(19) österreichisches patentamt

(10) **AT 010 125 U2 2008-09-15**

(12) # Gebrauchsmusterschrift

(21) Anmeldenummer: GM 182/08
(22) Anmeldetag: 2008-03-27
(42) Beginn der Schutzdauer: 2008-07-15
(45) Ausgabetag: 2008-09-15

(51) Int. Cl.[8]: **C04B 7/44**

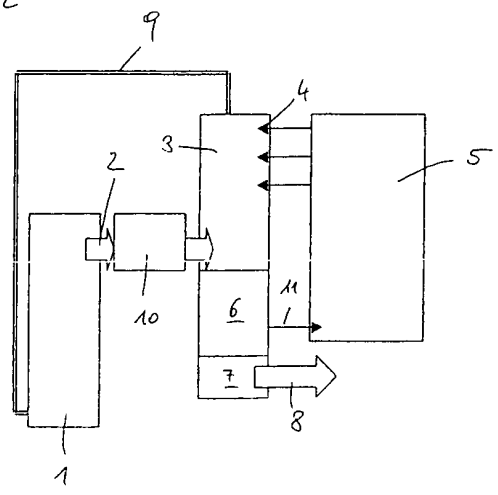
(73) Gebrauchsmusterinhaber:
KNOCH, KERN & CO. KG
A-9020 KLAGENFURT, KÄRNTEN (AT).

(72) Erfinder:
WESNER WOLFGANG DIPL.ING. MAG.
WIEN (AT).

(54) **VERFAHREN UND ANLAGE ZUM HERSTELLEN VON ERZEUGNISSEN, BEI DEM KOHLENDIOXID FREIGESETZT WIRD**

(57) Bei einem Verfahren und einer Anlage zum Herstellen von Erzeugnissen, insbesondere von Zement und/oder gebranntem Kalk aus karbonathaltigen Rohstoffen, wird das entstehende Kohlendioxid nicht in die Atmosphäre freigesetzt, sondern in Natriumformiat übergeführt und das so gebildete Natriumformiat in Natriumoxalat umgesetzt. Das so gebildete Natriumoxalat wird durch Umsetzen mit Kalziumhydroxid (gelöschter Kalk) in Kalziumoxalat übergeführt, das als Betonzuschlagstoff oder aber anderweitig verwendet werden kann.

fig. 2



AT 010 125 U2 2008-09-15

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung mit den Merkmalen der unabhängigen Ansprüche.

Insbesondere betrifft die Erfindung eine Anlage und ein Verfahren zum Herstellen von Zement und/oder von gebranntem Kalk. Sowohl beim Herstellen von Zement als auch beim Herstellen von gebranntem Kalk wird das in den Rohstoffen gebundene Karbonat in die Atmosphäre als Kohlendioxid freigesetzt.

Beim Herstellen von Zement und von gebranntem Kalk werden derzeit je Tonne Produkt (Zement/Kalk) 0,2 bis 0,3 Tonnen Kohlendioxid aus den beim Herstellen verwendeten Brennstoffen und 0,4 bis 0,5 Tonnen Kohlendioxid aus dem Rohstoff (Karbonatanteil der Rohstoffe) freigesetzt.

Dieses Freisetzen nicht unerheblicher Mengen von Kohlendioxid ist, im Hinblick auf die allgemeinen Bestrebungen der Klimaerwärmung durch Vermeidung von Kohlendioxid-Emissionen entgegenzuwirken, unerwünscht. Zusätzlich muss die Emission von Kohlendioxid als Kostenfaktor von zunehmender Bedeutung betrachtet werden.

Umgesetzte Konzepte zur Reduktion der Kohlendioxid-Emissionen betreffen bislang ausschließlich die Optimierung des Energiebedarfes, bzw. den Ersatz von fossilen Brennstoffen durch Sekundärbrennstoffe.

So beschreibt z.B. JP 2002255601 A ein Verfahren zum optimierten Verbrennen von festem Abfall als Ersatz von fossilen Brennstoffen, vielerorts ersetzen bereits energiereiche Abfälle einen Anteil des Kohle-, Öl- oder Gasbedarfs.

Alternative Strategien sehen den Ersatz von Zementklinker durch andere Hauptbestandteile nicht-karbonatischen Ursprungs vor. Die FR-A-2 669 918, JP 2003095711 A beschreiben den Ersatz für gebrannten Beton bestehend aus Aluminium- und Siliziumkomponenten.

Das Binden von beim Brennprozess freigesetztem Kohlendioxid ist technisch machbar und wird diskutiert. Neben den erheblichen Kosten dieser Verfahren ist vor allem die Frage der Endlagerung des Kohlendioxides unbefriedigend. Das Entfernen von Kohlendioxid aus einem Abgasstrom erfolgt dabei entweder durch Ausfrieren oder durch Absorption in Laugen. Die DE-A-4 303 174, DE-A-101 55 936, EP-A-0 953 748 beschreiben geschlossene Verbrennungssysteme mit Reinsauerstoffzufuhr und Kohlendioxid-Kühlfalle für Kraftwerke.

Die WO 02 083591 A beschreibt einen kohlendioxidemissionsfreien Betrieb eines Zementwerkes. Das entstehende Kohlendioxid wird an Kalziumchlorid (oder andere Metalloxide/-chloride aus Meersalz oder Abfällen) gebunden. So entsteht Kalziumkarbonat, das wieder im Prozess verarbeitet werden soll. Im Ergebnis wird hierbei aus Kalziumchlorid Kalziumoxid erzeugt, das Kohlendioxid bleibt im Kreislauf. Nachteil dieser Variante ist, dass die üblicherweise genutzten Karbonatgesteine auf diese Weise nicht mehr verarbeitet werden können und dass große Mengen Metallsalze zur Verarbeitung angeliefert werden müssten. Auch die Verwertung des entstehenden Chlorides muss als problematisch angesehen werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren und eine Anlage zum Durchführen desselben vorzuschlagen, mit welchen Kohlendioxid-Emissionen beseitigt oder doch erheblich verringert sind.

Gelöst wird diese Aufgabe erfindungsgemäß mit einem Verfahren, welches die Merkmale von Anspruch 1 aufweist und mit einer Anlage, welche die Merkmale des unabhängigen auf die Anlage gerichteten Anspruchs aufweist.

Bevorzugte und vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprü-

che.

Bei dem Verfahren gemäß der Erfindung, das insbesondere zum Herstellen von Zement und/oder gebranntem Kalk gedacht ist, erfolgt kein Freisetzen des im Kalk gebundenen Karbonats in die Atmosphäre.

Vorteilhaft ist es bei der Erfindung, dass das beim Verarbeiten von karbonathaltigem Gestein zu Zement und/oder gebranntem Kalk freigesetzte fossile Kohlendioxid nicht in die Atmosphäre gelangt, sondern wenigstens zu einem Teil in eine Verbindung übergeführt wird, die entweder endgelagert werden kann oder anderweitig verwendet werden kann.

Beispielsweise wird das beim Verarbeiten von karbonathaltigem Gestein, das beispielsweise zum Herstellen von Zement oder von Kalk verwendet wird, entstehende Kohlendioxid in Kalziumoxalat übergeführt, das als Betonzuschlagstoff Verwendung finden kann und/oder einfach endgelagert wird, wobei es auch in diesem Fall eine Kohlendioxidsenke ist.

Im Einzelnen erlaubt es die erfindungsgemäße Verfahrensführung vorteilhaft, dass eine künstliche Kohlendioxidsenke vor Ort geschaffen wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird dies durch die Synthese von Oxalsäure bzw. Oxalaten verwirklicht. Oxalate bilden mit Kalzium eine äußerst stabile Verbindung, das Kalziumoxalat. Die Wasserlöslichkeit von Kalziumoxalat ist geringer als die von Kalziumkarbonat, so dass die Verbindung beispielsweise geeignet ist, daraus Sand und/oder Steine herzustellen.

Das Kalziumoxalat oder eine Mischung von Kalziumoxid und Kalziumoxalat kann auch als Bindemittel oder als Zusatz zu hydraulischen Bindemitteln eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß angestrebte Senke für das karbonatische Kohlendioxid (fossiles Kohlendioxid) und für das beim Verbrennen von fossilen Energieträgern beim Herstellen von gebranntem Kalk und/oder Zement entstehende Kohlendioxid ist somit das Endprodukt Zement bzw. Beton.

Vorteilhaft bei der Erfindung ist auch, dass, im Gegensatz zu Kalziumkarbonat, das in der Lage ist, ein Mol Kohlendioxid je Mol Kalzium zu binden, Kalziumoxalat 2 Mol Kohlenstoff je Mol Kalzium in einer äußerst stabilen Form bindet. Dieser Umstand erlaubt es, neben den Oxalaten auch weiterhin die klassischen Oxide herzustellen und auch das aus den Brennstoffen anfallende Kohlendioxid zu binden.

Im Rahmen der Erfindung kann das Kalziumoxalat auf mehreren Wegen hergestellt werden.

Eine im Rahmen der Erfindung bevorzugte Variante ist die Verfahrensführung über Kohlenmonoxid.

Aus der EP 0 307 382 A ist es an sich bekannt, in einem Drehrohrofen, wie er in der Zementindustrie verwendet wird, das Verfahren so zu führen, dass aus dem gebildeten Kohlendioxid kontinuierlich Kohlenmonoxid hergestellt wird.

Bei dem Verfahren nach der Erfindung kann das Kohlenmonoxid entweder - unter Nutzung des Boudouard-Gleichgewichts - bereits bei dem Brennvorgang erzeugt werden, oder es wird in einer Nachverbrennungsstufe aus Kohlendioxid Kohlenmonoxid hergestellt. Die dabei ablaufende Reaktion ist folgende:

$$CO_2 + C \rightleftarrows 2\,CO$$

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird aus dem gebildeten Kohlen-

monoxid durch Einleiten desselben in eine (gesättigte) Lösung von Natriumformiat in Natronlauge bei einer Temperatur in der Gegend von 210° C unter hohem Druck Natriumoxalat hergestellt. Dies läuft nach folgender Reaktionsgleichung ab:

$$NaOH + CO \rightarrow HCOONa$$

Es reagiert also Natriumhydroxid mit Kohlenmonoxid zu Natriumformiat.

Das gebildete Natriumformiat kann durch rasches Erhitzen auf eine Temperatur in der Größenordnung von 360° C in Natriumoxalat übergeführt werden. Dabei läuft folgende Reaktion ab:

$$2\ HCOONa \rightarrow NaOOC{-}COONa + H_2$$

Bei dieser Reaktion entsteht Wasserstoff, der in einer Ausführungsform der Erfindung wieder der Verbrennung zugeführt werden kann, so dass Energie gespart wird.

Das nach obigem Schritt erhaltene Natriumoxalat kann in eine schwer lösliche Verbindung übergeführt werden, indem es mit Kalziumhydroxid umgesetzt wird, um das schwer lösliche Kalziumoxalat zu bilden:

$$Na_2C_2O_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaC_2O_4 + 2\ NaOH$$

Die dabei entstehende Natronlauge kann wieder zum Herstellen von Natriumformiat verwendet werden, indem es, wie oben angegeben, mit Kohlenmonoxid umgesetzt wird.

Das erwähnte Verwenden von beim erfindungsgemäßen Verfahren entstehendem Kalziumoxalat als Betonzuschlagsstoff ist ein Beispiel. Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren entstehenden Zwischenprodukte wie Natriumformiat oder Natriumoxalat können in der chemischen Industrie für Synthesen (z.B. Polymersynthesen) Verwendung finden.

Eine andere im Rahmen der Erfindung in Betracht gezogene Möglichkeit, das Oxalat herzustellen, geht von Natrium- oder Kaliumhydrogenkarbonat und/oder Natrium- oder Kaliumkarbonat aus, das in einem Wäscher aus dem Abgasstrom gewonnen wurde. Diese Karbonate werden chemisch oder elektrochemisch zu Oxalat dimerisiert und reduziert. Dabei können für diese Reaktionen auch Enzyme eingesetzt werden. Grundsätzlich besteht auch die Möglichkeit, Kohlendioxid durch Ausfrieren zu gewinnen und durch direkte Reduktion des superkritischen Kohlendioxids in Oxalat überzuführen.

Weitere Einzelheiten und Merkmale der Erfindung ergeben sich aus der nachstehenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen von Anlagen, die zum Durchführen des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet sind.

Es zeigt: Fig. 1 eine erste Ausführungsform einer Anlage schematisch und Fig. 2 eine zweite Ausführungsform, ebenfalls schematisch.

Die in Fig. 1 schematisch gezeigte Anlage umfasst einen Zementofen 1 (z.B. Drehrohrofen), in dem das Verfahren so geführt wird, dass beim Brennen schon im Ofen 1 aus dem der Zement-Rohstoffe und/oder von Kalk aus dem karbonathaltigen Gesteinsanteilen gebildetes Kohlendioxid (nach dem Boudouard-Gleichgewicht) in Kohlenmonoxid übergeführt wird.

Das gebildete Kohlenmonoxid (CO) wird über eine Leitung 2 in einen Wäscher 3 geleitet. In dem Wäscher 3 wird über Düsen 4 aus einem Vorratstank 5 eine gesättigte Lösung von Natriumformiat in Natriumhydroxid eingesprüht. Im unteren Bereich des Wäschers 3 ist eine Sedimentationszone 6 vorgesehen. Von der Sedimentationszone 6 geht eine Leitung 11 aus, über die mit Natriumformiat gesättigte Natriumhydroxid-Lösung in den Vorratstank 5 zurückgeführt

wird. Am unteren Ende des Wäschers 3 ist ein Bereich 7 vorgesehen, in dem sich das ausgefällte und abgesetzte Natriumformat sammelt, das dann durch einen Auslass 8 abgezogen wird.

Schließlich ist noch eine Leitung 9 vorgesehen, über die aus dem Wäscher 3 Restgas in den Zementofen 1 (Drehrohrofen) rückgeführt wird.

Bei der in Fig. 2 gezeigten Ausführungsform wird das Verfahren im Zementofen 1 (Drehrohrofen) so geführt, dass aus ihm kein Kohlenmonoxid sondern vorwiegend Kohlendioxid austritt.

Dieses Kohlendioxid wird in einer Erwärmungseinheit 10 nach dem oben erwähnten Boudouard-Gleichgewicht in Kohlenmonoxid übergeführt. Das so gebildete Kohlenmonoxid wird aus der Erwärmungseinheit 10 in den Wäscher 3 geleitet. Im übrigen entspricht die in Fig. 2 gezeigte Anlage der Anlage von Fig. 1.

Die anhand der Fig. 1 und 2 beschriebenen Anlagen können wie folgt betrieben werden:

Im Zementofen 1 wird entweder eine derartige Betriebsweise gewählt, dass direkt Kohlenmonoxid abgezogen werden kann, oder Kohlendioxid wird unter Beibehaltung der für die Zementherstellung üblichen Betriebsparameter aus dem Zementofen 1 abgezogen und in der Nachverbrennungs- bzw. Erwärmungseinheit 10 in Kohlenmonoxid umgewandelt. Das so gewonnene Kohlenmonoxid enthaltende Abgas wird in den Wäscher 3 geleitet, wo eine wässrige, nahezu gesättigte Lösung von Natriumformiat in Natronlauge (NaOH) aus dem Vorratsbehälter 5 über Düsen 4 eingesprüht wird. Der Vorratsbehälter 5 kann gleichzeitig als Lösebehälter für das Herstellungen der Natronlauge dienen. Über die Leitung 9 wird Restgas in den Verbrennungsraum des Zementofens 1 rückgeführt. Im Sedimentationsbereich 6 trennt sich auf Grund des überschrittenen Löslichkeitsproduktes kristallines Natriumformiat ab, das am Boden 7 des Wäschers 3 entnommen werden kann (z.B. über einen Schrägbettklärer). Das so gewonnene Natriumformiat wird anschließend getrocknet und erhitzt, wodurch Natriumoxalat entsteht. Das so erhaltene Natriumoxalat wird mit gebranntem Kalk oder direkt mit ungebranntem Kalk zur Reaktion gebracht, wobei das schwer lösliche Kalziumoxalat entsteht und die vorher eingesetzte Natronlauge wieder frei wird. Das Gleichgewicht liegt wegen der schlechten Löslichkeit des Kalziumoxalates ganz beim Produkt Kalziumoxalat. Während die Natronlauge wieder dem Behälter 5 zugeführt wird, wird das Kalziumoxalat weiterverwendet, z.B. Zement zugemischt.

Zusammenfassend kann ein Ausführungsbeispiel der Erfindung wie folgt beschrieben werden:

Bei einem Verfahren und einer Anlage zum Herstellen von Erzeugnissen, insbesondere von Zement und/oder gebranntem Kalk aus karbonathaltigen Rohstoffen, wird das entstehende Kohlendioxid nicht in die Atmosphäre freigesetzt, sondern in Natriumformiat übergeführt und das so gebildete Natriumformiat in Natriumoxalat umgesetzt. Das so gebildete Natriumoxalat wird durch Umsetzen mit Kalziumhydroxid (gelöschter Kalk) in Kalziumoxalat übergeführt, das als Betonzuschlagstoff oder aber anderweitig verwendet werden kann.

Ansprüche:

1. Verfahren zur Kalzination durch thermisches Behandeln karbonathaltiger Rohstoffe, insbesondere zum Herstellen von Zement und/oder gebranntem Kalk, *dadurch gekennzeichnet*, dass beim Verfahren anfallendes, insbesondere aus dem Rohstoff und aus dem Brennstoff, der bei der Kalzination verbrannt wird, entstehendes Kohlendioxid in eine in Wasser unlösliche Verbindung, insbesondere ein unlösliches Salz übergeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet*, dass Kohlendioxid in Oxalsäure und dann in ein Salz der Oxalsäure übergeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, *dadurch gekennzeichnet*, dass Kohlendioxid in Kohlenmonoxid übergeführt wird und letzteres in Oxalsäure übergeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, *dadurch gekennzeichnet*, dass Kohlenmonoxid zunächst in ein Formiat und dieses dann in ein Oxalat übergeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, *dadurch gekennzeichnet*, dass Kohlenmonoxid durch Umsetzen mit Natronlauge in Natriumformiat übergeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, *dadurch gekennzeichnet*, dass Natriumformiat durch thermisches Behandeln, insbesondere Erhitzen auf etwa 360°, in Natriumoxalat und Wasserstoff übergeführt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, *dadurch gekennzeichnet*, dass Kohlenmonoxid zum Bilden von Natriumformiat mit Natronlauge, die mit Natriumformiat gesättigt ist, in Berührung gebracht wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, *dadurch gekennzeichnet*, dass das aus der mit Natriumformiat gesättigten Natronlauge ausfallende Natriumformiat, das durch Umsetzen von Kohlenmonoxid mit Natronlauge gebildet wurde, abgetrennt und die verbleibende, mit Natriumformiat gesättigte Natronlauge in den Kreislauf rückgeführt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Kalzination durch thermisches Behandeln von karbonathaltigen Rohstoffen unter Bilden von Kohlenmonoxid ausgeführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Kalzination durch thermisches Behandeln von karbonathaltigen Rohstoffen unter Bilden von Kohlendioxid ausgeführt wird, und dass das gebildete Kohlendioxid in einer Nachverbrennungsstufe in Kohlenmonoxid übergeführt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 10, *dadurch gekennzeichnet*, dass Kohlenmonoxid in einem Wäscher mit einer mit Natriumformiat gesättigten Natriumhydroxidlösung in Berührung gebracht wird.

12. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, *dadurch gekennzeichnet*, dass Kohlendioxid aus dem Abgasstrom mit einer Lauge, insbesondere Natronlauge, ausgewaschen wird und dass die so erhaltenen Alkalikarbonate und/oder Alkali-Hydrogenkarbonate chemisch und/oder elektrochemisch zu Oxalat reduziert werden.

13. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, *dadurch gekennzeichnet*, dass Kohlendioxid aus dem Abgasstrom ausgefroren wird und dass das so erhaltene Kohlendioxid (superkritisches Kohlendioxid) zu Oxalsäure bzw. Oxalat reduziert wird.

14. Anlage zum Durchführen des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, *dadurch gekennzeichnet*, dass der Ausgang (2) eines Ofens (1) zur Kalzination durch thermisches Behandeln von karbonathaltigem Rohstoff, insbesondere eines Drehrohrofens zum Herstellen von Zement und/oder gebranntem Kalk, mit einem Wäscher (3) verbunden ist, dass in dem Wäscher (3) Sprühdüsen (4) für das Einsprühen von mit Natriumformiat gesättigter Natronlauge münden und dass am unteren Ende des Wäschers (3) ein Sedimentationsraum (6) für ausgefälltes Natriumformiat vorgesehen ist.

15. Anlage nach Anspruch 14, *dadurch gekennzeichnet*, dass vom unteren Ende (6) des Wäschers (3) eine Leitung (11) zum Rückführen von wässriger Natronlauge, die mit Natriumformiat gesättigt ist, in den Vorratsbehälter (3) ausgeht.

16. Anlage nach Anspruch 14 oder 15, *dadurch gekennzeichnet*, dass vom oberen Ende des Wäschers (3) eine Leitung (9), die zum Ofen (1) führt, ausgeht.

17. Anlage nach einem der Ansprüche 14 bis 16, *dadurch gekennzeichnet*, dass zwischen dem Ofen (1) und dem Wäscher (3) eine Erwärmungseinheit (10) zum Umwandeln von Kohlendioxid in Kohlenmonoxid vorgesehen ist.

Hiezu 1 Blatt Zeichnungen

Fig.1

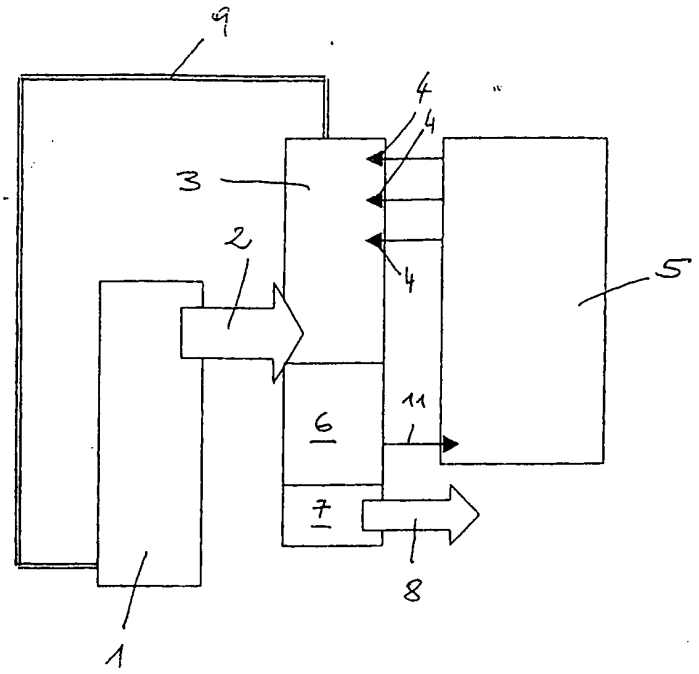


Fig.2

