



Republik  
Österreich  
Patentamt

(11) Nummer: **AT 402 067 B**

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 8012/95

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> : **C04B 14/28**  
C01F 11/18

(22) Anmeldetag: 29. 5.1995

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 6.1996

(45) Ausgabetag: 27. 1.1997

(56) Entgegenhaltungen:

DE 2310023A EP 55088A1 EP 179597A2  
WO 92-21613A1

(73) Patentinhaber:

''HOLDERBANK'' FINANCIERE GLARUS AG  
CH-8750 GLARUS (CH).

(54) VERFAHREN ZUM GEWINNEN VON KALKSTEIN AUS KALZITHALTIGEN QUARZSANDEN

(57) Das erfindungsgemäße Verfahren zum Gewinnen von Kalkstein für die Herstellung von hochreinen Zuschlagstoffen in der Zement- bzw. Eisenherstellung aus kalzithaltigen Quarzsanden, wie sie beispielsweise bei Flotationsverfahren zur Reinigung von Kalkstein als Rückstände anfallen, umfaßt die Herstellung einer Aufschlämmung in kaltem Wasser, worauf CO<sub>2</sub> durch das kalte Wasser hindurch geleitet wird. Insgesamt soll hierbei die Temperatur unter 30° C gehalten werden, sodaß Kalziumhydrogenkarbonat gebildet wird, welches in der Folge thermisch oder chemisch wiederum ausgefällt werden kann. Das in Lösung gegangene Kalziumhydrogenkarbonat läßt sich in einfacher Weise mechanisch von verbleibenden Materialien, wie beispielsweise Quarzsand, abtrennen.

AT 402 067 B

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Gewinnen von Kalkstein für die Herstellung von hochreinen Zuschlagstoffen in der Zement- bzw. Eisenherstellung aus kalzithaltigen Quarzsanden, wie z.B. bei Flotationsverfahren zur Reinigung von Kalkstein verbleibenden Rückständen. In der Zementindustrie werden große Mengen an mehr oder minder gereinigtem Kalziumkarbonat bzw. CaO benötigt. Der zu diesem Zweck abgebaute Kalk kann dann, wenn er für eine derartige Verarbeitung nicht hinreichend rein ist, durch klassische und konventionelle Verfahren, wie beispielsweise Flotationsverfahren, gereinigt werden. Zementwerke entstehen in der Regel in der Nähe von abbauwürdigen Mineralvorkommen, wobei Bauxitvorkommen bzw. geeignete Tonvorkommen in der Regel neben Kalksteinvorkommen vorliegen, deren Reinheit für die Zwecke der Zementindustrie oder für metallurgische Zwecke nicht ausreicht. Die konventionellen Flotationsverfahren führen nun zu einer Anreicherung von Kalkstein sowie einem Flotationsrückstand mit etwa 20 bis 30 Gew.% Kalzit sowie mikrokristallinem Quarz in einen Anteil von 70 bis 78 Gew.%. Ein relativ geringer Anteil an Tonen in der Größenordnung von etwa 2 Gew.% kann bei derartigen Flotationsrückständen gleichfalls beobachtet werden. Diese Flotationsrückstände enthalten somit noch 20 bis 30 Gew.% Kalziumkarbonat, welches durchaus gewinnungswürdig wäre, wenn ein einfaches, und im Rahmen eines Zementwerkes oder im Rahmen einer metallurgischen Anlage durchführbares Verfahren zur Verfügung steht. Der Flotationsrückstand kann bei bekannten Kalksteinvorkommen mit hohem Quarzsand- bzw. Silikatanteil durchaus Werte von etwa 40 Gew.% des gesamten eingesetzten Materials erreichen, wobei in diesen Fällen Berge an nicht weiterverarbeitbarem Material gebildet werden, welche einer neuerlichen Verhaldung zugeführt werden müssen.

Es wurde bereits vorgeschlagen, derartige Flotationsrückstände für die Herstellung von Kalziumsilikatziegeln einzusetzen. Derartige Versuche haben sich jedoch als unwirtschaftlich herausgestellt. Auch der Zusatz als Additiv in der Herstellung von Beton hat nur überaus beschränkte Verwendung gefunden.

Die Erfindung zielt nun darauf ab, ein Verfahren der eingangs genannten Art zu schaffen, mit welchem es gelingt, derartige Flotationsrückstände bzw. derartiges kalzitarmes Material wirtschaftlich im Rahmen eines Zementwerkes oder einer Eisenhütte aufzuarbeiten. Zur Lösung dieser Aufgabe besteht das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen darin, daß das CaCO<sub>3</sub>-haltige Ausgangsmaterial in Wasser aufgeschlämmt wird, daß CO<sub>2</sub> bei Temperaturen von unter 30° C durch die Aufschlammung hindurchgeleitet wird, daß die so behandelte Aufschlammung einer Phasentrennung unterworfen wird und daß die flüssige Phase auf Temperaturen über 30° C erwärmt oder mit aus Ofenstaub durch Löschen mit Wasser hergestelltem Ca(OH)<sub>2</sub> gefällt wird, worauf die als CaCO<sub>3</sub> ausfallenden, gereinigten Feststoffe abgetrennt werden. Sowohl in Zementwerken als auch in Eisenhütten ist CO<sub>2</sub> im Ofenabgas in hinreichender Menge vorhanden. Für die Herstellung von Klinker wird üblicherweise mit 1,5 m<sup>3</sup> Abgasen per kg Klinker gerechnet, wobei in derartigen Abgasen ein Anteil von etwa 30 Vol.% CO<sub>2</sub> vorliegt. Aus dieser Hochrechnung ergibt sich, daß CO<sub>2</sub> im Überschuß produziert wird. Durch die Aufschlammung in Wasser gelingt es nun nicht, Kalziumkarbonat in Lösung zu bringen. Wenn aber nun durch eine derartige Aufschlammung CO<sub>2</sub> geleitet wird, und durch Absenken der Temperaturen auf unter 30° eine hinreichende Saturation mit CO<sub>2</sub> ermöglicht wird, wird in einer derartigen Aufschlammung Kalziumhydrogenkarbonat gebildet, welches nun wiederum wasserlöslich ist. Die Umsetzung erfolgt auch bei tiefen Temperaturen relativ rasch, sodaß ein hoher Durchsatz ermöglicht wird. Nach dem Abtrennen von Mikroquarz, beispielsweise durch Sedimentieren, kann die Fällung von hochreinem Kalziumkarbonat entweder thermisch oder chemisch erfolgen. Für die thermische Fällung genügt es, die flüssige Phase auf Temperaturen über 30° C zu erwärmen, wobei in der Regel mit Temperaturen von etwa 50° C bevorzugt das Auslangen gefunden wird. Wenn, wie im vorliegenden Fall, das Verfahren in unmittelbarer Nähe eines Zementwerkes oder einer Eisenhütte durchgeführt wird, fällt auch Ofenstaub in entsprechend großer Menge an. Eine sinnvolle Verwendung für derartigen Ofenstaub wurde in der Vergangenheit ebenso wenig wie für die Flotationsrückstände vorgeschlagen. Erfindungsgemäß kann nun der im Ofenstaub enthaltene Kalk mit Wasser gelöscht werden, wodurch aus dem Ofenstaub ein nicht unerheblicher Anteil Ca(OH)<sub>2</sub> gebildet wird. Eine derartige Kalkmilch kann in der Folge zum Fällern des Karbonates in hochreiner Form verwendet werden, wodurch gleichzeitig eine entsprechende Reinigung des Ofenstaubes gelingt.

Erfindungsgemäß kann mit Vorteil so vorgegangen werden, daß das nach der Abtrennung der gefällten, gereinigten Feststoffe verbleibende H<sub>2</sub>O abgekühlt und im Kreislauf geführt wird. Eine hinreichend rasche Reaktion läßt sich dann sicherstellen, wenn 1 t Kalzit in etwa 1000 m<sup>3</sup> Wasser aufgeschlämmt wird. Bedingt durch die erforderlichen hohen Wassermengen ist die Möglichkeit einer Kreislaufführung besonders vorteilhaft.

Bei der Sedimentation nach dem Umsetzen des Kalziumkarbonates zu Kalziumhydrogenkarbonat fällt, wie bereits erwähnt, silikatisches Material an. Ein derartiger Mikroquarz zeichnet sich durch relativ hohe Reinheit aus und kann in einfacher Weise weiterverarbeitet werden. Mit Vorzug wird das Verfahren hierbei so durchgeführt, daß die nach der Behandlung mit CO<sub>2</sub> und vor der Erwärmung der Lösung abgetrennten

silikatischen Feststoffe zu Silicagel oder in der Glasindustrie weiterverarbeitet werden.

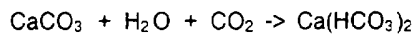
Um sicherzustellen, daß eine entsprechende CO<sub>2</sub>-Menge in der Wasserphase der Aufschlammung tatsächlich aufgenommen wird, muß eine entsprechend tiefe Temperatur gewährleistet werden. Mit Vorteil wird daher so vorgegangen, daß CO<sub>2</sub> aus einem Hochofen oder einem Zementofen nach einem Abkühlen  
5 durch die Aufschlammung hindurch geleitet wird.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird somit neben ultrareinem Kalziumkarbonat ein mikrokristalliner Quarz, welcher ggf. mit geringen Mengen an Tonen verunreinigt ist, hergestellt.

Der ultrareine Kalk in Form von Karbonat kann in der Folge für die Herstellung von Klinker eingesetzt werden und auf diese Weise den üblichen, relativ teuer zugekauften, hochgereinigten Kalk ersetzen.  
10 Hochreiner Kalk kann aber auch in der Papierindustrie als Filler oder als Polymeradditiv zum Einsatz gelangen. Für einen derartig hochreinen Kalk bestehen somit eine Reihe vernünftiger und wirtschaftlicher Verwendungen, sodaß die großen Mengen an Abfall durch das erfindungsgemäße Verfahren wiederum einer sinnvollen und wirtschaftlichen Verwendung zugeführt werden können.

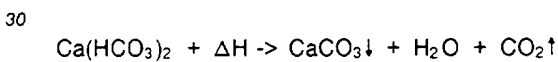
15 Ausführungsbeispiel:

1 t des Flotationsrückstandes wurde in 1000 m<sup>3</sup> Wasser unter Rühren gelöst. Es wurde bei einer Temperatur von 25° C CO<sub>2</sub> durch die Lösung hindurch gepumpt und die gebildete Lösung nach 2 Minuten einem Sedimentationbehälter zugeführt. Die Reaktionsgleichung beim Durchleiten von CO<sub>2</sub> läßt sich wie  
20 folgt darstellen:



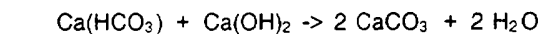
Diese Reaktion muß mit Rücksicht auf die gewünschte Sättigung des Wassers mit CO<sub>2</sub> in kaltem  
25 Wasser vorgenommen werden.

Nach Abtrennung von Mikroquarz im Sedimentationsbehälter oder nach einer Filtration kann die reine Flüssigkeit in einem weiteren Tank durch Aufheizen auf Temperaturen von über 50° C zur Fällung gebracht werden. Zu diesem Zweck wurden heiße Hochofenabgase durch den Reaktionsbehälter geleitet. Die entsprechende Reaktionsgleichung läßt sich wie folgt formulieren:



Das gefällte hochreine Kalziumkarbonat wird durch Sedimentation oder Filtration abgetrennt. Das verbleibende Wasser wird der Herstellung der Aufschlammung rückgeführt.

35 Anstelle einer thermischen Fällung kann eine chemische Fällung mit Kalkmilch vorgenommen werden. Die Kalkmilch wurde hierbei durch Löschen von in Ofenstaub enthaltenem Kalziumkarbonat hergestellt. Die Reaktionsgleichung für die Fällung mit Kalkmilch lautet hierbei wie folgt:



Die Aufschlammung kann auch mit Vorteil in einem Druckreaktor vorgenommen werden.

**Patentansprüche**

45 1. Verfahren zum Gewinnen von Kalkstein für die Herstellung von hochreinen Zuschlagstoffen in der Zement- bzw. Eisenherstellung aus kalzithaltigen Quarzsanden, wie z.B. bei Flotationsverfahren zur Reinigung von Kalkstein verbleibenden Rückständen, **dadurch gekennzeichnet**, daß das CaCO<sub>3</sub>-haltige Ausgangsmaterial in Wasser aufgeschlämmt wird, daß CO<sub>2</sub> bei Temperaturen von unter 30° C durch die Aufschlammung hindurchgeleitet wird, daß die so behandelte Aufschlammung einer Phasentrennung unterworfen wird und daß die flüssige Phase auf Temperaturen über 30° C erwärmt oder mit  
50 aus Ofenstaub durch Löschen mit Wasser hergestelltem Ca(OH)<sub>2</sub> gefällt wird, worauf die als CaCO<sub>3</sub> ausfallenden, gereinigten Feststoffe abgetrennt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Erwärmung der flüssigen Phase nach dem Durchleiten von CO<sub>2</sub> auf Temperaturen von etwa 50° C vorgenommen wird.  
55

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das nach der Abtrennung der gefällten, gereinigten Feststoffe verbleibende H<sub>2</sub>O abgekühlt und im Kreislauf geführt wird.

## AT 402 067 B

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die nach der Behandlung mit  $\text{CO}_2$  und vor der Erwärmung der Lösung abgetrennten silikatischen Feststoffe zu Silicagel oder in der Glasindustrie weiterverarbeitet werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß  $\text{CO}_2$  aus einem Hochofen oder einem Zementofen nach einem Abkühlen durch die Aufschlämmung hindurch geleitet wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55