

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **045091**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.10.27

(51) Int. Cl. **C04B 18/16** (2006.01)
C04B 20/02 (2006.01)

(21) Номер заявки
202193199

(22) Дата подачи заявки
2020.05.25

(54) **СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ВЯЖУЩЕГО МАТЕРИАЛА СЕКВЕСТРАЦИИ CO₂, УСТРОЙСТВО ДЛЯ СЕКВЕСТРАЦИИ CO₂ И КАРБОНИЗАЦИИ МЕЛКИХ ЧАСТИЦ БЕТОНА, И ПРИМЕНЕНИЕ КАРБОНИЗИРОВАННЫХ МЕЛКИХ ЧАСТИЦ БЕТОНА**

(31) **19177076.7**

(56) JP-A-H05238790
US-A1-2016046532
US-A-2802719

(32) **2019.05.28**

(33) **EP**

(43) **2022.05.31**

(86) **PCT/EP2020/064427**

(87) **WO 2020/239683 2020.12.03**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ХАЙДЕЛЬБЕРГЦЕМЕНТ АГ (DE)

(72) Изобретатель:
**Скочек Ян, Заяц Мацией, Бен
Хаха Мозен, Федерен Стефан (DE),
Майхрович Марек (PL)**

(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(57) В изобретении представлен способ производства дополнительного вяжущего материала и секвестрации CO₂ путем карбонизации мелких частиц бетона, включающий следующие этапы: помол мелких частиц бетона, полученных из строительных отходов дробленого бетона, в мельнице при температуре на 1-10°C выше температуры конденсации воды в атмосфере карбонизации, которая обеспечивается газом, содержащим 10-99 об.% CO₂, циркуляция помолотых и частично карбонизированных мелких частиц бетона в реакторе с псевдооживленным слоем при контакте с атмосферой карбонизации и отвод декарбонизированного газа и карбонизированных мелких частиц бетона.

B1

045091

045091

B1

Настоящее изобретение относится к способу и устройству для производства карбонизированных мелких частиц бетона, пригодных для использования в качестве дополнительного вяжущего материала, а также к применению карбонизированных мелких частиц бетона, получаемых способом по изобретению, в качестве дополнительного вяжущего материала.

В связи с увеличением количества сносимых бетонных зданий и необходимостью использования более экологичных технологий строительства в последнее время все большее значения приобретают способы переработки бетона. Такие способы были предложены, например, в US 2015/0210594 A1 и US 2016/0046532 A1. Согласно описанию в обоих документах помол крупных строительных отходов осуществляют одновременно с их карбонизацией для повышения эффективности сепарации затвердевшей цементной пасты из заполнителя. В обоих документах описана возможность использования отходящего газа в качестве источника CO₂. Тем не менее, качество затвердевшей карбонизированной цементной пасты может варьироваться в широком диапазоне, и она, как правило, не может использоваться в качестве дополнительного вяжущего материала (далее - "ДВМ"). В неопубликованной ранее заявке EP 17207076.5 от 13.12.2017 г., EP 3 498 681 A1, рассматривается карбонизированный материал и раскрыт способ производства дополнительного вяжущего материала из переработанных мелких частиц бетона, включающий получение переработанных мелких частиц бетона в качестве исходного материала, карбонизацию исходного материала с получением карбонизированного материала и деагломерацию карбонизированного материала с получением дополнительного вяжущего материала. Несмотря на то, что в документе указано, что отходящий газ может использоваться в качестве источника диоксида углерода, для получения реактивного ДВМ требуется либо длительное воздействие, либо концентрированный диоксид углерода. В неопубликованной ранее заявке PCT/EP 2018/084823 от 13.12.2018 г., WO 2019/115722 A1, описана комбинация очистки отходящих газов от CO₂ в цементной куче или цементном бункере, содержащем отходы, богатые Са и/или Mg, которые могут быть карбонизированы, например, переработанные мелкие частицы бетона, с производством из таких отходов ДВМ. Этот способ обеспечивает высокую эффективность секвестрации CO₂, тем не менее, одновременное производство ДВМ занимает много времени, а оптимальную реактивность ДВМ трудно обеспечить без снижения эффективности секвестрации CO₂.

Таким образом, остается потребность в получении более экологичных строительных материалов. В основном, это касается экономии природных ресурсов, таких как минеральное сырье, и снижения энергопотребления для уменьшения эмиссии диоксида углерода. Кроме того, не решенной остается проблема секвестрации диоксида углерода.

Неожиданным образом было обнаружено, что можно эффективно и быстро получить реактивный ДВМ путем помола переработанных мелких частиц бетона в присутствии диоксида углерода, предпочтительно концентрированного диоксида углерода, при температуре на 1-10°C выше температуры конденсации воды в мельнице, связанной с рециркуляционной зоной карбонизации, при этом осуществляют секвестрацию, по меньшей мере, части оставшегося диоксида углерода и значительную карбонизацию мелких частиц бетона. Этот процесс также в настоящем документе будет именоваться как помол с карбонизацией. Полученный ДВМ показывает более высокую реактивность, чем продукт, из карбонизации и помола в одном устройстве и на одном этапе. Последний способ также не может улавливать столько углекислого газа или требует более высокой концентрации CO₂.

Следовательно, вышеуказанные цели достигаются способом карбонизации мелких частиц бетона по п.1, включающим помол мелких частиц бетона, полученных из строительных отходов дробленого бетона, в мельнице в присутствии газа, содержащего диоксид углерода (CO₂) в количестве 10-99 об.% при температуре на 1-10°C выше температуры конденсации воды в мельнице и циркуляцию помолотых и частично карбонизированных мелких частиц бетона в реакторе с псевдооживленным слоем, соединенном с мельницей в качестве зоны карбонизации, при контакте с атмосферой карбонизации, и отвод декарбонизированного газа и карбонизированных мелких частиц бетона с рециркуляцией части газа и мелких частиц бетона в реактор и/или мельницу, причем карбонизируют, по меньшей мере, 80 мас.% мелких частиц бетона.

Согласно предпочтительному формату воплощения изобретения гранулометрический состав мелких частиц бетона, определяемый просеиванием или лазерной гранулометрией устанавливают $d_{90} \leq 2$ мм, предпочтительно $d_{90} \leq 1,5$ мм, наиболее предпочтительно $d_{90} \leq 1$ мм.

Согласно предпочтительному формату воплощения изобретения температуру устанавливают в диапазоне на 2-7°C выше температуры конденсации воды, предпочтительно на 3-6°C выше температуры конденсации воды.

Согласно предпочтительному формату воплощения изобретения атмосфера карбонизации содержит 10-30 об.% CO₂ или 50-90 об.% CO₂.

Согласно предпочтительному формату воплощения изобретения атмосфера карбонизации представляет собой отходящий газ, предпочтительно из углесжигающей электростанции, цементного завода или цементного завода, работающего в кислородно-топливном режиме, или газ, обогащенный CO₂.

Согласно предпочтительной форме воплощения изобретения помолотые и частично карбонизированные мелкие частицы бетона рециркулируют, в среднем, 10-100 раз в реактор и/или в мельницу.

Согласно предпочтительной форме воплощения изобретения атмосфера карбонизации находится при давлении окружающей среды, и для обеспечения тяги и компенсации возникшего падения давления используют вентиляторы.

Согласно предпочтительной форме воплощения изобретения карбонизируют, по меньшей мере, 90 мас.%, и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 95 мас.% мелких частиц бетона.

Цели также достигаются устройством для одновременной секвестрации CO₂ и карбонизации мелких частиц бетона, содержащим мельницу с сепаратором, выполненную с возможностью получения мелких частиц бетона в качестве сырья и газа, содержащего 10-99 об.% диоксида углерода, для создания атмосферы карбонизации, реактор с псевдооживленным слоем, соединенный с мельницей, при этом в реактор выполнен с возможностью получения помолотых и частично карбонизированных мелких частиц бетона и частично декарбонизированного газа из мельницы для циркуляции, при необходимости устройство для регулирования температуры газа, и устройство вывода, выполненное с возможностью отвода декарбонизированного газа и карбонизированных мелких частиц бетона и рециркуляции газа до тех пор, пока не произойдет его декарбонизация, и рециркуляции мелких частиц бетона до тех пор, пока не произойдет их карбонизация до необходимой степени, когда карбонизировано, по меньшей мере, 80 мас.% мелких частиц бетона.

Согласно предпочтительной форме воплощения изобретения устройство дополнительно содержит дробилку с устройством для сепарации мелких частиц бетона от частиц, повторно используемых в качестве заполнителя и содержащихся посторонних веществ, для получения мелких частиц бетона из строительных отходов бетона.

Согласно предпочтительной форме воплощения изобретения устройство вывода представляет собой тканевый фильтр и поворотный клапан или поворотный затвор с V-образным пазом.

Согласно предпочтительной форме воплощения изобретения устройство дополнительно содержит средство подачи воды в качестве средства охлаждения для регулирования температуры в мельнице и/или реакторе, а также содержания воды в атмосфере карбонизации.

Согласно предпочтительной форме воплощения изобретения устройство дополнительно содержит газо-газовый теплообменник и/или горелку для регулирования температуры атмосферы карбонизации.

Согласно предпочтительной форме воплощения изобретения устройство дополнительно содержит один или более вытяжных вентиляторов для обеспечения потока газа в устройстве и/или для компенсации возникшего падения давления.

Цели также достигаются путем применения карбонизированных мелких частиц бетона, получаемых указанным способом, в качестве дополнительного вяжущего материала.

В настоящем документе термин "дополнительный вяжущий материал" (сокращенно - "ДВМ") определяется как материал, который имеют пуццолановую активность и/или скрытые гидравлические свойства (далее - "реактивность ДВМ"). Продемонстрировать реактивность ДВМ можно, например, путем замены части цемента реактивным ДВМ с получением вяжущего и сравнения прочности такого вяжущего с прочностью вяжущего, содержащего такое же количество неактивного материала. Прочность ДВМ-содержащего вяжущего заметно выше прочности вяжущего с неактивным материалом. Таким образом, ДВМ не включают минеральные добавки без реактивности ДВМ (по крайней мере, они включают добавки с заметной степенью реактивности ДВМ, такие как известняк).

Далее для упрощения описания используют обычную для химии цемента нотацию для оксидов: Н - H₂O, С - СаО, А - Al₂O₃, F - Fe₂O₃, М - MgO, S - SiO₂ и \$ - SO₃. Также, соединения в основном упоминаются в чистой форме, без прямого упоминания твердых растворов, замещений чужеродных ионов, примесей и т.д., что является обычной практикой в технических и промышленных материалах. Как известно специалистам, точный состав фаз может варьироваться вследствие замещения чужеродными ионами. Если не указано иное, такие соединения также включены в объем настоящего изобретения при упоминании по тексту настоящего документа соединения в чистой форме.

Термин "цемент" означает материал, который после смешивания с водной жидкостью образует тесто и приобретает механическую прочность вследствие гидравлической реакции. Таким образом, термин "цемент" в основном означает клинкер, который измельчают с дополнительными компонентами или без них, но также и смеси, такие как суперсульфатированный цемент, геополимерные вяжущие и гидравлические материалы, которые не получают путем спекания, например, двухкальциевый силикат, который получают путем гидротермической обработки. Термин "смесь композитного вяжущего" или "смесь вяжущего" означает смесь, содержащую цемент и дополнительный вяжущий материал. Вяжущее содержит, по меньшей мере, цемент и, как правило, используется с добавлением воды или другой жидкости, а также, в большинстве случаев - заполнителя с образованием пасты. Как правило, к вяжущему и/или тесту добавляют примеси и/или добавки.

Согласно настоящему изобретению из измельченного материала, полученного при разрушении бетона, получают дополнительный вяжущий материал. Термин "переработанные мелкие частицы бетона" (далее, сокращенно - "ГГМЧБ") означает материал, полученный после дробления строительных отходов и отделения частиц, которые можно повторно использовать в качестве заполнителя и, в соответствующих случаях, любые содержащиеся посторонние вещества. Точный состав и гранулометрический состав

мелких частиц бетона зависит от исходного вяжущего и состава бетона, а также от применяемых процедур разрушения и измельчения. Как правило, исходный заполнитель отделяют в максимально возможной степени, и ПМЧБ содержит в основном измельченное затвердевшее тесто вяжущего вместе с мелким песком/заполнителями, как правило, в количествах 30-80 мас.% от общей массы материала.

Использование такого ПМЧБ в производстве цемента и бетона является сложной задачей из-за неподходящих свойств, таких как высокая потребность в воде и низкая (практически отсутствующая) реактивность ДВМ. Однако карбонизация может обеспечить необходимую реактивность ДВМ. Бетон и другие материалы на основе цемента испытывают воздействие естественной карбонизации. В случае карбонизации бетонных конструкций этот процесс проходит очень медленно и карбонируется лишь поверхностный слой, смотрите, например, Hills et al, "Statistical analysis of the carbonation rate of concrete", Cement and Concrete Research, том 72, июнь 2015, стр. 98-107, реферат размещен на <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884615000496&via%3Dihub>. Из 1999 случаев средняя скорость карбонизации составила 4,078 мм/год^{0,5}, что означает, что даже, например, через 50 лет эксплуатации средняя глубина карбонизации будет менее 29 мм. Таким образом, большая часть бетона остается не карбонизированной. В ходе переработки бетон измельчается на более мелкие частицы, которые при воздействии окружающей атмосферы легко карбонируются до определенной степени, однако этого далеко не достаточно для использования в качестве ДВМ по настоящему изобретению. Такая карбонизация также называется в настоящем документе естественной карбонизацией. Как правило, карбонизация во время повторного использования бетона может быть вызвана искусственно путем воздействия на свежий затвердевший бетон атмосферы 0,04 об.% CO₂ при относительной влажности (ОВ) 65% в течение одной недели, при условии, что материал измельчен до необходимого гранулометрического состава, т. е. менее 200 мкм. По сравнению с естественной карбонизацией (которая определяется как указано выше), количество CO₂ в карбонизированном ПМЧБ, используемом в качестве ДВМ по изобретению, по меньшей мере, в 1,25 раза, предпочтительно в 1,5 раза, наиболее предпочтительно в 1,75 раза выше количества CO₂, связанного в результате природной карбонизации. Как правило, ДВМ содержит карбонат кальция, причем, по меньшей мере, 30 мас.% карбоната кальция - иные полиморфы, помимо кальцита, в отличие от естественной карбонизации, где кальцит является доминирующим образующимся полиморфом карбоната кальция.

Предполагается, что, помимо мелких частиц бетона, для получения высокореактивного ДВМ может осуществляться карбонизация и других отходов с таким же составом, как у ПМЧБ, т. е. отходов, богатых карбонизируемыми фазами Са и/или Mg, например, гидратов, летучей золы, шлака и их смесей. Термин "богатый карбонизируемыми фазами Са и/или Mg" означает, что, по меньшей мере, 12,5 мас.% отходов (от массы оксидов) представляют собой СаО и/или MgO, при этом до карбонизации, по меньшей мере, 80 мас.% СаО и MgO находятся в карбонизируемых фазах. Предпочтительно, СаО и/или MgO составляют, по меньшей мере, 20 мас.%, более предпочтительно, по меньшей мере, 30 мас.%, наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 50 мас.% отходов. Предпочтительно в карбонизируемых фазах находятся, по меньшей мере, 85 мас.%, более предпочтительно, по меньшей мере, 90 мас.% СаО и MgO. Таким образом, несмотря на то, что часть карбонизируемых СаО и MgO в отходах может быть уже карбонизирована до карбонизации, по меньшей мере, 10 мас.% отходов (исходя из массы оксидов) являются карбонизируемыми, но еще не карбонизованными СаО и/или MgO.

В способе производства дополнительного вяжущего материала из переработанных мелких частиц бетона в качестве исходного материала, такой ПМЧБ должен пройти соответствующую обработку. Таким образом, после разрушения бетонных конструкций осуществляют измельчение и помол крупных отходов известным специалистам способом, чтобы получить переработанные мелкие частицы бетона, которые состоят в основном из измельченного теста вяжущего. Как правило, присутствуют также мелкие части исходного заполнителя. Исходные заполнители и не бетонные части отходов, полученных в результате разрушения конструкций, разделяют на этапах дробления, при необходимости, сепарации (например, путем просеивания для отделения крупных частиц и отделения металла с помощью магнита) и измельчения. Как предложено в US 2015/0210594 A1, может осуществляться помол/дробление при высокой концентрации CO₂, однако это не является предпочтительным, поскольку для этого потребуются этап сушки. Тем не менее, в соответствии с одним из предпочтительных вариантов осуществления способа по настоящему изобретению может использоваться дробление (и, возможно, первичный помол) в газовой атмосфере, содержащей диоксид углерода, предпочтительно обогащенной диоксидом углерода.

Ниже приведен химический и минералогический состав четырех типичных ПМЧБ (которые содержат мелкие агрегаты, главным образом - кварц) с точки зрения оксидов и фаз.

Таблица 1

| | ПМЧБ 1 | ПМЧБ 2 | ПМЧБ 3 | ПМЧБ 4 |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Химическая композиция [мас. %] | | | | |
| LOI | 17.98 | 21.59 | 12.23 | 7.89 |
| SiO ₂ | 43.02 | 43.63 | 54.72 | 74.15 |
| Al ₂ O ₃ | 6.38 | 5.70 | 6.32 | 3.64 |
| Fe ₂ O ₃ | 3.02 | 2.74 | 2.36 | 1.43 |
| CaO | 24.39 | 21.51 | 18.29 | 10.44 |
| MgO | 1.39 | 1.22 | 1.81 | 0.90 |
| K ₂ O | 0.80 | 0.76 | 1.00 | 0.77 |
| Na ₂ O | 0.35 | 0.32 | 0.42 | 0.28 |
| SO ₃ | 1.21 | 1.07 | 1.28 | 0.69 |
| Минералогическая композиция [мас. %] | | | | |
| Кварц | 28.3 | 28.7 | 39.1 | 58.4 |
| Кальцит | 13.9 | 13.6 | 6.2 | 2.7 |
| Доломит | 2.4 | 1.7 | - | - |

Гранулометрический состав ПМЧБ (отходов с высоким содержанием Ca/Mg), которые используют в качестве исходного материала для преобразования в ДВМ по настоящему изобретению путем помола с карбонизацией, определяется просеиванием или лазерной гранулометрией и обычно соответствует следующим значениям гранулометрического состава при определении лазерной гранулометрии: $d_{90} \leq 2$ мм, предпочтительно $d_{90} \leq 1,5$ мм, наиболее предпочтительно $d_{90} \leq 1$ мм. Таким образом, как правило, используются довольно крупные ПМЧБ из дробилки, поскольку в мельнице, соединенной с сепаратором, при помоле с карбонизацией происходит измельчение частиц. В этом отношении, чтобы обеспечить оптимальный размер частиц ПМЧБ, выгодно интегрировать дробление в способ и устройство по изобретению. При желании гранулометрический состав ПМЧБ также можно отрегулировать, например, путем просеивания перед помолом с карбонизацией. Исходный материал в виде ПМЧБ, который подают в мельницу, также может представлять собой смесь различных ПМЧБ для обеспечения более однородного состава или корректировки фазового состава.

Мелкие частицы бетона подвергают помолу с карбонизацией с преобразованием в ДВМ. При этом мелкие частицы бетона подают в мельницу, например, в вертикальную валковую мельницу, горизонтальную шаровую мельницу, валковый пресс или в ударную мельницу. В ходе помола для создания атмосферы карбонизации в мельницу подают газ, содержащий диоксид углерода в количестве 10-99 об.% CO₂, предпочтительно 10-30 об.% CO₂ или 50-90 об.% CO₂. Температуру устанавливают в диапазоне на 1-10°C выше температуры конденсации воды, предпочтительно на 2-7°C выше температуры конденсации воды, наиболее предпочтительно 3-6°C выше температуры конденсации воды.

Как правило, это означает, что температура внутри мельницы и реактора с псевдоожиженным слоем составляет 60-90°C. Например, температура газа 90°C на 7°C ниже температуры конденсации воды соответствует концентрации водяного пара 55 об.%; тогда как при рабочей температуре 60°C и температуры конденсации воды 57°C доля воды в газе составляет 17 об.%. Это предпочтительный рабочий диапазон температуры по отношению к температуре конденсации. Как правило, чем ближе рабочая температура к температуре конденсации воды, тем быстрее происходит абсорбция, поскольку молекулы CO₂ растворяют в микропорах ПМЧБ, при этом силы Ван-дер-Ваальса способствуют конденсации в микропорах. Минимальный предел рабочей температуры - это температура конденсации воды, при которой возникает образование отложений и накипи. Таким образом, температура должна поддерживаться выше температуры конденсации, по меньшей мере, с небольшим запасом. Требуемый небольшой запас зависит от тепловых потерь, на холодных участках, таких как корпус, не должна происходить конденсация. Это не зависит от температур, при которых осуществляют способ. Но по практическим соображениям, чем выше концентрация воды, тем больше должна быть разница между температурой газа и температурой конденсации воды.

Подходящими источниками газа, содержащего диоксид углерода, являются отходящие газы, непосредственно поступающие от установки, например, от угольной электростанции или от цементного завода в соответствии с первым вариантом осуществления изобретения. Как правило, установка располагается рядом с мельницей, что обеспечивает возможность подачи отходящих газов по трубопроводу с небольшими затратами.

Типичный выхлопной газ из вращающейся печи для производства клинкера содержит 14-33 об.% CO_2 в зависимости от технологии клинкера, используемого топлива и сырья, см., например, "Carbon dioxide Capture and Storage: Special Report of the intergovernmental panel on climate change", P. Metz, Cambridge University Press, 2005, стр. 79. Такие газы и подобные отходящие газы из других источников, например, от угольной электростанции, могут успешно использоваться в качестве газа, содержащего диоксид углерода. Они являются доступными и не требуют специального оборудования или энергозатрат для очистки.

Карбонизирующая атмосфера. При одном предпочтительном подходе в качестве газа, содержащего диоксид углерода, используют отходящие газы цементного завода, работающего в так называемом кислородно-топливном режиме. В этом производственном режиме в печь и, при необходимости, также в установку для предварительной кальцинации/теплообменник вместо воздуха подают кислород, чтобы избежать образования оксидов азота. Отходящие газы таких установок содержат большее количество CO_2 . Таким образом, с использованием отходящих газов завода, работающего в кислородно-топливном режиме, можно получить предпочтительную атмосферу карбонизации, сопоставимую с атмосферой, которая получается при обогащении "обычных" отходящих газов CO_2 .

В другом варианте осуществления используют газ, который является концентрированным или обогащенным диоксидом углерода, или сжиженный диоксид углерода. Исходный газ может представлять собой отходящий газ в соответствии с описанием выше с повышенной концентрацией CO_2 . Известны несколько методов повышения концентрации диоксида углерода в газах, например, рециркуляция отходящих газов (EGR), увлажнение (EvGT), дополнительное сжигание (SFC) и внешнее сжигание (EFC). Кроме того, атмосферу карбонизации можно получить из отходящих газов с помощью методов сепарации с использованием растворителей, например, для отделения CO_2 от газовых смесей могут использоваться технологии аминной очистки, сорбенты, например, цеолиты и активированный уголь, а также мембраны (мембраны для сепарации газов, которые пропускают одни компоненты в газовом потоке быстрее, чем другие). Или атмосферу карбонизации можно получить с помощью методов криогенизации (CO_2 можно отделить от других газов путем охлаждения и конденсации) или с использованием любых других подходящих методов. Таким образом, концентрация CO_2 в газе с более высокой концентрацией CO_2 составляет в промышленных масштабах до 90%, см., например, С. Е. Baukal, "Oxygen-enhanced combustion", изд. CRC press, 2013. Такой обработанный газ является более дорогим, но он обеспечивает более быструю карбонизацию и большую гибкость при проектировании и эксплуатации установки.

Для карбонизации с использованием, например, отходящих газов печи в виде атмосферы карбонизации с обычным содержанием 10-30% CO_2 , предпочтительными являются более низкие рабочие температуры 60-80°C. Ожидается, что для карбонизации с использованием стороннего (полученного за пределами объекта) концентрированного CO_2 с концентрацией 50-90 об.% могут использоваться более высокие температуры 75-90°C. Температуры в мельнице и реакторе будут почти одинаковыми. Предполагается, что небольшое увеличение температуры, например, из-за теплоты реакции или теплоты помола будет компенсироваться потерями из-за конвекции и необходимыми перепадами температуры из-за потребности в тепле для сушки исходного материала.

Обычное время удержания газа в системе мельница-реактор-фильтр составляет 10-30 с (газовый тракт). Время удержания материала в газообразных продуктах горения зависит от рециркуляции, например, может происходить 10-100 циклов рециркуляции. Таким образом, частицы ПМЧБ могут находиться в сумме от 100 до 3000 с в газе и в рукавном фильтре. Плотность частиц в реакторе обычно составляет 10-100 кг/м³, а потери частиц по направлению к фильтру - 1-10 кг/м³. Таким образом, если частица рециркулирует 10 раз в системе со временем удержания в газовом тракте 10 с, она подвергается карбонизации в течение 100 с. Если плотность в реакторе в 10 раз больше плотности сырья, поступающего в реактор, общее время удержания составляет 1000 с. Обычно 50% частиц собирается на мешке и остается на нем еще от 1000 до 3000 с. В среднем время пребывания на мешке для всех частиц составляет 1000 с. Таким образом, общее среднее время пребывания для частиц ПМЧБ составляет 2000 с., что является предпочтительным в соответствии с настоящим изобретением. Однако среднее время удержания ПМЧБ может составлять всего 100 с при использовании низкой плотности частиц в реакторе, короткого газового пути и низкой скорости рециркуляции при почти нулевом времени удержания в рукавном фильтре. Как правило, частицы ПМЧБ карбонизируют в среднем в течение времени от 10 с. до 3 ч, предпочтительно от 30 с до 1 ч, наиболее предпочтительно от 100 с до 45 мин, путем повторной циркуляции через реактор и, при необходимости, также через мельницу. При этом, как правило, карбонизируют, по меньшей мере, 80 мас.%, предпочтительно, по меньшей мере, 90 мас.%, наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 95 мас.% частиц ПМЧБ.

Во всех вариантах осуществления предпочтительно регулировать температуру атмосферы карбонизации внутри мельницы путем теплообмена с доступными потоками газа и материала и/или нагревать газ с помощью отходящего тепла от различных частей устройства. Таким образом, отходящий газ, используемый в качестве газа, содержащего диоксид углерода, обеспечивающего карбонизирующую атмосферу, может быть нагрет за счет отходящего тепла мельницы. Если необходимо дополнительное тепло, оно может быть получено с помощью горелки, например, газовой или масляной горелки. Одним из предпоч-

тительных способов понижения температуры внутри мельницы является введение воды, например, распыление в один из трубопроводов, по которым осуществляется циркуляция атмосферы карбонизации. Также возможно охлаждение отходящего газа, используемого в качестве газа, содержащего диоксид углерода, путем предварительного нагрева им мелких частиц бетона.

Устройство по настоящему изобретению служит для одновременного помола и карбонизации мелких частиц бетона с одновременной секвестрацией диоксида углерода. Это устройство включает мельницу, куда подают мелкие частицы бетона в качестве сырья и газ, содержащий 10-99 об.% диоксида углерода, для создания атмосферы карбонизации, реактор с псевдооживленным слоем, соединенный с мельницей, при этом в реактор подают помолотые и частично карбонизированные мелкие частицы бетона и частично декарбонизированный газ из мельницы для циркуляции, сепаратор для возврата слишком крупных частиц в мельницу и подачи достаточно мелких частиц в реактор, устройство для регулирования температуры газа и устройство вывода, выполненное с возможностью отвода декарбонизированного газа и карбонизированных мелких частиц бетона и рециркуляции газа до тех пор, пока не произойдет его декарбонизация, и рециркуляции мелких частиц бетона до тех пор, пока не произойдет их карбонизация до необходимой степени.

Мельница может представлять собой, например, вертикальную валковую мельницу, горизонтальную шаровую мельницу или валковый пресс. Предпочтительно, используют вертикальную валковую мельницу. В мельницу в качестве сырья подают мелкие частицы бетона или другие отходы, богатые карбонизируемыми фазами Са и/или Mg. Кроме того, в мельницу в качестве атмосферы карбонизации подают газ, содержащий диоксид углерода. Может использоваться двухстадийная мельница, тем не менее, не предполагается, что это даст дополнительные преимущества.

Предпочтительно газ представляет собой отходящие газы непосредственно с ближайшего завода или сжиженный или сжатый диоксид углерода. Если отходящий газ используют напрямую, он может подаваться в мельницу через один или более теплообменников для регулирования температуры. В случае использования сжиженного диоксида углерода может быть предусмотрено устройство для испарения/декомпрессии и предварительного нагрева диоксида углерода. В качестве альтернативы газ может представлять собой смесь отходящего газа и сжиженного или сжатого диоксида углерода или отходящий газ, обогащенный диоксидом углерода.

Мельница соединена с сепаратором, который обеспечивает возможность рециркуляции недостаточно мелких частиц бетона, и пропускать в реактор с псевдооживленным слоем лишь достаточно мелкие частицы. Может использоваться любой известный тип статического или динамического разделителя, также может использоваться внутренний разделитель. Гранулометрический состав ПМЧБ, поступающего в реактор, определяется путем лазерной гранулометрии и должен составлять $d_{90} \leq 500$ мкм, предпочтительно $d_{90} \leq 200$ мкм, наиболее предпочтительно $d_{90} \leq 100$ мкм. Частицы с размером менее 25 мкм, как правило, отфильтровывают при первом прохождении через рукавный фильтр. Предпочтительно значение наклона n согласно модели Розина-Рамлера для гранулометрического распределения составляет 0,6-1,4, предпочтительно 0,7-1,2.

Устройство для регулирования температуры газа, как правило, включает устройство нагрева и устройство охлаждения, а также устройство измерения температуры. Может использоваться, например, впрыск воды для охлаждения или прямой нагрев горелкой. Впрыск воды сокращает разницу между рабочей температурой и температурой конденсации воды, как правило, до 1-10°C. Например, для компенсации потерь тепла может осуществляться теплообмен между отходящим газом печи и рециркулируемым газом. Или потери тепла в системе могут восполняться за счет тепла помола и, при необходимости, за счет сжигания природного газа. Тем не менее, если ПМЧБ содержат трудно измельчаемый материал, тепло помола за счет электроэнергии может быть избыточным, и газ, покидающий блок помола, может требовать охлаждения. Например, температура газа может быть снижена с использованием охлаждающей воды. Газ также может постоянно пополняться газом, который подают в обход системы. Затем температура газа будет понижаться с использованием воды с одновременным повышением температуры конденсации воды.

В соответствии с одним из вариантов осуществления в качестве средства охлаждения предусмотрена подача воды. Вода может подаваться, например, распыляться или заливаться струйкой в трубопровод для циркуляции или передачи газа, для регулирования содержания воды и/или температуры внутри мельницы путем ввода соответствующего количества воды в атмосферу карбонизации. Целесообразно измерять содержание воды в атмосфере карбонизации или в газе, который используют в качестве атмосферы карбонизации, например, методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье. Затем можно легко рассчитать температуру конденсации воды и соответствующим образом отрегулировать температуру газа.

Устройство может включать газо-газовый теплообменник для нагрева атмосферы карбонизации, в частности для повторного нагрева рециркулируемого газа. Обычно в теплообменник горячий газ подают с других этапов, например, от дробилки, используемой для получения мелких частиц бетона или от части отходящего газа.

Специально для запуска процесса полезно предусмотреть горелку для (повторного) нагрева рециркулируемой атмосферы карбонизации. Топливом может быть, например, нефть или газ, предпочтительно газ, например, природный газ. Отходящий газ горелки обычно удаляется. Его также можно подавать в мельницу, в частности, когда температура является слишком низкой.

Реактор с псевдооживленным слоем служит для завершения карбонизации мелких частиц бетона и декарбонизации газа, то есть секвестрации диоксида углерода в необходимой степени. Температура, давление (обычно давление окружающей среды) и поток газа такие же или аналогичные условиям в мельнице. Загрузка частиц и время пребывания регулируют независимо от мельницы, но также могут быть аналогичными. Предпочтительная загрузка частиц составляет, по меньшей мере, 10 кг/м^3 , предпочтительно, по меньшей мере, 100 кг/м^3 . В фильтре предпочтительной является загрузка до 10 кг/м^3 , предпочтительно до 1 кг/м^3 .

Кроме того, предусмотрены устройства, обеспечивающие отвод карбонизированных мелких частиц бетона и декарбонизированного газа. Некоторая часть мелких частиц бетона и газ рециркулируют в реактор с псевдооживленным слоем и/или мельницу. С этой целью частицы предпочтительно рециркулируют в реактор с псевдооживленным слоем, а газ - в мельницу. В зависимости от скорости рециркуляции размер частиц, температура и концентрация диоксида углерода влияют на скорость карбонизации, и их необходимо подобрать в зависимости друг от друга для достижения необходимой степени карбонизации и секвестрации. Например, для производства ДВМ предпочтительная степень карбонизации ПМЧБ составляет приблизительно 95%, а снижение содержания CO_2 в газе составляет приблизительно 20%, например, 20 об.% - 16 об.% или 30 об.% - 25 об.%. В отношении секвестрации CO_2 желательно, чтобы содержание CO_2 было снижено до уровня менее 5 об.%, предпочтительно менее 1 об.%.

Устройство для вывода и рециркуляции предпочтительно представляет собой комбинацию тканевого фильтра и поворотного клапана или поворотного затвора с V-образным пазом.

Дробленые строительные бетонные отходы могут подаваться в устройство в виде мелких частиц бетона или устройство может включать содержать дробилку и сепаратор для их подачи. Дробилка предназначена для измельчения крупных строительных бетонных отходов. Сепаратор необходим для удаления из мелких частиц бетона крупной фракции, в основном содержащей заполнитель и любые посторонние материалы, такие как металлы. Как правило, крупная фракция отделяется просеиванием. Посторонние материалы отделяют известными способами, например, для удаления стали используют магнит. Если в состав устройства входит дробилка, тепло, выделяемое ею, может использоваться для регулирования температуры газа, содержащего двуокись углерода, и/или в дробилке может осуществляться секвестрация части диоксида углерода во время дробления.

В состав устройства также входят обычные и известные средства для измерения температуры и давления, для циркуляции газа (как правило, вентиляторы), для разделения газовых потоков, для разделения потоков частиц и трубопроводы для передачи газов и частиц.

В ДВМ можно добавлять интенсификаторы помола, предпочтительно в количестве 0,001-1 мас.% от общего количества подаваемых мелких частиц бетона. Подходящие материалы включают алканамины, например, первичные амины, такие как моноэтаноламин (MEA) и дигликольамин (DGA), вторичные амины, такие как диэтаноламин (DEA) и диизопропаноламин (DIPA), и третичные амины, такие как метилдиэтаноламин (MDEA) и триэтаноламин (TEA), или их смеси.

Кроме того, к измельченному бетонному сырью можно добавлять добавки, которые изменяют свойства конечного вяжущего и изготовленного из него строительного материала (как правило, такие добавки добавляют к вяжущему). В качестве добавок зачастую используют добавки, уменьшающие водопотребность, и пластифицирующие добавки, такие как, помимо прочего, например, органические соединения с одной или несколькими карбоксилатными, сульфатными, фосфонатными, фосфатными или спиртовыми функциональными группами. Они служат для обеспечения хорошей подвижности, то есть текучести, теста с использованием меньшего количества воды. Такие добавки используют часто, так как уменьшение количества воды обычно обеспечивает увеличение прочности. Воздухововлекающие агенты также способны улучшать текучесть и могут использоваться для этой цели или по другим причинам, например, помимо прочего, для изменения плотности, улучшения уплотняемости и т.д.

Другими добавками, которые влияют на обрабатываемость, являются замедлители. Они в основном направлены на продление времени, в течение которого поддерживается необходимая консистенция. Замедлители замедляют схватывание и/или отверждение теста вяжущего. Веществами, пригодными для использования, являются, например, помимо прочего, фосфаты, бораты, соли Pb, Zn, Cu, As, Sb, лигносульфонаты, гидроксикарбоновые кислоты и их соли, фосфонаты, сахара (сахариды). Также, для контроля времени схватывания можно использовать добавки, изменяющие реологические свойства, то есть пластификаторы и суперпластификаторы. Такие добавки, например, лигносульфонаты, поликарбоновые кислоты и др., также могут оказывать замедляющее воздействие.

Все добавки используют в количествах, известных специалистам, при этом количество добавок может адаптироваться известными способами в зависимости от используемого в конкретном случае вяжущего и специальных потребностей.

Также к измельченному бетонному сырью или, как правило, к вяжущему могут добавляться такие

добавки, как, например, наполнители, пигменты, армирующие элементы, агенты для самовосстановления бетона и т.д. Все добавки могут добавляться в количествах, известных специалистам.

Как правило, ДВМ, полученный помолом с карбонизацией, имеет подходящий размер для использования в композитном вяжущем или в качестве суперсульфатированного цемента или геополимерного вяжущего. Если ДВМ имеет недостаточную тонкость измельчения или если требуется особенно высокая тонкость, ДВМ может дополнительно подвергаться измельчению известными способами с использованием известных устройств, вместе с другими вяжущими компонентами, например, с цементом, или без них. При измельчении разрушенного бетона могут добавляться или могут присутствовать интенсификаторы помола.

Индекс реакционной способности карбонизированного ПМЧБ, т.е. ДВМ по изобретению, по меньшей мере, в 1,1 раза, предпочтительно в 1,2 раза, наиболее предпочтительно в 1,3 раза, выше, чем у известняка (LL согласно EN 197-1) при том же уровне замещения 30 % СЕМ I 32.5 R согласно EN 197-1, через 28 дней, в растворе. Индекс реактивности определяется как отношение прочности раствора согласно EN 196-1, полученного с использованием ДВМ-содержащего композитного вяжущего, к прочности композитного вяжущего, содержащего известняк.

Таким образом, ДВМ по изобретению может использоваться для получения композитных вяжущих, суперсульфатированных цементов, геополимерных вяжущих и т.д., способом аналогичным известным ДВМ, таким как измельченный гранулированный доменный шлак, летучая зола и горючий сланец. Если после карбонизации тонкость измельчения не соответствует требованиям, то есть тонкость измельчения не соответствует тонкости измельчения, необходимой для цемента, соответствующая тонкость измельчения достигается путем измельчения ДВМ по изобретению и/или путем совместного измельчения ДВМ вместе с цементом.

Реактивность полученного дополнительного вяжущего материала по изобретению позволяет использовать его в композиционных вяжущих в количестве 1-80 мас.%, предпочтительно 5-50 мас.%. Подходящими цементами являются портландцемент (ОРС), кальций-сульфоалюминатный цемент (CSA), кальций-алюминатный цемент (САС) и другие гидравлические цементы, включая известь. Как правило, количество цемента вяжущем составляет 5-95 мас.%, предпочтительно 30-80 мас.%. Кроме того, к ПМЧБ могут добавляться обычные примеси и/или добавки в соответствии с описанием выше. Очевидно, что количество всех компонентов в определенном вяжущем составляет 100%, поэтому, если ДВМ и цемент являются единственными компонентами, их количество составляет 100%, однако при наличии других компонентов количество ДВМ и цемента составляет менее 100%.

Кроме того, в вяжущем могут содержаться другие ДВМ, такие как шлак, летучая зола и другие основные компоненты цемента в соответствии с EN 197-1. Предпочтительно в вяжущем содержится только ДВМ по изобретению, поскольку это технически проще. Зачастую в бетон добавляется летучая зола, она также может добавляться в бетон из композитного вяжущего по изобретению.

Тонкость измельчения цемента и ДВМ подбирают в соответствии с предполагаемым использованием, способами известными специалистам. Как правило, гранулометрический состав определяется путем лазерной гранулометрии и составляет $d_{90} \leq 1000$ мкм, предпочтительно $d_{90} \leq 500$ мкм, более предпочтительно $d_{90} \leq 200$ мкм, наиболее предпочтительно $d_{90} \leq 100$ мкм, а предпочтительное значение наклона n согласно модели Розина-Раммлера составляет 0,6-1,4, более предпочтительно 0,7-1,2. Как правило, цемент имеет $D_{90} \leq 90$ мкм, предпочтительно ≤ 60 мкм, а значение наклона n составляет 0,6-1,4, предпочтительно 0,7-1,2, что определяется путем лазерной гранулометрии и рассчитывается с использованием модели Розина-Раммлера.

Аналогичным образом, в остальном производстве с использованием ДВМ по изобретению суперсульфатированного цемента или геополимерного вяжущего осуществляют известными способами.

Композитное вяжущее, суперсульфатированный цемент, геополимерное вяжущее и т.д. по изобретению может применяться известными способами применения цементов в соответствии с EN 197-1 и применения других обычных гидравлических вяжущих.

Основным преимуществом способа и устройства по изобретению является возможность быстро карбонизировать ДВМ и регулировать условия так, чтобы получить высокореактивный ДВМ. Рециркуляция газа обеспечивает более или менее полную секвестрацию диоксида углерода и одновременно, в конечном итоге, других кислотных загрязнителей в отходящих газах. Возможность использования тепла, генерируемого в ходе процесса, например, при помолу и передаче газа, для нагрева атмосферы карбонизации значительно улучшает общий энергетический баланс.

Прямое использование отходящего газа экономит энергию и затраты на концентрацию и транспорт диоксида углерода. Прямое использование отходящего газа дополняет или заменяет устройства для очистки отходящих газов на заводах для более эффективного достижения целей по очистке. Таким образом, дополнительные инвестиционные затраты сравнительно невелики. Комбинация с цементным заводом является особенно преимущественной, поскольку как ДВМ, так и наполнитель из дробилки могут использоваться непосредственно для производства нового бетона.

Непрямая карбонизация с использованием газа с высокой концентрацией CO_2 , обогащенного CO_2

или даже сжиженного CO_2 , позволяет осуществлять карбонизацию еще быстрее и, таким образом, еще быстрее производить ДВМ. Хотя для концентрирования и сжижения диоксида углерода требуется энергия и дополнительное оборудование, этот вариант осуществления обеспечивает большую гибкость при проектировании установки. В точке образования отходящего газа необходимо установить лишь улавливатель диоксида углерода, устройство в соответствии с изобретением может быть установлено централизованно и иметь больший масштаб. Его работа не зависит от работы установки, вырабатывающей отходящий газ.

Далее изобретение описывается более подробно со ссылкой на прилагаемые схемы, при этом объем изобретения не ограничивается описанными частными вариантами осуществления изобретения. Настоящее изобретение включает любые комбинации описанных, в особенности, предпочтительных признаков изобретения, которые не исключают один другой.

Если не указано иное, любое количество в процентах или в частях подразумевает отношение по массе, при наличии сомнений, относится к общей массе соответствующей композиции/смеси. В случае употребления при каком-либо описании термины "приблизительно", "около" и другие подобные выражения, относящиеся к количественным значениям, означают, что указанное количество включает значения на 10% выше и на 10% ниже, предпочтительно, на 5% выше и на 5% ниже, в любом случае, по меньшей мере, на 1% выше и на 1% ниже, наиболее предпочтительными являются точно указанные значения или предельные диапазоны. Термин "практически не содержит" означает, что указанный материал специально не добавляется в композицию и присутствует только в следовых количествах или в виде примеси. При использовании по тексту настоящего документа "не содержит" означает, что композиция не содержит указанного материала, то есть композиция содержит 0 мас.% такого материала.

На фигурах представлено:

на фиг. 1 показан первый процесс помола с карбонизацией;

на фиг. 2 показан второй процесс помола с карбонизацией.

На фиг. 1 показан первый способ и устройство для помола с карбонизацией, в котором отходящий газ используют непосредственно в качестве газа, содержащего диоксид углерода. Трубопроводы, по которым подают газ и/или частицы, показаны линиями, при этом направление потока газа и частиц, соответственно, указано стрелкой.

На фиг. 1 отходящий газ печи цементного завода транспортируют в так называемой хвостовой части к устройству по настоящему изобретению. По выбору, для карбонизации используют весь отходящий газ печи или только его часть 1 с образованием газа, содержащего диоксид углерода. Во время карбонизации SO_2 , HCl и HF , присутствующие в отходящем газе, также будут поглощаться мелкими частицами бетона вместе с CO_2 .

Если часть газа печи 2 подают в обход процесса помола с карбонизацией, его предпочтительно использовать для теплообмена для повышения температуры конденсации воды в мельнице 8/реакторе 18, и отводить через ту же трубу 14, что и часть 1 газа, декарбонизируемого в мельнице 8. Мельница 8 может представлять собой, например, вертикальную валковую мельницу, ударную мельницу или валковый пресс.

Для запуска и в случае дефицита тепла из-за избыточной влаги в используемом в качестве сырья измельченном бетоне 9 недостающее тепло может быть обеспечено горелкой 23 через теплообменники 20 и 21 или за счет тепла, содержащегося в части 2 отходящего газа печи, подаваемой в обход процесса помола с карбонизацией. Для этого можно предпочтительно использовать газогазовый теплообменник 4.

Для регулирования температуры и температуры конденсации воды в мельнице 8 и реакторе 18 с псевдооживленным слоем часть обработанного газа печи направляют в охладитель газообразных продуктов горения и конденсатор 3. Конденсатор имеет воздушное охлаждение, а температуру кондиционирования регулируют вентилятором, охлаждающим подаваемый воздух. Рециркулируемый газ также может смешиваться с некоторым количеством газа, подаваемого в обход процесса, чтобы снова отрегулировать температуру до уровня выше температуры конденсации воды. Тепло для этого обеспечивается за счет собственного тепла газа, подаваемого в обход процесса. Следует понимать, что основным фактором эксплуатационных затрат является необходимость обеспечения дополнительного тепла. Следовательно, может быть целесообразно подавать большую часть газа в обход процесса и затем удалять CO_2 , чем пытаться обеспечить абсорбцию всего количества CO_2 .

Воду, которую конденсируют при охлаждении газообразных продуктов горения, удаляют через сифон 5 и отводят в виде конденсата 24 с помощью насоса. Конденсированная вода может использоваться для других целей, например, для производства бетона или любого другого промышленного процесса, в котором можно или нужно использовать воду, содержащую диоксид углерода.

Используемые в качестве сырья мелкие частицы 9 бетона подготавливают с помощью дробилки 10, содержащей сепаратор 27 для извлечения, например, путем просеивания, посторонних объектов 11, таких как металлические и пластиковые части, и извлечения крупной фракции 12 с низким содержанием кальция для использования в качестве заполнителя. Мельница 8 и дробилка 10, а также газ (вода и, возможно, отходящие газы горелки) и воздух, отбираемый или продуцируемый внутри устройства, сбрасывают в системный тканевый фильтр 17 для удаления пыли и сбора (частичного) карбонизированных мелких частиц 13 бетона.

В мельницу 8 подают мелкие частицы 9 бетона из дробилки 10 с максимальным диаметром частиц 100 мкм - 4 мм, предпочтительно до 2 мм. Мелкие частицы 9 бетона измельчают в мельнице 8 до среднего диаметра частиц в диапазоне 10-50 мкм. Мельница 8 имеет статический или динамический сепаратор 35 для контроля крупности мелких частиц бетона. Сепаратор 35 пропускает слишком крупные частицы обратно в мельницу 8 через сепаратор 27 дробилки.

Очевидно, что также можно подавать слишком крупные частицы непосредственно в мельницу или на подачу мелких частиц бетона.

Системный тканевый фильтр 17 собирает помолотые, (частично) карбонизированные мелкие частицы 13 бетона, покидающие реактор 18 с псевдооживленным слоем. При необходимости и в случае, если мелкие частицы бетона не полностью карбонизированы, частично карбонизированные мелкие частицы 15 бетона подают обратно в циркуляционный реактор 18 с псевдооживленным слоем. Когда его необходимо дополнительно измельчить для активации материала, его подают в виде частиц 16 в мельницу 8.

В мельнице 8 и в меньшей степени в дробилке 10 уже произошла абсорбция значительной части CO_2 . Остальная часть абсорбируется в циркуляционном реакторе 18 с псевдооживленным слоем. Поскольку мелкие частицы бетона должны контактировать с газом, содержащим CO_2 , несколько раз, непрерывный возврат мелких частиц бетона в мельницу 8 осуществляют путем хранения мелких частиц бетона в бункере фильтра 17. Также можно рециркулировать частично карбонизированные мелкие частицы бетона в реактор 18 с псевдооживленным слоем или в мельницу 8 и реактор 18.

Обратное дозирование хранимого в бункере мелких частиц бетона в мельницу 8 (или в отверстие 18 реактора, не показано) и отвод в виде измельченного карбонизированного бетона 19 обеспечивается, например, с помощью поворотного клапана или поворотного затвора 30 с V-образным пазом или любого другого подходящего устройства. Количество циклов рециркуляции в мельницу 8 или реактор 18 составляет в среднем от 10 до 100 в зависимости от интенсивности помола и достигнутой поверхностной активности. Обычная загрузка твердого материала в реакторе 18 составляет от 10 до 100 кг/м^3 (при нормальных температуре и давлении). Чтобы облегчить правильную задержку в реакторе 18, размер зерна сырья регулируют так, чтобы 80 мас.% сырья имело размер частиц в диапазоне 25-100 мкм, что также зависит от выбранной вертикальной скорости, которая обычно составляет 5-9 м/с.

Температуру атмосферы карбонизации в мельнице 8 и реакторе 18 поддерживают на уровне на 2-7°C выше температуры конденсации воды. Обычно это значение составляет от 58 до 83°C. Таким образом, циркулирующий газ, в основном содержащий H_2O , CO_2 , N_2 и O_2 , должен иметь температуру 60-90°C и содержание воды 17-55 об.%.

В случае перегрева мельницы 8, например, из-за твердости материала, необходимое охлаждение обеспечивается за счет впрыска воды в мельницу 8 через регулирующий клапан 31 воды. Добавление воды также повышает температуру конденсации и способствует растворению CO_2 в богатых водой микропорах ДВМ.

Основное назначение вытяжных вентиляторов 6 и 26 заключается в обеспечении необходимого потока газа в устройстве и устранении возникшего падения давления. В частности, теплообменник 4, охладитель газообразных продуктов горения и конденсатор 3, мельница 8, реактор 18 и фильтр 17 обычно создают общий перепад давления 8-16 кПа. Удельная загрузка частиц в системе составляет 1-5 кг/м^3 на пути от мельницы 8 к фильтру 17. После фильтра 17 загрузка частиц в теплообменнике 4, охладителе и конденсаторе 3 в идеале должна составлять <5 мг/Нм^3 , чтобы предотвратить образование накипи на теплообменнике 4 и поверхностях теплообмена охладителя и конденсатора 3.

Разделение циркуляционного газа при подаче в мельницу 8 и дробилку 10 регулируют газоразделителем 32 и регулировкой вентиляторов 6 и 26, что обеспечивает необходимую скорость подъема в мельнице 8, а также в дробилке 10.

В линии 2 отвода газа, подаваемого в обход процесса, также предусмотрен вытяжной вентилятор 33 для компенсации падения давления в теплообменнике 4. В качестве альтернативы или дополнительно, давление газа в точке 34 разделения является положительным, чтобы преодолеть сопротивление, создаваемое теплообменником 4 в этой линии. Обычно избыточного давления 5-20 мбар достаточно, чтобы необходимость в использовании дополнительного вытяжного вентилятора 33 исчезла. Это также обычное требование в отношении скачка давления для вытяжного вентилятора 33.

Для запуска системы и предварительного нагрева деталей устройства установлен вторичный теплообменник 21. Необходимое тепло обеспечивается сжиганием жидкого или газообразного топлива в горелке 23. В идеале в качестве топлива используют природный газ или любой другой углеводородный газ.

Отходящий газ горелки, образующийся во время нагрева, отводят как сбросный газ 28.

На фиг. 2 показан способ и устройство, в которых осуществляют использование сжиженного диоксида углерода для получения газа, содержащего диоксид углерода. Многие части устройства идентичны варианту осуществления, показанному на фиг. 1, поэтому имеют одинаковые номера позиций.

Согласно фиг. 2 полученный извне и сконцентрированный сжиженный CO_2 подают по трубопроводу, доставляют на авто- или железнодорожном транспорте в резервуар 100 для CO_2 , являющийся частью устройства. Исходный CO_2 должен быть испарен и предварительно нагрет перед подачей его в мельницу 8 для карбонизации. Тепло требуется для предотвращения обледенения элементов оборудования во вре-

мя декомпрессии и испарения сжиженного CO_2 . Это тепло в основном обеспечивается теплообменником 103, в меньшей части - за счет внешнего нагрева с использованием горелки 23 и теплообменников 20 и 21, но в первую очередь за счет потребления энергии и последующего выделения тепла во время дробления в дробилке 10 и помола в мельнице 8, а также от потребления энергии для циркуляции газа от вытяжных вентиляторов 6 и 26.

Для этого сжиженный CO_2 дозированно подают через клапан 102 в комбинированный подогреватель и испаритель с перекрестным потоком/противотоком, образующий теплообменник 103. Внутри теплообменника 103 CO_2 также подвергают декомпрессии до давления окружающей среды. За счет теплообмена на комбинированном этапе осуществляют предварительный нагрев CO_2 , его испарение и нагрев до температуры, близкой к фактической рабочей температуре. После этого нагретый CO_2 101 смешивают с газовым потоком 25 в точке 7 смешения перед тем, как его соединяют с газом, поступающим в обход процесса, направляемым вокруг теплообменника 103, в точке 22 смешения.

За счет вышеописанной рекуперации тепла и введения нагретого CO_2 101 в точку 22 водяной пар, продуваемый через дымовую трубу 14, оказывается холоднее циркулирующего газа, поэтому потери тепла минимальны. Обычно тепловой баланс в теплообменнике 103 регулируют также за счет подачи в обход циркуляционного газа 25, для которого также предусмотрен собственный вытяжной вентилятор 26. Обычно снижение температуры происходит из-за декомпрессии газа в мельнице 8, реакторе 18 и фильтре 17. Кроме того, возможны потери температуры газа на 3°C из-за конвекции. Но уровень температуры восстанавливают за счет компрессии с помощью системных вентиляторов 6 и 26. Следовательно, при полном падении давления 70 мбар снижение температуры может составить 7°C , но фактическая потеря температуры, которую необходимо компенсировать, будет меньше.

Во время стадии нагрева и испарения CO_2 часть водяного пара, содержащегося в частично декарбонизированном газе, поступающем из мельницы 8 и дробилки 10, конденсируют на теплообменных поверхностях теплообменника 103. Кроме того, жалюзийный каплеотделитель 104, расположенный на выходе из теплообменника 103, собирает капли, которые в противном случае уносились бы вместе со сбрасываемым декарбонизированным газом. Кроме того, этот конденсат 24 удаляют через сифон 5 и сливают.

Тем не менее, некоторые капли остаются диспергированными в частично декарбонизированном газе, или капли образуются из-за компрессии. Их отделяют от частично декарбонизированного газа центробежными силами в центробежном вытяжном вентиляторе 6. Высокая скорость концевой кромки рабочего колеса продвигает капли к стенке вентилятора, где они собираются на поверхности и перемещаются под действием силы тяжести в слив, расположенный в нижней части корпуса вентилятора.

Конденсированная вода может использоваться для других целей, например, для производства бетона или любого другого промышленного процесса, в котором можно или нужно использовать воду, содержащую диоксид углерода. Газообразный и предварительно нагретый CO_2 101 смешивают с циркулирующим газом 25 и после этого направляют в мельницу 8. Мельница 8 может представлять собой, например, вертикальную валковую мельницу, ударную мельницу или валковый пресс.

Используемые в качестве сырья 9 мелкие частицы бетона подготавливают с помощью дробилки 10, содержащей сепаратор 27 для извлечения, например, путем просеивания посторонних объектов 11, таких как металлические части, и извлечения крупной фракции 12 с низким содержанием кальция для использования в качестве заполнителя. Мельница 8 и дробилка 10, а также газ и воздух, отбираемый или продуцируемый внутри мельницы и реактора при карбонизации, сбрасывают в системный тканевый фильтр 17 для удаления пыли и сбора (частичного) карбонизированных мелких частиц 13 бетона.

В мельницу 8 подают мелкие частицы 9 бетона из дробилки 10. Затем он измельчают в мельнице 8 до среднего диаметра частиц в диапазоне 10-50 мкм. Мельница 8 имеет статический или динамический сепаратор 35 для контроля крупности мелких частиц бетона. Сепаратор 35 пропускает слишком крупные частицы обратно в мельницу 8 через сепаратор 27 дробилки. В качестве альтернативы эти частицы можно рециркулировать непосредственно в мельницу 8.

Системный тканевый фильтр 17 собирает помолотые, (частично) карбонизированные мелкие частицы 13 бетона, покидающие реактор 18 с псевдооживленным слоем. При необходимости и в случае, если мелкие частицы бетона карбонизированы не до необходимой степени, частично карбонизированные мелкие частицы 15 бетона подают обратно в циркуляционный реактор 18 с псевдооживленным слоем. Когда его необходимо дополнительно измельчить для активации материала, он может подаваться в виде частиц 16 в мельницу 8.

В мельнице 8 и в меньшей степени в дробилке 10 уже произошла абсорбция значительной части CO_2 . Остальная часть абсорбируется в реакторе 18 с псевдооживленным слоем. Поскольку мелкие частицы бетона должны контактировать с CO_2 несколько раз, непрерывный возврат мелких частиц бетона в реактор 18 с псевдооживленным слоем и/или в мельницу 8 осуществляют путем хранения мелких частиц бетона в бункере фильтра 17.

Обратное дозирование хранимого материала в мельницу 8 или в отверстие 18 реактора и отвод в виде измельченного карбонизированного бетона 19 обеспечивается, например, с помощью поворотного клапана или поворотного затвора 30 с V-образным пазом. Среднее количество циклов рециркуляции в

мельницу 8 или реактор 18 составляет от 10 до 100 в зависимости от интенсивности помола и достигнутой поверхностной активности. Обычная загрузка твердого материала в реакторе 18 составляет от 10 до 100 кг/м³ (при нормальных температуре и давлении). Чтобы облегчить правильную задержку в реакторе 18, размер зерна сырья должен быть в определенном диапазоне, что также зависит от выбранной вертикальной скорости, которая обычно составляет 5-9 м/с.

Температуру атмосферы карбонизации в мельнице 8 и реакторе 18 поддерживают на уровне на 2-7°C выше температуры конденсации воды. Обычно это значение составляет 58-83°C. Таким образом, циркулирующий газ, в основном содержащий H₂O, CO₂, N₂ и O₂, должен иметь температуру 60-90°C.

В случае избытка тепла необходимое охлаждение обеспечивается за счет впрыска воды в мельницу 8 через регулирующий клапан 31 воды. В качестве альтернативы, температуру конденсации воды можно отрегулировать с помощью клапана (31).

Основное назначение вытяжных вентиляторов 6 и 26 заключается в обеспечении необходимого потока газа в устройстве и устранении возникшего падения давления. В частности, теплообменник 103, мельница 8, реактор 18 и фильтр 17 обычно создают общий перепад давления 8-16 кПа. Удельная загрузка частиц в системе составляет 1-5 кг/м³ на пути от мельницы 8 к фильтру 17. После фильтра 17 загрузка частиц в теплообменнике 103 в идеале должна составлять <5 мг/Нм³, чтобы предотвратить образование накипи на поверхностях теплообмена в теплообменнике 103.

Разделение циркуляционного газа при подаче в мельницу 8 и дробилку 10 регулируют газоразделителем 32 и регулировкой вентиляторов 6 и 26, что обеспечивает необходимую скорость подъема в мельнице 8, а также в дробилке 10.

Для запуска системы и предварительного нагрева деталей устройства требуется вторичный теплообменник 21. Необходимое тепло обеспечивается сжиганием жидкого или газообразного топлива в горелке 23. В идеале в качестве топлива используют природный газ или любой другой углеводородный газ. Отходящий газ горелки, образующийся во время нагрева, отводится как сбросный газ 28. В случае дефицита тепла в газовом цикле после нагрева сбросный газ горелки может, по меньшей мере, частично направляться в мельницу 8. Однако обычно для запуска процесса достаточно тепла помола, тепла дробления и тепла, выделяемого во время транспортировки газа.

Список условных обозначений:

- 1 - газ, содержащий диоксид углерода (часть газа печи, подаваемая в мельницу),
- 2 - часть отходящего газа печи, подаваемая в обход мельницы,
- 3 - газоохладитель и конденсатор,
- 4 - газо-газовый теплообменник,
- 5 - сифоны для сбора конденсата,
- 6 - вытяжной вентилятор,
- 7 - точка смешивания,
- 8 - (вертикальная валковая) мельница,
- 9 - используемые в качестве сырья мелкие частицы бетона,
- 10 - (предварительная) дробилка,
- 11 - посторонние объекты или в значительной степени неминеральная часть мелких частиц бетона,
- 12 - минералы крупной фракции, которые могут подвергаться переработке,
- 13 - частично карбонизированные мелкие частицы бетона,
- 14 - декарбонизированный сбросный газ,
- 15 - подача мелких частиц бетона в циркуляционный реактор с псевдооживленным слоем,
- 16 - слишком крупные частицы мелких частиц бетона,
- 17 - системный тканевый фильтр,
- 18 - циркуляционный реактор с псевдооживленным слоем,
- 19 - карбонизированные мелкие частицы бетона,
- 20 - теплообменник,
- 21 - теплообменник,
- 22 - точка смешивания,
- 23 - горелка,
- 24 - конденсат,
- 25 - рециркулируемый газ,
- 26 - вытяжной вентилятор,
- 27 - трехсторонняя система просеивания,
- 28 - сбросный газ горелки,
- 29 - сбросный газ горелки, подаваемый в мельницу,
- 30 - клапан контроля содержания твердой фазы или устройство отделения твердой фазы,
- 31 - впрыск охлаждающей воды,
- 32 - устройство разделения исходного газа для дробилки,
- 33 - статический сепаратор,
- 100 - резервуар жидкого и сжатого диоксида углерода,

- 101 - испаренный и нагретый диоксид углерода,
- 102 - блок дозирования диоксида углерода,
- 103 - теплообменник,
- 104 - каплеотделитель.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ производства дополнительного вяжущего материала и секвестрации CO₂ путем карбонизации мелких частиц бетона, включающий следующие этапы:

помол мелких частиц бетона, полученных из строительных отходов дробленого бетона, в мельнице при температуре на 1-10°C выше температуры конденсации воды в атмосфере карбонизации, которая обеспечивается газом, содержащим 10-99 об.% CO₂,

циркуляция помолотых и частично карбонизированных мелких частиц бетона в реакторе с псевдоожиженным слоем, соединенным с мельницей в качестве зоны карбонизации, при контакте с атмосферой карбонизации и

отвод декарбонизированного газа и карбонизированных мелких частиц бетона с рециркуляцией части газа и мелких частиц бетона в реактор и/или мельницу, причем карбонизируют по меньшей мере 80 мас.% мелких частиц бетона.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что гранулометрический состав мелких частиц бетона, определяемый просеиванием или лазерной гранулометрией, устанавливают $d_{90} \leq 2$ мм, предпочтительно $d_{90} \leq 1,5$ мм, наиболее предпочтительно $d_{90} \leq 1$ мм.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что температуру устанавливают в диапазоне на 2-7°C выше температуры конденсации воды, предпочтительно на 3-6°C выше температуры конденсации воды.

4. Способ по одному из пп.1-3, отличающийся тем, что атмосфера карбонизации содержит 10-30 об.% CO₂ или 50-90 об.% CO₂.

5. Способ по одному из пп.1-4, отличающийся тем, что атмосфера карбонизации представляет собой отходящий газ, предпочтительно из углესжигающей электростанции, цементного завода или цементного завода, работающего в кислородно-топливном режиме, или газ, обогащенный CO₂.

6. Способ по одному из пп.1-5, отличающийся тем, что помолотые и частично карбонизированные мелкие частицы бетона рециркулируют, в среднем, 10-100 раз в реактор и/или в мельницу.

7. Способ по одному из пп.1-6, отличающийся тем, что атмосфера карбонизации находится при давлении окружающей среды, и для обеспечения тяги и компенсации возникшего падения давления используют вентиляторы.

8. Способ по одному из пп.1-7, отличающийся тем, что карбонизируют по меньшей мере 90 мас.% и наиболее предпочтительно по меньшей мере 95 мас.% мелких частиц бетона.

9. Устройство для секвестрации CO₂ и карбонизации мелких частиц бетона, содержащее мельницу (8) с сепаратором (35), выполненную с возможностью получения сырья мелких частиц (9) бетона и газа (29), содержащего 10-99 об.% CO₂, в качестве атмосферы карбонизации, реактор (18) с псевдоожиженным слоем, соединенный с мельницей (8) и выполненный с возможностью получения частично карбонизированных и помолотых мелких частиц бетона и частично декарбонизированного газа из мельницы (8) для циркуляции, и устройство (17, 30) вывода, выполненное с возможностью отвода декарбонизированного газа и карбонизированных мелких частиц бетона и рециркуляции газа до тех пор, пока не произойдет его декарбонизация, и рециркуляции мелких частиц бетона до тех пор, пока не произойдет их карбонизация до необходимой степени, когда карбонизировано по меньшей мере 80 мас.% мелких частиц бетона.

10. Устройство по п.9, дополнительно содержащее дробилку (10) с устройством (27) для сепарации мелких частиц (9) бетона от частиц (12), повторно используемых в качестве заполнителя и содержащихся в побочных веществах (11), для получения мелких частиц (9) бетона из строительных отходов бетона.

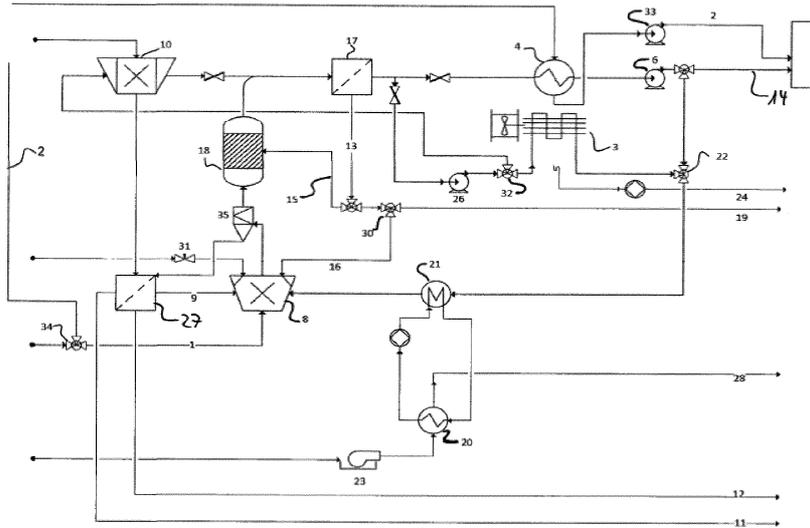
11. Устройство по п.9 или 10, отличающееся тем, что устройство вывода представляет собой тканевый фильтр (17) и поворотный клапан или поворотный затвор с V-образным пазом.

12. Устройство по одному из пп.9-11, дополнительно содержащее средство подачи воды (31) в качестве средства охлаждения для регулирования температуры в мельнице (8) и/или реакторе (18), а также содержания воды в атмосфере карбонизации.

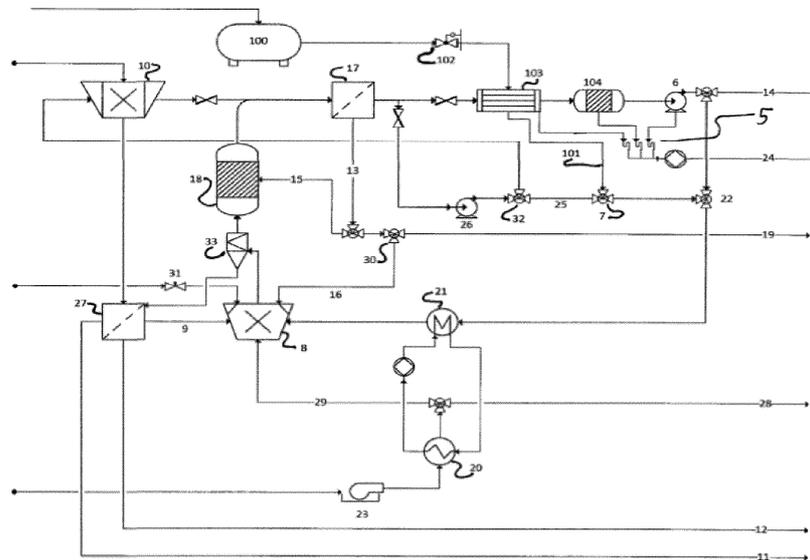
13. Устройство по одному из пп.9-12, дополнительно содержащее газогазовый теплообменник (4, 103) и/или горелку (23) для регулирования температуры атмосферы карбонизации.

14. Устройство по одному из пп.9-13, дополнительно содержащее один или более вытяжных вентиляторов (6, 26) для обеспечения потока газа в устройстве и/или для компенсации возникшего падения давления.

15. Применение карбонизированных мелких частиц бетона, получаемых способом по одному из пп.1-8, в качестве дополнительного вяжущего материала.



Фиг. 1



Фиг. 2