

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 577/2011  
(22) Anmeldetag: 21.04.2011  
(43) Veröffentlicht am: 15.11.2012

(51) Int. Cl. : **C04B 7/43** (2006.01)  
**C04B 7/60** (2006.01)  
**C01D 3/04** (2006.01)

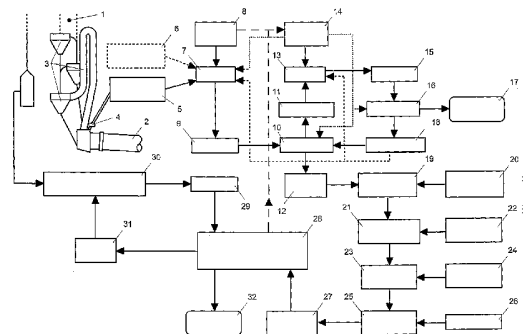
(56) Entgegenhaltungen:  
US 2008264872 A1  
JP 2003001218 A  
JP 11100243 A  
WO 2010055703 A1

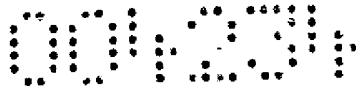
(73) Patentanmelder:  
HOLCIM TECHNOLOGY LTD  
8645 RAPPERSWIL-JONA (CH)

(72) Erfinder:  
SIPPLE ERNST-MICHAEL  
WIEN (AT)  
MADERO CARLOS ENRIQUE ALZATE  
KOSICE (SK)  
SZABADOS PETER  
BRATISLAVA (SK)  
VAJANSKY MICHAL  
BRATISLAVA (SK)  
SVARC VICTOR  
BRATISLAVA (SK)  
KOGLEBAUER GERALD  
ST. JAKOB IM ROSENAL (AT)

(54) **VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG UND VERWERTUNG VON BYPASS-STÄUBEN AUS DEM ZEMENTHERSTELLUNGSPROZESS**

- (57) Bei einem Verfahren zur Behandlung und Verwertung von Bypass-Stäuben aus dem Zementherstellungsprozess wird wie folgt vorgegangen:
- 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,
  - Durchführen einer Fest-Flüssig-Trennung, um die in der Aufschlämmung enthaltenen Feststoffe abzutrennen, wobei eine Sole verbleibt,
  - Abtrennen von in der Sole vorhandenen Schwermetallen und Ausfällen von Calcium als schwerlösliche Calciumsalze  $\text{CaCO}_3$ , um eine behandelte Sole zu erhalten,
  - Unterwerfen der behandelten Sole einer fraktionierten Kristallisation.



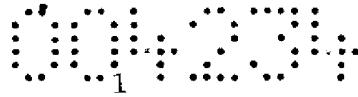


### Zusammenfassung:

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, um die in der Aufschlämmung enthaltenen Feststoffe abzutrennen, wobei eine Sole verbleibt,
- c) Abtrennen von in der Sole vorhandenen Schwermetallen und Ausfällen von Calcium als schwerlösliche Calciumsalze  $\text{CaCO}_3$ , um eine behandelte Sole zu erhalten,
- d) Unterwerfen der behandelten Sole einer fraktionierten Kristallisation.

Fig. 1



Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung und Verwertung von Bypass-Stäuben aus dem Zementherstellungsprozess.

Hauptbestandteile von Bypass-Stäuben sind  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sowie kondensierte Verunreinigungen, wie  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$  und  $\text{Cl}$ .

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  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$  und  $\text{Cl}$  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 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

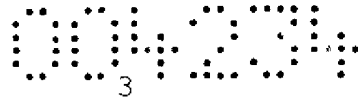


und der damit verbundenen Einbringungen von zusätzlichen unvermeidbaren Bestandteilen entstehen ansteigende Mengen an Bypass-Stäuben, die ohne aufwendige Aufbereitung nicht zur Gänze verwendbar sind und deshalb bei vielen Zementherstellern teilweise deponiert werden, was jedoch mit einer erheblichen 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.

Es besteht somit die Aufgabe, den bei der Zementherstellung anfallenden Bypass-Staub aufzubereiten, d.h. die brauchbaren Bestandteile von den Verunreinigungen abzutrennen, um einerseits möglichst viel wiederverwendbares Material zu gewinnen und andererseits die die unvermeidbaren Bestandteile enthaltende Fraktion möglichst klein zu halten.

Zur Lösung dieser Aufgabe sieht die Erfindung ein Verfahren gemäß Anspruch 1 vor. Das Verfahren umfasst die Schritte

- a) In-Kontakt-bringen des Bypass-Staubes mit einer wässrigen Phase sowie Vermischen derselben, um eine homogene Aufschlammung zu erhalten, wobei wasserlösliche Bestandteile des Bypass-Staubes in der wässrigen Phase gelöst werden,
- b) Durchführen einer Fest-Flüssig-Trennung, um die in der Aufschlammung enthaltenen Feststoffe abzutrennen, wobei eine Sole verbleibt,
- c) Abtrennen von in der Sole vorhandenen Schwermetallen und Ausfällen von Calcium, um eine behandelte Sole zu erhalten,



d) Unterwerfen der behandelten Sole einer fraktionierten Kristallisation.

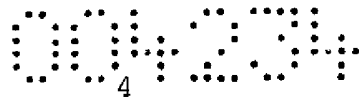
Bevorzugte Weiterbildungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Insbesondere kann hierbei vorgesehen sein, dass das Verhältnis Bypass-Staub zu wässriger Phase in Schritt a) 1:1 bis 1:2 beträgt.

Bevorzugt wird ein erster Abtrennungsschritt gemäß Schritt b) durchgeführt, um eine starke Sole zu erhalten, welche Schritt c) zugeführt wird, wobei die im ersten Abtrennungsschritt abgetrennten Feststoffe mit Hilfe eines wässrigen Mediums aufgeschlämmt werden, wobei die wasserlöslichen Bestandteile der Feststoffe in der wässrigen Phase gelöst werden, und die so erhaltene Aufschlammung einem zweiten Abtrennungsschritt unterworfen wird, in dem die in der Aufschlammung enthaltenen Feststoffe abgetrennt werden und eine schwache Sole verbleibt.

Bevorzugt umfasst der erste und/oder der wenigstens eine weitere Abtrennungsschritt eine Filtration. Besonders bevorzugt wird die Filtration hierbei mit Hilfe einer Filterpresse vorgenommen.

Bevorzugt kann weiters vorgesehen sein, dass die nach dem zweiten und/oder jedem weiteren Abtrennungsschritt verbleibende schwache Sole oder Wasser 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.



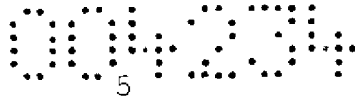
Eine bevorzugte Wiederverwendung der verwertbaren Bestandteile der Bypass-Stäube gelingt dadurch, dass die abgetrennten Feststoffe nach einer ggf. erforderlichen Trocknung in den Zementherstellungsprozess rückgeführt werden, insbesondere als Zementzumahlstoff oder als Rohmehlkomponente.

Bevorzugt wird so vorgegangen, dass der Sole im Schritt c)  $\text{CO}_2$ , oder Carbonate wie beispielsweise  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$  als Fällungsmittel zum Ausfällen von  $\text{CaCO}_3$  zugesetzt wird.  $\text{CO}_2$ -hältiges Abgas kann hierbei mit Vorteil aus dem Brennofens entnommen und in Schritt c) als Fällungsmittel eingesetzt werden. Alternativ kann diese Fällung mit anderen Chemikalien durchgeführt werden insoweit diese schwerlösliche Calciumsalze bilden. Zum Beispiel kann eines dieser schwerlöslichen Salze ein Calcium-oxalat sein.

Um auch die gefällten Ca-Salze im Rahmen des Zementherstellungsprozesses wiederverwerten zu können, wird bevorzugt so vorgegangen, dass das in Schritt c) ausgefällte Ca-Salz der Aufschlämmung in Schritt a) zugegeben und in Schritt b) als Feststoff abgetrennt wird.

Bevorzugt erfolgt die Abtrennung von Schwermetallen mittels Sulfidfällung. Als Fällungsmittel für die Sulfidfällung wird hierbei mit Vorteil  $\text{Na}_2\text{S}$  eingesetzt.

Sofern die Bypass-Stäube Lithium enthalten, kann bevorzugt so vorgegangen werden, dass Schritt c) weiters das Ausfällen von Lithium als  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  umfasst, wobei als Fällungsmittel bevorzugt Carbonate verwendet werden die eine größere Löslichkeit als  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  aufweisen. Insbesondere kann diese Fällung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$  durchgeführt werden.



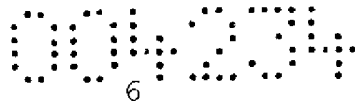
Bevorzugt umfasst Schritt c) nach der Abtrennung von Schwermetallen und dem Ausfällen von Calcium weiters das Zusetzen eines starken Oxidationsmittels von außen, insbesondere  $H_2O_2$ , bzw. die Erzeugung von oxidierenden Bedingungen innerhalb der Lösung, um Sulfid-Anionen ( $S^{2-}$ ) zu entfernen.

Bevorzugt wird am Ende von Schritt c) eine starke Säure, insbesondere HCl zugesetzt, um den pH-Wert abzusenken.

Bevorzugt wird Abwärme aus dem Zementherstellungsprozess, insbesondere aus dem Vorwärmer oder dem Klinkerkühler bei der fraktionierten Kristallisation zum Verdampfen der behandelten Sole in Schritt d) verwendet. 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 Schritt d) verwendet wird, wobei das verdampfte Wasser der Sole zumindest teilweise der Dampferzeugung zugeführt wird.

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

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines in der Zeichnung schematisch dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert. In der Zeichnung ist ein Zementherstellungsprozess schematisch mit 1 bezeichnet und weist einen Drehroh-



rofen 2 sowie ein an das Aufgabeeende 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 ent-  
nommene Stäube gelagert. Gemäß Schritt a) des erfindungsge-  
mäßigen 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 14 bzw. 18 gelagert ist, in Kontakt ge-  
bracht sowie intensiv vermischt, um eine homogene Auf-  
schlammung zu erhalten. Mit 9 ist schematisch ein Extrakti-  
onsschritt bezeichnet, in dem die löslichen Bestandteile  
der Aufschlammung aus den festen Bestandteilen ausgewaschen  
und in der wässrigen Phase gelöst werden. Die Aufschlammung  
wird einer Filterpresse 10 zugeführt, indem der Schritt b)  
des erfindungsgemäßen Verfahrens durchgeführt wird. Hierbei  
werden die in der Aufschlammung enthaltenen Feststoffe ab-  
getrennt, wobei ein Filterkuchen 11 erhalten wird und eine  
starke Alkalisole 12 verbleibt. Der Filterkuchen 11 wird in  
der Folge in der Mischvorrichtung 13 mit Hilfe von Prozess-  
wasser 14 und/oder schwacher Alkalisole aufgeschlämmt, wo-  
bei ein weiterer Extraktionsschritt 15 durchgeführt wird,  
indem die im ersten Abtrennungsschritt im Filterkuchen ver-  
bliebenen löslichen Bestandteile ausgewaschen werden. In  
einer anschließenden weiteren Filterpresse 16 werden die  
festen Bestandteile in einem zweiten Abtrennungsschritt  
abgetrennt, und es wird ein Filterkuchen 17 erhalten, wobei  
eine schwache Alkalisole 18 verbleibt. Der Filterkuchen 17  
wird in der Folge ggf. getrocknet und kann dem Zementher-  
stellungsprozess 1 als Rohmehlkomponente oder als Zementzu-  
mahlstoff rückgeführt werden.





Aus der fraktionierten Kristallisation 28 resultieren verschiedene Salze 32, wobei es sich vorwiegend um KCl, NaCl und deren Gemische handelt und. 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.

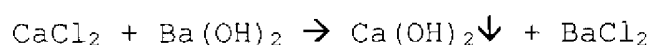
Die wichtigsten physikalischen und chemischen Reaktionen, die beim vorliegenden Ausführungsbeispiel genutzt werden können, werden im Folgenden beschrieben:

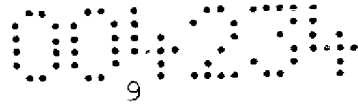
### **Bildung von Kalkhydrat**

Die wichtigste chemische Reaktion ist die Umwandlung des freien Kalks der Bypass-Stäube zu Kalkhydrat. Die Reaktion ist stark exotherm und führt zu einer schnellen Erhitzung der Mischung. Aus Sicherheitsgründen ist es notwendig, den Staub in das Wasser und nicht umgekehrt zu geben, da es in diesem Fall zu einer Staubexplosion kommen kann. Die chemische Gleichung für diese Reaktion lautet wie folgt:



Neben dieser Reaktion kann auch die Reaktion von gut löslichen Hydroxiden mit gut löslichen Calciumsalzen, wie beispielsweise  $\text{CaCl}_2$  zu Kalkhydrat führen. Das Reaktionsgleichgewicht wird durch das Ausfällen von Kalkhydrat auf die Seite der Produkte verschoben.





Kalkhydrat ist eine zwar sehr starke, jedoch nur sehr schwach lösliche Lauge. Der pH-Wert erreicht folglich ungefähr 10. Durch den in der Sole enthaltenen Salzgehalt steigt die Löslichkeit von Kalkhydrat an („Einsalzeffekt“), wodurch sich ein pH-Wert der Sole von ungefähr einstellt.

### ***Sekundärreaktionen von Kalkhydrat***

Eine Reihe von Metallen und Schwermetallen bilden bei pH-Werten von  $> 7$  schwerlösliche Hydroxide. Das bedeutet, dass der Großteil der Schwermetalle durch das Kalkhydrat in der Aufschlammung gebunden wird. Nur die Alkalimetalle Natrium und Kalium sowie Barium und Strontium werden vom Kalkhydrat nicht eingefangen. Es ist bevorzugt, dass die Reinigung der Salze aus der Sole bereits an diesem Punkt des Verfahrens erfolgt. Andererseits ist es nicht möglich, die Schwermetalle aus den Bypass-Stäuben mit dieser Art der Behandlung zu eliminieren.

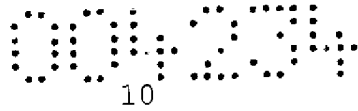
### ***Limitierung der Löslichkeit von Gips***

Kalkhydrat ist löslicher als Gips ( $\text{CaSO}_4$ ), weshalb aufgrund des Lösungsgleichgewichts in dem gemischten System Calciumsulfat-Calciumhydroxid-Wasser ( $t = 25^\circ\text{C}$ ), die Löslichkeit von Calciumsulfat deutlich herabgesetzt ist. Die Konzentration des gelösten Calciumsulfates beträgt ungefähr 1,4 mMol pro Liter, was weniger als einem Drittel der normalerweise zu erwartenden Konzentration entspricht.

### **Sulfatfällung**

#### ***Gipsbildung durch Fällung***

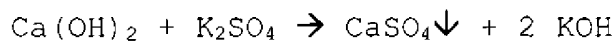
Leichter lösliche Sulfate reagieren mit Kalkhydrat unter Ausbildung von Gips. Hierbei gibt es zwei verschiedene Re-



aktionsprinzipien, nämlich die einfache und die doppelte Fällung.

#### Einfache Fällung

Eine typische Einzelfällungsreaktion tritt zwischen Alkalisulfaten und gelösten Kalkhydraten auf:



Diese Reaktionsart ist der Grund dafür, dass der pH bei Werten von  $> 7$  gehalten wird, auch nach der Fällung des gelösten Kalkhydrats als Kalkstein.

#### Doppelfällungsreaktion

Eine typische Doppelfällungsreaktion findet zwischen gut löslichen Sulfaten und gelösten Kalkhydraten unter Ausbildung von schlecht löslichen Hydroxiden statt:

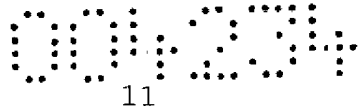


Diese Reaktionsart ist der Grund dafür, dass die Sole im Wesentlichen kein Magnesium enthält, auch wenn der Magnesiumgehalt im Staub hoch ist.

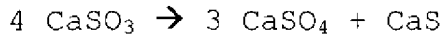
#### ***Gipsbildung durch Redox-Reaktionen***

Manchmal ist Calciumsulfit im Staub vorhanden, der aufgrund seiner Instabilität im Wasser sofort mit Calciumsulfat zu reagieren beginnt. Hierbei gibt es im Wesentlichen zwei Reaktionsprinzipien, nämlich die Disproportionierung und die Oxidation.

#### Disproportionierung von Calciumsulfit

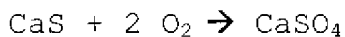
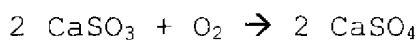


Die Disproportionierung findet normalerweise statt auch wenn kein Oxidationsmittel zugegen ist:



### Oxidationen

In Anwesenheit von Oxidationsmitteln wird Gips direkt entweder aus Calciumsulfid oder aus Calciumsulfid gebildet:

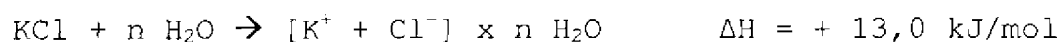
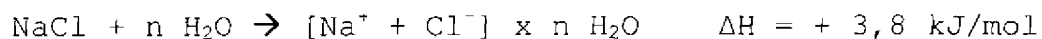


### **Fällung durch Gips**

Spuren von Gips lösen sich und liefern Sulfationen, die für die Fällung von Barium, Strontium und Blei von größter Bedeutung sind. Die genannten Metalle werden also als ihre Sulfate ausgefällt.

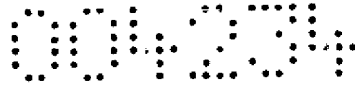
### **Auflösen der löslichen Alkalichloride**

Die Chloride von Natrium und Kalium bleiben von der Anwesenheit von freiem Kalk unbeeinflusst. Weiters wird zu ihrer Lösung ein Teil der Energie aufgewendet, die bei der Bildung von Kalkhydrat frei wird:



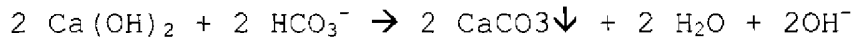
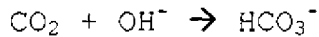
### **Karbonatfällung von Kalkhydrat**

Die erste Reaktion der Nachbehandlung der Sole ist die Entfernung des gelösten Kalkhydrats durch eine Karbonatfällung. Der einfachste Weg ist direktes Einblasen von  $\text{CO}_2$ -



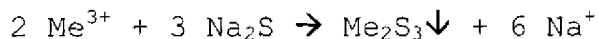
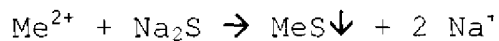
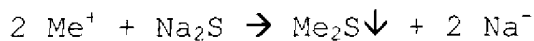
12

reichem Gas in die Sole. Die Reaktionsgleichung lautet wie folgt:



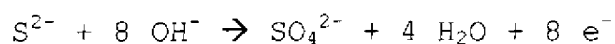
### **Sulfidfällung von Schwermetallen**

Die meisten Schwermetalle formen sehr schwer lösliche Sulfide aus. Daher ist die Sulfidfällung ein stabiler und sicherer Weg Schwermetalle selbst in Spuren zu entfernen. Das Reagenz für die Fällung ist entweder gasförmiges  $\text{H}_2\text{S}$  oder eine Lösung von  $\text{Na}_2\text{S}$ . Im ersten Fall ist das Zudosieren einigermaßen schwierig, weshalb die Verwendung einer  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung praktikabel ist. Die prinzipielle Reaktion der Sulfidfällung ist im Folgenden angegeben, wobei "Me" jegliches Schwermetall bezeichnet:

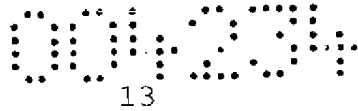


### **Nebenreaktionen der Sulfidfällungen**

Das Sulfidion ist ein stark reduzierendes Reagenz, wobei die Oxidation des Sulfidions im Vergleich zu sauren oder neutralen Bedingungen in alkalischer Umgebung beim Sulfation endet:



Das hohe Reduktionspotenzial der Oxidationshalbreaktionen führt zur Reduktion von oxidierten Metallionen wie bei-

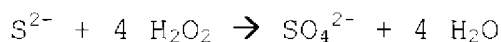


spielsweise  $\text{Cr}^{6+}$ , welches in der Folge wiederum zu  $\text{Cr}^{3+}$  reduziert wird.

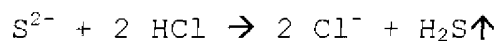
### **Nachbehandlungsreaktionen**

#### ***Entfernung von überschüssigen Sulfiden***

Aufgrund der Notwendigkeit, den pH-Wert der Sole abzusenkten, muss der Überschuss an Sulfiden vor der Zugabe von Säure entfernt werden. Dies wird in einfacher Weise durch Oxidation mit starken Oxidationsmitteln wie beispielsweise  $\text{H}_2\text{O}_2$  durchgeführt. Die größten Vorteile von  $\text{H}_2\text{O}_2$  sind dessen harmlose Zerfallsprodukte, nämlich Wasser und Sauerstoff. Die prinzipielle Oxidationsreaktion lautet wie folgt:

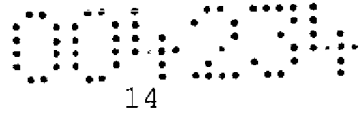


Diese Reaktion soll bevorzugt durchgeführt werden, da in dem Fall, dass die Sulfide nicht vor der pH-Absenkung entfernt werden, die folgende Reaktion auftritt, die hochgiftigen Schwefelwasserstoff bildet:

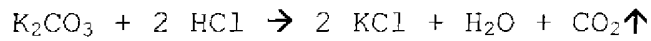


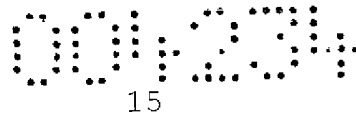
#### ***pH-Einstellung der Sole***

Der pH-Wert beim vorliegenden Verfahren ist von der Bildung des Kalkhydrats bis zur Entfernung des Sulfidüberschusses stark basisch. Dies ist ausgesprochen günstig hinsichtlich der Ausbildung einer passivierenden Schicht als Korrosionsschutz von eisenhaltigen Armaturen, die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Einsatz gelangen. Jedoch muss der pH-Wert vor der abschließenden Behandlung in einem Kristallisator einerseits wegen des Korrosionsverhaltens der Boilermaterialien und andererseits zur Erhöhung



von Ausbeute und Reinheit der Salze abgesenkt werden. Es gibt Bauteile in Materialien, die durch eine anhaftende Oxidationsschicht selbstschützend sind, wie z.B. Titanlegierungen, Aluminium, Messing oder Edelstähle. Diese schützenden Oberflächen sind bei neutralen oder leicht sauren Bedingungen stabiler. Die Absenkung des pH-Wertes wird durch Zugabe von Salzsäure erreicht, da Salzsäure auf die Qualität der letztlich erhaltenen Salzprodukte den geringsten Einfluss hat. Vorhandene Hydroxide und Karbonate werden zu Wasser und  $\text{CO}_2$  umgewandelt:





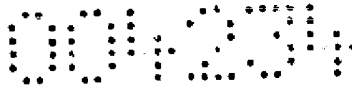
Patentansprüche:

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 Aufschlammung zu erhalten, wobei wasserlösliche Bestandteile des Bypass-Staubes in der wässrigen Phase gelöst werden,
- b) Durchführen einer Fest-Flüssig-Trennung, um die in der Aufschlammung enthaltenen Feststoffe abzutrennen, wobei eine Sole verbleibt,
- c) Abtrennen von in der Sole vorhandenen Schwermetallen und Ausfällen von Calcium, um eine behandelte Sole zu erhalten,
- d) Unterwerfen der behandelten Sole einer fraktionierten Kristallisation.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis Bypass-Staub zu wässriger Phase in Schritt a) 1:1 bis 1:2 beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein erster Abtrennungsschritt gemäß Schritt b) durchgeführt wird, um eine starke Sole zu erhalten, welche Schritt c) zugeführt wird, und dass die im ersten Abtrennungsschritt abgetrennten Feststoffe mit Hilfe eines wässrigen Mediums aufgeschlämmt werden, wobei die wasserlöslichen Bestandteile der Feststoffe in der wässrigen Phase gelöst werden, und die so erhaltene Aufschlammung wenigstens einem weiteren Abtrennungsschritt unterworfen wird, in



dem die in der Aufschlämmung enthaltenen Feststoffe abgetrennt werden und eine schwache Sole verbleibt.

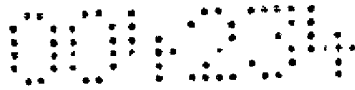
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass der erste und/oder der wenigstens eine weitere Abtrennungsschritt eine Filtration umfasst.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Filtration mit Hilfe einer Filterpresse vorgenommen wird.

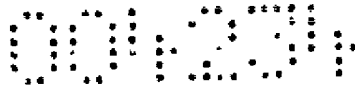
6. Verfahren nach Anspruch 3, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die nach dem zweiten und/oder wenigstens einem weiteren Abtrennungsschritt verbleibende schwache Sole zum Aufschlämmen des Bypass-Staubes in Schritt a) und/oder zum Auswaschen oder Aufschlämmen des sich im ersten oder wenigstens einem weiteren Abtrennungsschritt ergebenden Filterkuchens verwendet wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die abgetrennten Feststoffe nach einer ggf. erforderlichen Trocknung in den Zementherstellungsprozess rückgeführt werden, insbesondere als Zementzumahlstoff oder als Rohmehlkomponente.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Sole im Schritt c) ein Fällungsmittel, insbesondere  $\text{CO}_2$  oder Carbonate wie beispielsweise  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , zum Ausfällen von Calciumsalzen, insbesondere  $\text{CaCO}_3$ , zugesetzt wird.



9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass  $\text{CO}_2$  haltiges Abgas aus dem Brennofen entnommen und in Schritt c) als Fällungsmittel eingesetzt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das in Schritt c) ausgefällte Calciumsalz der Aufschlammung in Schritt a) zugegeben und in Schritt b) als Feststoff abgetrennt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Abtrennung von Schwermetallen mittels Sulfidfällung erfolgt.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Fällungsmittel für die Sulfidfällung  $\text{Na}_2\text{S}$  eingesetzt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt c) weiters das Ausfällen von Lithium als  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  umfasst, wobei als Fällungsmittel bevorzugt Carbonate verwendet werden, die eine größere Löslichkeit als  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  aufweisen, insbesondere  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt c) nach der Abtrennung von Schwermetallen und dem Ausfällen von Calcium weiters das Zusetzen oder Erzeugen eines starken Oxidationsmittels, umfasst, um Sulfid-Anionen ( $\text{S}^{2-}$ ) zu entfernen.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass am Ende von Schritt c) eine starke Säure, insbesondere  $\text{HCl}$  zugesetzt wird, um den pH-Wert abzusenkten.



16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass Abwärme aus dem Zementherstellungsprozess, insbesondere aus dem Vorwärmer oder dem Klinkerkühler bei der fraktionierten Kristallisation zum Verdampfen der behandelten Sole in Schritt d) verwendet wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass 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 Schritt d) verwendet wird, wobei das verdampfte Wasser der Sole zumindest teilweise der Dampferzeugung zugeführt wird.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das in Schritt d) verdampfte Wasser der Sole zumindest teilweise zum Aufschlännen der Bypass-Stäube und/oder zum Aufschlännen oder Auswaschen der im ersten und/oder einem weiteren Abtrennungsschritt abgetrennten Feststoffe verwendet wird.

Wien, am 21. April 2011

Anmelder  
durch:

Haffner und Keschmann  
Patentanwälte OG





Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC: C04B 7/43 (2006.01); C04B 7/60 (2006.01); C01D 3/04 (2006.01)
Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß ECLA: C04B 7/43K; C04B 7/60; C01D 3/04
Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation): C04B, C01D
Konsultierte Online-Datenbank: EPODOC, WPI

Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 21. April 2011 eingereichten Ansprüchen 1-18 erstellt.

Kategorie <sup>1)</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	US 2008264872 A1 (KONISHI M. et al.) 30. Oktober 2008 (30.10.2008)  Gesamtes Dokument	1, 4, 5, 7, 8, 13, 18
X	JP 2003001218 A (TAIHEIYO CEMENT CORP) 07. Jänner 2003 (07.01.2003) [Maschinenübersetzung; ermittelt am 09.03.2012 auf EPOQUE EPODOC Database] Gesamtes Dokument [online]	1, 4, 7, 8, 9, 11, 13, 18
X	JP 11100243 A (TAIHEIYO CEMENT CORP) 13. April 1999 (13.04.1999) [Maschinenübersetzung; ermittelt am 12.03.2012 auf EPOQUE EPODOC Database] Gesamtes Dokument [online]	1-10, 13, 18
A	WO 2010055703 A1 (TAIHEIYO CEMENT CORP.) 20. Mai 2010 (20.05.2010) [Maschinenübersetzung; ermittelt am 09.03.2012 auf EPOQUE EPODOC Database] Gesamtes Dokument [online]	1-18

Datum der Beendigung der Recherche: 12. März 2012	<input type="checkbox"/> Fortsetzung siehe Folgeblatt	Prüfer(in): WIEDERMANN J.
--	---	------------------------------

<sup>1)</sup> Kategorien der angeführten Dokumente:	
X Veröffentlichung von <b>besonderer Bedeutung</b> : der Anmeldegegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.	A Veröffentlichung, die den <b>allgemeinen Stand der Technik</b> definiert.
Y Veröffentlichung von <b>Bedeutung</b> : der Anmeldegegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese <b>Verbindung für einen Fachmann naheliegend</b> ist.	P Dokument, das von <b>Bedeutung</b> ist (Kategorien X oder Y), jedoch <b>nach dem Prioritätstag</b> der Anmeldung <b>veröffentlicht</b> wurde.
	E Dokument, das von <b>besonderer Bedeutung</b> ist (Kategorie X), aus dem ein <b>älteres Recht</b> hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen).
	& Veröffentlichung, die Mitglied der selben <b>Patentfamilie</b> ist.