

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG
(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
13. Juni 2013 (13.06.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/083546 AI

(51) Internationale Patentklassifikation:

C01F 11/18 (2006.01) **D21H 19/38** (2006.01)
D21H 17/67 (2006.01) **B01J 20/04** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/074322

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Dezember 2012 (04.12.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10201 1087780.0 6. Dezember 2011 (06.12.2011) DE

(71) Anmelder: VOITH PATENT GMBH [DE/DE]; Sankt
Pöltener Straße 43, 89522 Heidenheim (DE).

(72) Erfinder: BIERMANN, Joseph; Ovenbouwershoek 32,
NL-7328JH Apeldoorn (NL).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM,

DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

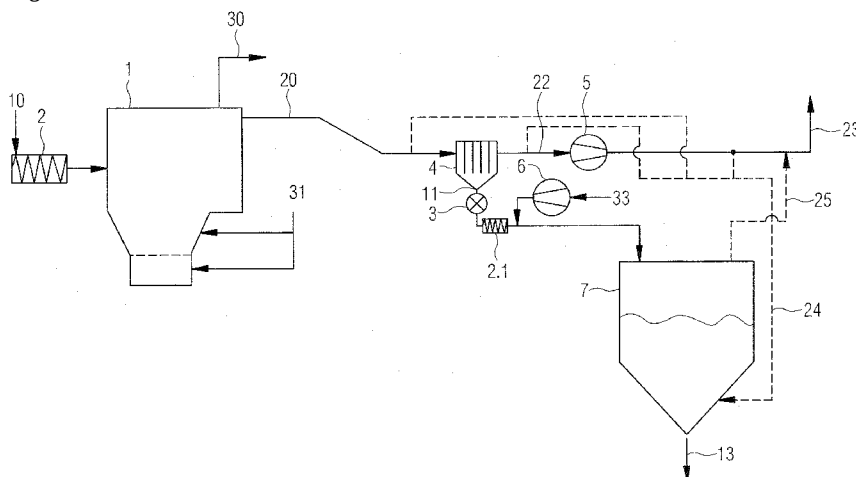
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
V

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A MINERAL SOLID

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES MINERALISCHEN FESTSTOFFS

Fig.1



(57) Abstract: A method for producing a mineral solid from a raw material that contains calcium and kaolin and is thermally treated in a combustion process at a temperature between 600 and 850°C, preferably between 700 and 780°C, and wherein thermally treated solid is separated using a filter unit from a gas stream which leaves the fluidized bed and a CO₂-containing hot gas flows through the separated solid.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung eines mineralischen Feststoffs aus einem Rohmaterial, das Calcium und Kaolin enthält und in einem Verbrennungsprozess bei einer Temperatur zwischen 600 und 850°C, bevorzugt zwischen 700 und 780°C, thermisch behandelt wird, und wobei thermisch behandelter Feststoff mit Hilfe einer Filtereinheit aus einer Gasströmung, die die Wirbelschicht verlässt, abgetrennt wird, und der abgetrennte Feststoff mit einem CO₂-haltigen, heißen Gas durchströmt wird,



WO 2013/083546 A1

Verfahren zur Herstellung eines mineralischen Feststoffs

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines mineralischen Feststoffs aus einem Rohmaterial, das Calcium und Kaolin enthält und in einem Verbrennungsprozess bei einer Temperatur zwischen 600 und 850°C, bevorzugt zwischen 700 und 780°C, thermisch behandelt wird.

Bekannt ist ein solches Verfahren aus der **WO 96/06057**, die ein Verfahren zur Herstellung eines puzzolanischen und hydraulischen Feststoffs aus Schlämmen, wie sie bei der Altpapierverarbeitung und Papierherstellung anfallen, beschreibt. Die Schlämme enthalten Calcium und Kaolin und werden hierbei in einer Wirbelschicht thermisch bei 720-850°C behandelt. Die Faserreste verbrennen und das mineralische Material wird in CaO bzw. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 und Metakaolin umgewandelt. Der so hergestellte Feststoff weist eine hohe Reaktivität mit Wasser auf, wobei er dabei abbindet und fest wird. Dadurch ist er sehr gut als Ersatz für Zement geeignet. Für Einsatzzwecke, bei denen die Reaktivität mit Wasser und das damit einhergehende Abbinden nicht erwünscht sind, sind dieses Verfahren und der damit hergestellte Feststoff nicht geeignet.

Es ist bekannt, dass die Reaktivität mit Wasser verschwindet, wenn die thermische Behandlung bzw. Verbrennung bei weit über 850°C erfolgt. Allerdings werden dadurch auch noch weitere Eigenschaften des Feststoffs verändert, wie z.B. die Korngrößenverteilung, die Oberflächenstruktur oder die Zusammensetzung aufgrund weiterer Reaktionen mit Silikaten.

Problematisch ist, dass mineralische Feststoffe, die bei niedrigerer Temperatur behandelt wurden, eine hohe Reaktivität mit Wasser zeigen und dass solche, die mit höherer Temperatur behandelt wurden, größere Partikel und vor allem einen größeren Anteil harter, abrasiver Partikel aufweisen.

Die Aufgabe der Erfindung ist es nun, das betreffende Verfahren so weiterzuentwickeln, dass der hergestellte Feststoff keine oder nur noch eine

geringe Reaktivität mit Wasser aufweist, ohne dass eine höhere Temperatur im Verbrennungsprozess angewendet werden muss und ohne dass unerwünschte zu große oder zu harte, abrasive Partikel entstehen.

- 5 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch das Verfahren gemäß Anspruch 1 gelöst. Der thermisch behandelte Feststoff wird dabei mit Hilfe einer Filtereinheit aus einer Gasströmung, die den Verbrennungsprozess verlassen hat, abgetrennt und der abgetrennte Feststoff mit einem CO₂-haltigen, heißen Gas durchströmt, welches einen CO₂-Gehalt von mindestens 5 Vol.%, bezogen auf das trockene
- 10 Gas, und eine Temperatur zwischen 70 und 500°C aufweist. Bevorzugt ist die Temperatur des Gases zwischen 200 und 400°C.

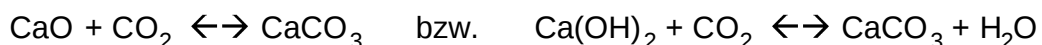
- Das Rohmaterial kann bevorzugt Schlamm aus der Papier- oder Kartonherstellung sein, insbesondere aus der Stoffaufbereitung bei der Wiederverwertung von
- 15 Altpapier, z.B. sogenannter DIP- oder Deinking-Schlamm. Diese Schlämme enthalten Calcium und Kaolin aus dem Füllstoff und den Streichpigmenten zusammen mit Faserresten, Druckfarbenresten und Polymeren aus der Papierverarbeitung. Das Calcium liegt vor allem als CaCO₃ vor. Der Feststoffgehalt der wässrigen Schlämme ist im Bereich von etwa 50 %, wovon 1/4
- 20 bis 8/10 mineralischer Anteil sind. Bei der thermischen Behandlung verbrennen die nicht-mineralischen Reststoffe. Im thermisch behandelten Feststoff liegt CaO bzw. Ca(OH)₂, CaCO₃ und Metakaolin vor. Im Gegensatz zur bekannten Schlamm-Verbrennung bei Temperaturen von deutlich über 850°C reagiert es in dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht oder kaum weiter zu den unerwünschten
- 25 Ca-Al-Silicaten, wie beispielsweise Gehlenit oder Anorthit, welche sehr hart und abrasiv sind.

- Nach der thermischen Behandlung in dem Verbrennungsprozess wird der Feststoff mit der Gasströmung ausgetragen. Unter Feststoff wird ein
- 30 pulverförmiges, körniges Material verstanden. Die feststoffbeladene Gasströmung kann durch einen oder mehrere Abhitzekeessel zur Dampferzeugung und durch Wärmetauscher beispielsweise zur Verbrennungsluftvorwärmung geführt werden. Kessel und Wärmetauscher können räumlich mit der Wirbelkammer direkt

zusammengeschlossen sein oder separat stehen. Die Beladung der Gasströmung mit Feststoff ist im Bereich von 100 g/kg Rauchgas.

In einer Filtereinheit wird der Feststoff ganz oder teilweise, bevorzugt zu einem großen Teil, aus der Gasströmung abgetrennt. Die Filtereinheit kann beispielsweise als eine Schlauchfiltereinheit, eine Membranfiltereinheit oder eine Elektrofiltereinheit ausgeführt sein. Die abgetrennten Feststoff-Partikel sammeln sich in einem Bereich der Filtereinheit an, zum Beispiel in dem sie nach dem Abreinigen der Filterflächen in einen unteren Bereich der Filtereinheit fallen. Von dort wird der Feststoff üblicherweise weitertransportiert zu einem Produktbehälter, in dem der Feststoff bevorratet wird. Die Filtereinheit kann auch als Zyklonabscheider oder eine Batterie von Zyklonabscheidern ausgeführt sein.

Damit der Feststoff möglichst wenig mit Wasser reagieren kann und nicht verfestigt, muss der CaO- bzw. Ca(OH)₂-Anteil stark reduziert werden. Dadurch, dass der thermisch behandelte Feststoff nach dem Abtrennen mit einem Gas mit mindestens 5 Vol.% CO₂, bezogen auf das trockene Gas, und einer Temperatur zwischen 100 und 500°C durchströmt wird, wird das Gleichgewicht von CaO bzw. Ca(OH)₂ hin zu CaCO₃ verschoben und somit das gewünschte Ergebnis nämlich eine Carbonatisierung des Calciums erreicht. Die Reaktionsgleichungen für die Carbonatisierung sind vereinfacht:



Während der Durchströmung liegt der Feststoff als trockenes oder leicht feuchtes Pulver vor, er ist nicht in Wasser suspendiert. Das Verfahren ist daher ein sogenanntes trockenes Behandlungsverfahren und kein nasschemisches Verfahren. Um diese Gas-Feststoff-Reaktionen in ausreichendem Maße zu erreichen, sind lange Kontakt- bzw. Verweilzeiten im Bereich von mehreren Stunden notwendig. Obwohl die Verweilzeit zum Beispiel im Produktbehälter bzw. im Silo lang ist im Vergleich zur Verweilzeit im Verfahren, würde allerdings auch dies unter normalen Bedingungen für die angestrebten Gas-Feststoff-Reaktionen nicht ausreichen. Aus der Fachliteratur (z.B. K.van Baalen, D.van Gemert: Modeling lime mortar carbonation, Materials and Structures, Vol.27, Number 7, 1994, p.393-

398) ist nämlich bekannt, dass diese Reaktionen selbst nach 5 Stunden unter normalen Bedingungen noch nicht abgeschlossen sind.

Es wurde aber herausgefunden, dass die Umsetzung von CaO in CaCO_3 im
5 abgetrennten Feststoff bei Kontakt mit dem CO_2 -haltigen Gas
überraschenderweise beschleunigt wird, wenn die thermische Behandlung des
Rohmaterials bei niedrigeren Temperaturen im Verbrennungsprozess erfolgte.
Das ist ganz besonders der Fall, wenn die Temperatur im Bereich zwischen 700
und 780°C gehalten wird. Als weiterer Vorteil ergibt sich durch die thermische
10 Behandlung bei niedrigen Temperaturen ein geringerer CaO -Gehalt im Feststoff
nach der thermischen Behandlung. Erst der reduzierte CaO -Gehalt und die
herausgefundene erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit im Feststoff ermöglichen es
nun, im nachfolgenden Prozessschritt das CaO mit technisch akzeptablen
Verweilzeiten in einer Gas-Feststoff-Reaktion zu CaCO_3 weiter umzusetzen.

15

Besonders bevorzugt wird der Verbrennungsprozess in einer Wirbelschicht
ausgeführt, wobei die Temperatur im Wirbelbett zwischen 600 und 850°C,
bevorzugt zwischen 700 und 780°C liegt.

20 Noch verbessert wird das Ergebnis, wenn das CO_2 -haltige, heiße Gas einen CO_2 -
Gehalt zwischen 10 und 30 Vol.%, bezogen auf das trockene Gas, aufweist.

Eine vorteilhafte Ausführung des Verfahrens benutzt als CO_2 -haltiges, heißes Gas
Rauchgas einer Verbrennung und insbesondere Rauchgas, das aus dem
25 Verbrennungsprozess zur thermischen Behandlung stammt. Da dies in der Anlage
bereits günstig zur Verfügung steht und die genannten Bedingungen erfüllt.

Es hat sich auch gezeigt, dass insbesondere ein Wassergehalt von bis zu
50 Vol.% im CO_2 -haltigen, heißen Gas, die gewünschte Reaktion noch weiter
30 beschleunigt, besonders bevorzugt wird der Bereich 10 bis 50 Vol.%
Wassergehalt.

Um einen intensiven Kontakt zu erzielen, aber gleichzeitig keinen Austrag von kleineren Partikeln zu verursachen, ist es von Vorteil das Gewichtsverhältnis von abgetrenntem Feststoff zu heißem Gas bei der Durchströmung größer als 500 g/kg, bevorzugt größer als 1 kg/kg, zu halten.

5

In einer bevorzugten Ausführung wird der abgetrennte Feststoff in der Filtereinheit mit dem CO₂-haltigen, heißen Gas durchströmt. Beispielsweise indem das Gas gezielt in den Bereich eingeleitet wird, in welchem sich der abgetrennte Feststoff nach der Abreinigung der Filterflächen sammelt.

10

In einer weiteren bevorzugten Ausführung ist ein von der Filtereinheit getrennter Reaktionsraum vorgesehen, in dem der abgetrennte Feststoff mit dem CO₂-haltigen, heißen Gas durchströmt wird. Der Reaktionsraum ist im Verfahren nach der Filtereinheit und vor einem Produktbehälter, in dem das Produkt bevorratet werden kann, angeordnet. Der Reaktionsraum kann beispielsweise ein Behälter, ein Trichter zur Zwischenspeicherung, eine Wirbelkammer, eine Fließbettkammer oder auch ein Rohrreaktor sein.

15

20

Meist wird der abgetrennte Feststoff nach der Filtereinheit pneumatisch, das heißt mit Druckluft durch die Rohrleitung zu einem Produktbehälter, zum Beispiel einem Silo, gefördert. Um eine lange Kontaktzeit zu erreichen, kann der abgetrennte Feststoff anstatt mit Luft mit dem CO₂-haltigen, heißen Gas pneumatisch gefördert werden.

25

Ebenso ist es vorteilhaft, wenn der abgetrennte Feststoff in einem Produktbehälter, beispielsweise in einem Silo oder Vorratsbehälter, mit dem CO₂-haltigen, heißen Gas durchströmt wird. Hier ist eine relativ lange Verweilzeit möglich, so dass eine ausreichende Reaktion erfolgen kann.

30

Die erfindungsgemäße Ausführung des Verfahrens kann auch einen Schritt zur Trennung der Feststoffpartikel nach Größenklassen aufweisen, beispielsweise in einer Einrichtung zum Windsichten. Hierbei kann als Gas zum Windsichten

bevorzugt CO₂-haltiges, heißes Gas, insbesondere Rauchgas, verwendet werden, so dass die gewünschten Reaktionen noch vollständiger ablaufen.

Weiterhin können die Partikel des abgetrennten Feststoffs mit Hilfe einer
5 Einrichtung zur Prallströmzerkleinerung zerkleinert oder deagglomert werden. Auch hierbei kann bevorzugt CO₂-haltiges, heißes Gas, insbesondere Rauchgas, als Gas für die Prallströmzerkleinerung verwendet werden. Einrichtungen zur Prallströmzerkleinerung werden auch als Strahl- oder Luftstrahlmühlen bezeichnet. Die Feststoffpartikel werden in einem Gasstrahl so beschleunigt, dass
10 sie sich mit hoher Geschwindigkeit gegenseitig treffen und durch die Stöße zerkleinert werden.

Nachdem der erfindungsgemäß hergestellte Feststoff nicht mehr reaktiv mit Wasser ist und in Wasser nicht mehr verfestigt, kann er nach der Durchströmung
15 mit dem CO₂-haltigen, heißen Gas in Wasser oder in einer wässrigen Lösung suspendiert werden. So kann er einfacher gelagert und gefördert werden.

Alle diese genannten Maßnahmen können gemäß der Erfindung einzeln oder in beliebigen Kombinationen angewandt werden.

20

Der erfindungsgemäß hergestellte Feststoff kann vorteilhaft als Füllstoff oder Streichpigment zur Papier- oder Kartonherstellung verwendet werden. Aufgrund der geringen Reaktivität mit Wasser kann der Feststoff sowohl als Pulver als auch als Suspension in Wasser, als sogenannte Slurry, zwischengelagert werden. Die
25 Verwendung schließt sowohl den Einsatz als Füllstoff, welcher zur Fasersuspension für die Herstellung von Papier- oder Kartonbahnen zugegeben wird, ein, als auch den Einsatz als Pigment in der Streichfarbe, welche für die Beschichtung von Papier- oder Kartonbahnen verwendet wird. Insbesondere bei Zeitungsdruckpapier, anderen grafischen Papieren, Verpackungspapier oder
30 Karton wird Füllstoff zur Erhöhung der Opazität oder zur Einsparung von Fasern eingesetzt.

Eine weitere vorteilhafte Verwendung eines erfindungsgemäß hergestellten Feststoffs ist die als Sorptionsmittel für die Einbindung von Metallen, die in der gasförmigen Phase vorliegen. Der Feststoff wird dazu beispielsweise in das Rauchgas einer Verbrennungsanlage, insbesondere einer kohlegefeuerten
5 Verbrennungsanlage, eingebracht und bindet dort vorliegende Schwermetalle sorptiv, so dass sie aus dem Rauchgas abgetrennt werden.

Weiterhin kann der erfindungsgemäß hergestellte Feststoff als puzzolanisches Material eingesetzt werden, d.h. als Verbesserungszusatz in der Beton- oder
10 Zementverarbeitung. Puzzolanisch bedeutet, dass das Material in Anwesenheit von Wasser und Alkalihydroxid reagiert und abbindet.

Anhand von Ausführungsbeispielen werden weitere vorteilhafte Merkmale der Erfindung erläutert unter Bezugnahme auf die Zeichnungen. Sie zeigen
15 in **Fig.1** eine beispielhafte Anlage für das erfindungsgemäße Verfahren
in **Fig.2** eine weitere Anlage für das erfindungsgemäße Verfahren
in **Fig.3** noch eine Anlage für das erfindungsgemäße Verfahren
in **Fig.4** noch eine weitere Ausführung einer Anlage für das
erfindungsgemäße Verfahren

20

Nachfolgend werden die Figuren detaillierter beschrieben. Die genannten Ausführungsformen können jeweils auch untereinander und auch in Einzelteilen kombiniert werden. Das Verfahren wird anhand der Anlagen beschrieben.

25 **Fig.1** zeigt eine Anlage bei der der thermisch behandelte Feststoff 11 in einem Produktbehälter 7, der z.B. als Silo ausgeführt ist, mit Rauchgas 24, das aus dem Prozess abgezweigt wurde, durchströmt wird. Das Rohmaterial 10, beispielsweise Deinking-Schlamm aus einer Papierfabrik, wird über einen Kompaktierer 2, der als Förderschnecke ausgebildet sein kann, einem Kessel mit Verbrennungskammer 1
30 zugeführt. Der Verbrennungsprozess wird bevorzugt in einer Wirbelschicht ausgeführt. Der Schlamm kann unter Umständen bereits vorgetrocknet sein, bevor er als Rohmaterial eingespeist wird. Der Kessel 1 hat eine Verbrennungskammer, in der das Rohmaterial verbrannt bzw. thermisch behandelt wird. Im Falle einer

Wirbelschicht wird mit Hilfe der Verbrennungsluft 31 und/oder weiterer Luftzuführung das Rohmaterial fluidisiert. Bei der thermischen Behandlung ist darauf zu achten, dass die Temperatur im Bereich zwischen 600 und 850°C, bevorzugt zwischen 700 und 780°C, gehalten wird. Im Falle einer Wirbelschicht
5 gelten die Temperaturen für das Wirbelbett.

Feine Feststoffpartikel werden mit dem Rauchgas der Verbrennung aus der Verbrennungskammer ausgetragen. Die feststoff-beladene Gasströmung kann durch einen an die Verbrennungskammer angeschlossenen Abhitzeessel geführt
10 werden, in dem Dampf 30 zur Energieerzeugung produziert wird. Selbstverständlich können im oder nach dem Kessel verschiedene Überhitzungsstufen und gegebenenfalls Luftwärmetauscher vorgesehen sein.

Größere Partikel, die bei Ausführung mit einer Wirbelschichtverbrennung in der
15 Wirbelschicht verbleiben, können nach einiger Zeit aus der Wirbelschicht ausgeschleust, über eine Zerkleinerungsstufe oder eine Mahlung gefahren und anschließend der Wirbelschicht wieder zugeführt werden.

Nach dem Kessel und eventuellen Zwischenaggregaten wird das Rauchgas mit
20 Feststoff 20 eine Filtereinheit 4 zugeführt, in der der Feststoff ganz oder teilweise, bevorzugt zum überwiegenden Teil, aus der Gasströmung abgetrennt wird. Dargestellt ist ein Schlauchfilter mit mehreren Filtergeweben. Denkbar sind aber auch andere Filtertypen oder Staubabscheideeinrichtungen. Nach dem Abreinigen der Filterflächen, beim Schlauchfilter erfolgt dies über Vibration oder kurzzeitiges
25 Zurückblasen des Rauchgases oder Pulsieren des Rauchgases oder Anschlagen, fällt der Feststoff in einen darunter angeordneten Trichter. Über eine Zellradschleuse 3, die eine Abdichtung gegenüber der Gasströmung ermöglicht, wird der abgetrennte Feststoff 11 mithilfe einer Fördereinrichtung 2.1, beispielsweise einer Förderschnecke, weitertransportiert und über eine
30 pneumatische Förderung einem Produktbehälter 7, z.B. einem Silo zugeführt. Nicht dargestellt sind eventuell vorhandene Zwischenbehälter und weitere Trichter. Die pneumatische Förderung erfolgt mithilfe eines Gebläses 6, welches Transportluft 33 in die Rohrleitung bläst.

Rauchgas 24 aus der Verbrennung im Kessel mit Verbrennungskammer 1 wird in den Produktbehälter eingeblasen und durchströmt den dort gelagerten Feststoff, um die gewünschte Reaktion von CaO bzw. Ca(OH)_2 zu CaCO_3 zu erreichen. Die Verweilzeit kann im Produktbehälter 7 so lange gewählt werden, dass die

5 Reaktionen ausreichend ablaufen können. Aufgrund der thermischen Behandlung bei niedrigen Temperaturen wird eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit für diese normalerweise sehr langsamen Gas-Feststoff-Reaktionen erreicht. Das Rauchgas 24 zur Durchströmung des Feststoffs kann beispielsweise direkt nach dem Kessel 1, vor oder nach der Filtereinheit 4 oder nach einem Rauchgasgebläse 5 oder an

10 einer anderen Stelle entnommen werden. Es kann auch eine Mischung aus mehreren Gasströmen sein. Das Rauchgas aus dem Verbrennungsprozess bzw. aus der Wirbelschichtverbrennung hat insbesondere einen CO_2 -Gehalt im Bereich von 12 Vol.% bezogen auf das trockene Gas und einen Wassergehalt von circa 30 Vol.%. Die Temperatur liegt zwischen 100 und 400°C. Nach der

15 Durchströmung wird das Rauchgas 25 in den Abluftkanal der Anlage geführt. Erfindungsgemäß kann ebenso auch das Rauchgas einer anderen Verbrennung oder ein anderes CO_2 -haltiges, heißes Gas zur Durchströmung verwendet werden. Der Feststoff 13 nach der Carbonatisierung ist nicht mehr reaktiv mit Wasser, d.h. er bindet mit Wasser nicht mehr ab. Dadurch kann er beispielsweise als Füllstoff

20 oder Streichpigment in der Papierherstellung verwendet werden. Der Feststoff 13 nach der Carbonatisierung kann auch als Suspension in Wasser gelagert oder transportiert werden.

Die in **Fig.2** dargestellte Anlage ist ähnlich zu der in Fig.1. Sie unterscheidet sich

25 darin, dass der abgetrennte Feststoff 11 vor dem Zuführen zum Produktbehälter 7 in einem Gas-Feststoff-Reaktor 8 von Rauchgas 24 durchströmt wird, um die Carbonatisierung zu erreichen. Die gezeigte pneumatische Förderung mithilfe des Gebläses 6 könnte auch nach dem Gas-Feststoff-Reaktor 8 angeordnet sein oder ganz entfallen. Der carbonatisierte Feststoff 12 wird dem Produktbehälter 7

30 zugeführt.

Die Anlage gemäß **Fig.3** ist ebenfalls ähnlich zu den zuvor beschriebenen Anlagen. Anstatt oder zusätzlich zur Durchströmung des Feststoffs im

Produktbehälter 7 oder im Gas-Feststoff-Reaktor 8 wird der abgetrennte Feststoff 11 mit Rauchgas pneumatisch gefördert. Auch hierbei wird der Feststoff vom Rauchgas durchströmt. Die Carbonatisierungsreaktionen laufen dann in der Rohrleitung ab, hier dargestellt als Transportrohr 9, welches allerdings nicht
5 zwingend gerade ausgeführt sein muss. Der carbonatisierte Feststoff 12 wird wiederum dem Produktbehälter 7 zugeführt.

In **Fig.4** ist noch eine ähnliche Anlage dargestellt. Der Unterschied zu den vorgenannten Anlagen besteht darin, dass der abgetrennte Feststoff 11 noch in
10 der Filtereinheit 4 von Rauchgas 24 durchströmt wird. Dazu wird das Rauchgas 24 im unteren Bereich der Filtereinheit 4, wo sich der abgetrennte Feststoff in einem trichterförmigen Bereich ansammelt, zugeführt. Danach wird der carbonatisierte Feststoff über eine Zellradschleuse 3 und weitere Fördereinrichtungen (2.1 , 6) zum Produktbehälter 7 transportiert.

Bezugszeichenliste

	1	Kessel mit Verbrennungskammer zur thermischen Behandlung
5	2	Kompaktierer/Fördereinrichtung
	2.1 .	Fördereinrichtung
	3	Zellradschleuse
	4	Filtereinheit
	5	Rauchgasgebläse
10	6	Gebälse
	7	Produktbehälter
	8	Gas-Feststoff-Reaktor
	9	Transportrohr
	10	Rohmaterial
15	11	Feststoff nach Abtrennung
	12	Feststoff nach Carbonatisierung
	13	Feststoff nach Carbonatisierung
	20	Rauchgas mit Feststoff
20	22	Rauchgas nach Filtereinheit
	23	Rauchgas nach Anlage
	24	Rauchgasabzweigung zur Feststoff-Durchströmung
	25	Rauchgas nach Feststoff-Durchströmung
25	30	Dampf zur Energieerzeugung oder Weiternutzung
	31	Verbrennungsluft
	33	Transportluft

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines mineralischen Feststoffs (12,13) aus einem Rohmaterial (10), das Calcium und Kaolin enthält und in einem
5 Verbrennungsprozess bei einer Temperatur zwischen 600 und 850°C, bevorzugt zwischen 700 und 780°C, thermisch behandelt wird,
dadurch gekennzeichnet,
dass der thermisch behandelte Feststoff mit Hilfe einer Filtereinheit (4) aus einer Gasströmung (20), die den Verbrennungsprozess verlassen hat, abgetrennt wird
10 und dass der abgetrennte Feststoff (11) mit einem CO₂-haltigen, heißen Gas (24) durchströmt wird, welches einen CO₂-Gehalt von mindestens 5 Vol.%, bezogen auf das trockene Gas, und eine Temperatur zwischen 70 und 500°C aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1
15 **dadurch gekennzeichnet,**
dass der Verbrennungsprozess in einer Wirbelschicht ausgeführt wird und die Temperatur im Wirbelbett zwischen 600 und 850°C, bevorzugt zwischen 700 und 780°C liegt.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2
dadurch gekennzeichnet,
dass das CO₂-haltige, heiße Gas (24) einen CO₂-Gehalt zwischen 10 und 30 Vol.%, bezogen auf das trockene Gas, aufweist.
- 25 4. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche
dadurch gekennzeichnet,
dass das CO₂-haltige, heiße Gas (24) Rauchgas einer Verbrennung ist, und insbesondere aus dem Verbrennungsprozess der thermischen Behandlung stammt.
- 30 5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche
dadurch gekennzeichnet,

dass das CO₂-haltige, heiße Gas (24) einen Wassergehalt von 10 bis 50 Vol.%, bezogen auf das trockene Gas, hat.

6. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche

5 **dadurch gekennzeichnet,**

dass das Gewichtsverhältnis von abgetrenntem Feststoff (11) zu CO₂-haltigem, heißem Gas (24) bei der Durchströmung größer als 500 g/kg, bevorzugt größer als 1 kg/kg ist.

10 7. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche

dadurch gekennzeichnet,

dass der abgetrennte Feststoff (11) in der Filtereinheit (4) mit dem CO₂-haltigen, heißen Gas (24) durchströmt wird.

15 8. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche

dadurch gekennzeichnet,

dass der abgetrennte Feststoff (11) in einem Reaktionsraum (8,9), der im Verfahren zwischen Filtereinheit und einem Produktbehälter angeordnet ist, mit dem CO₂-haltigen, heißen Gas (24) durchströmt wird.

20

9. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche

dadurch gekennzeichnet,

dass der abgetrennte Feststoff mit dem CO₂-haltigen, heißen Gas pneumatisch gefördert wird.

25

10. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche

dadurch gekennzeichnet,

dass der abgetrennte Feststoff (11) in einem Produktbehälter (7) mit dem CO₂-haltigen, heißen Gas (24) durchströmt wird.

30

11. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche

dadurch gekennzeichnet,

dass der abgetrennte Feststoff (11) mit Hilfe einer Einrichtung zum Windsichten nach Größenklassen getrennt wird, wobei bevorzugt CO₂-haltiges, heißes Gas (24), insbesondere Rauchgas, als Gas zum Windsichten verwendet wird.

5 12. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche

dadurch gekennzeichnet,

dass der abgetrennte Feststoff (11) mit Hilfe einer Einrichtung zur Prallströmzerkleinerung in seinen Partikeln zerkleinert oder deagglomert wird, wobei bevorzugt CO₂-haltiges, heißes Gas (24), insbesondere Rauchgas, als Gas
10 für die Prallströmzerkleinerung verwendet wird.

13. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche

dadurch gekennzeichnet,

dass der abgetrennte Feststoff (11) nach der Durchströmung mit dem CO₂-haltigen, heißen Gas (24) in Wasser oder in einer wässrigen Lösung suspendiert wird.
15

14. Verwendung eines mit einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13 hergestellten Feststoffs (12,13) als Füllstoff oder Streichpigment zur Papier- oder
20 Kartonherstellung.

15. Verwendung eines mit einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13 hergestellten Feststoffs (12,13) als Sorptionsmittel für die Einbindung von Metallen, die in der gasförmigen Phase vorliegen.
25

Fig.1

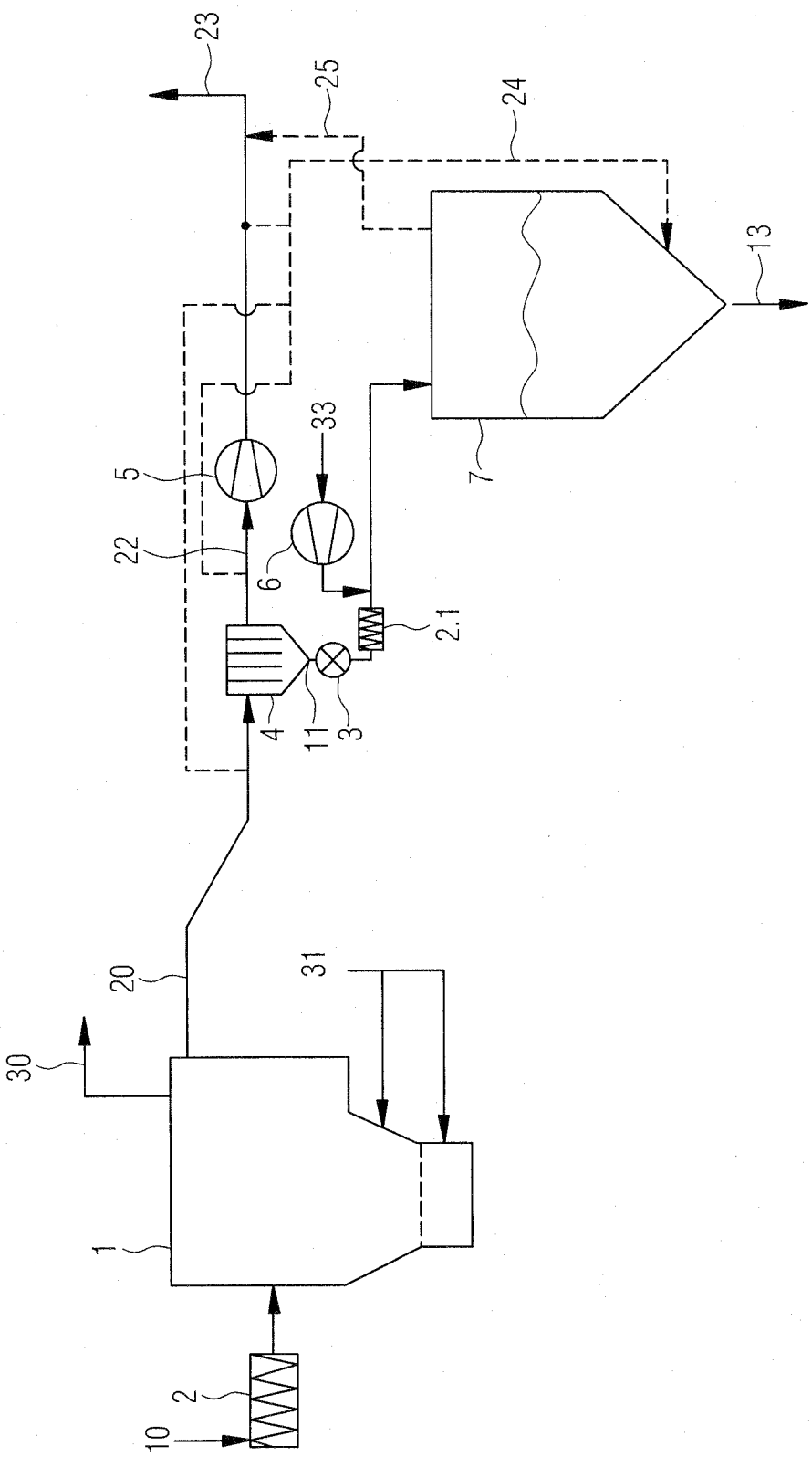


Fig. 2

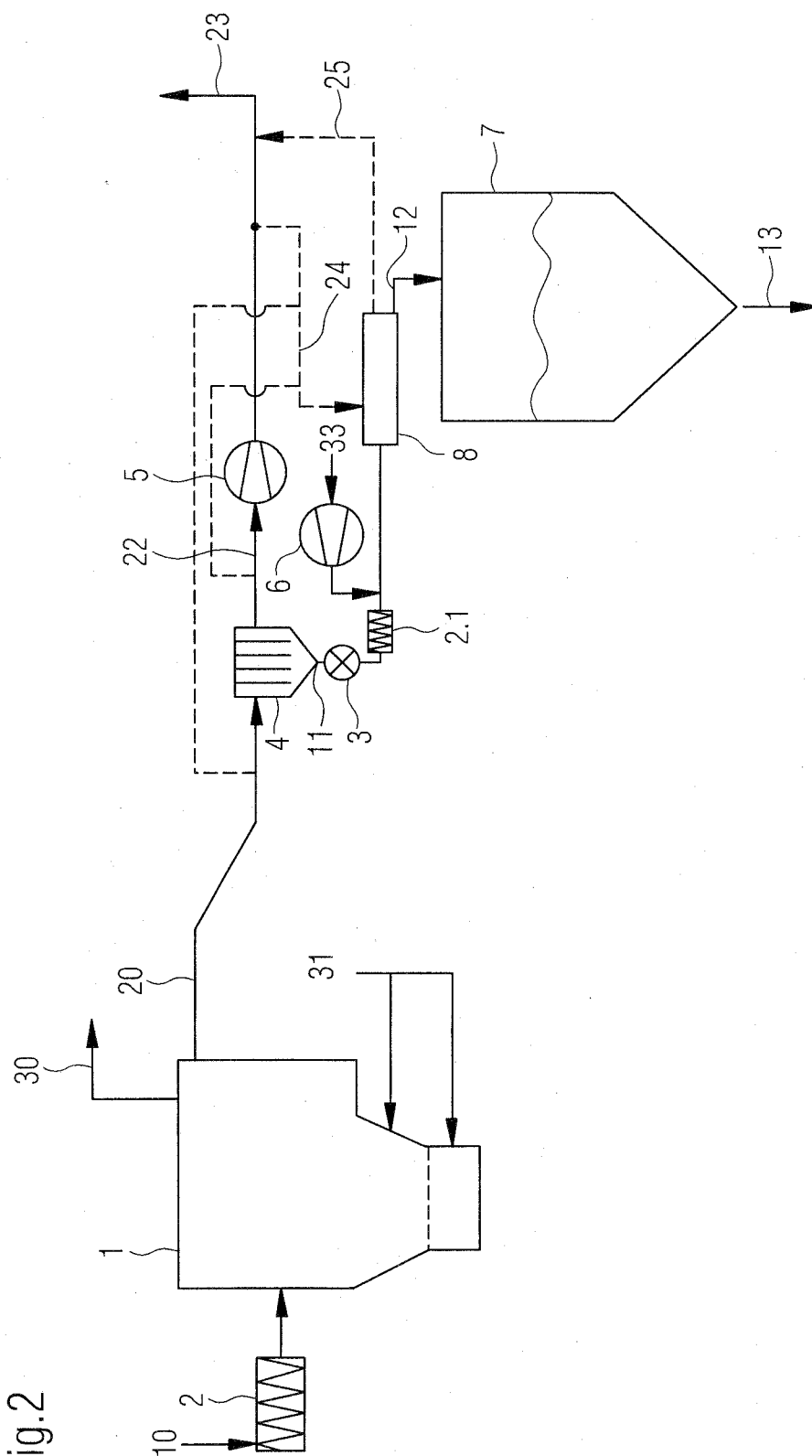


Fig.3

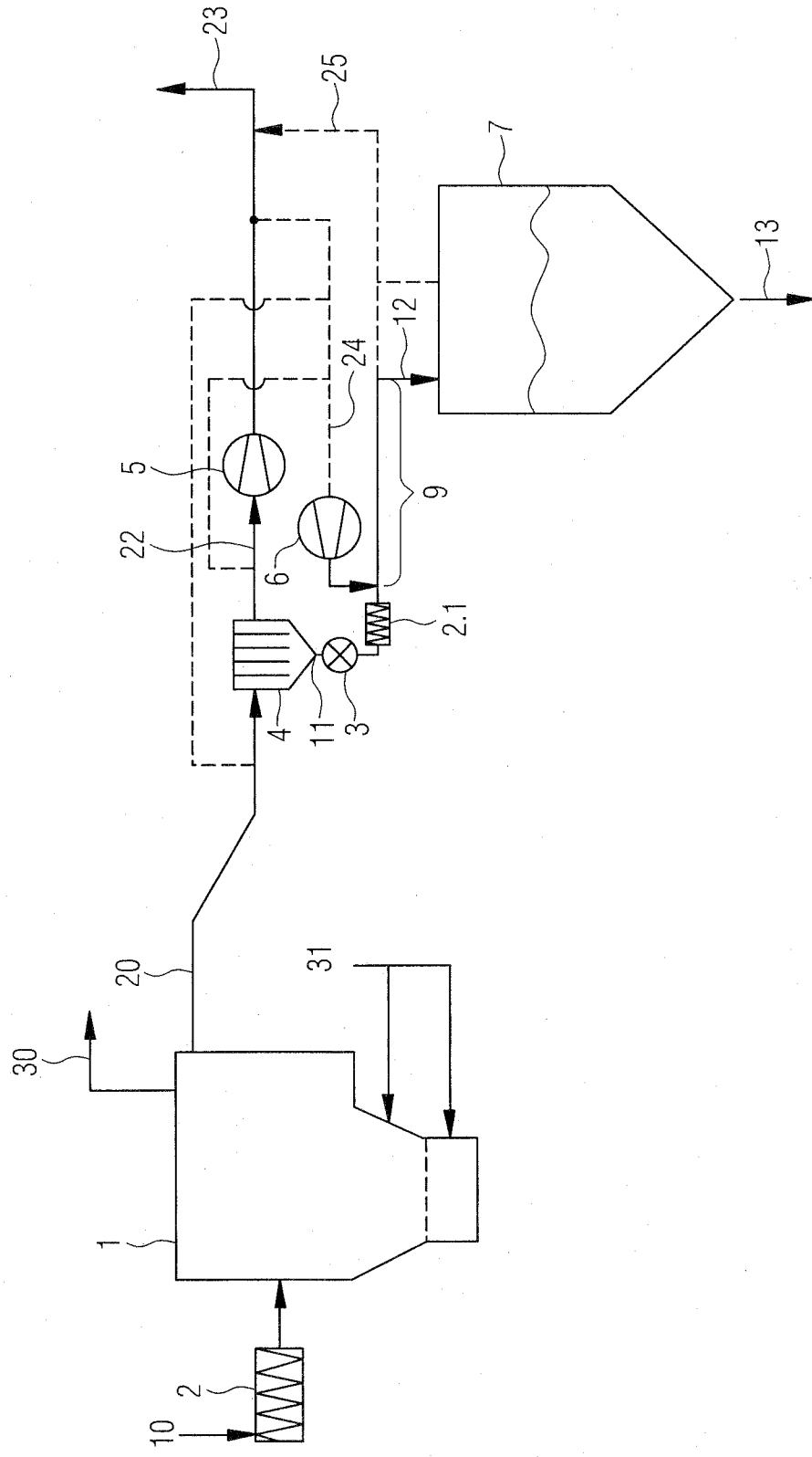
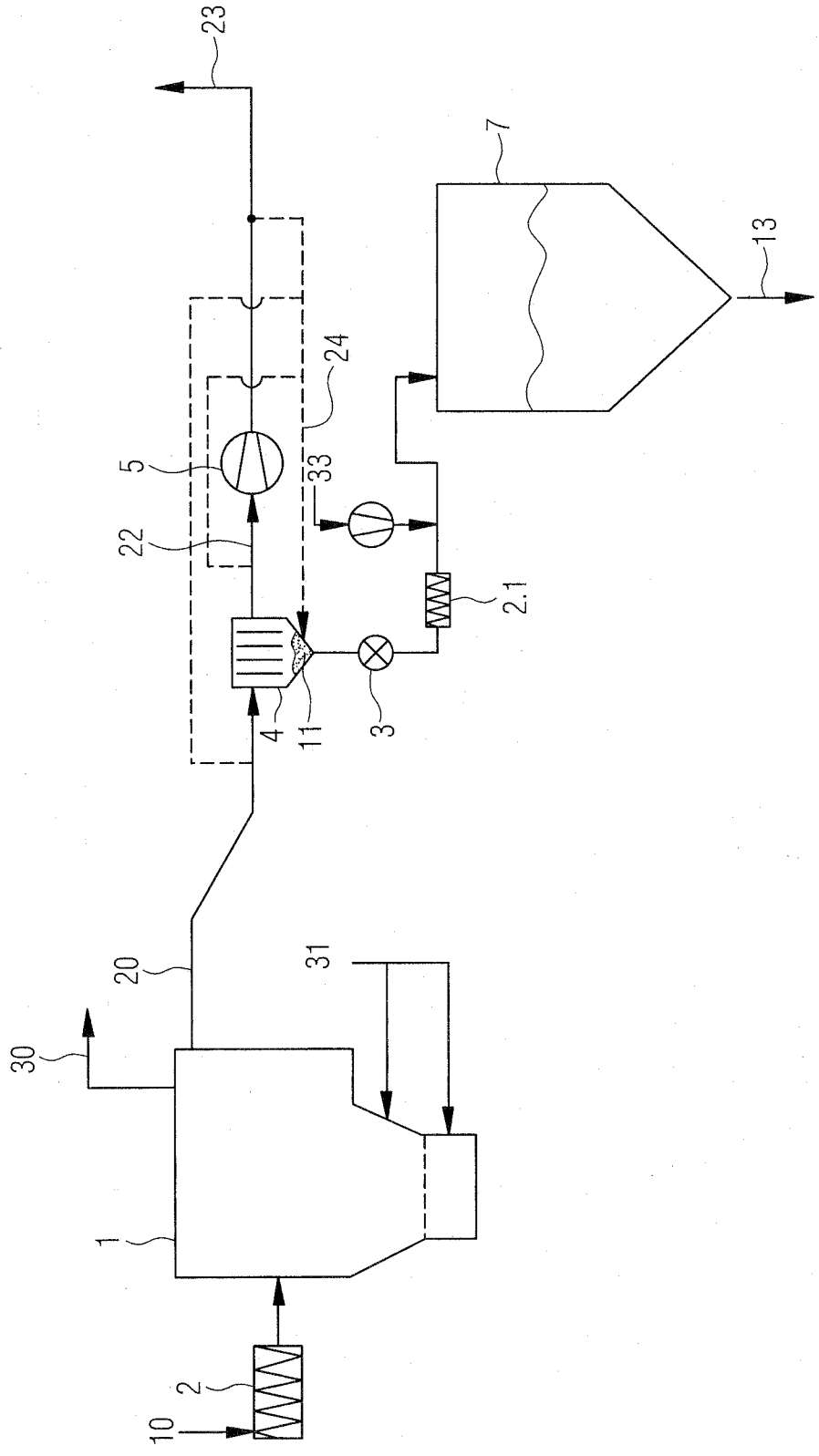


Fig.4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/074322

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01F11/18 D21H17/67 D21H19/38 B01J20/04
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national Classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (Classification System followed by Classification Symbols)
C01F D21H B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal , CHEM ABS Data, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
X	EP 0 798 268 AI (ECC INT LTD [GB]) 1 October 1997 (1997-10-01)	1-13
Y	Claims 1-5 , 18 examples	14, 15
Y	JP 3 199171 A (KAWASAKI REFRACTORIES CO LTD) 30 August 1991 (1991-08-30) abstract	14
Y	wo 02/058823 AI (CDEM HOLLAND BV [NL] ; BIERMANN JOSEPH JAN PETER [NL] ; V00GT NICOLAAS [] 1 August 2002 (2002-08-01) Claims 1-4	15
	----- -/- .	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general State of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 March 2013

Date of mailing of the international search report

15/03/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stratford, Katja

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/074322

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
A	wo 96/06057 AI (BRP DE BILT BV [NL] ; CDEM HOLLAND BV [NL] ; BIERMANN JOSEPH JAN PETER []) 29 February 1996 (1996-02-29) cited in the applicati on the whol e document -----	1-15
A	DATABASE CA [Onl i ne] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 2006, FUKASAWA, HIROYUKI ET AL: "Utilizati on of papermaki ng filier and paper Sludge" , XP002693020, retri eved from STN Database accessi on no. 2006:431925 abstract -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/074322

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0798268	AI	01-10-1997	AU	706803 B2	24-06-1999
			AU	1655797 A	02-10-1997
			BR	9701562 A	01-09-1998
			CA	2200512 AI	29-09-1997
			EP	0798268 AI	01-10-1997
			ID	16493 A	02-10-1997
			JP	10029818 A	03-02-1998
			NO	971400 A	30-09-1997
			US	5846378 A	08-12-1998

JP 3199171	A	30-08-1991	NONE		

WO 02058823	AI	01-08-2002	AT	389447 T	15-04-2008
			CA	2438867 AI	01-08-2002
			DE	60225668 T2	23-04-2009
			DK	1357999 T3	21-07-2008
			EP	1357999 AI	05-11-2003
			ES	2304134 T3	16-09-2008
			JP	2004524955 A	19-08-2004
			NL	1017206 C2	29-07-2002
			NZ	527151 A	30-06-2006
			PT	1357999 E	25-06-2008
			US	2003103882 AI	05-06-2003
			US	2008028932 AI	07-02-2008
			WO	02058823 AI	01-08-2002

WO 9606057	AI	29-02-1996	AT	189200 T	15-02-2000
			AU	691959 B2	28-05-1998
			AU	3266195 A	14-03-1996
			BR	9508753 A	13-01-1998
			CA	2198507 AI	29-02-1996
			DE	69514831 DI	02-03-2000
			DE	69514831 T2	17-08-2000
			DK	796230 T3	24-07-2000
			EP	0796230 AI	24-09-1997
			ES	2144137 T3	01-06-2000
			FI	970748 A	21-02-1997
			GR	3033260 T3	29-09-2000
			JP	4302771 B2	29-07-2009
			JP	H10507992 A	04-08-1998
			NL	9401366 A	01-04-1996
			PL	318810 AI	07-07-1997
			PT	796230 E	30-06-2000
			RU	2140885 CI	10-11-1999
			US	5868829 A	09-02-1999
			WO	9606057 AI	29-02-1996

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C01F11/18	D21H17/67
		D21H19/38
		B01J20/04
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C01F D21H B01J		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal , CHEM ABS Data, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 798 268 AI (ECC INT LTD [GB]) 1. Oktober 1997 (1997-10-01)	1-13
Y	Ansprüche 1-5 , 18 Bei spi el e	14, 15
Y	JP 3 199171 A (KAWASAKI REFRACTORIES CO LTD) 30. August 1991 (1991-08-30) Zusammenfassung	14
Y	wo 02/058823 AI (CDEM HOLLAND BV [NL] ; BIERMANN JOSEPH JAN PETER [NL] ; V00GT NICOLAAS [] 1. August 2002 (2002-08-01) Ansprüche 1-4	15
	----- -/- .	
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
4. März 2013		15/03/2013
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Stratford, Katja

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	wo 96/06057 AI (BRP DE BILT BV [NL] ; CDEM HOLLAND BV [NL] ; BIERMANN JOSEPH JAN PETER [] 29. Februar 1996 (1996-02-29) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-15
A	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 2006, FUKASAWA, HIROYUKI ET AL: "Utilization of papermaking filier and paper Sludge", XP002693020, gefunden im STN Database accessi on no. 2006:431925 Zusammenfassung -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/074322

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0798268	AI	01-10-1997	AU 706803 B2 24-06-1999
			AU 1655797 A 02-10-1997
			BR 9701562 A 01-09-1998
			CA 2200512 AI 29-09-1997
			EP 0798268 AI 01-10-1997
			ID 16493 A 02-10-1997
			JP 10029818 A 03-02-1998
			NO 971400 A 30-09-1997
			US 5846378 A 08-12-1998

JP 3199171	A	30-08-1991	KEINE

WO 02058823	AI	01-08-2002	AT 389447 T 15-04-2008
			CA 2438867 AI 01-08-2002
			DE 60225668 T2 23-04-2009
			DK 1357999 T3 21-07-2008
			EP 1357999 AI 05-11-2003
			ES 2304134 T3 16-09-2008
			JP 2004524955 A 19-08-2004
			NL 1017206 C2 29-07-2002
			NZ 527151 A 30-06-2006
			PT 1357999 E 25-06-2008
			US 2003103882 AI 05-06-2003
			US 2008028932 AI 07-02-2008
			WO 02058823 AI 01-08-2002

WO 9606057	AI	29-02-1996	AT 189200 T 15-02-2000
			AU 691959 B2 28-05-1998
			AU 3266195 A 14-03-1996
			BR 9508753 A 13-01-1998
			CA 2198507 AI 29-02-1996
			DE 69514831 DI 02-03-2000
			DE 69514831 T2 17-08-2000
			DK 796230 T3 24-07-2000
			EP 0796230 AI 24-09-1997
			ES 2144137 T3 01-06-2000
			FI 970748 A 21-02-1997
			GR 3033260 T3 29-09-2000
			JP 4302771 B2 29-07-2009
			JP H10507992 A 04-08-1998
			NL 9401366 A 01-04-1996
			PL 318810 AI 07-07-1997
			PT 796230 E 30-06-2000
			RU 2140885 CI 10-11-1999
			US 5868829 A 09-02-1999
			WO 9606057 AI 29-02-1996
