

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 042706

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.03.16

(21) Номер заявки
202193230

(22) Дата подачи заявки
2020.06.26

(51) Int. Cl. C04B 28/02 (2006.01)
C04B 28/08 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СВЯЗАННОГО КАРБОНАТОМ ПРЕССОВАННОГО ИЗДЕЛИЯ

(31) 19182726.0

(32) 2019.06.26

(33) EP

(43) 2022.04.05

(86) PCT/EP2020/068002

(87) WO 2020/260568 2020.12.30

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ОРБИКС ПРОДЮКСЬОН (BE)

(72) Изобретатель:
Ван Мехелен Дирк, Ван Мирло Петер,
Мейзль Ник (BE)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) ZHAN BAO JIAN ET AL.: "Effect of curing parameters on CO₂curing of concrete blocks containing recycled aggregates", CEMENT AND CONCRETE COMPOSITES, ELSEVIER APPLIED SCIENCE, BARKING, GB, vol. 71, 7 May 2016 (2016-05-07), pages 122-130, XP029579856, ISSN: 0958-9465, DOI:10.1016/J.CEMCONCOMP.2016.05.002, section 2.2, 3.4; the whole document

(57) Способ получения связанного карбонатом прессованного изделия включает стадии формирования дисперсного карбонатируемого материала; спрессовывания дисперсного материала с образованием прессованной заготовки; и карбонатизации указанной прессованной заготовки. Карбонатизацию прессованной заготовки начинают и затем продолжают в течение по меньшей мере 1 ч при низком парциальном давлении диоксида углерода в карбонатирующем газе, которое составляет менее 0,5 бар (0,05 МПа), после чего карбонатизацию прессованной заготовки продолжают в течение по меньшей мере 8 ч при высоком парциальном давлении диоксида углерода в карбонатирующем газе, которое составляет выше 0,5 бар (0,05 МПа). Карбонатизацией в двух фазах при низком и высоком парциальном давлении диоксида углерода может быть достигнута более высокая прочность на сжатие карбонатизированных прессованных заготовок в пределах предварительно определенного времени карбонатизации, в частности в пределах времени карбонатизации около 24 ч так, что каждый день могут быть карбонатизированы новые прессованные заготовки.

B1

042706

042706

B1

Настоящее изобретение относится к способу получения связанного карбонатом прессованного изделия, данный способ включает стадии формирования дисперсного карбонатируемого материала; спрессовывания дисперсного материала с образованием прессованной заготовки; и карбонатизации указанной прессованной заготовки в течение предварительно определенного периода времени газом, который содержит диоксид углерода для образования карбонатов, тем самым с преобразованием прессованной заготовки в указанное связанное карбонатом прессованное изделие.

Существуют различные способы промышленного производства, которые приводят к получению карбонатируемых материалов в качестве побочных продуктов. Эти побочные продукты, например, представляют собой зольную пыль, зольные остатки (в частности, зольные остатки от сжигания бытовых отходов) и шлаки, образованные во время получения фосфора или во время получения черных или цветных металлов, таких как цинк, медь и свинец, и чугуна или стали. Также карбонатируемой является пыль из воздушных фильтров, например, от сталеплавильных печей, в частности, при содержании в ней оксидов кальция. Некоторые из этих побочных продуктов могут быть использованы в различных областях применения. Например, доменные шлаки могут быть использованы в дорожном строительстве, а также при производстве цемента. Некоторые шлаки, такие как шлаки от получения обычной стали (например, шлаки от способа Линца-Донавица (LD)), которые характеризуются высоким числом нейтрализации, например, также могут быть использованы в качестве структурообразователя почвы. Однако, другие материалы, такие как зольные остатки и шлаки от получения нержавеющей стали, содержат значительные количества тяжелых металлов, которые составляют проблему с учетом их характеристик выщелачивания.

Чтобы ограничить воздействие этих материалов бытовых и промышленных отходов как на экономику, так и на окружающую среду, предпринимались все более интенсивные попытки разработать способы переработки этих материалов, т.е. способов преобразования этих материалов отходов в экономически ценные материалы. Большое количество этих материалов отходов является щелочным и содержит карбонатируемые вещества, такие как оксиды и/или гидроксиды кальция и оксиды и/или гидроксиды магния. Карбонатируемыми также могут быть и другие вещества, например, силикаты кальция, содержащиеся в материалах отходов. Как известно, карбонатизация данных веществ делает возможным получение материалов, имеющих хорошие механические свойства. Кроме того, карбонатизация также может способствовать предотвращению выщелачивания загрязнителей, таких как тяжелые металлы.

Например, в патентном документе WO-A-2007/096671 было предложено проводить ускоренную карбонатизацию отходов во вращающемся барабане в целях получения вторичного гранулята, который может служить в качестве строительного материала. Подобный способ был предложен для отходов от извлечения или переработки металлов в патентном документе WO-A-2009/024826. В материалах, полученных этими способами, карбонатизация извести, присутствующей в отходах, формирует известковую матрицу, обеспечивающую как меньшее выщелачивание тяжелых металлов, содержащихся в отходах, так и более значительную механическую прочность.

Шлаки от получения нержавеющей стали представляют собой одну конкретную группу шлаков, которые содержат относительно большие количества хрома, и часто также никеля и/или молибдена. Как раскрыто в патентных документах EP-B-0837043, EP-B-1055647 и EP-B-1146022, проблемы с выщелачиванием для шлаков от получения нержавеющей стали могут быть разрешены в результате раздробления шлаков от получения стали, удаления из них ценных частиц нержавеющей стали, и использования различных фракций оставшихся измельченных шлаков в связанных вариантах применения, например, в качестве мелкого или крупного заполнителя в бетоне или асфальте. Однако, вследствие своего более высокого уровня содержания гамма-дикальциевого силиката (γ -C₂S) более мелкая фракция этих измельченных шлаков от получения стали (0-0,5 мм) проявляет высокие характеристики абсорбирования воды и тем самым непригодна для использования в областях применения бетона или асфальта.

Для сокращения высокого водопоглощения мелкими частицами, отделенными от более крупных фракций раздробленного шлака от получения нержавеющей стали, так, чтобы не только эти более крупные фракции, но и мелкие фракции могли бы быть использованы в бетоне или асфальте, патентный документ WO 2009/090219 предлагает агрегировать и впоследствии карбонатизировать эти мелкие частицы при относительно низком давлении. Этим путем могли бы быть получены заполнители, имеющие более низкие характеристики абсорбирования воды и необходимую прочность для использования в бетоне или асфальте.

Еще один способ карбонатизации для производства более ценных строительных материалов из дисперсных карбонатируемых материалов, в частности, из мелких фракций раздробленных шлаков от получения нержавеющей стали, которые имеют размер в диапазоне от 0 до 0,5 мм, раскрыт в патентном документе WO-A-2009/133120. В этом способе дисперсный материал сначала прессуют в пресс-форме при использовании относительно высокого давления уплотнения в диапазоне от 5 до 65 МПа, и полученную уплотненную заготовку затем подвергают карбонатизации при относительно высоких температуре и давлении. Этим путем могут быть получены карбонатизированные спрессованные заготовки с относительно высоким пределом прочности на сжатие. В результате регулирования пористости и собственной проницаемости уплотненных заготовок, и в результате карбонатизации в течение нескольких часов (бо-

лее конкретно, в течение 18 ч при повышенных давлении и температуре), получали пределы прочности на сжатие в диапазоне от 26 до 66 МПа при использовании мелкой фракции шлака от получения нержавеющей стали в диапазоне 0-500 мкм, которую прессовали при давлении сжатия 182 кг/см^2 ($=17,8 \text{ МПа}$). Недостаток этого способа из прототипа заключается в том, что, несмотря на карбонатизацию относительно небольших блоков ($62 \times 62 \times 32 \text{ мм}$ и $120 \times 55 \times 46 \text{ мм}$), требовались высокие давления газа, что делает способ довольно дорогостоящим.

Патентный документ US 2017/0073270 раскрывает способ карбонатизации, в котором связанные карбонатом конструкционные блоки получают исходя из смеси шлакового песка и связующего материала на основе шлака сталеплавильного производства. В примере "Образец строительного изделия 1" связующий материал на основе шлака сталеплавильного производства представляет собой смесь EAF-шлака (электродуговых печей) и BOF-шлака (кислородно-конвертерного производства), которая имеет довольно высокую основность (39,08 вес.% CaO при 12,47 вес.% SiO_2), так, что связующий материал на основе шлака сталеплавильного производства включает довольно большое количество свободной извести, которая может легко реагировать с диоксидом углерода с образованием требуемых карбонатов. Смесь содержала около 62 вес.% связующего материала на основе шлака сталеплавильного производства и около 38 вес.% шлакового песка. Смесь сначала спрессовывали при высоком давлении прессования 12 МПа, после чего прессованную заготовку высушивали и карбонатизировали в течение 24 ч диоксидом углерода, который поддерживали при постоянном давлении 1,5 бар (0,15 МПа). Перед введением в карбонатизационную камеру диоксид углерода нагревали до 22°C .

После стадии карбонатизации карбонатизированный блок дополнительно оставляли для гидратации в течение 35 дней для повышения его прочности на сжатие. Несмотря на высокое давление прессования, большое количество связующего материала, довольно длительную продолжительность карбонатизации и относительно большое количество карбонатов, которые были образованы (6,6% поглощения CO_2), прочность на сжатие составляла только 22,8 МПа.

Цель настоящего изобретения теперь состоит в создании нового способа получения связанных карбонатом прессованных изделий, который позволяет получать высокие значения прочности на сжатие спрессованных и карбонатизированных прессованных заготовок в пределах предварительно заданного времени карбонатизации, в частности, в пределах времени карбонатизации около 24 ч так, чтобы каждый день можно было карбонатизировать новые прессованные заготовки.

Для этой цели способ согласно настоящему изобретению отличается тем, что карбонатизацию указанной прессованной заготовки начинают и затем продолжают в течение по меньшей мере 1 ч при низком парциальном давлении диоксида углерода в указанном газе, после чего карбонатизацию указанной прессованной заготовки продолжают в течение по меньшей мере 8 ч при высоком парциальном давлении диоксида углерода в указанном газе, причем указанное низкое парциальное давление диоксида углерода составляет ниже 0,5 бар (0,05 МПа), и указанное высокое парциальное давление диоксида углерода является равным 0,5 бар (0,05 МПа) или превышающим его.

Парциальное давление диоксида углерода определяется как парциальное давление диоксида углерода в газе, используемом для карбонатизации прессованной заготовки. В случае, когда этот газ полностью состоит из диоксида углерода, парциальное давление диоксида углерода является равным общему давлению этого газа. Однако на практике газ обычно будет представлять собой смесь газов. В частности, газ может состоять из воздуха, обогащенного диоксидом углерода. Тогда парциальное давление диоксида углерода в таком газе определяется общим давлением этого газа и объемным процентным содержанием диоксида углерода в этом газе. Указанные давления представляют собой абсолютные значения давления.

Авторы настоящего изобретения нашли, что в результате первой карбонатизации при низком парциальном давлении диоксида углерода и затем при высоком парциальном давлении диоксида углерода могут быть достигнуты более высокие значения прочности на сжатие на протяжении такого же периода времени, в частности, в пределах времени карбонатизации 24 ч. Более высокие парциальные давления диоксида углерода, т.е. более высокие концентрации диоксида углерода в карбонатизационной камере и/или более высокие давления газа в карбонатизационной камере известны как ускоряющие процесс карбонатизации, и тем самым создающие большее количество карбонатов. Например, как иллюстрировано на фиг. 7 патентного документа EP 2276714 B, более высокие уровни содержания карбонатов, более того, коррелируют с более высокими значениями прочности на сжатие карбонатизированных изделий. В соответствии с настоящим изобретением, карбонатизация прессованных заготовок первоначально при низком парциальном давлении диоксида углерода неожиданно привела к более высоким значениям прочности на сжатие карбонатизированных изделий. Например, эксперименты показали, что связующие материалы на основе мелких частиц шлака сталеплавильного производства, имеющих размер частиц между 0 и 500 мкм, и уровни содержания воды, варьирующие от 5 до 11%, способны обеспечить получение карбонатизированных изделий, имеющих значения прочности на сжатие между 46 и 54 МПа, при прессовании шлаковых связующих материалов при относительно малом давлении 4 МПа, и карбонатизация прессованных заготовок сначала в течение 2 ч при парциальном давлении диоксида углерода 0,4 бар (0,04 МПа) (40 об.% CO_2 при атмосферном давлении), и затем в течение 18 ч при парциальном давлении диоксида

углерода 0,8 бар (0,08 МПа) (80 об.% CO₂ при атмосферном давлении), которое является значительно более высокой, чем описанная выше прочность на сжатие около 22 МПа, достигнутая в патентном документе US 2017/0073270.

В одном варианте исполнения способа согласно настоящему изобретению, после того, как была начата карбонатизация указанной прессованной заготовки, карбонатизацию ее продолжают в течение по меньшей мере 1,5 ч при указанном низком парциальном давлении диоксида углерода в указанном газе. В дополнительном варианте исполнения способа согласно настоящему изобретению, после того, как была начата карбонатизация указанной прессованной заготовки, карбонатизацию ее продолжают в течение менее 16 ч, предпочтительно в течение менее 12 ч и более предпочтительно в течение менее 8 ч, при указанном низком парциальном давлении диоксида углерода в указанном газе. Поэтому карбонатизацию прессованной заготовки при низком парциальном давлении диоксида углерода в указанном газе предпочтительно проводят, после начала карбонатизации, в течение от 1 до 16 ч, предпочтительно в течение от 1,5 до 12 ч, более предпочтительно от 1,5 до 8 ч и наиболее предпочтительно в течение от 1,5 до 6 ч.

Преимущество этих вариантов исполнения состоит в том, повышается прочность карбонатизированных прессованных заготовок, в то же время остается достаточное время периода карбонатизации для формирования большего количества карбонатов с использованием газа, имеющего высокое парциальное давление диоксида углерода.

В одном варианте исполнения способа согласно настоящему изобретению карбонатизацию указанной прессованной заготовки поэтому продолжают в течение по меньшей мере 12 ч, предпочтительно в течение по меньшей мере 16 ч, при указанном высоком парциальном давлении диоксида углерода в указанном газе.

В одном варианте исполнения способа согласно настоящему изобретению указанный газ, имеющий низкое парциальное давление диоксида углерода, находится под давлением ниже 5 бар (0,5 МПа), предпочтительно ниже 3 бар (0,3 МПа), более предпочтительно ниже 2 бар (0,2 МПа) и наиболее предпочтительно ниже 1,5 бар (0,15 МПа), причем указанное давление предпочтительно является равным или более высоким, чем атмосферное давление. В одном варианте исполнения способа согласно настоящему изобретению указанный газ, имеющие указанное высокое парциальное давление диоксида углерода, находится под давлением, которое составляет ниже 5 бар (0,5 МПа), предпочтительно ниже 3 бар (0,3 МПа), более предпочтительно ниже 2 бар (0,2 МПа), причем указанное давление предпочтительно является равным или более высоким, чем атмосферное давление.

В настоящем описании давления газа, или парциальные давления газа, представляют собой абсолютные значения давления. Относительно низкие давления, показанные в этих вариантах исполнения, являются благоприятными в том отношении, что карбонатизация может быть проведена в климатической камере, которая не предназначена выдерживать высокие давления, и в которой предпочтительно не должен создаваться частичный вакуум. Тем самым возможны крупные производственные партии без высоких капиталовложений в необходимые сооружения для карбонатизации.

В одном варианте исполнения способа согласно настоящему изобретению указанное низкое парциальное давление диоксида углерода составляет величину ниже 0,45 бар (0,045 МПа).

Чем ниже парциальное давление диоксида углерода, тем ниже скорость карбонатизации. Согласно настоящему изобретению было найдено, что, когда сначала проводят карбонатизацию прессованных заготовок при более низкой скорости карбонатизации, могут быть получены более прочные карбонатизированные изделия.

В одном варианте исполнения способа согласно настоящему изобретению указанное низкое парциальное давление диоксида углерода является более высоким чем 0,05 бар (0,005 МПа), предпочтительно выше 0,1 бар (0,01 МПа) и более предпочтительно выше 0,15 бар (0,015 МПа).

Преимущество этого варианта исполнения состоит в том, что с использованием таких величин парциального давления диоксида углерода во время начальной фазы стадии карбонатизации может быть достигнута высокая прочность на сжатие, в то же время обеспечивая возможность сократить требуемую продолжительность начальной фазы карбонатизации при низком давлении.

В одном варианте исполнения способа согласно настоящему изобретению указанное высокое парциальное давление диоксида углерода является более высоким чем 0,6 бар (0,06 МПа), предпочтительно выше 0,7 бар (0,07 МПа) и более предпочтительно выше 0,75 бар (0,075 МПа).

Преимущество этого варианта исполнения состоит в том, что чем выше парциальное давление диоксида углерода в газе во время второй фазы стадии карбонатизации, тем быстрее образуются карбонаты, и достигается необходимая прочность на сжатие. Другими словами, тем самым может быть сокращена продолжительность стадии карбонатизации, или могут быть достигнуты более высокие значения прочности на сжатие в пределах такого же периода карбонатизации.

В одном варианте исполнения способа согласно настоящему изобретению предварительно определенный период времени, на протяжении которого прессованную заготовку подвергают карбонатизации, составляет менее 32 ч, в частности менее 28 ч и более конкретно 24 ч или менее.

При таких коротких периодах карбонатизации может быть достигнута высокая производительность. В частности, можно каждый день получать новую партию карбонатизированных изделий без нуж-

ды проводить работу в ночную смену.

В одном варианте исполнения способа согласно настоящему изобретению предварительно определенный период времени, в течение которого прессованную заготовку подвергают карбонатизации, составляет более 16 ч, в частности, более 18 ч или более, в частности, свыше 20 ч.

Такие периоды карбонатизации позволяют достигать относительно высоких значений прочности на сжатие, когда карбонатизацию прессованных заготовок проводят в соответствии с настоящим изобретением, т.е. при низком парциальном давлении диоксида углерода, с последующей обработкой при высоком парциальном давлении диоксида углерода.

В одном варианте исполнения способа согласно настоящему изобретению карбонатизацию указанной прессованной заготовки начинают указанным газом, имеющим температуру ниже 50°C, предпочтительно ниже 45°C и более предпочтительно ниже 40°C.

Преимущество таких низких первоначальных температур состоит в том, что скорость карбонатизации также является более низкой, и могут быть достигнуты более высокие значения прочности на сжатие.

В одном варианте исполнения способа согласно настоящему изобретению карбонатизацию указанной прессованной заготовки начинают указанным газом, имеющим температуру выше 20°C, предпочтительно выше 25°C и более предпочтительно выше 35°C.

При использовании таких более высоких температур карбонатизация прессованной заготовки начинается быстрее, позволяя тем самым получать достаточно высокие значения прочности на сжатие в пределах более короткого периода времени.

В одном варианте исполнения способа согласно настоящему изобретению, во время карбонатизации указанной прессованной заготовки температуру указанного газа повышают до температуры выше 50°C, предпочтительно выше 55°C и более предпочтительно выше 60°C. Температуру указанного газа предпочтительно поддерживают ниже 95°C, более предпочтительно ниже 90°C.

Вследствие экзотермической реакции гидратации/карбонатизации во время процесса карбонатизации происходит самопроизвольное повышение температуры. Повышенные температуры, в частности, во время второй фазы стадии карбонатизации, будут ускорять процесс карбонатизации, однако без оказания негативного действия на прочность при сжатии, которая может быть достигнута.

В одном варианте исполнения способа согласно настоящему изобретению дисперсный материал включает карбонатируемый шлак из процесса производства металла, шлак от получения фосфора, зольные остатки и/или зольную пыль, дисперсный материал предпочтительно включает шлак сталеплавильного производства, в частности, шлак из производства нержавеющей стали.

В одном варианте исполнения способа согласно настоящему изобретению дисперсный материал, который спрессован с образованием указанной прессованной заготовки, имеет содержание воды по меньшей мере 1%, предпочтительно по меньшей мере 3% и более предпочтительно по меньшей мере 5%, в расчете на сухой вес.

Для стадии карбонатизации требуется минимальное количество воды, в частности, по меньшей мере 1% в расчете на сухой вес, тогда как для достижения более высоких значений прочности сырого материала прессованной заготовки благоприятны более высокие уровни содержания воды.

Другие подробности и преимущества изобретения станут очевидными из нижеследующего более подробного описания некоторых конкретных вариантов осуществления.

Настоящее изобретение в общем относится к способу получения связанного карбонатом прессованного изделия прессованием и карбонатизацией дисперсного карбонатируемого материала.

Выражение "дисперсный материал", или также "гранулированный материал", подразумевает любой материал, который состоит из несвязанных частиц. Эти частицы могут иметь различные размеры так, что выражение "дисперсный материал" охватывает не только крупные или мелкие грануляты, но также очень тонкодисперсные грануляты, в частности, порошки.

Дисперсный материал может состоять из одного дисперсного материала, который является карбонатируемым, или может состоять из смеси по меньшей мере одного первого дисперсного материала, который является карбонатируемым, и по меньшей мере одного второго дисперсного материала, который может быть карбонатируемым или нет. Дисперсный материал, который не является карбонатируемым, включает, например, природный песок, такой как морской песок или речной песок.

Гранулометрический состав дисперсного материала, или смеси первого и второго дисперсных материалов, предпочтительно выбирают для достижения более высокой плотности упаковки, или, другими словами, меньшей общей пористости, поскольку тем самым может быть получена более высокая прочность на сжатие. Прочность на сжатие прессованной заготовки перед стадией карбонатизации, т.е. прочность прессованной заготовки в сыром состоянии, а также прочность на сжатие карбонатизированной прессованной заготовки, определяют в соответствии с Европейским стандартом EN 12390-3:2009.

Дисперсный материал, который является карбонатируемым, т.е. карбонатируемым материалом в целом, или, в случае вышеописанных смесей первого и второго дисперсного материала, первый дисперсный материал и/или второй дисперсный материал, когда является карбонатируемым, предпочтительно включает побочный продукт или материал отходов. Дисперсный материал, который является кар-

бонатизируемым, имеет значение рН по меньшей мере 8,3, и включает источник по меньшей мере одного щелочноземельного металла, в частности, кальция. Значение рН карбонатизируемого материала определяют как величину рН деминерализованной воды, в которую дисперсный материал был погружен в течение 18 ч в соотношении "жидкость/твердый материал" 4,5. Карбонатизируемый материал может содержать различные кристаллические и аморфные фазы, и предпочтительно содержит по меньшей мере одну фазу силиката щелочноземельного металла, в частности, кристаллический дикальцийсиликат.

Дисперсный материал, который является карбонатизируемым, также предпочтительно содержит оксид кальция и/или гидроксид кальция, причем совокупное количество оксида кальция и гидроксида кальция предпочтительно составляет по меньшей мере 1%, в расчете на сухой вес, более предпочтительно по меньшей мере 2%, в расчете на сухой вес. Также он может содержать оксид магния и/или гидроксид магния. Эти оксиды и гидроксиды могут быть в аморфной и/или в кристаллической форме, в частности, в форме портландита ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), свободной извести (CaO), брусита ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), и в форме периклаза (MgO). Они также могут присутствовать в аморфной или кристаллической формах, включающих магний и кальций, в различных соотношениях, и кислород. Первоначально, поскольку их часто получают при высоких температурах, свежеполученные карбонатизируемые материалы обычно не содержат гидроксиды, но только оксиды, и гидроксиды образуются при старении (выветривании) карбонатизируемого материала, или во время стадии карбонатизации. Поскольку воздух также содержит небольшое количество диоксида углерода, при старении карбонатизируемого материала часть гидроксидов дополнительно преобразуется в карбонаты (естественной карбонатизацией).

Для обработки в соответствии со способом согласно настоящему изобретению пригодны самые разнообразные карбонатизируемые материалы. Подходящими карбонатизируемыми материалами являются зольные остатки, образованные во время сжигания отходов, в частности, бытовых отходов (т.е. зольные остатки от сжигания бытовых отходов). Также может быть карбонатизирована зольная пыль, в частности, неугольная зольная пыль, и, кроме того, пыль с фильтров сталеплавильной печи, в частности, из электродуговой печи (пыль с EAF-фильтров). Однако наиболее предпочтительными карбонатизируемыми материалами являются шлаковые материалы, образованные из металлургических процессов (производства доменного чугуна, стали, нержавеющей стали, и производства цветных металлов, таких как медь и цинк), и из производства фосфора. Используемые карбонатизируемые материалы предпочтительно являются негидравлическими, или по существу негидравлическими. Поскольку негидравлический материал сам по себе не может создавать затвердевающую матрицу реакцией с водой (в частности, CSH-формированием (гидрата силиката кальция)), твердое изделие все же может быть получено карбонатизацией этого материала.

Шлаковый материал может представлять собой доменный шлак, но предпочтительно является шлаком сталеплавильного производства, более предпочтительно представляет собой шлак из производства нержавеющей стали. Шлак сталеплавильного производства может быть конвертерным шлаком (таким как LD-шлаки), или шлаки электродуговых печей (EAF-шлаки). Обычные шлаки сталеплавильного производства не содержат, или содержат только малые количества, тяжелых металлов, таких как хром и никель, и поэтому не создают проблемы выщелачивания, как шлаки из производства нержавеющей стали. Шлаки сталеплавильного производства обычно содержат более 3000 мг/кг хрома, и обычно даже свыше 5000 мг/кг хрома. Они также могут содержать никель, более конкретно, свыше 300 мг/кг, в частности, более 400 мг/кг, и часто даже более 500 мг/кг. Карбонатизацией этих карбонатизируемых шлаков может быть сокращено или даже предотвращено выщелачивание этих тяжелых металлов.

Шлаки сталеплавильного производства, и, в частности, шлаки из производства нержавеющей стали, обычно измельчают для получения гранулированного материала, металлическая фракция из которого может быть повторно использована. Крупнозернистая фракция измельченного шлака сталеплавильного производства может быть использована как грубые или мелкие агрегаты в бетоне или асфальте. Однако высокодисперсная фракция, в частности, фракция частиц с размером 0-500 мкм, имеет слишком выраженные свойства водопоглощения, так что сама по себе непригодна для этих вариантов применения. Высокодисперсная фракция, т.е. так называемая мелочь, действительно содержит большое количество гамма-дикальциевого силиката ($\gamma\text{-C}_2\text{S}$), который образуется во время затвердевания жидкого шлака, когда часть бета-дикальциевого силиката ($\beta\text{-C}_2\text{S}$) дополнительно преобразуется в гамма-полиморф. Вследствие обусловленного этим расширения возникают трещины, и получается так называемый короткий шлак, который проявляет свойства высокого водопоглощения. Этот материал шлака сталеплавильного производства, который содержит, в частности, по меньшей мере 3%, в расчете на сухой вес, более конкретно, по меньшей мере 5% по сухому весу, и еще более конкретно, по меньшей мере 7% по сухому весу, $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, предпочтительно используют в качестве дисперсного материала, или как один из дисперсных материалов, в способе согласно настоящему изобретению.

В способе согласно настоящему изобретению дисперсный карбонатизируемый материал сначала подвергают прессованию для получения прессованных заготовок. Это может быть выполнено помещением материала в пресс-форму и подверганием материала в ней вибрационной обработке или прессованию. После спрессовывания карбонатизируемого материала полученную прессованную заготовку под-

вергают карбонатизации с помощью газа, который содержит диоксид углерода, с получением тем самым карбонатов, которые превращают прессованную заготовку в связанное карбонатом прессованное изделие.

Прессованные заготовки извлекают из пресс-формы, и помещают их в карбонизационную камеру. Эта камера может представлять собой автоклав, в котором создают относительно высокие давления газа. Однако в способе согласно настоящему изобретению карбонизацию предпочтительно проводят при более низких давлениях газа, в частности, при общих давлениях газа ниже 5 бар (0,5 МПа), предпочтительно ниже 3 бар (0,3 МПа), более предпочтительно ниже 2 бар (0,2 МПа) и наиболее предпочтительно ниже 1,5 бар (0,15 МПа). Стадия карбонизации, в частности, может быть проведена при атмосферном давлении. Тем самым в качестве карбонизационной камеры может быть использована более дешевая климатическая камера.

Карбонизацию прессованных заготовок предпочтительно проводят в течение времени от 16 до 32 ч, более предпочтительно от 18 до 28 ч и наиболее предпочтительно от 20 до 24 ч. На практике предпочтительна общая продолжительность карбонизации не более 24 ч, так что каждый день можно карбонизировать новую партию прессованных заготовок.

Прочность на сжатие карбонизированных прессованных заготовок зависит от ряда факторов, таких как природа и гранулометрический состав дисперсного материала, степени его сжатия (т.е. пористости), и количества карбонатов, образованных в них реакцией карбонизации. В пределах того же периода времени большее количество карбонатов может быть образовано при более высоких температурах и при более высоких значениях парциального давления диоксида углерода.

Однако, в соответствии с настоящим изобретением, было найдено, что в пределах предварительно определенного периода карбонизации более высокие значения прочности на сжатие могут быть достигнуты не формированием как можно большего количества карбонатов, но первой карбонизацией прессованной заготовки во время начальной фазы стадии карбонизации медленнее при более низком парциальном давлении диоксида углерода в карбонизационной камере, и последующей карбонизацией прессованной заготовки во время следующей фазы стадии карбонизации быстрее при более высоком парциальном давлении диоксида углерода.

В способе согласно настоящему изобретению начинают карбонизацию прессованных заготовок, и затем продолжают в течение по меньшей мере 1 ч при низком парциальном давлении диоксида углерода в карбонизационной камере, и после этого продолжают в течение по меньшей мере 8 ч при высоком парциальном давлении диоксида углерода в карбонизационной камере. Низкое парциальное давление диоксида углерода составляет менее 0,5 бар (0,05 МПа), тогда как высокое парциальное давление диоксида углерода является равным или превышающим 0,5 бар (0,05 МПа).

Карбонизация прессованных заготовок начинается в тот момент, как прессованные заготовки приходят в контакт с газом в карбонизационной камере, который имеет более высокое содержание диоксида углерода, чем в окружающем воздухе. Тогда следующая фаза стадии карбонизации начинается, когда прессованные заготовки находятся в контакте с газом, который создает низкое парциальное давление диоксида углерода в карбонизационной камере. Обычно сначала помещают прессованные заготовки в карбонизационную камеру после того, как в ней было создано парциальное давление диоксида углерода, в частности, подачей газообразного диоксида углерода в карбонизационную камеру. Во время фазы карбонизации при низком парциальном давлении диоксида углерода отслеживают содержание диоксида углерода, и дополнительный диоксид углерода может быть подведен в карбонизационную камеру для поддержания парциального давления диоксида углерода в пределах требуемого диапазона. Поскольку диоксид углерода расходуется во время стадии карбонизации, как правило, следует пополнять его в карбонизационной камере. Для начала фазы карбонизации при низком парциальном давлении диоксида углерода в карбонизационную камеру может быть подан дополнительный диоксид углерода для повышения парциального давления диоксида углерода в ней.

В описанном выше варианте исполнения давление внутри карбонизационной камеры может поддерживаться постоянным, и парциальное давление диоксида углерода модифицируют изменением содержания диоксида углерода в газе, содержащемся в карбонизационной камере.

Газ в карбонизационной камере также может быть вовлечен в рециркуляцию через первый контейнер, который содержит газ, имеющий низкое содержание диоксида углерода, и затем через второй контейнер, который содержит газ, имеющий более высокое содержание диоксида углерода. Тем самым можно избежать потери диоксида углерода в атмосферу, или сократить ее, когда открывают карбонизационную камеру для извлечения из нее карбонизированных прессованных заготовок. В альтернативном варианте, в конце стадии карбонизации может быть сначала обеспечено снижение содержания диоксида углерода перед извлечением из нее карбонизированных прессованных заготовок.

Газ, имеющий низкое содержание диоксида углерода, может представлять собой топочный газ. Если при атмосферном давлении парциальное давление диоксида углерода в этом топочном газе не является достаточно высоким для первой фазы стадии карбонизации, может быть повышено давление топочного газа. Если требуется парциальное давление диоксида углерода 0,4 бар (0,04 МПа), а топочный газ содержит 20 об.% диоксида углерода, тогда этот топочный газ должен быть доведен до давления около 2

бар (0,2 МПа) в карбонатизационной камере.

Также возможно создание системы непрерывной карбонатизации, в которой прессованные заготовки проводят через первую зону, в которой поддерживают низкое парциальное давление диоксида углерода, и затем через вторую зону, в которой поддерживают высокое парциальное давление диоксида углерода. В частности, такая система может быть сформирована, когда различные зоны находятся под атмосферным давлением, чтобы избежать улетучивания газа из системы.

Вместо регулирования парциального давления диоксида углерода, или в дополнение к нему, корректированием содержания диоксида углерода в газе, используемом для карбонатизации прессованных заготовок, также возможно повышение давления этого газа в случае, если требуется более высокое парциальное давление диоксида углерода. В карбонатизационной камере это может быть получено автоматически, когда карбонатизационная камера герметично закрыта, когда добавляют дополнительный газообразный диоксид углерода для повышения его парциального давления от указанного низкого до указанного высокого парциального давления диоксида углерода. Когда первую фазу стадии карбонатизации выполняют при атмосферном давлении, вторая фаза стадии карбонатизации могла бы быть проведена при давлении 1,5 бар (0,15 МПа) добавлением примерно 0,5 бар (0,05 МПа) к давлению диоксида углерода.

Первая фаза стадии карбонатизации, т.е. карбонатизации прессованных заготовок при низком парциальном давлении диоксида углерода, занимает по меньшей мере 1 ч, и предпочтительно по меньшей мере 1,5 ч. Эту первую фазу предпочтительно останавливают, в частности, повышением парциального давления диоксида углерода в карбонатизационной камере, в пределах менее 16 ч, предпочтительно в пределах менее 8 ч и более предпочтительно в пределах менее 6 ч. После этого вторая фаза стадии карбонатизации, т.е. карбонатизации при высоком парциальном давлении диоксида углерода, занимает по меньшей мере 8 ч, предпочтительно по меньшей мере 12 ч и более предпочтительно по меньшей мере 16 ч.

Согласно изобретению, низкое парциальное давление диоксида углерода, созданное в карбонатизационной камере во время первой фазы карбонатизации, составляет ниже 0,5 бар (0,05 МПа), и предпочтительно ниже 0,45 бар (0,045 МПа). Такое низкое парциальное давление диоксида углерода обуславливает относительно медленную карбонатизацию прессованных заготовок, которое было найдено для образования карбонатов, которые придают высокую прочность прессованным заготовкам, даже когда в следующей фазе карбонатизация была ускорена созданием более высокого парциального давления диоксида углерода в карбонатизационной камере.

Для получения требуемой прочности увеличением количества карбонатов во время первой фазы стадии карбонатизации низкое парциальное давление диоксида углерода, созданное во время этой первой фазы карбонатизации в карбонатизационной камере, предпочтительно составляет выше 0,05 бар (0,005 МПа), более предпочтительно выше 0,1 бар (0,01 МПа) и наиболее предпочтительно выше 0,15 бар (0,015 МПа). Тем самым низкое парциальное давление диоксида углерода предпочтительно составляет величину между 0,05 и 0,5 бар (0,005-0,05 МПа), предпочтительно между 0,1 и 0,45 бар (0,01-0,045 МПа) и наиболее предпочтительно между 0,15 и 0,4 бар (0,015-0,04 МПа).

Для получения необходимого количества карбонатов во время второй фазы стадии карбонатизации высокое парциальное давление диоксида углерода, созданное во время этой второй фазы карбонатизации в карбонатизационной камере, составляет выше 0,5 бар (0,05 МПа), предпочтительно выше 0,6 бар (0,06 МПа), более предпочтительно выше 0,7 бар (0,07 МПа) и наиболее предпочтительно выше 0,75 бар (0,075 МПа). Высокое парциальное давление диоксида углерода предпочтительно составляет величину ниже 5 бар (0,5 МПа), более предпочтительно ниже 3 бар (0,3 МПа), еще более предпочтительно ниже 2 бар (0,2 МПа) и наиболее предпочтительно ниже 1,5 бар (0,15 МПа). Тем самым высокое парциальное давление диоксида углерода составляет величину между 0,5 и 5 бар (0,05-0,5 МПа), предпочтительно между 0,6 и 3 бар (0,06-0,3 МПа) и наиболее предпочтительно между 0,7 и 2 бар (0,07-0,2 МПа).

Температура карбонатирующего газа также влияет на скорость карбонатизации. Более высокая температура ускоряет карбонатизацию, тогда как более низкая температура обуславливает медленную карбонатизацию.

Поскольку в первой фазе карбонатизации процесс карбонатизации должен быть достаточно медленным, карбонатизацию прессованных заготовок предпочтительно начинают с карбонатирующим газом, который имеет температуру менее 50°C, предпочтительно менее 45°C и более предпочтительно менее 40°C. Чтобы сделать начало процесса карбонатизации достаточно быстрым, карбонатизацию прессованных заготовок предпочтительно начинают с использованием карбонатирующего газа, который имеет температуру выше 20°C, предпочтительно выше 25°C и более предпочтительно выше 35°C. Во время второй фазы карбонатизации температуру карбонатирующего газа предпочтительно повышают, или позволяют ей возрасти до температуры выше 50°C, предпочтительно выше 55°C и более предпочтительно выше 60°C. Эта температура предпочтительно должна оставаться ниже 95°C, или по меньшей мере на 10°C ниже температуры кипения воды при давлении, преобладающем в карбонатизационной камере, во избежание вскипания воды, содержащейся в прессованных заготовках.

Примеры

Пример 1.

Шлаковый материал из производства нержавеющей стали измельчили до частиц с размером между 0 и 35 мм, и разделили на фракцию с размером частиц от 10 до 35 мм и фракцию с размером частиц от 0 до 10 мм. Фракцию с размером частиц от 0 до 10 мм разделили на фракцию с размером частиц от 0 до 2 мм и фракцию с размером частиц от 2 до 10 мм.

Из фракции с размером частиц от 0 до 2 мм отделили стальные частицы, и фракцию разделили на фракцию крупнозернистого песка с размером частиц от 0,5 до 2 мм, и тонкодисперсную фракцию с размером частиц от 0 до 0,5 мм.

Фракцию тонкодисперсного песка высушили, и ее влагосодержание скорректировали до значений, указанных в табл. 1. Прессованные заготовки были получены при давлении прессования 0,4 МПа с использованием 100%-ной фракции тонкодисперсного песка. Карбонатизацию проводили при атмосферном давлении, т.е. при абсолютном давлении около 1 бар (0,1 МПа). Газ, использованный для карбонатизации прессованной заготовки, представляет собой смесь газов, полученных обогащением воздуха CO₂. Содержание CO₂ в газе (обогащенном воздухе), использованном для карбонатизации прессованных заготовок, указано в объемных процентах. Поскольку общее давление газа, использованного для карбонатизации прессованных заготовок, равно сумме парциальных давлений различных газов, содержащихся в этом газе (в этом газе главным образом CO₂, N₂ и O₂), парциальное давление диоксида углерода в газе может быть легко определено, и равно содержанию CO₂ в этом газе в объемных процентах, умноженному на общее давление газа. В данных примерах общее давление газа, использованного для карбонатизации прессованных заготовок, равно примерно 1 бар (0,1 МПа), так что когда этот газ содержал 40 об.% CO₂ (в первой фазе карбонатизации), парциальное давление диоксида углерода в этом газе было равным около 0,4 бар (0,04 МПа), в то время, когда этот газ содержал 80 об.% CO₂ (во второй фазе карбонатизации), парциальное давление диоксида углерода в этом газе было равным около 0,8 бар (0,08 МПа).

Таблица 1

Параметры карбонатизации и полученные величины прочности на сжатие карбонатизированной прессованной заготовки, сформированной в примере 1

Влагосодержание (вес.%)	Первая фаза карбонатизации		Вторая фаза карбонатизации		Прочность на сжатие (МПа)
	Длительность (часов)	об.% CO ₂	Длительность (часов)	об.% CO ₂	
5,66	2	40	18	80	51,8
7,22	2	40	18	80	54,7
9,15	2	40	18	80	46,9

Благодаря относительно высокой реакционной способности фракции тонкодисперсного песка была получена высокая прочность на сжатие после всего времени карбонатизации 20 ч. Эти величины прочности на сжатие были гораздо более высокими, чем прочность на сжатие, полученная в примере "Образец строительного изделия 1" патентного документа US 2017/0073270. Несмотря на тот факт, что в этом примере также использовали реакционноспособный связующий материал на основе шлака сталеплавильного производства, и подобное содержание воды, в то время как прилагали гораздо более высокое давление прессования 12 МПа, которое обычно должно приводить к более высоким значениям прочности на сжатие вследствие сниженной пористости, полученный карбонатизированный строительный блок имел прочность на сжатие всего 22,8 МПа.

Пример 2.

В этом примере применяли такую же фракцию тонкодисперсного песка, как в примере 1, вместе с фракцией песка с размером частиц от 0,5 до 2 мм, и фракцией песка с размером частиц от 2 до 6 мм, отделенных просеиванием от фракции песка с размером частиц от 2 до 10 мм.

Таблица 2

Параметры карбонатизации и полученные величины прочности на сжатие карбонатизированных прессованных заготовок

		Сравнительный пример	Пример 2
Частей 0/0,5-песка		50	50
Частей 0,5/2-песка		35	50
Частей 2/6-песка		15	-
Содержание влаги (вес.%)		7,4	5,3
Давление прессования (МПа)		2	2
Первая фаза карбонатизации	Длительность (часов)	24	2

	об.% CO ₂	100	40
	Общее давление (бар)	1,5	атмосферное
Вторая фаза карбонатизации	Длительность (часов)	-	18
	об.% CO ₂	-	80
	Общее давление (бар)	-	атмосферное
Прочность на сжатие (МПа)		10,7	16,1

Как можно видеть, более высокая прочность на сжатие была получена с двумя фазами процесса карбонатизации, несмотря на тот факт, что в сравнительном примере использовали чистый CO₂-газ, при более высоком давлении 1,5 бар (0,15 МПа), и при большей длительности, а именно, в течение 24 ч вместо только 20 ч.

Пример 3.

В этом примере использовали такую же фракцию тонкодисперсного песка с размером частиц от 0 до 0,5 мм, как в примере 1, вместе с фракцией песка с размером частиц от 0,5 до 2 мм.

Таблица 3

Параметры карбонатизации и полученные величины прочности на сжатие карбонатизированных прессованных заготовок

		Сравнительный пример	Пример 2
Частей 0/0,5-песка		60	60
Частей 0,5/2-песка		50	50
Частей 2/6-песка		-	-
Содержание влаги (вес.%)		9,5	9,6
Давление прессования (МПа)		4	4
Первая фаза карбонатизации	Длительность (часов)	24	2
	об.% CO ₂	100	40
	Общее давление (бар)	1,5	атмосферное
Вторая фаза карбонатизации	Длительность (часов)	-	20
	об.% CO ₂	-	80
	Общее давление (бар)	-	атмосферное
Прочность на сжатие (МПа)		13,8	19,5

Как можно видеть, более высокая прочность на сжатие была получена с двумя фазами процесса карбонатизации, несмотря на тот факт, что в сравнительном примере использовали чистый CO₂-газ, при более высоком давлении 1,5 бар (0,15 МПа), и при большей длительности, а именно в течение 24 ч вместо только 22 ч.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения связанного карбонатом прессованного изделия включает стадии: формирования дисперсного карбонатируемого материала; спрессовывания дисперсного материала с образованием прессованной заготовки; и карбонатизации указанной прессованной заготовки в течение предварительно определенного периода времени газом, который содержит диоксид углерода для образования карбонатов, тем самым с преобразованием прессованной заготовки в указанное связанное карбонатом прессованное изделие, отличающийся тем, что карбонатизацию указанной прессованной заготовки начинают и затем продолжают в течение по меньшей мере 1 ч при низком парциальном давлении диоксида углерода в указанном газе, после чего карбонатизацию указанной прессованной заготовки продолжают в течение по меньшей мере 8 ч при высоком парциальном давлении диоксида углерода в указанном газе, причем указанное низкое парциальное давление диоксида углерода составляет ниже 0,5 бар (0,05 МПа), и указанное высокое парциальное давление диоксида углерода является равным 0,5 бар (0,05 МПа) или превышающим его.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что после начала карбонатизации указанной прессованной заготовки, карбонатизацию ее продолжают в течение по меньшей мере 1,5 ч при указанном низком парциальном давлении диоксида углерода в указанном газе.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что после начала карбонатизации указанной прессованной заготовки карбонатизацию указанной прессованной заготовки продолжают в течение менее 16 ч, предпочтительно в течение менее 12 ч и более предпочтительно в течение менее 8 ч, при указанном низком парциальном давлении диоксида углерода в указанном газе.

4. Способ по любому одному из пп.1-3, отличающийся тем, что карбонатизацию указанной прессованной заготовки продолжают в течение по меньшей мере 12 ч, предпочтительно в течение по меньшей мере 16 ч, при указанном высоком парциальном давлении диоксида углерода в указанном газе.

5. Способ по любому одному из пп.1-4, отличающийся тем, что указанный газ, имеющий указанное низкое парциальное давление диоксида углерода, находится под давлением, которое составляет ниже 5 бар (0,5 МПа), предпочтительно ниже 3 бар (0,3 МПа), более предпочтительно ниже 2 бар (0,2 МПа) и наиболее предпочтительно ниже 1,5 бар (0,15 МПа), причем указанное давление предпочтительно является равным атмосферному давлению или превышающим его.

6. Способ по любому одному из пп.1-5, отличающийся тем, что указанный газ, имеющий указанное высокое парциальное давление диоксида углерода, находится под давлением, которое составляет ниже 5 бар (0,5 МПа), предпочтительно ниже 3 бар (0,3 МПа) и более предпочтительно ниже 2 бар (0,2 МПа), причем указанное давление предпочтительно является равным атмосферному давлению или превышающим его.

7. Способ по любому одному из пп.1-6, отличающийся тем, что указанное низкое парциальное давление диоксида углерода составляет менее 0,45 бар (0,045 МПа).

8. Способ по любому одному из пп.1-7, отличающийся тем, что указанное низкое парциальное давление диоксида углерода является более высоким чем 0,05 бар (0,005 МПа), предпочтительно выше 0,1 бар (0,01 МПа) и более предпочтительно выше 0,15 бар (0,015 МПа).

9. Способ по любому одному из пп.1-8, отличающийся тем, что указанное высокое парциальное давление диоксида углерода является более высоким чем 0,6 бар (0,06 МПа), предпочтительно выше 0,7 бар (0,07 МПа) и более предпочтительно выше 0,75 бар (0,075 МПа).

10. Способ по любому одному из пп.1-9, отличающийся тем, что указанный предварительно определенный период времени составляет менее 32 ч, в частности менее 28 ч и более конкретно 24 ч или менее.

11. Способ по любому одному из пп.1-10, отличающийся тем, что указанный предварительно определенный период времени составляет более 16 ч, в частности более 18 ч и более конкретно более 20 ч.

12. Способ по любому одному из пп.1-11, отличающийся тем, что карбонатизацию указанной прессованной заготовки начинают с использованием указанного газа, имеющего температуру ниже 50°C, предпочтительно ниже 45°C и более предпочтительно ниже 40°C.

13. Способ по любому одному из пп.1-12, отличающийся тем, что карбонатизацию указанной прессованной заготовки начинают с использованием указанного газа, имеющего температуру выше 20°C, предпочтительно выше 25°C и более предпочтительно выше 35°C.

14. Способ по любому одному из пп.1-13, отличающийся тем, что во время карбонатизации указанной прессованной заготовки температуру указанного газа повышают до температуры выше 50°C, предпочтительно выше 55°C и более предпочтительно выше 60°C.

15. Способ по любому одному из пп.1-14, отличающийся тем, что указанный дисперсный материал включает карбонатируемый шлак из металлургического процесса, шлак от получения фосфора, зольные остатки и/или зольную пыль, причем дисперсный материал предпочтительно включает шлак сталеплавильного производства, в особенности шлак из производства нержавеющей стали.

