(19) Евразийское патентное ведомство

(11) 041254 (13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.09.30

(21) Номер заявки
202091448

(22) Дата подачи заявки
2018.12.13

(51) Int. Cl. ***C04B 28/04*** (2006.01)
C04B 28/06 (2006.01)
C04B 18/16 (2006.01)

(54) СПОСОБ ОДНОВРЕМЕННОЙ ОЧИСТКИ ОТХОДЯЩЕГО ГАЗА И ПРОИЗВОДСТВА ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО МИНЕРАЛЬНОГО ВЯЖУЩЕГО МАТЕРИАЛА

(31) **17207076.5; 18176964.7**
(32) **2017.12.13; 2018.06.11**
(33) **EP**
(43) **2020.10.21**
(86) **PCT/EP2018/084823**
(87) **WO 2019/115722 2019.06.20**

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

(72) Изобретатель:
Скочек Ян, Заяц Мацией, Бен Хаха Мозен, Больте Герд (DE)

(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(56) JP-A-H05238790
KR-B1-101777142

(57) Способ одновременной очистки отходящего газа от CO_2 и/или SO_x и производства дополнительного минерального вяжущего материала из измельченного переработанного бетона, включающий предоставление измельченного переработанного бетона с $d_{90} \leq 1000$ мкм в качестве исходного материала в складе материала, уложенного в кучи, или в силосе, промывку исходного материала с получением карбонизированного материала, отвод карбонизированного материала и очищенного отходящего газа и деагломерацию карбонизированного материала с образованием дополнительного минерального вяжущего материала, а также применение склада материала, уложенного в кучи, или силоса, содержащих исходный материал переработанного измельченного бетона с $d_{90} \leq 1000$ мкм, для очистки отходящего газа от CO_2 и/или SO_x с одновременным производством дополнительного минерального вяжущего материала.

041254 B1

041254 B1

Настоящее изобретение относится к способу очистки отходящего газа от CO_2 с одновременным производством дополнительного минерального вяжущего материала из измельченного переработанного бетона и к применению складов материала, уложенного в кучи, или силосов, содержащих переработанный измельченный бетон, для очистки отходящего газа от CO_2 и/или SO_x, где x имеет значение от 0 до 3.

Цемент является распространенным и универсальным строительным материалом. Однако для производства наиболее широко используемого цемента, портландцемента, требуются значительные количества минерального сырья и энергии (топлива). Таким образом, ценное природное минеральное сырье и топливо, например уголь, уже довольно давно и отчасти успешно заменяют отходами, цемент заменяют дополнительными минеральными вяжущими материалами (ДМВМ) и осуществляют поиск альтернативных цементов. В настоящее время наиболее часто используемые ДМВМ представляют собой материалы со скрытыми гидравлическими свойствами или пуццолановые материалы, гранулированный доменный шлак (ГДШ) и летучую золу угля (ЛЗ) соответственно. Количество таких материалов, характеризующихся адекватным качеством, во всем мире лишь составляет приблизительно не более 20% от всего объема производства цемента и вряд ли увеличится. Применение минерального известняка ограничено, поскольку его добавление лишь незначительно улучшает эксплуатационные характеристики. Тем не менее необходимость в более эффективных способах экономии энергии и природных ресурсов все еще существует.

К сожалению, производство цемента связано со значительными выбросами CO_2. По разным оценкам, при производстве одной тонны портландцементного клинкера образуется приблизительно одна тонна CO_2. Приблизительно половина выбросов CO_2 при производстве цемента обусловлена кальцинированием известняка, т.е. процессом, при котором осуществляют обжиг известняка и газ CO_2 выбрасывается в атмосферу. Поскольку спрос на строительные материалы и, в частности, на цемент растет, выбросы CO_2 будут увеличиваться еще больше, что вызовет негативные климатически изменения в случае отсутствия ограничений на выбросы парниковых газов. Цементная промышленность уже добилась значительного сокращения выбросов CO_2, связанных с производством цемента. Такое сокращение достигается за счет повышения энергоэффективности, использования альтернативных видов топлива, в том числе различных видов отходов, а также путем замены клинкера дополнительными минеральными вяжущими материалами. Усилия в этом направлении должны быть продолжены, чтобы соответствовать растущему спросу на цемент. В частности, необходимо увеличить частоту использования ДМВМ в качестве частичных замен портландцементного клинкера.

Кроме того, в настоящее время осуществляют снос все большего числа бетонных конструкций, в результате чего производят огромное количество разбитого бетона, который находит пока лишь ограниченное применение. Согласно US 5725655 A и работе M.V.A. Florea and H.J.H. Brouwers, "Recycled concrete fines and aggregates - the composition of various size fractions related to crushing history" (Переработанный измельченный бетон и заполнители -композиция фракций различного размера, связанных с операцией дробления), доступным по ссылке: https://josbrouwers.bwk.tue.nl/publications/Conference92.pdf, в качестве заполнителя может быть использован переработанный измельченный бетон (далее - ПИБ) с соответствующим размером частиц. В документах WO 2007/096671 A1 и WO 2014/040852 A1 описаны усовершенствования такого применения. В документе WO 2007/096671 A1 предложен способ связывания ПИБ со слишком мелким размером частиц путем обработки в барабане и карбонизации. В документе WO 2014/040852 A1 предложен способ более эффективного отделения заполнителя в ПИБ от затвердевшего цементного теста путем измельчения ПИБ в присутствии диоксида углерода. При этом затвердевшее цементное тесто насыщают диоксидом углерода и отделяют от заполнителя. Для получения вяжущего предлагают обжиг карбонизированного затвердевшего цементного теста. Тем не менее обжиг приводит к выбросам CO_2 с увеличением выбросов CO_2 при производстве конечного строительного материала. В документе WO 2014/154741 A1 описан подобный подход измельчения в присутствии CO_2 и упомянуто применение мелких частиц в качестве "заполнителя и/или дополнительного минерального вяжущего материала в вяжущем". Из проведенных испытаний не ясно, обладают ли мелкие частицы реактивной способностью.

В основе других предлагаемых решений лежит применение ПИБ в композитных вяжущих. Поскольку ПИБ сам по себе имеет недостаточные скрытые гидравлические свойства или недостаточную пуццолановую активность, в литературе описаны способы его измельчения вместе с цементом для повышения активной способности. В документе WO 2004/041746 A1 описан способ улучшение реактивности, когда ПИБ сначала измельчают отдельно от цемента, а затем подвергают измельчению во второй раз по меньшей мере вместе с 20% цемента. Согласно WO 2013/017391 A1 быстро затвердевающее вяжущее можно получить с использованием любого материала, содержащего по меньшей мере 15% гидросиликата кальция, путем его измельчения вместе с цементом. Таким материалом может быть ПИБ, используемый в количестве 0,1-5% от количества цемента. Такое небольшое используемое количество ПИБ обусловлено неблагоприятными физическими характеристиками таких материалов, а именно высокой площадью их поверхности из-за присутствия C-S-H, что ухудшает обрабатываемость бетона, изготовленного из такого цемента.

Несмотря на то что в соответствии с предложенными способами можно выгодно использовать ПИБ, текущей целью является предоставление альтернативных или предпочтительно более выгодных спосо-

бов применения.

Кроме того, процесс производства цемента также характеризуется выбросами оксидов серы (SO_x). Присутствие соединений на основе серы в сырье оказывает большое влияние на цементную промышленность из-за используемого в процессе большого количества известняка в особенности, если залежи содержат большое количество пирита (FeS_2). SO_x также образуются при сжигании серы из используемого в печи топлива или из отходов, которые, как правило, сжигаются на цементных заводах и которые могут содержать органические соединения серы. Существуют, однако, ограничения в отношении выбросов SO_x. Такие вещества опасны для здоровья человека при вдыхании, а при их взаимодействии с атмосферой происходит образование серной кислоты, вызывающей кислотные дожди.

Поскольку базовые химические соединения заменить невозможно, в отрасли предпринимаются попытки найти другие способы снижения выбросов CO_2 и SO_x. Самым простым решением для снижения такого воздействия CO_2 на окружающую среду является производство композитных цементов. К сожалению, увеличение доли композитных цементов в портфеле продуктов ограничено наличием высококачественных ДМВМ, т.е. реактивных материалов, которые обеспечивают существенное повышение прочности.

Также для снижения выбросов CO_2 на цементных заводах или углесжигающих электростанциях были разработаны технологии улавливания и хранения углерода (УХУ). Тем не менее эти технологии недостаточно развиты, чтобы они могли применяться в полном объеме. Кроме того, эти технологии являются затратными.

Другие предлагаемые способы касаются использования твердых материалов для связывания CO_2 и его хранения в связанном виде в материалах. В работе Wouter et al., "Mineral CO_2 sequestration by steel slag carbonation" (Поглощение минеральных CO_2 путем карбонизации металлургического шлака), Environ. Sci. Technol., 2005, 39, 9676-9682 описано контактирование измельченного шлака с растворенным CO_2. В работе Pan et al., "CO_2 Capture by accelerated carbonation of alkaline wastes: a review on its principles and applications" (Улавливание CO_2 путем ускоренной карбонизации щелочных отходов: обзор принципов и способов применения), Aerosol and Air Quality Research, 2012, 12, 770-791, также сделан вывод о том, что карбонизация твердых отходов в сточных водах является наиболее целесообразным способом. В работе Kaithwas et al., "Industrial wastes derived solid adsorbents for CO_2 capture: A mini review" (Твердые адсорбенты для улавливания CO_2 из промышленных отходов: мини-обзор), Chem. Engin. Research and Design, 2012, 90, 1632-1641 рекомендовано использование в качестве оптимального адсорбента поверхностно-обработанного мезопористого кремнезема, полученного из летучей золы.

Естественная карбонизация материалов на основе цемента потенциально может являться способом уменьшения углеродного следа, связанного с процессом производства и применения цемента. Карбонизация происходит в течение срока эксплуатации и после сноса бетонных конструкций, когда куски измельченного бетона подвергают воздействию атмосферы в течение периода складирования. Теоретически, из-за нестабильности гидратных соединений в присутствии CO_2 (даже в случае очень низкой концентрации CO_2 0,04%, которая преобладает в атмосфере), бетон способен со временем поглощать почти то же количество CO_2, что и высвобождается первоначально при обжиге кальцита в цементной печи.

Реабсорбция CO_2 путем карбонизации особенно актуальна для переработанных бетонных заполнителей (ПБЗ), которые получены в местах сноса бетонных зданий и объектов инфраструктуры. В ходе переработки бетона осуществляют его измельчение, при этом частицы меньшего размера ускоряют карбонизацию. После отделения больших частиц переработанного заполнителя оставшиеся мелкие частицы характеризуются довольно высоким содержанием реактивного цемента (таким образом, может поглощаться большее количество CO_2). Аналогичный подход может быть использован в отношении других отходов, богатых Ca или Mg (например, летучей золы, шлака и т.д.). В недавних исследованиях уже предлагалось использовать естественную карбонизацию для улавливания CO_2 в этих материалах, в частности, в переработанном измельченном бетоне (ПИБ), см., например, Engelsen et al., "Carbon Dioxide Uptake in Demolished and Crushed Concrete" (Поглощение углекислого газа в разрушенном и измельченном бетоне), BYGGFORSK Norwegian Building Research Institute, Project report 395, Oslo, 2005 и B. Lagerblad "Carbon Dioxide Uptake During Concrete Life Cycle: State of the Art" (Поглощение углекислого газа в течение жизненного цикла бетона: уровень техники), Tech. Rep. Swedish Cement and Concrete Research Institute, 2005. Тем не менее карбонизация бетона, который складируют в кучах, с использованием воздуха представляет собой очень длительный процесс, занимающий сотни лет. Таким образом, она не может быть использована для удаления CO_2.

Кроме того, ранее предлагались методы снижения выбросов SO_x в цементной промышленности. Эти методы делятся на три основные категории: удаление, которое неотъемлемо от процесса, технология с изменениями процесса и технологии отмывки SO_x. Технологии с изменениями процесса уменьшают количество вырабатываемых SO_x, в то время как при технологии очистки SO_x происходит улавливание SO_x после их выработки. С использованием некоторых систем печей потенциально можно уменьшить количество вырабатываемых SO_x посредством внесения изменений в процесс, например, путем замены оборудования, изменения рабочих процедур и/или замены используемого сырья или топлива. Технологии очистки, при которых происходит улавливание SO_x, выработанных в системе печи, можно разделить

на четыре класса: впрыск сухого реагента, впрыск горячей муки, абсорбция известью/известняком с использованием распылительной сушилки и мокрая очистка. Общая эффективность улавливания серы зависит от типа впрыскиваемого абсорбента, температуры зоны впрыска, тонкости измельчения абсорбента и времени обработки. Примером системы с сухими реагентами является добавление гидроксида кальция ($Ca(OH)_2$) к исходному потоку, подаваемому в печь, или его впрыск в вертикальную трубу между двумя верхними циклонами устройства для предварительного нагревания. В системе впрыска горячей муки в качестве источника извести (CaO) для поглощения SO_x используют кальцинированный материал из системы печи. В распылительной сушилке с известью/известняком осуществляют впрыск суспензии извести или известняка в колонку-кондиционер устройства для предварительного нагревания. Тем не менее, замена оборудования и изменения в процессе являются затратными. Замена одного сырья другим сырьем может быть экономически нецелесообразной, а увеличение количества вводимой щелочи для снижения содержания серы может оказаться невозможным из-за ухудшения качества продукта по общей концентрации щелочи в цементе.

Сохраняется необходимость в разработке экономически эффективного процесса для сокращения выбросов CO_2 и/или выбросов SO_x при производстве цемента. Кроме того, существует постоянная потребность в экономии затрат, потребность в простом и эффективном процессе очистки отходящего газа, в частности, очистки от диоксида углерода и оксидов серы.

Неожиданно было обнаружено, что карбонизированные ПИБ являются реакционноспособными, могут использоваться в качестве дополнительных вяжущих материалов и ими можно заменять значительные количества цемента композитных вяжущих. В то же время ПИБ способен поглощать значительные количества CO_2 и SO_x из отходящего газа, в частности из отходящего газа цементных заводов и углесжигающих электростанций. Склады ПИБ, оснащенные подходящими системами подачи газа, потенциально могут быть высокоэффективно использованы для улавливания CO_2 и SO_x из выхлопных газов.

Таким образом, указанные проблемы решаются способом очистки отходящего газа от CO_2 и одновременного производства дополнительного минерального вяжущего материала, при котором в складе материала, уложенного в кучи, или в силосе получают в качестве исходного материала измельченный переработанный бетон с $d_{90} \leq 1000$ мкм, при этом осуществляют промывку исходного материала отходящим газом с получением карбонизированного материала, отвод карбонизированного материала и очищенного отходящего газа и деагломерацию карбонизированного материала с образованием дополнительного минерального вяжущего материала. Указанные проблемы также решаются применением склада материала, уложенного в кучи, или силоса, содержащих переработанный измельченный бетон с $d_{90} \leq 1000$ мкм, для очистки отходящего газа от CO_2 и/или SO_x с одновременным преобразованием измельченного переработанного бетона в дополнительный минеральный вяжущий материал.

Таким образом, неожиданно было обнаружено, что карбонизация и/или сульфирование измельченного переработанного бетона в складе материала, уложенного в кучи, или в силосе обеспечивает улучшенный процесс очистки отходящего газа, содержащего CO_2 и/или SO_x. В частности, с применением этого процесса можно снизить технологические затраты, поскольку простота способа и устройства обеспечивает уменьшение инвестиционных затрат. Кроме того, настоящее изобретение позволяет повысить ценность отходов и получить продукт с высокой добавленной стоимостью, а также получить новые ресурсы для производства композитного цемента путем повышения ценности ПИБ. В отличие от известных предложенных способов хранения диоксида углерода с использованием отходов, производимый карбонизированный материал имеет пользу и ценность сам по себе, вместо необходимости в хранении.

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

Далее для упрощения описания используют обычное для химии цемента обозначение для оксидов: H - H_2O, C - CaO, A - Al_2O_3, F - Fe_2O_3, M - MgO, S - SiO_2 и S - SO_3. 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 соединений чистой формы.

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 минеральный вяжущий материал. Вяжущее, как правило, используют с добавлением воды или другой жидкости, а также в большинстве случаев заполнителя. Как правило, к вяжущему и/или тесту добавляют примеси и/или добавки.

В соответствии с изобретением для очистки отходящего газа используют измельченный переработанный бетон, который представляет собой отходы, богатые карбонизируемыми фазами Ca и/или Mg. Термин "богатый карбонизируемыми фазами Ca и/или Mg" означает, что по меньшей мере 12,5 мас.% отходов (исходя из массы оксидов), представляют собой CaO и/или MgO и до карбонизации по меньшей мере 80 мас.% CaO и MgO находятся карбонизируемыми фазах. Предпочтительно CaO 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.% CaO и MgO. Таким образом, несмотря на то что часть карбонизируемых CaO и MgO в отходах может быть уже карбонизирована до карбонизации по меньшей мере10 мас.% отходов (исходя из массы оксидов) являются карбонизируемыми, но еще не карбонизованными CaO и/или MgO. Одновременно из измельченного материала, полученного при разрушении бетона, получают дополнительный минеральный вяжущий материал после отделения частиц, которые могут быть повторно использованы в качестве заполнителя.

Точный состав и гранулометрический состав ПИБ 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 ПИБ 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 ПИБ в производстве цемента и бетона является сложной задачей из-за неподходящих свойств, таких как высокая потребность в воде и низкая (практически отсутствующая) реактивность ДМВМ. Однако карбонизация может обеспечить необходимую реактивность ДМВМ. Бетон и другие материалы на основе цемента испытывают воздействие естественной карбонизации. В случае карбонизации бетонных конструкций этот процесс проходит очень медленно и карбонизируется лишь поверхностный слой; см., например, работу Hills et al., Statistical analysis of the carbonation rate of concrete (Статистический анализ скорости карбонизации бетона), реферат доступен по ссылке: 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 измельчают на более мелкие частицы, которые при воздействии окружающей атмосферы легко карбонизируются до определенной степени, однако этого далеко не достаточно для использования в качестве ДМВМ по настоящему изобретению. Такая карбонизация также именуется 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.% CO_2 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 CO_2 в карбонизированном ПИБ, используемом в качестве ДМВМ по изобретению по меньшей мере в 1,25 раза, предпочтительно в 1,5 раза, наиболее предпочтительно в 1,75 раза выше количества CO_2, связанного в результате природной карбонизации. Как правило, ДМВМ содержит карбонат кальция, причем по меньшей мере 30 мас.% карбоната кальция составляют иные полиморфы, помимо кальцита, в отличие от естественной карбонизации, где кальцит является доминирующим образующимся полиморфом карбоната кальция.

Индекс реакционной способности карбонизированного ПИБ, т.е. ДМВМ 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 % CEM 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 ДМВМ-содержащего композитного вяжущего, к прочности композитного вяжущего, содержащего известняк.

Таким образом, ДМВМ по изобретению может быть использован для получения композитных вяжущих аналогично известным ДМВМ, таким как измельченный гранулированный доменный шлак, летучая зола и горючий сланец. Если после карбонизации тонкость измельчения не соответствует требованиям, т.е. тонкость измельчения не соответствует тонкости измельчения, необходимой для цемента, соответствующая тонкость измельчения достигается путем измельчения ДМВМ по изобретению и/или путем совместного измельчения ДМВМ вместе с цементом. Отмечено, что в отличие от предшествующего уровня техники, согласно которому ПИБ используют без карбонизации, для получения необходимой реактивности ДМВМ карбонизированного ПИБ совместное измельчение не является ни необходимым,

ни предпочтительным.

В способе по изобретению ПИБ в качестве исходного материала представляет собой разрушенный бетон, который подвергли соответствующей обработке. Таким образом, после разрушения бетонных конструкций осуществляют измельчение и помол крупных отходов известным специалистам способом, чтобы получить измельченный переработанный бетон, который состоит 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, отделение металла с помощью магнита) и измельчения.

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

Таблица 1

	ПИБ 1	**ПИБ 2**	**ПИБ 3**	**ПИБ 4**
химический состав [мас.%]				
LOI	17.98	21.59	12.23	7.89
SiO_2	43.02	43.63	54.72	74.15
Al_2O_3	6.38	5.70	6.32	3.64
Fe_2O_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_2O	0.80	0.76	1.00	0.77
Na_2O	0.35	0.32	0.42	0.28
SO_3	1.21	1.07	1.28	0.69
минералогический состав [мас.%]				
Кварц	28.3	28.7	39.1	58.4
Кальцит	13.9	13.6	6.2	2.7
Доломит	2.4	1.7	-	-

Определяемый путем лазерной гранулометрии гранулометрический состав ПИБ, используемого в качестве исходного материала для получения ДМВМ путем карбонизации, составляет, как правило, $D_{90} \leq 1000$ мкм, предпочтительно ≤500 мкм, более предпочтительно ≤200 мкм, наиболее предпочтительно ≤100 мкм, а угол наклона n согласно уравнению Розина-Раммлера составляет 0,5 или 0,6-1,4, предпочтительно 0,7-1,2. Если частицы являются более крупными, они могут быть просеяны и/или измельчены до или во время карбонизации для повышения эффективности карбонизации, т.е. для обеспечения более быстрой и равномерной карбонизации. Исходный материал также может представлять собой смесь различных ПИБ для обеспечения более однородного состава или корректировки фазового состава.

В исходный материал может быть включен дополнительный материал, который может ускорить процесс карбонизации и/или улучшить конечные свойства ДМВМ. Предпочтительно в качестве дополнительного материала используют вещества для повышения эффективности процесса измельчения или карбонизации, или смеси двух или более из них. Как правило, дополнительный материал (при его наличии) присутствует в количестве 0,001-1 мас.% от общей массы исходного материала. Подходящие материалы включают водные растворители, такие как алканоламины, 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, галогениды, этилендинитрилтетрауксусную кислоту (EDTA) или другие вещества, которые улучшают растворение CO_2 в поровом растворе. Кроме того, для повышения эффективности карбонизации и изменения свойств продуктов реакции могут использоваться ферменты, такие как карбоангидраза. Следует отметить, что такие дополнительные материалы могут иметь двойное действие. Они могут, например, модифицировать процесс гидратации конечного вяжущего, а также модифицировать процесс карбонизации. Эффект может в значительной степени зависеть от дозировки.

Кроме того, могут быть добавлены вещества, которые регулируют pH в ходе карбонизации, чтобы увеличить осаждение карбоната кальция. К таким веществам относятся гидроксиды и карбонаты металлов и аналогичные вещества.

Кроме того, могут быть добавлены вещества, которые изменяют морфологию осаждающегося карбоната кальция в ходе карбонизации. Это позволяет получать менее плотный шифер из гидрат-карбонатного продукта и обеспечивает более высокие степени карбонизации и гидратации. Могут использоваться, например, соли магния, полиакриловая кислота, полиакриламид, поливиниловый спирт,

поливинилсульфоновые кислоты, стиролсульфонат, лимонная кислота и другие простые органические кислоты, полисахариды и фосфонаты, поликарбоксилаты.

Кроме того, могут быть добавлены добавки, которые изменяют свойства конечного композитного вяжущего и изготовленного из него строительного материала. В качестве добавок зачастую используют добавки, уменьшающие водопотребность, и пластифицирующие добавки, такие как, помимо прочего, например, органические соединения с одной или несколькими карбоксилатными, сульфонатными, фосфонатными, фосфатными или спиртовыми функциональными группами. Они служат для обеспечение хорошей подвижности, т.е. 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 поддерживают необходимую консистенцию. 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 могут быть использованы добавки, изменяющие реологические свойства, т.е. 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 могут быть добавлены такие добавки, как, например, наполнители, пигменты, армирующие элементы, агенты для самовосстановления бетона и т.д. Все добавки могут добавляться в количествах, известных специалистам.

На первом этапе способа по изобретению исходный материал подвергают карбонизации. При этом исходный материал помещают внутрь склада или бункера и подвергают воздействию атмосферы карбонизации путем продувки его очищаемыми отходящим газом. Соответствующее время контакта при промывке составляет от 1 мин до 6 ч.

Согласно изобретению промывка может осуществляться, например, прямым воздействием отходящего газа расположенного поблизости цементного завода или мусоросжигательного завода или углесжигающей электростанции. В частности, осуществляют очистку неочищенных отходящих заводских газов, так как в них высока концентрация CO_2 и/или SO_x. Это имеет то преимущество, что для этого требуются лишь незначительные капиталовложения, например, могут использоваться отходящие газы цементного завода, находящегося в непосредственной близости. Кроме того, прямое использование отходящего газа для карбонизации и/или сульфирования отходов позволяет повысить уровень секвестрации CO_2 и/или SO_x из-за высокой концентрации CO_2 и/или SO_x. Кроме того, поскольку используют более высокую концентрацию CO_2 и/или SO_x, будет осуществляться карбонизация и/или сульфирование большего количества гидратов, следовательно, это позволяет повысить эффективность хранения CO_2 и/или SO_x в отходах. 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" (Улавливание и хранение диоксида углерода: специальный доклад межправительственной группы экспертов по изменению климата), P. Metz, Cambridge University Press, 2005, с. 79. Кроме того, он может содержать 0,002-0,2 об.% SO_x в неочищенном газе в зависимости, главным образом, от используемого сырья и топлива, а также от параметров процесса. В принципе также можно осуществлять очистку отходящего газа из удаленных источников. Однако для транспортировки газы должны быть очищены и сконцентрированы. Технически это не представляет трудностей, однако прежде всего из соображений экономической целесообразности, предпочтительнее построить новый склад вместо транспортировки отходящего газа.

Кроме того, может осуществляться регулировка влажности и/или температуры газов, очищаемых в соответствии с изобретением, для сушки или смачивания складированных отходов, чтобы обеспечить максимальную скорость карбонизации и/или сульфирования.

Необработанные выхлопные газы также могут подвергаться обработке для повышения концентрации CO_2 или SO_x. Если в качестве побочного продукта способа требуется получить карбонизированный ПИБ с низким содержанием серы, отходящие газы также могут очищаться от серы.

Скорость процесса карбонизации и/или сульфирования увеличивается с повышением температуры. Таким образом, для ускорения процесса карбонизации дополнительно может быть использовано тепло отходящего газа. Предпочтительно температуру регулируют в диапазоне 10-150°C, более предпочтительно 20-100°C, наиболее предпочтительно 40-80°C. Однако подходящей также является обычная температура, которую предпочтительно используют, если для повышения температуры потребуется дополнительный нагрев. Как правило, температура будет варьироваться от обычной до температуры посту-

пающих отходящего газа, т.е. горячие отходящие газы не будут специально охлаждаться. Может осуществляться нагревание газов, однако такие условия не являются предпочтительными.

Еще одним способом повысить скорость реакции и скорость очистки отходящего газа является использование повышенного давления. Тем не менее, как правило, выгода от увеличения скорости не перевешивает расходы, необходимые для повышения давления, поэтому обычно промывка происходит при обычном давлении. Если возможно повысить давление, может быть использовано избыточное давление в диапазоне 0,01-4 бар, предпочтительно 0,1-2 бар.

Карбонизация и/или сульфирование могут осуществляться в закрытом помещении, например в складском помещении, которое первоначально предназначено для хранения цемента, или в силосе для клинкера с пневматическим смесительным устройством, которое первоначально предназначено для цемента, сырьевой муки или для другого сырья, используемого для производства цемента или для производства компонентов цемента. Тем не менее карбонизация и/или сульфирование в помещении для складирования кучами является наиболее простым подходом. Отходы могут складироваться, например, с использованием бульдозера или конвейерной стрелы. Боковые стенки могут располагаться с одной, двух, трех сторон или со всех сторон или они могут образовывать круг или иметь U-образную форму. Для оптимизации условий карбонизации/сульфирования склад может нуждаться в защите от дождя и поверхностных вод.

Система подачи газа расположена в нижней части склада или силоса. Система включает трубопроводы для пропускания отходящего газа к нескольким распределителям, которые, как правило, включают несколько отверстий, например, форсунки. Распределители расположены в нижней части склада или силоса, равномерно распределены по всей нижней секции, и предназначены для создания однородного потока отходящего газа. В результате этого может обеспечиваться равномерное распределение отходящего газа и содержащегося в них CO_2 в отходах. Отходящие газы поступают в вертикальном направлении относительно склада материала, уложенного в кучи.

В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения ПИБ помещают в силос и подвергают карбонизации и/или сульфированию путем продувки материала в силосе отходящим газом с большей концентрацией CO_2 и/или SO_x по сравнению с концентрацией CO_2 и/или SO_x в атмосфере. Указанный способ также может включать этап отвода карбонизированных/сульфированных отходов, в частности, карбонизированного ПИБ, через нижнее выпускное отверстие.

Затем может осуществляться улавливание обработанных отходящего газа и их обработка в соответствии известными на настоящий момент процессами. Такая обработка включает в себя такие процессы, как, например, удаление пыли, охлаждение газа, кондиционирование газа или использование газа для других технологических целей, таких как регенерация тепла или сушка влажных материалов.

В другом варианте осуществления 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 отходящего газа завода, работающего в кислородно-топливном режиме, можно получить предпочтительную атмосферу карбонизации, сопоставимую с атмосферой, которую получают при обогащении "обычных" отходящего газа CO_2.

На следующем этапе осуществляют деагломерацию полученного карбонизированного материала с образованием дополнительного минерального вяжущего материала по настоящему изобретению. Пастообразная фракция полученного ДМВМ содержит карбонат кальция и смесь аморфных фаз, содержащих в основном преобразованные остатки исходных гидратов, аморфный оксид алюминия и/или диоксид кремния (гелевый), причем диоксид кремния и/или оксид алюминия, возможно, частично гидратированы. Предпочтительно, в виде кальцита образуется не более 70 мас.% карбоната кальция. Такой ДМВМ имеет низкую водопотребность. Кроме того, SCM обладает высокой пуццолановой активностью и/или скрытыми гидравлическими свойствами, что обеспечивает синергизм между карбонатом кальция и материалом богатым оксидом алюминия при реакции в вяжущей матрице. Это приводит к заметному повышению прочности на сжатие композитного вяжущего и позволяет значительно снизить содержание клинкера в таком вяжущем.

Как правило, ДМВМ, полученный путем карбонизации и деагломерации, имеет необходимую тонкость измельчения, поскольку ПИБ, используемый в качестве исходного материала, имеет достаточно низкое распределение частиц по размеру. Если ДМВМ имеет недостаточную тонкость измельчения или если требуется особенно высокая тонкость, ДМВМ может 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. Реактивность дополнительного минерального вяжущего материала по изобретению позволяет использовать его в композиционных вяжущих в количестве 1-80 мас.%, предпочтительно 5-50 мас.%. Подходящими цементами являются портландцемент (OPC), кальций-сульфоалюминатный цемент (CSA), кальций-алюминатный цемент (CAC) и другие гидравлические цементы, включая известь. Как правило, количество цемента вяжущем составляет 5-95 мас.%, предпочти-

тельно 30-80 мас.%. Кроме того, к ПИБ могут быть добавлены обычные примеси и/или добавки в соответствии с описанием выше. Очевидно, что количество всех компонентов в определенном вяжущем составляет 100%, поэтому, если ДМВМ и цемент являются единственными компонентами, их количество составляет 100%, однако при наличии других компонентов количество ДМВМ и цемента составляет менее 100%.

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

Тонкость измельчения цемента и ДМВМ подбирают в соответствии с предполагаемым использованием, способами известными специалистам. Как правило, цемент имеет $D_{90} \leq 90$ мкм, предпочтительно ≤60 мкм, а угол наклона n составляет 0,6-1,4, предпочтительно 0,7-1,2, что определяется путем лазерной гранулометрии и рассчитывается с использованием уравнения Розина-Раммлера.

Композитное вяжущее по изобретению может применяться известными способами применения цементов в соответствии с EN 197-1 и применения других обычных гидравлических вяжущих.

Далее изобретение описывается более подробно со ссылкой на следующий пример, 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, означает 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, т.е. композиция содержит 0 мас.% такого материала.

Пример.

Для имитирования ПИБ при 60°C в течение 1 месяца осуществляли гидратирование, затем дробление и измельчение раствора CEM II/B-V, содержащего 20 об.% летучей золы, и раствора CEM III/A, содержащего 50 об.% шлака. Полученная затвердевшее и измельченное тесто имело гранулометрическое распределение согласно фиг. 1 и содержало следующие фазы: заполнители из бетона, непрореагировавшую цементную фазу и непрореагировавшие частицы шлака/летучей золы, фазу C-S-H, портландит, AFt- и AFm-фазы, железосодержащие гидраты, подобные гидрогранатам, гидроксид железа, гетит, магнийсодержащие гидраты, такие как гидроталькит и брусит, и второстепенные фазы, известные специалистам. Химический состав был типичным для стандарта CEM II/B-V в соответствии с определением в EN 196-1. Такое затвердевшее тесто сопоставимо с реальным промышленным ПИБ в начале процесса переработки, т.е. оно слабо карбонизировано.

Естественную карбонизацию имитировали, подвергая в течение одной недели полученное затвердевшее измельченное тесто воздействию атмосферы, содержащей 0,04 об.% CO_2 при относительной влажности 65%, что привело к получению двух образцов ПИБ из двух использованных вяжущих. Далее по тексту они также именуются "ПИБ после естественной карбонизации", что соответствует обычному ПИБ в конце процесса переработки, т.е. такому, который может быть отобран из кучи ПИБ.

Согласно данному изобретению, образцы затвердевшего измельченного теста подвергали карбонизации в атмосфере карбонизации, содержащей 100 об.% CO_2 при 2 бар выше обычного давления и при обычной температуре в течение 2 ч с получением ДМВМ.

Для определения количества связанного CO_2 использовали термогравиметрию. Образцы затвердевшего измельченного теста, ПИБ и ДМВМ по изобретению нагревали при температуре в диапазоне приблизительно 20-1050°C. Количество связанного CO_2 рассчитывали по потере массы между 450-850°C и нормализировали по массе прокаленного цементного теста. В табл. 2 представлены результаты.

Таблица 2

Образец из цемента	Затвердевшее измельченное тесто	ПИБ после естественной карбонизации	ДМВМ по изобретению
	количество связанного CO_2 [г/100 г прокаленного цементного теста]		
CEM II/B-V	3	7	12
CEM III/A	3	11	22

Результаты показывают, что в течение такого времени можно успешно карбонизировать образцы затвердевшего теста, имитирующего ПИБ. Для ПИБ1 из CEM II/B-V количество связанного CO_2 в ДМВМ было в 1,7 раз выше, чем у образца после имитированной естественной карбонизации, для ПИБ2 из CEM III/A такое количество было в 2,0 выше, чем для такого ПИБ.

Для получения образцов вяжущего каждый ПИБ и ДВМ смешивали с CEM 132,5 R в массовом отношении 30:70. Три других сравнительных образца вяжущего были получены путем смешивания того же CEM I с 30% известняка (LL согласно EN 197-1), 30% летучей золы (V согласно EN 197-1) и 20% известняка +10% летучей золы соответственно. Перечень образцов представлен в табл. 3 ниже.

Таблица 3

Образец содержит 70% CEM I и	обозначение
30% ДВМ по изобретению	Пример по изобр. 1
30% ПИБ после естественной карбонизации	ПИБ1
30 % летучей золы	Срав. пр. 3
30 % известняка	Срав. пр. 4
20 % известняка +10 % летучей золы	Срав. пр. 5
30% ДВМ по изобретению	Пример по изобр. 2
30% ПИБ после естественной карбонизации	ПИБ2

Со всеми образцами измерения прочности производили в соответствии с DIN EN 196-1. Результаты представлены на фиг. 2 и 3. На фиг. 2 показан ДМВМ из CEM II/B-V в сравнении со всеми сравнительными образцами, а на фиг. 3 - SCM из CEM III/A. Очевидно, что пример ДМВМ по изобр. 1 и пример по изобр. 2, имели значительную реактивность ДМВМ. Полученная прочность была даже выше, чем для срав. пр. 3, где в качестве ДМВМ использовали летучую золу. Напротив, оба ПИБ были гораздо менее реактивными и не могли быть использованы в качестве ДМВМ.

Таким образом, настоящее изобретение позволяет преобразовывать отходы или перерабатываемый материал в продукт с добавленной стоимостью, в частности, путем обеспечения высокой реактивности ДМВМ. ДМВМ по настоящему изобретению позволяет замещать большое количество клинкера и дает возможность увеличить скорость производства композитного вяжущего, и обеспечивает новый источник получения реактивного ДМВМ. Кроме того, способ по настоящему изобретению обеспечивает значительный потенциал для улавливания CO_2 из отходящего газа, в частности из отходящего газа цементного завода. Поскольку могут использоваться отходящие газы цементного завода, находящегося в непосредственной близости от места применения ДМВМ, для способа не требуются высокие капиталовложения. Устройство для карбонизации может размещаться между фильтром отходящего газа цементного завода и трубой. Может также выгодно размещать такое устройство перед фильтром, чтобы обеспечить некоторую степень фильтрации отходящего газа.

Далее изобретение описывается более подробно со ссылкой на прилагаемые чертежи, 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.

Краткое описание чертежей.

На фиг. 4 схематически показан вариант осуществления способа по настоящему изобретению, в котором используют склад материала, уложенного в кучи. На фиг. 5 схематически показан вариант осуществления способа по настоящему изобретению, в котором используют силос.

На фиг. 4 измельченный переработанный бетон складирован в кучах при необходимости после предварительной механической обработки. Склад 1 включает систему 2 подачи газа, включающую трубопроводы 3 и распределители 4 газа. Отходящий газ 5 поступает в трубопроводы 3 и выпускается в

склад 1 с использованием распределителей 4. Трубопроводы 3 расположены в нижней части склада 1. Отходящий газ 5 подают в ПИБ с помощью распределителей 4, которые, например, могут представлять собой форсунки. Отходящий газ 5 поступает в вертикальном направлении относительно склада 1 материала, уложенного в кучи, при этом осуществляют контакт содержащегося в нем CO_2 и/или SO_x с отходами. Карбонизацию и/или сульфирование ПИБ осуществляют путем промывки слоя кучи отходящим газом, содержащими CO_2 и/или SO_x.

На фиг. 5 схематически показан вариант осуществления способа по настоящему изобретению, в котором измельченный переработанный бетон помещают в силос 10 при необходимости после предварительной обработки. Карбонизацию и/или сульфирование ПИБ осуществляют в силосе 10 с использованием отходящего газа 50. Это обеспечивается с помощью газораспределительной системы 20, трубопроводов 30, расположенных в нижней части силоса 10, при этом подачу газа осуществляют через распределители 40. Отходящий газ 50 поступает в вертикальном направлении относительно силоса 10. Карбонизацию и/или сульфирование исходного материала осуществляют путем пропускания через него отходящего газа 50. Силос 10 может включать нижнее выпускное отверстие 60 для отвода полученного карбонизированного ПИБ.

Список условных обозначений.

1 - Склад материала, уложенного в кучи;

2 - система подачи газа;

3 - трубопровод;

4 - распределитель газа;

5 - отходящий газ

ПИБ - отходы;

10 - силос;

20 - система подачи газа;

30 - трубопровод;

40 - распределитель газа;

50 - отходящий газ;

60 - отвод карбонизированного ПИБ.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ одновременной очистки отходящего газа от CO_2 и производства дополнительного цементирующего материала из мелкозернистых частиц переработанного бетона, включающий следующие этапы:

предоставление мелкозернистых частиц переработанного бетона с $d_{90} \leq 1000$ мкм в качестве исходного материала в складе материала, уложенного в кучи, или в силосе;

промывку исходного материала отходящим газом с получением карбонизированного материала;

отвод карбонизированного материала и очищенного отходящего газа; и

деагломерацию карбонизированного материала с образованием дополнительного цементирующего материала.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что мелкозернистые частицы переработанного бетона для повышения эффективности процесса измельчения или карбонизации смешивают с дополнительным материалом с образованием исходного материала.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что дополнительный цементирующий материал имеет или размолот до гранулометрического состава D_{90} менее 90 мкм (определяемого путем лазерной гранулометрии), а угол наклона n согласно уравнению Розина-Раммлера составляет 0,6-1,4, предпочтительно 0,7-1,2.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что карбонизацию осуществляют до тех пор, пока содержание CO_2 в дополнительном цементирующем материале не превышает содержание CO_2 в исходном материале в 1,25 раза, предпочтительно в 1,5 раза, наиболее предпочтительно в 1,75 раза.

5. Способ по любому из пп.1-4, дополнительно включающий механическую предварительную обработку мелкозернистых частиц переработанного бетона, в частности их измельчение.

6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что отходящий газ дополнительно очищают от SO_x, где x имеет значение от 0 до 3.

7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что температура отходящего газа составляет 10-150°C, предпочтительно 20-100°C и наиболее предпочтительно 40-80°C и/или отходящий газ имеет атмосферное давление или сверхдавление 0,01-4 бар, предпочтительно 0,1-2 бар.

8. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что осуществляют очистку отходящего газа из цементного завода, углесжигающей электростанции или от полученных при сжигании отходов.

9. Способ по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что отходящий газ дополнительно подвергают обработке для повышения концентрации содержащихся в нем CO_2 и/или SO_x.

10. Способ по любому из пп.1-9, отличающийся тем, что перед промывкой исходного материала от-

ходящим газом из отходящего газа удаляют серу или сокращают ее содержание.

11. Способ по любому из пп.1-10, отличающийся тем, что отходящий газ подают в нижнюю часть склада материала, уложенного в кучи, или силоса и он протекает через исходный материал в вертикальном направлении.

12. Способ по любому из пп.1-11, отличающийся тем, что очищенный отходящий газ дополнительно подвергают одной или более из следующих операций:

удаление пыли,

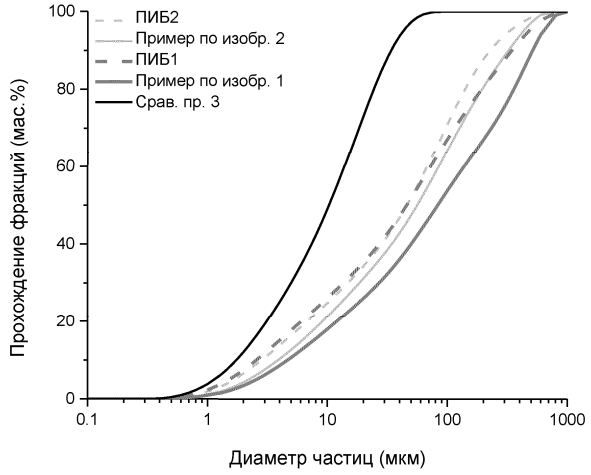
охлаждение газа,

кондиционирование газа,

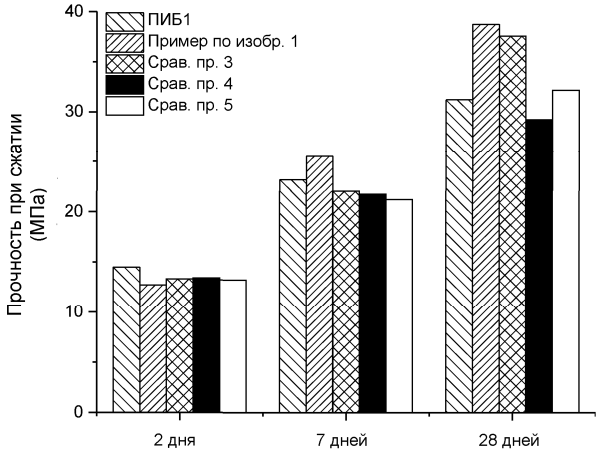
регенерация тепла; и/или

используют для высушивания влажных материалов.

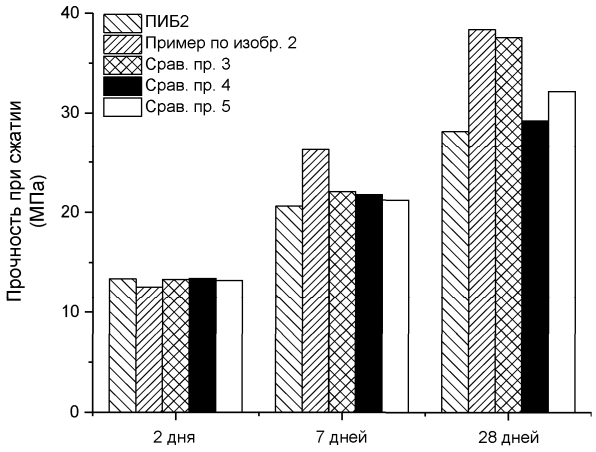
13. Применение склада материала, уложенного в кучи, или силоса, содержащих исходный материал мелкозернистых частиц переработанного бетона с $d_{90} \leq 1000$ мкм, для очистки отходящего газа от CO_2 и/или SO_x с одновременным производством дополнительного цементирующего материала по любому из пп.1-12.



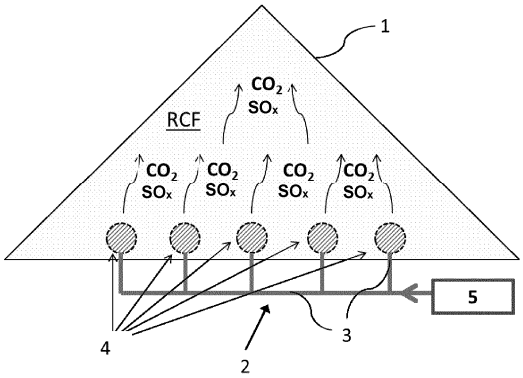
Фиг. 1



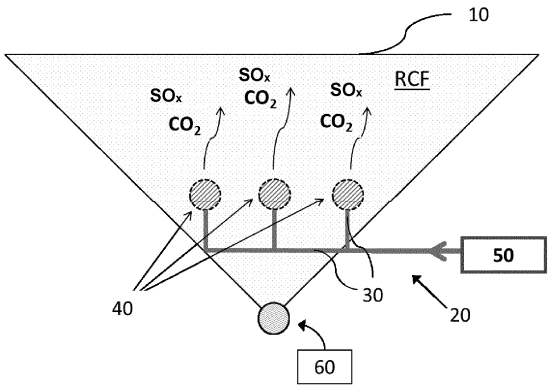
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5