,6
2	Polvo 2	2,71	2,12			8,3	21,8		7,6
7,5	Polvo 2					6,0			8,0
14	Polvo 2	2,67	2,15			4,9	19,5		
nc	BA	2,77	1,83	1,7 10 <sup>-9</sup>			34,1	11,7	16,8
2	BA	2,75	1,79				35	10,0	15,9
nc	PS	2,73	2,1	1,5 10 <sup>-11</sup>			23,0	23,0	-
2	PS	2,49	2,09				16,2		11,4
2	PS							13,1	
nc	SS	2,56	1,55	1,3 10 <sup>-8</sup>		7,9	39,3		24,4
2	SS	2,57	1,67			5,0	34,9		21,6

5 Tabla 5: Concentración de Cr y Mo en disolución ( $\mu\text{g/l}$ ) después de inmersión de bloques de polvo 1 no carbonatados y carbonatados (18 h) compactados ( $182 \text{ kg/cm}^2$ ) en la disolución. Se sumergieron los bloques en líquido (agua pura con conductividad  $<0,2 \mu\text{S/m}$ ) durante 24 h en un líquido con relación en volumen de 4,5. Concentraciones de Mo y Cr medidas con ICP-AES (según método de compendio CMA/2/I/B.1 de la normativa de Flemish) después de un tiempo de contacto de 6 h y tiempo de contacto adicional de 18 h. Se renovó la disolución después de 6 h. nc indica bloques no carbonatados, compactados.

Presión (MPa)	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tiempo de contacto (hora)	Mo ( $\mu\text{g/l}$ )	Cr ( $\mu\text{g/l}$ )
nc	nc	6	54	40
2	60	6	36	<5
2	100	6	28	<5
2	140	6	11	<5
nc	nc	18	78	61
2	60	18	58	12
2	100	18	26	12
2	140	18	17	<5

10 Tabla 6: Los resultados del análisis de lixiviación discontinuo (EN 12457-4) de bloques de polvo 1 carbonatados (18 h) y no carbonatados compactados ( $182 \text{ kg/cm}^2$ ). Los bloques se trituraron en partículas con un tamaño menor que 10 mm. Se pusieron en contacto las partículas con una disolución (agua pura, conductividad  $<0,2 \mu\text{S/m}$ ) durante 24 horas. La relación líquido a sólido fue 10 litro/kg de materia seca ( $L/S = 10$ ). «nc» indica muestra no carbonatada.

Presión (MPa)	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Mo ( $\mu\text{g/l}$ )	Cr ( $\mu\text{g/l}$ )
nc	nc	420	660
2	60	430	600
2	100	190	230
2	140	140	14

#### Análisis comparativos con nitrógeno

15 Para analizar las propiedades de unión hidráulica posibles del material de polvo 1, se formaron seis compactos iguales de polvo 1 como se indicó anteriormente ( $62 \text{ mm} \times 62 \text{ mm} \times 32 \text{ mm}$  después de compactación en  $182 \text{ kg/cm}^2$  y mismo contenido de humedad). Se analizó un primer compacto en cuanto a resistencia mecánica en verde según los procedimientos indicados y se midió una resistencia a la compresión de 4,4 MPa. Se trataron los cinco compactos restantes en el mismo reactor en una atmósfera de nitrógeno de 2 MPa (20 bar) y temperatura máxima de  $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Primero se presurizó el reactor, a temperatura ambiente de aproximadamente  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , hasta 1,4 MPa con nitrógeno, después se calentó a  $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (a aproximadamente  $2 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$ ). Se mantuvieron los bloques a la presión (2 MPa) y temperatura indicadas durante 16 horas, después de lo cual se enfrió el reactor durante 1 hora ( $2 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$ ). Los compactos tratados resultantes no solidificaron (se mantuvieron aparte en el contacto) y no presentaron resistencia a la compresión.

25 Por consiguiente, se puede decir que la escoria de acero inoxidable usada (polvo 1) no presenta propiedades hidráulicas de unión y que la resistencia adicional obtenida por la reacción de carbonatación según la invención se debe prácticamente completamente a los carbonatos formados.

#### Dimensiones mayores

Los métodos de la invención pueden aplicarse con éxito a compactos mayores de carbonato. Se hicieron tres compactos con dimensiones  $120 \text{ mm} \times 55 \text{ mm} \times 46 \text{ mm}$  después de compactación a la presión de  $182 \text{ kg/cm}^2$

compactación de polvo 1 (12 % en peso de humedad). Se determinó después de carbonatación a 2 MPa (20 bar) y 140 °C durante 16 horas, la resistencia a la compresión después de 7 días según EN 12390-3. Los valores medidos fueron: 57,3 MPa/54,8 MPa/51,4 MPa.

También se carbonataron con éxito compactos cilíndricos de diámetro 72 mm y altura 125 mm.

5 Otros materiales minerales

En el siguiente ejemplo, se usaron por separado escoria de fósforo, piedra de silicato de calcio y ceniza de fondo de RSU como material granular (polvo) en el método de la invención. Escoria de fósforo se refiere al residuo que se forma en la producción de fósforo. Piedra de silicato de calcio se refiere a un material de construcción que se produce a temperatura elevada (hasta 200 °C) y presión (hasta 2 MPa). Ceniza de fondo de RSU se refiere al residuo de ceniza que se genera con la incineración de residuos urbanos.

La composición mineralógica de los materiales indicados anteriores se presenta en la tabla 7.

La composición química se presenta en la tabla 8. La composición química de los microelementos identificados se determinó por digestión de las partículas sólidas de disolución HF/HNO<sub>3</sub>/HCl según el método de compendio CMA2/II/A.3 de la normativa de Flemish y midiendo con posterioridad las concentraciones con ICP-AES según el método de compendio CMA/2/I/B.1. La composición química de los macroelementos se determinó usando fusión-XRF (fluorescencia de rayos X) (ISO 14869-2002/ EN 15309:2007).

La composición mineralógica (fases cristalinas) se determinó por barrido de 2° (2θ) a 120° (2θ) usando un difractómetro de rayos X Philips X'Pert usando radiación CuKα (40 kV). Los resultados se presentan en la figura 6.

Se obtuvo un material granular (polvo) a partir de los materiales anteriores (minerales) por molturación. La distribución de tamaños del material granular se presenta en la figura 5. Se determinó la distribución de tamaño de partícula usando un difractómetro láser Mastersizer (Malvern Instruments).

Se midió el pH del material granular después de molienda a un tamaño de partícula <250 μm. Se suspendieron las partículas (sólidas) obtenidas en agua pura (L/S = 10) y se agitó la suspensión en mezcladora vertical durante 1 hora. Con posterioridad, se midió el pH del líquido en contacto con las partículas después de sedimentación de las últimas. El pH midió 11,0 para la escoria de fósforo, 10,2 para la piedra de silicato de calcio y 11,5 para la ceniza de fondo de RSU.

La escoria de fósforo se mezcló con un 30 % en peso de arena de mar para obtener un material granular indicado por «PS». La piedra de silicato de calcio («SS») y la ceniza de fondo de RSU («BA») se usaron sin las adiciones de otros materiales. El contenido de humedad de los materiales granulares (polvos) se ajustó después a un 12 % en peso.

Los materiales granulares (polvos) se fundieron en moldes con dimensiones de 62 mm x 62 mm x 62 mm y después se compactaron con la ayuda de una prensa hidráulica con una presión de compactación de 182 kg/cm<sup>2</sup>. Los compactos resultantes midieron 62 mm x 62 mm x 32 mm.

Los compactos se pusieron en un reactor (autoclave) para carbonatación durante 18 h. La temperatura de la reacción fue 140 °C. Se usó una atmósfera de dióxido de carbono de 2 MPa. La atmósfera se suministró regularmente con gas dióxido de carbono para mantener la presión al nivel como se indica. Se produjeron seis bloques replicados de cada material granular (polvo).

Los análisis de resistencia a la compresión se llevaron a cabo en los bloques carbonatados como se indicó anteriormente después de 7 días de envejecimiento usando un Instron 8502 y una velocidad de corredera de 5 mm/min (según NBN B15-220). La tabla 9 enumera los resultados. Las resistencias a la compresión tan altas como 31 MPa de promedio pueden obtenerse para material PS. Por otra parte, la piedra de silicato de calcio (SS) y la ceniza de fondo de RSU (BA), parece que se realiza menos en lo que se refiere a resistencia del material.

Tabla 7: Composición mineralógica de escoria de fósforo, piedra de silicato de calcio y ceniza de fondo de RSU.

	Ceniza de fondo de RSU	Escoria de fósforo	Piedra de silicato de calcio
<b>ÓXIDOS E HIDRÓXIDOS</b>			
portlandita (Ca(OH) <sub>2</sub> )	++		
Periclase (MgO)	+		

ES 2 674 364 T3

	Ceniza de fondo de RSU	Escoria de fósforo	Piedra de silicato de calcio
Hematita (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	+		
Magnetita-cromita	+		
<b>SILICATOS</b>			
Cuarzo (SiO <sub>2</sub> )	+++		+++
C <sub>2</sub> S (Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> )	+		++
wollastonita Ca(SiO <sub>3</sub> )	+	+++	
pseudowollastonita Ca <sub>3</sub> (SiO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		+++	
Cuspidina Ca <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (F, OH) <sub>2</sub>		+++	
Hedenbergita	+		
Grupo mellilita (akermanita-gehlenita)	++		
Monticellita (CaMgSiO <sub>4</sub> )	+		
tobermorita (Ca <sub>2,25</sub> (Si <sub>3</sub> O <sub>7,5</sub> (OH) <sub>1,5</sub> ) (H <sub>2</sub> O)			+++
illita (KAl <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> Al) O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>			++
muscovita KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al) O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>			++
Zeolitas	+		
<b>CARBONATOS</b>			
calcita (CaCO <sub>3</sub> )	++		++
aragonita (CaCO <sub>3</sub> )			
vaterita (CaCO <sub>3</sub> )			
ankerita (Ca(Fe,Mg) (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )			
<b>SULFATOS</b>			
barita BaSO <sub>4</sub>	++		
ettringita	+		
<b>FASES AMORFAS</b>	+++	+	

**Tabla 8:** Composición química de escoria de fósforo, piedra de silicato de calcio y ceniza de fondo de RSU. Valores medidos en una muestra según ICP-AES (microelementos) y fusión-XRF (macroelementos).

Elemento	Unidad	Piedra de silicato de calcio	Ceniza de fondo de RSU	Escoria de fósforo
<b>Macroelementos</b>				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% en peso	2,7	7,3	2,4
CaO	% en peso	9,1	20,5	45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% en peso	1,0	12,4	0,08
MgO	% en peso	0,29	1,8	0,54
MnO	% en peso	0,01	0,19	0,03
SiO <sub>2</sub>	% en peso	77	42	38
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% en peso	0,02	1,3	1,7
K <sub>2</sub> O	% en peso	0,58	1,3	0,23
TiO <sub>2</sub>	% en peso	0,26	1,4	0,15
NaO	% en peso	0,11	4,7	0,63
<b>Microelementos</b>				
Cr	mg/kg	22	350	<15
Mo	mg/kg	<1,5	17	<1,5
Sb	mg/kg	<10	170	<10
As	mg/kg	4,6	17	<4,0
Ba	mg/kg	99	24 000	300
Cd	mg/kg	<0,40	11	<0,40
Co	mg/kg	3	770	<2,0
Cu	mg/kg	<5,0	2400	<5,0
Hg	mg/kg	<0,10	0,49	<0,10
Pb	mg/kg	<13	1200	<13
Ni	mg/kg	5,1	180	<3,0
Se	mg/kg	<10	<10	<10
Sn	mg/kg	<10	230	<10
V	mg/kg	21	54	17
Zn	mg/kg	21	4400	29

Tabla 9: Resistencia a la compresión de bloques compactados (182 kg/cm<sup>2</sup>) carbonatados (140 °C, 2 MPa CO<sub>2</sub>, 18 hora) que comprenden escoria de fósforo de grano fino (30 % en peso de arena de mar), piedra de silicato de calcio y ceniza de fondo de RSU. Análisis según el estándar belga NBN B 15-220.



	Resistencia a la compresión (MPa)
Escoria de fósforo carbonatada mezclada con arena de mar (70/30 en peso)	31
Piedra de silicato de calcio carbonatado	15
Ceniza de fondo de RSU carbonatada	12,5

5 Tabla 10: Los resultados del análisis de lixiviación discontinuo (EN12457-4) en bloques carbonatados («BA»: ceniza de fondo de RSU, «PS»: escoria de fósforo mezclada con un 30 % en peso de arena de mar, «SS»: piedra de silicato de calcio). Los materiales se carbonataron durante 18 horas a 2 MPa y 140 °C. El material carbonatado se indica con «C». El material no carbonatado se indica con «NC».

	BA NC	BA C	PS NC	PS C	SS NC	SS C
As (µg/l)	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Ba (µg/l)	600	83	89	13	<20	<10
Cd (µg/l)	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Cr (µg/l)	67	23	<5	<5	<5	<5
Cu (µg/l)	1300	180	<10	<10	<10	5,1
Pb (µg/l)	11	<10	<10	<10	<10	<10
Mo (µg/l)	160	43	<10	<5	<10	<10
Ni (µg/l)	<20	<10	<10	<10	<10	<10
Se (µg/l)	<10	<20	<10	<10	<10	<10
Zn (µg/l)	39	12	<20	<20	<20	<10

10 La tabla 4 presenta datos de medición de densidad, porosidad y absorción de agua y compara los valores de compactos no carbonatados y bloques carbonatados para los tres materiales granulares también. Se llevaron a cabo compactación y carbonatación como se indicó anteriormente. La absorción de agua de los bloques se determinó sumersión en agua en condiciones atmosféricas durante 48 horas (basado en el método NBN EN 13755 (2002)). A partir de la tabla 4 parece que para los materiales de ceniza de fondo (BA) y los de piedra de silicato (SS) no se obtiene disminución significativa de la porosidad y la absorción de agua después de carbonatación. Esos dos materiales no parecen ser interesantes en particular para ser usados como tales como material granular para un método de la invención. Sin embargo, pueden mezclarse con otros materiales granulares (más reactivos).

15 Se midió el pH de los bloques carbonatados después moliendo a un tamaño de partícula <250 µm, suspendiendo el sólido (partículas) en una disolución (agua pura, conductividad <0,2 µS/m) con una relación de líquido a sólido de 10 litro/kg de materia seca (L/S = 10) y agitando la suspensión en mezcladora vertical durante 1 hora. Con posterioridad, se midió el pH del líquido en contacto con las partículas después de sedimentación de las últimas. El pH del material PS carbonatado midió 9,8, el pH de la piedra de silicato de calcio carbonatado midió 9,0 y el pH de la ceniza de fondo de RSU carbonatada midió 9,2.

25 Para analizar la calidad medioambiental de los materiales carbonatados, se realizaron análisis de lixiviación discontinuos (según EN 12457-4). Se pusieron en contacto los bloques carbonatados, molidos a un tamaño de partícula como se identificó anteriormente (<250 µm) con una disolución (agua pura, conductividad <0,2 µS/m) durante 24 horas. La relación líquido a sólido fue 10 litro/kg de materia seca (L/S = 10). Se midió la elución de As, Ba, Cd, Cr, Cu, Pb, Mo, Ni, Se y Zn. La tabla 10 presenta los datos medidos y compara con el material granular original (no carbonatado). Se observa una disminución en elución de un factor 3 a 6.

Debería observarse que según el patrón EN 12457-4, solo es necesario triturar el material a partículas con un tamaño menor que 10 mm. Puesto que el material, que se usó en el análisis descrito anteriormente se molió finamente (tamaño de partícula <250 µm), los resultados de la tabla 10 presentan el peor escenario posible con

respecto a la calidad medioambiental del material carbonatado.

Después se secaron los bloques rotos a 60 °C en un horno a peso constante, se molió y se analizó en cuanto a cambios mineralógicos usando difracción de rayos X por barrido de 2° (2θ) a 120° (2θ) usando un difractómetro de rayos X Philips X'Pert usando radiación CuKα (40 kV). Los resultados se presentan como la gráfica 61 en la figura 6.

- 5 En el artículo producido a partir de escoria de fósforo, (PS), se formó calcita. Se observó una disminución significativa en cuspidina, pseudowollastonita y wollastonita. El material carbonatado y no carbonatado comprendían una pequeña cantidad de fases amorfas. Debería observarse que los óxidos e hidróxidos no podían detectarse en el material no carbonatado (usando XRD), por lo tanto los compuestos minerales participantes (activos) en la escoria de fósforo no son ni óxidos ni hidróxidos sino por supuesto silicatos.
- 10 En el artículo producido a partir de piedra de silicato de calcio se formaron calcita, aragonita y vaterita. Se observó una disminución significativa en tobermorita, C<sub>2</sub>S (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) e illita (en menor grado). Debería observarse que no pudieron detectarse óxidos e hidróxidos en el material no carbonatado (usando XRD), por lo tanto los compuestos minerales participantes (activos) en la piedra de silicato de calcio no son óxidos ni hidróxidos sino que son por supuesto silicatos.
- 15 En el artículo producido a partir de ceniza de fondo de RSU, se formaron calcita y aragonita. Se observó una disminución significativa en portlandita.

La figura 7 muestra la correlación entre carbonatos formados (% en peso) y la resistencia a la compresión del artículo carbonatado, basado en los valores medidos de tanto los artículos de escoria de acero inoxidable (bloques de polvo 1 y polvo 2), escoria de fósforo (PS), ceniza de fondo RSU (BA) y piedra de silicato de calcio (SS) como se usó en el ejemplo anterior. Los resultados de la línea de regresión son  $Y = 3,78 + 0,33X$  (X = resistencia a la compresión [MPa], Y = carbonatos formados [ % en peso]) y  $R^2 = 0,81$  con el número de muestras n = 16.

#### Ejemplo comparativo

- 25 Se incluye un ejemplo comparativo que muestra el efecto de la porosidad y la permeabilidad intrínseca sobre la resistencia del artículo carbonatado. En un primer ejemplo comparativo, se vertió un material granular que consistía en un 60 % en peso de escoria LD (0/0,5 mm), 20 % en peso de escoria LD (0,5/2 mm), 10 % en peso de escoria de acero inoxidable (2/8 mm) y 10 % en peso de escoria de acero inoxidable (8/16 mm) en un molde Proctor y se compactó según Proctor. Se obtuvieron compactos de 100 mm de diámetro y 120 mm de altura. El contenido de humedad fue del 12 % en peso. Se determinó la permeabilidad intrínseca de los compactos usando un porómetro de flujo capilar (Porous Materials Inc., tipo CFP-1200-A) y se midió un valor de  $6,9 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>. Se determinó una porosidad de los compactos del 41 % usando la densidad real, volumen y peso seco del compacto no carbonatado. De los compactos no carbonatados.
- 30

Se carbonataron los compactos durante 16 horas en una atmósfera de CO<sub>2</sub> casi del 100 % a 2 MPa y 80 °C. Se determinó la resistencia a la compresión según el estándar belga NBN B 15-220 y se determinaron valores entre 5,6 MPa y 6,9 MPa.

- 35 Por lo tanto, los valores de porosidad y/o permeabilidad intrínseca fuera de los intervalos que se indican pueden tener un efecto negativo sobre la resistencia de los artículos carbonatados.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un artículo principalmente unido a carbonato para uso como material de construcción por carbonatación, comprendiendo el método las etapas de:
- 5 - proporcionar un material granular con un pH mayor que o igual a 8,3, comprendiendo el material granular al menos una fase de silicato de metales alcalino-térreos, en donde el material granular comprende una fracción fina que consiste en todas las partículas del material granular con un tamaño menor que o igual a 500  $\mu\text{m}$ , ascendiendo la fracción fina a al menos un 50 % en peso del material granular y en donde al menos un 10 % en volumen de la fracción fina presenta un tamaño de partícula menor que o igual a 50  $\mu\text{m}$ ,
- 10 - compactar el material granular con una presión de compactación de al menos 5 MPa para obtener un compacto del material granular, en donde la granulometría del material granular se selecciona de tal manera y la etapa de compactación se dispone de tal manera que la porosidad del compacto sea menor que o igual a un 37 % en volumen y la permeabilidad intrínseca del compacto sea al menos  $1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$  y
- 15 - hacer reaccionar el material granular en dicho compacto con dióxido de carbono en presencia de agua para formar al menos un 5 % en peso de carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) transformándose así el compacto en el artículo principalmente unido a carbonato, en el que la etapa de reacción del compacto, que está insaturado con humedad al comienzo de la etapa de la reacción, se pone en una atmósfera que comprende dicho dióxido de carbono, en donde dicha atmósfera está a una temperatura de al menos 70 °C y a una presión de al menos 0,5 MPa de manera que dicha fase de silicato de metales alcalino-térreos contribuye a la formación de dichos carbonatos, siendo dicha presión mayor que la presión de vapor saturado del agua a dicha temperatura,
- 20 en donde el material granular está exento de material con propiedades hidráulicas de unión o comprende a lo sumo tal cantidad del mismo que la resistencia a la compresión del artículo principalmente unido a carbonato es mayor que dos veces la resistencia del mismo compacto tratado en una atmósfera de nitrógeno que está exenta de dióxido de carbono en las mismas condiciones que en la etapa de reacción.
- 25 2. El método según la reivindicación 1, en donde el material granular está exento de material con propiedades hidráulicas de unión o comprende a lo sumo tal cantidad del mismo que se forma a lo sumo un 2,2 % en peso de fases de silicato de calcio hidratado en el artículo principalmente unido a carbonato, siendo preferidos valores de a lo sumo un 1,5 % en peso, siendo más preferidos valores de a lo sumo un 1,0 % en peso y siendo los más preferidos valores de a lo sumo un 0,5 % en peso.
- 30 3. El método según la reivindicación 1 o 2, en donde el material granular está exento de material con propiedades hidráulicas de unión o comprende a lo sumo tal cantidad del mismo que la resistencia a la compresión del artículo unido a carbonato principalmente es al menos tres veces la resistencia de un mismo compacto tratado en la atmósfera de nitrógeno que está exenta de dióxido de carbono en las mismas condiciones que en dicha etapa de reacción.
- 35 4. El método según cualquier reivindicación precedente, en donde el material granular comprende fases para carbonatación que son tan reactivas que la etapa de reacción forma al menos un 10 % en peso de carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), preferiblemente al menos un 12,5 % en peso, más preferiblemente al menos un 15 % en peso, lo más preferiblemente al menos un 20 % en peso.
- 40 5. El método según cualquier reivindicación precedente, en donde la etapa de compactación comprende compactar el material granular con una presión de compactación de al menos 10 MPa, preferiblemente al menos 15 MPa.
6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la presión parcial de  $\text{CO}_2$  en dicha atmósfera alcanza un valor mayor que o igual a 0,1 MPa, preferiblemente mayor que 0,3 MPa y más preferiblemente mayor que 0,5 MPa durante la etapa de reacción.
- 45 7. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha atmósfera está a una presión de al menos 1 MPa, preferiblemente al menos 2 MPa, más preferiblemente al menos 3 MPa, lo más preferiblemente al menos 5 MPa.
8. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha atmósfera está a una temperatura de al menos 90 °C, preferiblemente mayor que 100 °C, más preferiblemente al menos 110 °C y lo más preferiblemente al menos 130 °C.
- 50 9. El método según cualquier reivindicación precedente, en donde la temperatura de dicha atmósfera está al menos 10 °C por debajo del punto de ebullición del agua a dicha presión, preferiblemente al menos 20 °C, más preferiblemente al menos 30 °C y lo más preferiblemente al menos 50 °C por debajo de dicho punto de ebullición.
10. El método según cualquier reivindicación precedente, en donde en la etapa de reacción la temperatura de dicha atmósfera se cicla de manera que se reduzca por al menos 10 °C, preferiblemente al menos 20 °C y se aumente de nuevo por al menos 10 °C, preferiblemente al menos 20 °C al menos una vez.

11. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde previamente a la etapa de reacción el compacto tiene una porosidad que se encuentra en el intervalo entre un 18 % y un 37 % en volumen, preferiblemente menor que un 33 % en volumen, más preferiblemente menor que un 30 % en volumen.
- 5 12. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el compacto presenta un contenido de humedad al comienzo de la etapa de reacción que se encuentra en el intervalo entre un 90 % y un 20 % del contenido de humedad a saturación, siendo el contenido en donde los poros se saturan con agua, preferiblemente entre un 80 % y un 20 % del contenido de humedad a saturación, más preferiblemente entre un 80 % y un 40 % del contenido de humedad a saturación.
- 10 13. El método según cualquier reivindicación precedente, en donde el contenido total de escoria granulada derivada de la combustión de un alto horno, cenizas volantes de clase F, cemento Portland y clínker Portland comprendido en el material granular es menor que o igual a un 7 % en peso, más preferiblemente menor que o igual a un 5 % en peso, incluso más preferiblemente menor que o igual a un 2,5 % en peso.
- 15 14. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la fracción fina comprende dicha fase de silicato de metales alcalino-térreos y en donde al menos un 10 % en volumen de la fracción fina presenta un tamaño de partícula menor que o igual a 30  $\mu\text{m}$ , preferiblemente menor que o igual a 20  $\mu\text{m}$ , lo más preferiblemente menor que o igual a 10  $\mu\text{m}$  y en donde al menos un 60 % en volumen de la fracción fina presenta un tamaño de partícula menor que o igual a 200  $\mu\text{m}$ , preferiblemente menor que o igual a 150  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente menor que o igual a 100  $\mu\text{m}$ , lo más preferiblemente menor que o igual a 80  $\mu\text{m}$ .
- 20 15. El método según cualquier reivindicación precedente, en donde el material granular comprende escoria de siderurgia, en particular de producción de acero inoxidable.
16. El método según cualquier reivindicación precedente, en donde el material granular comprende escoria de un procedimiento de producción de una sustancia de metal no ferroso, tal como cinc, cobre o plomo.
- 25 17. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el compacto presenta una permeabilidad intrínseca de al menos  $5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$ , preferiblemente al menos  $1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2$ , más preferiblemente al menos  $5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2$ , lo más preferiblemente al menos  $1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2$ .

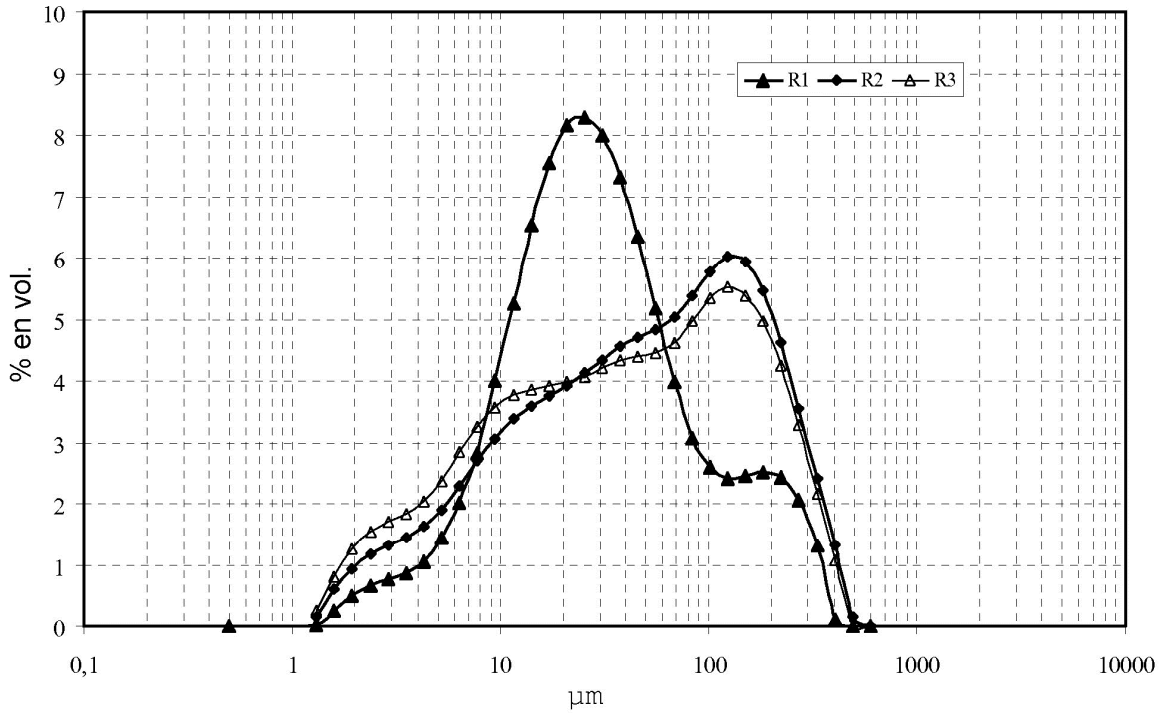


FIG 1 A

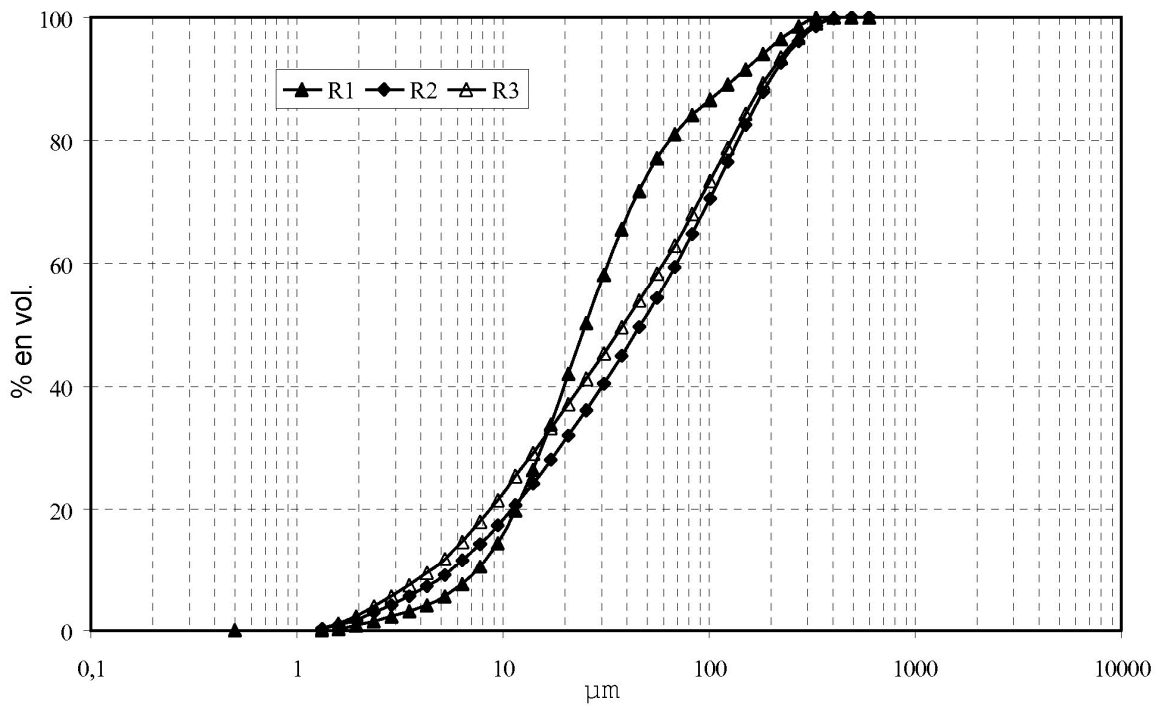


FIG 1 B

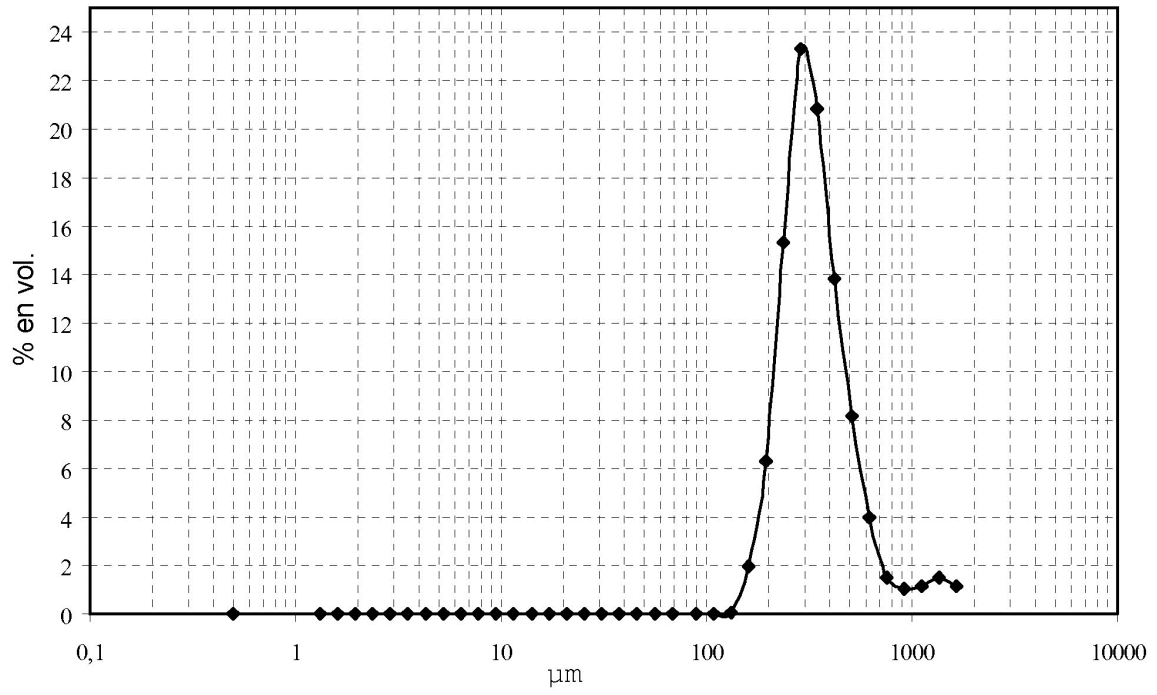


FIG 1 C

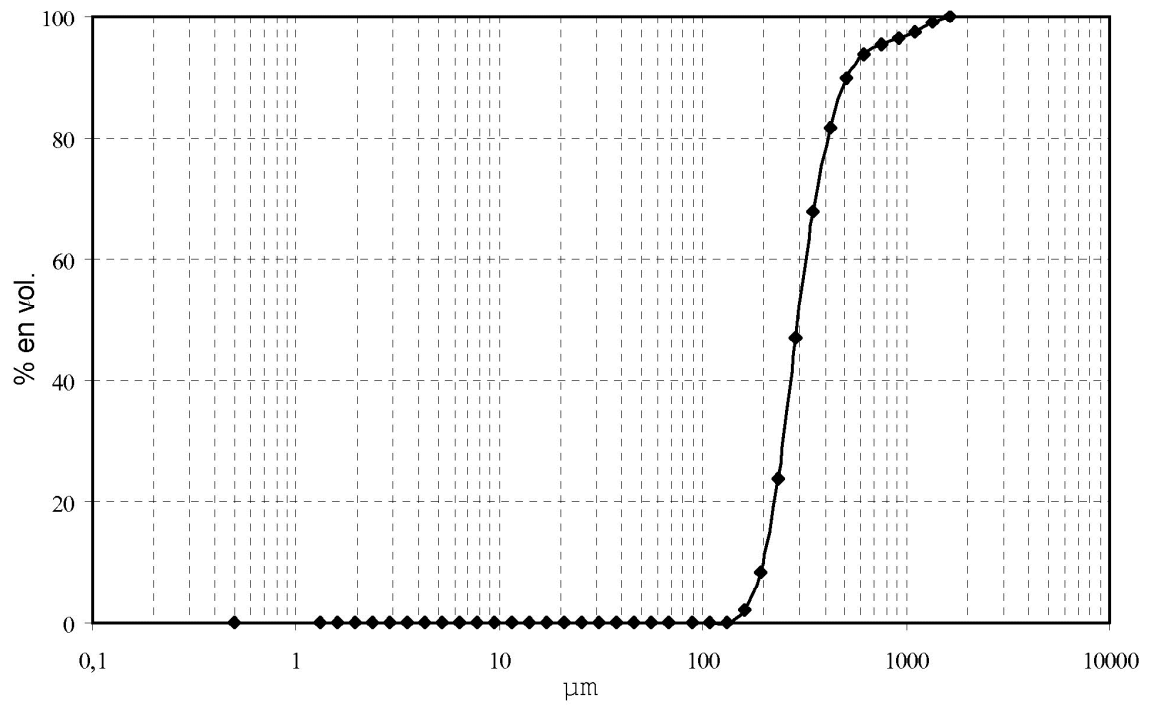


FIG 1 D

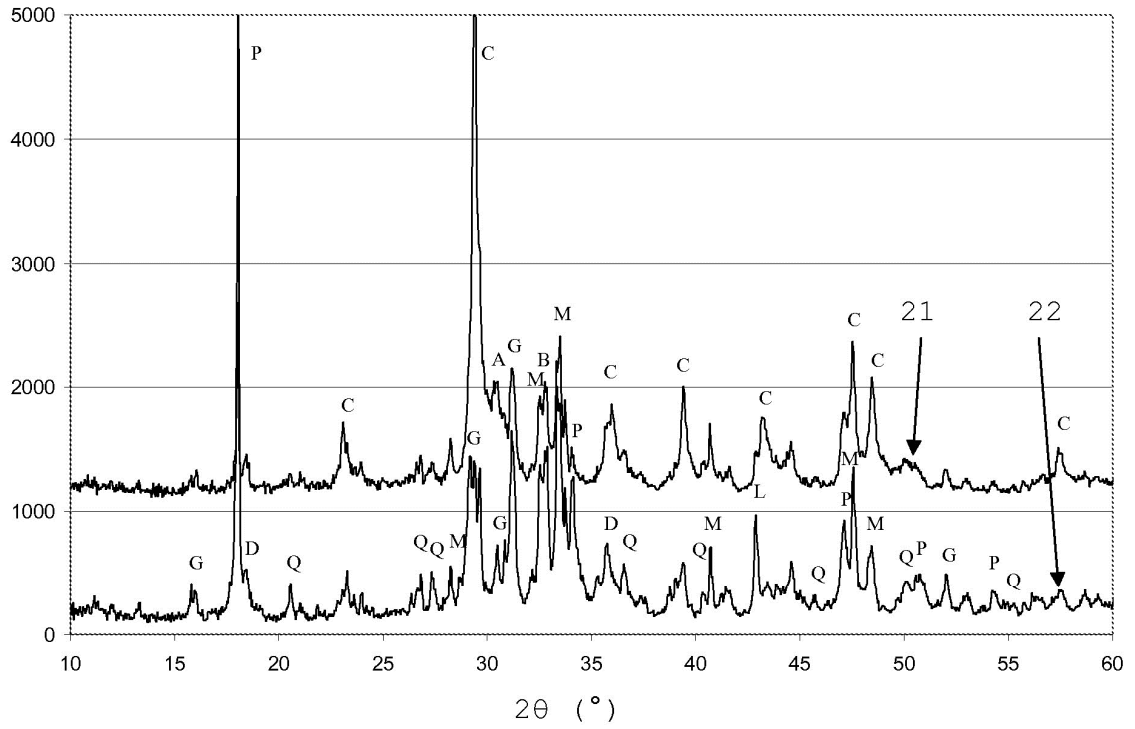


FIG 2

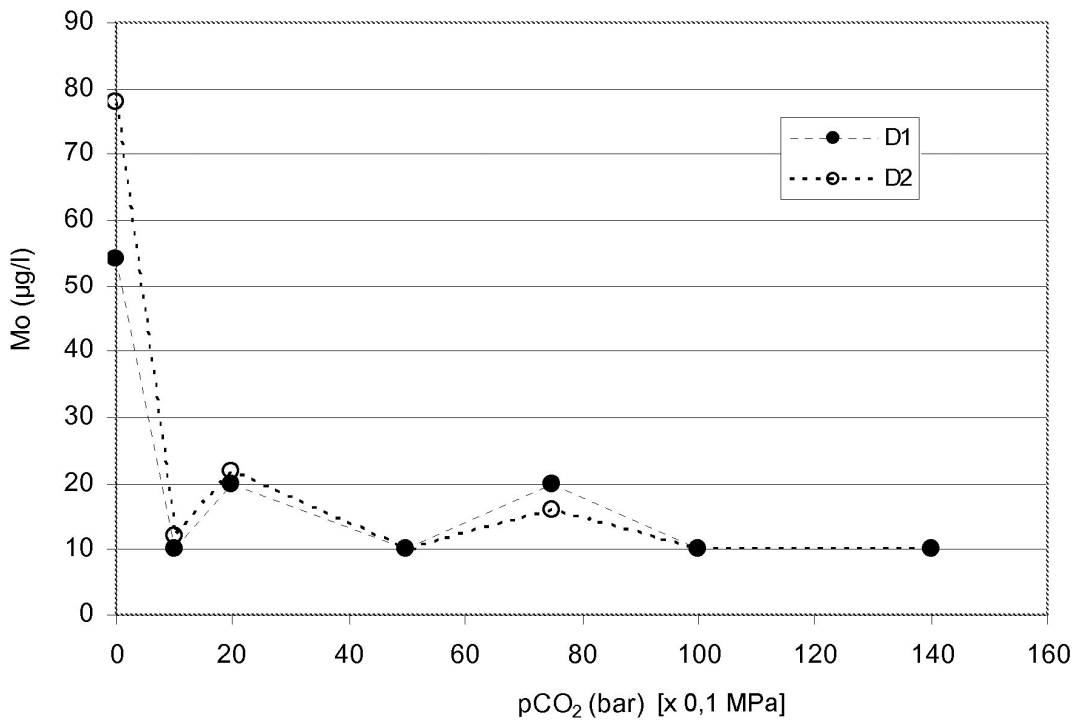


FIG 3A

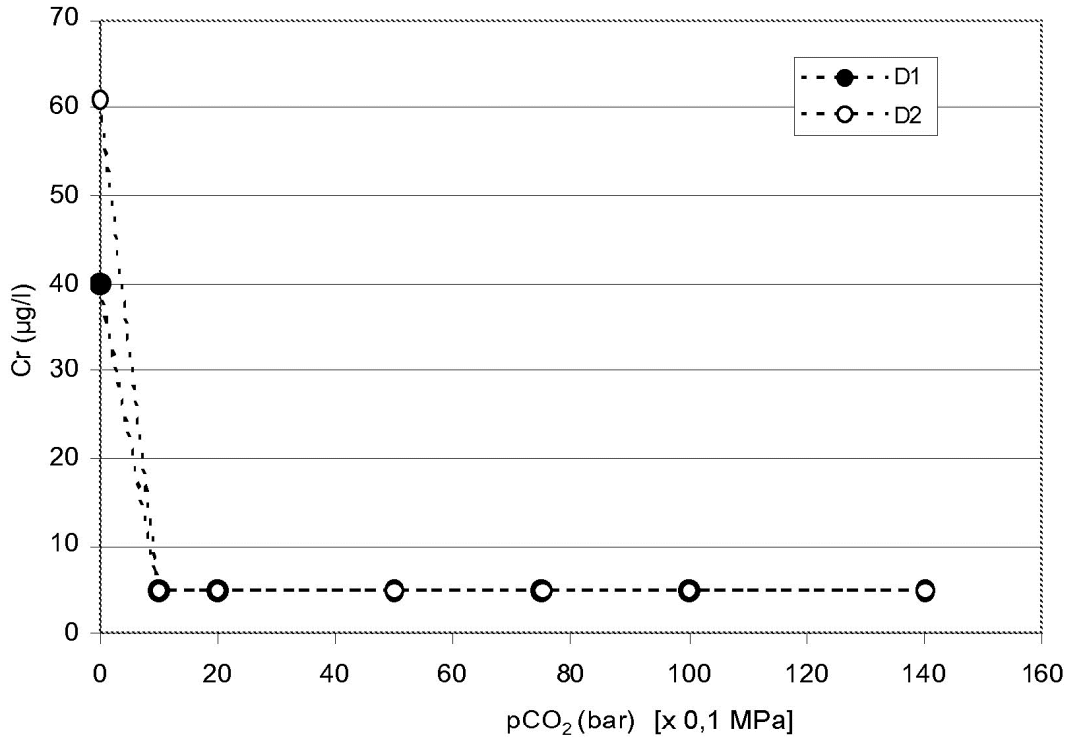


FIG 3B

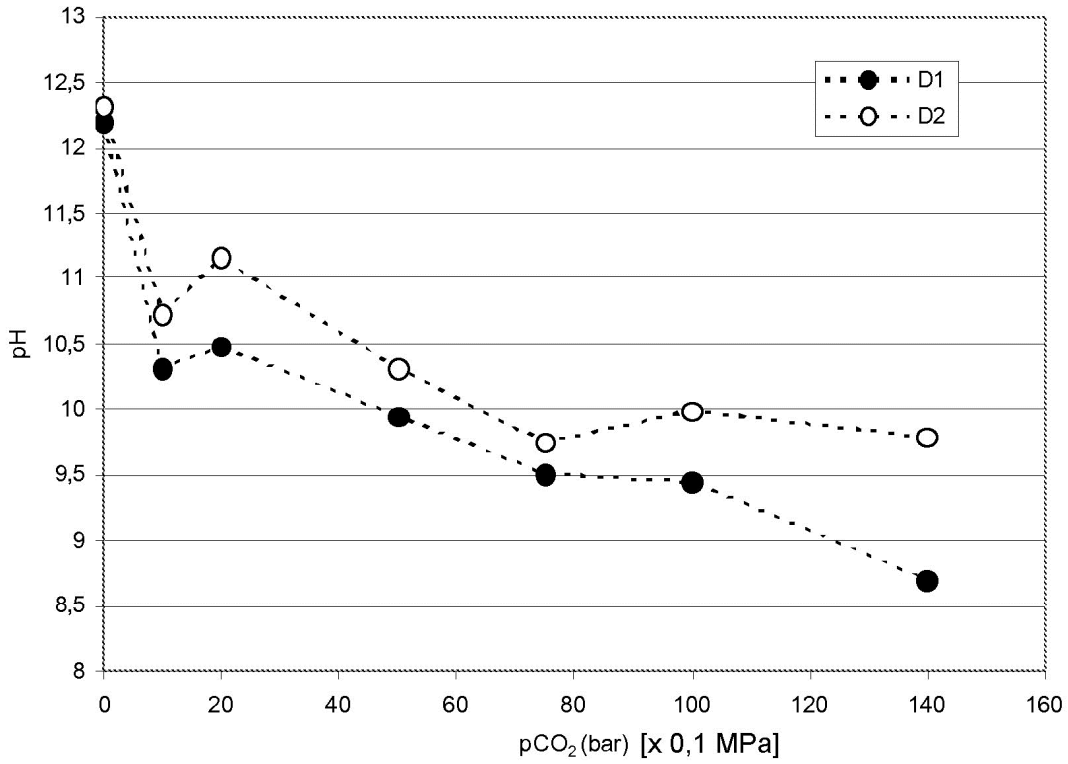


FIG 3C



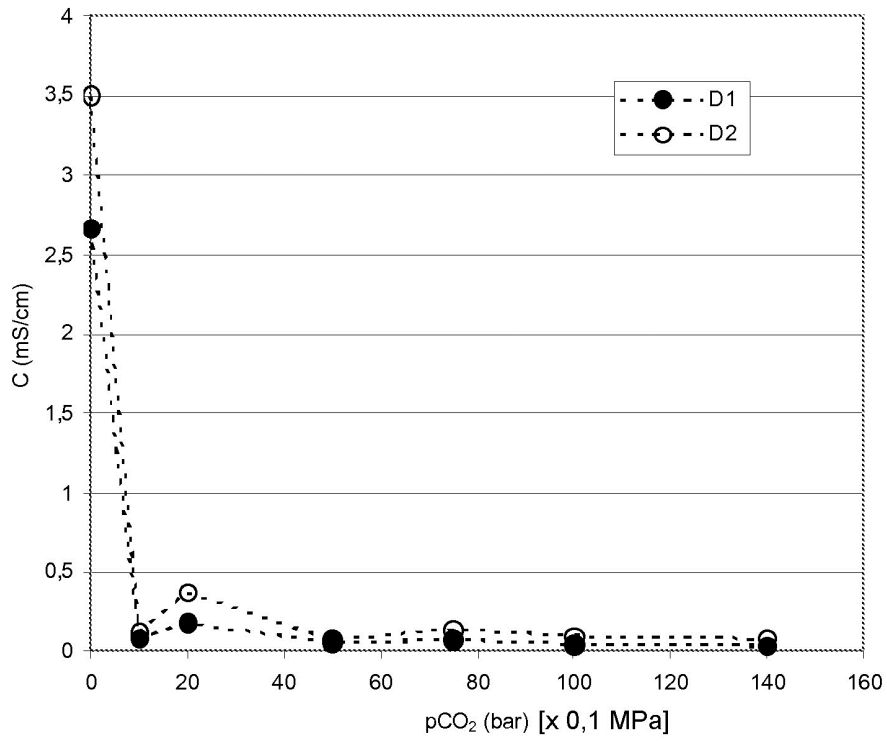


FIG 3D

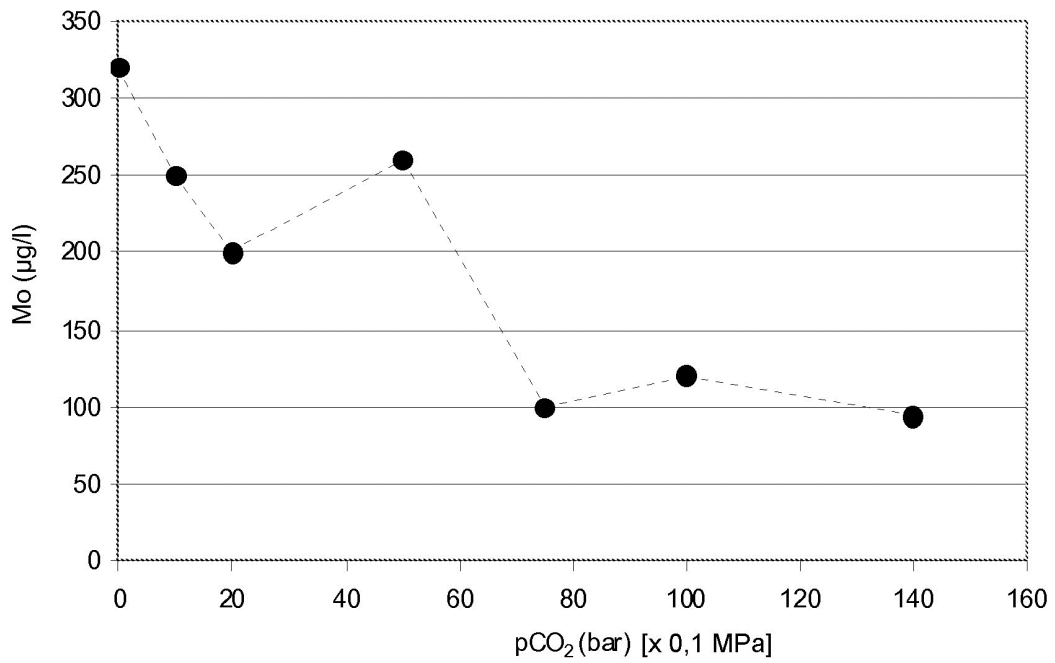
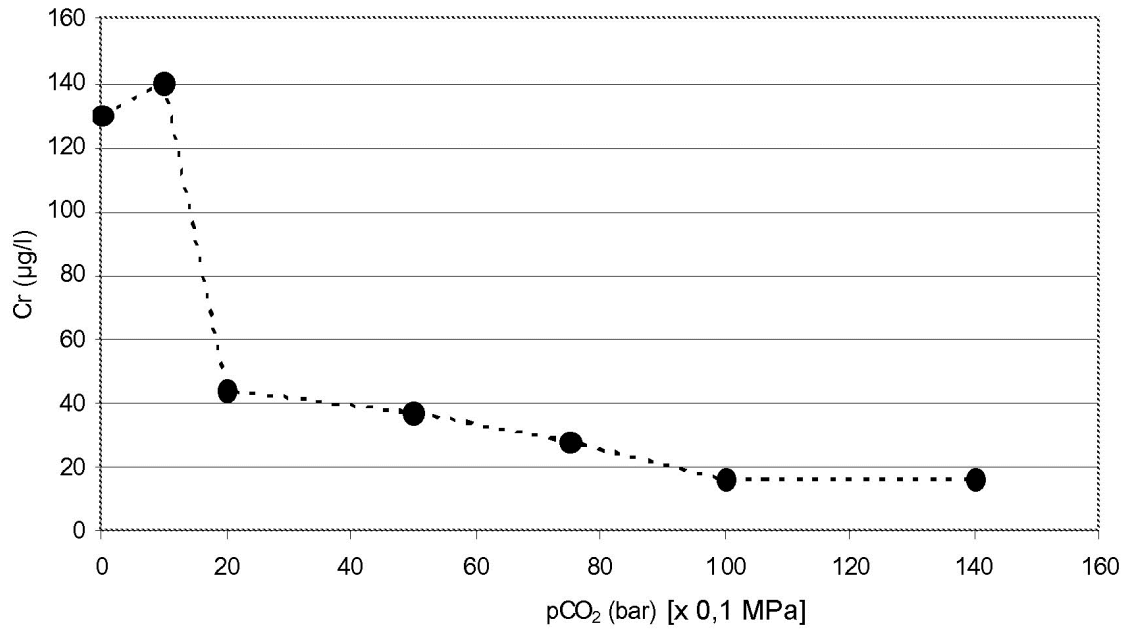
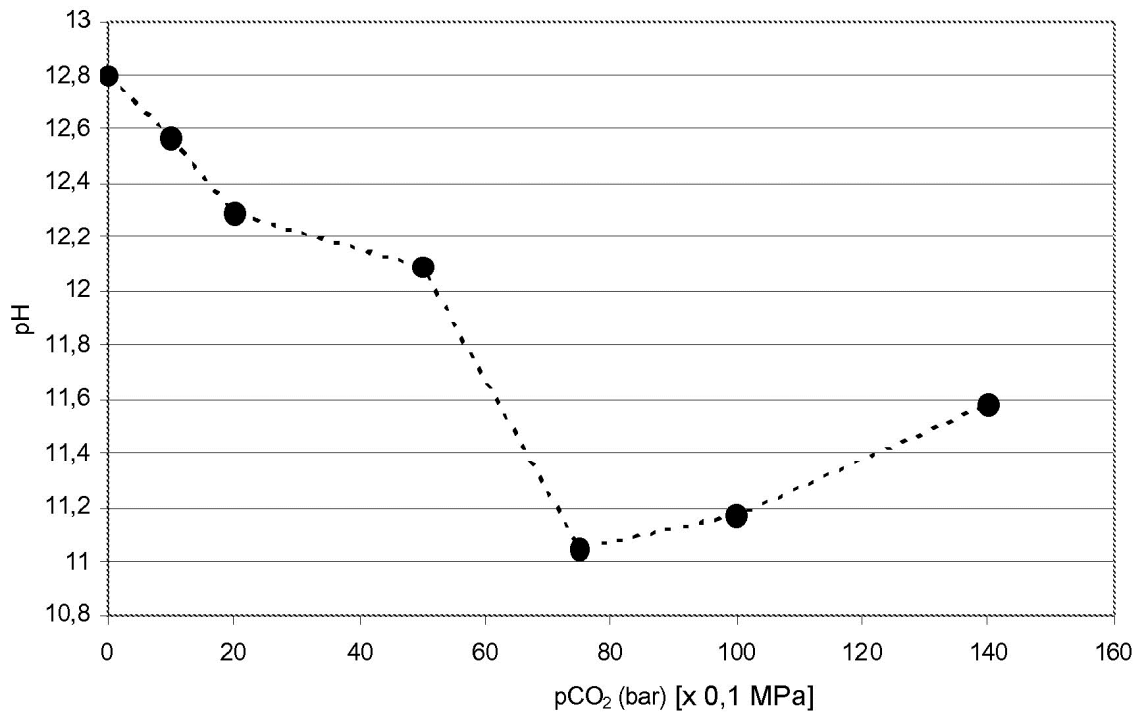


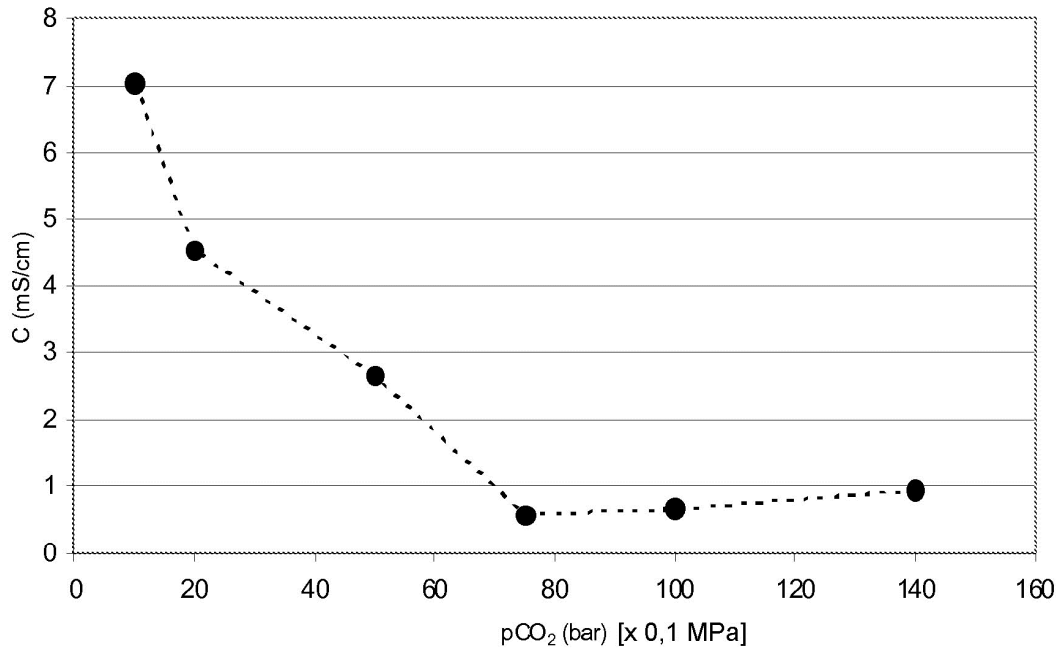
FIG 4A



**FIG 4B**



**FIG 4C**



**FIG 4D**

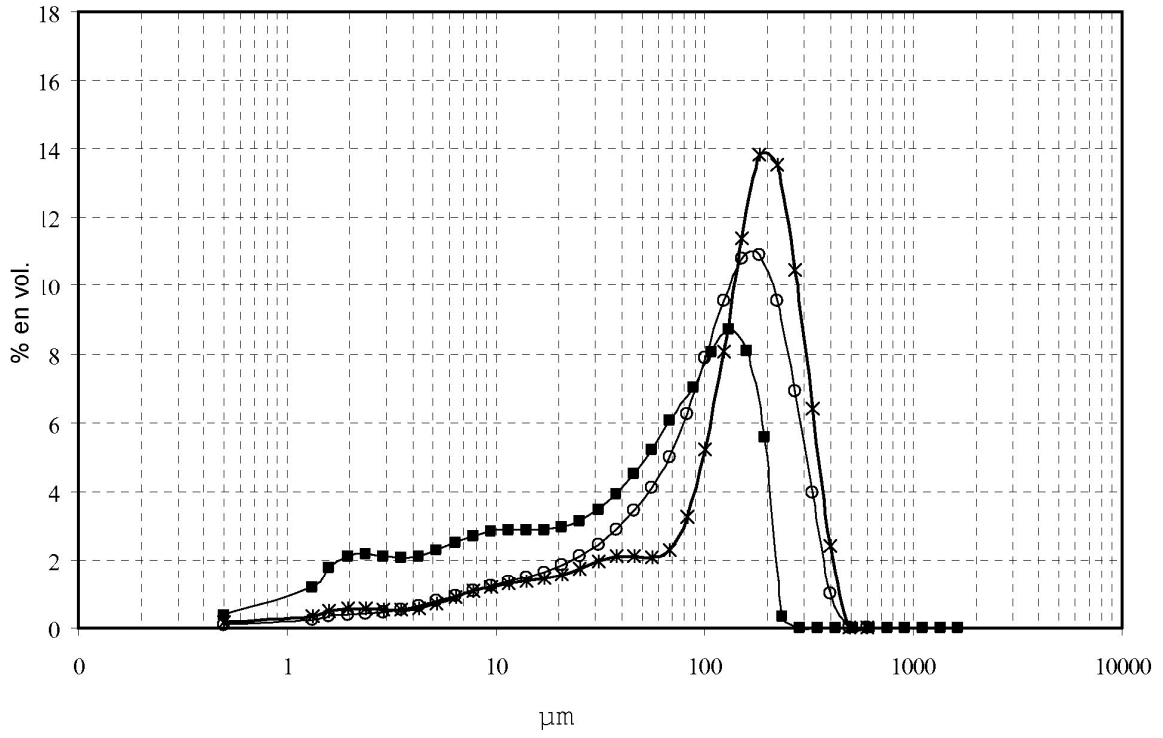


FIG 5 A

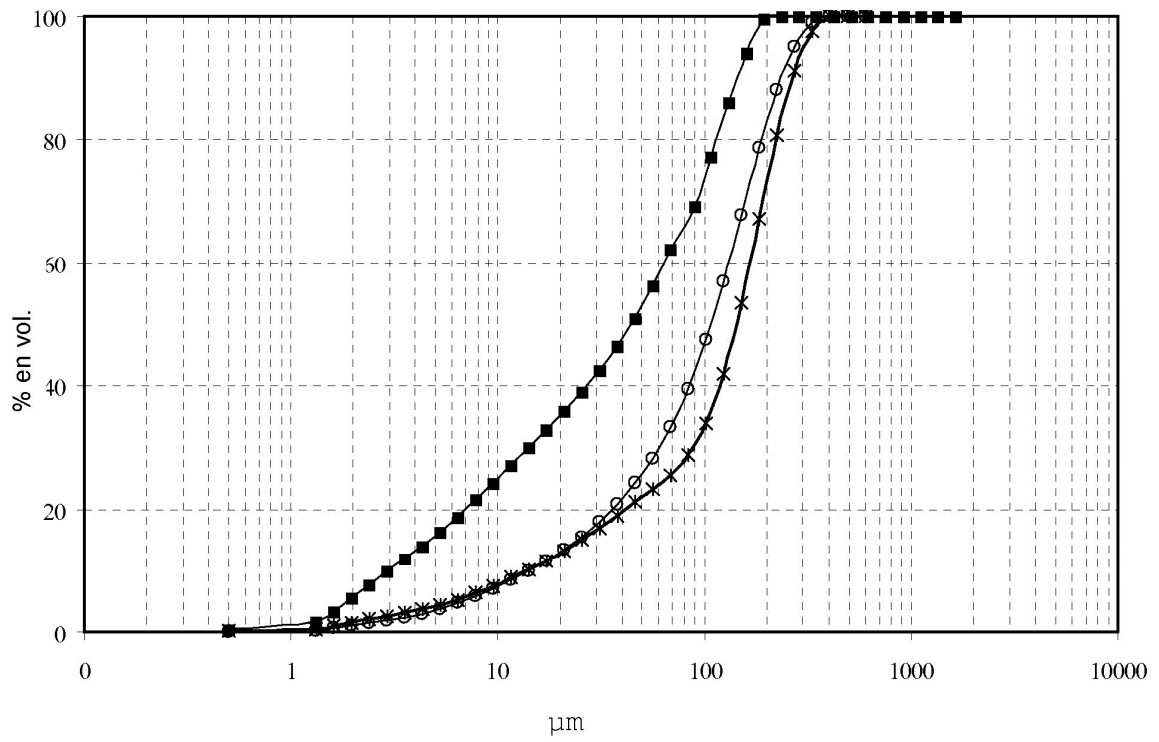


FIG 5 B

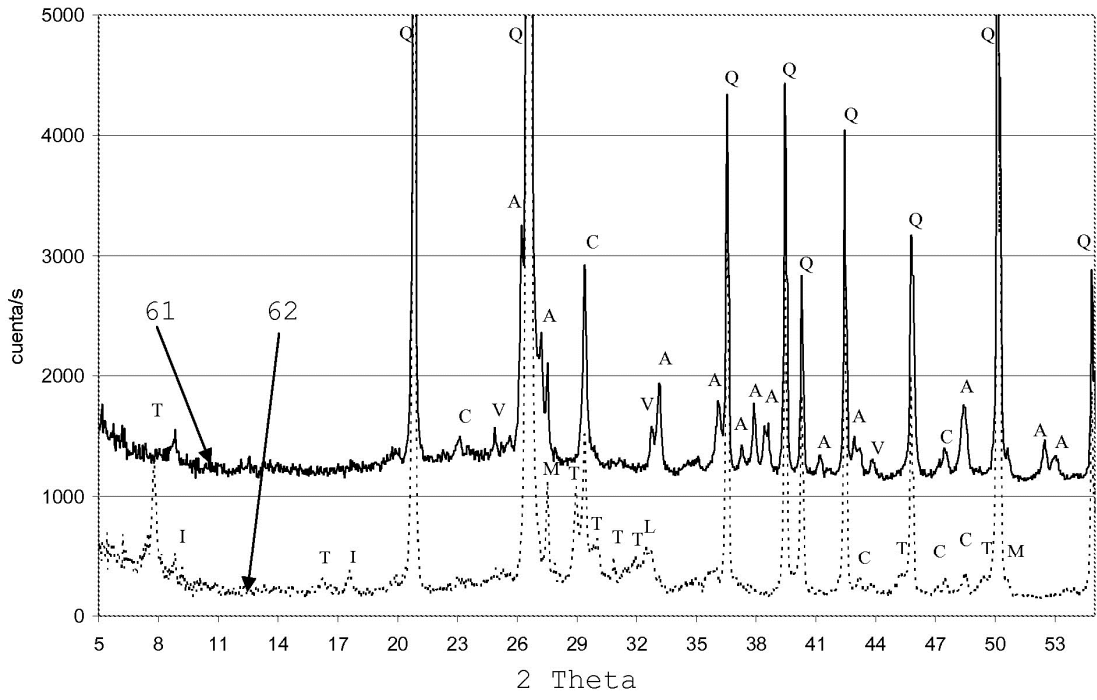


FIG 6 A

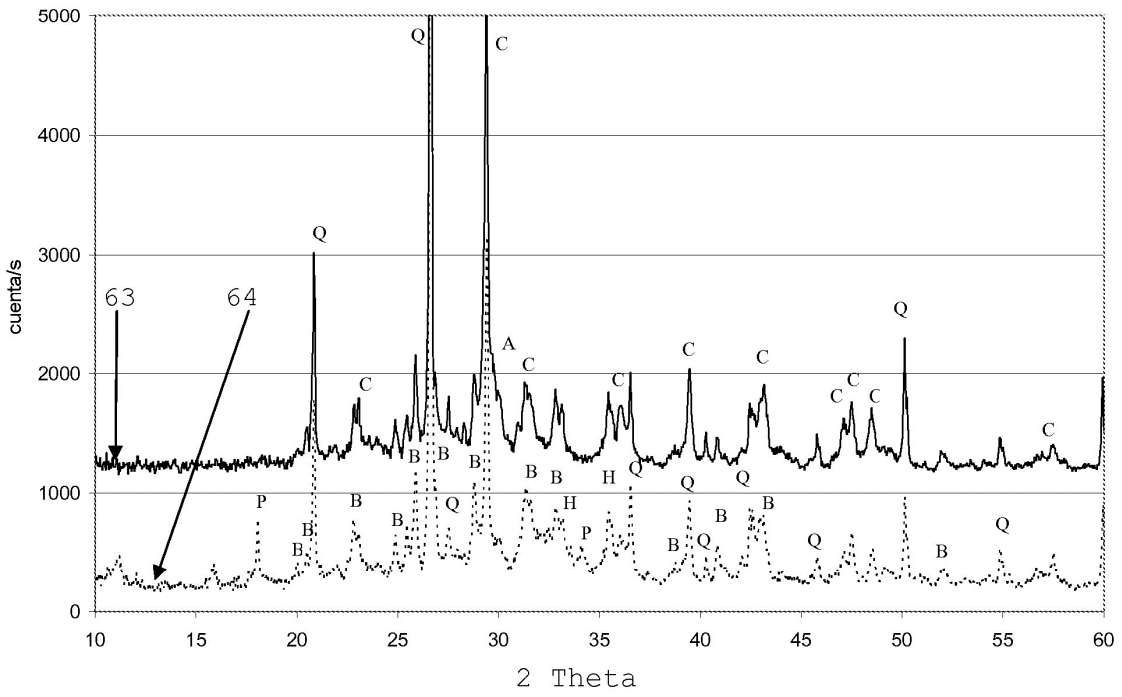


FIG 6 B

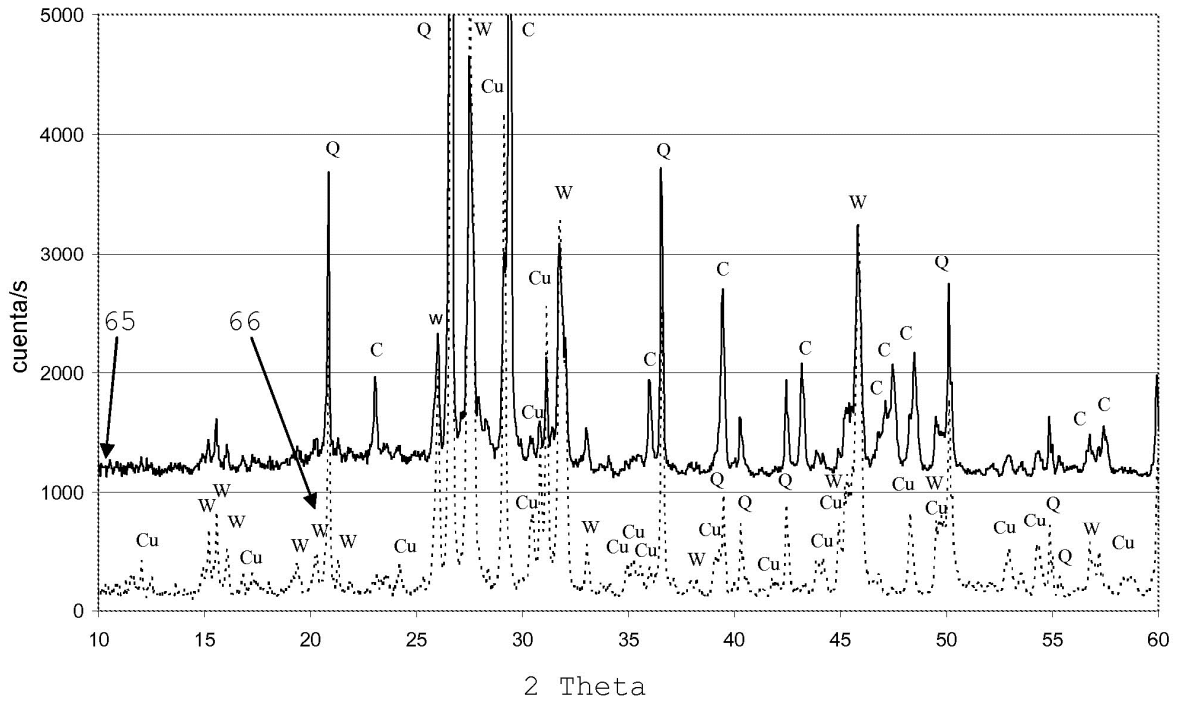


FIG 6 C

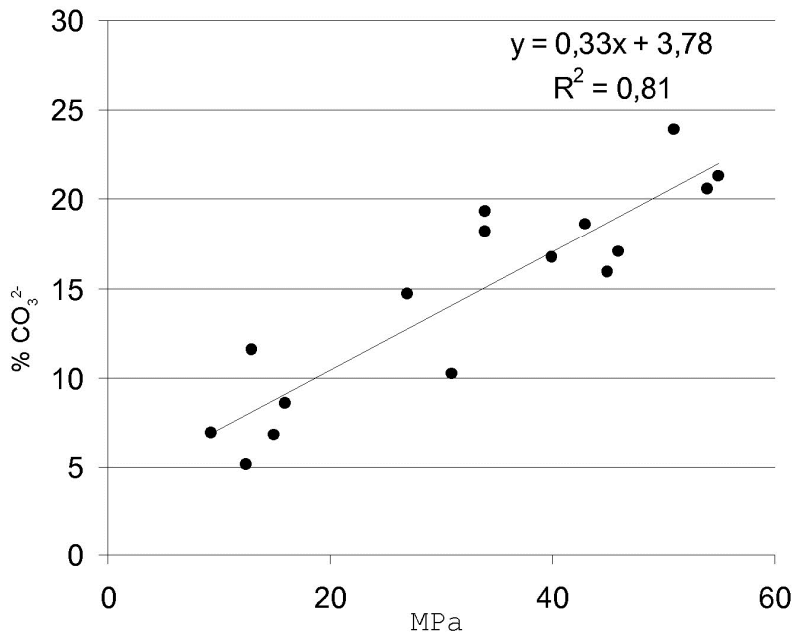


FIG 7

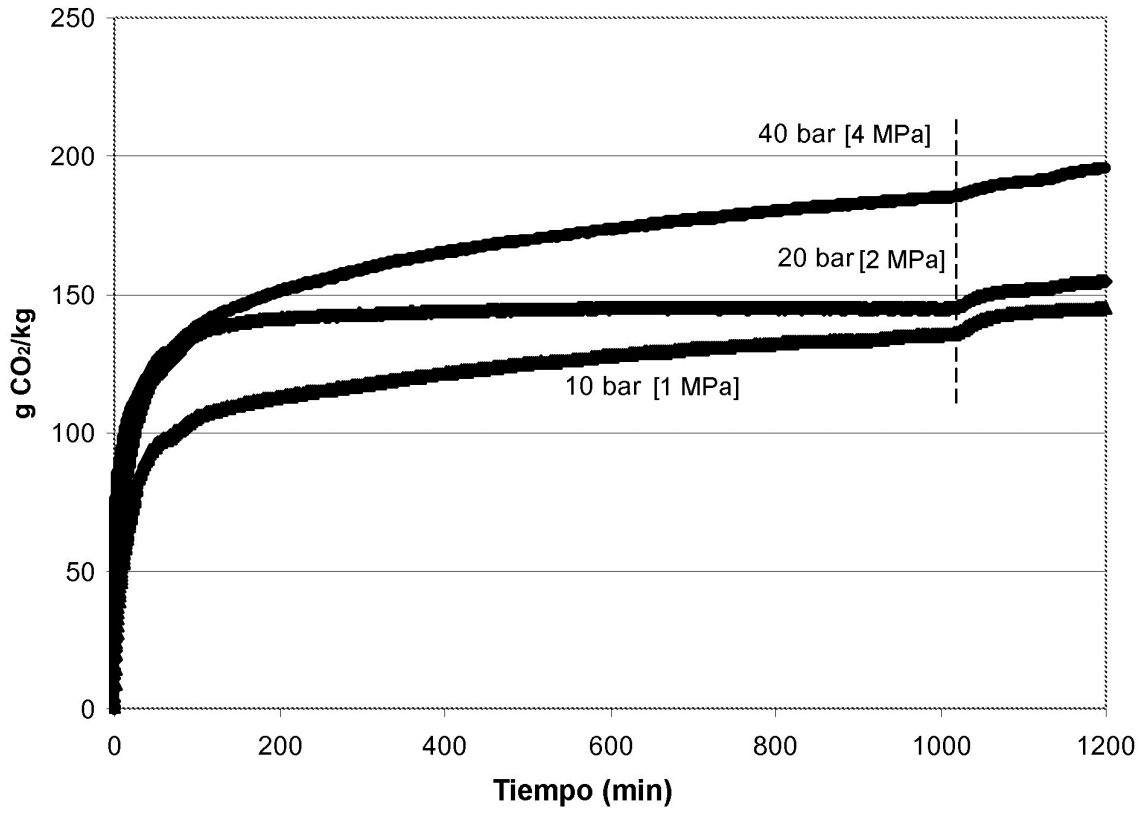


FIG 8

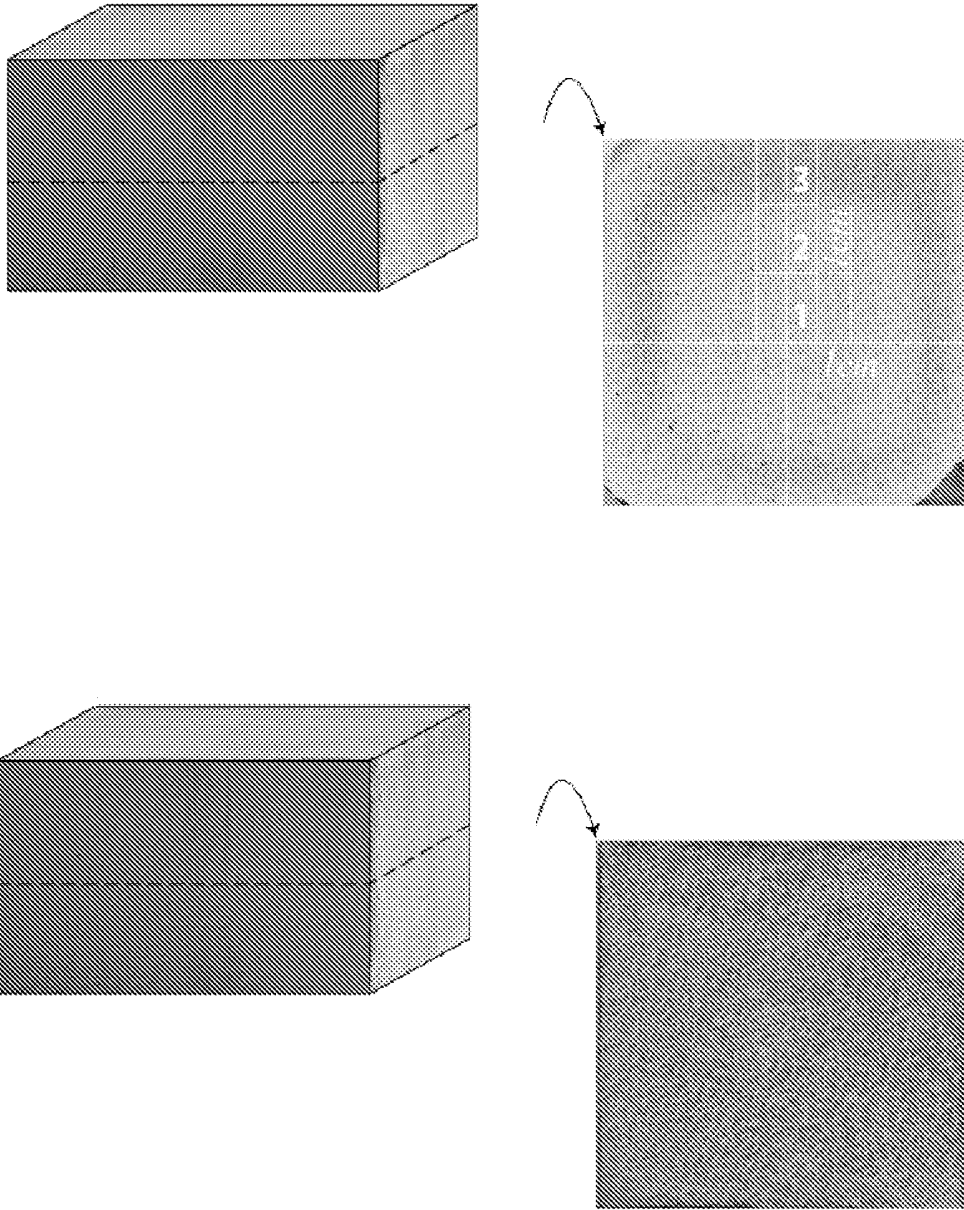


FIG 9 B



