

19



LE GOUVERNEMENT
DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
Ministère de l'Économie

11

N° de publication :

LU103194

12

BREVET D'INVENTION

B1

21 N° de dépôt: LU103194

51 Int. Cl.:
C04B 20/02

22 Date de dépôt: 31/08/2023

30 Priorité:
13/03/2023 DE 20 2023 103 367.9

72 Inventeur(s):
RATZLAFF Sergej – Deutschland, MAIER Oliver –
Deutschland

43 Date de mise à disposition du public: 13/09/2024

74 Mandataire(s):
THYSSENKRUPP INTELLECTUAL PROPERTY GMBH –
45143 Essen (Deutschland)

47 Date de délivrance: 13/09/2024

73 Titulaire(s):
THYSSENKRUPP POLYSIUS GMBH – 59269
Beckum (Deutschland), THYSSENKRUPP AG –
45143 Essen (Deutschland)

54 Zementzusatzstoff aus Altbeton.

57 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur
Behandlung von mineralischem Material wie Altbeton,
Altzementstein und dergleichen, wobei das mineralische
Material carbonatisiert und mechanisch aktiviert wird.

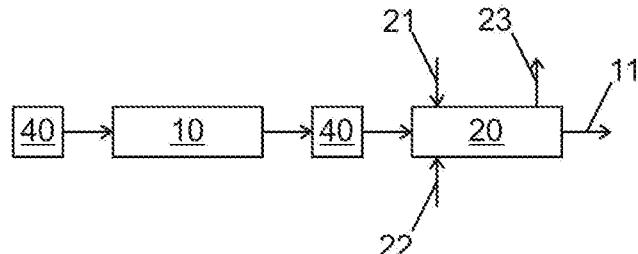


Fig. 2

Zementzusatzstoff aus Altbeton

Die Erfindung betrifft ein Verfahren, um mit Altbaustoffen, zum Beispiel Zementstein, Kohlendioxid sicher zu binden und so eine sichere Langzeitlagerung zu gewährleisten
5 und gleichzeitig eine Aktivierung zu erreichen, um diesen Stoff als Zementzuschlagsstoff verwenden zu können.

In zunehmendem Maße wird es notwendig, natürliche Ressourcen zu schonen und auf recyceltes Material zurückzugreifen. Ebenso sind die Emissionen von Kohlendioxid als
10 Ursache für die globale Erwärmung kritisch. Daher wird zunehmend auf die Abtrennung von Kohlendioxid aus dem Abgas und dessen dauerhafte Speicherung oder Nutzung gesetzt. Eine mögliche Form der Speicherung ist die Einbringung als verflüssigtes Kohlendioxid in das Erdreich. Dieses Verfahren ist jedoch nicht unumstritten, da ein dauerhafter Verbleib nicht zwangsläufig garantiert ist und bei einem Entweichen damit
15 der Treibhauseffekt wieder verstärkt werden würde, zumal für Abtrennung und Lagerung weitere Energie benötigt wird und damit potenziell wieder Kohlendioxid produziert wird.

Eine der Kohlendioxid-intensiven Industrien ist die Zementindustrie. Zum einen wird für den Brennprozess viel Energie benötigt, was bei den herkömmlichen fossilen
20 Brennstoffen zu einer Kohlendioxid-Emission führt. Zum anderen wird aus dem Rohmaterial, hauptsächlich Kalkstein oder Mergel, Kohlendioxid prozessbedingt freigesetzt.

Auf der anderen Seite fallen bei Abriss von Beton-Bauwerken große Mengen von Altbeton an. Daher wird derzeit diskutiert, Beton wiederaufzubereiten, um beispielsweise neuen
25 Zement und Beton herzustellen. Hierbei ist jedoch problematisch, dass beispielsweise Sand und der abgebundene Zement schwer trennbar miteinander vermischt und verbunden sind. Die sandfreie oder wenigstens sandarme Komponente des Altbetons wird auch als Altzementstein bezeichnet. Es ist bekannt, dass Beton während der
30 Lebensdauer Kohlendioxid aufnehmen kann, jedoch nur einen Bruchteil der bei der Herstellung aus dem Kalkstein freigesetzten Kohlendioxid. Nach langer Zeit, beispielsweise bei sehr alten Gebäuden, kann dieser Wert bei etwa 25 % bezogen auf den Calciumgehalt des Betons liegen, es wird also sehr langsam und damit über lange

Zeiträume in etwa bis zu 1/4 des ursprünglich freigesetzten Kohlendioxids wieder aufgenommen.

Aus der WO 2020 / 058 247 A1 ist ein Verfahren und eine Anlage zum Aufbereiten von

- 5 Material, das Zementstein enthält, bekannt.

Aus der EP 3 656 750 A2 ist die Verwendung von Kohlendioxid aus und für Zement bekannt.

- 10 Aus der nachveröffentlichten DE 10 2022 132 073 ist ein Verfahren und eine Vorrichtung zur effizienten Reduktion von Kohlendioxidemissionen bekannt.

15 Insbesondere im Bereich der Zementindustrie haben sich aktivierte Tone als Zusatzstoff etabliert. Der derzeit übliche Weg ist die Trocknung und Calcinierung der Tone, also eine thermische Aktivierung. Hierbei wird zum einen Energie für die Erwärmung benötigt, zum anderen kann die hohe Temperatur auch weitere Stoffveränderungen bewirken, die gegebenenfalls unerwünscht sind. Ferner erfordert der thermische Prozess eine Rauchgasreinigung zur Abscheidung der entstehenden Stickoxid- und Schwefeloxid-Emissionen und andere. Außerdem erfordert der thermische Prozess künftig den Einsatz 20 von Verfahren zur Abscheidung und gegebenenfalls Reinigung des erzeugten beziehungsweise freigesetzten Kohlendioxids.

Aus der WO 2017 / 008 863 A1 ist ein Verfahren und eine Anlagenanordnung zum Aufbereiten und Aktivieren eines Rohstoffs bekannt.

- 25 Aus der EP 3 909 682 A1 ist ein Verfahren und eine Wälzmühle zum thermomechanischen Aktivieren eines Tongemisches bekannt.

- 30 Aus der DE 10 2015 106 109 A1 ist ein Verfahren zur tribochemischen Aktivierung von Bindemitteln und Zusatzstoffen bekannt.

Aus der WO 2020 058 247 A1 ist ein Verfahren und Anlage zum Aufbereiten von Material, das Zementstein enthält, bekannt.

Es besteht daher die Überlegung, die Aktivierung von Tonen durch eine Einbringung mechanischer Energie beim Mahlprozess vorzunehmen, um so die thermische Energie durch grünen Strom ersetzen zu können sowie um die Aufoxidation zum Beispiel von

5 Eisen zu vermeiden.

Aus der nachveröffentlichten DE 10 2023 106 210 ist ein Verfahren zur Mahlung und puzzolanischen Aktivierung in einer Rührwerkskugelmühle bekannt.

10 Aus der nachveröffentlichten DE 10 2023 106 217 ist ein Verfahren zur Mahlung und puzzolanischen Aktivierung in zwei separaten Stufen einer Rührwerkskugelmühle bekannt.

15 Aus der nachveröffentlichten DE 10 2023 106 221 ist die Kombination aus mechanischer und thermischer Aktivierung in wenigstens einer Rührwerkskugelmühle bekannt.

Aufgabe der Erfindung ist es, aus Altbeton ein möglichst hochwertiges Material zu erhalten, um dadurch zum einen Kohlendioxid insbesondere aus der Atmosphäre zu binden und zum anderen die Menge an für den Zement benötigten Klinker zu reduzieren.

20 Gelöst wird diese Aufgabe durch das Verfahren mit den in Anspruch 1 angegebenen Merkmalen. Vorteilhafte Weiterbildungen ergeben sich aus den Unteransprüchen, der nachfolgenden Beschreibung sowie den Zeichnungen.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren dient zur Carbonatisierung von mineralischem Material wie Altbeton, Altzementstein und dergleichen. Derartige Verfahren sind aus dem Stand der Technik bekannt. Zum einen können dadurch Kohlendioxid gebunden und so Emissionen vermieden werden. Zum anderen hat sich herausgestellt, dass das so erzeugte Material sich gut als Zementzusatzstoff eignet. Erfindungswesentlich wird das
30 mineralische Material nicht nur carbonatisiert, sondern auch mechanisch aktiviert. Es hat sich gezeigt, dass das so carbonasierte und mechanisch aktivierte Material sich noch viel besser als Zementzusatzstoff eignet. Es wird davon ausgegangen, dass diese beiden unterschiedlichen Verfahren unterschiedliche Komponenten unterschiedlich positiv

verändern. Beton und damit auch Altbeton und daraus erzeugte Fraktionen wie zum Beispiel Altzementstein bestehen aus unterschiedlichen Komponenten. Zwei wesentliche Komponenten sind hydratisierter Zement, der vereinfacht aus Calcium-Silikat-Hydraten und Calcium-Silikat-Aluminat-Hydraten besteht, und Quarzsand (SiO_2). Es kann davon

- 5 ausgegangen werden, dass sich beispielsweise die Metalloxide, wie zum Beispiel CaO oder MgO , bei der Carbonatisierung umsetzen, beispielsweise zu CaCO_3 oder MgCO_3 . Diese Annahme aus der bekannten Carbonatisierung von Altbeton ist als eine wahrscheinliche Reaktion anzusehen. Es kann weiter beispielsweise davon ausgegangen werden, dass beispielsweise eine Sandkomponente, beispielsweise SiO_2 ,
10 durch eine mechanische Aktivierung veränderbar ist, beispielsweise in Richtung Silikagel, was wiederum die Eigenschaften beim Abbinden und somit die Eignung als Zementzusatzstoff verbessert. Aufgrund der Komplexität des Ausgangsprodukts ist es schwer, genau die verschiedenen Aktivierungsmechanismen zu identifizieren, aber es hat sich herausgestellt, dass diese Kombination einen besonders gut geeigneten
15 Zementzusatzstoff ergibt.

Altbeton, Altzementstein und dergleichen können auch Bestandteile von zum Beispiel Ziegelstein, Klinkerstein oder Backsteinen enthalten. Zum einen sind diese Komponenten beim Abriss oft schwer zu trennen. Zum anderen werden diese aus Tonen hergestellt,
20 welche ebenfalls eine mechanische Aktivierbarkeit aufweisen.

Weiter können Altbeton, Altzementstein und dergleichen auch beispielsweise Asbestminerale enthalten. Zum einen sind diese in Altbaustoffen oftmals enthalten. Zum anderen werden diese durch die mechanische Aktivierung grundlegend zerkleinert und
25 in die Matrix eingebettet, sodass diese so sicher verarbeitet und damit nachhaltig entsorgt werden können. Insbesondere können die Asbestfasern nach der mechanischen Aktivierung elektronenmikroskopisch nicht mehr nachgewiesen werden. Daher eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren auch zur nachhaltigen Entsorgung von Asbest.

30 Die mechanische Aktivierung ist ein Effekt, welcher bei einem Mahlen mit sehr hohem Energieeintrag auftritt. Beim Mahlen kann man drei Phasen voneinander trennen. Die erste Phase zeichnet sich dadurch aus, dass die Partikelgröße mit zunehmender eingebrachter Mahlenergie kleiner wird. Dieses ist der normale Mahlbereich, in dem alle

üblichen Mahlprozesse ablaufen. Denn am Ende der ersten Phase erreicht man ein Plateau, bei dem zusätzlich eingebrachte Mahlenergie eben keine Veränderung der Partikelgröße mehr bewirkt. Daher wird diese Phase im Mahlbetrieb vermieden, da bei höheren Kosten kein zusätzlicher Gewinn erzielbar ist. Bringt man noch mehr

- 5 Mahlenergie ein, so gelangt man in eine dritte Phase, in der die Partikelgröße sogar wieder zunimmt. Diese dritte Phase wird daher umso mehr vermieden, da diese für höhere Kosten ein schlechteres Ergebnis liefert. Es hat sich jedoch gezeigt, dass in dieser 10 dritten Phase es zu einer Veränderung von chemischen Bindungen kommt, das Material selber wird also verändert. Insbesondere können so inerte Materialien, wie beispielsweise SiO_2 verändert werden, sodass es nicht mehr nur ein sehr stabiles und regelmäßiges Kristallgitter ist, sondern über Fehlstellen und Defekte reaktive Zentren aufweist. Einer 15 der Vorteile ist, dass diese Aktivierung (mehr oder weniger) bei Raumtemperatur erfolgt und nicht wie beispielsweise die thermische Aktivierung von Tonen bei 800 °C bis 1000°C. Bei den Tonen ergibt sich daraus der Vorteil, dass beispielsweise Eisen-Zentren nicht zu Eisen-III aufoxidiert werden, was bei der thermischen Aktivierung passiert, was aufgrund der Rotverfärbung ungewünscht ist. Daher ist die mechanische Aktivierung 20 gerade für Tone derzeit in den Fokus gerückt.

Mechanische Aktivierung bedeutet also, dass ein Vermahlen in der dritten Phase erfolgt, 20 also bei sehr hohem Energieeintrag.

Auch wenn dieses von den Tonen bekannte Problem der Rotverfärbung bei Altbeton nicht im Vordergrund steht und dadurch der Vorteil der Farboptimierung eben beim Altbeton nicht wesentlich ist, hat sich dennoch gerade die Kombination aus Carbonatisierung und 25 mechanischer Aktivierung als besonders geeignet herausgestellt, um einen besonders guten Zementzusatzstoff zu erhalten. Ein besonders guter Zementzusatzstoff bedeutet, dass dieser in besonders hohen Anteil (bei gleicher Zementqualität bzw. gleichen Eigenschaften des damit erzeugten Betons) eingebracht werden kann und/oder dass andere Komponenten ersetzt werden können, beispielsweise und insbesondere Klinker. 30 Dadurch wird das Brennen von Klinker eingespart, was sowohl Kosten als auch Kohlendioxidemissionen vermeidet.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die mechanische Aktivierung durch Mahlen mit einem Energieeintrag pro Tonne mineralischem Materials von wenigstens 300 kWh / t durchgeführt. Bevorzugt wird die mechanische Aktivierung durch Mahlen mit einem Energieeintrag pro Tonne mineralischem Materials von wenigstens 500 kWh / t

5 durchgeführt.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die mechanische Aktivierung durch Mahlen mit einem Energieeintrag pro Mühlenvolumen von wenigstens 100 kW / m³, bevorzugt von wenigstens 200 kW / m³, durchgeführt.

10 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung weist das über das Verfahren hergestellte Material einen Aktivitätsindex nach 28 Tagen gemäß DIN EN 450-1 von mindestens 85 % auf.

15 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die mechanische Aktivierung durch Mahlen in einer Feinstmühle durchgeführt. Die Feinstmühle ist ausgewählt aus der Gruppe umfassend Schwingmühle, Planetenkugelmühle und Rührwerkskugelmühle. Besonders bevorzugt ist die Feinstmühle eine Rührwerkskugelmühle. Dieser Mühlentyp hat sich als besonders geeignet herausgestellt, um die notwendigen hohen

20 Energieeinträge bei gleichzeitiger Skalierbarkeit auf industrielle Maßstäbe zu realisieren.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist die Feinstmühle eine Rührwerkskugelmühle. Die Feinstmühle wird mit einem Mahlkörper-Füllungsgrad von 50 Vol.-% bis 95 Vol.-%, bevorzugt von 60 Vol.-% bis 70 Vol.-%, gefüllt. Das

25 Schüttvolumen der Mahlkörper wird auf das Mahlraumvolumen der Feinstmühle bezogen. Da bei einer einfachen Schüttung der Füllungsgrad um 64 % und bei einer dichtesten Kugelpackung nur um 74 % liegt, ergibt sich selbst bei einem theoretischen Mahlkörper-Füllungsgrad von 100 % ein entsprechender Freiraum, welcher beispielsweise von dem zu aktivierenden mineralischen Material eingenommen werden

30 kann. Da der Füllungsgrad einer Mahlkörperschüttung aber sehr von der Form und Gleichförmigkeit der Mahlkörper abhängt, ist es praktisch einfacher, hier den Mahlkörper-Füllungsgrad eben auf das Schüttvolumen und nicht auf das eigentliche (gefüllte) Volumen zu beziehen.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird eine Rührwerkskugelmühle mit einem Länge-zu-Durchmesser-Verhältnis von 2,5 bis 5 ausgewählt.

- 5 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden keramische Mahlkörper ausgewählt.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden Mahlkörper mit einem Durchmesser von 1 mm bis 10 mm ausgewählt.

- 10 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die Rührwerkskugelmühle mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 2 m/s bis 6 m/s, bevorzugt von 3 m/s bis 5 m/s, besonders bevorzugt von 3,5 m/s bis 4,5 m/s, betrieben.

- 15 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die Rührwerkskugelmühle mit einem Gasvolumenstrom und einem Materialstrom betrieben. Das Verhältnis von Gasvolumenstrom zu Materialstrom wird derart eingestellt, dass das Verhältnis von Gasvolumenstrom zu Materialstrom zwischen 0,0001 m³/kg und 5 m³/kg, vorzugsweise zwischen 0,1 m³/kg und 2 m³/kg liegt.

- 20 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung erfolgt das Mahlen in einem Kreislauf. Das heißt, dass das aus der Mühle kommende gemahlene Gut zurück in den Einlass der Mühle geführt wird. Im Kreislauf erfolgt eine größenselektive Trennung, beispielsweise mit einem Sichter. Die Grobfraktion der größenselektiven Trennung wird im Kreislauf zurückgeführt und die Feinfraktion der größenselektiven Trennung wird aus dem Kreislauf ausgeschleust.
- 25

- In vorteilhafter Weise kann die Carbonatisierung mit einem Verfahren zur Carbonatisierung erfolgen, wie beispielhaft aus der nachveröffentlichten DE 10 2022 132 073 oder der nachveröffentlichten DE 10 2023 113 943 bekannt.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die Carbonatisierung in einem mechanischen Wirbelbettreaktor durchgeführt. Es hat sich gezeigt, dass es gerade in

einem mechanischen Wirbelbettreaktor zu einer sehr vorteilhaften Veränderung des fein gemahlenen mineralischen Rohstoffs kommt. Durch die vergleichsweise einheitliche Größenverteilung der agglomerierten Partikel wird sowohl das Anhaften in einer Wärmebehandlungsvorrichtung als auch das ungewollte Übergehen des Produktes in die

5 Gasphase verhindert. Letzteres führt dazu, dass das Produkt aus dem Abgasstrom herausgefiltert werden muss und so praktisch im Kreis geführt wird, was eine Belastung für den Gesamtprozess darstellt.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung weist der mechanische 10 Wirbelbettreaktor einen im Wesentlichen horizontal angeordneten Behälter auf. Entlang der Längsachse des Behälters ist mittig eine Welle angeordnet, wobei radial an der Welle Mischwerkzeuge angeordnet sind. Diese Mischwerkzeuge können im einfachsten Fall stabförmig und senkrecht auf der Welle angeordnet sein. Besonders bevorzugt sind die 15 Mischwerkzeuge Pflugschar-förmig ausgebildet. Beispiele für Pflugschar-förmige Mischwerkzeuge können zum Beispiel der DE 27 29 477 C2 oder der DE 197 06 364 C2 entnommen werden. Im Wesentlichen horizontal ist im Sinne der Erfindung gemäß der EP 0 500 561 B1 zu verstehen.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die Carbonatisierung in einem 20 Pflugscharmischer, einem Doppelwellenchargenmischer oder einem Flugstromreaktor durchgeführt.

Bezüglich der Ausführung als Flugstromreaktor sei auf die DE 10 2022 132 073 verwiesen.

25 Für die Kombination aus Carbonatisierung und mechanischer Aktivierung gibt es drei prinzipielle Konzepte, die jeweils ihre Vorteile aufweisen. Dieses sind: 1) erst Carbonatisierung, dann mechanische Aktivierung; 2) erst mechanische Aktivierung, dann Carbonatisierung; 3) gemeinsame mechanische Aktivierung und Carbonatisierung. Auf 30 diese soll im Folgenden eingegangen werden.

In einer ersten weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die Carbonatisierung in einem separaten Schritt vor der mechanischen Aktivierung durchgeführt.

Vorteil dieser Ausführungsform ist, dass zwischen der Carbonatisierung und der mechanischen Aktivierung ein Trocknungsschritt durchgeführt werden kann. Die Carbonatisierung benötigt einen Wassergehalt, beispielsweise 10 bis 20 Gew.-%, damit

- 5 die Umsetzung zuverlässig und schnell erfolgt. Für die Aktivität des Produktes ist es jedoch vorteilhaft, wenn möglichst wenig Wasser nach der mechanischen Aktivierung vorhanden ist, um ein vorzeitiges Abbinden und damit ein Aktivitätsverlust verhindert werden kann. Gegebenenfalls kann nach der Carbonatisierung ein Desagglomerator mit Steigrohrtrockner angeordnet sein, sodass das zuvor für die Carbonatisierung benötigte
10 Wasser ausgetragen und durch das Wasser möglicherweise erzeugt Verklumpungen wieder gelöst werden.

In einer zweiten weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die Carbonatisierung in einem separaten Schritt nach der mechanischen Aktivierung durchgeführt.

- 15 Vorteil dieser Ausführungsform ist das besonders feine Material, welches für die Carbonatisierung verwendet wird. Durch die bereits erhöhte Oberfläche, die optimierte Zugänglichkeit von Poren sowie die erhöhte Reaktivität durch die mechanische Aktivierung kann die Carbonatisierung einfacher und effizienter erfolgen. Die Oberfläche
20 ist optimal vorbereitet und reaktiv, sodass die Kontaktzeit / Verweilzeit minimiert und dennoch ein sehr hoher bis höherer Carbonatisierungsgrad erreichbar ist.

- In einer Weiterbildung der ersten und zweiten weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die Carbonatisierung in einem mechanischen Wirbelbettreaktor durchgeführt. Der
25 mechanische Wirbelbettreaktor wird mit einer Werkzeug-Froude-Zahl von 3 bis 10 ausgewählt. Hierdurch wird eine gute Durchmischung und Fluidisierung des Wirbelbetts erreicht, was wiederum einen sehr guten Austausch zwischen der Kohlendioxid-haltigen Gasphase und dem Feststoff ermöglicht.

- 30 In einer dritten weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die Carbonatisierung und die mechanische Aktivierung in einem gemeinsamen Schritt durchgeführt. Dazu erfolgt das Mahlen, welches die mechanische Aktivierung bewirkt, in einer Kohlendioxid-reichen Atmosphäre. Vorteil ist, dass nur eine Vorrichtung benötigt wird und damit Platzbedarf

und Zeitbedarf reduziert wird. Nachteilig ist, dass das Material feucht vermahlen wird, was wiederum mehr Masse in der Mühle bedeutet und den Energieeintrag damit erhöht.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird das aktivierte mineralische Material
5 zur Ermittlung der Aktivierung untersucht. Zur Untersuchung werden ein Verfahren oder mehrere Verfahren ausgewählt aus der Gruppe umfassend IR-Spektroskopie, RAMAN-Spektroskopie, Röntgenbeugungsanalyse, Wärmeflusskalorimetrie, Thermogravimetrie, Rasterelektronenmikroskopie, Partikelgrößen- und/oder Partikelformanalyse, NMR-Spektroskopie. Abhängig von dem Ergebnis können beispielsweise die in der Mühle
10 eingebrachte Energie oder der Durchsatz durch die Mühle angepasst werden.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird bei der Carbonatisierung das mineralische Material auf eine Feuchte von 5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 15 Gew.-%, befeuchtet. Hierbei kann auch während der Carbonatisierung eine
15 Feuchtigkeitsmessung und/oder eine Nachbefeuchtung vorgesehen sein, um ein Austrocknen und damit eine nicht ausreichende Carbonatisierung zu verhindern, gleichzeitig aber auch den Feuchtegehalt so gering wie möglich halten zu können. Da das Produkt am Ende trocken gelagert werden muss, muss jedes eingebrachte Wasser
20 letztendlich auch während des Prozesses wieder entfernt werden, was Aufwand und Energie kostet.

In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Carbonatisierung und mechanischen Aktivierung von mineralischem Material wie Altbeton, Altzementstein und dergleichen. Die Vorrichtung dient bevorzugt zur Durchführung des erfindungsgemäßen
25 Verfahrens. Mit der Vorrichtung ist es möglich, aus Altbeton und dergleichen einen höherwertigen Zementzusatzstoff zu erzeugen, als mit den herkömmlichen Vorrichtungen und Verfahren möglich ist. Die Vorrichtung weist eine Hochenergiemühle zur mechanischen Aktivierung auf. Das bedeutet, dass mit der Vorrichtung eben nicht nur eine Carbonatisierung oder eine mechanische Aktivierung erfolgt, sondern dass die
30 Vorrichtung eben ein neuartiges Produkt erzeugt, welches sowohl carbonatisiert als auch mechanisch aktiviert ist.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist die Hochenergiemühle eine Rührwerkskugelmühle.

Für die Kombination aus Carbonatisierung und mechanischer Aktivierung gibt es drei 5 prinzipielle Konzepte, die jeweils ihre Vorteile aufweisen. Dieses sind: 1) erst Carbonatisierung, dann mechanische Aktivierung; 2) erst mechanische Aktivierung, dann Carbonatisierung; 3) gemeinsame mechanische Aktivierung und Carbonatisierung. Auf diese soll im Folgenden eingegangen werden.

- 10 10 In einer ersten weiteren Ausführungsform der Erfindung ist vor der Hochenergiemühle eine Carbonatisierungsvorrichtung angeordnet. Bevorzugt ist zwischen der Carbonatisierungsvorrichtung und der Hochenergiemühle eine Trocknungsvorrichtung angeordnet. Die Trocknungsvorrichtung ist beispielsweise ein Steigrohrtrockner, bevorzugt ausgestattet mit einem Desagglomerator. Dadurch kann die für die 15 Carbonatisierung benötigte Feuchtigkeit in einfacher Weise entfernt werden. Der optionale Desagglomerator, zum Beispiel eine Schlägermühle, kann durch die Feuchtigkeit gebildete Verklumpungen in effizienter Weise wieder aufbrechen, was die anschließende Vermahlung vereinfacht.
- 20 20 In einer zweiten weiteren Ausführungsform der Erfindung ist nach der Hochenergiemühle eine Carbonatisierungsvorrichtung angeordnet. Der Vorteil ist, dass die durch die mechanische Aktivierung erfolgte Materialoptimierung die Carbonatisierung viel schneller, effizienter und vollständiger ablaufen lässt.
- 25 25 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist zwischen der Hochenergiemühle und der Carbonatisierungsvorrichtung ein Zwischenspeicher angeordnet. Diese Ausführungsform ist besonders bevorzugt, wenn die Hochenergiemühle und/oder die Carbonatisierungsvorrichtung diskontinuierlich, also im Batch-Betrieb, arbeiten.
- 30 30 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung der ersten oder zweiten Ausführungsform ist die Carbonatisierungsvorrichtung ein Pflugscharmischer, ein Doppelwellenchargenmischer oder ein Flugstromreaktor.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung weist der mechanische Wirbelbettreaktor in Form des Pflugscharmixers einen im Wesentlichen horizontal angeordneten Behälter auf. Entlang der Längsachse des Behälters ist mittig eine Welle angeordnet, wobei radial an der Welle Mischwerkzeuge angeordnet sind. Diese 5 Mischwerkzeuge können im einfachsten Fall stabförmig und senkrecht auf der Welle angeordnet sein. Besonders bevorzugt sind die Mischwerkzeuge Pflugschar-förmig ausgebildet. Beispiele für Pflugschar-förmige Mischwerkzeuge können zum Beispiel der DE 27 29 477 C2 oder der DE 197 06 364 C2 entnommen werden. Im Wesentlichen horizontal ist im Sinne der Erfindung gemäß der EP 0 500 561 B1 zu verstehen.

10 Bezüglich der Ausführung als Flugstromreaktor sei auf die DE 10 2022 132 073 verwiesen.

15 In einer dritten weiteren Ausführungsform der Erfindung weist die Hochenergiemühle eine Zuführung für kohlendioxidhaltiges Gas auf. Das kohlendioxidhaltige Gas wird also direkt in der Hochenergiemühle aufgegeben.

Nachfolgend ist die erfindungsgemäße Vorrichtung anhand von in den Zeichnungen dargestellten Ausführungsbeispielen näher erläutert.

20 Fig. 1 erstes Ausführungsbeispiel
Fig. 2 zweites Ausführungsbeispiel
Fig. 3 drittes Ausführungsbeispiel

25 In Fig. 1 ist ein erstes Ausführungsbeispiel gezeigt, bei dem zunächst eine Carbonatisierung und anschließend eine mechanische Aktivierung erfolgt. Der Altzementstein liegt in einem ersten Speicher 40. Von dort wird dieser in eine Carbonatisierungsvorrichtung 20, insbesondere einen Pflugscharmixer, eingebracht. Über einen Wassereinlass 21 wird Wasser zugeführt, sodass eine Feuchte von 30 beispielsweise 20 Gew.-% eingestellt wird. Zusätzlich wird über den CO₂-Einlass ein kohlendioxidhaltiges Gas zugeführt, welches beispielsweise ein Abgas eines anderen Prozesses sein kann. Im Inneren des Pflugscharmixers wird eine mechanische Wirbelschicht erzeugt, der Feststoff also nicht durch einen Gasstrom, sondern durch die

Mischwerkzeuge verwirbelt. Hierdurch sind eine gute Durchmischung und somit ein guter Kontakt zwischen dem befeuchteten Altzementstein und dem CO₂ gegeben. Das carbonasierte Produkt wird einer Trocknungsvorrichtung 30 zugeführt, während das CO₂-abgereicherte Gas über den Restgasauslass 23 abgegeben wird.

5

Die Trocknungsvorrichtung 30 weist unten einen Desagglomerator, einen Steigrohrtrockner und einen Abscheidezyklon auf. Unten wird über den Heißgaseinlass warme Luft zugeführt, die hinter dem Abscheidezyklon durch den Feuchtgasauslass 32 als befeuchtetes Gas wieder abgegeben wird.

10

Hinter der Trocknungsvorrichtung 30 ist ein weiterer Speicher 40 angeordnet. Aus dem Speicher 40 gelangt das carbonasierte Material in eine Hochenergiemühle 10, beispielsweise eine Rührwerkskugelmühle. Die Rührwerkskugelmühle wird mit einem Mahlkörper-Füllungsgrad von 65 % betrieben, wobei als Mahlkörper Stahl-Kugeln mit einem Durchmesser von 4 mm verwendet werden. Der Energieeintrag beträgt 350 kW / m³. Die Rührwerkskugelmühle hat ein Länge-zu-Durchmesser-Verhältnis von 4 und wird mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 4 m/s betrieben. Das Verhältnis von Gasvolumenstrom zu Materialstrom beträgt 0,01 m³/kg. Das so aktivierte carbonasierte Produkt verlässt die Hochenergiemühle 10 über den Produktauslass.

15

In Fig. 2 ist ein zweites Ausführungsbeispiel gezeigt, bei dem zunächst eine mechanische Aktivierung und anschließend eine Carbonatisierung erfolgen. Aus einem Speicher 40 wird Altzementstein einer Hochenergiemühle 10 zugeführt, beispielsweise einer Rührwerkskugelmühle. Die Rührwerkskugelmühle wird mit einem Mahlkörper-Füllungsgrad von 65 % betrieben, wobei als Mahlkörper Stahl-Kugeln mit einem Durchmesser von 4 mm verwendet werden. Der Energieeintrag beträgt 350 kW / m³. Die Rührwerkskugelmühle hat ein Länge-zu-Durchmesser-Verhältnis von 4 und wird mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 4 m/s betrieben. Das Verhältnis von Gasvolumenstrom zu Materialstrom beträgt 0,01 m³/kg. Das mechanisch aktivierte Material wird in einen weiteren Speicher 40 überführt.

20

Aus dem weiteren Speicher 40 wird das aktivierte Material in eine Carbonatisierungsvorrichtung 20, insbesondere einen Pflugscharmischa, eingebracht.

25

30

Über einen Wassereinlass 21 wird Wasser zugeführt, sodass eine Feuchte von beispielsweise 20 Gew.-% eingestellt wird. Zusätzlich wird über den CO₂-Einlass ein kohlendioxidhaltiges Gas zugeführt, welches beispielsweise ein Abgas eines anderen Prozesses sein kann. Im Inneren des Pflugscharmischers wird eine mechanische

5 Wirbelschicht erzeugt, der Feststoff also nicht durch einen Gasstrom, sondern durch die Mischwerkzeuge verwirbelt. Hierdurch sind eine gute Durchmischung und somit ein guter Kontakt zwischen dem befeuchteten Alzementstein und dem CO₂ gegeben. Das carbonasierte Produkt wird über den Produktauslass 11 entnommen.

10 In Fig. 3 ist ein drittes Ausführungsbeispiel gezeigt, bei dem gleichzeitig eine Carbonatisierung und eine mechanische Aktivierung erfolgen. Aus einem Speicher 40 wird Alzementstein einer Hochenergiemühle 10 zugeführt, beispielsweise einer Rührwerkskugelmühle. Die Rührwerkskugelmühle wird mit einem Mahlkörper-Füllungsgrad von 65 % betrieben, wobei als Mahlkörper Stahl-Kugeln mit einem
15 Durchmesser von 4 mm verwendet werden. Der Energieeintrag beträgt 350 kW / m³. Die Rührwerkskugelmühle hat ein Länge-zu-Durchmesser-Verhältnis von 4 und wird mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 4 m/s betrieben. Das Verhältnis von Gasvolumenstrom zu Materialstrom beträgt 0,01 m³/kg. Der über den CO₂-Einlass 22 zugeführte Gasstrom ist CO₂-haltig, beispielsweise ein Abgas. Über den Wassereinlass 22 wird Wasser zugeführt,
20 um eine Feuchte von 20 Gew.-% einzustellen. Das von CO₂ abgereicherte Restgas wird über den Restgasauslass abgegeben, und das fertige mechanisch aktivierte und carbonasierte Produkt wird über den Produktauslass 11 entnommen.

Bezugszeichen

- 25 10 Hochenergiemühle
11 Produktauslass
20 Carbonatisierungsvorrichtung
21 Wassereinlass
22 CO₂-Einlass
30 23 Restgasauslass
30 Trocknungsvorrichtung
31 Heißgaseinlass
32 Feuchtgasauslass

40 Speicher

Patentansprüche

1. Verfahren zur Carbonatisierung von mineralischem Material wie Altbeton, Altzementstein und dergleichen, wobei das mineralische Material carbonatisiert und mechanisch aktiviert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mechanische Aktivierung durch Mahlen mit einem Energieeintrag pro Mühlenvolumen von wenigstens 100 kW / m³, bevorzugt von wenigstens 200 kW / m³, durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mechanische Aktivierung durch Mahlen in einer Feinstmühle durchgeführt wird, wobei die Feinstmühle ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Schwingmühle, Planetenkugelmühle und Rührwerkskugelmühle.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Feinstmühle eine Rührwerkskugelmühle ist, wobei die Feinstmühle mit einem Mahlkörper-Füllungsgrad von 50 Vol.-% bis 95 Vol.-%, bevorzugt von 60 Vol.-% bis 70 Vol.-%, gefüllt wird, wobei das Schüttvolumen der Mahlkörper auf das Mahlraumvolumen der Feinstmühle bezogen wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Feinstmühle eine Rührwerkskugelmühle ist, wobei die Feinstmühle mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 2 m/s bis 6 m/s, bevorzugt von 3 m/s bis 5 m/s, besonders bevorzugt von 3,5 m/s bis 4,5 m/s, betrieben wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mahlen in einem Kreislauf erfolgt, wobei im Kreislauf eine grösenselektive Trennung erfolgt, wobei die Grobfraktion der grösenselektiven Trennung im Kreislauf zurückgeführt wird und die Feinfaktion der grösenselektiven Trennung aus dem Kreislauf ausgeschleust wird.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Carbonatisierung in einem Pflugscharmischer, einem Doppelwellenchargenmischer oder einem Flugstromreaktor durchgeführt wird.
- 5 8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Carbonatisierung in einem separaten Schritt vor der mechanischen Aktivierung durchgeführt wird.
- 10 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Carbonatisierung in einem separaten Schritt nach der mechanischen Aktivierung durchgeführt wird.
- 15 10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Carbonatisierung in einem mechanischen Wirbelbettreaktor durchgeführt wird, wobei der mechanische Wirbelbettreaktor mit einer Werkzeug-Froude-Zahl von 3 bis 10 ausgewählt wird.
- 20 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Carbonatisierung und die mechanische Aktivierung in einem gemeinsamen Schritt durchgeführt werden.
- 25 12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das aktivierte mineralische Material zur Ermittlung der Aktivierung untersucht wird, wobei zur Untersuchung ein Verfahren oder mehrere Verfahren ausgewählt werden aus der Gruppe umfassend IR-Spektroskopie, RAMAN-Spektroskopie, Röntgenbeugungsanalyse, Wärmeflusskalorimetrie, Thermogravimetrie, Rasterelektronenmikroskopie, Partikelgrößen- und/oder Partikelformanalyse, NMR-Spektroskopie.
- 30 13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei der Carbonatisierung das mineralische Material auf eine Feuchte von 5 bis 25 Gew.-% befeuchtet wird.

14. Vorrichtung zur Carbonatisierung und mechanischen Aktivierung von mineralischem Material wie Altbeton, Altzementstein und dergleichen, wobei die Vorrichtung eine Hochenergiemühle (10) zur mechanischen Aktivierung aufweist.
- 5 15. Vorrichtung nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hochenergiemühle (10) eine Rührwerkskugelmühle ist.
- 10 16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** vor der Hochenergiemühle (10) eine Carbonatisierungsvorrichtung (20) angeordnet ist.
- 15 17. Vorrichtung nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** zwischen der Carbonatisierungsvorrichtung (20) und der Hochenergiemühle (10) eine Trocknungsvorrichtung (30) angeordnet ist.
- 20 18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach der Hochenergiemühle (10) eine Carbonatisierungsvorrichtung (20) angeordnet ist.
- 25 19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 16 bis 17 oder 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Carbonatisierungsvorrichtung (20) ein Pflugscharmischer, ein Doppelwellenchargenmischer oder ein Flugstromreaktor ist.
20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hochenergiemühle (10) eine Zuführung für kohlendioxidhaltiges Gas aufweist.

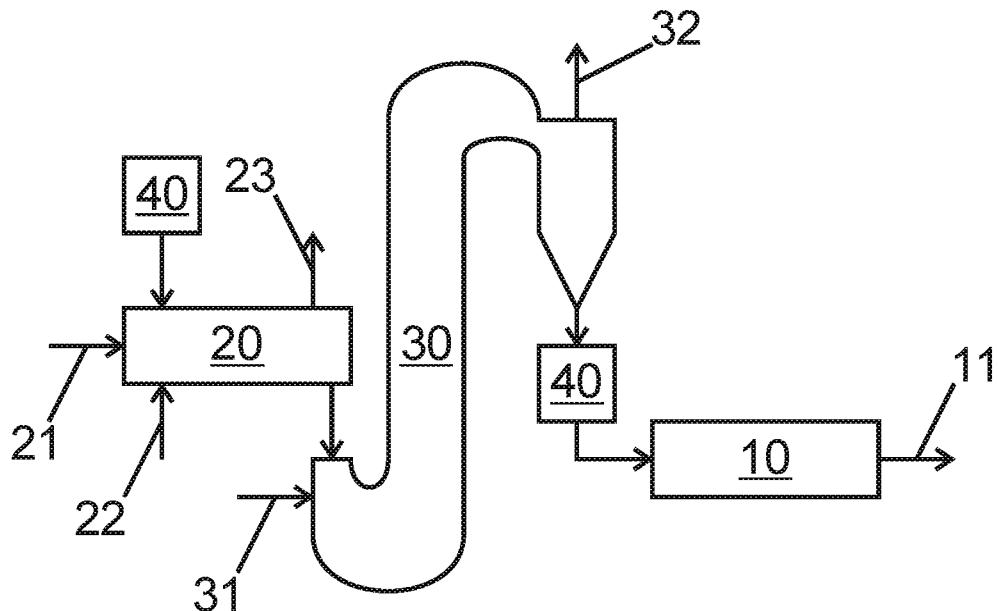


Fig. 1

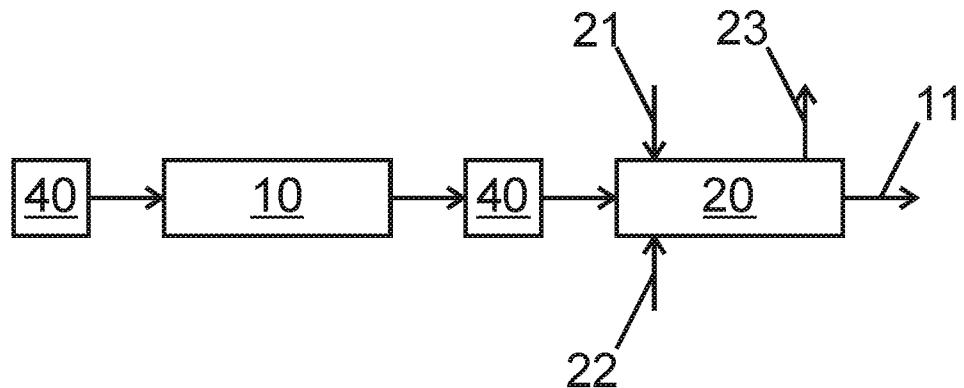


Fig. 2

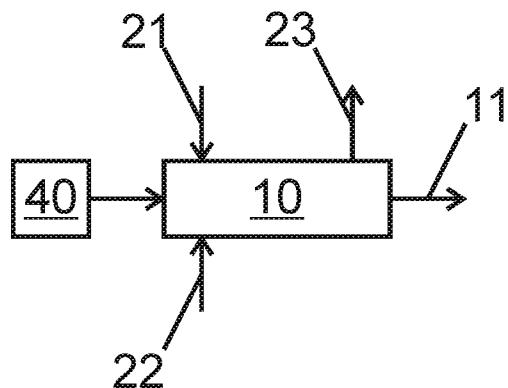


Fig. 3