

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 754 783**

51 Int. Cl.:

C04B 28/10 (2006.01)

B09B 3/00 (2006.01)

B28B 7/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.10.2012 PCT/EP2012/071300**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2013 WO13060870**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2012 E 12780182 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2019 EP 2771305**

54 Título: **Método para producir un objeto unido que comprende un material granular carbonatado moldeado por presión**

30 Prioridad:

26.10.2011 EP 11186798

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

20.04.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**VAN MECHELEN, DIRK;
QUAGHEBEUR, MIEKE y
NIELSEN, PETER**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 754 783 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 objeto unido que comprende un material granular carbonatado moldeado por presión

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un método para producir un objeto unido al moldear por presión y carbonatar un material carbonatable granular.

Existen diferentes procedimientos de producción industrial que producen materiales carbonatables como subproductos. Estos subproductos son por ejemplo cenizas, cenizas de fondo (en particular cenizas de fondo de la incineración de los desechos de municipales) y escorias generadas durante la producción de fósforo o durante la producción de metales ferrosos o no ferrosos, como cinc, cobre y plomo y hierro o acero. Algunos de estos subproductos pueden usarse en diferentes aplicaciones. Las escorias de altos hornos pueden usarse, por ejemplo, en la construcción de carreteras y también en la producción de cemento. Algunas escorias, como las escorias de acero comunes (por ejemplo, escorias de acería LD) que tienen un alto valor neutralizante pueden usarse también, por ejemplo, como un material de acondicionamiento de suelos. Otros materiales, como las escorias de fondo y las escorias de acero inoxidable, contienen sin embargo, cantidades considerables de metales pesados que son problemáticos en vista de su comportamiento de lixiviado.

Con el fin de limitar el impacto, económico y medioambiental, de estos materiales de desechos domésticos e industriales, se han hecho más y más intentos para desarrollar métodos para procesar estos materiales, es decir, métodos para convertir estos materiales de desechos en materiales económicamente valiosos. Una gran cantidad de estos materiales de desechos es alcalina y comprende sustancias carbonatables, como óxidos de calcio y/o hidróxidos y óxidos de magnesio y/o hidróxidos. Se conoce que la carbonatación de estas sustancias, en particular el hidróxido de calcio, hace posible la obtención de materiales que tienen buenas cualidades mecánicas. Además, la carbonatación puede ayudar también en la prevención del lixiviado de contaminantes como metales pesados.

Por ejemplo, se ha propuesto, en el documento WO-A-2007/096671, continuar con una carbonatación acelerada de los desechos en un tambor rotatorio con el fin de producir un granulado secundario que puede servir como un material de construcción. Se ha propuesto un procedimiento similar para desechos procedentes de la extracción o procesado de metales en el documento WO-A-2009/024826. En los materiales obtenidos mediante estos procedimientos, la carbonatación de 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.

Las escorias de acero inoxidable son un grupo particular de escorias que contienen grandes cantidades de cromo y a menudo también níquel. Tal 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 al aplicar las fracciones más gruesas de las escorias pulverizadas en aplicaciones de unión, por ejemplo, como agregado fino o grueso en el hormigón o asfalto. Sin embargo, debido a su mayor contenido de gamma silicato dicálcico (γ -C2S), la fracción más fina de estas escorias de acero pulverizadas tiene una alta absorción de agua y por ello no es adecuada para usarse en aplicaciones de hormigón y asfalto. Para reducir esta absorción de agua, el documento WO 2009/090219 propone agregar y posteriormente carbonatar la fracción fina de las escorias de acero inoxidable.

Otro método de carbonatación para producir materiales de construcción más valiosos partiendo de materiales carbonatables granulares, en particular de la fracción fina de las escorias de acero inoxidable, se describe en el documento WO-A-2009/133120. En este método, el material granular se compacta primero en un molde, bajo una presión relativamente alta de entre 5 a 65 MPa, y el polvo compacto obtenido se carbonata posteriormente bajo una temperatura y presión relativamente altas de modo que no solamente se carbonatan los óxidos e hidróxidos sino también algunos de los silicatos. De esta forma, se pueden producir polvos compactos carbonatados con una resistencia a la compresión relativamente alta. Al controlar la porosidad y la permeabilidad intrínseca de los polvos compactos, y al carbonatar durante varias horas (más particularmente durante 18 horas a una temperatura y presión mayores), se obtuvieron resistencias a la compresión de entre 26 y 66 MPa con una fracción fina de escorias de acero inoxidable de 0 – 500 μm que se compactó bajo una presión de compactación de 182 kg/cm^2 (= 17.8 MPa). Una desventaja de este método de la técnica anterior es que, a pesar del hecho de que se carbonataron bloques relativamente pequeños (62x62x32 mm y bloques algo más grandes de 120x55x46 mm) y que se usaron temperaturas y presiones altas, llevó mucho tiempo conseguir la resistencia requerida por la carbonatación de estos bloques. Además, una instalación para carbonatación bajo una alta presión implica un gran desembolso ya que se requieren grandes recipientes para alta presión.

Se conoce que se pueden obtener generalmente resistencias a la compresión mayores cuando se compacta un material granular hasta una densidad aparente mayor, es decir al reducir su porosidad. Esto aparece por ejemplo, en el artículo "Development of large steelmaking slag blocks using a new carbonation process" de T. Isoo et al. en *Advances in Cement Research*, 2000, 12, N° 3, Julio, 97-101. De la gráfica que ilustra la relación entre la densidad aparente de un polvo compacto fabricado con un material de escoria granular y la resistencia a la compresión de este polvo compacto después de carbonatación durante 6 días, resulta que la resistencia a la compresión del polvo compacto carbonatado incrementa inicialmente con un aumento de la densidad aparente del polvo compacto antes

de carbonatación. Sin embargo, después de alcanzar un punto óptimo, otro aumento de la densidad aparente conduce a una resistencia a la compresión reducida, a pesar del hecho de que el polvo compacto era de un tamaño relativamente pequeño (es decir un cilindro con un diámetro de 10 cm y una altura de 20 cm) y que la etapa de carbonatación se llevó a cabo durante 6 días. También se describió una presión de compactación óptima en el artículo de revisión "A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂" de M. Fernández Bertos et al. en *Journal of Hazardous Materials* B112 (2004) 193-205. Los ensayos descritos en este artículo se hicieron con mezclas de agua-cemento que se compactaron bajo el aumento de las presiones de compactación de hasta un valor mayor de 1800 kg/cm². Los polvos compactos obtenidos se carbonataron posteriormente. Cuando la presión de compactación aumentaba, la porosidad y permeabilidad del sólido disminuía. A presiones de compactación inferiores esto conducía a una evolución de la resistencia mayor. A presiones de compactación mayores, la baja porosidad inhibía la difusión del CO₂ en los polvos compactos. Así, la cantidad de CaCO₃ precipitada fue inferior, dando como resultado una evolución de la resistencia inferior.

El documento JP 2010064902 describe un método en el que la piedra en polvo se mezcla con cal muerta y en el que esta mezcla se moldea por presión, bajo una presión de entre 100 y 200 Mpa, en un polvo compacto que se carbonata posteriormente. La carbonatación acelerada se lleva a cabo con un gas que contiene 6% de dióxido de carbono durante un periodo de 10 días. Debido a esta carbonatación acelerada de la cal muerta, y debido al hecho de que la cal muerta es un aglutinante presente entre las partículas de la piedra en polvo, se podían conseguir resistencias de compresión bastante altas. Sin embargo, un inconveniente es de nuevo que a pesar del uso de un aglutinante de la a cal, la carbonatación acelerada lleva mucho tiempo para conseguir la resistencia requerida debido a la porosidad reducida como resultado de las altas presiones de compactación aplicadas para producir los polvos compactos. EL documento US4117060 describe el moldeo de objetos de hormigón al comprimir un hormigón y una mezcla de copolímero acetato de vinilo-maleato de butilo en una atmósfera de dióxido de carbono. El documento US2010201022 describe un método de fabricación de baldosas. El documento WO9427797 describe un método de colada de un producto de hormigón con un endurecimiento acelerado que implica la adición de dióxido de carbono a la mezcla de hormigón mientras se compacta la mezcla en una máquina moldeadora.

Un problema de los métodos de carbonatación de la técnica anterior es por tanto que cuando se aplican altas presiones de compactación para conseguir compactar inmediatamente con una resistencia "verde" suficientemente alta, estos polvos compactos tienen que ser carbonatados durante un tiempo bastante largo, y preferiblemente a una presión alta, debido a la porosidad reducida de los polvos compactos considerando que la presión de compactación se mantiene relativamente baja en vista de la posterior etapa de carbonatación, también los polvos compactos obtenidos tienen que ser carbonatados durante un periodo de tiempo considerable, también cuando se carbonatan a presiones y temperaturas mayores, con el fin de conseguir la resistencia mecánica deseada empezando partiendo de la resistencia mecánica "verde" relativamente baja de los polvos compactos.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un nuevo método para producir objetos que comprenden un material granular carbonatado moldeado por presión que permite conseguir ya una resistencia a la compresión relativamente alta en un periodo de tiempo considerablemente más corto.

Con este fin, el método según la presente invención se caracteriza por que el material granular se aplica en un molde, se pone en contacto en dicho molde con un gas que contiene al menos 1% en vol. de dióxido de carbono y posteriormente se moldea por presión en dicho molde bajo una presión de compactación de al menos 25 MPa en presencia de dicho gas para ser carbonatado durante dicha etapa de moldeo por presión y donde dicho material granular comprende escoria de procesos de producción de metales, escoria de la producción de fósforo, cenizas de fondo y/o cenizas volantes, el material granular comprende preferiblemente escorias de acero, en particular escorias de acero inoxidable.

Al moldear por presión el material granular carbonatable bajo tales presiones altas de compactación, en primer lugar se obtiene un polvo compacto, que ya tiene tal resistencia alta a la compresión (resistencia verde). Posiblemente esto puede explicarse mediante algunos cambios mineralógicos que se descubrió que ocurren en el material granular y que pueden ser debido al metamorfismo como resultado de las altas presiones en los puntos de contacto entre las partículas/granos del material granular. A este respecto, los inventores presentes han descubierto que por ejemplo, los cristales de portlandita se disolvían parcialmente bajo altas presiones de compactación. Además, quizás otros cristales como cristales de calcita pueden disolverse también bajo altas presiones de compactación y re-solidificarse para formar nuevas fases (alta presión) adhiriéndose las partículas del material granular unas a otras. También sin disolverse, en los contactos entre los granos de minerales, la alta presión puede romper los enlaces entre los átomos permitiéndoles migrar hacia regiones de menos presión donde se unen de nuevo a otros átomos.

Una característica esencial de la presente invención es que el dióxido de carbono se proporciona en el material granular antes de moldearlo por presión de modo que el material granular se carbonata cuando se somete a la alta presión de compactación durante la etapa de moldeo por presión. Se ha descubierto que de esta forma una carbonatación rápida, o en otras palabras un corto incremento de la resistencia de compresión del objeto moldeado por presión, podría obtenerse a pesar de la porosidad reducida del objeto como resultado de la alta presión de compactación. Se ha descubierto que a presiones de compactación mayores el incremento de la resistencia de compresión como resultado de la carbonatación simultánea del material granular fue incluso mayor que el incremento de la resistencia de compresión observada a presiones de compactación menores. Por ello, los efectos

5 sinérgicos surgen aparentemente entre el proceso de moldeo por presión a alta presión y el proceso de carbonatación ya que bajo tales condiciones de alta presión un incremento mayor de la resistencia a la compresión se obtiene mediante la carbonatación en un periodo de tiempo muy corto, es decir en el tiempo necesario para moldear por presión el objeto. Hasta el momento no está claro todavía cómo pueden explicarse estos efectos sinérgicos. Quizás se deban al hecho de que algunos cristales se disuelven parcialmente bajo las altas presiones de compactación, o quizás las altas fuerzas de contacto entre las partículas del material granular causa un contacto muy cercano entre estas partículas de modo que los carbonatos producidos por la carbonatación pueden adherir más efectivamente/fuertemente estas partículas unas a otras.

10 La carbonatación de materiales a base de cemento en el molde para conformado se conoce ya *per se* del documento US 6 387 174 o del correspondiente artículo de Knopf F. C. et al. "High-pressure Molding and Carbonation of Cementitious Materials" en *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999, 38, 2641-2649. El tratamiento de carbonatación descrito en este texto pretende reducir la permeabilidad del cemento. El material a base de cemento se mezcla con una cantidad relativamente grande de una solución de hidróxido de sodio de modo que se obtiene una pasta y de modo que el material a base de cemento fragua en un corto periodo de tiempo. El CO₂ supercrítico o casi supercrítico se introduce en un molde que se sella herméticamente por medio de un pistón. El CO₂ se presuriza en el molde al bajar el pistón. En los ejemplos, se ejerce una presión de 13.8 o 13.6 MPa de esta forma sobre el CO₂. El procedimiento de moldeo/carbonatación lleva de 2 a 3 horas y se descubrió que era más fiable y eficaz que un tratamiento de post-moldeo del hormigón con CO₂ a alta presión.

20 Una diferencia importante con el método según la presente invención es que se aplican presiones considerablemente menores en el molde y además que estas presiones no se aplican sobre el material granular sino en su lugar sobre el CO₂ introducido encima material granular en el molde. Ya que la resistencia mecánica de los objetos moldeados resulta principalmente de las reacciones hidráulicas del material a base de cemento, no se ha descrito ningún efecto del tratamiento de carbonatación sobre la resistencia de los objetos moldeados.

25 En una realización ventajosa del método según la presente invención el material granular tiene, después de ser aplicado en dicho molde pero antes de ser moldeado por presión, una porosidad de P% en vol. y un contenido de agua de W% en vol., siendo W menor que P, preferiblemente menor que 0.9 x P, más preferiblemente menor que 0.8 x P y lo más preferiblemente menor que 0.7 x P.

30 Debido al hecho de que el contenido de agua del material granular es menor que su porosidad, el material granular contiene poros abiertos, es decir poros que no están rellenos con agua, de modo que gases como el gas dióxido de carbono puede penetrar fácilmente en los poros del material granular.

En otra realización ventajosa del método según la presente invención, se permite a dicho gas penetrar en dicho material granular antes de dicha etapa de moldeo por presión.

35 En esta realización, los poros del material granular contiene ya una cantidad de gas dióxido de carbono, en la fase de gas o disuelto en el agua contenida en los poros, de modo que este gas puede reaccionar rápidamente durante la etapa de moldeo por presión para producir carbonatos que adhieren las partículas del material granular, que son fuertemente prensadas unas a otras por la alta presión de compactación, eficazmente.

En una realización preferida del método según la presente invención, se permite al gas y/o líquido escapar de dicho material granular durante dicha etapa de moldeo por presión, proporcionándose el molde en particular con uno o más orificios de salida para dicho gas y/o líquido.

40 Una ventaja de esta realización es que cuando el material granular contiene tal cantidad de agua que durante la etapa de moldeo por presión los poros se rellenarían completamente como resultado de la porosidad reducida, el agua será expulsada del material granular de modo que las altas presiones de contacto generadas entre las partículas del material granular no son reducidas por la presión del agua que prevalece en los poros del material granular compactado.

45 En otra realización preferida del método según la presente invención, el material granular se compacta y se carbonata durante dicha etapa de moldeo por presión hasta tal punto que el objeto unido obtenido mediante esta etapa de moldeo por presión tiene una resistencia a la compresión, medida según la norma belga de estándares NBN B 15-220, de al menos 3 MPa (de modo que los objetos tienen una resistencia verde suficientemente alta para su manejo) preferiblemente de al menos 5 MPa, más preferiblemente de al menos 10 MPa y lo más preferiblemente de al menos 15 MPa. Al usar una presión de compactación suficientemente alta, y al seleccionar un material granular (que puede ser una mezcla de materiales granulares) con una distribución de tamaño de partícula apropiado es posible obtener objetos carbonatados moldeados por presión que tienen una resistencia a la compresión que es mayor de 25 MPa o incluso mayor de 35 MPa.

55 En una realización ventajosa del método según la presente invención, el objeto moldeado por presión se carbonata adicionalmente al poner en contacto con otro gas que contiene al menos 1% en vol. de dióxido de carbono. De esta forma, se puede conseguir una resistencia a la compresión mayor. Se ha descubierto que la ganancia en la resistencia a la compresión al carbonatar el material granular ya durante la etapa de moldeo por presión, podría

mantenerse durante la posterior etapa de carbonatación, y de este modo podría dar como resultado una resistencia a la compresión final mayor.

La presente invención se refiere también a un objeto unido que comprende un material granular carbonatado moldeado por presión y que se fabrica mediante un método según la invención.

- 5 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 donde:

10 La Figura 1A representa la distribución de tamaño de partícula (incidencia del tamaño de partícula en % en volumen) versus el tamaño de partícula (μm) de tres muestras de la fracción fina de 0-500 μm de escoria de acero inoxidable (R1, R2 y R3);

La Figura 1B representa los valores acumulados correspondientes (% en volumen) versus el tamaño de partícula (μm);

La Figura 2 representa esquemáticamente una sección transversal de un molde que puede usarse en el método de la presente invención;

- 15 La Figura 3 representa los patrones de difracción DRX de los polvos compactos de escoria de acero inoxidable obtenidos en el Experimento 1; y

Las Figuras 4 a 6 son, en una escala ampliada, porciones de los patrones de difracción DRX de la Figura 3, que muestran respectivamente el contenido de calcita y los dos contenidos de portlandita.

20 Generalmente, la presente invención se refiere a un método para producir un objeto unido al moldear por presión y carbonatar un material carbonatable granular.

La expresión "material granular" se refiere a cualquier material que consiste en partículas sueltas. Estas partículas pueden ser de diferentes tamaños de modo que la expresión "material granular" no solo abarca granulados gruesos o finos sino también granulados muy finos, en particular polvos. Sin embargo, el material granular aplicado en el método según la presente invención tiene preferiblemente tal tamaño de partícula, o distribución de tamaño de partícula, tal que al menos 50% en vol. del material granular tiene un tamaño de partícula menor de 2 mm, preferiblemente menor de 1 mm y más preferiblemente menor de 0.5 mm. Por otro lado, al menos 50% en vol. del material granular tiene preferiblemente un tamaño de partícula mayor de 15 μm , más preferiblemente mayor de 20 μm y los más preferiblemente mayor de 25 μm . En la práctica, es posible que las partículas del material granular se adhieren unas a otras para formar masas más o menos sólidas (por ejemplo, como resultado de la carbonatación durante un periodo de exposición a la intemperie o envejecimiento). Cuando se determina el tamaño de partícula del material granular, estos nódulos tienen que ser, sin embargo, pulverizados de nuevo hasta la granulometría inicial ya que las partículas en estos nódulos se adhieren unas a otras solamente con una fuerza sobre otra que es muy pequeña comparada a la presión de compactación al que se someterá el material granular durante el procedimiento de moldeo por presión.

- 35 El material granular puede consistir en un material particular o puede consistir en una mezcla de materiales granulares. La granulometría del material granular, o de la mezcla de materiales granulares, puede seleccionarse para conseguir una alta densidad de empaquetamiento, o en otras palabras una pequeña porosidad, con el fin de aumentar la resistencia del objeto unido producido.

40 El material carbonatable granular es preferiblemente un subproducto de un producto de desechos. Tiene un pH de al menos 8.3. El pH del material granular se define como el pH del agua desmineralizada donde se ha sumergido el material granular 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 de metal alcalinotérreo, en particular silicato dicálcico cristalino.

45 Preferiblemente el material granular comprende 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. También puede contener 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 (CaO), brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) y en forma de periclase (MgO). Inicialmente, como a menudo están producidos a temperaturas altas, los materiales carbonatables recién producidos no contienen habitualmente hidróxidos sino solamente óxidos, formándose los hidróxidos por envejecimiento (exposición a la intemperie) del material carbonatable. Como el aire contiene también una pequeña cantidad de dióxido de carbono, por envejecimiento del material carbonatable, se transforma adicionalmente una porción de los hidróxidos en carbonataciones (por carbonatación natural).

55 Una amplia variedad de materiales carbonatables es adecuada para ser procesada de acuerdo con el método según la presente invención. Por ejemplo, los materiales carbonatables adecuados son cenizas de fondo, más particularmente cenizas de fondo producidas durante la incineración de desechos, en particular de desechos

municipales (es decir cenizas de fondo de la incineración de los desechos municipales). También se pueden carbonatar las cenizas volantes, en particular cenizas volantes que no son de carbono. Sin embargo, los materiales carbonatados más preferidos son materiales de escoria resultado de los procesos de producción de metales (producción de arrabio, acero, acero inoxidable y producción de metales no ferrosos como cobre y cinc) y de la producción de fósforo. El material carbonatable usado es preferiblemente un material no hidráulico, o sustancialmente no hidráulico. Ya que tal material carbonatable no puede proporcionarse como matriz fraguable por reacción con agua (en particular por formación CSH), se puede producir un objeto sólido por carbonatación de este material. Durante esta carbonatación, no hay competición entre la formación de carbonato y formación de CSH (hidrato de silicato de calcio).

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 (como escorias LD) o escorias de horno de arco eléctrico (escorias de EAF). Las escorias normales de hacer acero no pueden contener, o solamente pequeñas cantidades de metales pesados como cromo y níquel y por lo tanto no presentan tales grandes problemas de lixiviación como las escorias de acero inoxidable. Las escorias de acero inoxidable contienen generalmente más de 3000 mg/kg de cromo y habitualmente incluso más de 5000 mg/kg de cromo. También pueden 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. Al carbonatar estas escorias carbonatables, el lixiviado de estos metales pesados puede reducirse o incluso evitarse. Además, el procedimiento de carbonatación reduce la cantidad de cal libre, o magnesia libre, que puede causar problemas de hinchamiento (por hidratación al correspondiente hidróxido) cuando el material de escoria se aplica en aplicaciones de unión como en hormigones y asfalto. Estos problemas de hinchamiento son especialmente problemáticos para escorias de acero normales ya que estas escorias contienen generalmente más cal libre y magnesia que las escorias de acero inoxidable.

Las escorias de acero, y en particular las escorias de acero inoxidable, habitualmente se pulverizan hasta tener un material granular de modo que los metales contenidos en el material de escoria puedan reciclarse. 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 de 0-500 μm , sin embargo, tiene propiedades de absorción demasiado altas de modo que no es adecuado, como tal, para estas aplicaciones. La fracción más fina contiene en efecto una gran cantidad de gamma silicato dicálcico ($\gamma\text{-C}_2\text{S}$) que se produce durante la solidificación de la escoria líquida cuando una porción de los beta silicatos dicálcicos ($\beta\text{-C}_2\text{S}$) se transforma adicionalmente en el polimorfo gamma. Debido a la expansión resultante, se forman grietas y se produce la denominada escoria que cae que tiene una alta absorción de agua. Ya que esta fracción de escoria fina de acero inoxidable se produce en cantidades bastante grandes, y no tiene casi aplicaciones útiles, se usa preferiblemente en el método de la presente invención.

La Figura 1A representa la distribución de tamaño de partícula de tres muestras de tales fracciones finas de escoria de acero inoxidable R1, R2 y R3 (incidencia de tamaño de partícula en % en volumen versus tamaño de partícula en μm) y la Figura 2A representa los valores acumulativos correspondientes (% en volumen versus el tamaño de partícula en μm).

En el método de la presente invención el material carbonatable granular 1 se aplica en un molde 2 y se moldea por presión sobre él. La Figura 2 muestra esquemáticamente un molde 2 que puede usarse en el método de la presente invención. Este molde comprende una parte del molde más baja 3 con una cavidad cilíndrica del molde 4 y un pistón 5. Este pistón 5 se desliza dentro de la cavidad cilíndrica del molde 4 y puede insertarse bajo presión y retirarlo por medio de un cilindro hidráulico que no se muestra en los dibujos. El molde está rodeado de un recinto 6 proporcionado con una apertura para el pistón 5. El recinto está conectado por medio de una tubería 7 a una botella 8 rellena con gas dióxido de carbono. Ya que el recinto 6 está sellado herméticamente, el gas contenido dentro puede reemplazarse por gas dióxido de carbono simplemente permitiendo al gas dióxido de carbono que fluya de la botella 8 al recinto.

Una primera característica esencial del método según la invención es que el material granular 1 está moldeado por presión en el molde 2 bajo una presión de compactación de al menos 25 Mpa. En una realización preferida, esta presión de compactación es mayor de 45 Mpa, preferiblemente mayor de 70 Mpa, más preferiblemente mayor de 90 Mpa y los más preferiblemente mayor de 110 Mpa, con presiones de compactación mayores, en particular siendo incluso más preferidas presiones mayores de 120 Mpa o mayores de 130 Mpa. Se ha encontrado que con tales presiones de compactación, se puede hacer que los polvos compactos tengan ya una resistencia a la compresión relativamente alta. También se ha encontrado que bajo tales altas presiones de compactación, ocurren ciertos cambios mineralógicos en el material granular. En particular se ha observado que el contenido de las fases de portlandita cristalina se reduce, en particular el contenido de portlandita con la orientación preferida (001), es decir los cristales grandes de portlandita. La reducción de la cantidad de estos cristales puede ser debido al fenómeno de disolución por presión en los contactos entre las partículas (granos) del material granular.

Otra característica esencial del método según la invención es que durante la etapa de moldeo por presión el material granular compactado se carbonata por medio de un gas que contiene al menos 1% en vol. de dióxido de carbono. A pesar del hecho de que durante la etapa de moldeo por presión, la penetración del dióxido de carbono en el polvo compacto puede asumirse que es muy limitada (especialmente cuando el agua se expulsa fuera del material granular como resultado de su compresión) de modo que no se pueden formar grandes cantidades de carbonatos,

5 se encontró que esta pequeña cantidad de carbonatos tiene un efecto significativo sobre la evolución de la resistencia. Se descubrió sorprendentemente, que a tales presiones de compactación se obtenía un aumento mayor de la resistencia a la compresión por la carbonatación que a presiones de compactación menores. Por ello, los efectos sinérgicos resultan surgir entre las altas presiones de compactación y la carbonatación simultánea del material granular. Los presentes inventores han descubierto que no es debido a una formación de carbonato a presiones de compactación mayores ya que a tales presiones mayores de compactación, ciertamente no más sino que se formaron bastante menos carbonatos mientras la carbonatación tuvo un mayor efecto de aumento de la resistencia que a presiones de compactación menores.

10 El gas usado para carbonatar el material granular durante la etapa de moldeo por presión tiene preferentemente un contenido de dióxido de carbono de al menos 3% en vol., más preferiblemente de al menos 5% en vol. y lo más preferiblemente de al menos 7% en vol. Los contenidos mayores de dióxido de carbono de al menos 20, 50 o 75% en vol. son incluso más preferidos.

15 Moldear por presión el material granular de modo que las partículas del material granular se adhieran unas a otras requiere solamente un periodo de tiempo corto. La presión de compactación de al menos 25 MPa se mantiene preferiblemente durante al menos 10 segundos, más preferiblemente durante al menos 20 segundos y lo más preferiblemente durante al menos 30 segundos. Ya que el aumento más eficaz de la resistencia a la compresión se consigue durante la primera fase de moldeo por presión, la presión de compactación se mantiene preferiblemente durante menos de 10 minutos, más preferiblemente durante menos de 5 minutos y lo más preferiblemente durante menos de 2 minutos.

20 El gas que contiene el dióxido de carbono puede contener agua suficiente para la reacción de carbonatación. Sin embargo, el agua para la reacción de carbonatación ya está contenida preferiblemente en el material granular. Antes de que sea moldeado por presión, este material granular tiene preferiblemente un contenido en agua de al menos 1% en peso, más preferiblemente al menos 2% en peso y lo más preferiblemente al menos 3% en peso.

25 Preferiblemente el material granular se compacta y se carbonata durante la etapa de moldeo por presión hasta un punto en el que el objeto unido obtenido mediante esta etapa de moldeo por presión, es decir justo después de haber liberado la presión de compactación, tiene una resistencia a la compresión, medida según la norma belga de estándares NBN B -15-220, de al menos 3 MPa, preferiblemente al menos 5 MPa y más preferiblemente al menos 10 MPa. Para aumentar la resistencia a la compresión, se pueden aumentar la presión de compactación y/o el tiempo de moldeo por presión. Además, también se puede aumentar el contenido de dióxido de carbono del gas usado para carbonatar el material granular. También se puede aumentar el tiempo de contacto entre el gas de carbonatación y el material granular antes de que este material granular se someta a la presión de compactación para aumentar la resistencia a la compresión. Finalmente, la distribución del tamaño de partícula del material granular tiene un efecto sobre la resistencia de los objetos.

35 La resistencia a la compresión que se consigue inmediatamente después de la etapa de moldeo por presión no solamente es importante para permitir el manejo de los objetos verdes (para lo cual los objetos deberían tener preferiblemente una resistencia verde de al menos 3 MPa). Tal como se demostrará más adelante, el aumento de la resistencia a la compresión por la presencia de gas dióxido de carbono durante la etapa de moldeo por presión se mantiene durante una etapa de carbonatación posterior de modo que se pueden conseguir objetos que tienen una resistencia final mayor o de modo que se pueden obtener objetos con una resistencia predeterminada en un periodo de tiempo más corto (requiriendo una etapa de carbonatación posterior más corta).

40 Preferiblemente, se pone ya en contacto con el gas que contiene dióxido de carbono antes de ser moldeado por presión, y esto preferiblemente durante más de 10 segundos, más preferiblemente durante más de 20 segundos, y lo más preferiblemente durante más de 30 segundos, antes de someter el material granular a dicha presión de compactación. Más particularmente, se permite penetrar al gas que contiene dióxido de carbono en el material granular antes de la etapa de moldeo por presión, más preferiblemente antes de cualquier compactación del material granular. Por ejemplo, se puede permitir penetrar al gas en el material granular cuando se aplica en el molde, pero también ya se le puede permitir penetrar en el material granular cuando este material se introduce en el molde de modo que incluso puede penetrar mejor en el material granular.

45 Para mejorar la penetración, o difusión, del gas que contiene dióxido de carbono en el material granular, después de aplicarse en dicho molde pero antes de ser moldeado por presión en él, el material granular tiene un contenido de agua de W% en vol. que es más pequeño que su porosidad de P% en vol. En otras palabras, en este momento el material granular no está saturado con agua y contiene poros abiertos donde el gas que contiene dióxido de carbono puede penetrar fácilmente. Preferiblemente, el contenido de agua W de material granular es más bajo de 0.9 veces su porosidad P, más preferiblemente más bajo de 0.8 veces su porosidad y lo más preferiblemente más bajo de 0.7 veces su porosidad.

55 Durante la propia etapa de moldeo por presión, el material granular puede estar saturado, o super-saturado, con agua como resultado de su compresión. Cualquier exceso de agua se expulsa preferiblemente del material granular durante la etapa de moldeo por presión. Más generalmente, durante la etapa de moldeo de presión, se permite al gas y/o líquido escapar del material granular de modo que cuando hay un exceso de agua, este exceso de agua no

reduce o casi no reduce las fuerzas que se ejercen sobre las partículas del material granular bajo la presión de compactación. Por ello, el molde se proporciona en particular preferiblemente con uno o más orificios de salida para dicho gas y/o líquido. Estos orificios pueden formarse mediante un espacio libre entre el pistón y la cavidad del molde, mediante agujeros en el molde o mediante un material poroso usado para la construcción del molde.

5 Después de la etapa de moldeo por presión, es decir después de retirar la presión de compactación, el objeto moldeado por presión se carbonata adicionalmente, preferiblemente al ponerlo en contacto con otro gas que contiene al menos 1% en vol. de dióxido de carbono. De esta forma, se puede conseguir una resistencia a la compresión mayor. Se ha descubierto que la ganancia en la resistencia a la compresión por carbonatación del material granular ya durante la etapa de moldeo por presión, podría mantenerse durante la etapa de carbonatación posterior, y podría así dar como resultado una resistencia a la compresión final mayor.

10 El gas que contiene dióxido de carbono por medio del cual el objeto moldeado por presión se carbonata adicionalmente, contiene preferiblemente al menos 3% en vol., preferiblemente al menos 5% en vol. y más preferiblemente al menos 7% en vol. de dióxido de carbono. Los contenidos de dióxido de carbono mayores de al menos 20, 50 y 75% en vol. son incluso más preferidos. Preferiblemente, el objeto moldeado por presión se carbonata más con este gas durante un periodo de al menos 5 minutos, preferiblemente durante un periodo de al menos 15 minutos y más preferiblemente durante un periodo de al menos 25 minutos.

Resultados experimentales

Experimento 1

20 Este experimento se llevó a cabo con una fracción fina (0-500 μm) de escorias de acero inoxidable que ya ha sido expuesta a la intemperie durante unos pocos meses. Debido a esta exposición a la intemperie, los óxidos se han convertido en hidróxidos y también parcialmente en carbonatos de modo que se forman masas. Este material granular se pasó a través de un tamiz de 2 mm para romper estos nódulos y homogeneizar la mezcla. El material granular tenía un contenido de humedad de 17% en vol. Se introdujeron aproximadamente 12 gramos de este material en un molde tal como se ilustra en la Figura 2 y que tiene una cavidad en el molde con un diámetro de aproximadamente 25 mm. Por medio del pistón, se ejercieron las presiones de compactación de 73, 136 y 318 MPa respectivamente sobre el material granular. Esta presión de compactación se mantuvo durante 10 segundos. Para cada presión de compactación, se prepararon dos polvos compactos: uno bajo condiciones atmosféricas, uno bajo una atmósfera enriquecida en CO_2 . Para trabajar bajo una atmósfera enriquecida en CO_2 , el material granular se aplica primero en la cavidad del molde 4 sin ser compactado. Luego, se suministra un flujo continuo de gas CO_2 de la botella de gas 8 (que contiene 100% de gas CO_2) en el recinto 6 de modo que el aire contenido en él se sustituyó por gas CO_2 . Luego, después de 150 segundos, el material granular se moldeó por presión durante 10 segundos.

Tabla 1: condiciones y resultados del moldeo por presión.

Presión de compactación (MPa)	Peso húmedo (g)	Peso seco (g)	Altura (mm)	Diámetro (mm)	Densidad en seco ρ (g/cm^3)(*)	Materia seca (%)
Experimentos con CO_2 durante el moldeo por presión						
73 (Exp.1)	12.50	10.36	12.36	25.18	1.68	82.89
136 (Exp.2)	11.98	10.19	11.23	25.11	1.83	85.04
313 (Exp.3)	11.8	10.35	10.4	25.14	2.01	87.72
Experimentos sin CO_2 durante el moldeo por presión						
73 (Exp.4)	11.86	9.88	11.74	25.12	1.70	83.27
136 (Exp.5)	11.48	9.80	10.62	25.13	1.86	85.40
313 (Exp.6)	11.26	9.86	9.99	25.16	1.99	87.54

(*): valor calculado.

35 Los contenidos en materia seca aumentan al aumentar la presión de compresión. Esto es debido al hecho de que el material granular se comprime hasta un punto en el que el contenido en agua se hace mayor que la porosidad de modo que el agua es expulsada del material granular.

Los cambios mineralógicos se examinaron por medio de análisis DRX y sus resultados se muestran en las Figuras 3 a 6.

Primeramente, está claro que la intensidad de calcita (CaCO_3) (o contenido) aumenta y la intensidad de portlandita (Ca(OH)_2) disminuye cuando se moldea por presión el material granular bajo una atmósfera enriquecida en CO_2 .

La intensidad de la portlandita con una orientación preferida (001) (véase la Figura 5) resulta diferir también dependiendo de la presión de compactación (sin CO_2), esto en contraste con las otras reflexiones de la portlandita (hkl) (véase la Figura 6). La intensidad de portlandita más alta de las reflexiones (001) se mide a una presión de compactación mínima de 73 MPa mientras se mide una portlandita menor se mide a las presiones de compactación mayores aplicadas según la invención. Esta reducción no se observa para las otras reflexiones de portlandita. Estas observaciones resultan demostrar una reducción del contenido de los cristales más grandes de portlandita a presiones aumentadas. De hecho, los cristales grandes de portlandita adoptarán antes una orientación preferida que los cristales más pequeños. La disminución del contenido de cristales más grandes de portlandita no está acompañada de un aumento del contenido de los cristales más pequeños. La disminución del contenido de los cristales más grandes de portlandita pueden explicarse posiblemente por un consumo de estos cristales más grandes por disolución por presión en los puntos de contacto entre partículas diferentes (granos), con formación de CSH (hidratos de silicato de calcio) u otros compuestos que son difíciles de detectar con DRX.

De la Figura 4, resulta que la cantidad de calcita que se produce mediante la etapa de carbonatación resulta ser algo más pequeña a presiones de compactación mayores. A pesar de esta cantidad más pequeña de formación de calcita, se ha demostrado en los experimentos siguientes que un mismo o incluso un aumento mayor de la resistencia a la compresión puede conseguirse con la etapa de carbonatación a presiones de compactación mayores aplicadas en el método de la presente invención.

Experimento 2

En este experimento se siguió el mismo procedimiento del Experimento 1. Los polvos compactos producidos tenían dimensiones similares a los del Experimento 1, de modo que estos no se han indicado en la Tabla 2, solamente se han indicado las densidades en seco calculadas basadas en estas dimensiones. La resistencia a la compresión de los polvos compactos obtenidos se midió sin embargo según la norma belga de estándares NBN B 15-220. Después de la etapa de moldeo por presión/carbonatación, los polvos compactos se secaron. En la tabla siguiente, los contenidos de materia seca indicada se obtienen así después de una etapa de secado adicional.

Tabla 2: resistencias a la compresión y el aumento de las resistencias a la compresión obtenidas por carbonatación durante la etapa de moldeo por presión bajo diferentes presiones de compactación.

Presión de comp. (MPa)	Peso húmedo (g)	Peso seco (g)	Densidad en seco ρ (g/cm^3)(*)	Materia seca (%)	Resistencia a la compr. (MPa)	Resistencia a la compr. media (MPa)	Aumento de la resistencia media a la compr. por carbonatación
Experimentos con CO_2 durante el moldeo por presión							
73	11.2	10.2	1.67	91	11	12.7	+1.9 MPa
	11.7	10.4	1.67	89	15		
	12.4	10.7	1.66	86	12		
136	12.2	10.9	1.96	89	37	40.0	+9.0 MPa
	12.2	11.0	1.99	90	45		
	12.0	10.7	1.96	89	38		
313	11.6	10.7	2.07	92	49	44.5	+9.5 MPa
	11.7	10.7	2.08	92	40		
Experimentos con CO_2 durante el moldeo por presión							
73	11.1	10.1	1.69	91	10	10.8	
	11.1	10.1	1.68	91	10		
	12.1	10.4	1.71	86	12		

	12.1	10.5	1.72	87	11		
136	11.6	10.5	2.01	91	30	31.0	
	11.5	10.4	1.98	90	32		
313	11.1	10.5	2.11	94	35	35.0	
	11.4	10.7	2.10	94	35		

(*): valor calculado

5 Los análisis DRX mostraron de nuevo que el contenido de calcita aumentó y el contenido de portlandita disminuyó cuando se moldeaba por presión bajo una atmósfera enriquecida en CO₂. La intensidad de la calcita formada mediante carbonatación fue independiente sustancialmente de la presión de compactación e incluso fue algo más pequeña para la presión de compactación más alta. También se observó de nuevo que la intensidad de portlandita disminuía considerablemente para las presiones de compactación mayores de 136 y 313 MPa, comparado con la presión de compactación más baja de 73 MPa, cuando se moldeaba por presión sin CO₂.

10 De la Tabla 2, se puede deducir que las resistencias a la compresión aumentan al aumentar la presión de compactación, y que para presiones de compactación tal como se usan en el método de la presente invención se puede conseguir ya una resistencia a la compresión bastante alta sin carbonatación simultánea. Cuando se moldeaba por presión bajo una atmósfera enriquecida en CO₂, se consiguió otro aumento de la resistencia a la compresión. El aumento de la resistencia a la compresión obtenido al llevar a cabo la etapa de moldeo por presión bajo una atmósfera enriquecida en CO₂ fue considerablemente mayor cuando el moldeo por presión bajo las presiones de compactación mayores tal como se usan en el método de la presente invención. Esto es bastante sorprendente ya que bajo estas presiones de compactación mayores se constató que se produjo una misma o incluso una cantidad algo más pequeña de calcita. Aparentemente, la calcita producida fue un cemento más eficaz bajo estas presiones mayores.

Experimento 3

20 En este experimento se siguió el mismo procedimiento del Experimento 2. La única diferencia fue que la fuerza de compactación se mantuvo durante 45 segundos y se aplicaron las fuerzas de compactación adicionales. Se usó el mismo material granular. Sin embargo, los ensayos se llevaron a cabo aproximadamente 21 meses más tarde de modo que el material granular se sometió a 21 meses adicionales a carbonatación natural (mediante dióxido de carbono atmosférico). Los ensayos se hicieron también por triplicado, indicándose solamente los valores medios en la Tabla 3 siguiente.

25 Tabla 3: resistencias a la compresión y el aumento de las resistencias a la compresión obtenidas por carbonatación durante la etapa de moldeo por presión bajo distintas presiones de compactación.

Presión de comp. (MPa)	Dióxido de carbono	Densidad en seco ρ (g/cm ³)(*)	Materia seca (%)	Resistencia media a la compr. (MPa)	Aumento de la resistencia med a la compr.. por carbonatación
7.5	+	1.42	84.09	1.8	+0.7
	-	1.43	83.38	1.1	
25	+	1.58	84.08	3.7	+1.7
	-	1.58	83.09	2.0	
44	+	1.66	84.09	5.4	+1.6
	-	1.68	83.50	3.8	
70	+	1.69	83.48	9.8	+4.2
	-	1.74	83.91	5.6	
90	+	1.79	84.76	10.1	+3.5
	-	1.80	84.84	6.6	
110	+	1.85	85.57	10.7	+3.1

ES 2 754 783 T3

	-	1.85	85.36	7.6	
130	+	2.11	97.32	10.8	+3.1
	-	1.87	86.02	7.7	
170	+	1.95	87.11	13.5	+4.0
	-	1.96	87.25	9.5	
210	+			15.0	+3.4
	-			11.6	
250	+	2.04	88.63	13.1	+2.9
	-	2.03	88.59	13.2	
300	+	2.06	89.43	15.8	+1.9
	-	2.06	89.25	13.9	

(*): valor calculado.

5 Para ambas condiciones atmosféricas y enriquecidas en CO₂ durante el moldeo por presión, la resistencia a la compresión obtenida en este experimento fue más baja que la conseguida previamente. Esto podría deberse al envejecimiento del material de grano pequeño con el paso del tiempo de modo que parte del material se carbonató naturalmente dando como resultado la presencia de menos minerales reactivos por carbonatación.

10 Los resultados obtenidos muestran que a partir de una presión de compactación de 70 MPa, la presencia de dióxido de carbono durante la etapa de moldeo por presión tiene un efecto mayor sobre la resistencia de compresión. El aumento medio de la resistencia de compresión para las presiones de compactación menores fue aproximadamente 1.3 MPa mientras para las presiones de compactación mayores el aumento medio de la resistencia de compresión fue 3.3 MPa.

Experimento 4

15 En este experimento se siguió el mismo procedimiento del Experimento 2 (con el mismo material granular que tenía la misma edad) pero los polvos compactos producidos se sometieron a una etapa de carbonatación adicional. Durante esta etapa de carbonatación adicional, los polvos compactos se carbonataron más particularmente para 0.5; 1; 3 y respectivamente 16 horas a una presión de CO₂ de 5 MPa y una temperatura de 20°C. Ya que después de la etapa de moldeo por presión los polvos compactos se saturaron con agua, y ya que es difícil de carbonatar un polvo compacto saturado con agua, los polvos compactos se sometieron de nuevo a una etapa de secado antes de llevar a cabo la etapa de carbonatación adicional. Los ensayos se hicieron cada vez con dos muestras, los resultados se estos experimentos se indican en la Tabla 4 y son los valores medios obtenidos para las dos muestras.

20 Tabla 4: resistencias a la compresión (MPa) después del moldeo por presión con y sin CO₂ a diferentes presiones de compactación y después de una etapa de carbonatación adicional a una presión de CO₂ de 50 bares y 20°C.

Presión de comp.	73 MPa			136 MPa			313 MPa		
	-CO ₂	+CO ₂		-CO ₂	+CO ₂		-CO ₂	+CO ₂	
Moldeo por presión	Resis. Compr.	Resis. Compr.	Delta	Resis. Compr.	Resis. Compr.	Delta	Resis. Compr.	Resis. Compr.	Delta
Nada	10.8	12.7	+1.9	31.0	40.0	+9.0	35.0	44.5	+9.5
0.5 h	27.5	28.5	+1.0	37.5	51.0	+3.5	39.5	49.0	+9.5
1.0 h	25.0	21.5	-1.0	43.0	48.0	+5.0	45.0	53.0	+8.0
3.0 h	-	-	-	39.5	50.0	+10.5	43.5	53.0	+9.5
16 h	29.0	28	-1.0	31.0	42.3	+11.3	42.0	45.5	+3.5

5 De los resultados obtenidos en este experimento se puede observar que también para los polvos compactos que son moldeados por presión según la presente invención, es decir a presiones de compactación mayores y con carbonatación simultánea, se puede conseguir un aumento adicional de la resistencia a la compresión con una etapa de carbonatación posterior. Además, la ganancia inicial de la resistencia por carbonatación durante la etapa de moldeo por presión generalmente se mantuvo incluso después de la etapa de carbonatación adicional.

10 Según la invención, así se ha descubierto que es ventajoso carbonatar el material granular durante la etapa de moldeo por presión y durante una etapa de carbonatación adicional posterior, con el polvo compacto carbonatado obtenido después de la etapa de moldeo por presión, secándose preferiblemente para rebajar su contenido en agua antes de someterlo a la etapa de carbonatación adicional. Esta etapa de carbonatación adicional puede llevarse a cabo con un mismo gas, es decir con un gas que contiene al menos 1% en vol., 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.

Experimento 5

15 En este experimento se siguió el mismo procedimiento del Experimento 2 (con el mismo material granular que tenía la misma edad) pero los polvos compactos se produjeron solamente con la presión de compactación más alta de 313 MPa. Este experimento se configuró para determinar el efecto del tiempo de contacto del gas que contiene dióxido de carbono con el material granular y la duración de la etapa de moldeo por presión sobre la resistencia a la compresión del polvo compacto carbonatado producido. El tiempo de contacto comprendía 150 y 300 segundos y la duración de la etapa de moldeo por presión (es decir el periodo de tiempo durante el cual se sometió el material granular a la presión de compactación) comprendía 45 y 120 segundos.

20 Tabla 5: resistencias a la compresión (MPa) obtenidas al variar el tiempo de contacto con el gas CO₂ y la duración del moldeo por presión.

Tiempo de contacto con CO ₂	150 segundos		300 segundos
Duración del moldeo por presión	45 segundos	120 segundos	45 segundos
Resistencia a la compresión (MPa)	41.8	50.6	53.4
	35.7	49.0	53.6
Media (MPa)	38.8	49.8	53.5

25 Este experimento demuestra que al aumentar el tiempo de contacto del gas que contiene dióxido de carbono con el material granular antes de la etapa de moldeo por presión y/o al aumentar la duración de la etapa de moldeo por presión se puede aumentar la resistencia a la compresión del polvo compacto carbonatado obtenido.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un objeto unido por moldeo por presión y carbonatación de un material granular carbonatable, caracterizado por que el material granular se aplica en un molde, se pone en contacto en dicho molde con un gas que contiene al menos 1% en vol. de dióxido de carbono y posteriormente se moldea por presión en dicho molde bajo una presión de compactación de al menos 25 MPa en presencia de dicho gas de modo que se carbonata durante dicha etapa de moldeo por presión, donde dicho material granular comprende escoria de los procesos de producción de metales, escoria de la producción de fósforo, cenizas de fondo y/o cenizas volantes, comprendiendo el material granular preferiblemente escoria de acero, en particular escoria de acero inoxidable.
2. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por que después de aplicarse en dicho molde pero antes de ser moldeado por presión en él, el material granular tiene una porosidad de P% en vol. y un contenido de agua de W% en vol., siendo W más pequeño que P, preferiblemente más pequeño de $0.9 \times P$, más preferiblemente más pequeño de $0.8 \times P$ y lo más preferiblemente más pequeño de $0.7 \times P$.
3. Un método según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que se permite penetrar a dicho gas en dicho material granular antes de dicha etapa de moldeo por presión, en particular durante un periodo de tiempo de al menos 10, preferiblemente al menos 20 y más preferiblemente al menos 30 segundos antes de que el material granular se someta a dicha presión de compactación.
4. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que durante dicha etapa de moldeo por presión se permite escapar a dicho gas y/o líquido de dicho material granular, siendo el molde en particular proporcionado con uno o más orificios de salida para dicho gas y/o líquido.
5. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que durante dicha etapa de moldeo por presión el agua se expulsa de dicho material granular.
6. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que dicha presión de compactación se mantiene durante al menos 10 segundos, preferiblemente durante al menos 20 segundos y más preferiblemente durante al menos 30 segundos, manteniéndose la presión de compactación preferiblemente durante menos de 10 minutos, preferiblemente durante menos de 5 minutos y más preferiblemente durante menos de 2 minutos.
7. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que dicha presión de compactación es mayor de 45 MPa, preferiblemente mayor de 70 MPa, más preferiblemente mayor de 90 MPa, lo más preferiblemente mayor de 110 MPa e incluso más preferiblemente mayor de 120 MPa.
8. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, 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.
9. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que antes de ser moldeado por presión el material granular aplicado en dicho molde tiene un contenido en agua de al menos 1% en peso, preferiblemente al menos 2% en peso y más preferiblemente al menos 3% en peso.
10. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que dicho material granular carbonatable tiene un pH mayor de 8.3 y contiene al menos una fase de silicato de metal alcalinotérreo, conteniendo el material fases cristalinas preferiblemente, en particular silicato dicálcico.
11. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que el material granular que se aplica en dicho molde comprende óxido de calcio y/o hidróxido de calcio, siendo la cantidad total de óxido de calcio y de hidróxido de calcio preferiblemente al menos 1% del peso seco, preferiblemente al menos 2% del peso seco.
12. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que dicho material granular no tiene o sustancialmente no tiene propiedades de unión hidráulicas.
13. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que el material granular se compacta y se carbonata durante dicha etapa de moldeo por presión hasta un punto en el que el objeto unido obtenido mediante esta etapa de moldeo por presión tiene una resistencia a la compresión, medida según la norma belga de estándares NBN B 15-220, de al menos 3 MPa, preferiblemente al menos 5 MPa, más preferiblemente al menos 10 MPa y lo más preferiblemente al menos 15 MPa.
14. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que al menos 50% en vol. de dicho material granular tiene un tamaño de partícula menor de 2 mm, preferiblemente menor de 1 mm y más preferiblemente menor de 0.5 mm y al menos 50% en vol. de dicho material granular tiene un tamaño de partícula mayor de 15 μm , preferiblemente mayor de 20 μm y más preferiblemente mayor de 25 μm .

15. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por que el objeto moldeado por presión se carbonata adicionalmente al ponerlo en contacto con otro gas que contiene al menos 1% en vol. de dióxido de carbono.
- 5 16. Un método según la reivindicación 15, caracterizado por que dicho gas adicional 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 la reivindicación 15 ó 16, caracterizado por que el objeto moldeado por presión se carbonata además con dicho gas adicional durante un periodo de tiempo de al menos 5 minutos, preferiblemente durante un periodo de al menos 15 minutos y más preferiblemente durante un periodo de al menos 25 minutos.

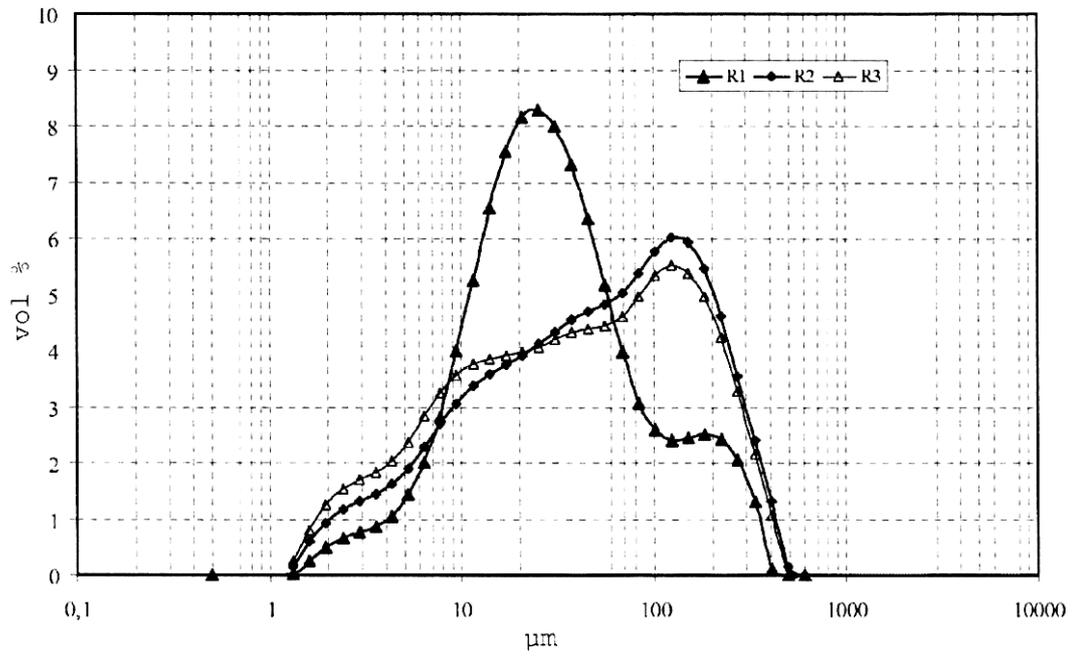


Fig. 1A

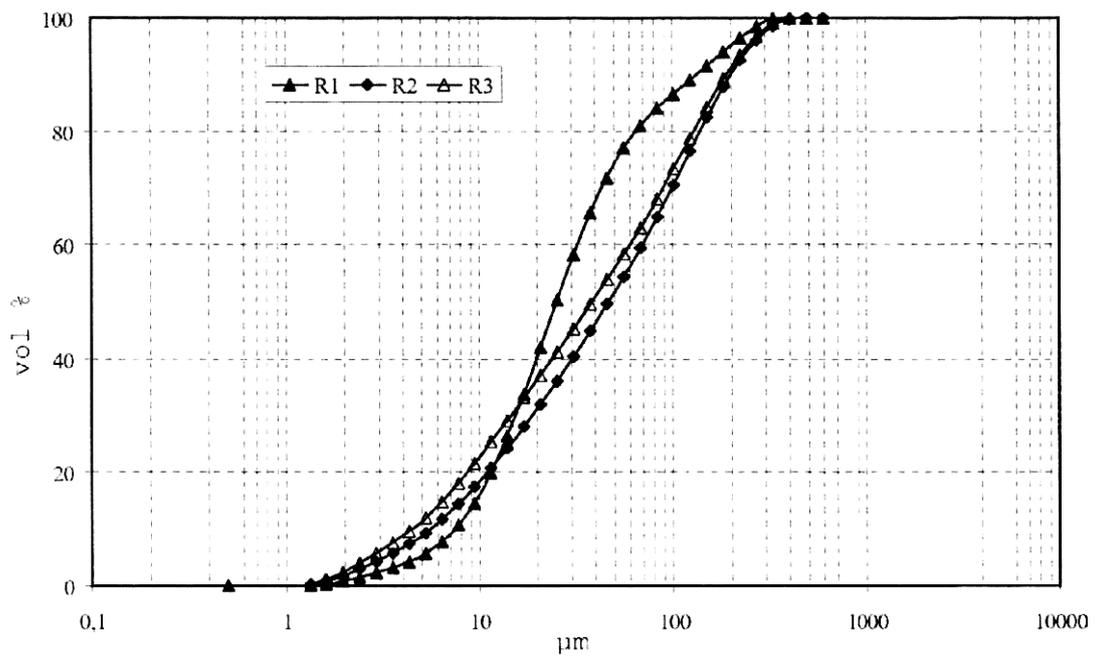


Fig. 1B

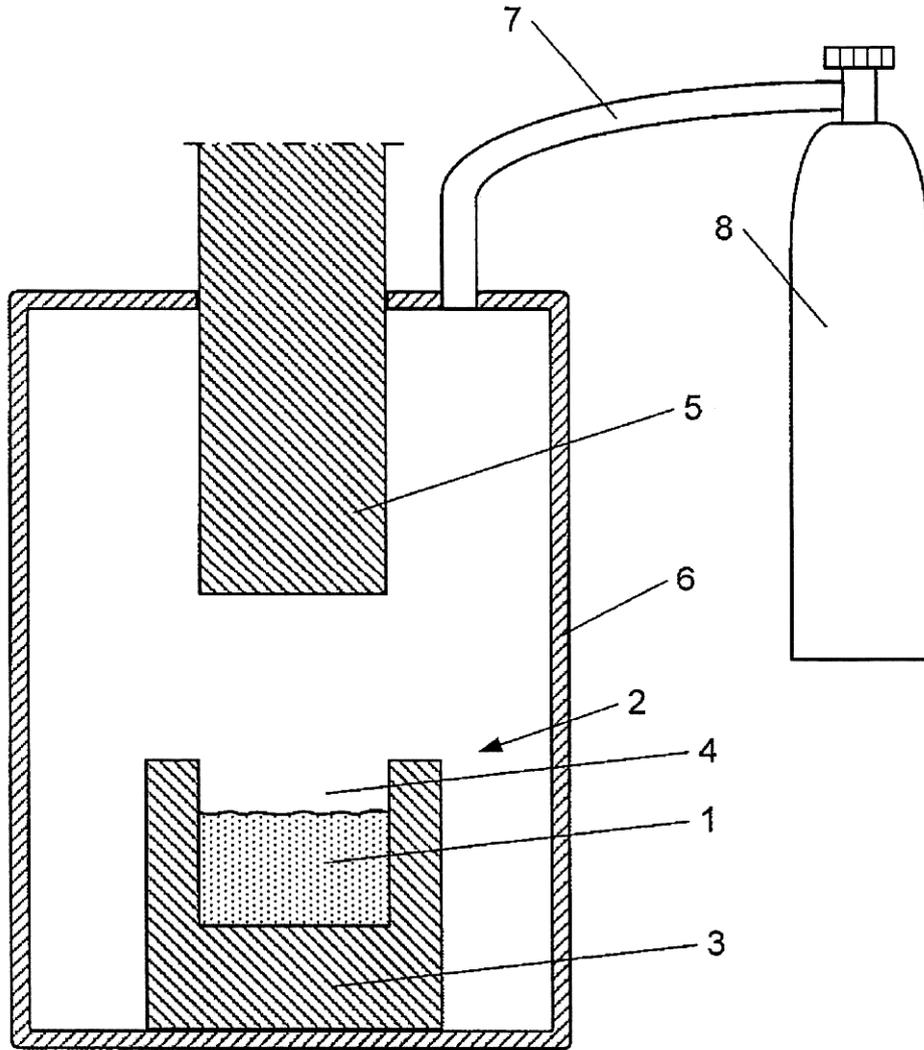


Fig. 2

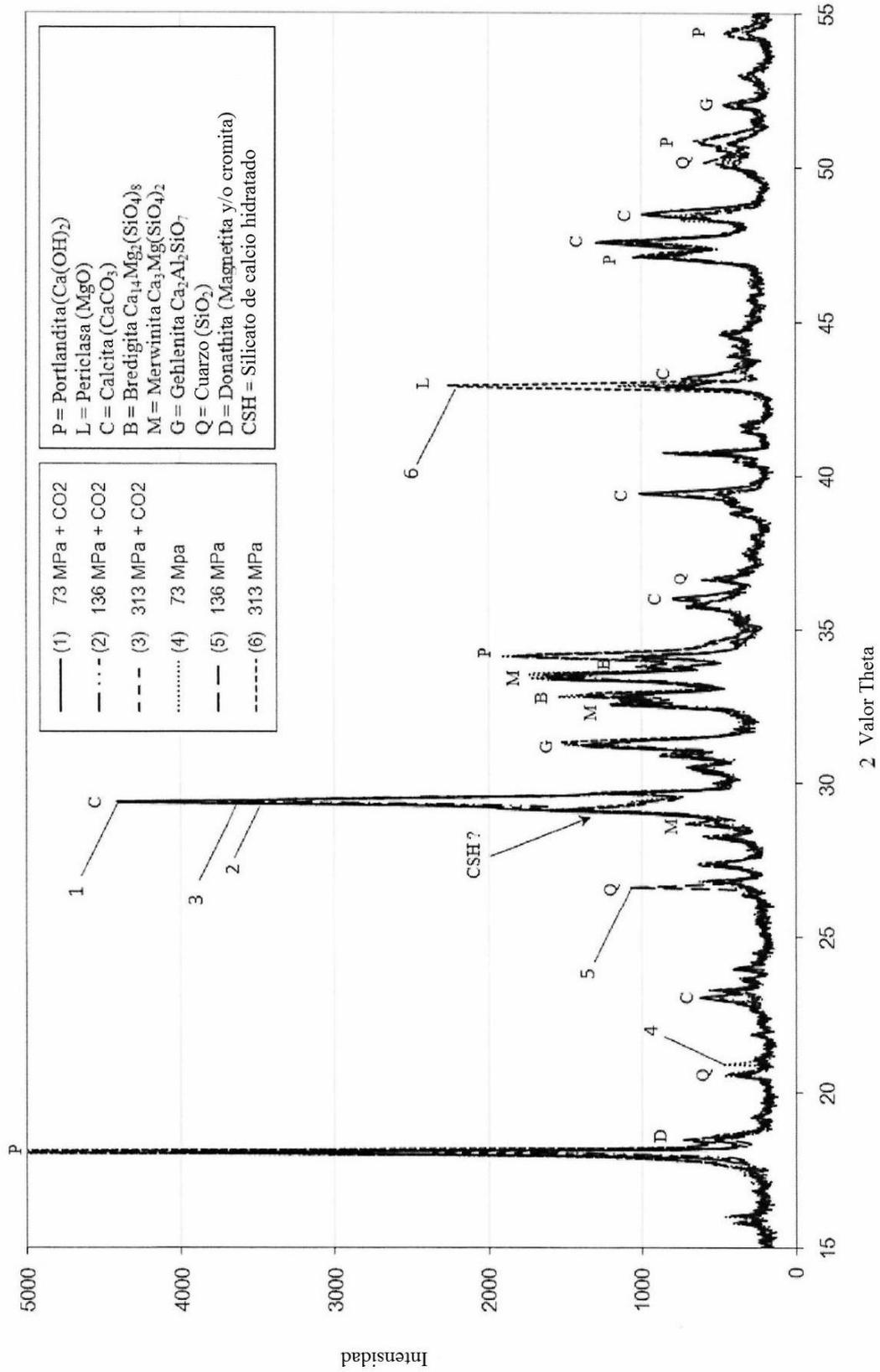


Fig. 3

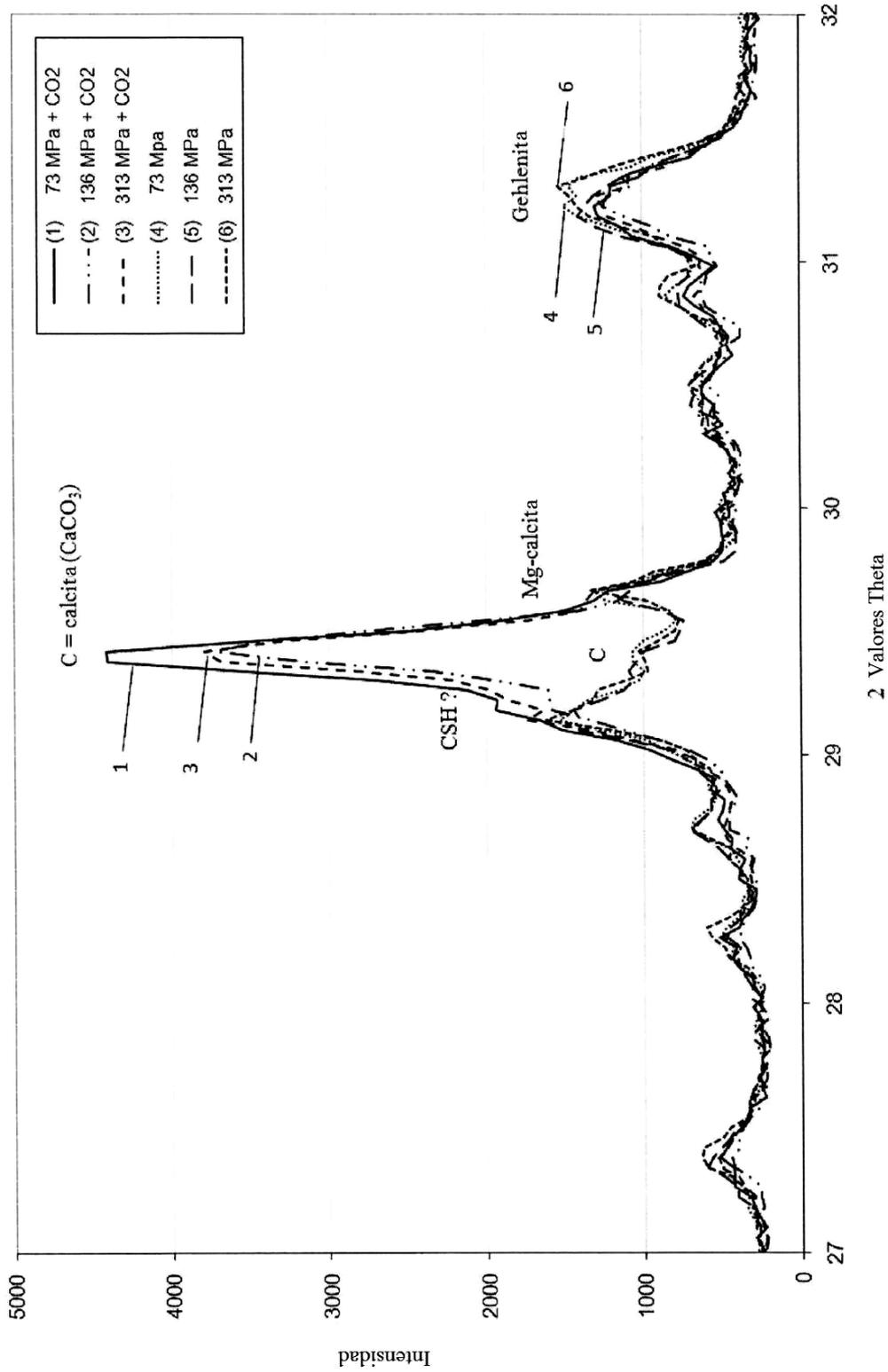


Fig. 4

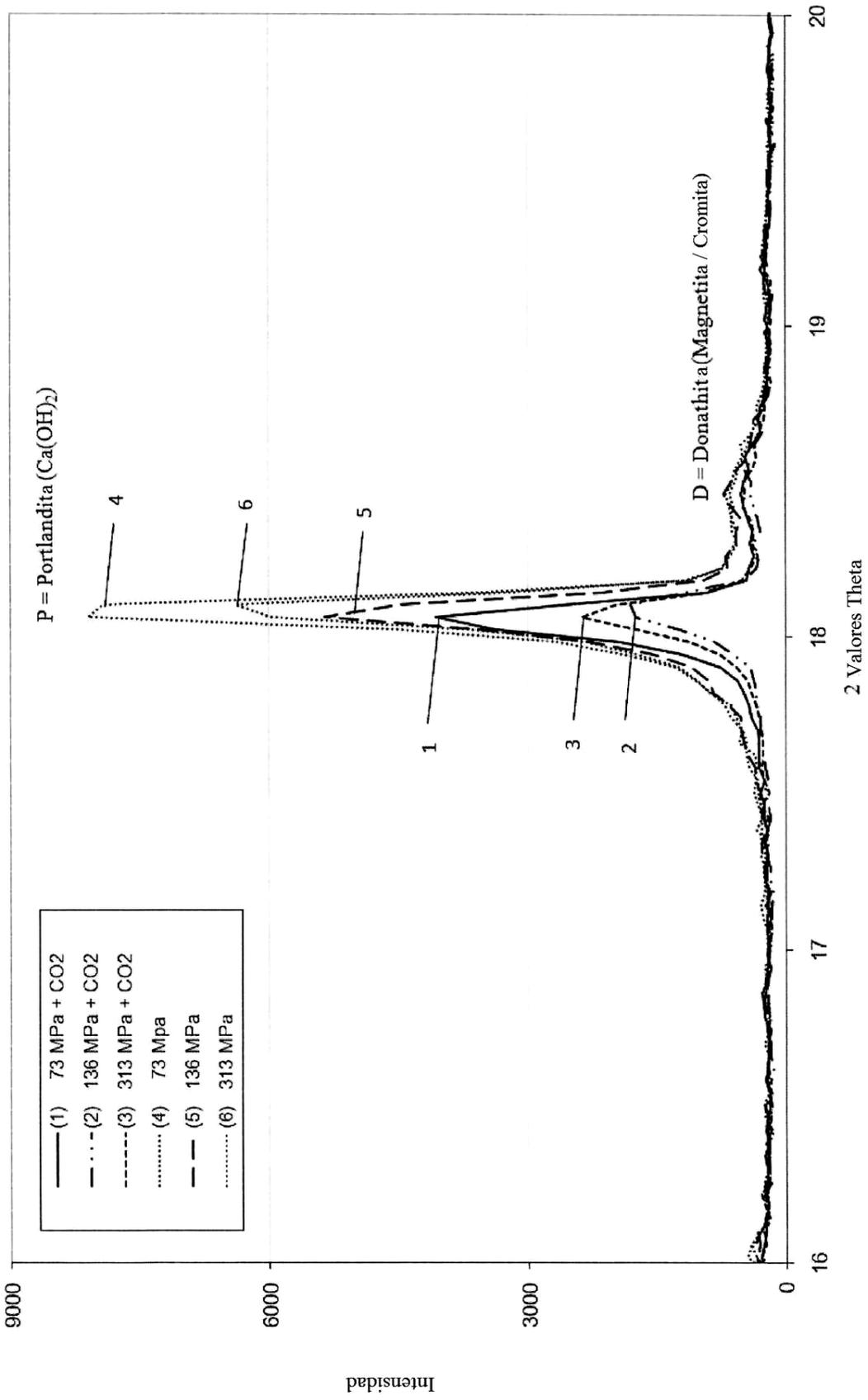


Fig. 5

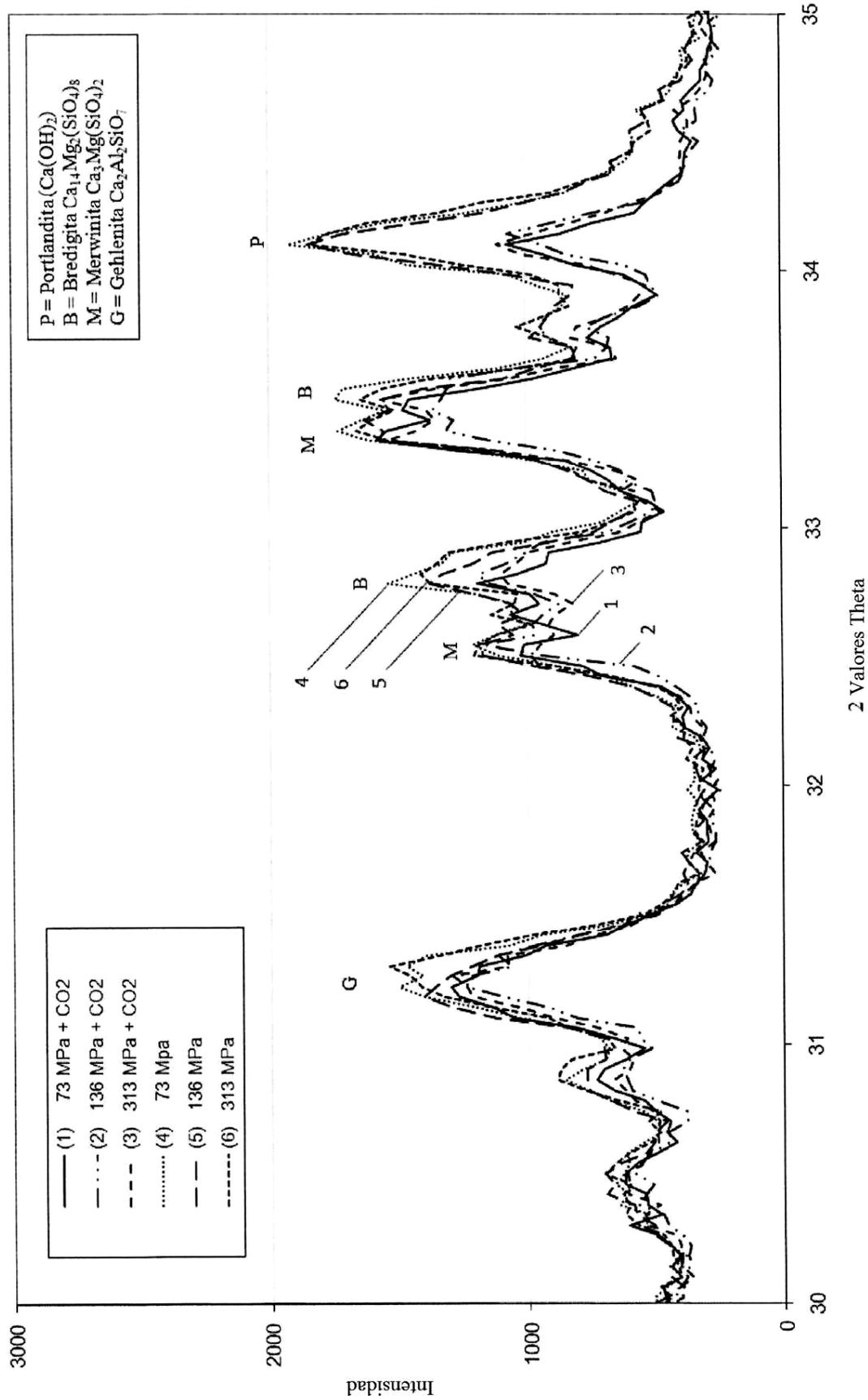


Fig. 6