

(19)



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

(11)

N° de publication :

LU103009

(12)

BREVET D'INVENTION

B1

(21) N° de dépôt: LU103009

(51) Int. Cl.:

F27B 1/00, F27B 7/20, F27D 17/00, C04B 7/12, F27B 1/26,
F27B 7/42, C04B 7/36, C04B 7/43

(22) Date de dépôt: 19/09/2022

(30) Priorité:

(43) Date de mise à disposition du public: 19/03/2024

(47) Date de délivrance: 19/03/2024

(73) Titulaire(s):

THYSSENKRUPP INDUSTRIAL SOLUTIONS AG –
45143 Essen (Allemagne), THYSSENKRUPP AG –
45143 Essen (Allemagne)

(72) Inventeur(s):

GRUND Guido – Allemagne, FLAßPÖHLER Melanie –
Allemagne, SCHEFER Dirk – Allemagne

(74) Mandataire(s):

thyssenkrupp Intellectual Property GmbH –
45143 Essen (Allemagne)

(54) **Thermische Behandlung von mineralischem Material, insbesondere Tonen, für die Zementindustrie, insbesondere zur Herstellung künstlicher Puzzolane.**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung thermisch behandelter Tone in einem Calcinator 10, wobei die bei der Erwärmung des Tones austretenden Schadstoffe im Calcinator 10 thermisch umgesetzt werden.

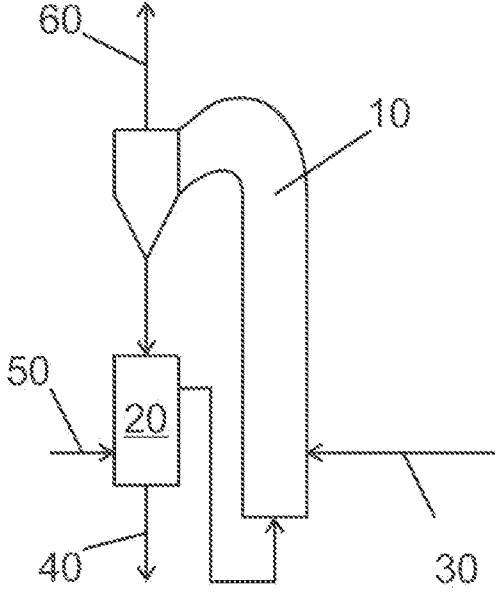


Fig. 1

Thermische Behandlung von mineralischem Material, insbesondere Tonen, für die Zementindustrie, insbesondere zur Herstellung künstlicher Puzzolane

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur thermischen Behandlung von mineralischem Material, insbesondere Tonen, und eine Anlage hierzu, wobei die Materialeigenschaften gleichzeitig zu einer Reduktion der bei der Herstellung entstehenden Luftschatzstoffe genutzt werden.

Tone und Tonartige Stoffe werden heutzutage oft verwendet, um beispielsweise künstliche Puzzolane herzustellen, die dann wiederum in der Zementherstellung verwendet werden. Ein Grund hierfür ist, dass beim Herstellen von Zementklinker, beispielsweise aus Kalkstein, aus dem Rohmaterial CO₂ entweicht. Um die CO₂-Emissionen zu reduzieren ist daher der Wechsel auf ein anderes Ausgangsprodukt, derzeit beispielsweise Ton, zur Vermeidung von klimaschädlichen Emissionen ein wichtiger Schritt.

Ein Nachteil bei Tonen ist, dass diese eine Reihe von Stoffen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen aufweisen. Ein Stoff, der bei der thermischen Behandlung von Tonen oftmals bei der Vorwärmung des Materials aus dem Ton austritt, ist Ammoniak. Da auch Ammoniak nicht an die Atmosphäre abgegeben werden soll (und darf), wird eine Abgasbehandlung nachgeschaltet, welches das Abgas, welches aus dem Vorwärmer kommt, nachbehandelt und Schadstoffe wie zum Beispiel Ammoniak und/oder Stickoxide aus dem Abgas entfernt. Eine derartige Abgasreinigung ist heute Stand der Technik und üblicherweise in praktisch jeder Industrieanlage zu finden, die mit höheren Temperaturen eine Materialbehandlung vornimmt, arbeitet.

Ein weiterer Schadstoff, welcher bei der Erwärmung von Tonen oftmals austritt, sind Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoff-haltige Verbindungen, hier und im Folgenden zur Vereinfachung (und unter Vernachlässigung weiterer Heteroatome) zusammengefasst unter C_xH_y die ebenfalls aus dem Abgas entfernt werden müssen.

Aus der DE 10 2011 014 498 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung eines Klinkerersatzstoffes bekannt.

Aus der US 9 458 059 B2 ist ein Herstellungsprozess für synthetische Puzzolane bekannt.

- 5 Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren bereitzustellen, welches die thermische Behandlung von mineralischem Material, insbesondere Tonen, insgesamt möglichst energiesparend und damit umweltschonend ermöglicht.

Gelöst wird diese Aufgabe durch das Verfahren mit den in Anspruch 1 angegebenen 10 Merkmalen. Vorteilhafte Weiterbildungen ergeben sich aus den Unteransprüchen, der nachfolgenden Beschreibung sowie den Zeichnungen.

Das erfindungsgemäße Verfahren dient zur Herstellung thermisch behandeltem mineralischen Material, insbesondere Tone, beispielsweise und insbesondere zur 15 Herstellung künstlicher Puzzolane zur Verwendung in der Zementindustrie. Die Herstellung erfolgt in einem Calcinator. Bei der Erwärmung von Tonen treten Schadstoffe auf, die nicht an die Umwelt abgegeben werden sollten. Dieses sind beispielsweise und insbesondere Ammoniak NH_3 und Kohlenwasserstoffe sowie Kohlenwasserstoff-Haltige-Verbindungen. Diese Schadstoffe werden üblicherweise energieaufwändig in einer der 20 Herstellungsvorrichtung nachgelagerten Abgasaufbereitung umgesetzt und so entfernt. Dieser Prozess ist jedoch energieaufwändig und führt dadurch zu weiteren, vermeidbaren CO_2 -Emissionen. Daher werden die bei der Erwärmung des Tones austretenden Schadstoffe im Calcinator thermisch umgesetzt. Im Calcinator herrscht insbesondere die für die Zersetzung der Schadstoffe richtige Temperatur. Hinzu tritt ein zusätzlicher, sehr 25 positiver Effekt auf. Aus dem Ton tritt üblicherweise Ammoniak aus. Bei der Verbrennung, die zur Erzeugung der Temperatur im Calcinator benötigt wird, entstehen Stickoxide. Die Stickoxide aus dem Verbrennungsprozess synproportionieren mit dem aus dem Ton stammenden Ammoniak zu Stickstoff und Wasser.. Somit wird ein doppelter Nutzen erzeugt und es kann sogar auf die übliche und energieaufwände nachgelagerte 30 Abgasbehandlung verzichtet werden.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird wenigstens ein Teil des mineralischen Materials, insbesondere des Tones direkt und ohne Vorwärmung in den

Calcinator eingebracht. Dieses erscheint zunächst widersinnig, da dadurch im Unterschied zum Stand der Technik auf die Energierückgewinnung im Vorwärmer verzichtet wird. Betrachtet man jedoch den Gesamtprozess einschließlich der Abgasreinigung, so zeigt sich überraschend, dass ein Verzicht auf die Vorwärmung durch

5 die bei der Abgasreinigung gesparte Energie mehr als kompensiert wird. Und wird dennoch eine nachgelagerte Abgasreinigung durchgeführt, so sind zum einen die dort erforderlichen Minderungsraten deutlich geringer. Zusätzlich tritt das Abgas zum anderen bereits mit höherer Temperatur ein, sodass auch hierfür der Energiebedarf sinkt.

10 Ohne Vorwärmung im Sinne der Erfindung ist eine Erwärmung gemeint, bei der eine Erwärmung in die Nähe der Behandlungstemperatur erfolgt und damit eine Schadstofffreisetzung verbunden sein kann. Insbesondere Töne müssen jedoch vor der Verwendung getrocknet werden. Hierzu wird das Ausgangsmaterial zwar erwärmt,

15 jedoch nicht über ein Temperaturfenster von 70 °C bis 120 °C (die maximale Temperatur schwank je nach Trocknungsmethode und verwendetem Ausgangsstoff). In diesem Temperaturfenster treten die erfindungsgemäßen Emissionen von Schadstoffen jedoch noch nicht auf, sodass die Trocknung alleine bezüglich dieser Emissionen unkritisch ist. Ohne Vorwärmung heißt somit bevorzugt im Sinne der Erfindung mit einer Temperatur von höchstens 120 °C.

20 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird wenigstens ein Teil des mineralischen Materials, insbesondere des Tones, in einen dem Calcinator benachbarten Teil des Vorwärmers eingebracht und im Vorwärmer vorgewärmt und von dort in den Calcinator überführt. Beispielsweise handelt es sich bei dem Vorwärmer um eine

25 Kaskade aus zwei bis sechs Gleichstromwärmetauschern mit Zyklonabscheidern, in diesem Fall wird das mineralische Material, insbesondere der Ton, in den wärmsten, dem Calcinator benachbarten Gleichstromwärmetauscher eingegeben. Diese Ausführungsform ist bevorzugt, wenn der Calcinator bei einer vergleichsweise hohen Temperatur, beispielsweise und insbesondere zwischen 800 °C und 1200 °C betrieben wird. In diesem Fall ist die Temperatur in diesem ersten Teil des Vorwärmers so hoch, dass die beim Erwärmen des mineralischen Materials, insbesondere des Tones, zuverlässig zersetzt werden können. Hierdurch kann eine Balance zwischen Wärmerückgewinnung und effektiver Schadstoffminimierung erreicht werden.

In einer weiteren Ausführungsform wird ein zweiter mineralischer Rohstoff in den Vorwärmer aufgegeben, wobei als zweiter mineralischer Rohstoff ein mineralischer Rohstoff ausgewählt wird, der bei der Erwärmung keine oder nur sehr geringe Schadstoffmengen emittiert. Typische Beispiele sind Kalkstein oder Sand, welche zusammen beispielsweise mit künstlichen Puzzolanen in Mischungen in der Zementindustrie eingesetzt werden. Dadurch kann mit den weniger kritischen Edukten eine Wärmerückgewinnung erreicht werden und gleichzeitig eine aufwändige Abgasreinigung verhindert werden.

10 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird wenigstens ein Teil des mineralischen Materials, insbesondere des Tones, in einen Vorwärmer eingebracht und im Vorwärmer vorgewärmt und von dort in den Calcinator überführt. Daher treten die Schadstoffe bereits im Vorwärmer aus dem mineralischen Material, insbesondere dem Ton, aus und sind somit in dem aus dem Vorwärmer kommenden Gasstrom. Daher wird das aus dem Vorwärmer kommende Gas wenigstens teilweise in den Calcinator geführt. Der aus dem Vorwärmer kommende Gasstrom kann dazu beispielsweise einer Brennkammer zugeführt werden, die mit dem Calcinator verbunden ist. Dadurch gelangen die Schadstoffe ebenfalls wie bei der direkten Einbringung des mineralischen Materials, insbesondere des Tones, in den Calcinator und haben den selben positiven Effekt, insbesondere auch auf die bei der zur Erzeugung der Temperatur benötigten Verbrennung erzeugten Stickoxide.

25 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird das aus dem Vorwärmer kommende Gas über einen Materialkühler in den Calcinator geführt. Zwischen dem Materialkühler und dem Calcinator kann weiter zusätzlich eine Brennkammer angeordnet sein. Hierdurch wird die durch das Produkt aus dem Calcinator ausgetragene Wärme zurück in den Prozess geführt.

30 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird das aus dem Vorwärmer kommende Gas vor Zuführung in eine Brennkammer einer Entstaubungseinrichtung, die beispielsweise als Gewebefilter, keramische Filter oder Elektrofilter ausgeführt ist, zugeführt. Hierdurch wird der Staubanteil im aus dem Vorwärmer kommenden Gas

abgetrennt und kann der Anlage an geeigneter Stelle, beispielweise dem Calcinator oder dem Vorwärmer, wieder zugeführt werden. Dadurch wird verhindert, dass der Staubanteil in der Brennkammer auf eine unerwünscht hohe Temperatur erwärmt und somit thermisch deaktiviert wird.

- 5 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird dem aus dem Vorwärmer kommende Gas wenigstens ein Reaktionsmittel zugeführt, bevor das Gas dem Calcinator zugeführt wird. Das Reaktionsmittel kann beispielsweise zur Umwandlung von Schwefelverbindungen dienen, insbesondere zur Umwandlung in Sulfat. Sulfat ist ein in der Zementindustrie gewünschter Zuschlagsstoff, sodass auf diese Weise
- 10 10 Schwefelverunreinigungen gewinnbringend genutzt werden können.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird der Calcinator mit einer Temperatur zwischen 600 °C und 1400 °C, bevorzugt zwischen 600 °C und 1200 °C, weiter bevorzugt zwischen 750 °C und 1050 °C, besonders bevorzugt zwischen 800 °C

15 15 und 1000 °C betrieben.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird dem Calcinator ein Brennstoff zugeführt. Der Brennstoff ist ausgewählt aus der Gruppe umfassend Kohlenstaub, Erdgas, Biogas, Wasserstoff, Ammoniak und Synthesegas. Diese Brennstoffe sind

20 20 hochenergetisch und erlauben eine gute Befeuerung.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden im Calcinator schwefelhaltige Verbindungen aus dem mineralischen Material, insbesondere dem Ton, zu Sulfat oxidiert. Sulfate sind übliche Zusatzstoffe in Zement, sodass auf diese Weise der Schwefel wertbildend gebunden werden kann und für das fertige Produkt einen Mehrwert liefert.

25 25 Gleichzeitig werden umweltschädliche Emissionen vermieden.

In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur thermischen Behandlung von mineralischem Material, insbesondere Tonen. Die Vorrichtung weist einen Calcinator auf. Weiter weist die Vorrichtung eine Eduktzuführung auf. Wesentlich ist, dass die Eduktzuführung mineralisches Material, insbesondere Ton, ohne Vorwärmung direkt in den Calcinator einbringt. Damit erfolgt die erste Erwärmung des mineralischen Materials, insbesondere des Tones, erst im Calcinator. Dieses wiederum bewirkt, dass die Schadstoffe, insbesondere Ammoniak, Kohlenwasserstoff und

Kohlenwasserstoffverbindungen eben genau im Calcinator bei der hohen Temperatur des Calculators freigesetzt werden. Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoff-haltige Verbindungen werden direkt verbrannt, Ammoniak mit dem bei diesen hohen Temperaturen entstehenden Stickoxiden zu Stickstoff und Wasser umgesetzt. Auf diese

- 5 Weise erfolgt eine direkte Umsetzung der Schadstoffe im Calcinator. Dafür wird auf eine Vorwärmung des Eduktes und damit eine Rückgewinnung von Energie aus dem Abgas verzichtet. Dieses erscheint unlogisch, da es die Effizienz verschlechtert. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass dadurch auf eine aufwändige Abgasreinigung verzichtet werden kann, welche ebenfalls einen hohen Energiebedarf hat.

10

- In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist der Calcinator direkt und damit ohne einen zwischengeschalteten Vorwärmer mit einer Abgasbehandlung oder einem Abzug verbunden. In dieser Ausführungsform wird der Materialstrom vollständig und ohne Vorwärmung in den Calcinator verbracht. Zusätzlich kann der Abgasstrom, falls eine 15 zusätzliche Behandlung nötig ist, bereits auf die Temperatur des Gasausgangs des Calculators erfolgen, was die üblicherweise notwendige erneute Erhitzung des Abgases überflüssig macht.

- In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur thermischen 20 Behandlung von mineralischem Material, insbesondere Tonen, wobei die Vorrichtung einen Calcinator und einen Vorwärmer aufweist. Dieses entspricht dem konventionellen Aufbau. Erfindungsgemäß ist in dem den Vorwärmer verlassenden Gasstrom ein Gasstromteiler angeordnet. Der Gasstromteiler dient dazu, den Gasstrom in einen Rezirkulationsgasstrom und einen Abluftstrom zu teilen. Der Gasstromteiler ist mit einer 25 Rückführungsleitung verbunden. Die Rückführungsleitung dient dazu, den Rezirkulationsgasstrom aufzunehmen. Die Rückführungsleitung ist mit dem Calcinator oder einer Brennkammer oder einem Materialkühler verbunden. Hierdurch werden zwei Effekte genutzt. Zum einen kann im Vorwärmer, wie bisher, die Energie wenigstens teilweise dem Prozess durch das Vorwärmten des thermisch zu behandelnden Materials 30 wieder zugeführt werden. Auf der anderen Seite werden über den Gasteiler, die Schadstoffe wenigstens anteilig in den Calcinator überführt und können da umgesetzt werden. Da eine vollständige Rezirkulation zu einer Anreicherung, beispielsweise des

aus der Befeuerung stammenden CO₂ führen würde, muss ein Teil des Gasstromes als Abluftstrom auch in die Umgebung abgegeben werden.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung weist die Rückführungsleitung eine 5 Entstaubungseinrichtung auf.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist die Entstaubungseinrichtung mit einer Staubrückführleitung verbunden. Die Staubrückführleitung weist zwei Enden auf. Das eine Ende ist die Entstaubungseinrichtung verbunden, das andere Ende ist mit dem 10 Calcinator oder dem Vorwärmer verbunden. Dieses schließt auch eine indirekte Verbindung beispielsweise die Verbindung zwischen dem Calcinator und dem Vorwärmer oder eine Materialzuführungsvorrichtung zum Vorwärmer oder Calcinator mit ein. Hierdurch kann der Staub ohne Überhitzung und damit ohne Deaktivierung, beispielsweise in der Brennkammer, dem Produkt zugeführt werden.

15 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung weist die Eduktzuführung eine Eduktstromteilung auf. Die Eduktstromteilung ist mit einer ersten Teileduktstromleitung und einer zweiten Teileduktstromleitung verbunden. Die erste Teileduktstromleitung ist mit dem Calcinator und die zweite Teileduktstromleitung ist mit dem Vorwärmer 20 verbunden. Hierdurch kann eine Mischform der beiden vorgenannten Vorrichtungen zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden. Der erste Teileduktstrom wird dadurch direkt dem Calcinator zugeführt, was eine optimale Schadstoffminimierung zur Folge hat. Gleichzeitig kann über den zweiten Teileduktstrom und den Vorwärmer ein Teil der thermischen Energie zurück in den Prozess geführt 25 werden. Zusätzlich weist die Vorrichtung eine Zweiteduktzuführung auf, wobei die Zweiteduktzuführung für die Zuführung eines zweiten mineralischen Rohstoffes ausgebildet ist. Die Zweiteduktzuführung ist mit dem Vorwärmer verbunden und über die Zweiteduktzuführung kann dem Vorwärmer ein zweiter mineralischer Rohstoff zugeführt werden und die Rückführung der thermischen Energie aus dem Abgas des Vorwärmers 30 weiter verbessert werden. Der zweite mineralische Rohstoff ist beispielsweise Kalkstein oder Sand, welcher beim Vorwärmern keine oder nur sehr wenig Schadstoffe abgibt und daher ohne Probleme zur Rückgewinnung der thermischen Energie im Vorwärmer eingesetzt werden kann.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung weist die Vorrichtung wenigstens einen ersten Temperatursensor auf. Der Temperatursensor ist im Calcinator oder zwischen Calcinator und Vorwärmer angeordnet. Die Vorrichtung weist weiter wenigstens eine

- 5 Hilfsbrennvorrichtung auf. Die Hilfsbrennvorrichtung dient insbesondere dazu, Temperaturschwankungen auszugleichen und wird daher üblicherweise mit einem einfach zu dosierenden und brennwertkonstantem Brennstoff betrieben, beispielsweise Gas oder Kohlenstaub. Die Hilfsbrennvorrichtung ist in an der Brennkammer, zwischen Brennkammer und Calcinator oder im Calcinator angeordnet. Die Vorrichtung weist eine
10 erste Steuervorrichtung auf. Die erste Steuervorrichtung ist mit dem ersten Temperatursensor und der Hilfsbrennvorrichtung verbunden. Die erste Steuerungsvorrichtung ist zur Steuerung der Hilfsbrennvorrichtung in Abhängigkeit der vom ersten Temperatursensors erfasssten Temperatur ausgebildet.

- 15 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung weist die Vorrichtung wenigstens einen ersten NO_x-Analysator auf. Beispielweise und insbesondere detektiert der NO_x-Analysator die NO_x-Konzentration mittels Infrarotspektroskopie in einer extraktiven Messung. Der NO_x-Analysator ist im Calcinator oder zwischen Calcinator und Vorwärmer oder im Vorwärmer oder nach dem Vorwärmer angeordnet. Die Vorrichtung weist
20 wenigstens eine Eduktstromteilung und/oder mindestens eine Zweiteduktzuführung und/oder einen Gasstromteiler auf. Die Vorrichtung weist eine erste Steuervorrichtung oder eine zweite Steuervorrichtung auf. Die erste Steuervorrichtung oder die zweite Steuervorrichtung ist mit dem ersten NO_x-Analysator und/oder wenigstens einem ersten Temperatursensor und der Eduktstromteilung und/oder dem Gasstromteiler verbunden.
25 Die erste Steuerungsvorrichtung oder die zweite Steuervorrichtung ist zur Steuerung der Eduktstromteilung und/oder dem Gasstromteiler in Abhängigkeit der von dem ersten NO_x-Analysator erfassten NO_x-Konzentration unter Berücksichtigung der vorherrschenden Temperaturen ausgebildet. Hierdurch ist eine aktuelle Anpassung an eine schwankende Zusammensetzung des Ausgangsmaterials und damit an eine
30 schwankende Freisetzung von Schadstoffen im Prozess in einfacher Weise möglich.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung weist die Vorrichtung wenigstens einen ersten Organik-Analysator auf. Ein Organik-Analysator kann beispielsweise ein

Flammenionisationsdetektor zur Erfassung der Konzentration von Kohlenwasserstoff und Kohlenwasserstoff-Haltige-Verbindungen sein. Der Organik-Analysator ist im Calcinator oder zwischen Calcinator und Vorwärmer oder im Vorwärmer oder nach dem Vorwärmer angeordnet. Die Vorrichtung weist wenigstens eine Eduktstromteilung und/oder 5 mindestens eine Zweiteduktzuführung und/oder einen Gasstromteiler auf. Die Vorrichtung weist eine erste Steuervorrichtung oder eine zweite Steuervorrichtung auf. Die erste Steuervorrichtung oder die zweite Steuervorrichtung ist mit dem ersten Organik-Analysator und/oder wenigstens einem ersten Temperatursensor und der Eduktstromteilung und/oder dem Gasstromteiler verbunden. Die erste 10 Steuerungsvorrichtung oder die zweite Steuervorrichtung ist zur Steuerung der Eduktstromteilung und/oder dem Gasstromteiler in Abhängigkeit der von dem ersten Organik-Analysator erfassten Organik-Konzentration unter Berücksichtigung der vorherrschenden Temperaturen ausgebildet. Hierdurch ist eine aktuelle Anpassung an 15 eine schwankende Zusammensetzung des Ausgangsmaterials und damit an eine schwankende Freisetzung von Schadstoffen im Prozess in einfacher Weise möglich.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung weist die Vorrichtung wenigstens einen ersten NH₃-Analysator auf. Der NH₃-Analysators ist im Calcinator oder zwischen Calcinator und Vorwärmer oder im Vorwärmer oder nach dem Vorwärmer angeordnet. 20 Die Vorrichtung weist wenigstens eine Eduktstromteilung und/oder einen Gasstromteiler auf. Die Vorrichtung weist eine erste Steuervorrichtung oder eine zweite Steuervorrichtung auf. Die erste Steuervorrichtung oder die zweite Steuervorrichtung ist mit dem ersten NH₃-Analysator und/oder dem Temperatursensor und der Eduktstromteilung und/oder dem Gasstromteiler verbunden. Die erste 25 Steuerungsvorrichtung oder die zweite Steuervorrichtung ist zur Steuerung der Eduktstromteilung und/oder dem Gasstromteiler in Abhängigkeit der von dem ersten NH₃-Analysator erfassten NH₃-Konzentration und/oder des vom Temperatursensor erfassten Temperaturniveaus ausgebildet.

30 Die vorgenannten Vorrichtungen sind besonders bevorzugt zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ausgebildet beziehungsweise das erfindungsgemäße Verfahren kann besonders bevorzugt auf einer der vorgenannten Vorrichtungen durchgeführt werden.

Nachfolgend ist das erfindungsgemäße Verfahren anhand von in den Zeichnungen dargestellten Ausführungsbeispielen näher erläutert.

- 5 Fig. 1 erstes Ausführungsbeispiel
 - Fig. 2 zweites Ausführungsbeispiel
 - Fig. 3 drittes Ausführungsbeispiel
 - Fig. 4 vierstes Ausführungsbeispiel
- 10 In Fig. 1 ist die direkte Eduktzuführung 30 in den Calcinator 10 gezeigt. Die Vorrichtung weist keinen Vorwärmer auf. Das den Calcinator 10 verlassende Gas wird direkt als Abluft abgegeben, eine Eduktvorwärmung und Wärmerückgewinnung im Vorwärmer erfolgt gerade nicht. Das den Calcinator 10 verlassende Produkt wird in einem Materialkühler 20 abgekühlt und verlässt die Vorrichtung über den Produktstrom 40. Gas, beispielsweise Luft, wird über die Gaszufuhr 50 dem Materialkühler 20 zugeführt und von dort vorgewärmt dem Calcinator 10 zugeführt. Der Calcinator 10 weist eine Brennvorrichtung auf, die entweder im Calcinator 10 angeordnet ist oder dem Calcinator 10 vorgelagert ist. Die bei der dortigen Verbrennung entstehenden Stickoxide werden mit dem aus dem Ton stammenden Ammoniak umgesetzt, sodass keine oder nur tolerierbare Emissionen 15 entstehen. Ebenso werden Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoff-haltige-Verbindungen, die aus dem Ton stammen, hierdurch zuverlässig in ausreichendem Maße verbrannt. Der Verzicht auf die Wärmerückgewinnung in einen Vorwärmer wird dadurch ausgeglichen, dass keine zusätzliche Energie für die Abgasreinigung aufgewendet 20 werden muss.
- 25 Fig. 2 zeigt eine zweite, alternative Ausführungsform. Hier erfolgt wie üblich die Eduktzuführung 30 zu Vorwärmer 70, indem die Wärme von dem aus dem Calcinator 10 kommenden Gas auf das Edukt übertragen wird. Jedoch kommt es hierbei zur Freisetzung von Ammoniak und/oder Kohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoff-haltige Verbindungen. Um diese zu reduzieren, wird der Gasstrom nach dem Vorwärmer 30 70 durch einen Gasstromteiler 80 geführt. Ein Teilstrom wird als Abluft 80 abgegeben, ein weiterer Teilstrom wird mit der Gaszufuhr 50 vereint und dem Materialkühler zugeführt und somit über den Materialkühler 20 dem Calcinator 10 zugeführt. Im Calcinator 10

werden dann wieder die durch Verbrennung erzeugten Stickoxide durch aus dem Ton freigesetzten Ammoniak wieder umgesetzt und ebenso Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoff-haltige Verbindungen verbrannt. Das vorgewärmte Material wird aus dem Vorwärmer 70 in den Calcinator 10 und nach der thermischen Behandlung im 5 Calcinator 10 in den Materialkühler 20 verbracht und verlässt die Vorrichtung als Produktstrom 40.

Die in Fig. 3 gezeigte dritte Ausführungsform stellt eine Mischform der ersten Ausführungsform und der zweiten Ausführungsform dar. Die Eduktzuführung 30 erfolgt 10 zu einer Eduktstromteilung 90. Hier wird der Eduktstrom geteilt und eine erste Teileduktstromleitung 31 führt einen unvorgewärmten Teilstrom des Edukts direkt in den Calcinator 10 und eine zweite Teileduktstromleitung 32 führt einen Teilstrom des Edukts in den Vorwärmer 70. Dadurch wird ein Teil erst im Calcinator 10 erwärmt, sodass sich 15 die hier freigesetzten Stoffe, insbesondere Ammoniak sowie Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoff-haltige Verbindungen, direkt im Calcinator 10 umsetzen lassen. Der andere Teilstrom kann im Vorwärmer 70 ein Teil der Wärme des Gasstromes aus dem Calcinator 10 zurückgewinnen. Dadurch entweichen aber auch die ungewünschten Stoffe bei der Erwärmung im Vorwärmer 70. Diese werden teilweise durch die Aufteilung im Gasstromteiler 80 in den Calcinator zurückgeführt und können dort unschädlich gemacht 20 werden. Diese dritte Ausführungsform hat den Vorteil, dass über zwei Einstellmöglichkeiten (Eduktstromteilung 90 und Gasstromteiler 80) eine Anpassung vorgenommen werden kann. Dieses kann sinnvoll sein, um beispielsweise schwankende Emissionen durch Unterschiede im Ton auszugleichen. Das vorgewärmte Material wird 25 aus dem Vorwärmer 70 in den Calcinator 10 zugeführt und dort mit dem ersten Teileduktstrom vereint. Nach der thermischen Behandlung im Calcinator 10 wird das Material in den Materialkühler 20 verbracht und verlässt die Vorrichtung als Produktstrom 40.

Fig. 4 zeigt eine vierte Ausführungsform, welche sich von der dritten Ausführungsform 30 insbesondere dadurch unterscheidet, dass diese vierte Ausführungsform eine Steuervorrichtung 100 aufweist, die mit drei Temperatursensoren 110 verbunden ist, wobei ein Temperatursensor 110 im Calcinator 10, ein Temperatursensor zwischen Calcinator 10 und Vorwärmer 70 und ein weiterer Temperatursensor 110 im Calcinator 90 im Calcinator 10.

angeordnet ist. Natürlich können auch weitere Temperatursensoren 110 vorhanden sein.

Zusätzlich weist die Vorrichtung einen NO_x-Analysator 120 auf, der den NO_x-Gehalt im Abgas des Vorwärmers 70 erfasst, sowie einen NH₃-Analysator 122, der dem NH₃-Gehalt im Abgas des Vorwärmers 70. Die Steuervorrichtung 100 kann insbesondere in

- 5 Abhängigkeit der vom NO_x-Analysator 120 erfassten NO_x-Konzentration und der vom NH₃-Analysator 122 erfassten NH₃-Konzentration eine Steuerung der Eduktstromteilung 90 und/oder des Gasstromteilers 80 vornehmen. Dadurch kann beispielsweise mehr Edukt direkt in den Calcinator 10 eingebracht werden, wenn die NO_x-Konzentration steigt oder mehr Edukt in den Vorwärmer 70 eingebracht werden, um bei niedrigen NO_x-
- 10 Konzentrationen mehr Energie zurückzugewinnen. Ebenso kann bei hohen NO_x-Konzentrationen der Anteil der Rückführung im Gasstromteiler erhöht werden.

Zusätzlich zeigt die vierte Ausführungsform eine gesonderte Brennkammer 130, in der zum Beispiel und insbesondere Ersatzbrennstoffe, zum Beispiel Biomasse, verbrannt werden kann. In diesem Fall weist der Calcinator 10 bevorzugt eine (hier nicht gezeigte) Hilfsbrennvorrichtung auf, welche vorzugsweise ebenfalls über die Steuervorrichtung 100 geregelt wird. Über die Temperatursensoren 110 können aus Brennwertschwankungen des Ersatzbrennstoffes resultierende Temperaturschwankungen erfasst werden und über die Hilfsbrennvorrichtung entsprechend kompensiert werden.

20

Bezugszeichen

- 10 Calcinator
20 Materialkühler
30 Eduktzuführung
25 31 erste Teileduktstromleitung
32 zweite Teileduktstromleitung
40 Produktstrom
50 Gaszufuhr
60 Abluft
30 70 Vorwärmer
80 Gasstromteiler
90 Eduktstromteilung
100 Steuervorrichtung

- 110 Temperatursensor
- 120 NO_x-Analysator
- 122 NH₃-Analysator
- 130 Brennkammer

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung thermisch behandeltem mineralischen Material, insbesondere Ton, in einem Calcinator (10), wobei die bei der Erwärmung des mineralischen Materials, insbesondere des Tones, austretenden Schadstoffe im Calcinator (10) thermisch umgesetzt werden.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** wenigstens ein Teil des mineralischen Materials, insbesondere des Tones, direkt und ohne Vorwärmung in den Calcinator (10) eingebracht wird.
10
3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** wenigstens ein zweiter mineralischer Rohstoff ausgewählt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der wenigstens eine zweite mineralischer Rohstoff ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Kalkstein oder Sand.
15
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** wenigstens ein Teil des mineralischen Materials, insbesondere des Tones, in einen Vorwärmer (70) eingebracht und im Vorwärmer (70) vorgewärmt und von dort in den Calcinator (10) überführt wird, wobei das aus dem Vorwärmer (70) kommende Gas wenigstens teilweise in den Calcinator (10) geführt wird.
20
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das aus dem Vorwärmer (70) kommende Gas über einen Materialkühler (20) in den Calcinator (10) geführt wird.
25
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** dem aus dem Vorwärmer (70) kommende Gas wenigstens ein Reaktionsmittel zugeführt wird, bevor das Gas dem Calcinator (10) zugeführt wird.
30
8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Calcinator (10) mit einer Temperatur zwischen 600 °C und 1400 °C,

bevorzugt zwischen 750 °C und 1050 °C, besonders bevorzugt zwischen 800 °C und 1000 °C betrieben wird.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**,

5 **dass** dem Calcinator (10) ein Brennstoff zugeführt wird, wobei der Brennstoff ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Kohlenstaub und andere Festbrennstoffe, Erdgas, Biogas, Wasserstoff, Ammoniak und Synthesegas wie auch Flüssigbrennstoffe wie beispielsweise Öl.

10 10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**,
dass im Calcinator (10) schwefelhaltige Verbindungen aus dem mineralischen Material, insbesondere dem Ton, zu Sulfat oxidiert werden.

15 11. Vorrichtung zur thermischen Behandlung von mineralischem Material, insbesondere von Tonen, wobei die Vorrichtung einen Calcinator (10) aufweist, wobei die Vorrichtung eine Eduktzuführung (30) aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** die Eduktzuführung (30) mineralisches Material, insbesondere Ton, ohne Vorwärmung direkt in den Calcinator (10) einbringt.

20 12. Vorrichtung nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** der Calcinator (10) direkt und damit ohne einen zwischengeschalteten Vorwärmer (70) mit einer Abgasbehandlung oder einem Abzug verbunden ist.

25 13. Vorrichtung zur thermischen Behandlung von mineralischem Material, insbesondere Tonen, wobei die Vorrichtung einen Calcinator (10) und einen Vorwärmer (70) aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** im den Vorwärmer (70) verlassenden Gasstrom ein Gasstromteiler (80) angeordnet ist, wobei der Gasstromteiler (80) mit einer Rückführungsleitung verbunden ist, wobei die Rückführungsleitung mit dem Calcinator (10), einer Brennkammer (130) oder einem Materialkühler (20) verbunden ist.

30 14. Vorrichtung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** die Rückführungsleitung eine Entstaubungseinrichtung aufweist.

15. Vorrichtung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Entstaubungseinrichtung mit einer Staubrückführleitung verbunden ist, wobei die Staubrückführleitung an der der Entstaubungseinrichtung gegenüberliegenden Seite mit dem Calcinator (10) oder dem Vorwärmer (70) verbunden ist.

5 16. Vorrichtung nach Anspruch 11 in Kombination mit einem der Ansprüche 13 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Eduktzuführung (30) eine Eduktstromteilung (90) aufweist, wobei die Eduktstromteilung (90) mit einer ersten Teileduktstromleitung (31) und einer zweiten Teileduktstromleitung (32) verbunden ist, wobei die erste Teileduktstromleitung (31) mit dem Calcinator (10) und die zweite Teileduktstromleitung (32) mit dem Vorwärmer (70) verbunden ist.

10 17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** die die Vorrichtung eine Zweiteduktzuführung aufweist, wobei die Zweiteduktzuführung mit dem Vorwärmer verbunden ist.

15 18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vorrichtung wenigstens einen ersten Temperatursensor (110) aufweist, wobei der Temperatursensor (110) im Calcinator (10) oder zwischen Calcinator (10) und Vorwärmer (70) angeordnet ist, wobei die Vorrichtung wenigstens eine Hilfsbrennvorrichtung aufweist, wobei die Hilfsbrennvorrichtung in an der Brennkammer (130), zwischen Brennkammer (130) und Calcinator (10) oder im Calcinator (10) angeordnet ist, wobei die Vorrichtung eine erste Steuervorrichtung (100) aufweist, wobei die erste Steuervorrichtung (100) mit dem ersten Temperatursensor (110) und der Hilfsbrennvorrichtung verbunden ist, wobei die erste Steuerungsvorrichtung zur Steuerung der Hilfsbrennvorrichtung in Abhängigkeit der vom ersten Temperatursensors (110) erfassten Temperatur ausgebildet ist.

20 30 19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vorrichtung wenigstens einen ersten NO_x-Analysator (120) aufweist, wobei der NO_x-Analysator (120) im Calcinator (10) oder zwischen Calcinator (10) und Vorwärmer (70) oder im Vorwärmer (70) oder nach dem Vorwärmer (70) angeordnet ist, wobei die Vorrichtung wenigstens eine Eduktstromteilung (90)

und/oder einen Gasstromteiler (80) aufweist, wobei die Vorrichtung eine erste Steuervorrichtung (100) oder eine zweite Steuervorrichtung (100) aufweist, wobei die erste Steuervorrichtung (100) oder die zweite Steuervorrichtung (100) mit dem ersten NO_x-Analysator (120) und/oder dem Temperatursensor (110) und der Eduktstromteilung (90) und/oder dem Gasstromteiler (80) verbunden ist, wobei die erste Steuerungsvorrichtung oder die zweite Steuervorrichtung (100) zur Steuerung der Eduktstromteilung (90) und/oder dem Gasstromteiler (80) in Abhängigkeit der von der ersten NO_x-Analysator (120) erfassten NO_x-Konzentration und/oder des vom Temperatursensor (110) erfassten Temperaturniveaus ausgebildet ist.

20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vorrichtung wenigstens einen ersten Organik-Analysator aufweist, wobei der Organik-Analysator im Calcinator (10) oder zwischen Calcinator (10) und Vorwärmer (70) oder im Vorwärmer (70) oder nach dem Vorwärmer (70) angeordnet ist, wobei die Vorrichtung wenigstens eine Eduktstromteilung (90) und/oder einen Gasstromteiler (80) aufweist, wobei die Vorrichtung eine erste Steuervorrichtung (100) oder eine zweite Steuervorrichtung (100) aufweist, wobei die erste Steuervorrichtung (100) oder die zweite Steuervorrichtung (100) mit dem ersten Organik-Analysator und/oder dem Temperatursensor (110) und der Eduktstromteilung (90) und/oder dem Gasstromteiler (80) verbunden ist, wobei die erste Steuerungsvorrichtung (100) oder die zweite Steuervorrichtung (100) zur Steuerung der Eduktstromteilung (90) und/oder dem Gasstromteiler (80) in Abhängigkeit der von dem ersten Organik-Analysator erfassten Organik-Konzentration und/oder des vom Temperatursensor (110) erfassten Temperaturniveaus ausgebildet ist.

21. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 20, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vorrichtung wenigstens einen ersten NH₃-Analysator aufweist, wobei der NH₃-Analysators im Calcinator (10) oder zwischen Calcinator (10) und Vorwärmer (70) oder im Vorwärmer (70) oder nach dem Vorwärmer (70) angeordnet ist, wobei die Vorrichtung wenigstens eine Eduktstromteilung (90) und/oder einen Gasstromteiler (80) aufweist, wobei die Vorrichtung eine erste Steuervorrichtung

(100) oder eine zweite Steuervorrichtung (100) aufweist, wobei die erste Steuervorrichtung (100) oder die zweite Steuervorrichtung (100) mit dem ersten NH₃-Analysator und/oder dem Temperatursensor (110) und der Eduktstromteilung (90) und/oder dem Gasstromteiler (80) verbunden ist, wobei die erste Steuerungsvorrichtung (100) oder die zweite Steuervorrichtung (100) zur Steuerung der Eduktstromteilung (90) und/oder dem Gasstromteiler (80) in Abhängigkeit der von dem ersten NH₃-Analysator erfassten NH₃-Konzentration und/oder des vom Temperatursensor (110) erfassten Temperaturniveaus ausgebildet ist.

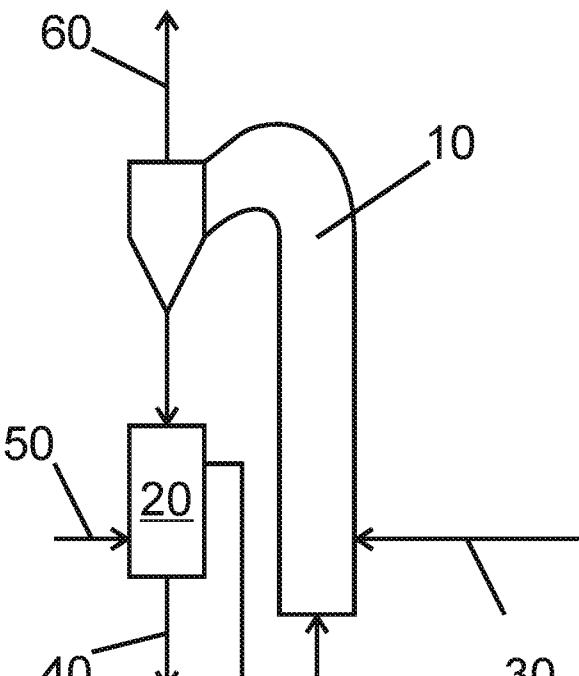


Fig. 1

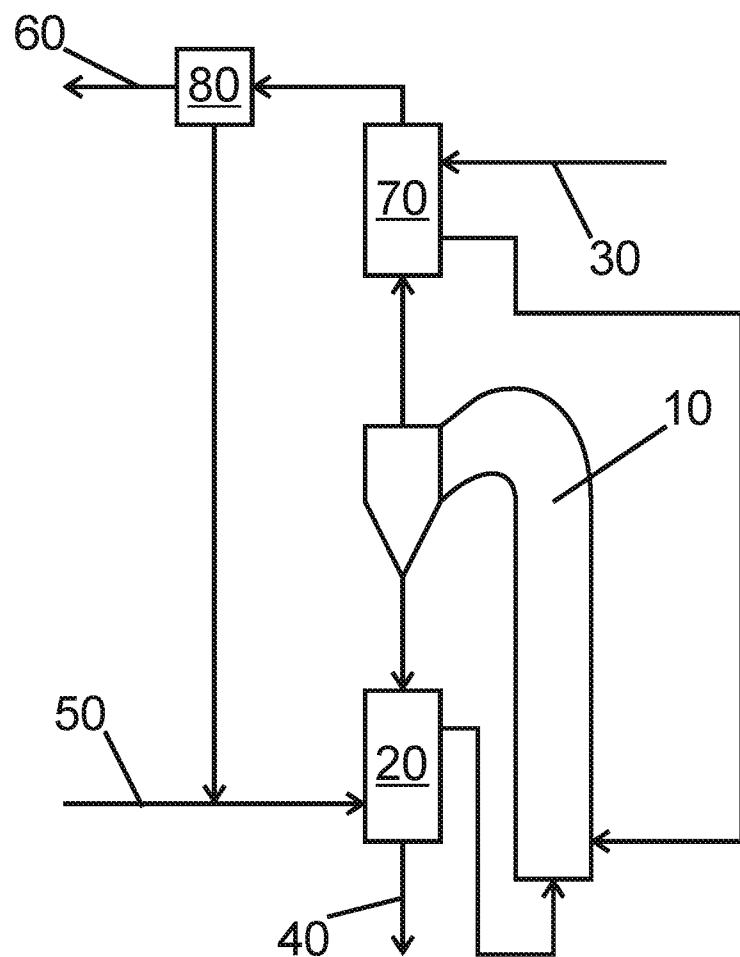


Fig. 2

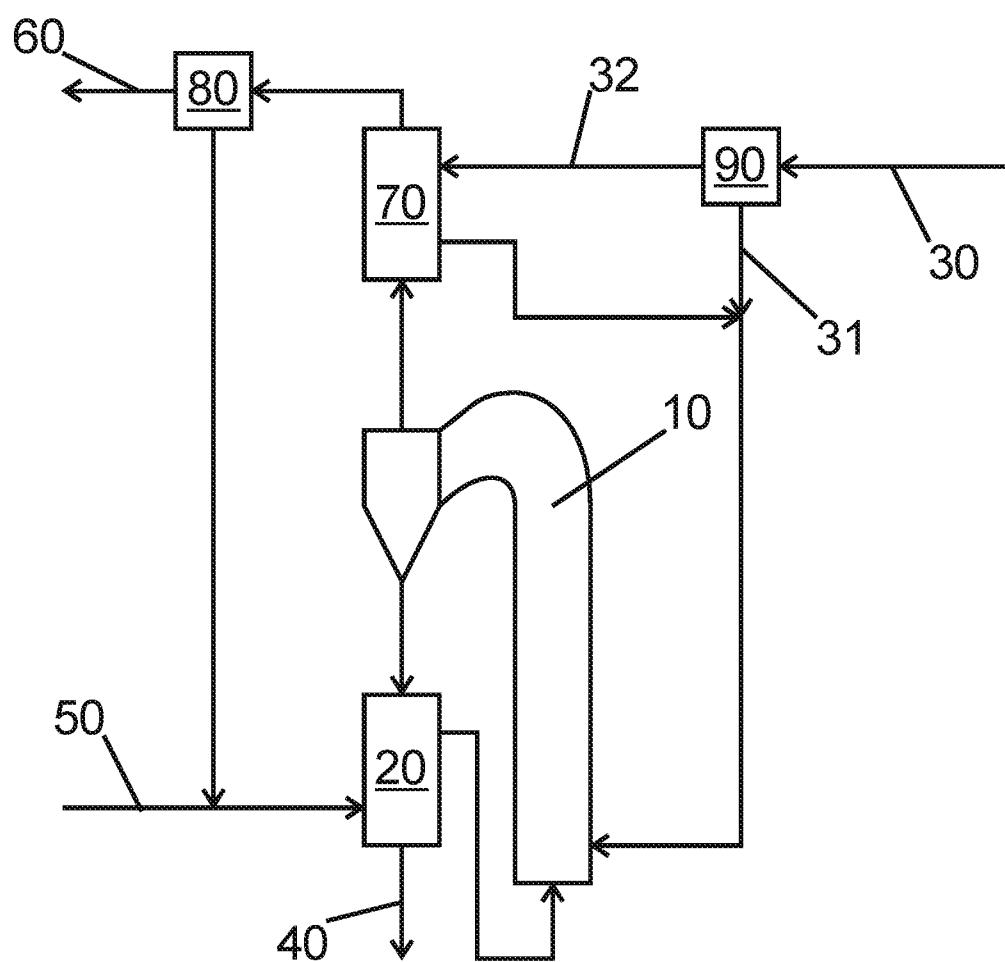


Fig. 3

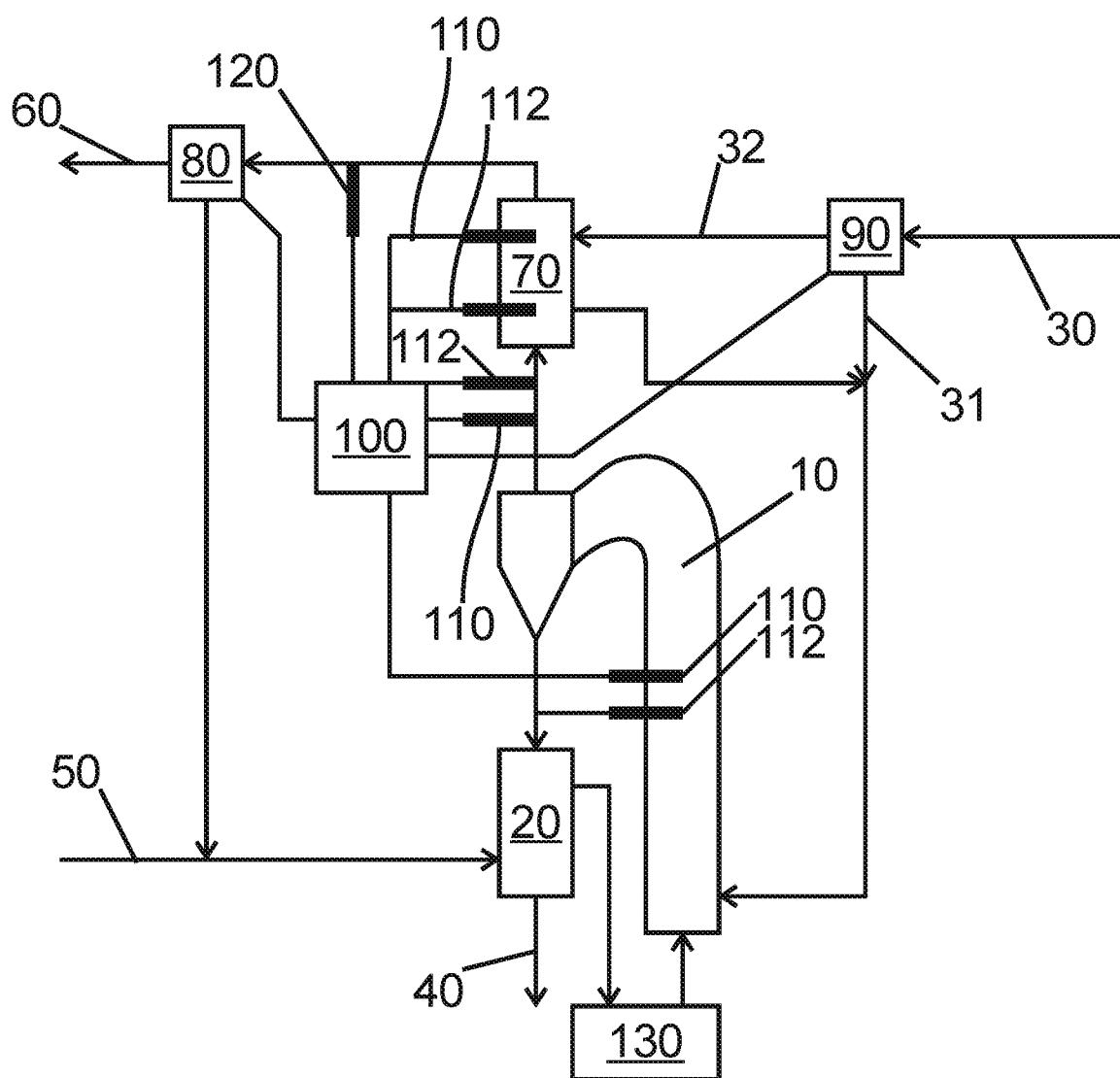


Fig. 4