(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
1. Dezember 2016 (01.12.2016)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/189374 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C04B 7/43 (2006.01) *C04B 7/60* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/IB2016/000672

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. Mai 2016 (20.05.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
A 339/2015 28. Mai 2015 (28.05.2015) AT

(71) Anmelder: **HOLCIM TECHNOLOGY LTD** [CH/CH]; Zürcherstrasse 156, CH-8645 Jona (CH).

(72) Erfinder: **ZIHLMANN, Serge Lukas**; Winkelriedplatz 9, 4053 Basel (CH). **GROSS, Florian Christian**; Akazienallee 6, 13158 Berlin (DE).

(74) Anwalt: **KESCHMANN, Marc**; Haffner und Keschmann, Patentanwälte GmbH, Schottengasse 3a, 1010 Wien (AT).

(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, DE, 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 AND DEVICE FOR TREATING AND UTILISING BYPASS DUSTS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR BEHANDLUNG UND VERWERTUNG VON BYPASS-STÄUBEN

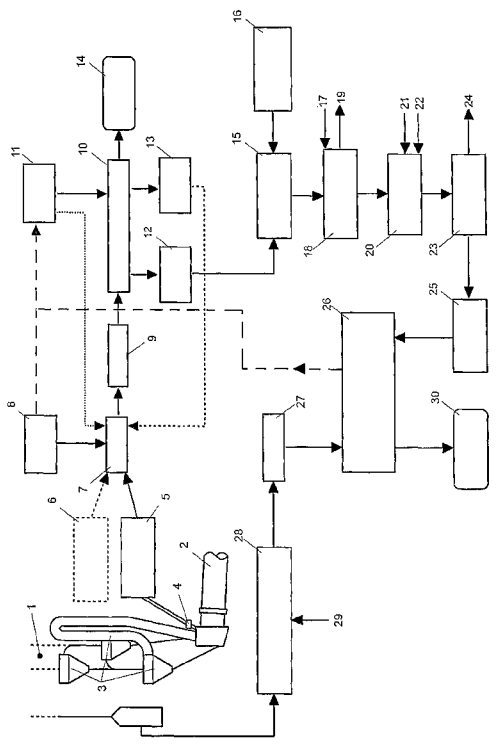


Fig. 1

(57) Abstract: In a method for the treatment and utilisation of bypass dusts from the cement production process, the following steps are carried out: a) bringing the bypass dust into contact with an aqueous and mixing same, in order to obtain a homogenous suspension, wherein water-soluble components of the bypass dust are dissolved in the aqueous phase; b) carrying out a solid-liquid separation, in particular a vacuum filtration or a filter press filtration, in order to separate the solid materials contained in the suspension, wherein a sol remains; c) precipitating a partial quantity of the heavy metals present in the sol and optionally Ca, and separating the sediment from the sol; d) subjecting the sol to an electrocoagulation, wherein a flocculate containing the heavy metals remaining in the sol is separated.

(57) Zusammenfassung: Bei einem Verfahren zur Behandlung und Verwertung von Bypass-Stäuben aus dem Zementherstellungsprozess wird wie folgt vorgegangen: a) In-Kontakt-bringen des Bypass-Staubes mit einer wässrigen Phase sowie Vermischen derselben, um eine homogene Aufschlämmung zu erhalten, wobei wasserlösliche Bestandteile des Bypass-Staubes in der wässrigen Phase gelöst werden, b) Durchführen einer Fest-Flüssig-Trennung, insbesondere einer Vakuumfiltration oder einer Filterpressenfiltration, um die in der Aufschlämmung enthaltenen Feststoffe abzutrennen, wobei eine Sole verbleibt, c) Ausfällen einer Teilmenge der in der Sole vorhandenen Schwermetalle und ggf. von Ca und Abtrennen des Niederschlags von der Sole, d) Unterwerfen der Sole einer Elektrokoagulation, wobei ein Flokkulat, das die in der Sole verbliebenen Schwermetalle enthält, abgetrennt wird.

WO 2016/189374 A1

Verfahren und Vorrichtung zur Behandlung und Verwertung von Bypass-Stäuben

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung und Verwertung von Bypass-Stäuben aus dem Zementherstellungsprozess umfassend die Schritte des In-Kontakt-bringen des Bypass-Staubes mit einer wässrigen Phase sowie Vermischen der beiden, um eine homogene Aufschlämmung zu erhalten, wobei wasserlösliche Bestandteile des Bypass-Staubes in der wässrigen Phase gelöst werden, (Schritt a) und des Durchführens einer Fest-Flüssig-Trennung, insbesondere einer Vakuumfiltration oder einer Filterpressenfiltration, um die in der Aufschlämmung enthaltenen Feststoffe abzutrennen, wobei eine Sole verbleibt (Schritt b).

Die Erfindung betrifft weiters eine Vorrichtung zur Durchführung eines solchen Verfahrens.

Ein Verfahren und eine Vorrichtung der eingangs genannten Art sind aus der WO 2012/142638 A1 bekannt.

Hauptbestandteile von Bypass-Stäuben sind CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 und MgO sowie kondensierte Verunreinigungen, wie K_2O, Na_2O, SO_3 und Cl. Bei der Zementherstellung werden die heißen Abgase des Brennofens zur Vorwärmung des Rohmehls benutzt. Infolge der Abkühlung kondensieren die im Abgas enthaltenen dampfförmigen Bestandteile, wie K_2O, Na_2O, SO_3 und Cl und werden mit dem Rohmehl wieder in den Brennofen zurückgeführt. Dadurch entsteht bei der Zementherstellung ein interner Kreislauf von solchen Stoffen, die im Brennofen verdampfen und bei der Vorwärmung des Rohmehls aus dem Abgas auskondensieren. Mit dem Rohmehl oder den

CONFIRMATION COPY

Brennstoffen werden ständig neue unvermeidbare Bestandteile eingebracht, sodass die beschriebenen Kreisläufe immer mehr angereichert werden, wenn man nicht ständig einen Teil der heißen Abgase des Brennofens abziehen und damit auch anteilig die verdampften Verunreinigungen aus dem Herstellungsprozess entfernen würde. Dieser Teilgasstrom wird gekühlt und entstaubt und dieser Staub wird im folgenden als Zementofengasbypassstaub, kurz Bypass-Staub bezeichnet, wobei die unvermeidbaren Bestandteile auf den Staubkörnern kondensieren und mit dem Staub aus dem Abgas abgeschieden werden. Der dabei anfallende Bypass-Staub kann je nach Zusammensetzung und je nach der gewünschten Zementqualität als Zementzumahlstoff verwendet werden.

Mit dem Einsatz von alternativen Brennstoffen oder bei Verwendung bestimmter Rohstoffe im Zementherstellungsprozess und der damit verbundenen Einbringungen von zusätzlichen unvermeidbaren Bestandteilen entstehen ansteigende Mengen an Bypass-Stäuben, die ohne aufwendige Aufbereitung nicht zur Gänze verwendbar sind und deshalb bei vielen Zementherstellern teilweise deponiert werden, was jedoch mit einer erheblichen Umweltbelastung verbunden ist. Die Deponierung ist auch insofern nachteilig, als damit entsprechend hohe Verluste an bei der Zementherstellung brauchbaren Bestandteilen einhergehen. In aller Regel scheitert eine wirtschaftlich sinnvolle Verwendung der Produkte in der Zementindustrie an zu hohen Alkalien-, Chlorid-, Schwefel- oder Schwermetallgehalten.

Beim Gegenstand der WO 2012/142638 A1 wird der Bypass-Staub mit einer wässrigen Phase vermischt, wobei wasserlösliche Bestandteile des Bypass-Staubes in der wässrigen Phase gelöst werden und die in der Aufschlämmung enthaltenen

Feststoffe mittels einer Fest-Flüssig-Trennung abgetrennt werden, wobei eine Sole verbleibt. Die Sole wird in der Folge in mehreren Schritten behandelt, um die in der Sole vorhandenen Schwermetalle abzutrennen und Calcium auszufällen. Die so behandelte Sole wird schließlich einer fraktionierten Kristallisation unterworfen, um vorwiegend KCl und NaCl zu gewinnen. Nachteilig bei dem Verfahren gemäß der WO 2012/142638 A1 ist jedoch, dass die Behandlung der Sole eine Reihe von Schritten umfasst, bei denen gesundheitsgefährdende und in der Handhabung aufwändige Chemikalien zum Einsatz gelangen, wie z.B. Na_2S als Fällungsmittel zum Abtrennen von Schwermetallen mittels Sulfidfällung, Alkalicarbonate (Na_2CO_3, K_2CO_3) als Fällungsmittel zum Ausfällen von $CaCO_3$, H_2O_2 zur Entfernung von Sulfid-Anionen (S^{2-}) und HCl zur Absenkung des pH-Werts zur Zerstörung eines Überschusses von H_2O_2.

Es besteht somit die Aufgabe, ein Verfahren der eingangs genannten Art dahingehend zu verbessern, dass die Behandlung der Sole vereinfacht, die Kosten gesenkt und gleichzeitig ein hoher Grad der Schwermetallabtrennung erreicht werden können.

Zur Lösung dieser Aufgabe besteht die Erfindung bei einem Verfahren der eingangs genannte Art im Wesentlichen darin, dass eine Teilmenge der in der Sole vorhandenen Schwermetalle und ggf. Ca ausgefällt werden und der Niederschlag von der Sole abgetrennt wird (Schritt c) und dass die Sole einer Elektrokoagulation unterworfen wird, wobei ein Flokkulat, das die in der Sole verbliebenen Schwermetalle enthält, abgetrennt wird (Schritt d).

Das Abtrennen von Schermetallen erfolgt somit in zwei Stufen, wobei ein erster Teil der Schwermetalle in Schritt c) ausgefällt und der restliche Teil der Schwermetalle in Schritt d) abgetrennt wird. Insbesondere gelingt damit insgesamt eine Reduzierung des Schwermetallgehalts, insbesondere des Gehalts von Cr, Pb, Cd und Sb, auf unter 0,005 mg/L. In der ersten Stufe können die Schwermetalle, insbesondere ein Großteil des enthaltenen Bleis, insbesondere in Form von deren Hydroxiden bzw. Carbonaten abgetrennt werden. In der zweiten Stufe gelingt ein Abtrennen von insbesondere Chrom(III,VI).

Bevorzugt umfasst das Ausfällen gemäß Schritt c) das Zugeben eines Fällungsmittels, insbesondere CO_2 oder Carbonate, insbesondere Alkalicarbonate wie beispielsweise Na_2CO_3 oder K_2CO_3. Besonders bevorzugt ist hierbei der Einsatz von CO_2, insbesondere wenn CO_2 haltiges Abgas aus dem Brennofen der Klinkerherstellung eingesetzt wird. Die Zugabe von CO_2 führt dabei zu einer Absenkung des pH-Werts der Sole, was das Ausfällen der Schwermetalle begünstigt. Die Zugabe von CO_2 erfolgt hierbei bevorzugt in solchen Mengen, dass der pH-Wert der Sole von einem ursprünglichen Wert von 12-13 auf 8,5-10,5 reduziert wird. Die Zugabe von CO_2 bewirkt außerdem die Entfernung des in der Sole gelösten Kalkhydrats durch Karbonatfällung. Der einfachste Weg ist direktes Einblasen von CO_2-reichem Gas in die Sole. Die Reaktionsgleichungen lauten wie folgt:

$$CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-$$

$$2\ Ca(OH)_2 + 2\ HCO_3^- \rightarrow 2\ CaCO_3\downarrow + 2\ H_2O + 2OH^-$$

Die Absenkung des pH-Werts kann aber auch durch Zugabe einer Säure, wie z.B. HCl, H_2SO_4 oder dgl. erfolgen, wobei

die Absenkung des pH-Werts die Ausfällung der Schwermetalle bewirkt.

Wenn in diesem Fall zusätzlich eine Ausfällung von Ca gewünscht ist, können als Fällungsmittel insbesondere Carbonate, vor allem Alkalicarbonate wie beispielsweise Na_2CO_3 oder K_2CO_3 zugegeben werden. Die Zugabe von Na_2CO_3 oder K_2CO_3 ist insbesondere dann von Vorteil, wenn die gereinigte Sole abschließend einer Kristallisation unterworfen werden soll, wodurch NaCl und KCl gewonnen werden können.

Die zweite Stufe der Schwermetallabtrennung erfolgt mittels Elektrokoagulation. Die Elektrokoagulation ist eine einfache und effiziente Methode, bei der das Flockungsmittel in situ durch eine elektrisch induzierte Oxidation einer Anode gebildet wird. Die plattenförmige Anode ist hierbei bevorzugt als Fe- und/oder Al-Elektrode ausgebildet. Den Anoden werden in alternierender Folge Kathoden entgegengesetzt, wodurch ein Plattenstapel entsteht. Alle Kathoden bzw. Anoden sind elektrisch leitend verbunden. Die plattenförmige Gegen-Kathode kann aus einem beliebigen leitenden Werkstoff hergestellt werden, bevorzugterweise besteht diese aus dem selben Material wie die Anode, wodurch eine Polumschaltung durchgeführt werden kann, die die Platten reinigt und bedingt durch die gleichmäßige Abnutzung der Elektrodenpaare die Standzeit der Platten bis zum Austausch verlängert. Der Abstand der Platten wir je nach spezifischer Leitfähigkeit der Sole gewählt.

Durch die angelegte Gleichspannung im Bereich von 2-10 V, bevorzugt zwischen 2-5 V, und bei Stromdichten von 400-800

A/m^2, finden folgende Reaktionen an Anode/Kathode und in der Lösung statt, die zur Reduktion der Schwermetallfracht führen:

Anode

Bedingt durch das erzwungene Potential der Anode finden Oxidationsreaktionen statt, insbesondere löst sich die Anode unter Bildung von Fe^{2+}, Fe^{3+} bzw. Al^{3+} Ionen auf. Gleichzeitig wird bei genügendem Potential gasförmiger Sauerstoff frei. Die folgenden Halbreaktionen, notiert in Reduktionsrichtung, finden statt:

$$Fe^{2+} + 2\ e^- = Fe^0 \quad -0.44\ V$$

$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+} \quad +0.77\ V \text{ oder}$$

$$Al^{3+} + 3\ e^- = Al^0 \quad -1.662\ V \text{ und}$$

$$O_{2(g)} + 4\ H^+ + 4\ e^- = H_2O \quad +1.23\ V$$

Kathode

$$2\ H_2O + 2\ e^- = 2\ OH^- + H_{2(g)} \quad -0.83\ V$$

Weiter findet direkte Reduktion von Schwermetallen statt, bspw. die Reduktion von hexavalentem Chrom Cr(VI)und Dichromat:

$$Cr^{6+} + 3\ e^- = Cr^{3+} \quad +1.33\ V$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\ e^- + 14\ H^+ = 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O \quad +1.33\ V$$

In Lösung

In Lösung, zwischen den Platten und/oder in einem nachgeschalteten Flockungsbehälter, finden sekundäre Reaktionen mit den gebildeten Ionen statt. Reduktion von Cr(VI) durch die Redoxreaktion:

$$Cr^{6+} + 3\ Fe^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + 3\ Fe^{3+}$$

Schwermetalle, bspw. Cr und Pb, werden durch Hydroxide direkt gefällt:

$$Cr^{3+} + 3\ OH^- \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow$$

$$Pb^{2+} + 2\ OH^- \rightarrow Pb(OH)_{2\downarrow}$$

und/oder sie lagern sich an Fe-/Al-hydroxid-flocken an:

$$Fe^{2+} + 2\ OH^- \rightarrow Fe(OH)_{2\downarrow}$$

$$Al^{3+} + 3\ OH^- \rightarrow Al(OH)_{3\downarrow}$$

Der an der Anode gebildete Sauerstoff führt weiter zu Oxidationen:

$$2\ Fe(OH)_2 + H_2O + \tfrac{1}{2}\ O_{2(g)} \rightarrow 2\ Fe(OH)_3$$

Die Entfernung der Schwermetalle beruht schließlich auf verschiedenen Mechanismen, besonders auf der in situ Generation von hoch aktiven Koagulanten (Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}), weiter auf Reduktions-/Oxidationsreaktionen an den Elektroden sowie Feld- und Polarisationseffekten. Als Summenreaktion wird an der Anode Metall oxidiert und an der Kathode durch die Reduktion Wasserstoff freigesetzt. Durch die Gleichzeitige Produktion von OH^- Ionen an der Kathode steigt der pH Wert.

Die Elektrokoagulation ist auf Grund des hohen Salzgehalts der zu behandelnden Sole besonders energiesparsam. Der Salzgehalt erhöht die elektrische Leitfähigkeit der Sole, sodass der Stromverbrauch und damit die Betriebskosten gesenkt werden können.

Hinsichtlich der Abtrennung der in Schritt c) bzw. d) ausgefällten bzw. durch die Elektrokoagulation erhaltenen Stoffe sind folgende Verfahrensweisen bevorzugt. Das Abtrennen des Niederschlags in Schritt c) erfolgt mit Vorteil mittels Schwerkraftsedimentation. Das Abtrennen des Flokkulats in Schritt d) wird vorzugsweise mittels Filtration, insbesondere in einer Filterpresse, oder durch Zentrifugation vorgenommen.

Die Fest-Flüssig-Trennung gemäß Schritt b) wird bevorzugt mittels eines kontinuierlichen Abtrennungsverfahrens durchgeführt, wobei die Aufschlämmung und eine wässrige Phase in einer kontinuierlich arbeitenden Abtrennungsvorrichtung, insbesondere einem Bandfilter oder Vakuumbandfilter, im Gegenstrom geführt und in Kontakt gebracht werden. Dabei kann nach dem Durchlaufen eines ersten Abschnitts der kontinuierlichen Abtrennungsvorrichtung eine schwache Sole abgezogen und nach dem Durchlaufen eines weiteren Abschnitts der kontinuierlichen Abtrennungsvorrichtung eine starke Sole abgezogen werden.

Bevorzugt kann weiters vorgesehen sein, dass die nach dem zweiten und/oder jedem weiteren Abtrennungsschritt verbleibende schwache Sole oder Wasser bzw. die aus der kontinuierlichen Abtrennungsvorrichtung abgezogene schwache Sole zum Aufschlämmen des Bypass-Staubes oder des entstehenden Filterkuchens in Schritt a) und/oder zum Auswaschen des sich im ersten oder zweiten Abtrennungsschritt ergebenden Filterkuchens verwendet wird.

Eine bevorzugte Wiederverwendung der verwertbaren Bestandteile der Bypass-Stäube gelingt dadurch, dass die in Schritt c) und/oder Schritt d) abgetrennten Feststoffe nach einer ggf. erforderlichen Trocknung in den Zementherstellungsprozess rückgeführt werden, insbesondere als Zementzumahlstoff oder als Rohmehlkomponente.

Schließlich kann vorgesehen sein, dass die nach Schritt d) erhaltene behandelte Sole einer fraktionierten Kristallisation unterworfen wird. Bevorzugt wird hierbei Abwärme aus dem Zementherstellungsprozess, insbesondere aus

dem Vorwärmer oder dem Klinkerkühler bei der fraktionierten Kristallisation zum Verdampfen der behandelten Sole verwendet. Die Abwärme aus dem Zementherstellungsprozess, insbesondere aus dem Vorwärmer oder dem Klinkerkühler kann ggf. auch zur Trocknung des in der fraktionierten Kristallisation erhaltenen Salzes verwendet werden.

Insbesondere ist es hierbei günstig, wenn die Abwärme aus dem Zementherstellungsprozess, insbesondere dem Vorwärmer oder dem Zementkühler einer Dampferzeugung zugeführt wird und der Dampf zum Erwärmen und Verdampfen der behandelten Sole in der fraktionierten Kristallisation verwendet wird, wobei das verdampfte Wasser der Sole zumindest teilweise zur weiteren Verdampfung von Sole zurück gewonnen wird. Als Wärmeübertragung kann zusätzlich auch ein Wärmeträgeröl Verwendung finden.

Eine Wiederverwendung des Prozesswassers gelingt bevorzugt dadurch, dass das in der fraktionierten Kristallisation verdampfte Wasser der Sole zumindest teilweise zum Aufschlämmen der Bypass-Stäube und/oder zum Aufschlämmen oder Auswaschen der in den verschiedenen Abtrennungsschritten abgetrennten Feststoffe verwendet wird.

Zusammenfassend hat das erfindungsgemäße Verfahren folgende Vorteile. Die Betriebskosten werden gesenkt, weil auf die Verwendung teurer Chemikalien verzichtet werden kann. Die Behandlung der Sole erfordert eine geringe Anzahl von Behandlungsschritten, sodass das Verfahren in einfacher Weise automatisiert werden kann. Auf Grund des Verzichts auf den Einsatz von Chemikalien können die Betriebssicherheit und der Schutz der Beschäftigten vor

arbeitsbedingten Sicherheits- und Gesundheitsgefährdungen erhöht werden. Die CO_2-Emmission des Klinkerherstellungsverfahrens kann reduziert werden, weil CO_2 aus dem Brennofen als Fällungsmittel wiederverwendet wird.

Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung wird eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geschaffen, umfassend eine Mischvorrichtung zum In-Kontakt-bringen des Bypass-Staubes mit einer wässrigen Phase, eine erste Trennvorrichtung zum Durchführen einer Fest-Flüssig-Trennung, insbesondere einer Vakuumfiltration oder einer Filterpressenfiltration, und eine Behandlungsvorrichtung zur Behandlung der aus der Trennvorrichtung ausgetragenen Sole, wobei die Behandlungsvorrichtung eine Elektrokoagulationseinrichtung umfasst.

Eine bevorzugte Weiterbildung sieht vor, dass der Elektrokoagulationseinrichtung eine zweite Trennvorrichtung, insbesondere eine Zentrifuge oder eine Filtrationseinrichtung, zum Abtrennen des in der Elektrokoagulationseinrichtung erhaltenen Flokkulats nachgeordnet ist.

Mit Vorteil umfasst die Behandlungsvorrichtung weiters ein der Elektrokoagulationseinrichtung vorgeordnetes Bad mit einer Mischeinrichtung zum Ausfällen von Calcium und einer Teilmenge der in der Sole vorhandenen Schwermetalle.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines in der Zeichnung schematisch dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert.

In Fig. 1 ist ein Zementherstellungsprozess schematisch mit 1 bezeichnet und weist einen Drehrohrofen 2 sowie ein an das Aufgabeende des Drehrohrofens 2 angeschlossenes Vorkalzinator- bzw. Vorwärmersystem 3 auf. An der schematisch mit 4 bezeichneten Stelle werden dem Zementherstellungsprozess Bypass-Stäube entnommen und in einem Silo 5 aufbewahrt. In einem weiteren Silo 6 werden ggf. an anderer Stelle des Zementherstellungsprozesses entnommene Stäube gelagert. Gemäß Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Stäube aus dem Silo 5 bzw. 6 einer Mischvorrichtung 7 zugeführt, in der die Stäube mit einer wässrigen Phase und/oder schwacher Alkalisole, die in einem Tank 8 und 11 bzw. 13 gelagert ist, in Kontakt gebracht sowie intensiv vermischt, um eine homogene Aufschlämmung zu erhalten. Optional kann in den in der Mischvorrichtung 7 stattfindenden Löseprozess Salzsäure zugegeben werden, um den Gehalt an Alkalien und Halogeniden anzugleichen. Mit 9 ist schematisch ein Extraktionsschritt bezeichnet, in dem die löslichen Bestandteile der Aufschlämmung aus den festen Bestandteilen ausgewaschen und in der wässrigen Phase gelöst werden. Die Aufschlämmung wird anschließend einem Vakuumbandfilter 10 zugeführt, in welchem der Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens durchgeführt wird. Im Vakuumbandfilter 10 werden die Aufschlämmung und Prozesswasser aus 11 im Gegenstrom zueinander geführt. Nach einem in Transportrichtung der Aufschlämmung ersten Abschnitt des Vakuumbandfilter 10 wird eine starke Sole 12 abgezogen. Nach einem in Transportrichtung der Aufschlämmung zweiten Abschnitt des Vakuumbandfilter 10 wird eine schwache Sole 13 abgezogen und es verbleibt ein Filterkuchen 14. Grundsätzlich kann der Waschschritt beliebig oft wiederholt werden. Der

Filterkuchen 14 wird in der Folge ggf. getrocknet und kann dem Zementherstellungsprozess 1 als Rohmehlkomponente oder als Zementzumahlstoff rückgeführt werden. Die schwache Alkalisole 13 kann der Mischvorrichtung 7 zugeführt werden.

Die starke Alkalisole 12 wird gemäß Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens einer Ausfällung 15 von Calcium und Schwermetallen unterworfen, wobei CO_2 enthaltendes Gas 16 eingeblasen und eine Durchmischung mittels einer Mischeinrichtung erfolgt. Dadurch wird der pH-Wert der Sole auf einen Wert von 8,5-10,5 abgesenkt. Die Sole wird zur Durchführung einer Schwerkraftsedimentation, gegebenenfalls nach Zugabe eines Flockungshilfsmittels 17, in einen Sedimentationstank 18 übergeführt, in dem $CaCO_3$ und Schwermetallhydroxide 19 abgetrennt werden. Die auf diese Weise teilgereinigte Sole wird einer Elektrokoagulationsvorrichtung 20 aufgegeben, in der die verbleibenden Schwermetalle, insbesondere Chrom, durch Zufuhr elektrischer Energie 21 über Fe- und/oder Al-Anoden 22 koaguliert werden. Die Abtrennung der koagulierten Teilchen erfolgt in einer Trennvorrichtung 23, insbesondere einer Filtrationsvorrichtung oder einer Zentrifuge, wobei die abgetrennten Bestandteile 24 dem Zement als Fe- und/oder Al-Korrektiv zugeführt werden können.

Es resultiert eine behandelte, gereinigte Sole 25, die optional einer fraktionierten Kristallisation 26 unterzogen wird. Zum Erwärmen und Verdampfen der Sole wird Wasserdampf 27 herangezogen, der mit Hilfe von Abwärme 28 aus dem Vorwärmerabgas oder aus der Klinkerkühlerabluft erzeugt wird. Zur Erzeugung des Wasserdampfs 27 wird Frischwasser 29, befreit von gelösten Salzen, insbesondere von Calcium-Salzen, durch eine Umkehrosmose, herangezogen. Das

Brüdenwasser aus der fraktionierten Kristallisation 26 kann, wie mit strichlierter Linie angedeutet, weiters auch als Prozesswasser 11 wiederverwendet werden.

Aus der fraktionierten Kristallisation 26 resultieren verschiedene Salze 30, wobei es sich vorwiegend um KCl, NaCl und deren Gemische handelt. KCl kann besonders vorteilhaft in der Düngerindustrie verwendet werden. NaCl sowie die KCl/NaCl-Gemische können beispielsweise als Enteisungsmittel, insbesondere für Verkehrsflächen oder auch in der Aluminiumindustrie Verwendung finden. Optional werden die aus der Kristallisation 26 kommenden Salze einer nicht dargestellten Salztrocknung unterworfen, sodass getrocknete Alkalisalze 30 erhalten werden.

Die Erfindung wird weiters anhand von nachfolgend beschriebenen Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Es erfolgte zunächst die Herstellung von Sole auf einem Vakuumbandfilter gemäß den Schritten (a) und (b), wobei die so erhaltene Rohsole einen pH-Wert von 12,32 und eine Leitfähigkeit von 126 mS/cm aufwies. Die Rohsole wurde durch Einblasen von CO_2 auf einen pH-Wert von 8,45 neutralisiert, wodurch es zur Sedimentation von weißem Niederschlag kam, der nach 12-stündiger Sedimentation entfernt wurde, wodurch eine neutralisierte Sole erhalten wurde. Die neutralisierte Sole wurde einer Elektrokoagulation über Fe-Platten bei einer elektrischen Spannung von 6,0 V unterworfen. Das Flokkulat wurde in einer Filterpresse gefiltert, wodurch eine Reinsole erhalten wurde. Der Gehalt an Pb und Cr konnte durch das beschriebene Verfahren wie folgt gesenkt werden.

Konzentration mg/L	**Pb**	**Cr**
Rohsole	NB	NB
Neutralisierte Sole	<0,005	0,129
Reinsole	<0,005	<0,005

Beispiel 2

Es erfolgte zunächst die Herstellung von Sole auf einem Vakuumbandfilter gemäß den Schritten (a) und (b), wobei die so erhaltene Rohsole einen pH-Wert von 12,07 und eine Leitfähigkeit von 136 mS/cm aufwies. Die Rohsole wurde durch Einblasen von CO_2 auf einen pH-Wert von 8,13 neutralisiert, wodurch es zur Sedimentation von weißem Niederschlag kam, der nach 5-stündiger Sedimentation entfernt wurde, wodurch eine neutralisierte Sole erhalten wurde. Die neutralisierte Sole wurde einer Elektrokoagulation über Fe- und Al-Platten bei einer elektrischen Spannung von 4,0 V unterworfen. Das Flokkulat wurde in einer Filterpresse gefiltert, wodurch eine Reinsole erhalten wurde. Der Gehalt an Schwermetallen konnte durch das beschriebene Verfahren wie folgt gesenkt werden.

Konzentration mg/L	**Pb**	**Cr**	**Sb**	**Cd**	**Zn**	**Cu**
Roh Sole	32,2	1,11	NB	NB	NB	NB
Neutral. Sole	1,01	1,08	2,58	0,0154	0,0374	0,0368
Reinsole	<0,005	<0,005	<0,005	<0,0005	0,0111	0,0154

Beispiel 3

Es erfolgte zunächst die Herstellung von Sole auf einem Vakuumbandfilter gemäß den Schritten (a) und (b), wobei die so erhaltene Rohsole einen pH-Wert von 11,01 und eine Leitfähigkeit von 102 mS/cm aufwies. Die Rohsole wurde durch Einblasen von CO_2 auf einen pH-Wert von 8,29

neutralisiert, wodurch es zur Sedimentation von weißem Niederschlag kam, der nach 3-stündiger Sedimentation entfernt wurde, wodurch eine neutralisierte Sole erhalten wurde. Die neutralisierte Sole wurde einer Elektrokoagulation über Fe- und Al-Platten bei einer elektrischen Spannung von 3,8 V unterworfen. Das Flokkulat wurde in einer Filterpresse gefiltert, wodurch eine Reinsole erhalten wurde. Der Gehalt an Pb und Cr konnte durch das beschriebene Verfahren wie folgt gesenkt werden.

Konzentration mg/L	**Pb**	**Cr**
Roh Sole	NB	NB
Neutralisierte Sole	1,107	NB
Reinsole	0,101	<0,005

Beispiel 4

Es erfolgte zunächst die Herstellung von Sole auf einem Vakuumbandfilter gemäß den Schritten (a) und (b), wobei die so erhaltene Rohsole einen pH-Wert von 12,24 und eine Leitfähigkeit von 198 mS/cm aufwies. Die Rohsole wurde durch Einblasen von CO_2 auf einen pH-Wert von 8,54 neutralisiert, wodurch es zur Sedimentation von weißem Niederschlag kam, der nach 3-stündiger Sedimentation entfernt wurde, wodurch eine neutralisierte Sole erhalten wurde. Die neutralisierte Sole wurde einer Elektrokoagulation über Fe- und Al-Platten bei einer elektrischen Spannung von 4,0 V unterworfen. Das Flokkulat wurde in einer Filterpresse gefiltert, wodurch eine Reinsole erhalten wurde. Der Gehalt an Pb und Cr konnte durch das beschriebene Verfahren wie folgt gesenkt werden.

Konzentration mg/L	**Pb**	**Cr**
Roh Sole	NB	NB
Neutralisierte Sole	3,07	0,02
Reinsole	0,719	<0,005

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Behandlung und Verwertung von Bypass-Stäuben aus dem Zementherstellungsprozess, umfassend die Schritte

a) In-Kontakt-bringen des Bypass-Staubes mit einer wässrigen Phase sowie Vermischen derselben, um eine homogene Aufschlämmung zu erhalten, wobei wasserlösliche Bestandteile des Bypass-Staubes in der wässrigen Phase gelöst werden,

b) Durchführen einer Fest-Flüssig-Trennung, insbesondere einer Vakuumfiltration oder einer Filterpressenfiltration, um die in der Aufschlämmung enthaltenen Feststoffe abzutrennen, wobei eine Sole verbleibt,

c) Ausfällen einer Teilmenge der in der Sole vorhandenen Schwermetalle und ggf. von Ca und Abtrennen des Niederschlags von der Sole,

d) Unterwerfen der Sole einer Elektrokoagulation, wobei ein Flokkulat, das die in der Sole verbliebenen Schwermetalle enthält, abgetrennt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Ausfällen gemäß Schritt c) das Zugeben eines Fällungsmittels, insbesondere CO_2 oder Carbonate, insbesondere Alkalicarbonate wie beispielsweise Na_2CO_3 oder K_2CO_3, zum Ausfällen von Calciumsalzen, insbesondere $CaCO_3$, umfasst.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass CO_2 haltiges Abgas aus dem Brennofen entnommen und in Schritt c) als Fällungsmittel eingesetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Ausfällen gemäß Schritt c) die Absenkung des pH-Werts der Sole umfasst.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Absenkung des pH-Werts durch Zugabe einer Säure, wie z.B. HCl, H_2SO_4 oder dgl. erfolgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die nach Schritt d) erhaltene behandelte Sole einer fraktionierten Kristallisation unterworfen wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Abtrennen des Niederschlags in Schritt c) mittels Schwerkraftsedimentation erfolgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Abtrennen des Flokkulats in Schritt d) mittels Filtration, insbesondere in einer Filterpresse, oder durch Zentrifugation vorgenommen wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Fest-Flüssig-Trennung gemäß Schritt b) mittels eines kontinuierlichen Abtrennungsverfahrens durchgeführt wird, wobei die Aufschlämmung und eine wässrige Phase in einer kontinuierlich arbeitenden Abtrennungsvorrichtung, insbesondere einem Bandfilter oder Vakuumbandfilter, im Gegenstrom geführt und in Kontakt gebracht werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt c) und/oder Schritt d)

abgetrennten Feststoffe nach einer ggf. erforderlichen Trocknung in den Zementherstellungsprozess rückgeführt werden, insbesondere als Zementzumahlstoff oder als Rohmehlkomponente.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das in Schritt c) ausgefällte Calciumsalz der Aufschlämmung in Schritt a) zugegeben und in Schritt b) als Feststoff abgetrennt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrokoagulation mittels einer Fe- und/oder Al-Anode erfolgt.

13. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 12, umfassend eine Mischvorrichtung zum In-Kontakt-bringen des Bypass-Staubes mit einer wässrigen Phase, eine erste Trennvorrichtung zum Durchführen einer Fest-Flüssig-Trennung, insbesondere einer Vakuumfiltration oder einer Filterpressenfiltration, und eine Behandlungsvorrichtung zur Behandlung der aus der Trennvorrichtung ausgetragenen Sole, wobei die Behandlungsvorrichtung eine Elektrokoagulationseinrichtung umfasst.

14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrokoagulationseinrichtung eine zweite Trennvorrichtung, insbesondere eine Zentrifuge oder eine Filtrationseinrichtung, zum Abtrennen des in der Elektrokoagulationseinrichtung erhaltenen Flokkulats nachgeordnet ist.

15. Vorrichtung nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlungsvorrichtung weiters ein der Elektrokoagulationseinrichtung vorgeordnetes Bad mit einer Mischeinrichtung zum Ausfällen von Calcium und einer Teilmenge der in der Sole vorhandenen Schwermetalle umfasst.

16. Vorrichtung nach Anspruch 13, 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrokoagulationseinrichtung eine Fe- und/oder Al-Anode aufweist.

17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Behandlungsvorrichtung eine Vorrichtung zu Durchführung einer fraktionierten Kristallisation nachgeordnet ist.

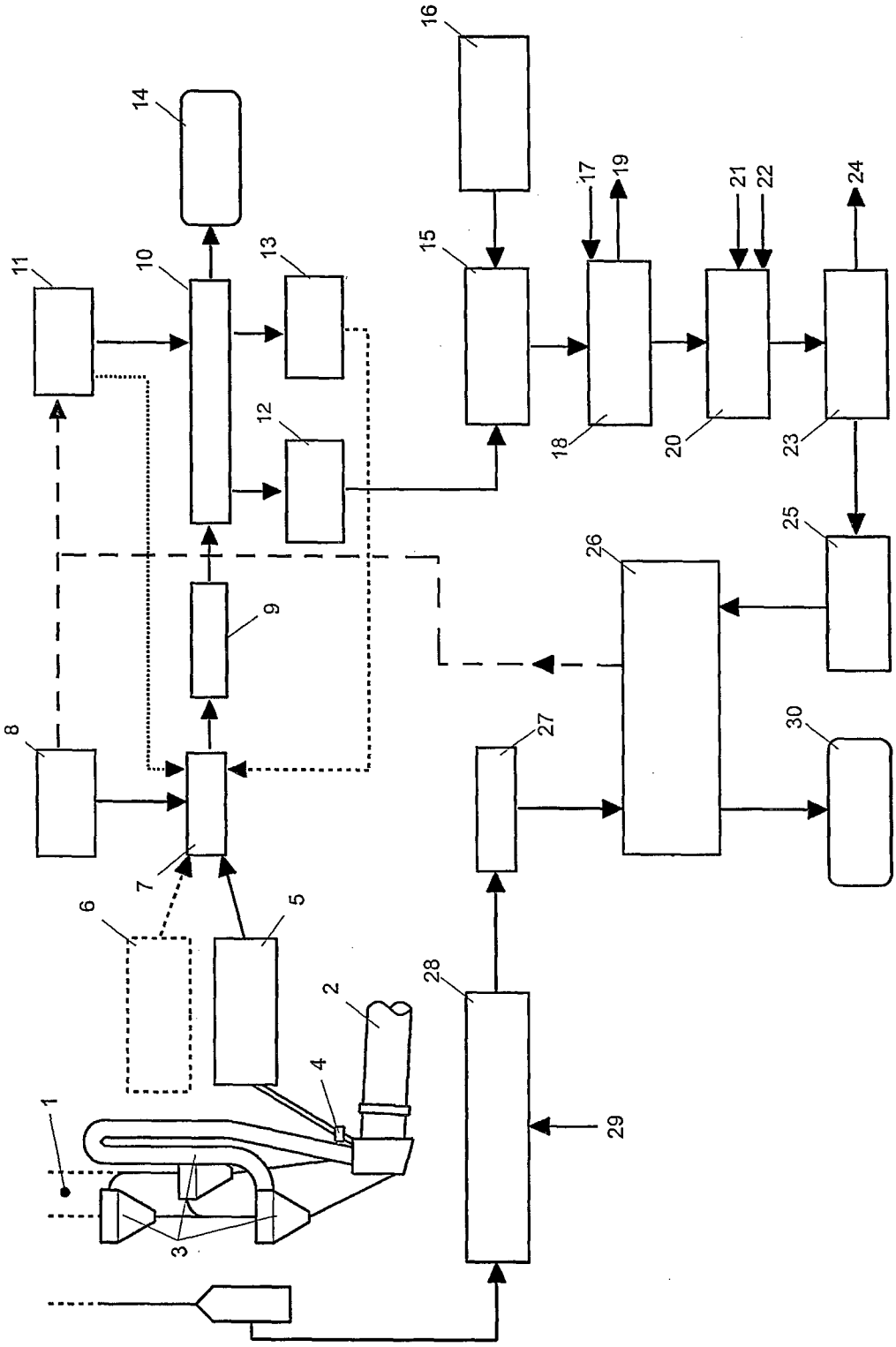

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30

Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2016/000672

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C04B7/43 C04B7/60
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.
Y	WO 2012/142638 A1 (HOLCIM TECHNOLOGY LTD [CH]; SIPPLE ERNST-MICHAEL [AT]; MADERO CARLOS E) 26 October 2012 (2012-10-26) cited in the application the whole document	1-12, 14-17
Y	GB 2 484 699 A (AGUACURE LTD [GB]) 25 April 2012 (2012-04-25) page 9, paragraph 3	1-12, 14-17
X	US 2012/145647 A1 (VOLKEL ARMIN R [US] ET AL) 14 June 2012 (2012-06-14) paragraph [0045]; figure 1	13

☐ 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	Date of mailing of the international search report
4 August 2016	11/08/2016

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Roesky, Rainer

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/IB2016/000672

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012142638 A1	26-10-2012	AT 511410 A1	15-11-2012
		CA 2832509 A1	26-10-2012
		EP 2699524 A1	26-02-2014
		US 2014109801 A1	24-04-2014
		WO 2012142638 A1	26-10-2012
GB 2484699 A	25-04-2012	EP 2630090 A1	28-08-2013
		GB 2484699 A	25-04-2012
		US 2014008242 A1	09-01-2014
		WO 2012052767 A1	26-04-2012
US 2012145647 A1	14-06-2012	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/IB2016/000672

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C04B7/43 C04B7/60
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.
Y	WO 2012/142638 A1 (HOLCIM TECHNOLOGY LTD [CH]; SIPPLE ERNST-MICHAEL [AT]; MADERO CARLOS E) 26. Oktober 2012 (2012-10-26) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-12, 14-17
Y	GB 2 484 699 A (AGUACURE LTD [GB]) 25. April 2012 (2012-04-25) Seite 9, Absatz 3	1-12, 14-17
X	US 2012/145647 A1 (VOLKEL ARMIN R [US] ET AL) 14. Juni 2012 (2012-06-14) Absatz [0045]; Abbildung 1	13

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
4. August 2016	11/08/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Roesky, Rainer

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/IB2016/000672

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2012142638 A1	26-10-2012	AT 511410 A1	15-11-2012
		CA 2832509 A1	26-10-2012
		EP 2699524 A1	26-02-2014
		US 2014109801 A1	24-04-2014
		WO 2012142638 A1	26-10-2012
GB 2484699 A	25-04-2012	EP 2630090 A1	28-08-2013
		GB 2484699 A	25-04-2012
		US 2014008242 A1	09-01-2014
		WO 2012052767 A1	26-04-2012
US 2012145647 A1	14-06-2012	KEINE	