

(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

4. August 2016 (04.08.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2016/120253 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C04B 2/10 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/051536

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Januar 2016 (26.01.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2015 101 237.5
28. Januar 2015 (28.01.2015) DE

(71) Anmelder: **THYSSENKRUPP INDUSTRIAL SOLUTIONS AG** [DE/DE]; ThyssenKrupp Allee 1, 45143 Essen (DE). **THYSSENKRUPP AG** [DE/DE]; ThyssenKrupp Allee 1, 45143 Essen (DE).

(72) Erfinder: **WILLMS, Eike**; Schubertstr. 13, 59439 Holzwickede (DE).

(74) Anwalt: **THYSSENKRUPP INTELLECTUAL PROPERTY GMBH**; ThyssenKrupp Allee 1, 45143 Essen (DE).

(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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR THE HEAT TREATMENT OF A STARTING MATERIAL

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR WÄRMEBEHANDLUNG EINES AUSGANGSMATERIALS

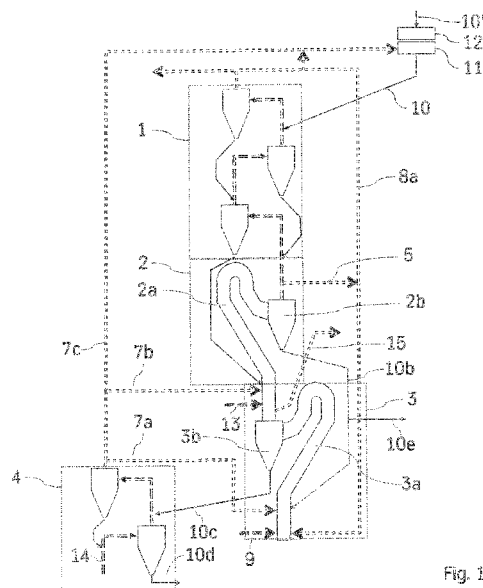


Fig. 1

(57) Abstract: The invention relates to a method for the heat treatment of a starting material, wherein the starting material having a grain size of less than 5mm is supplied to a pre-heating device and pre-heated there in the entrained flow, and subsequently calcined in an at least single-stage calcining device under oxidising conditions. The at least partially calcined material passing out of the calcining device is subject to a further heat treatment in a downstream reduction reactor under at least partially reduced conditions, and finally cooled in a cooling device, wherein a gas flow introduced in the reduction reactor subsequently passes through the calcining device and the pre-heating device, and forms a contaminant circuit between the reduction reactor, the calcining device and the pre-heating device, wherein contaminants contained in the gas flow accumulate on the material in the pre-heating device, and same are released back into the gas phase in the reduction reactor, and, in order to unload the contaminant circuit, a portion of the at least partially calcined material is discharged between the calcining device and the reduction reactor, and/or a portion of the gas flow is discharged between the reduction reactor and the pre-heating device.

(57) Zusammenfassung: Beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Wärmebehandlung eines Ausgangsmaterials

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2016/120253 A1



wird das Ausgangsmaterial mit einer Korngröße von weniger als 5mm einer Vorwärmanrichtung aufgegeben und dort im Flugstrom vorgewärmt und danach in einer mindestens einstufigen Calciniermanrichtung unter oxidierenden Bedingungen calciniert. Das aus der Calciniermanrichtung austretende zumindest teilweise calcinierte Material wird in einem nachgeschalteten Reduktionsreaktor einer weiteren Wärmebehandlung unter wenigstens teilweise reduzierenden Bedingungen ausgesetzt und schließlich in einer Kühleinrichtung gekühlt, wobei ein in dem Reduktionsreaktor eingesetzter Gasstrom nachfolgend die Calciniermanrichtung und die Vorwärmanrichtung durchsetzt und sich zwischen dem Reduktionsreaktor, der Calciniermanrichtung und der Vorwärmanrichtung ein Schadstoffkreislauf ausbildet, wobei sich im Gasstrom enthaltene Schadstoffe in der Vorwärmanrichtung am Material anlagern und im Reduktionsreaktor wieder in die Gasphase freigesetzt werden und zur Entlastung des Schadstoffkreislaufs ein Teil des zumindest teilweise calcinierten Materials zwischen Calciniermanrichtung und Reduktionsreaktor ausgeschleust wird und/oder ein Teil des Gasstroms zwischen Reduktionsreaktor und Vorwärmanrichtung ausgeschleust wird.

Verfahren zur Wärmebehandlung eines Ausgangsmaterials

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Wärmebehandlung eines Ausgangsmaterials, wobei das Material vorgewärmt, anschließend calciniert und schließlich gekühlt wird.

Zur Erzeugung qualitativ hochwertigen Kalkes oder Dolomits, beispielsweise für den Einsatz in einem Stahlwerk oder bei Rauchgasentschwefelungsanlagen, werden üblicherweise entweder schwefelarme Brennstoffe verwendet oder es werden zur Branntkalkherstellung schwefelreiche Brennstoffe in Verbindung mit Gas- oder Feststoffbypassanlagen eingesetzt. Der Qualitätsanspruch für Restschwefel liegt üblicherweise zwischen 0,03 und 0,05% Schwefel im Produkt. Werden bei einer Anlage zum Brennen von stückigem Kalk mit Schachtvorwärmer und Drehofen schwefelreiche Brennstoffe eingesetzt, wird meist eine Bypasseinrichtung zwischen Drehofen und Vorwärmer vorgesehen (DE 100 60 381 A1 und WO 96 00703A1). Eine hinreichende Funktionsweise der Gasbypasseinrichtungen ist nur dann gegeben, wenn im Drehofen eine für die Produktqualität ausreichende Verflüchtigung des an den Feststoffoberflächen angelagerten Schwefels erfolgt. Bei einer oxidierenden Ofenatmosphäre ist es hierfür notwendig, an den Feststoffoberflächen zumindest kurzzeitig Gasphasentemperaturen zwischen 1.300 und 1.400 °C zu erzeugen, um den als Calciumsulfat vorliegenden Schwefel zu zersetzen und den Schwefel als Schwefeldioxid in die Gasphase zu überführen. Das bei diesen hohen Temperaturen gebrannte Material weist jedoch eine geringere Reaktivität auf, was sich in o.a. Anwendungsbereichen eher nachteilig auswirkt.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zu Grunde, ein energieeffizientes Verfahren zur Wärmebehandlung eines Ausgangsmaterials, insbesondere eines calcium- oder magnesiumstämmigen Ausgangsmaterials, anzugeben, bei dem unter Verwendung schwefelreicher Brennstoffe, wie Petrolkoks oder Ersatzbrennstoffe, ein Produkt erzeugt werden kann, das alle Anforderungen an die Produktqualität hinsichtlich des maximalen Restschwefelgehaltes sowie einer gleichzeitig hohen Reaktivität erfüllt. Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch die Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Nähere Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand der weiteren Ansprüche.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Wärmebehandlung eines Ausgangsmaterials wird das Ausgangsmaterial mit einer Korngröße von weniger als 5mm einer Vorwärmeinrichtung aufgegeben und dort im Flugstrom vorgewärmt und danach in einer mindestens einstufigen

Calciniereinrichtung unter oxidierenden Bedingungen calciniert. Das aus der Calciniereinrichtung austretende zumindest teilweise calcinierte Material wird in einem nachgeschalteten Reduktionsreaktor einer weiteren Wärmebehandlung unter reduzierenden Bedingungen ausgesetzt und schließlich in einer Kühleinrichtung gekühlt, wobei ein in dem Reduktionsreaktor eingesetzter Gasstrom nachfolgend die Calciniereinrichtung und die Vorwärmeinrichtung durchströmt und sich zwischen dem Reduktionsreaktor, der Calciniereinrichtung und der Vorwärmeinrichtung ein Schadstoffkreislauf ausbildet, wobei sich im Gasstrom enthaltene Schadstoffe in der Vorwärmeinrichtung am Material anlagern und im Reduktionsreaktor wieder in die Gasphase freigesetzt werden und zur Entlastung des Schadstoffkreislaufs ein Teil des zumindest teilweise calcinierten Materials zwischen Calciniereinrichtung und Reduktionsreaktor ausgeschleust wird und/oder ein Teil des Gasstroms zwischen Reduktionsreaktor und Vorwärmeinrichtung ausgeschleust wird.

Das obige Verfahren ermöglicht die Wärmebehandlung von Ausgangsmaterial, insbesondere calcium- oder magnesiumhaltigem Ausgangsmaterial mit einem hohen Anspruch an die Produktqualität, insbesondere hinsichtlich eines niedrigen Schwefelgehaltes und einer hohen Produktreaktivität, unter Einsatz von schwefel- und/oder chlorhaltigen Brennstoffen, insbesondere festen Brennstoffen, wie Petrolkoks oder Ersatzbrennstoffen.

Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird das feinkörnige, pulverförmige bzw. teilweise agglomerierte, vorzugsweise calcium- oder magnesiumhaltige Material in der beispielsweise durch einen Zyklonvorwärmer gebildeten Vorwärmeinrichtung im Gegenstrom vorgewärmt, auf die in oxidierender Gasatmosphäre ($\lambda > 1$) betriebene Calciniereinrichtung aufgegeben und dort vollständig oder zumindest teilweise calciniert und abgeschieden. Die Adsorption des Schwefels in der Vorwärmeinrichtung erfolgt nahezu vollständig an den vorgewärmten Partikeloberflächen. Der Schwefel liegt bei Eintritt in die Calciniereinrichtung damit hauptsächlich als Calcium- oder Magnesiumsulfat vor, das bei gegebenen Calcinationstemperaturen von 600 bis 900 °C thermisch praktisch nicht zersetzt wird. Die Zersetzung des Schwefels findet in dem nachgeschalteten, reduzierend betriebenen Reduktionreaktor statt. Bei reduzierenden Bedingungen ($\lambda < 1$) werden die Sulfatverbindungen bereits bei etwa 900 °C Gasphasentemperatur quantitativ zersetzt. Der Schwefelkreislauf bildet sich damit zwischen dem Reduktionsreaktor und der Vorwärmeinrichtung aus.

Abhängig von den Schwefeleinträgen über schwefelreiche Brennstoffe und der zulässigen Emission der Vorwärmanrichtung ist es zwingend erforderlich, eine Schwefelsenke zu schaffen. Diese kann entweder über die Ausschleusung eines Teils des Gasstromes (Gasbypass) oder eines Teils des calcinierten Materials (Feststoffbypass) erfolgen. Der Feststoffstrom wird zwischen Calciniereinrichtung und Reduktionsreaktor ausgeschleust. Der Teilgasstrom kann entweder an einer oder mehreren Stellen der oxidierend betriebenen Calciniierstufe abgezogen werden. Im Gasbypass wird der in der Gasphase enthaltene Schwefel durch Gaskühlung auf dem in Abgas enthaltenen Feststoff gebunden.

Das aus der Reduktionsstufe austretende, nahezu vollständig entschwefelte Produkt wird in einer Kühleinrichtung auf die gewünschte Endtemperatur gekühlt. Die Kühleinrichtung kann beispielsweise als Zyklonkühler, Fließbettkühler oder dergleichen ausgeführt sein, in dem vorzugsweise die für die Verbrennung notwendige Luft vorgewärmt wird, sodass sich der Wärmeverbrauch der Anlage reduziert.

Bei dem der Vorwärmanrichtung zuzuführenden Ausgangsmaterial handelt es sich vorzugsweise um calcium- oder magnesiumhaltiges Material. Das Ausgangsmaterial kann weiterhin in feinkörniger oder pulverförmiger oder teilweise agglomerierter Form vorliegen.

Sowohl dem Reduktionsreaktor als auch der Calciniereinrichtung muss Energie zugeführt werden. Die Energiezufuhr für die Calciniereinrichtung kann dabei ausschließlich über den Gasstrom aus dem Reduktionsreaktor erfolgen, an deren Austritt eine bestimmte Menge an Kohlenmonoxid vorliegt, welches in der oxidierenden Atmosphäre der Calciniereinrichtung unter Zuführung von Luft verbrannt wird. Alternativ kann die Energiezufuhr auch über mehrere Stellen des Reduktionsreaktors und der Calciniereinrichtung erfolgen. Die Energie, welche dem Reduktionsreaktor und der Calciniereinrichtung zur Verfügung gestellt wird, kann beispielsweise durch Verbrennung oder Vergasung von schwefelhaltigem, festen Brennstoff erfolgen.

Der Reduktionsreaktor kann aus einem Flugstromreaktor mit nachgeschaltetem Abscheider bestehen, wobei darauf geachtet werden muss, dass auch der Abscheider vollständig reduzierend betrieben wird. Alternativ wäre auch vorstellbar, dass der Reduktionsreaktor aus einem Wirbelschichtreaktor oder einem ähnlichem Aggregat besteht. Eine weitere Ausgestaltungsmöglichkeit des Reduktionsreaktors wäre eine Konditioniertrommel mit nachgeschalteter mindestens einstufiger Kühleinrichtung, wobei ein Teil der in der

Kühleinrichtung entstehenden Abluft unter Umgehung der Konditioniertrommel der oxidierend betriebenen Calciniereinrichtung zugeführt wird.

Ist die Kühleinrichtung so ausgestaltet, dass wenigstens zwei verschiedene Abluftströme mit unterschiedlichem Temperaturniveau entstehen, wird vorteilhafter der Abluftstrom mit der niedrigeren Temperatur unter Umgehung der Konditioniertrommel der oxidierend betriebenen Calciniereinrichtung zugeführt.

Gemäß einem bevorzugten Betrieb soll durch gezielte Beeinflussung der Atmosphäre im Reduktionsreaktor und/oder in der Calcinatiereinrichtung, durch Gasrezirkulation und/oder gestufte Luft/Brennstoffzugabe eine maximale Anreicherung einzelner Abgaskomponenten, wie beispielsweise CO_2 aus der Entsäuerung des Rohmaterials und der Brennstoffumsetzung, herbeigeführt werden. Dabei wird vorzugsweise eine Konzentration von 40 bis 90 % CO_2 bezogen auf trockenes Abgas angestrebt. Eine solche Konzentration erlaubt den Einsatz dieses Gases beispielsweise in der Sodaherstellung.

Vorzugsweise wird das zu behandelnde Material in der oxidierend betriebenen Calciniereinrichtung und in dem reduzierend betriebenen Reaktionsreaktor auf gleicher bzw. annähernd gleicher Materialtemperatur gehalten. Je nach Material kann es aber auch zweckmäßig sein, wenn das Material aus der oxidierend betriebenen Calciniereinrichtung in dem reduzierend betriebenen Reaktionsreaktor auf einem niedrigeren oder einem höheren Temperaturniveau als in der oxidierend betriebenen Calciniereinrichtung behandelt wird.

Für einen energiesparenden Betrieb kann dem Reduktionsreaktor Abgas aus der oxidierend betriebenen Calciniereinrichtung oder Abgas aus der Vorwärmeinrichtung oder eine Mischung aus diesen Abgasen zurückgeführt werden. Auch die wenigstens teilweise Verwendung der Abluft aus der Kühleinrichtung als Verbrennungsluft in der Calciniereinrichtung wirkt sich positiv auf den Wärmeverbrauch aus.

Gemäß einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung ist es möglich, in der oxidierend betriebenen Calciniereinrichtung das vorgewärmte Material nur teilweise zu calcinieren und die Restcalcinierung im Reduktionsreaktor erfolgen zu lassen.

Werden Calciniereinrichtung und Reduktionsreaktor als Flugstromreaktoren mit Abscheider ausgeführt, wäre es möglich, flugfähigen Brennstoff direkt aufzugeben, wenn die

Temperaturen für eine Zündung des Brennstoffs ausreichend sind. Dies kann besonders im Reduktionsreaktor problematisch sein, wenn die Temperatur des Abgases aus der Kühleinrichtung nicht ausreichen sollte. Aus diesem Grund könnte es sinnvoll sein, einen Teilgasstrom nach der oxidierend betriebenen Calciniereinrichtung oder aus der Vorwärmeinrichtung zu entnehmen, um hiermit das Temperaturniveau der Verbrennungsluft anzuheben. Alternativ können auch eine oder mehrere Brennkammern vorgeschaltet werden. Die Brennkammern können entweder für feste, feinkörnige Brennstoffe, wie Kohle oder stückige Ersatzbrennstoffe, ausgeprägt sein. Es wäre möglich, die Brennkammer an den Reduktionsreaktor und/oder die Calciniereinrichtung, insbesondere im Bereich der Steigschächte, direkt anzusetzen.

Eine weitere mögliche Ausführung besteht darin, eine Brennkammer oder einen Vergaser für die Brennstoffbereitstellung in Richtung der Gasströmung gesehen vor dem Reduktionsreaktor und vor der Calciniereinrichtung einzusetzen oder in den Reduktionsreaktor und die Calciniereinrichtung flugfähigen Brennstoff und vorgewärmte Luft, z.B. aus der Kühleinrichtung zuzuführen, so dass die gewünschten stöchiometrischen Bedingungen eingestellt werden.

Um in der oxidierend betriebenen Calciniereinrichtung die für die Calcination notwendige Wärmemenge zur Verfügung zu stellen, kann es abhängig von der zur Verfügung stehenden Trärgasmenge notwendig sein, Temperaturen einzustellen, die höher sind, als die des Reduktionsreaktors. Es kann aber auch der umgekehrte Fall eintreten. Vorzugsweise wird das Material aus der oxidierend betriebenen Calciniereinrichtung in dem reduzierend betriebenen Reduktionsreaktor auf gleicher Materialtemperatur gehalten, um eine gleichmäßige Calcinierung zu erreichen.

Um eine schonende Calcinierung des feinkörnigen, pulverförmigen bzw. agglomerierten Materials zu gewährleisten, können Luft-, Brennstoff- und Materialaufgabe in der Calciniereinrichtung jeweils gestuft, also in verschiedenen Ebenen, erfolgen.

Das erfindungsgemäße Verfahren bezieht sich primär auf die Wechselwirkungen bei der Wärmebehandlung von feinkörnigem oder pulverförmigem Material, wie Kalk und Dolomit, in Hinblick auf schwefelreiche Brennstoffe. Die Zersetzung flüchtiger Komponenten in reduzierender Atmosphäre kann aber auch für andere kreislaufbildende Verbindungen

gelten. Bei der Calcinierung von kalk- oder dolomithaltigen Materialien gilt dies insbesondere für Kalium- und Natriumsulfatverbindungen sowie Alkalichloride.

Weist das Ausgangsmaterial (Schüttgut) mehr als 2% Feuchte oder gar mehr als 5% Feuchte auf, ist es vorteilhaft, wenn der Vorwärmeinrichtung ein Trocknungsaggregat vorgeschaltet ist und das Schüttgut in dem Trocknungsaggregat mit Abgasen aus der Vorwärmeinrichtung und/oder der Kühlvorrichtung getrocknet wird. Sofern das Schüttgut vor der Trocknung noch nicht die gewünschte Korngröße von weniger als 5mm, vorzugsweise weniger als 3mm, aufweist, kann vorgesehen werden, dass das Schüttgut vor dem Trocknungsaggregat oder in einer im Trocknungsaggregat integrierten Zerkleinerungseinrichtung auf die gewünschte Korngröße zerkleinert wird.

Die Verfahrensbedingungen werden vorzugsweise so eingestellt, dass sich nach der Kühlung ein Produkt ergibt, das weniger als 0,1 Gew.-% Schwefel, vorzugsweise weniger als 0,05 Gew.-% Schwefel und höchstvorzugsweise weniger als 0,03 Gew.-% Schwefel enthält. Bei Verwendung eines calcium- oder magnesiumstämmigen Ausgangsmaterials soll vorzugsweise ein Produkt mit einer Reaktivität nach DIN 459-2 von weniger als 2 Minuten entstehen.

Das oben beschriebene Verfahren kann aber auch bei anderen feinkörnigen oder pulverigen bzw. agglomerierten Schüttgütern angewendet werden, bei denen die Anforderung besteht, bestimmte Kreislaufbildner, wie z.B. Schwefel, im Endprodukt zu mindern.

Weitere Vorteile und Ausgestaltungen der Erfindung werden anhand der nachfolgenden Beschreibung und der Zeichnung näher erläutert.

In der Zeichnung zeigen

Fig. 1 eine schematische Darstellung einer Anlage zur Durchführung des Verfahrens zur Wärmebehandlung eines Ausgangsmaterials gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel und

Fig. 2 eine schematische Darstellung einer Anlage zur Durchführung des Verfahrens zur Wärmebehandlung eines Ausgangsmaterials gemäß einem zweiten Ausführungsbeispiel und

Fig. 3 eine schematische Darstellung einer Anlage zur Durchführung des Verfahrens zur Wärmebehandlung eines Ausgangsmaterials gemäß einem dritten Ausführungsbeispiel.

Die Anlage zur Durchführung des Verfahrens zur Wärmebehandlung eines Ausgangsmaterials, insbesondere eines feinkörnigen oder pulverförmigen oder teilweise agglomerierten Materials, gemäß Fig. 1 weist eine durch einen mehrstufigen Zyklonvorwärmer gebildete Vorwärmeinrichtung 1, eine Calciniereinrichtung 2, einen Reduktionsreaktor 3 und eine durch einen zweistufigen Zyklonkühler gebildete Kühleinrichtung 4 auf. Die Calciniereinrichtung 2 und der Reduktionsreaktor 3 weisen jeweils einen Flugstromreaktor (Steigrohrschacht) 2a, 3a mit nachgeschaltetem Abscheider 2b, 3b auf. Die gesamte Wärmebehandlung erfolgt somit im Flugstrom.

Der Reduktionsreaktor 3 wird mit Abgasen 8a der Vorwärmeinrichtung 1, Abgasen 5 der Calciniereinrichtung 2 und/oder einer Mischung aus diesen Abgasen betrieben. Weiterhin werden dem Reduktionsreaktor Brennstoff 9 und Abgase 7a der Kühleinrichtung 4 als Verbrennungsluft zugeführt.

Der Vorwärmeinrichtung 1 wird ein feinkörniges oder pulverförmiges oder teilweise agglomeriertes Material 10 mit einer Korngröße von weniger als 5 mm, vorzugsweise weniger als 3 mm, aufgegeben. Sollte als Material 10 ein Schüttgut 10' mit einer Feuchte von mehr als 2% oder gar mehr als 5% Verwendung finden, kann dieses Schüttgut in einem optionalen Trocknungsaggregat 11 mit den Abgasen der Vorwärmeinrichtung 1 getrocknet werden. Weiterhin kann das Schüttgut 10' vor dem Trocknungsaggregat oder in einer im Trocknungsaggregat integrierten Zerkleinerungseinrichtung 12 auf eine Korngröße von weniger als 5mm, vorzugsweise weniger als 3mm, zerkleinert werden.

Das Material 10 wird in der Vorwärmeinrichtung 1 im Gegenstrom zu den Abgasen der Calciniereinrichtung 2 vorgewärmt und gelangt als vorgewärmtes Material 10a in die Calciniereinrichtung 2, wo es mit den Abgasen des Reduktionsreaktors 3 in einer oxidierenden Atmosphäre unter Zugabe von sauerstoffhaltiger Verbrennungsluft in Form von Abluft 7b der Kühleinrichtung 4 und unter optionaler Zugabe von Brennstoff 13 zumindest teilweise calciniert wird. Die Calcinationstemperaturen in der Calciniereinrichtung liegen bei Kalk im Bereich von 800 bis 900°C und im Falle von Dolomit im Bereich von 600 bis 700°C. Die Verbrennungsluftzugabe und/oder die Brennstoffzugabe können auch gestuft, d.h. in

wenigstens zwei unterschiedlichen Ebenen, erfolgen. Im Abscheider 2b wird das in der Calciniereinrichtung 2 zumindest teilweise calcinierte Material 10b abgeschieden und dem Reduktionsreaktor 3 zugeführt und dort einer weiteren Wärmebehandlung unter reduzierenden Bedingungen ausgesetzt. Zweckmäßigerweise wird der Reduktionsreaktor 3 mit der gleichen Temperatur wie die Calciniereinrichtung betrieben. Im Abscheider 3b wird das weiter behandelte Material 10c abgeschieden und in der nachfolgenden Kühleinrichtung 4 mittels Luft 14 oder einem anderen Kühlmedium gekühlt. Das gekühlte Endprodukt 10d wird abgeführt.

Da der im Reduktionsreaktor 3 eingesetzte Gasstrom nachfolgend die Calciniereinrichtung 2 und die Vorwärmeinrichtung 1 durchsetzt, kann sich, insbesondere bei Verwendung eines schwefelhaltigen Brennstoffs, zwischen dem Reduktionsreaktor 3, der Calciniereinrichtung 2 und der Vorwärmeinrichtung 1 ein Schadstoffkreislauf ausbilden, wobei sich im Gasstrom enthaltene Schadstoffe in der Vorwärmeinrichtung 1 am Material 10 anlagern und im Reduktionsreaktor 3 wieder in die Gasphase freigesetzt werden. Zur Entlastung des Schadstoffkreislaufs kann ein Teil 10e des calcinierten Materials zwischen Calciniereinrichtung 2 und Reduktionsreaktor 3 ausgeschleust werden. Alternativ oder zusätzlich kann auch ein Teil 15 des Gasstroms nach dem Reduktionsreaktor 3 und vor der Vorwärmeinrichtung 1 ausgeschleust werden. In der dargestellten Anlage wird der Teil 15 des Gasstroms im Übergangsbereich zwischen Reduktionsreaktor 3 und Calciniereinrichtung 2 abgezweigt und in an sich bekannter Art und Weise verarbeitet.

Das Ausführungsbeispiel gemäß Fig. 2 entspricht bis auf die Zufuhr des Brennstoffs im Wesentlichen dem ersten Ausführungsbeispiel. In Fig. 2 wird der Brennstoff der Calciniereinrichtung 2 und dem Reduktionsreaktor 3 nicht unmittelbar, sondern über vorgeschaltete Brennkammern 16, 17 zugeführt, wobei feste, flüssige oder gasförmige Brennstoffe zum Einsatz kommen können. Die Brennkammern 16, 17 könnten auch direkt an den Reduktionsreaktor 3 und/ oder die Calciniereinrichtung 2, insbesondere im Bereich der Steigschächte, angesetzt werden. Die zusätzlichen Brennkammern ermöglichen auch den Einsatz von problematischeren Brennstoffen, insbesondere Ersatzbrennstoffen, die im Flugstrom nicht gezielt verbrannt werden können.

Das Ausführungsbeispiel gemäß Fig. 3 entspricht im Wesentlichen Fig. 1. Hier wird der Reduktionsreaktor 3 durch eine Konditioniertrommel gebildet. Die Kühleinrichtung 4 besteht beispielsweise aus einem Fließbettkühler oder ähnlichem Kühlaggregat 18. Die heiße Luft 6

des Kühlaggregats 18 wird der Konditioniertrommel als vorgewärmte Verbrennungsluft in Höhe der Aufgabe des Brennstoffs 9 zugeführt. Es kann an anderer Stelle der Kühleinrichtung weitere vorgewärmte Luft 7 entnommen werden, welche als Verbrennungsluft 7b in der Calcinierereinrichtung 2 und/oder als Trocknungsluft 7c im Trocknungsaggregat 11 eingesetzt werden kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Wärmebehandlung eines Ausgangsmaterials (10),
wobei
das Ausgangsmaterial (10) mit einer Korngröße von weniger als 5mm einer Vorwärmeinrichtung (1) aufgegeben und dort im Flugstrom vorgewärmt wird,
danach in einer mindestens einstufigen Calciniereinrichtung (2) unter oxidierenden Bedingungen calciniert wird,
das aus der Calciniereinrichtung (2) austretende zumindest teilweise calcinierte Material (10b) in einem nachgeschalteten Reduktionsreaktor (3) einer weiteren Wärmebehandlung unter reduzierenden Bedingungen ausgesetzt wird und
schließlich in einer Kühleinrichtung (4) gekühlt wird, wobei
ein in dem Reduktionsreaktor (3) eingesetzter Gasstrom nachfolgend die Calciniereinrichtung (2) und die Vorwärmeinrichtung (1) durchsetzt und sich zwischen dem Reduktionsreaktor, der Calciniereinrichtung und der Vorwärmeinrichtung ein Schadstoffkreislauf ausbildet, wobei sich im Gasstrom enthaltene Schadstoffe in der Vorwärmeinrichtung (1) am Material anlagern und im Reduktionsreaktor (3) wieder in die Gasphase freigesetzt werden und
zur Entlastung des Schadstoffkreislaufs ein Teil (10e) des zumindest teilweise calcinierten Materials zwischen Calciniereinrichtung (2) und Reduktionsreaktor (3) ausgeschleust wird und/oder ein Teil (15) des Gasstroms zwischen Reduktionsreaktor (3) und Vorwärmeinrichtung (1) ausgeschleust wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der oxidierend betriebenen Calciniereinrichtung um einen Flugstromreaktor handelt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** durch gezielte Beeinflussung der Atmosphäre im Reduktionsreaktor und/oder im Calcinationsreaktor durch Gasrezirkulation und/oder gestufte Luft/Brennstoffzugabe eine maximale Anreicherung einzelner Abgaskomponenten herbeigeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem feinkörnigen, pulverförmigen oder teilweise agglomerierten Material (10) um calcium- oder magnesiumhaltiges Material handelt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei der Kühlung Luft (14) zum Einsatz kommt, die nachfolgend im Reduktionsreaktor (3) und/oder in der Calciniereinrichtung (2) als vorgewärmte Verbrennungsluft zum Einsatz kommt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der die Reduktionsstufe verlassende Gasstrom in der oxidierend betriebenen Calciniereinrichtung unter Zuführung von Verbrennungsluft und optionaler Zuführung von weiterem Brennstoff nachverbrannt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Energiezufuhr für die Calciniereinrichtung (2) ausschließlich über den Gasstrom aus dem Reduktionsreaktor (3) oder über zusätzliche Brennstoffzugabe erfolgt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Reduktionsreaktor (3) ein Flugstromreaktor (3a) mit nachgeschaltetem Abscheider (3b) oder ein Wirbelschichtreaktor mit Abscheideeinrichtung oder eine Konditioniertrommel zur Anwendung kommt.
9. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das vorgewärmte Ausgangsmaterial in der Calciniereinrichtung (2) nur teilweise calciniert und im Reduktionsreaktor (3) fertig calciniert wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Teil der die Calciniereinrichtung (2) oder die Vorwärmeinrichtung (1) verlassenden Gasströme oder eine Mischung dieser Gasströme zum Reduktionsreaktor zurückgeführt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** Abluft (7a, 7b, 7c) aus der Kühleinrichtung (4) zumindest teilweise als Verbrennungsluft in den Reduktionsreaktor (3) und/oder in die Calciniereinrichtung (2) und/oder als Trocknungsluft in einem Trocknungsaggregat (11) für das Ausgangsmaterial eingeführt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Calciniereinrichtung (2) und/oder im Reduktionsreaktor eine Luft-Material- Brennstoffstufung realisiert ist.

13. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Temperaturniveau der Calciniereinrichtung und dem Reduktionsreaktor durch gezielte Einstellung der Brennstoff-/Luftverhältnisse derart eingestellt wird, dass das Produkt eine maximale Reaktivität aufweist.
14. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** für die Kühleinrichtung (4) ein Zyklonkühler, ein Fließbettkühler oder ein Wirbelschichtkühler oder dergleichen zur Anwendung kommt.
15. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Vorwärmeinrichtung (1) ein Trocknungsaggregat (11) vorgeschaltet ist und ein Schüttgut (10') mit mehr als 2% Feuchte aufgegeben und mit Abgasen aus der Vorwärmeinrichtung (1) und/oder der Kühleinrichtung (4) und/oder weiteren Gasströmen aus weiteren Anlagenteilen getrocknet wird.
16. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Schüttgut (10') vor dem Trocknungsaggregat (11) oder in einer im Trocknungsaggregat (11) integrierten Zerkleinerungseinrichtung (12) auf eine Korngröße von weniger als 5mm, vorzugsweise weniger als 3mm, zerkleinert wird.

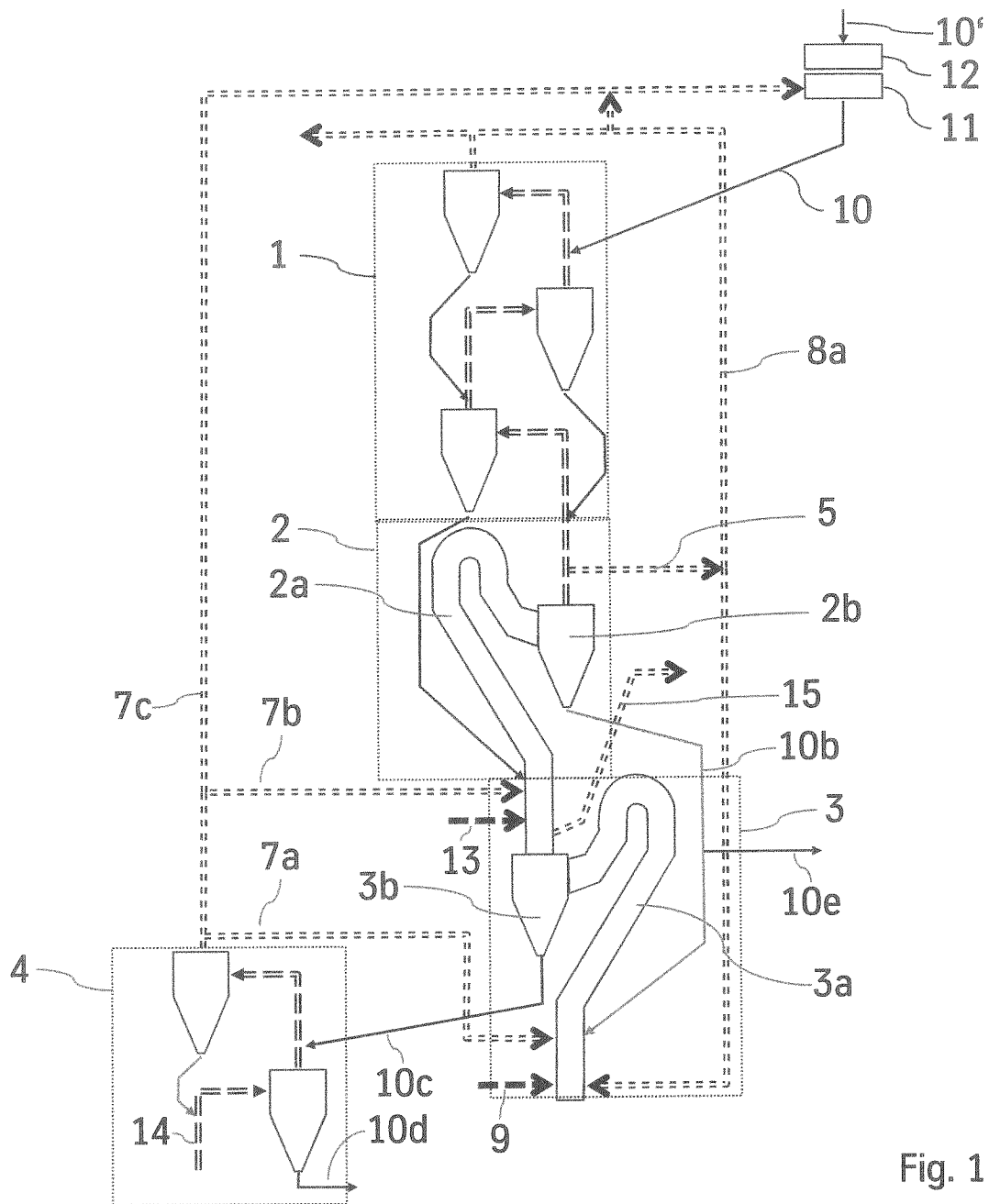


Fig. 1

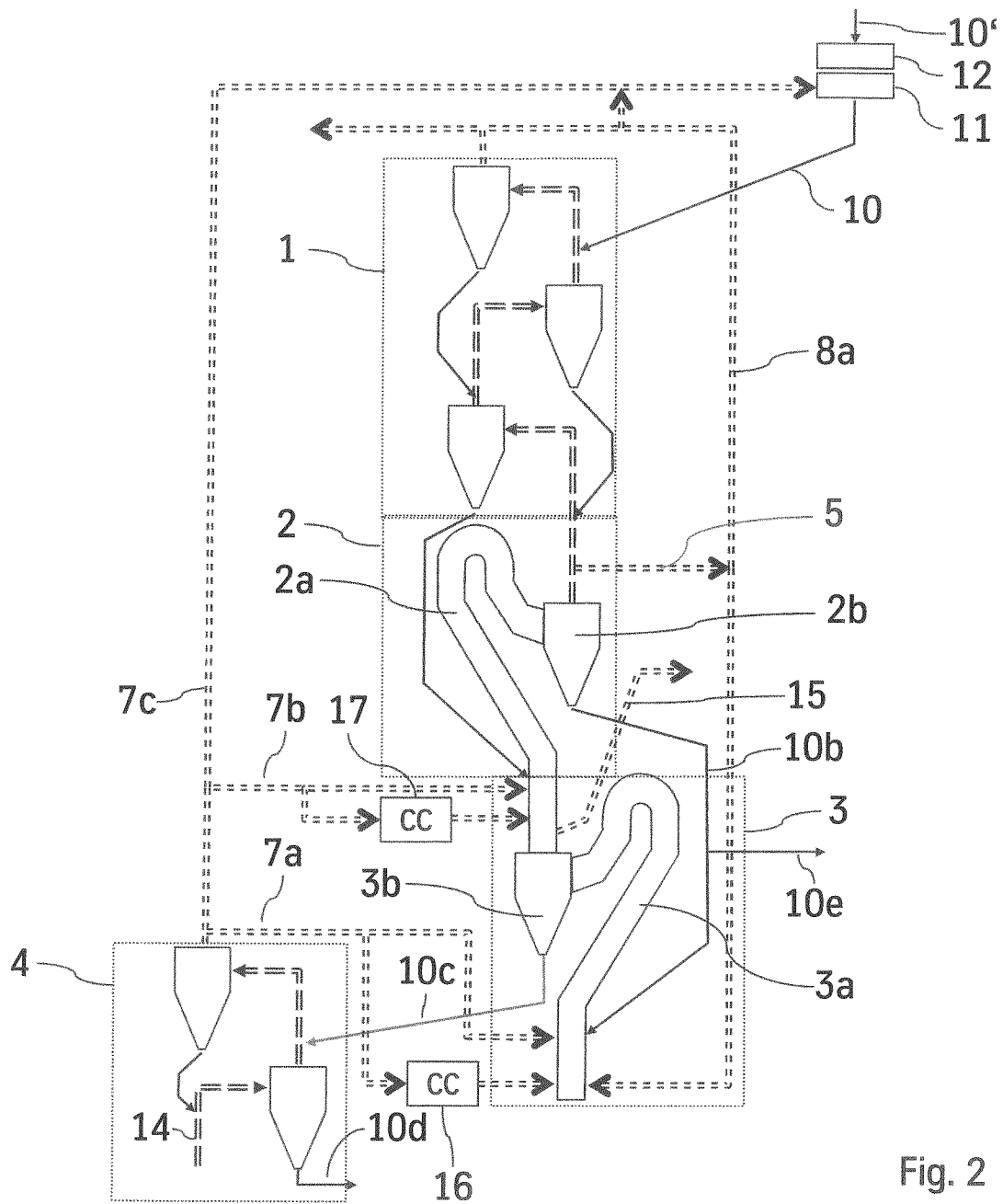


Fig. 2

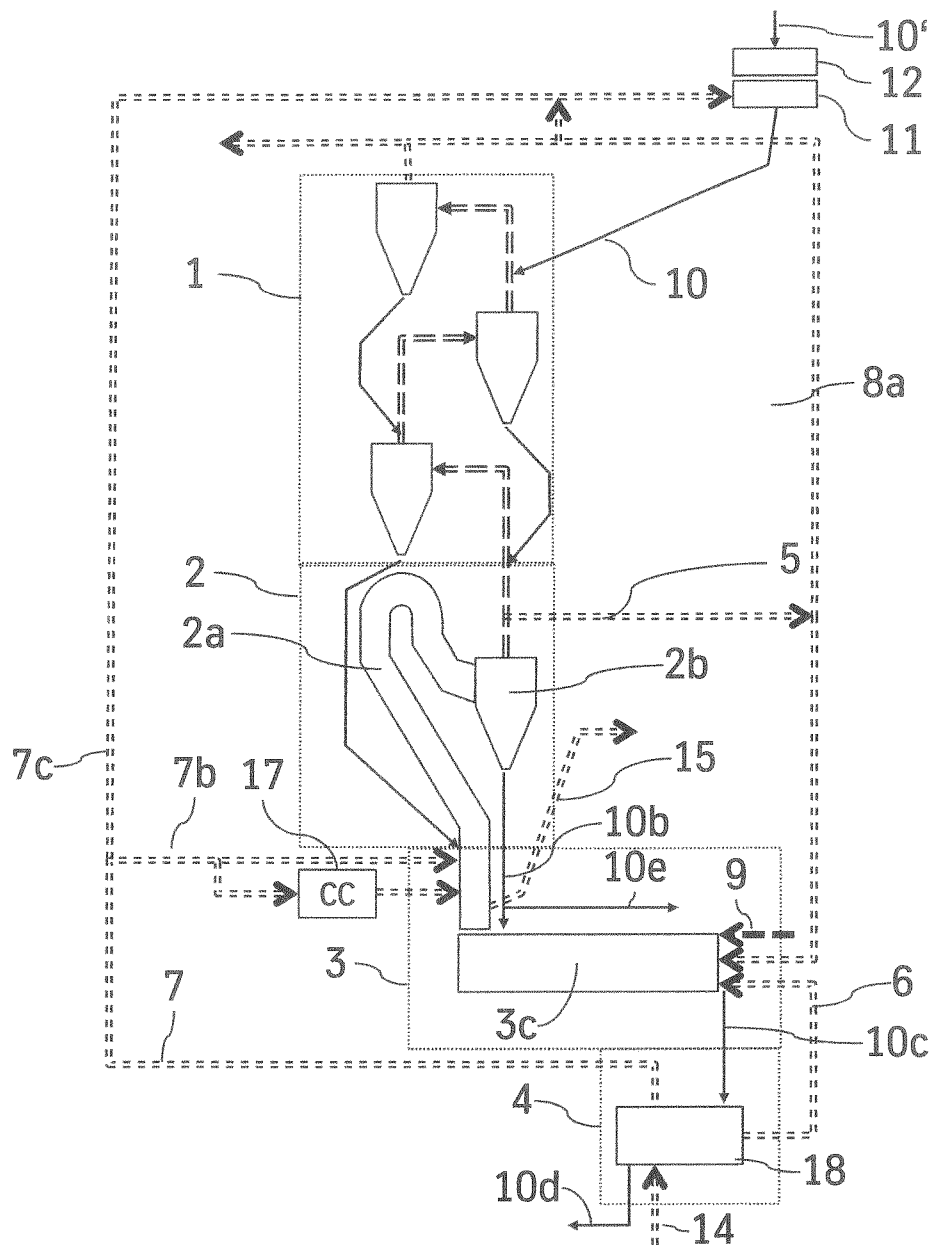


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/051536

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C04B2/10
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)
C04B

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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 10 2009 018099 A1 (POLYSIUS AG [DE]) 28 October 2010 (2010-10-28) the whole document	1-16
A	----- WO 02/46671 A1 (KRUPP POLYSIUS AG [DE]; PATZELT NORBERT [DE]; SCHMITZ THOMAS [DE]; GEB) 13 June 2002 (2002-06-13) the whole document	1-16
A	----- US 5 049 198 A (RIBAS ROGER S [US]) 17 September 1991 (1991-09-17) the whole document	1-16



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

13 April 2016

Date of mailing of the international search report

21/04/2016

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

Roesky, Rainer

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/051536

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102009018099 A1	28-10-2010	AU 2010241126 A1	15-09-2011
		CA 2753267 A1	28-10-2010
		DE 102009018099 A1	28-10-2010
		DK 2422154 T3	15-04-2013
		EP 2422154 A1	29-02-2012
		US 2011294084 A1	01-12-2011
		WO 2010121870 A1	28-10-2010

WO 0246671 A1	13-06-2002	AU 7976101 A	18-06-2002
		DE 10060381 A1	13-06-2002
		WO 0246671 A1	13-06-2002

US 5049198 A	17-09-1991	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C04B2/10
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C04B

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, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 10 2009 018099 A1 (POLYSIUS AG [DE]) 28. Oktober 2010 (2010-10-28) das ganze Dokument	1-16
A	WO 02/46671 A1 (KRUPP POLYSIUS AG [DE]; PATZELT NORBERT [DE]; SCHMITZ THOMAS [DE]; GEB) 13. Juni 2002 (2002-06-13) das ganze Dokument	1-16
A	US 5 049 198 A (RIBAS ROGER S [US]) 17. September 1991 (1991-09-17) das ganze Dokument	1-16



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

13. April 2016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/04/2016

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

Roesky, Rainer

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/051536

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102009018099 A1	28-10-2010	AU 2010241126 A1	15-09-2011
		CA 2753267 A1	28-10-2010
		DE 102009018099 A1	28-10-2010
		DK 2422154 T3	15-04-2013
		EP 2422154 A1	29-02-2012
		US 2011294084 A1	01-12-2011
		WO 2010121870 A1	28-10-2010

WO 0246671 A1	13-06-2002	AU 7976101 A	18-06-2002
		DE 10060381 A1	13-06-2002
		WO 0246671 A1	13-06-2002

US 5049198 A	17-09-1991	KEINE	
