

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 716 934**

51 Int. Cl.:

**C04B 40/02** (2006.01)

**C04B 18/00** (2006.01)

**B28B 11/24** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.08.2015 PCT/EP2015/069797**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.03.2016 WO16030531**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2015 E 15757245 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018 EP 3186210**

54 Título: **Método para producir un artículo moldeado por presión, unido a carbonato**

30 Prioridad:

**29.08.2014 EP 14182955**

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

**18.06.2019**

73 Titular/es:

**ORBIX SOLUTIONS (100.0%)  
Rue du Dria 46  
6240 Farciennes, BE**

72 Inventor/es:

**MAYELLE, NICK;  
BOUILLOT, FRÉDÉRIQUE y  
VAN MECHELEN, DIRK**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 716 934 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).

## DESCRIPCIÓN

Método para producir un artículo moldeado por presión, unido a carbonato

5 La presente invención se refiere a un método para producir un artículo moldeado por presión, unido a carbonato, cuyo método comprende las etapas de proporcionar un material carbonatable, particulado, que contiene agua; moldear por presión el material particulado para formar un polvo compacto; y carbonatar el material particulado en dicho polvo compacto para producir carbonatos transformando por consiguiente el polvo compacto en un artículo moldeado por presión, unido a carbonato. La etapa de carbonatación se lleva a cabo poniendo el polvo compacto en contacto con un gas que contiene al menos 1% en vol. de dióxido de carbono.

10 Hay diferentes procesos de producción industrial que producen materiales carbonatables como subproductos. Estos subproductos son por ejemplo cenizas volantes, cenizas de fondo (en particular cenizas de fondo de la incineración de desechos municipales) y escorias generadas durante la producción de fósforo o durante la producción de metales ferrosos o no ferrosos, tal como zinc, cobre y plomo y hierro o acero. También el polvo de los filtros de aire por ejemplo de los hornos de acero es carbonatable en particular cuando contiene óxido de calcio. Algunos de estos subproductos pueden usarse en diferentes aplicaciones. Las escorias de alto horno pueden usarse por ejemplo en la construcción de carreteras y también en la producción de cemento. Algunas escorias, tal como escorias de acero comunes (por ejemplo escorias de acería LD) que tienen un alto valor de neutralización pueden por ejemplo usarse también como un agente acondicionador del suelo. Otros materiales, tal como las cenizas de fondo y las escorias de acero inoxidable contienen sin embargo considerables cantidades de metales pesados que son problemáticos en vista de su comportamiento de lixiviado.

20 Para limitar el impacto, tanto económico como medioambiental, de estos materiales de desecho domésticos e industriales, se han hecho más y más intentos para desarrollar métodos de procesado de estos materiales, es decir, métodos para convertir estos materiales de desecho en materiales económicamente valiosos. Una gran cantidad de estos materiales de desecho es alcalina y comprende sustancias carbonatables, tal como óxidos y/o hidróxidos de calcio y óxidos y/o hidróxidos de magnesio. Otras sustancias, por ejemplo silicatos de calcio contenidos en los materiales de desecho, pueden ser también carbonatables. Se sabe que la carbonatación de estas sustancias, hace posible obtener materiales que tienen buenas cualidades mecánicas. Además, la carbonatación puede ayudar también en la prevención del lixiviado de contaminantes tal como metales pesados.

30 Se ha propuesto por ejemplo, en el documento WO-A-2007/096671, continuar con una carbonatación acelerada de los desechos en un tambor rotatorio para producir un granulado secundario que pueda servir como un material de construcción. Se ha propuesto un proceso similar para los desechos de la extracción o procesado de metales en el documento WO-A-2009/024826. En los materiales obtenidos por estos procesos, la carbonatación de la cal, presente en los desechos, forma una matriz calcárea que asegura tanto la menor lixiviación de los metales pesados contenidos en los desechos, como una mayor resistencia mecánica.

35 Las escorias del acero inoxidable son un grupo particular de escorias que contienen cantidades relativamente grandes de cromo y a menudo también de níquel y/o de molibdeno. Como se describe en los documentos EP-B-0837043, EP-B-1055647 y en EP-B-1146022 los problemas de lixiviación de las escorias de acero inoxidable pueden resolverse pulverizando las escorias de acero, quitando las partículas de acero inoxidable valiosas de ahí y aplicando las diferentes fracciones de las escorias pulverizadas que quedan en aplicaciones determinadas, por ejemplo como agregado fino o grueso en hormigón o asfalto. Sin embargo, debido a su mayor contenido en gamma silicato dicálcico ( $\gamma$ -C2S), la fracción más fina de estas escorias de acero pulverizadas (0-0,5 mm) tiene altas propiedades de absorción de agua y por consiguiente no se adecúa para usarse en aplicaciones de hormigón o asfalto.

45 Para poder reciclar más del acero inoxidable valioso que permanece en las escorias de acero inoxidable, hay además un creciente interés en moler las escorias de acero pulverizadas más finamente para que pueda reciclarse más acero inoxidable. La fracción finamente molida, que tiene por ejemplo un tamaño de partícula de menos de 100  $\mu$ m, tiene un menor contenido en gamma silicato dicálcico que los finos descritos anteriormente ya que se produce partiendo de una fracción más gruesa de las escorias de acero pulverizadas (preferiblemente una fracción más gruesa que tiene un contenido relativamente alto de acero, que puede obtenerse por ejemplo mediante un proceso de separación magnético). Como se describe por ejemplo en el documento EP 2160367, esta fracción finamente molida puede usarse como relleno en hormigón o asfalto aunque otras aplicaciones a gran escala de esta fracción finamente molida serían muy útiles para poder tener un mayor e incluso más valioso mercado potencial para estos materiales finos de desecho.

50 Reducir la alta absorción de agua de los finos eliminados de fracciones más gruesas de escoria de acero inoxidable pulverizado de manera que no solo estas fracciones más gruesas sino también los finos puedan usarse en el hormigón o asfalto, el documento WO 2009/090219 propone agregar y posteriormente carbonatar estos finos bajo una presión relativamente baja. De esta forma, podrían producirse agregados que tienen menores propiedades de absorción de agua y la necesaria resistencia para usarse en hormigón o asfalto. Otra posible aplicación de dichos finos agregados y carbonatados se describe en el documento WO 2009/090226. En esta aplicación los finos agregados y carbonatados se introducen como un creador de escoria espumosa en un horno de acero eléctrico.

Otro método de carbonatación para producir materiales de construcción más valiosos partiendo de materiales carbonatables particulados, en particular a partir de los finos de escorias de acero inoxidable pulverizadas que tienen un tamaño de entre 0 y 0,5 mm, se describe en el documento WO-A-2009/133120. En este método el material particulado primero se moldea por presión con una presión de compactación relativamente alta de entre 5 y 65 MPa, y el polvo compacto obtenido se carbonata posteriormente a una temperatura y presión relativamente alta. De esta forma, pueden producirse polvos compactos carbonatados con una resistencia a la compresión relativamente alta. Controlando la porosidad y la permeabilidad intrínseca de los polvos compactos, y carbonatando durante varias horas (más particularmente durante 18 horas a una presión y temperatura aumentadas), se obtuvieron resistencias a la compresión de entre 26 y 66 MPa con una fracción de escoria fina de acero inoxidable de 0-500  $\mu\text{m}$  que se moldeó por presión con una presión de compactación de 182  $\text{kg}/\text{cm}^2$  (= 17,8 MPa). Un inconveniente de este método de la técnica anterior es que, a pesar del hecho de que se carbonataron bloques relativamente pequeños (62x62x32 mm y 120x55x46 mm), se necesitaron altas presiones de gas lo que hace al proceso bastante costoso.

Un problema de los métodos de carbonatación de la técnica anterior es además que, como se describe por ejemplo en la pág. 201 del artículo de revisión "A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of  $\text{CO}_2$ " de M. Fernández Bertos et al., en *Journal of Hazardous Materials* B112 (2004) 193-205, el contenido en agua del material particulado debería ser suficientemente alto para la reacción de carbonatación pero debería ser bastante bajo para permitir la difusión del  $\text{CO}_2$  en el polvo compacto. Esto es especialmente importante cuando se carbonata a bajas presiones de gas, es decir a presiones por debajo de 0,5 MPa (5 bars), y cuando se compacta el material particulado con presiones de compactación relativamente grandes de manera que tiene una porosidad reducida. En caso de que el contenido de agua del material particulado sea demasiado alto, tiene por tanto que secarse. Este es por ejemplo el caso de los finos de escoria de acero inoxidable que se separan de las fracciones más gruesas de escorias de acero inoxidable pulverizadas. En comparación con estas fracciones más gruesas, los finos tienen un contenido de gamma silicato dicálcico relativamente alto (denominado escoria de acero que cae mediante la transformación expansiva de beta silicato dicálcico a gamma silicato dicálcico tras el enfriamiento de la escoria de acero inoxidable) y absorben más agua. Tienen en particular un tamaño de partícula de entre 0 y 0,5 mm y se separan en la práctica de la fracción de arena más gruesa (que tiene un tamaño de partícula mayor que 0,5 mm) de las escorias de acero inoxidable mediante una técnica de separación en húmedo. Incluso cuando se permite que estos finos húmedos se sequen durante un largo tiempo en condiciones atmosféricas, todavía tienen un contenido en humedad de aproximadamente 17% en peso seco que obstaculiza el proceso de carbonatación. Aunque la penetración del dióxido de carbono en el polvo compacto se mejoró por la alta presión en el proceso de carbonatación a alta presión descrito en el documento WO 2009/133120 los finos se secaron aún primero a un contenido de humedad de 12% en peso. Un inconveniente de dicho proceso de secado es sin embargo que necesita mucho tiempo y energía ya que el agua está fuertemente absorbida, es decir, por fuerzas capilares, en las partículas de escoria de acero inoxidable.

Cuando se moldea por presión el material particulado para formar el polvo compacto que se va a carbonatar, la resistencia verde del polvo compacto preferiblemente debería ser suficientemente alta para que pueda manejarse más fácilmente sin desarmarse o dañarse. Para una presión de compactación relativamente baja, que corresponde al mismo grado de compactación que se obtiene en el ensayo Proctor (descrito en la norma ASTM D698/AASHTO T99), la resistencia verde máxima, o una porosidad mínima, se obtiene para un contenido en agua que corresponde a la densidad de Proctor. Como se describe en el documento WO 2009/090219 los finos de 0-0,5 mm de escorias de acero inoxidable tienen por ejemplo una densidad de Proctor óptima para un contenido en agua de 22% en peso. A este contenido en agua óptimo, se necesitan las menores presiones de compactación para obtener una cierta resistencia verde. A menores contenidos de agua, se necesitan generalmente mayores presiones de compactación para obtener la misma reducción de la porosidad y por consiguiente un mismo aumento de la resistencia a la compresión. En la práctica, es por consiguiente ventajoso aplicar mayores contenidos de agua en el material particulado para poder alcanzar mayores resistencias verdes, aunque, por otro lado, se necesitan menores contenidos de agua para permitir obtener un grado óptimo de carbonatación.

Un objeto de la presente invención es ahora proporcionar un nuevo método para producir artículos moldeados por presión, unidos a carbonato, que permite asegurar la obtención de resistencias a la compresión óptimas de los polvos compactos moldeados por presión y carbonatados tanto para menores contenidos en agua, que permiten alcanzar la resistencia verde (resistencia a la compresión) necesaria con una presión de compactación relativamente alta, como para mayores contenidos en agua, que permiten alcanzar la resistencia verde necesaria con una presión de compactación relativamente pequeña y que tienen la ventaja de que se necesita ningún o menos secado del material particulado en caso de materiales particulados relativamente húmedos.

Para este fin el método de la presente invención se caracteriza en un primer aspecto por que, antes de moldear por presión el material particulado para formar dicho polvo compacto, se realiza una serie de pruebas en donde para cada presión de compactación de una serie de presiones de compactación crecientes, que oscilan de una presión de compactación más baja a una más alta, al menos una muestra del material particulado se moldea por presión con dicha presión de compactación y, después de haber liberado la presión de compactación, se determina un parámetro indicativo de la densidad de la muestra moldeada por presión. El material particulado se moldea por presión posteriormente para formar dicho polvo compacto con una presión de compactación que se selecciona en un intervalo delimitado por un límite de presión de compactación inferior y uno superior. El límite de presión de compactación

inferior es mayor que 5 MPa mientras que el límite de presión de compactación superior es igual a o menor que dicha presión de compactación más alta y, en caso de que la densidad disminuya cuando en dicha serie de pruebas la presión de compactación se aumente de una menor presión de compactación de dicha serie de presiones de compactación a una mayor presión de compactación de dicha serie, dicho límite de presión de compactación superior es menor que dicha presión de compactación mayor y preferiblemente igual a o menor que dicha presión de compactación menor.

Según este primer aspecto de la invención se ha encontrado que una presión de compactación demasiado alta puede tener un efecto negativo en la resistencia a la compresión del polvo compacto carbonatado. Se ha encontrado en particular que dicho efecto negativo se da cuando se aplica una presión de compactación que es tan alta que la densidad del polvo compacto, medida después de haberse liberado la presión de compactación, disminuye en vez de aumentar a pesar del hecho de que el material particulado estaba comprimido inicialmente a una mayor densidad en el molde de presión. Partiendo de una cierta presión de compactación se encontró que el material particulado comprimido se expandía por consiguiente a un volumen mayor tras la liberación de la presión de compactación. Aunque esta expansión se dio antes de la etapa de carbonatación, se encontró que la resistencia a la compresión del polvo compacto se afectaba de forma negativa por esta expansión. Se encontró que el efecto negativo observado era tan grande que la resistencia a la compresión del polvo compacto carbonatado comprimido con una presión de compactación demasiado grande era incluso considerablemente menor que la resistencia a la compresión de un polvo compacto carbonatado comprimido a una misma densidad en el molde con una presión de compactación considerablemente menor. El método según el primer aspecto de la invención permite evitar este efecto negativo en la resistencia a la compresión del polvo compacto carbonatado de manera que, para maximizar esta resistencia a la compresión, la presión de compactación puede aumentarse hasta el límite de presión de compactación superior como se determina de acuerdo con el método del primer aspecto de la presente invención.

Según la invención se ha encontrado también que, en caso de que el material particulado tenga un contenido en agua relativamente alto, el agua contenida en el material particulado puede tener también un efecto negativo considerable en la resistencia a la compresión del polvo compacto carbonatado. Para permitir minimizar este efecto negativo, el método de la invención se caracteriza en un segundo aspecto por que, antes de moldear por presión el material particulado para formar dicho polvo compacto, al menos una muestra del mismo se somete a una prueba en donde la muestra se comprime con una presión de compactación creciente hasta que se alcanza una presión de compactación predeterminada o, en caso que el material particulado tenga un alto contenido en agua tal que, cuando se comprime la muestra, el agua empieza a expulsarse de dicha muestra a partir de una presión de compactación menor, que es menor que dicha presión de compactación predeterminada, al menos hasta que dicha presión de compactación menor se alcanza. El material particulado se moldea por presión después para formar dicho polvo compacto con una presión de compactación que se selecciona en un intervalo delimitado por un límite de presión de compactación inferior y uno superior. En el método del segundo aspecto de la presente invención, el límite de presión de compactación inferior es de nuevo mayor que 5 MPa aunque el límite de presión de compactación superior es al menos 7 MPa menor que dicha presión de compactación predeterminada y al menos 7 MPa menor que dicha presión de compactación menor en caso de que el material particulado tenga dicho alto contenido en agua.

Según este segundo aspecto de la invención se ha encontrado que cuando el material particulado comprende una cantidad de agua tal que cuando se moldea por presión el agua del material particulado se expulsa de ahí, el polvo compacto carbonatado tiene una resistencia a la compresión fuertemente reducida. Sin embargo, a pesar de contenido en agua bastante alto, una resistencia a la compresión considerablemente mayor puede obtenerse según el segundo aspecto de la invención usando una menor presión de compactación, más particularmente una presión de compactación que es al menos 7 MPa menor que la presión de compactación a partir de la que el agua comienza a expulsarse del material particulado.

Cuando se aplica el segundo aspecto de la invención en combinación con el primer aspecto, en caso de un contenido en agua relativamente alto, el límite de presión de compactación superior debería ser por consiguiente al menos 7 MPa menor que la presión de compactación a partir de la que el agua comienza a expulsarse del material particulado incluso cuando el límite de presión de compactación superior determinado de acuerdo con el primer aspecto de la invención fuera mayor. En el caso de materiales particulados relativamente secos, el límite de compactación superior debería ser menor que la presión de compactación a partir de la cual la densidad del polvo compacto descomprimido disminuiría en vez de aumentar y la presión de compactación a partir de la cual el agua comenzaría a expulsarse del material particulado no necesita determinarse (ya que no se expulsa agua o solo a presiones de compactación que son al menos más de 7 MPa mayores que la presión de compactación más alta aplicada en las pruebas del primer aspecto de la invención).

En una realización ventajosa del método según la presente invención dicho límite de presión de compactación superior es menor que 60 MPa, preferiblemente menor que 50 MPa y más preferiblemente menor que 40 MPa y/o dicho límite de presión de compactación inferior es mayor que 7 MPa, preferiblemente mayor que 10 MPa y más preferiblemente mayor que 15 MPa.

Se ha encontrado que para dichas presiones de compactación, pueden alcanzarse resistencias a la compresión máximas. Las pruebas proporcionadas en el primer y segundo aspectos de la presente invención permiten evitar las

5 resistencias de compactación que daría por resultado malas resistencias a la compresión de los artículos carbonatados. Este es el caso cuando el material particulado tiene un contenido en agua relativamente alto que puede afectar de forma negativa la resistencia a la compresión del polvo compacto carbonatado si se aplican presiones de compactación demasiado altas y/o cuando el material particulado tiene propiedades tales que cuando se compacta demasiado fuerte, la densidad del polvo compacto aumenta en vez de disminuir.

En una realización preferida del método según la presente invención el material particulado comprende escoria de un proceso de producción de metal, escoria de la producción de fósforo, ceniza del fondo y/o ceniza volante, el material particulado comprende preferiblemente escoria de acero, en particular escoria de acero inoxidable.

10 En una realización adicional preferida del método según la presente invención al menos el 50% en vol. de dicho material particulado tiene un tamaño de partícula menor que 1000  $\mu\text{m}$ , preferiblemente menor que 500  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente menor que 250  $\mu\text{m}$  y lo más preferiblemente menor que 100  $\mu\text{m}$  y al menos 50% en vol. de dicho material particulado tiene un tamaño de partícula mayor que 1  $\mu\text{m}$ , preferiblemente mayor que 5  $\mu\text{m}$  y más preferiblemente mayor que 10  $\mu\text{m}$ .

15 En una realización aún más preferida del método según la presente invención el material particulado que está moldeado por presión para formar dicho polvo compacto tiene un contenido en agua de al menos 1%, preferiblemente al menos 3% y más preferiblemente al menos 5% en peso seco.

Una cantidad mínima de agua se necesita para la etapa de carbonatación, en particular al menos 1% en peso seco, mientras que mayores contenidos en agua son ventajosos para alcanzar mayores resistencias verdes del polvo compacto.

20 En una realización ventajosa del método según la presente invención el gas usado para carbonatar el polvo compacto está a una presión manométrica de menos de 0,5 MPa, preferiblemente a una presión manométrica de menos de 0,2 MPa y más preferiblemente a una presión manométrica de menos de 0,1 MPa. Por presión manométrica se entiende la presión por encima de la presión ambiental. La presión absoluta es preferiblemente al menos igual a la presión atmosférica o como mucho algo por debajo de la presión atmosférica, en particular como mucho 0,02 MPa, preferiblemente como mucho 0,01 MPa por debajo de la presión atmosférica.

25 Una ventaja de dicho proceso de carbonatación a baja presión es que es más fácil y menos caro de realizar y además necesita equipo menos caro que los denominados procesos de carbonatación a alta presión. Seleccionando las presiones de compactación reivindicadas, pueden alcanzarse además altas resistencias a la compresión con dichas bajas presiones. Además, las pruebas han mostrado que menores presiones de gas permiten alcanzar mayores resistencias a la compresión cuando se produce una misma cantidad de carbonatos.

Otras particularidades y ventajas de la invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción más detallada de algunas realizaciones particulares. Los números de referencia usados en esta descripción se refieren a los dibujos anexos en donde:

35 La Figura 1 muestra la distribución de tamaño de partícula (lo que pasa acumulativo en % en vol. frente al tamaño de partícula) de la fracción de relleno de escoria de acero inoxidable usada en el Experimento 1 y de la fracción de arena de escoria de acero inoxidable fina usada en el Experimento 2;

Las Figuras 2A a 2D ilustran esquemáticamente el método realizado en los Experimentos 1 y 2 para producir los polvos compactos moldeados por presión, carbonatados;

40 Las Figuras 3A a 3D ilustran los resultados de la prueba obtenidos con la fracción de relleno en el Experimento 1, la Figura 3A que ilustra la porosidad insaturada calculada de los polvos compactos, la Figura 3B la resistencia a la compresión de los polvos compactos carbonatados, la Figura 3C la porosidad total calculada de los polvos compactos y la Figura 3D la densidad seca total de los polvos compactos como una función del contenido en agua de los polvos compactos y la presión de compactación aplicada para moldearlos por presión; y

45 Las Figuras 4A a 4D son las mismas que las Figuras 3A a 3D pero ilustran los resultados obtenidos con la fracción de arena fina en el Experimento 2.

La presente invención generalmente se refiere a un método para producir un artículo moldeado por presión, unido a carbonato, moldeando por presión y carbonatando un material particulado, carbonatable.

50 La expresión "material particulado", o también "material granular", se refiere a cualquier material que consiste en partículas sueltas. Estas partículas pueden ser de diferentes tamaños de manera que la expresión "material particulado" no solo abarca los granulados gruesos o finos sino también granulados muy finos, en particular polvos. El material particulado aplicado en el método según la presente invención tiene sin embargo preferiblemente un tamaño de partícula tal, o distribución de tamaño de partícula, que al menos el 50% en vol. del material particulado tiene un tamaño de partícula menor que 1000  $\mu\text{m}$ , preferiblemente menor que 500  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente menor que 250  $\mu\text{m}$  y lo más preferiblemente menor que 100  $\mu\text{m}$ . Por otro lado, al menos el 50% en vol. del material particulado tiene

preferiblemente un tamaño de partícula mayor que 1  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente mayor que 5  $\mu\text{m}$  y lo más preferiblemente mayor que 10  $\mu\text{m}$ .

El material particulado puede consistir en un material particulado que es carbonatable o puede consistir en una mezcla de al menos un primer material particulado, que es carbonatable, y al menos un segundo material particulado que puede ser carbonatable o no. Un material particulado que no es carbonatable comprende por ejemplo polvo extraído de gas de chimenea desde un convertidor de acero, desechos que resultan del desbarbado de partes de acero o mezclas de los mismos. Dicho material particulado puede comprender en particular más del 30%, preferiblemente más del 40% y más preferiblemente más del 50% en peso seco de hierro metálico y más del 1%, preferiblemente más del 4% y más preferiblemente más del 8% en peso seco de óxidos de hierro. El artículo moldeado por presión, unido a carbonato, que comprende dicho segundo material particulado unido por medio de un primer material particulado carbonatable se alimenta preferiblemente a un alto horno de manera que los metales contenidos en él se reciclan. Puede también alimentarse a un horno de acero, en particular a un convertidor de acero, pero alimentándolo a un alto horno tiene la ventaja de que el material carbonatado no tiene que secarse después de la etapa de carbonatación.

La granulometría del material particulado, o de la mezcla del primer y segundo materiales particulados, se selecciona preferiblemente para alcanzar una mayor densidad de empaquetamiento, o en otras palabras una menor porosidad total, ya que de esta forma puede obtenerse una mayor resistencia a la compresión. La resistencia a la compresión del polvo compacto antes de la etapa de carbonatación, es decir, la resistencia verde del polvo compacto, además de la resistencia a la compresión del polvo compacto carbonatado se determina de acuerdo con la norma europea EN 12390-3:2009.

El material particulado que es carbonatable, es decir, el material carbonatable como un todo o, en caso de las mezclas descritas anteriormente del primer y segundo material particular, el primer material particulado y/o el segundo material particulado cuando es carbonatable, comprende preferiblemente un subproducto o un producto de desecho. El material particulado que es carbonatable tiene en particular un pH de al menos 8,3 y comprende una fuente de al menos un metal alcalinotérreo, en particular calcio. El pH del material carbonatable se define como el pH de agua desmineralizada en donde el material particulado se ha sumergido durante 18 horas en una relación líquido/sólido de 4,5. El material carbonatable puede contener diferentes fases cristalinas y amorfas y preferiblemente contiene al menos una fase de silicato metálico alcalinotérreo, en particular silicato dicálcico cristalino.

El material particulado que es carbonatable también comprende preferiblemente óxido de calcio y/o hidróxido de calcio, siendo la cantidad total de óxido de calcio e hidróxido de calcio preferiblemente al menos 1% en peso seco, más preferiblemente al menos 2% en peso seco. Puede contener también óxido de magnesio y/o hidróxido de magnesio. Estos óxidos e hidróxidos pueden estar en una forma amorfa y/o cristalina, en particular en forma de portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), cal libre ( $\text{CaO}$ ), brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) y en forma de periclase ( $\text{MgO}$ ). Inicialmente, como se producen a menudo a altas temperaturas, los materiales carbonatables recién producidos normalmente no contienen hidróxidos sino solo óxidos, formándose los hidróxidos tras el envejecimiento (intemperización) del material carbonatable o durante la etapa de carbonatación. Como el aire contiene también una pequeña cantidad de dióxido de carbono, tras el envejecimiento del material carbonatable una parte de los hidróxidos se transforma adicionalmente en carbonatos (por carbonatación natural).

Una amplia variedad de materiales carbonatables es adecuada para procesarse de acuerdo con el método según la presente invención. Materiales carbonatables adecuados son por ejemplo cenizas de fondo, más particularmente cenizas de fondo producidas durante la incineración de los desechos, en particular de desechos municipales (es decir, cenizas de fondo de incineración de desechos municipales). También pueden carbonatarse las cenizas volantes, en particular las cenizas volantes que no son de carbón y además el polvo de filtro de un horno de acero, en particular de un horno de arco eléctrico (polvo de filtro EAF). Los materiales carbonatables más preferidos son sin embargo materiales de escoria que resultan de los procesos de producción de metal (producción de arrabio, acero, acero inoxidable y producción de metales no ferrosos tales como cobre y zinc) y de la producción de fósforo. El material carbonatable usado es preferiblemente un material no hidráulico o esencialmente no hidráulico. Como un material no hidráulico no puede proporcionar como tal una matriz ajustable por reacción con agua (en particular por formación de CSH), un artículo sólido puede producirse aún por carbonatación de este material.

El material de escoria puede ser una escoria de alto horno pero es preferiblemente una escoria de hacer acero, más preferiblemente una escoria de hacer acero inoxidable. Las escorias de hacer acero pueden ser escorias de convertidor (tal como las escorias de aceria LD) o escorias de horno de arco eléctrico (escorias de EAF). Las escorias normales de hacer acero no contienen o solo pequeñas cantidades de metales pesados tal como cromo y níquel y por lo tanto no presentan problemas de lixiviado como hacen las escorias de acero inoxidable. Las escorias de acero inoxidable contienen generalmente más de 3000 mg/kg de cromo y normalmente incluso más de 5000 mg/kg de cromo. Pueden también contener níquel, más particularmente más de 300 mg/kg, en particular más de 400 mg/kg y a menudo incluso más de 500 mg/kg de níquel. Carbonatando estas escorias carbonatables, el lixiviado de estos metales pesados puede reducirse o incluso evitarse.

Las escorias de acero, y en particular las escorias de acero inoxidable, se pulverizan normalmente para producir un material granular a partir de la que puede reciclarse la fracción metálica. La fracción más gruesa de la escoria de acero inoxidable pulverizada puede usarse como agregado grueso o fino en hormigón de asfalto. La fracción más fina, en

particular la fracción 0-500  $\mu\text{m}$ , tiene sin embargo propiedades de absorción de agua demasiado altas de manera que no es adecuado, como tal, para estas aplicaciones. La fracción más fina, es decir, los denominados finos, contiene de hecho una cantidad mayor de gamma silicato dicálcico ( $\gamma\text{-C2S}$ ) que se produce durante la solidificación de la escoria líquida cuando una parte de los beta silicatos dicálcico ( $\beta\text{-C2S}$ ) se transforma adicionalmente en el polimorfo gamma. Debido a la expansión resultante, se forman roturas y se produce una denominada escoria que cae que tiene propiedades de alta absorción de agua. Este material de escoria de acero inoxidable, que contiene en particular al menos 3% en peso seco, más particularmente al menos 5% en peso seco e incluso más particularmente al menos 7% en peso seco de  $\gamma\text{-C2S}$  se usa preferiblemente como material particulado, o como uno de los materiales particulados, en el método de la presente invención. La Figura 1 representa la distribución de tamaño de partícula, como valores acumulativos de las partículas que pasan a través de diferentes cribas, de dicha fracción de escoria de acero inoxidable fina (% en volumen frente al tamaño de partícula/tamaño de criba en mm).

Como se describe en el documento WO 2008/145758 también es posible moler una fracción más gruesa de la escoria de acero inoxidable pulverizada a un tamaño de partícula fina, en particular para obtener un relleno que puede usarse en asfalto o en hormigón. Como los finos (que son ricos en  $\gamma\text{-C2S}$ ) se quitaron de esta fracción más gruesa, tiene un contenido menor de  $\gamma\text{-C2S}$ , en particular un contenido en  $\gamma\text{-C2S}$  que es menor que 7% en peso seco o incluso menor que 5% en peso seco. Una molienda o triturado más fino de la fracción más gruesa permite reciclar más metal valioso. La fracción más gruesa que se muele finamente se separa preferiblemente, por ejemplo mediante una técnica de separación magnética, para así tener un mayor contenido metálico que la fracción de escoria restante. La Figura 1 también representa la distribución de tamaño de partícula, como valores acumulativos de las partículas que pasan a través de diferentes tamaños de criba, de una muestra de una fracción de escoria de acero inoxidable triturada finamente (% en volumen frente al tamaño de partícula/tamaño de criba en mm).

En el método de la presente invención, que se ilustra de forma esquemática en la Figura 2, el material particulado, carbonatable 1 se aplica en un molde 2 y se comprime ahí para formar un polvo compacto 3. El molde 2 ilustrado en las Figuras 2A a 2C se proporciona con una tapa 4 en que puede ejercerse la presión necesaria. Esto puede hacerse por medio de un mecanismo de presión hidráulica que se conoce per se y solo el vástago de pistón 5 del que se muestra en la Figura 2C. Después de haber moldeado por presión el material carbonatable 1, con una presión de compactación que está de acuerdo con la presente invención mayor que 5 MPa, el polvo compacto producido se carbonata por medio de un gas, que contiene al menos 1% en vol. de dióxido de carbono, produciendo así carbonatos que transforman el polvo compacto 3 en el artículo moldeado por presión, unido a carbonato.

Como se ilustra en la Figura 2D, el polvo compacto 3 puede ponerse en un recipiente cerrado 6 en donde el gas que contiene dióxido de carbono se introduce a través de una entrada 7. El gas que contiene dióxido de carbono puede almacenarse en una botella de gas presurizada 8, que puede contener en particular gas de dióxido de carbono esencialmente puro. En una fase inicial, el recipiente 6 puede purgarse a través de la entrada 7 y la salida 9 con dióxido de carbono puro de manera que la carbonatación se realiza con gas dióxido de carbono casi puro. Pueden usarse también sin embargo gases menos concentrados, por ejemplo gases de escape de procesos industriales. El gas usado para carbonatar los polvos compactos comprende preferiblemente al menos 3% en vol., más preferiblemente al menos 5% en vol. y lo más preferiblemente al menos 7% en vol. de dióxido de carbono. Los contenidos de dióxido de carbono mayores de al menos 20, 50 o 75% en vol. se prefieren incluso más especialmente para acelerar el proceso de carbonatación.

La presión de gas en el recipiente 6 está controlada preferiblemente para que sea menor que 0,5 MPa, preferiblemente menor que 0,2 MPa y más preferiblemente menor que 0,1 MPa por encima de la presión atmosférica, es decir la presión manométrica es preferiblemente menor que estos valores de presión. Cuando se cierra la botella de gas 8, la presión en el recipiente puede caer algo por debajo de la presión atmosférica como resultado del consumo de gas dióxido de carbono.

El método según la presente invención proporciona dos tipos de pruebas previstas para realizarse antes de moldear por presión el material particulado 1 y que permiten asegurar de una forma rápida y fácil que los artículos carbonatados producidos tendrán la resistencia a la compresión necesaria sin saber las propiedades importantes del material particulado tal como el contenido en agua, la porosidad después del moldeo por presión y el efecto de una presión de compactación creciente en la porosidad. Por medio de estos dos tipos de pruebas puede determinarse más particularmente un intervalo de presiones de compactación en donde la presión de compactación usada para producir los polvos compactos puede seleccionarse. Este intervalo está delimitado por un límite de presión de compactación superior e inferior. Como la porosidad del polvo compacto disminuye mientras la presión de compactación aumenta, pueden seleccionarse presiones de compactación mayores, es decir, presiones de compactación más cercanas al límite superior, en este intervalo en caso de que se necesiten mayores resistencias de compresión.

En un primer aspecto de la invención, se realiza una serie de pruebas en donde para cada presión de compactación de una serie de presiones de compactación crecientes, que oscila de una presión de compactación más baja a una más alta, al menos una muestra del material particulado se moldea por presión con la respectiva presión de compactación. Después de haber liberado la presión de compactación, se determina un parámetro indicativo de la densidad de la muestra moldeada por presión.

En caso de que las muestras sean todas del mismo peso, este parámetro puede sencillamente ser el volumen de la muestra moldeada por presión o incluso de forma más sencilla la altura de la muestra moldeada por presión. En caso de que las muestras no tengan pesos idénticos, el peso respectivo tiene que dividirse por el volumen medido para obtener la densidad. De forma alternativa, el peso puede dividirse también por la altura de la muestra moldeada por presión para obtener un parámetro que es indicativo de la densidad de la muestra moldeada por presión.

El límite de presión de compactación superior del intervalo en donde la presión de compactación usada para moldear por presión se va a seleccionar el material particulado, es primero de todo al menos igual a o menor que la presión de compactación más alta en la serie de pruebas. En caso de que se observe una disminución en vez de un aumento de la densidad cuando se aumenta la presión de compactación en dicha serie de pruebas a partir de una menor presión de compactación a una mayor presión de compactación, el límite de presión de compactación superior debería ser menor que esta mayor presión de compactación, y sería preferiblemente igual a o menor que la presión de compactación menor. Se ha observado de hecho que cuando la densidad del material particulado moldeado por presión, medido después de haber liberado la presión de compactación, disminuye en vez de aumentar, la resistencia a la compresión de los polvos compactos carbonatados disminuye considerablemente. Por consiguiente, el límite de presión de compactación superior debería ser suficientemente bajo de manera que dicha disminución de la densidad no se da en el intervalo en donde se va a seleccionar la presión de compactación.

Dependiendo del tipo de material particulado, una disminución de la densidad no se da o solo a mayores presiones de compactación. La presión de compactación más alta que se aplica en la serie de pruebas se selecciona en base a las presiones de compactación que son factibles en la práctica. Además, en caso que la densidad de los polvos compactos no disminuya cuando la presión de compactación se aumenta, dichas altas presiones de compactación no tienen que aplicarse ya que no se alcanza resistencia adicional con eso. Por el contrario, las presiones de compactación demasiado grandes pueden dañar las partículas. Como se ha encontrado que las buenas resistencias a la compresión pueden obtenerse ya con presiones de compactación relativamente bajas, el límite de presión de compactación superior es por lo tanto preferiblemente menor que 60 MPa, más preferiblemente menor que 50 MPa y lo más preferiblemente menor que 40 MPa. La presión de compactación más alta aplicada en la serie de pruebas no tiene por lo tanto que ser mayor que estos límites superiores. Como se menciona anteriormente, el límite de presión de compactación inferior sería mayor que 5 MPa. Preferiblemente, este límite de presión de compactación inferior es mayor que 7 MPa, más preferiblemente mayor que 10 MPa y lo más preferiblemente mayor que 15 MPa. En general, se obtienen mayores resistencias a la compresión con mayores presiones de compactación debido a la porosidad reducida del polvo compacto a menos que, como se explica anteriormente, la mayor presión de compactación diera por resultado una disminución en vez de un aumento de la densidad del polvo compacto (medido después de haber quitado la presión de compactación).

En el caso de que el material particulado tenga un contenido en agua relativamente alto, este contenido en agua determina, en un segundo aspecto de la invención, el límite de presión de compactación superior del intervalo en donde debería seleccionarse la presión de compactación. En este segundo aspecto de la invención, al menos una muestra del material particulado se somete a una prueba de saturación de agua en donde la muestra se comprime con una presión de compactación creciente hasta que se alcanza una presión de compactación predeterminada o, en caso de que el material particulado tenga un alto contenido en agua tal que, cuando se comprime la muestra, el agua comienza a expulsarse de dicha muestra a partir de una menor presión de compactación, que es menor que dicha presión de compactación predeterminada, al menos hasta que se alcance dicha menor presión de compactación.

El límite de presión de compactación superior del intervalo en donde se selecciona la presión de compactación usada para moldear por presión el material particulado, es primero de todo al menos 7 MPa menor que la presión de compactación predeterminada aplicada en la prueba de saturación de agua. En caso de que el material particulado tenga un contenido en agua alto tal que el agua se expulsa ya del material particulado cuando se alcanza una menor presión de compactación, el límite de presión de compactación superior debería ser al menos 7 MPa menor que esta presión de compactación inferior. Se ha observado de hecho que cuando se comprime el material particulado con una presión de compactación tal que el agua comienza a expulsarse de ahí, o incluso con una presión de compactación que es algo menor, más particularmente menos que 7 MPa por debajo, la resistencia a la compresión de los polvos compactos carbonatados disminuye considerablemente. Por otro lado se ha encontrado que incluso con contenidos en agua relativamente altos pueden obtenerse buenas resistencias a la compresión cuando se aplican presiones de compactación menores, es decir, las presiones de compactación que son al menos 7 MPa menores que la presión de compactación a la que el agua comienza a expulsarse del material particulado comprimido.

Preferiblemente, el límite de presión de compactación superior del intervalo en que se selecciona la presión de compactación a aplicar para moldear por presión el material particulado es al menos 10 MPa menor que la presión de compactación más alta aplicada en la prueba de saturación de agua y al menos 10 MPa menor que dicha presión de compactación menor a partir de la que el agua comienza a expulsarse del material particulado.

Dependiendo del contenido en agua del material particulado, no se expulsa agua o solo a mayores presiones de compactación. La presión de compactación predeterminada que se aplica en la prueba de saturación de agua como presión de compactación más alta se selecciona en base a las presiones de compactación que son factibles en la práctica. Como se ha encontrado que pueden obtenerse ya buenas resistencias a la compresión con presiones de

compactación relativamente bajas, el límite de presión de compactación superior es preferiblemente menor que 60 MPa, más preferiblemente menor que 50 MPa y lo más preferiblemente menor que 40 MPa. La presión de compactación más alta aplicada en la prueba de saturación de agua no debería por lo tanto tener que ser mayor que 7 MPa por encima de estos límites superiores. Como se menciona anteriormente, el límite de presión de compactación inferior debería ser mayor que 5 MPa. Preferiblemente, este límite de presión de compactación inferior es mayor que 7 MPa, más preferiblemente mayor que 10 MPa y lo más preferiblemente mayor que 15 MPa.

Preferiblemente se realizan tanto la prueba de densidad como la prueba de saturación de agua. Si se realizan tanto la prueba de densidad como la prueba de saturación de agua, ambas pruebas dan por resultado un intervalo en donde se va a seleccionar la presión de compactación. En el caso que el intervalo obtenido por la prueba de densidad no sea el mismo que el intervalo obtenido por la prueba de saturación de agua, la parte de solapamiento de ambos intervalos debería determinarse y la presión de compactación debería seleccionarse en esta parte de solapamiento de ambos intervalos cumpliendo así tanto con la prueba de densidad como con la prueba de saturación de agua.

El material particulado contiene preferiblemente al menos una cantidad mínima de agua, en particular una cantidad de al menos 1% en peso seco, de manera que durante la etapa de carbonatación no tiene que suministrarse agua, por ejemplo, por medio del gas que contiene dióxido de carbono, para permitir la reacción de carbonatación. Mayores contenidos de agua, en particular contenidos de agua de al menos 3% en peso seco y preferiblemente de al menos 5% en peso seco, se prefieren, sin embargo, en particular en vista de poder conseguir polvos compactos que tienen una mayor resistencia verde. El contenido de agua del material particulado puede aumentarse añadiendo agua a él para aumentar la resistencia verde de los polvos compacto, en particular a una resistencia a la compresión que es mayor que 1 MPa, preferiblemente mayor que 2 MPa y más preferiblemente mayor que 3 MPa. La prueba de saturación de agua permite aumentar el contenido de agua a un grado tal que se obtiene una resistencia verde máxima mientras que se obtiene aún la resistencia a la compresión necesaria después de la etapa de carbonatación. La prueba de saturación de agua permite de hecho determinar fácilmente cuando el contenido de agua se vuelve demasiado alto de manera que la presión de compactación máxima que puede usarse para moldear por presión el material particulado se vuelve demasiado bajo para alcanzar una suficiente compactación del material particulado. Esta presión de compactación máxima debería en particular permanecer mayor que el límite de presión de compactación inferior de 5 MPa, preferiblemente de 7 MPa, más preferiblemente de 10 MPa y lo más preferiblemente de 15 MPa.

En caso de que el material particulado tenga un alto contenido en agua tal que no pueda alcanzarse la resistencia a la compresión necesaria, en particular en el caso de que el límite de presión de compactación superior del intervalo determinado por medio de la prueba de saturación de agua sería menor que el límite de presión de compactación inferior de ese intervalo (que es mayor que 5 MPa, preferiblemente mayor que 7 MPa, más preferiblemente mayor que 10 MPa y lo más preferiblemente mayor que 15 MPa), el contenido en agua del material particulado puede disminuirse antes de la etapa de moldeo por presión, en particular por secado. El contenido de agua se reduce en particular a un contenido en agua predeterminado que es mayor que 3% en peso seco y preferiblemente mayor que 5% en peso seco.

En vista de los costes de una etapa de secado, dicha etapa de secado preferiblemente se evita. Esto puede hacerse componiendo el material particulado como una mezcla de una cantidad de un primer material particulado, que tiene un primer contenido en agua, con una cantidad de un segundo material particulado, que tiene un segundo contenido de agua que es menor que el primer contenido en agua, y disminuyendo la relación entre la cantidad del primer material particulado a la cantidad del segundo material particulado. De la misma forma, si el contenido de agua del material particulado fuera demasiado alto, el contenido de agua puede reducirse de nuevo componiendo el material particulado como una mezcla de dichos primer y segundo materiales particulados aunque aumentando en vez de disminuyendo la relación entre la cantidad del primer material particulado a la cantidad del segundo material particulado.

El primer material particulado, es decir, el material que tiene el mayor contenido en agua, puede ser en particular un material de escoria de acero inoxidable que contiene al menos 3% en peso seco, en particular al menos 5% en peso seco y más particularmente al menos 7% en peso seco de  $\gamma$ -silicato dicálcico. Este primer material particulado puede por consiguiente ser los denominados finos de una escoria de acero inoxidable. En la práctica tienen un contenido en agua bastante alto de por ejemplo entre 15 y 20% en peso seco y son difíciles de secar debido a que el agua está fuertemente absorbida en el material particulado.

El segundo material particulado, es decir, el material que tiene el menor contenido en agua, puede ser en particular un material de escoria de acero inoxidable que contiene menos  $\gamma$ -silicato dicálcico que el primer material particulado. Este segundo material puede consistir por consiguiente en una fracción de escoria de acero inoxidable más gruesa que se ha molido a un tamaño de partícula más fina, en particular de manera que al menos 50% en vol. del segundo material particulado tiene un tamaño de partícula menor que 1000  $\mu\text{m}$ , preferiblemente menor que 500  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente menor que 250  $\mu\text{m}$  y lo más preferiblemente menor que 100  $\mu\text{m}$ . Cuando se muele en seco la fracción de escoria de acero inoxidable más grueso, se ha encontrado que el material fino resultante tiene un bajo contenido en agua, en particular un contenido en agua de menos de 0,3% en peso seco.

El segundo material puede también ser un material particulado que no es carbonatable. Podría comprender por ejemplo el desecho, es decir, las partículas de acero finas, que resultan del desbarbado de partes de acero y también polvo extraído de/filtrado de gases de chimenea de un convertidor de acero en el caso que estos gases de chimenea

comprendan por ejemplo partículas de acero fino que se alimentan en el horno de acero aunque una parte considerable del cual puede soplar del horno por la corriente hacia arriba generada en él.

### Resultados experimentales

#### Experimento 1: Fracción de relleno

- 5 Un material de escoria de acero inoxidable se pulverizó a un tamaño de partícula de entre 0 y 35 mm y se separó en una fracción de 10 a 35 mm y una fracción de 0 a 10 mm. La fracción de 0 a 10 mm se separó en una fracción de 0 a 2 mm y en una fracción de 2 a 10 mm.

De la fracción de 0 a 2 mm, las partículas de acero se quitaron y la fracción se separó en una fracción de arena gruesa de 0,5 a 2 mm y en una fracción de arena fina de 0 a 0,5 mm.

- 10 Por medio de un aparato oscilante húmedo, las partículas de acero se quitaron de la fracción de 2 a 10 mm. La fracción de escoria restante se separó magnéticamente en una fracción que era aún relativamente rica en metal y una fracción que contenía menos metal. La fracción rica en metal se molió, mediante un proceso de molienda en seco, a un tamaño de menos de 100 µm y las partículas metálicas se quitaron de ahí. La distribución de tamaño de partículas de la fracción de escoria restante, es decir, la denominada fracción de relleno, se muestra en la Figura 1. Esta fracción de relleno tenía un contenido en agua de menos de 0,3% en peso seco. Un análisis químico mostró que la fracción de relleno no contenía hidróxidos o carbonatos. Cuando se puso esta fracción de relleno en una atmósfera que está saturada con agua a una temperatura de 20°C, solo absorbió aproximadamente 1% en peso seco de agua.

- 15 Por medio de un picnómetro se determinó que la densidad de las partículas de relleno es 3392 kg/m<sup>3</sup>. La densidad aparente de la fracción de relleno, compactada por su propio peso, fue igual a 1053 kg/m<sup>3</sup> de manera que tenía una porosidad de 69%.

- 20 1500 g de esta fracción de relleno se mezclaron con diferentes cantidades de agua (expresada como porcentaje en peso seco de la fracción de relleno seco). Las mezclas se pusieron en un molde de 14 cm x 10 cm x 8 cm y se moldearon por presión con diferentes presiones de compactación. Como se ilustra en la Figura 2A las paredes laterales del molde se proporcionaron por debajo con agujeros 10 de manera que el agua podría expulsarse del material particulado a mayores contenidos de agua y presiones de compactación. Después de la etapa de moldeo por presión, los polvos compactos obtenidos se transfirieron a un recipiente de vidrio de 2 litros para la etapa de carbonatación. El periodo entre la adición del agua al material particulado y el comienzo de la etapa de carbonatación fue menor que 15 minutos.

- 25 Durante la etapa de carbonatación, el recipiente de vidrio se mantuvo en un baño de agua que tenía una temperatura de 30°C. Inicialmente, el recipiente se purgó durante 1 minuto con gas de dióxido de carbono seco, 100% puro. La salida del recipiente se cerró después y el dióxido de carbono se mantuvo en el recipiente a una presión manométrica de entre 0,01 y 0,02 MPa. Después de 24 horas los polvos compactos carbonatados se secaron durante 2 horas a 105°C y la resistencia a la compresión de los polvos compactos carbonatados se determinó de acuerdo con la norma europea EN 12390-3:2009. Cada experimento se hizo con cinco repeticiones y los valores promedio de los diferentes valores se indican en la Tabla 1.

Tabla 1: Experimentos con la carbonatación de la fracción de relleno de escoria de acero inoxidable moldeada por presión con diferentes presiones de compactación y que tiene diferentes contenidos de agua.

Exp.	Presión de comp. (MPa)	Agua (% en peso)	Porosidad total (% en vol.)	Porosidad de insat. (% en vol.)	Resistencia de compr. (MPa)	Absorción de CO <sub>2</sub> (%)	Densidad en seco (g/cm <sup>3</sup> )	Agua expulsada
F0A	3,57	0	58,49	58,49	<1	nd	1,41	-
F0B	7,14	0	57,44	57,44	<1	nd	1,44	-
F0C	10,71	0	56,58	56,58	<1	nd	1,47	-
F0D	14,29	0	55,84	55,84	<1	nd	1,50	-
F0E	21,43	0	54,84	54,84	<1	nd	1,53	-
F0F	28,57	0	53,75	53,75	<1	nd	1,57	-
F5A	14,29	5	39,96	29,78	12,81	4,5	2,04	-
F5B	21,43	5	38,13	27,65	24,31	5,3	2,10	-
F5C	28,57	5	35,91	25,04	28,12	4,9	2,17	-

F10A	14,29	10	39,52	19,01	19,00	5,7	2,05	-
F10B	21,43	10	37,74	16,63	21,56	5,7	2,11	-
F10C	25,71	10	38,07	17,08	13,76	nd	2,10	-
F12A	18,57	12	38,51	13,50	28,48	6,2	2,08	-
F15A	14,29	15	38,32	6,95	21,37	nd	2,09	-
F15B	21,43	15	37,91	6,33	2,62	0,4	2,10	-
F15C	25,71	15	36,68	4,48	<1	0,4	2,15	+
F17A	10,71	17,5	40,14	4,63	<1	0,5	2,03	+
F20A	3,57	20	43,05	4,44	<1	nd	1,93	+

nd: no determinado

5 En los diferentes experimentos se midió la altura, y por consiguiente el volumen, de los polvos compactos moldeados por presión después de haber liberado la presión de compactación y después de haber carbonatado los polvos compactos. La porosidad total de los polvos compactos se calculó partiendo de este volumen, el peso de la fracción de relleno (1500 gramos) y la densidad de las partículas de relleno (3392 kg/m<sup>3</sup>). La porosidad insaturada se calculó como la porosidad total menos el volumen de agua (siendo 1 kg de agua igual a 1 dm<sup>3</sup>). La densidad en seco obtenida después de moldear por presión de los polvos compactos, es decir, antes de la etapa de carbonatación, se calculó partiendo del volumen de los polvos compactos y el peso de la fracción de relleno. La cantidad de dióxido de carbono absorbido durante la etapa de carbonatación se determinó en los polvos compactos carbonatados por un ATD (Análisis térmico diferencial).

10 Las Figuras 3A a 3D muestran respectivamente la porosidad insaturada, la resistencia a la compresión (después de la carbonatación), la porosidad total (antes de la carbonatación) y la densidad en seco (antes de la carbonatación) de los polvos compactos de los diferentes experimentos indicados en la Tabla 1. Por medio del programa informático Surfer®9 se trazaron líneas de valores idénticos en estas figuras.

15 En las Figuras 3B a 3D, y en la Tabla 1, puede verse que cuando, para un mismo contenido de agua, la presión de compactación aumenta, y la densidad en seco de los polvos compactos aumenta (o la porosidad total disminuye), la resistencia a la compresión de los polvos compactos carbonatados aumenta. Este es por ejemplo el caso para la serie de experimentos F5A a F5C y para la serie F10A a F10B. Por el contrario, cuando la densidad en seco de los polvos compactos disminuye (o la porosidad total aumenta) tras un aumento de la presión de compactación, la resistencia a la compresión de los polvos compactos carbonatados disminuye de repente. Este es por ejemplo el caso para la serie de experimentos F10B a F10C en donde la presión de compactación aplicada fue respectivamente 21,4 y 25,7 MPa. Para un contenido en agua del 10% en peso seco, la presión de compactación debería ser por consiguiente menor que 25,7 MPa de manera que, a pesar de la menor presión de compactación, la resistencia a la compresión de los polvos compactos carbonatados aumenta de 13,8 MPa a 21,6 MPa.

25 En los experimentos F15C, F17A y F20A la presión de compactación se aumentó hasta que el agua comenzó a expulsarse del material comprimido, que se dio a las presiones de compactación indicadas. En las Figuras 3A a 3D puede verse que cuando el agua comienza a expulsarse desde el material compactado a estas presiones de compactación, la presión de compactación aplicada para moldear por presión los polvos compactos debería ser considerablemente menor que esta presión de compactación. En el experimento F15C el agua comenzó por ejemplo a expulsarse a una presión de compactación de 25,7 MPa. A pesar del hecho de que a esta presión de compactación la densidad en seco del polvo compacto todavía aumentó (o la porosidad total todavía disminuyó), el polvo compacto carbonatado no tenía casi resistencia (no medible). Una pequeña disminución de la presión de compactación a 21,4 MPa en el experimento F15B resultó en ya una pequeña resistencia a la compresión (de solo 2,6 MPa) aunque una mayor disminución de la compactación, a 14,3 MPa en el experimento F15A, dio por resultado una resistencia a la compresión mucho mayor de 21,4 MPa. Por consiguiente, incluso para contenidos en agua relativamente grandes, el método de la presente invención permite alcanzar las resistencias a la compresión más óptimas sin tener que secar el material.

40 Según la invención, la presión de compactación aplicada para moldear por presión el material particulado sería al menos 7 MPa menor que la presión de compactación a la que se expulsa el agua del material. En el experimento F17A el agua se expulsa ya del material particulado a una presión de compactación de 10,7 MPa, debido al contenido de agua relativamente alto de 17,5% en peso. Disminuir la presión de compactación a menos de 3,7 MPa no es posible sin embargo de acuerdo con la presente invención ya que la presión de compactación sería mayor que 5 MPa. En caso de una fracción de relleno que contiene 17,5% en peso o más de agua, el secado del material o mezclarlo con un material particulado secante es por consiguiente necesario.

De los experimentos F15C, F17A y F20A, parece que el agua se expulsa del material moldeado por presión cuando se comprime con una presión de compactación tal que la porosidad insaturada calculada es igual a aproximadamente 4,5% en vol. En realidad la porosidad insaturada será incluso algo mayor ya que las partículas de la fracción de relleno absorben una pequeña cantidad de agua, que no está presente por consiguiente en los poros.

5 En la Figura 3B puede verse que en particular para presiones de compactación entre 15 y 30 MPa, la resistencia a la compresión de los polvos compactos carbonatados aumenta fuertemente cuando aumenta el contenido de agua de los polvos compactos de 0 a 5% en peso seco. La porosidad total también disminuye fuertemente mientras la densidad en seco aumenta correspondientemente. Para un contenido de agua de 0%, es decir, para un material seco, los polvos compactos, incluso cuando se moldean por presión con una alta presión de compactación, tenían solo una resistencia  
10 verde mínima (debido a la porosidad demasiado alta) de manera que no podrían manejarse de forma manual. Los polvos compactos con un contenido mayor en agua, en particular un contenido en agua de 5% o mayor, tenían por el contrario suficientes resistencias verdes, que aparece de las porosidades totales mucho menores de estos polvos compactos. Para menores presiones de compactación, en particular las presiones de compactación entre 5 y 15 MPa, mayores contenidos de agua permiten alcanzar menores porosidades o mayores densidades en seco dando por  
15 resultado mayores resistencias a la compresión. Sin embargo, las resistencias a la compresión obtenidas son generalmente menores que las resistencias a la compresión obtenidas para menores contenidos de agua con mayores presiones de compactación.

Experimento 2: Fracción de arena fina

20 El experimento 1 se repitió con la fracción de arena fina de 0 a 0,5 mm del material de escoria de acero inoxidable. Se usaron sin embargo otras presiones de compactación y además un mayor contenido en agua adicional. La distribución de tamaño de partícula de la fracción de arena fina se muestra en la Figura 1.

La fracción de arena fina absorbió fuertemente agua. Cuando se almacena a 20°C en una atmósfera que está saturada con agua, absorbe por ejemplo más del 15% de agua. Las pruebas de compactación de Proctor llevadas a cabo con dicha fracción de arena fina han mostrado que la mayor densidad de empaquetamiento se alcanza en la prueba de  
25 compactación de Proctor para un contenido en agua de aproximadamente 22% en peso seco. La densidad de empaquetamiento obtenida en la prueba de compactación de Proctor corresponde a la densidad de empaquetamiento obtenida con una presión de compactación relativamente baja, en particular una presión de compactación de entre 10 y 15 MPa.

Los parámetros aplicados y los resultados de prueba medidos y calculados se indican en la Tabla 2.

30 Tabla 2: Experimentos con la carbonatación de la fracción de arena fina de 0 a 0,5 mm de escoria de acero inoxidable moldeado por presión con diferentes presiones de compactación y que tienen diferentes contenidos en agua.

Exp.	Presión de comp. (MPa)	Agua (% en peso)	Porosidad total (% en vol.)	Porosidad de insat. (% en vol.)	Resistencia a la compr. (MPa)	Densidad en seco (g/cm <sup>3</sup> )	Agua expulsada
S0A	7,75	0	44,49	44,49		1,67	-
S0B	15,42	0	43,30	43,30		1,71	-
S0C	23,11	0	41,47	41,47		1,76	-
S0D	30,62	0	40,35	40,35		1,80	-
S0E	38,30	0	39,47	39,47		1,82	-
S5A	7,72	5	44,23	35,84	10,01	1,68	-
S5B	15,44	5	41,53	32,73	15,72	1,76	-
S5C	23,10	5	40,39	31,42	18,00	1,79	-
S5D	30,72	5	38,64	29,40	24,87	1,85	-
S5E	38,39	5	36,88	27,38	31,16	1,90	-
S10A	7,70	10	44,64	27,98	16,89	1,67	-
S10B	15,38	10	41,55	23,95	27,90	1,76	-
S10C	23,08	10	39,39	21,15	29,25	1,82	-

## ES 2 716 934 T3

S10D	30,61	10	37,81	19,09	33,68	1,87	-
S10F	38,39	10	36,84	17,83	40,78	1,90	-
S15A	7,70	15	45,06	20,26	18,59	1,65	-
S15B	15,39	15	40,72	13,96	25,43	1,78	-
S15C	23,04	15	39,07	11,56	23,95	1,83	-
S15C	30,64	15	37,66	9,51	15,32	1,88	-
S15E	38,28	15	33,27	3,91	7,05	2,01	-
S20A	7,67	20	43,32	9,19	7,40	1,71	-
S20B	15,30	20	41,21	5,82	5,83	1,77	-
S20C	23,89						
S25A	7,66	25	43,40	0,81		1,70	+

5 En los diferentes experimentos se midió la altura, y por consiguiente el volumen, de los polvos compactos moldeados por presión después de haber liberado la presión de compactación y después de haber carbonatado los polvos compactos. La porosidad total de los polvos compactos se calculó partiendo de este volumen, el peso de la fracción de arena fina (1500 gramos) y la densidad de las partículas de arena de escoria (3000 kg/m<sup>3</sup>). La porosidad insaturada se calculó como la porosidad total menos el volumen de agua (siendo 1 kg de agua igual a 1 dm<sup>3</sup>). La densidad en seco obtenida después de moldear por presión los polvos compactos, es decir antes de la etapa de carbonatación, se calculó partiendo del volumen de los polvos compactos y el peso de la fracción de arena fina.

10 Las Figuras 4A a 4D muestran respectivamente la porosidad insaturada, la resistencia a la compresión (después de la carbonatación, la porosidad total (antes de la carbonatación) y la densidad en seco (antes de la carbonatación) de los polvos compactos de los diferentes experimentos indicados en la Tabla 2.

15 En las Figuras 4B a 4D, y en la Tabla 2, puede verse que como, para un mismo contenido de agua, la presión de compactación aumenta, y la densidad en seco de los polvos compactos aumenta (o la porosidad total disminuye), la resistencia a la compresión de los polvos compactos carbonatados aumenta. Este es por ejemplo el caso para la serie de experimentos S5A a S5E y S10A a S10F. En contraste a la fracción de relleno, una disminución de la densidad en seco de los polvos compactos tras un aumento de la presión de compactación no se ha observado en los experimentos realizados con la fracción de arena fina. Esto puede deberse a una estructura diferente o composición de las partículas de arena fina o puede deberse a una distribución de tamaño de partícula más equilibrada de la misma. El método de la presente invención no necesita examen de la estructura o distribución de tamaño de partícula de las partículas sino que necesita sencillamente la prueba del efecto de un aumento de la presión de compactación tras la densidad en seco de los polvos compactos.

25 En las Figuras 4A a 4D puede verse también que cuando el agua comienza a expulsarse del material compactado a una cierta presión de compactación, la presión de compactación aplicada moldeando por presión los polvos compactos debería ser considerablemente menor que esta presión de compactación. En el experimento S25A la fracción de arena fina se comprimió para alcanzar una porosidad insaturada de solo 0,8% de manera que una cantidad considerable de agua se expulsó desde el material comprimido. De hecho, otro experimento ha mostrado que el agua empieza a expulsarse de la fracción de arena fina tan pronto como su porosidad insaturada calculada (sin tener en cuenta el agua absorbida por las partículas de arena en sí mismas) se reduce al 3% en vol. El hecho de que esta porosidad insaturada sea menor que la porosidad insaturada de la fracción de relleno puede explicarse por el hecho de que las partículas de la fracción de arena fina absorben más agua que las partículas de la fracción de relleno.

35 Para un contenido en agua de 15% en peso seco, la resistencia a la compresión aumentó cuando aumentaba la presión de compactación de 7,7 a 15,4 MPa (Exp. S15A a S15B) pero después disminuye cuando la presión de compactación se aumenta más de 15,4 a 38,3 MPa (Exp. S15B a S15E), a pesar del hecho de que la porosidad disminuyó. Como la porosidad se redujo en el Experimento S15E a solo 3,14% en vol., está claro que con una presión de compactación algo mayor, el agua comenzaría a expulsarse del material. Para alcanzar una presión de compactación suficientemente alta, en particular una presión de compactación de al menos 10 MPa (que es por ejemplo un elemento esencial de la definición de "masa de retención de forma" en la legislación belga), una menor presión de compactación debería usarse por consiguiente para dicho contenido alto de agua. Para menores contenidos en agua, en particular para un contenido en agua de 5% en peso seco, mayores presiones de compactación dan por resultado mayores resistencias a la compresión. Sin embargo, como el secado de la fracción de arena fina húmeda se va a evitar, en caso de que la fracción de arena fina tenga un contenido en agua de 15% en peso seco, el método

5 de la presente invención permite obtener una resistencia a la compresión bastante alta de aproximadamente 25 MPa usando de forma sencilla a menor presión de compactación de 15 MPa para dicho contenido de agua relativamente alto. Por otro lado, si el contenido en agua es todavía mayor, por ejemplo 20% en peso, dichas altas resistencias a la compresión no pueden conseguirse. Una etapa de secado puede evitarse sin embargo mezclando por ejemplo 75% en peso de la fracción de arena fina (que contiene 20% de agua) con 25% en peso de la fracción de relleno (que contiene menos de 0,3% de agua) para obtener una mezcla que contiene aproximadamente 15% de agua.

10 En la Figura 4B puede verse que en particular para las presiones de compactación entre 15 y 30 MPa, la resistencia a la compresión de los polvos compactos carbonatados aumenta fuertemente cuando aumenta el contenido en agua de los polvos compactos de 0 a 5% en peso seco. En comparación a la fracción de relleno, la porosidad total sin embargo disminuyó menos fuertemente. Un aumento similar de la resistencia a la compresión puede sin embargo explicarse posiblemente por el hecho de que las partículas de la fracción de arena fina absorben más agua que la fracción de relleno de manera que la adición de más agua no solo reduce la porosidad sino que puede mejorar además la reacción de carbonatación.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para producir un artículo moldeado por presión, unido a carbonato, cuyo método comprende las etapas de:

- proporcionar un material particulado que es carbonatable y que contiene agua;

5 - moldear por presión el material particulado para formar un polvo compacto; y

- carbonatar el material particulado en dicho polvo compacto para producir carbonatos transformando por consiguiente el polvo compacto en dicho artículo moldeado por presión, unido a carbonato, carbonatándose el material particulado poniendo en contacto el polvo compacto con un gas que contiene al menos 1% en vol. de dióxido de carbono,

caracterizado por que

10 Antes de moldear por presión el material particulado para formar dicho polvo compacto, se realiza una serie de pruebas en donde para cada presión de compactación de una serie de presiones de compactación crecientes, que oscilan de una presión de compactación más baja a una más alta, al menos una muestra del material particulado se moldea por presión con dicha presión de compactación y, después de haber liberado la presión de compactación, se determina un parámetro indicativo de la densidad de la muestra moldeada por presión; y

15 El material particulado se moldea por presión para formar dicho polvo compacto con una presión de compactación que se selecciona en un intervalo delimitado por un límite de presión de compactación inferior y uno superior, siendo el límite de presión de compactación inferior mayor que 5 MPa y siendo el límite de presión de compactación superior igual a o menor que dicha presión de compactación más alta y, en el caso en que la densidad disminuye cuando en dicha serie de pruebas la presión de compactación se aumenta desde una menor presión de compactación de dicha serie de presiones de compactación a una mayor presión de compactación de dicha serie, dicho límite de presión de compactación superior es menor que dicha mayor presión de compactación y preferiblemente igual a o menor que dicha menor presión de compactación.

25 2. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por que antes de moldear por presión el material particulado para formar dicho polvo compacto, al menos una muestra del mismo se somete a una prueba en donde la muestra se comprime con una presión de compactación creciente, que incluye al menos presiones de compactación comprendidas entre dicha presión de compactación más baja y más alta, hasta que se alcanza una presión de compactación predeterminada o, en el caso en que el material particulado tiene dicho alto contenido de agua que, cuando se comprime la muestra, el agua comienza a expulsarse de dicha muestra a partir de una presión de compactación menor, que es menor que dicha presión de compactación predeterminada, al menos hasta que se alcance dicha presión de compactación menor; y dicho límite de presión de compactación superior es al menos 7 MPa menor que dicha presión de compactación predeterminada y al menos 7 MPa menor que dicha presión de compactación menor en caso de que el material particulado tenga dicho alto contenido de agua.

30 3. Un método para producir un artículo moldeado por presión, unido a carbonato, cuyo método comprende las etapas de:

35 - proporcionar un material particulado que es carbonatable y que contiene agua;

- moldear por presión el material particulado para formar un polvo compacto; y

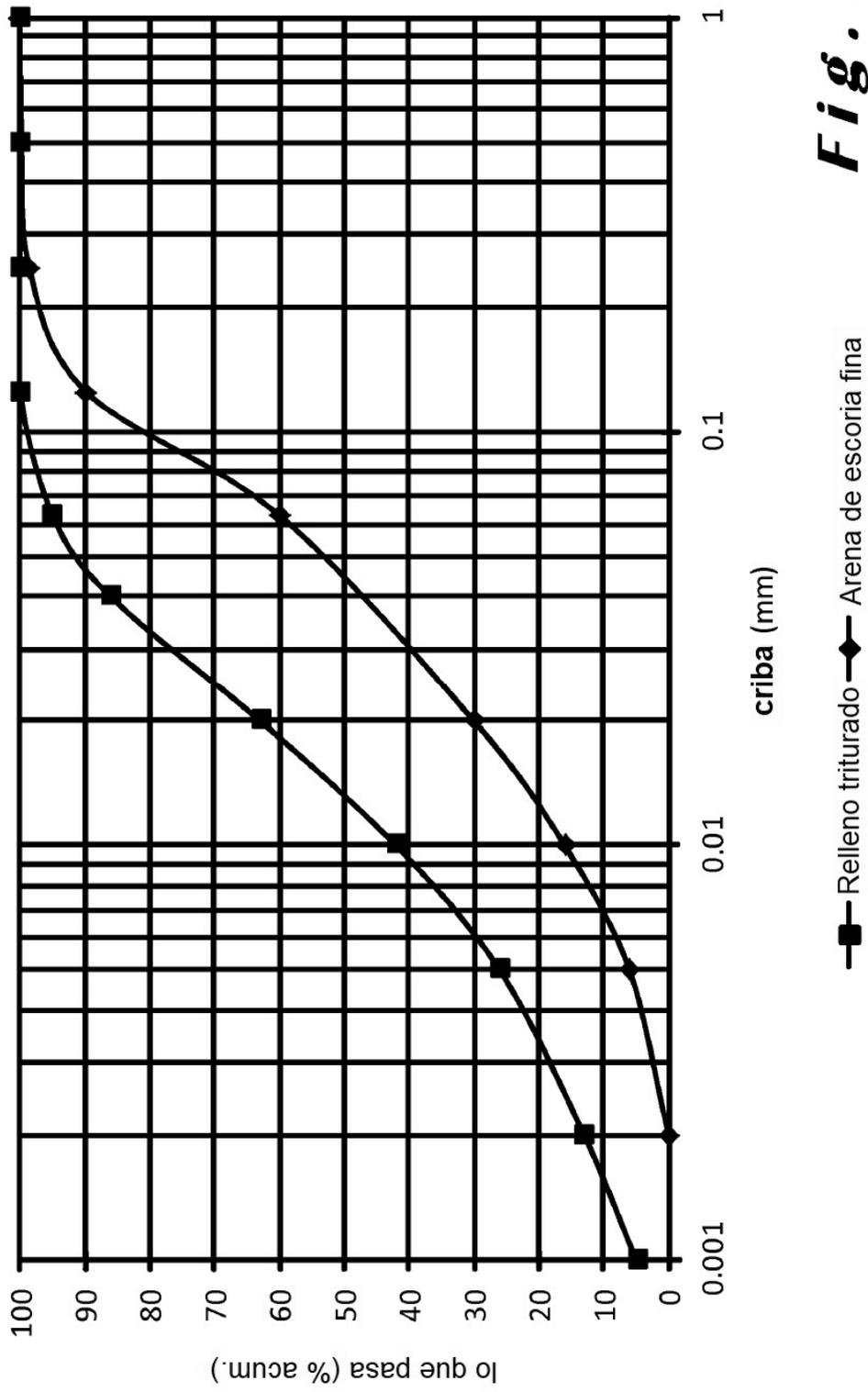
- carbonatar el material particulado en dicho polvo compacto para producir carbonatos transformando por consiguiente el polvo compacto en dicho artículo moldeado por presión, unido a carbonato, carbonatándose el material particulado poniendo en contacto el polvo compacto con un gas que contiene al menos 1% en vol. de dióxido de carbono,

40 caracterizado por que

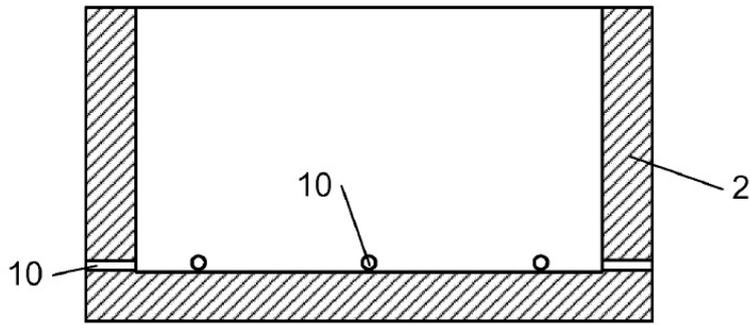
45 Antes de moldear por presión el material particulado para formar dicho polvo compacto, al menos una muestra del mismo se somete a una prueba en donde la muestra se comprime con una presión de compactación creciente hasta que se alcanza una presión de compactación predeterminada o, en el caso de que el material particulado tenga un alto contenido de agua tal que, cuando se comprime la muestra, el agua comienza a expulsarse desde dicha muestra a partir de una presión de compactación inferior, que es menor que dicha presión de compactación predeterminada, al menos hasta que se alcanza dicha menor presión de compactación; y el material particulado se moldea por presión para formar dicho polvo compacto con una presión de compactación que se selecciona en un intervalo delimitado por un límite de presión de compactación inferior y uno superior, siendo el límite de presión de compactación inferior mayor que 5 MPa y siendo el límite de presión de compactación superior al menos 7 MPa menor que dicha presión de compactación predeterminada y al menos 7 MPa menor que dicha presión de compactación menor en el caso de que el material particulado tenga dicho alto contenido en agua.

4. Un método según la reivindicación 2 o 3, caracterizado por que dicho límite de presión de compactación superior es al menos 10 MPa menor que dicha presión de compactación predeterminada y al menos 10 MPa menor que dicha presión de compactación menor en el caso de que el material particulado tenga dicho alto contenido en agua.
5. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que dicho límite de presión de compactación superior es menor que 60 MPa, preferiblemente menor que 50 MPa y más preferiblemente menor que 40 MPa.
6. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que dicho límite de presión de compactación inferior es mayor que 7 MPa, preferiblemente mayor que 10 MPa y más preferiblemente mayor que 15 MPa.
7. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el material particulado comprende escoria de un proceso de producción de metal, escoria de la producción de fósforo, ceniza del fondo y/o ceniza volante, el material particulado preferiblemente comprende escoria de acero, en particular escoria de acero inoxidable.
8. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que dicho material particulado se prepara mezclando un primer material particulado, que es carbonatable, con un segundo material particulado, que no es carbonatable.
9. Un método según la reivindicación 8, caracterizado por que dicho segundo material particulado comprende polvo extraído de gases de chimenea de un convertidor de acero y/o desechos que resultan del desbarbado de partes de acero, cuyo segundo material particulado comprende en particular más de 30%, preferiblemente más del 40% y más preferiblemente más del 50% en peso seco de hierro metálico y más del 1%, preferiblemente más de 4% y más preferiblemente más del 8% en peso seco de óxidos de hierro, alimentándose el artículo moldeado por presión, unido a carbonato producido preferiblemente a un alto horno.
10. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que comprende la etapa de aumentar el contenido de agua del material particulado que se proporciona para moldearse por presión y carbonatarse a un contenido de agua predeterminado aumentando por consiguiente la resistencia a la compresión de dicho polvo compacto antes de carbonatarse, en particular a una resistencia a la compresión que es mayor que 1 MPa, preferiblemente mayor que 2 MPa y más preferiblemente mayor que 3 MPa.
11. Un método según la reivindicación 10, caracterizado por que el contenido de agua de dicho material particulado se aumenta a dicho contenido de agua predeterminado añadiendo agua a dicho material particulado y/o componiendo dicho material particulado como una mezcla de una cantidad de un primer material particulado, que tiene un primer contenido de agua, y una cantidad de un segundo material particulado, que tiene un segundo contenido de agua que es menor que dicho primer contenido de agua, aumentando la relación entre la cantidad de dicho primer material particulado a la cantidad de dicho segundo material particulado.
12. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que comprende la etapa de disminuir el contenido de agua del material particulado que se proporciona para moldearse por presión y carbonatarse a un contenido de agua predeterminado, que es mayor que 3% en peso seco, preferiblemente mayor que 5% en peso seco.
13. Un método según la reivindicación 12, caracterizado por que el contenido de agua de dicho material particulado se disminuye a dicho contenido de agua predeterminado secando el material particulado y/o componiendo dicho material particulado como una mezcla de una cantidad de un primer material particulado, que tiene un primer contenido de agua, con una cantidad de un segundo material particulado, que tiene un segundo contenido de agua que es menor que dicho primer contenido de agua, y disminuyendo la relación entre la cantidad de dicho primer material particulado a la cantidad de dicho segundo material particulado.
14. Un método según la reivindicación 11 o 13, caracterizado por que dicho primer material particulado comprende un material de escoria de acero inoxidable que contiene al menos 3% en peso seco, en particular al menos 5% en peso seco y más particularmente al menos 7% en peso seco de  $\gamma$ -silicato dicálcico.
15. Un método según la reivindicación 14, caracterizado por que dicho segundo material particulado comprende un material de escoria de acero inoxidable que contiene menos  $\gamma$ -silicato dicálcico que dicho primer material particulado.
16. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado por que dicho gas contiene al menos 3% en vol., preferiblemente al menos 5% en vol. y más preferiblemente al menos 7% en vol. de dióxido de carbono.
17. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado por que dicho gas está a una presión manométrica de menos de 0,5 MPa, preferiblemente a una presión manométrica de menos de 0,2 MPa y más preferiblemente a una presión manométrica de menos de 0,1 MPa.
18. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado por que el material particulado que se moldea por presión para formar dicho polvo compacto tiene un contenido en agua de al menos 1%, preferiblemente al menos 3% y más preferiblemente al menos 5% en peso seco.

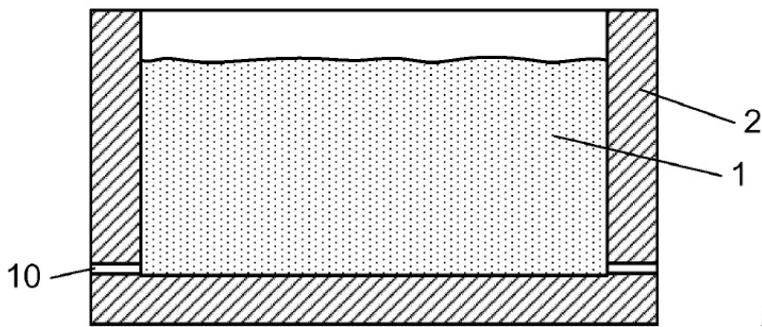
19. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado por que al menos 50% en vol. de dicho material particulado tiene un tamaño de partícula menor que 1000  $\mu\text{m}$ , preferiblemente menor que 500  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente menor que 250  $\mu\text{m}$  y lo más preferiblemente menor que 100  $\mu\text{m}$  y al menos 50% en vol. de dicho material particulado tiene un tamaño de partícula mayor que 1  $\mu\text{m}$ , preferiblemente mayor que 5  $\mu\text{m}$  y más preferiblemente mayor que 10  $\mu\text{m}$ .
- 5



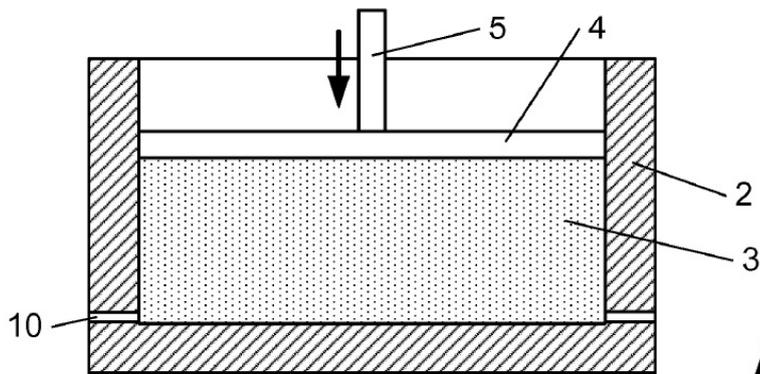
**Fig. 1**



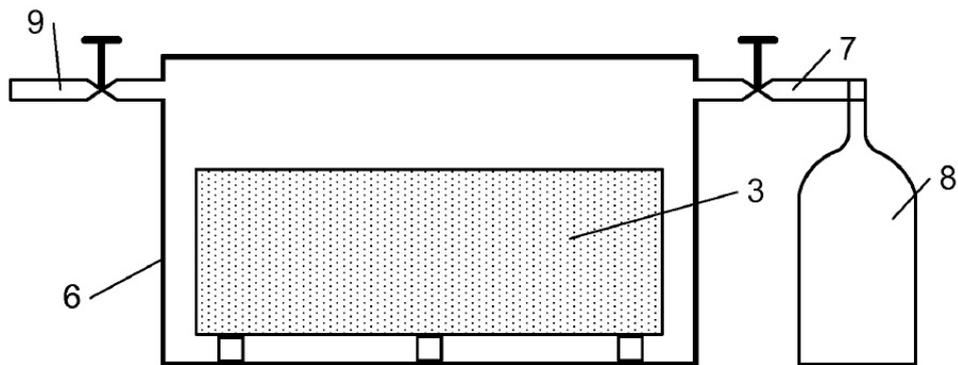
**Fig. 2A**



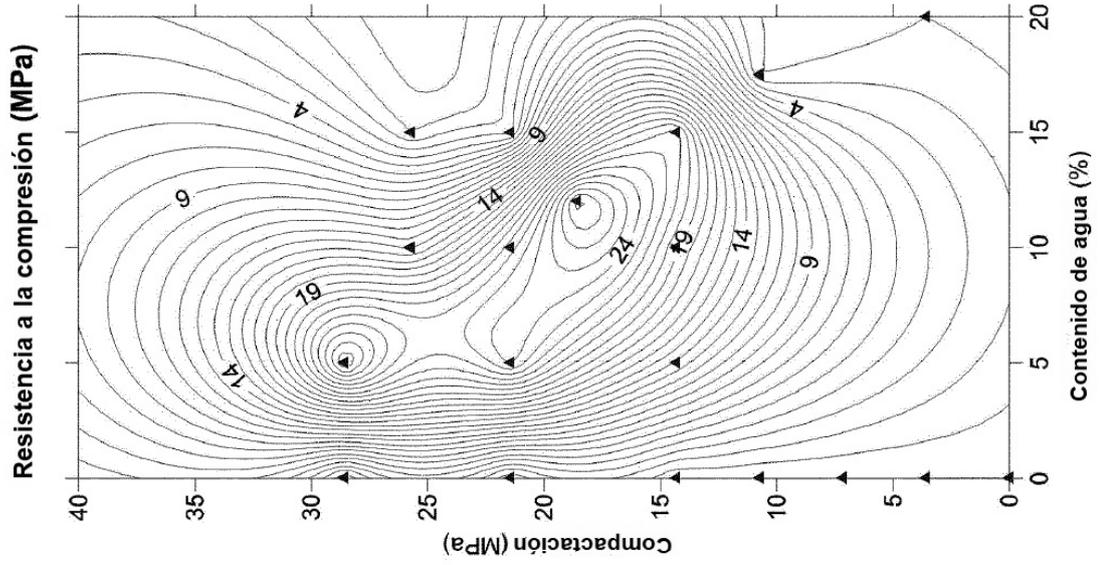
**Fig. 2B**



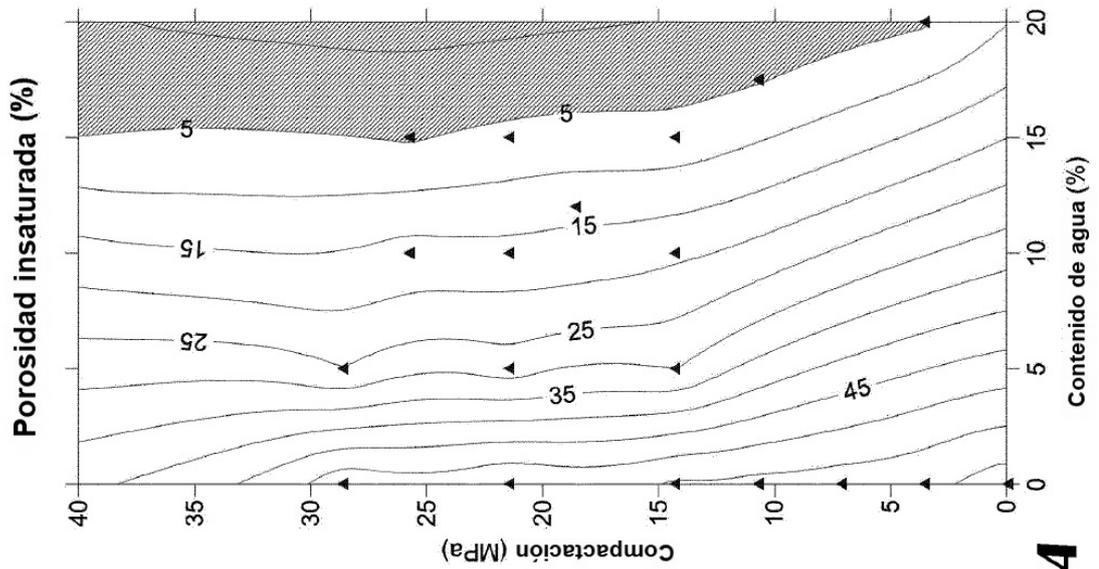
**Fig. 2C**



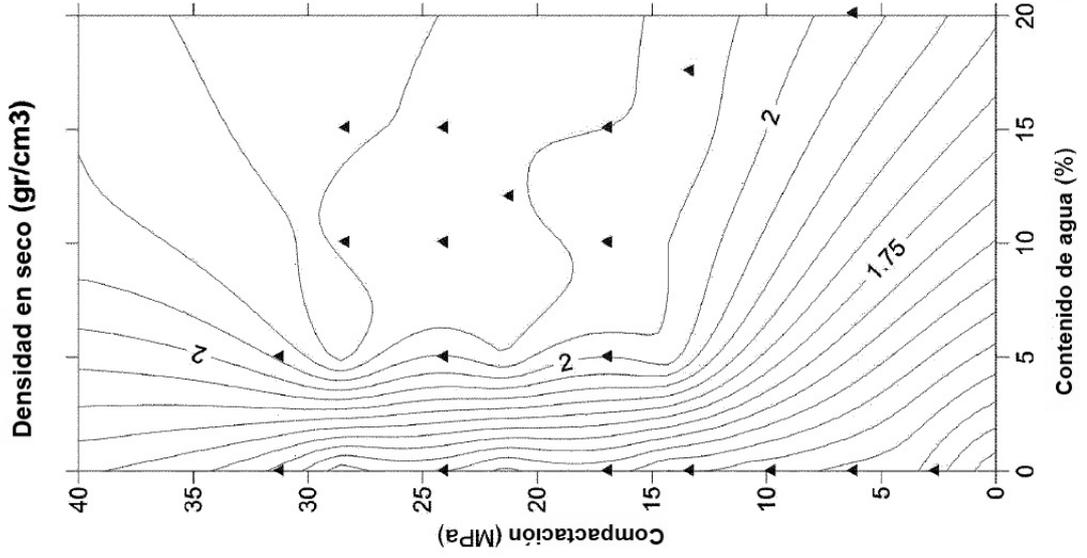
**Fig. 2D**



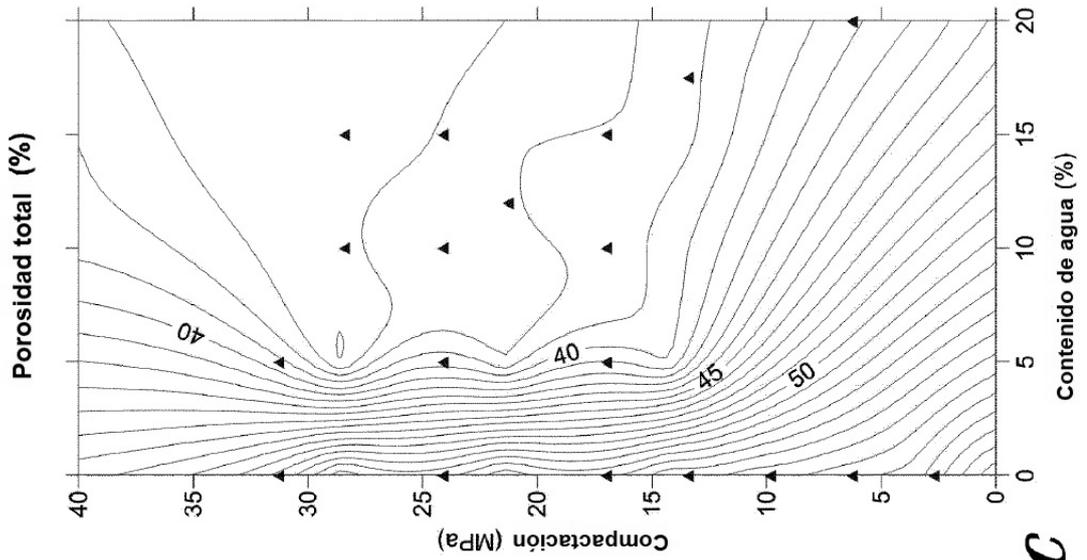
**Fig. 3B**



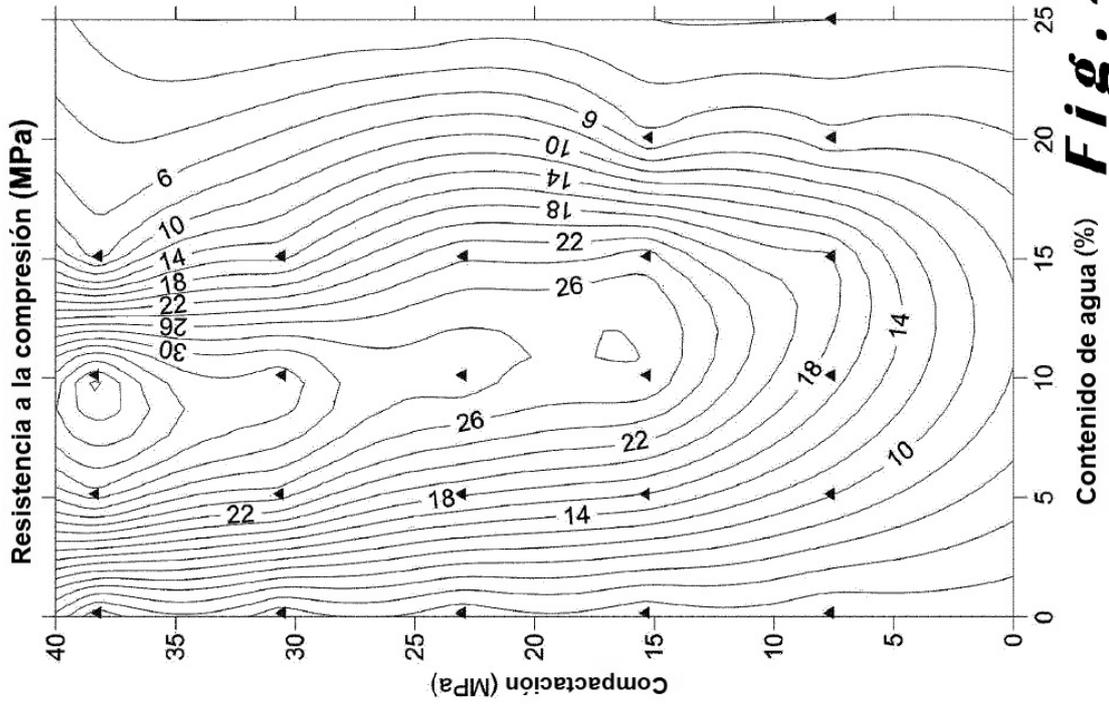
**Fig. 3A**



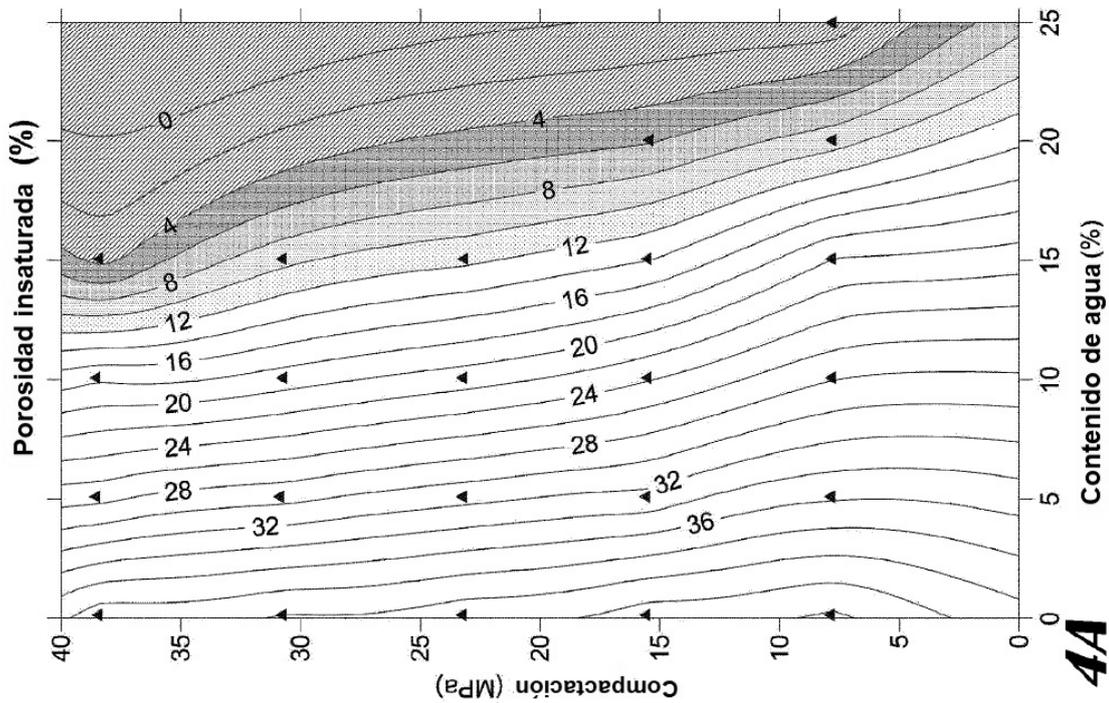
**Fig. 3D**



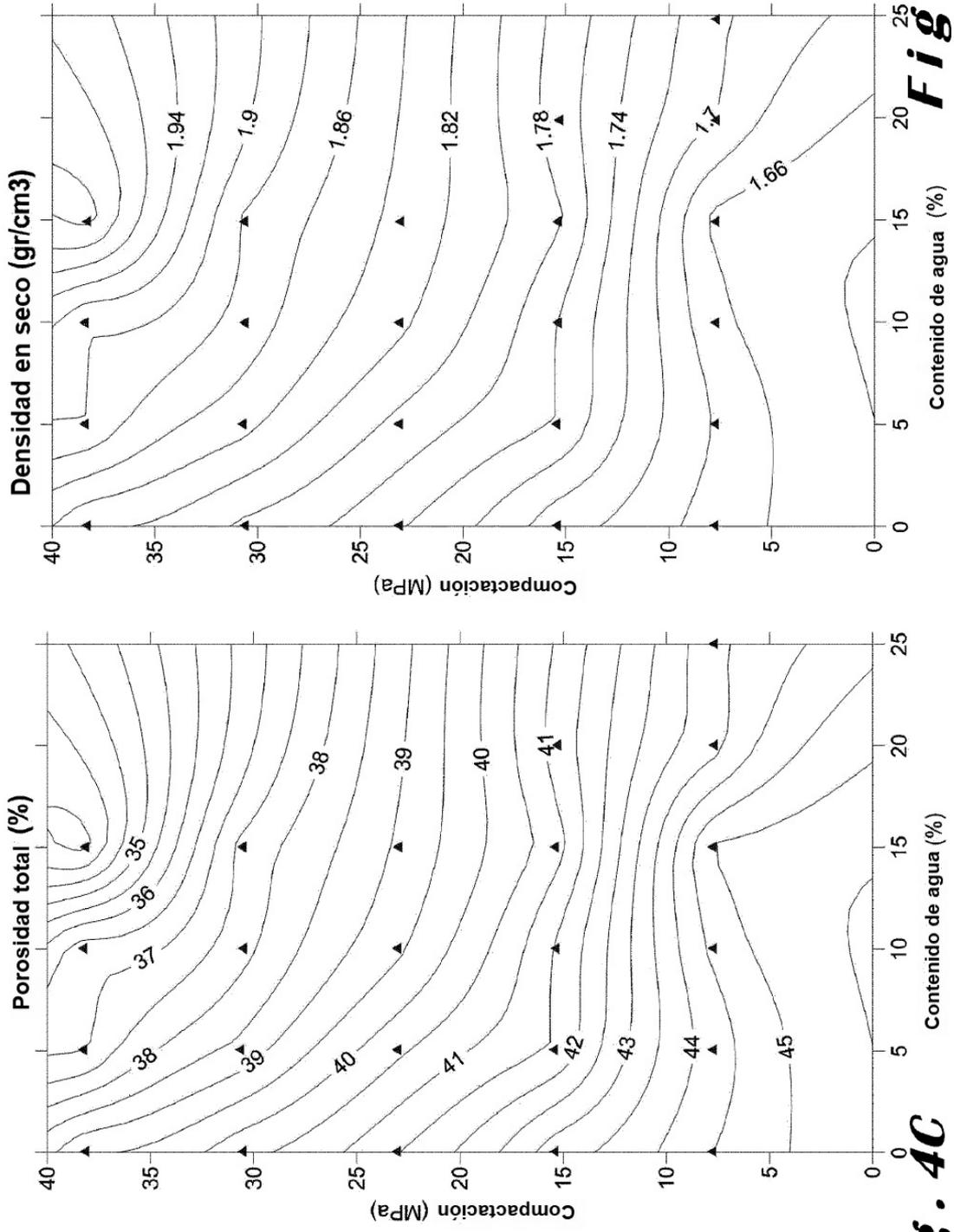
**Fig. 3C**



**Fig. 4B**



**Fig. 4A**



**Fig. 4D**

**Fig. 4C**