



FI000103664B



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(73) Haltija - Innehavare

2. Blomquist, Markus, Läntinen Rantakatu 21, 20100 Turku, (FI)

1. Betz, Günter, Schürbergstrasse 17, 4805 Brittnau, Switzerland, (CH)

(72) Keksijä - Uppfinnare

2. Blomquist, Markus, Läntinen Rantakatu 21, 20100 Turku, (FI)

1. Betz, Günter, Schürbergstrasse 17, 4805 Brittnau, Switzerland, (CH)

(74) Asiamies - Ombud: Turun Patenttitoimisto Oy, PL 99, 20521 Turku

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä kalsiumin talteenottamiseksi jätemateriaalista tai epäpuhtaasta luonnon kalsiummateriaalista
Förfarande för återvinning av kalcium ur avfallsmaterial eller orent naturligt kalciummaterial

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Menetelmä kalsiumkarbonaatin talteenottamiseksi jätemateriaalista tai epäpuhtaasta luonnon kalsiummateriaalista. Kalsium otetaan talteen valmistamalla talteenotettavasta kalsiumia sisältävästä materiaalista vesisuspensio ja laskemalla suspension pH arvoon $\text{pH} < 6$, suositeltavimmin $\text{pH} < 4$, sellaisen suspension valmistamiseksi, joka sisältää happaman nestefaasin, jossa kalsiumyhdisteet ovat liukenevassa muodossa. Tämän jälkeen nestefaasin pH nostetaan arvoon $\text{pH} > 6$, suositeltavimmin $\text{pH} > 7$, sekoittamalla siihen emästä, siinä olevan alumiinin pääosan saostamiseksi. Tämän jälkeen neutraali tai emäksinen nestefaasi karbonoidaan johtamalla sinne Na_2CO_3 :a tai NaHCO_3 :a, kalsiumyhdisteiden kuten CaCO_3 :n saostamiseksi.

Förfarande för återvinning av kalciumkarbonat ur avfallsmaterial eller oren naturlig kalcium. Kalcium återvinnes genom att ur det kalciumhaltiga material, som skall återvinnas, framställa en vattensuspension och sänka suspensionens pH till att pH värde < 6 , fördelaktigt $\text{pH} < 4$, för att framställa en suspension, som innehåller en sur vätskefas, i vilken kalciumföreningarna är i löslig form. Därefter höjes vätskefasens pH till $\text{pH} > 6$, fördelaktigt $\text{pH} > 7$, genom att i denna inblanda en bas, för att fälla ut huvuddelen av däri varande aluminium. Därefter karboniseras den neutrala eller basiska vätskefasen genom att däri inleda Na_2CO_3 eller NaHCO_3 , för att fälla ut kalciumföreningar såsom CaCO_3 .

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 103664 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

13.08.1999

(51) Kv.lk.6 - Int.kl.6

C 01F 11/18

(21) Patenttihakemus - Patentansökning

963854

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

27.09.1996

(24) Alkupäivä - Löpdag

27.09.1996

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

28.03.1998

MENETELMÄ KALSIUMIN TALTEENOTTAMISEKSI JÄTEMATERIAALISTA
TAI EPÄPUHTAASTA LUONNON KALSIUMMATERIAALISTA
FÖRFARANDE FÖR ÅTERVINNING AV KALCIUM UR AVFALLSMATERIAL
ELLER ÖRENT NATURLIGT KALSIUMMATERIAL

5

Esillä oleva keksintö kohdistuu menetelmään kalsiumin tal-
teenottamiseksi jätemateriaalista tai epäpuhtaasta luonnon
kalsiummateriaalista kuten mainitaan patenttivaatimuksen 1
johdanto-osassa. Esillä oleva keksintö kohdistuu myös
10 sellaisen kalsiumin käyttöön, jossa kalsium on otettu
talteen patenttivaatimuksen 1 mukaisella menetelmällä.

Korkealaatuista kalsiumkarbonaattia käytetään monissa
tuotteissa, esim. paperin täyteaineena tai pigmenttinä,
15 maaleissa, polymeereissa, hammastahnassa jne. Puhdasta tai
luonnon kalsiummateriaalia käytetään täyteaineiden ja
pigmenttien tuotannossa. Monia uusia kalsiumkaivoksia tai
-louhoksia täytyy avata tarpeiden täyttämiseksi, nämä uudet
louhokset aiheuttavat ei-toivottuja vaikutuksia maisemaan
20 ja ympäristöön. Uusista avatuista louhoksista huolimatta
kalsiumkarbonaattia pitää usein kuljettaa pitkiä matkoja,
mikä nostaa täyteaineesta ja pigmentistä johtuvia kustan-
nuksia.

25 Samaan aikaan tarvitaan koko ajan kasvavia varastoja säi-
lyttämään kalsiumpitoisia jäännöksiä, rejektejä, hylkytuot-
teita ja erilaisia jätemateriaaleja. Nämä varastot, sen
ohella, että ne oletettavasti aiheuttavat saastumista,
aiheuttavat myös ei-toivottuja vaikutuksia maisemaan ja
30 ympäristöön.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on täten kehittää
kierrätysmenetelmä, jonka mukaan CaCO_3 :a voidaan ottaa
talteen kaikentyyppisistä jäännöksistä, kuten useiden
35 tuotantoprosessien rejekteistä ja jäännöksistä ja jopa
kalsiumpitoisesta yhdyskuntajätteestä.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on lisäksi kehittää menetelmä kalsiumin talteenottamiseksi sellaisesta huomattavan epäpuhtaasta luonnon kalsiummateriaalista vanhoista kaivoksista ja louhoksista, joista tähän mennessä ei ole
5 ollut taloudellisesti mahdollista ottaa talteen kalsiumia käytettäväksi pigmenttinä paperintuotannossa.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on myös kehittää menetelmä kalsiumin talteenottamiseksi jäännöksistä, rejekteistä, hylkytuotteista ja jättemateriaalista, tarkoituksena
10 merkityksellisesti vähentää jätevolyymeja ja niiden käsittelystä aiheutuvia kuluja. Tämä on erittäin tärkeä esitetyn keksinnön objekti, kun otetaan huomioon jatkuvasti vähenevä tila jätteiden sijoittamista varten ja tarve saastuttamisen
15 vähentämiseksi.

Edelleen esillä olevan keksinnön tarkoituksena on kehittää menetelmä korkealaatuisen kalsiumkarbonaatin kierrättämiseksi, täten tarkoituksena merkityksellisesti vähentää
20 tarvetta avata uusia kaivoksia tai louhoksia luonnon kalsiumkarbonaatin louhimiseksi.

Esillä oleva keksintö kalsiumin talteenottamiseksi jättemateriaalista tai epäpuhtaasta luonnon kalsiummateriaalista
25 on tunnettu siitä, mitä mainitaan oheen liitettyissä patenttivaatimuksissa. Esillä olevan keksinnön edullisen suoritustemuodon mukaan voidaan kalsiumia täten ottaa talteen jättemateriaalista tai epäpuhtaasta luonnon kalsiummateriaalista menetelmällä, joka käsittää seuraavat peräkkäiset
30 vaiheet:

- (a) tuodaan jättemateriaalia tai epäpuhdasta luonnon kalsiummateriaalia, jossa kalsiumyhdisteet ovat pääasiassa happoon liukenevassa muodossa, kuten CaO :na tai CaCO_3 :na;
- 35 (b) valmistetaan vesipitoinen suspensio mainitusta materiaalista vaiheessa (a);
- (c) alennetaan vaiheen (b) vesipitoisen suspension pH

- pH-arvoon < 6 , edullisesti pH-arvoon < 4 , sekoittamalla siihen happoa, kuten HCl :a tai HNO_3 :a, muodostamaan suspensio, jossa on hapan nestefaasi, joka sisältää mainitut kalsiumyhdisteet ja muita yhdisteitä, kuten alumiini-, silikaatti- ja/tai magnesiumyhdisteitä, happoon liukenevassa muodossa;
- 5
- (d) nostetaan vaiheen (c) happaman nestefaasin pH pH-arvoon > 6 , edullisesti pH-arvoon > 7 , sekoittamalla siihen emästä, kuten NaOH :a, saostamaan
- 10 pääosa mainitussa nestefaasissa olevista alumiiniyhdisteistä ja täten aikaansaamaan
- kiinteä faasi, joka sisältää saostuneet alumiiniyhdisteet ja muut liukenemattomat epäpuhtaudet,
- 15 ja
- neutraali tai emäksinen nestefaasi, joka sisältää pääosan mainituista kalsiumyhdisteistä liuenneessa muodossa;
- (e) erotetaan mainittu kiinteä faasi vaiheen (d) neutraalista tai emäksisestä nestefaasista;
- 20
- (f) karbonoidaan vaiheen (e) neutraali tai emäksinen nestefaasi, esim. johtamalla siihen Na_2CO_3 :a tai NaHCO_3 :a, saostamaan mainitut kalsiumyhdisteet CaCO_3 :n muodossa, ja
- 25 (g) erotetaan vaiheessa (f) saostunut CaCO_3 mainitusta neutraalista tai emäksisestä nestefaasista.
- :

Vaiheessa (c) pitää vesipitoisen faasin pH-arvoa monissa tapauksissa alentaa pH-arvoon < 4 tai jopa alempaan arvoon,

30 kuten pH-arvoon < 3 , jotta maksimaalinen yhdisteiden liukeneminen saavutetaan.

Jos jätemateriaali, josta kalsiumyhdisteitä on tarkoitus ottaa talteen, on liukenemattomassa muodossa, tarvitaan

35 esikäsittelevaihe, jossa jätemateriaali poltetaan muodostamaan tuhka, jossa kalsiumyhdisteet ovat happoon liukenevas

sa muodossa, kuten CaO - tai CaCO_3 - muodossa. Jätemateriaali voi olla esim. komposiittimateriaalia, joka sisältää kalsiumyhdisteitä sekoitettuna polymeeriin, polymeerin estäessä kalsiumyhdisteiden sekoittumisen happoon ja liukenemiseen siihen. Polttamalla polymeerimateriaali saadaan jäännös, joka sisältää helposti liukenevia kalsiumoksidaa tai kalsiumkarbonaatteja. Kaikenlaiset teollisuuden rejektimateriaalit tai kierrätetyt jätemateriaalit, kuten jätepaperi tai yhteiskunnan hylkytuotteet, nestemäisessä tai kiinteässä muodossa, voidaan ensin polttaa, muuttamaan kalsiumoksidi tai kalsiumkarbonaatti helposti liukenevaan muotoon.

Useissa tapauksissa on suositeltavaa, että liukenemattomat yhdisteet erotetaan suspensiosta vaiheen (c) jälkeen ennen-
15 kuin pH-taso nostetaan pH-arvoon > 6 . Useimmat jätemateriaalit sisältävät liukenemattomia yhdisteitä, jotka eivät liukene happamaan nesteeseen. Nämä yhdisteet pitäisi suositeltavimmin erottaa happamasta nesteestä ja jatkokäsitellä erillisissä talteenottoprosesseissa tai varastoida mahdollista myöhempää käyttöä varten, jota tässä ei käsitellä.
20

Vaiheessa (d) erilaiset happoon liukenevat yhdisteet voidaan saostaa yhdessä ainoassa vaiheessa tai monissa erillisissä saostamisvaiheissa riippuen siitä, mitkä yhdisteet on tarkoitus ottaa talteen erikseen ja mitkä voidaan erottaa sekoituksena. Esim. saostumisvaiheessa (d) nestefaasin pH-arvo voidaan nostaa yhdessä ainoassa vaiheessa (lisäämällä esim. NaOH :a) sopivalle pH-tasolle, jolla esim. alumiini-, silikaatti- ja magnesiumyhdisteet saostetaan yhdessä.
25 Monissa sovelluksissa voi kuitenkin olla toivottavaa suorittaa saostuminen kahdessa tai jopa useammassa erillisessä vaiheessa, täten esim. nostamalla pH ensimmäisessä pH:n nostovaiheessa välille pH 5 - pH 9 ja toisessa pH:n nostovaiheessa välille pH 10 - pH 12. Saostuneet kiinteät yhdisteet erotetaan suspensiosta jokaisen pH:n nostovaiheen jälkeen. Alumiiniyhdisteet saostuvat tyypillisesti pH-alueella pH 5 - pH 9. Toisessa saostumisvaiheessa pH-alu-
35

eella pH 10 - pH 12 kiinteät yhdisteet, kuten magnesiumyhdisteet, voidaan erottaa nestefaasista.

Esim. CaCl_2 :na ja/tai $\text{Ca}(\text{OH})_2$:na läsnä olevan kalsiumin
5 erottamiseksi, neutraali tai emäksinen nestefaasi, josta saostuneet kiinteät hiukkaset on erotettu, voidaan vaiheessa (f) karbonoida johtamalla siihen Na_2CO_3 :a tai NaHCO_3 :a. Kalsiumkarbonaatti saostuu ja voidaan erottaa erittäin puhtaana tuotteena.

10

Nestefaasiin johdetaan vaiheessa (c) tai vaiheessa (d) koagulanttia, kuten alumiinipohjaista koagulanttia, parantamaan epäpuhtauksien ja muun kiinteän materiaalin saostumista siinä. Alumiini, jota on jätemateriaalissa ja/tai jota
15 on lisätty koagulantin muodossa, saostuu tyypillisesti geelinomaisessa muodossa, mikä pyrkii parantamaan muun kiinteän materiaalin, kuten raskasmetallien, erottumista nestefaasista. Flokkulanttia voidaan johtaa emäksiseen nestefaasiin siellä olevien kiinteiden yhdisteiden erottumisen
20 parantamiseksi.

Erilaisia menetelmiä kiinteän materiaalin erottamiseksi nestemäisestä suspensiosta on käytettävissä, kuten sedimentaatio, suodatus, flotaatio tai keskipakoerotus.

25

Esillä oleva keksintö aikaansaa erittäin tehokkaan menetelmän kalsiumyhdisteiden talteenottamiseksi mitä erilaisimmista jäännöksistä tai jätemateriaaleista uusiokäyttöä varten, esim. täyteaineena, päällystysmateriaalina tai
30 pigmenttinä erilaisissa tuotteissa, kuten paperissa. Myös huomattavan epäpuhdas luonnon kalsiummateriaali voidaan helposti puhdistaa normaalikäyttöä varten.

Esillä oleva keksintö aikaansaa täten menetelmän, joka
35 vähentää tarvetta avata uusia kalsiumkaivoksia tai -louhoksia, joilla on tendenssi tuhota maisemaa ja ympäristöä. Kalsium voidaan ottaa talteen lähellä tuotantolaitosta,

jossa sitä tullaan käyttämään, mikä vähentää kuljetustarvetta. Esillä olevalla keksinnöllä on myös vaikutus jätemateriaalin varastointiin, jonka ei tarvitse kasvaa yhtä nopeasti kuin nykyisin, kun jätemateriaalin määrää ja volyymia vähennetään. Esillä olevan keksinnön mukaisella kalsiumin kierrätyksellä ei ole negatiivista vaikutusta itse kalsiumin laatuun, kuten esim. paperin massakuitujen kierrätyksellä massan kuituihin. Kaikki kalsiumkarbonaatti, joka on talteenotettu esitetyn keksinnön mukaisesti, voidaan käyttää, vain epäpuhtaudet poistetaan, kalsiumin häviö on hyvin pieni.

Esillä olevaa keksintöä selostetaan lähemmin viittaamalla seuraaviin piirroksiin, joissa

- 15 FIG. 1 esittää kaaviomaisesti keksinnön mukaiset prosessivaiheet otettaessa talteen kalsiumkarbonaattia tuhkamateriaalista;
- FIG. 2 esittää kaaviomaisesti hieman erilaiset keksinnön mukaiset prosessivaiheet otettaessa talteen kalsiumkarbonaattia tuhkamateriaalista;
- 20 FIG. 3 esittää kaaviomaisesti keksinnön mukaiset prosessivaiheet puhdistettaessa epäpuhdasta kalsiumkarbonaattia, ja
- FIG. 4 esittää kaaviomaisesti keksinnön mukaisen esikäsittelyprosessin alumiinin erottamiseksi tuhkasta ennen happokäsittelyä.
- 25

FIG. 1 esittää kaaviomaisesti useita prosessivaiheita kalsiumkarbonaatin talteenottamiseksi tuhkasta. Tyypillisesti voidaan käyttää tuhkaa jätemateriaalin poltosta, kuten tuotantoprosessien jäännöksiä tai rejektien, yhteiskuntajätemateriaalien tai jätevedestä erotetun kiintomateriaalin poltosta. Ensimmäisessä vaiheessa 10 tuhka 12 sekoitetaan veden 14 kanssa suspension muodostamiseksi.

35 Happoa 16, kuten HCl:a tai HNO₃:a, sekoitetaan suspension kanssa suspension pH:n alentamiseksi tasolle, joka on alle pH 6, edullisesti alle pH 4. Happolisäys ei ole tarpeen,

jos suspension pH on jo sopivalla tasolla kalsiumoksidin tai kalsiumkarbonaatin liuottamiseksi.

Seuraavassa vaiheessa 18 kiinteä materiaali 20, joka ei liukene happosuspensioon, erotetaan nestefaasista 22, esim. flotaatiolla, sedimentaatiolla, sentrifugaatiolla, suodattamalla.

Nestefaasi 22 sekoitetaan seuraavassa vaiheessa 24 NaOH:n tai minkä tahansa muun sopivan emäksen 26 kanssa nesteen pH:n nostamiseksi suositeltavimmin pH-tasolle, joka on yli pH 6, esim. noin pH 7, alumiiniyhdisteiden saostamiseksi siinä. Geelinomainen kiinteä materiaali, joka sisältää alumiiniyhdisteitä, muodostuu. Flokkulanttia 28, kuten polyakryyliamidia (PAM), voidaan sekoittaa nesteeseen, tarkoituksena parantaa kiinteän materiaalin erottumista nestefaasista, flokkulantin siten parantaessa edellytyksiä veden poistamiseksi kiinteästä materiaalista. Myöhemmässä erotusvaiheessa 30 kiinteä materiaali 32, joka sisältää alumiiniyhdisteiden ohella muita kiinteäksi muuttuneita yhdisteitä kuten silikaatteja, erotetaan nestefaasista 34.

Edelleen NaOH:a tai jotakin muuta sopivaa emästä 36 sekoitetaan nestefaasiin 24 vaiheessa 38, nesteen pH:n nostamiseksi tasolle noin pH 12, magnesiumyhdisteiden saostamiseksi. Saostuneet magnesiumyhdisteet 40 erotetaan seuraavassa erotusvaiheessa 42.

Seuraavassa vaiheessa 46 nestefaasi 44 vaiheesta 42 karbonoidaan sekoittamalla siihen Na_2CO_3 :a 48 tai NaHCO_3 :a, jolloin CaCO_3 :a muodostuu. Seuraavassa erotusvaiheessa 50 puhdas kiinteä kalsiumkarbonaatti 52 erotetaan kirkkaasta nestefaasista 54.

Saostuneiden kalsiumkarbonaattihiukkasten kokoa voidaan kontrolloida säätämällä pH:ta ennen karbonointia. Myös kalsiumkarbonaatin lämpötila ja konsentraatio vaikuttavat

muodostuneitten hiukkasten kokoon.

FIG. 1:ssä esitetyt prosessivaiheet voidaan tietyissä sovelluksissa yksinkertaistaa, kuten näytetään FIG. 2:ssa.

5 FIG. 2:ssa käytetään samoja viitenumeroita kuin FIG. 1:ssä. Samoin kuten FIG. 1:ssä esitetyssä prosessissa tuhka 12 sekoitetaan ensimmäisessä vaiheessa 10 veden 14 kanssa suspension muodostamiseksi. Happoa 16 sekoitetaan suspensioon suspension pH:n laskemiseksi suositeltavimmin alhaisem-

10 malle tasolle kuin pH 4, tarkoituksena liuottaa happoon liukenevia yhdisteitä. Tässä yksinkertaistetussa prosessissa suspension pH nostetaan välittömästi tämän jälkeen vaiheessa 24 pH-tasolle yli 6, ilman että siitä ensiksi erotetaan kiinteitä yhdisteitä, johtamalla siihen NaOH:a

15 tai muuta emästä 26, tarkoituksena saostaa alumiiniyhdisteet. Vasta tämän jälkeen kiinteä materiaali 32 erotetaan nestefaasista 34 myöhemmässä erotusvaiheessa 30. Tässä vaiheessa kiinteä materiaali, kuten raskasmetallit, jotka eivät lienneet happosuspensioon, kuten myös juuri saos-

20 tuneet alumiiniyhdisteet ja silikaatit, erotetaan nestefaasista. Seuraavat vaiheet ovat samat kuin FIG. 1:ssä kuvattut.

FIG. 3:ssa esitetään prosessivaiheet epäpuhtaan kalsium-

25 karbonaatin, kuten esim. epäpuhtaan luonnon kalsiummateriaalin tai saostuneen kalsiumkarbonaatin eli kalsiumkarbonaatin, joka ei ole optisesti riittävän puhdas käytettäväksi täyteaineena, puhdistamiseksi tai sen optisen laadun parantamiseksi. Samoja viitenumeroita kuin FIG. 1:ssä ja

30 2:ssa on soveltuvin osin käytetty.

Epäpuhdasta kalsiumkarbonaattia 13 sekoitetaan kiinteänä materiaalina tai suspensiona, veteen 14 suspension muodostamiseksi. Happoa 16, kuten HCl:a tai HNO₃:a, sekoitetaan

35 suspensioon kalsiumkarbonaatin liuottamiseksi. Koagulantti 17, suositeltavimmin alumiiniyhdiste, sekoitetaan suspensioon, tarkoituksena parantaa erottamista myöhemmässä vai-

heessa. Liukenemattomat yhdisteet 20 voidaan tässä vaiheessa erottaa millä tahansa sopivalla tavalla nestefaasista 22, joka sisältää kalsiumyhdisteitä ja koagulantin liuennossa muodossa. Emäs 26, kuten NaOH, sekoitetaan nestefaasiin 22 kanssa alumiiniyhdisteiden ja mahdollisten muiden ei-toivottujen pigmenttien saostamiseksi. Alumiini saostuu geelinomaisessa muodossa, mikä parantaa muiden nestefaasin epäpuhtauksien erottamista. Flokkulantti 28 voidaan sekoittaa suspensioon ennen alumiiniyhdisteiden erottamista, 10 tarkoituksena parantaa erottamista.

Kalsiumkarbonaatti 52 erotetaan nestefaasista seuraavissa vaiheissa 46 ja 50 kuten on kuvattu FIG. 1:ssä.

15 FIG. 4 esittää kaaviomaisesti esikäsittelyvaiheet alumiinin erottamiseksi tuhkasta ennen tuhkan happokäsittelyä. Jos jätemateriaali, josta kalsiumkarbonaatti otetaan talteen, sisältää suuria määriä alumiinia, voi olla taloudellista erottaa siitä ensin vähintään osa alumiinista.

20

FIG. 4 esittää tuhkan 12 johtamista esikäsittelyvaiheeseen 60, jossa tuhka sekoitetaan nestemäisen Na_2CO_3 tai NaHCO_3 62 kanssa, alumiinin liuottamiseksi natriumaluminaattina. Kalsiumyhdisteitä 64 ei liukene, vaan ne erotetaan kiinteänä faasina myöhemmässä erotusvaiheessa 66. Kalsiumyhdisteet 25 voidaan sitten johtaa puhdistusvaiheeseen 10 kuten esitetään FIG. 1:ssä. Seuraavassa vaiheessa 68 johdetaan esikäsittelyprosessissa CO_2 -kaasua 70 nestefaasiin, alumiinihydroksidin 72 saostamiseksi kiinteässä muodossa nestemäisessä 30 muodossa olevasta NaHCO_3 :sta 74.

Alumiinihydroksidi erotetaan NaHCO_3 :sta erotusvaiheessa 76. NaHCO_3 :a voidaan kierrättää vaiheeseen 60 prosessin alussa. Tämä esikäsittelyprosessi voi täten uusiokäyttää NaHCO_3 :a, 35 jota tarvitaan alumiinin erottamiseen.

Seuraavat esimerkit tehtiin osoittamaan kalsiumkarbonaatin

talteenottoa painovärinpoistolaitoksen jätemateriaalista.

ESIMERKKI I

5	5 g tuhkaa, joka sisälsi		
		% :ssa	oksideina
	Ca	31,58	44,18
	Si	12,40	26,53
	Al	9,81	18,53
10	Mg	3,34	5,53

sekoitettiin 300 ml:aan 1 M HCl, Ca-, Si-, Al- ja Mg-yhdisteiden liuottamiseksi siihen ja suspension, jonka pH on 2,5, muodostamiseksi. Liukenemattomat silikaattiyhdisteet
 15 suodatettiin suspensiosta kirkkaan nestefaasin muodostamiseksi. Alumiiniyhdisteiden saostamiseksi nostettiin nestefaasin pH tasolle pH 5,5 johtamalla siihen NaOH:a. Alumiiniyhdisteet erotettiin suodattamalla. NaOH:ta lisättiin nestefaasin pH:n nostamiseksi tasolle pH 12, jolloin magnesiumiumyhdisteet saostuivat ja erotettiin. 40 ml 1 M Na₂CO₃:a sekoitettiin nestefaasin jäännökseen kalsiumyhdisteiden saostamiseksi.

Seuraavat kiinteät yhdisteet erotettiin erotusprosesseissa:

25	liukenemattomat silikaatit	1 g
	alumiiniyhdisteet	2,2 g
	magnesiumyhdisteet	0,2 g
	puhdas kalsiumkarbonaatti	2,5 g

Kalsiumsaanto oli 63 % .

30

ESIMERKKI II

5 g tuhkaa sisältäen

		% :ssa	oksideina
	Ca	31,58	44,18
35	Si	12,40	26,53
	Al	9,81	18,53
	Mg	3,34	5,53

- sekoitettiin 450 ml:an 1 M HCl, Ca-, Si-, Al- ja Mg-yhdisteiden liuottamiseksi siihen ja suspension, jonka pH on 1, muodostamiseksi. Liukenemattomat silikaattiyhdisteet suodattettiin suspensiosta kirkkaan nestefaasin muodostamiseksi.
- 5 Alumiiniyhdisteiden saostamiseksi nostettiin nestefaasin pH tasolle pH 5,5 johtamalla siihen NaOH:a. Alumiiniyhdisteet erotettiin suodattamalla. NaOH:ta lisättiin nestefaasin pH:n nostamiseksi tasolle pH 12, jolloin magnesiumyhdisteet saostuivat ja erotettiin. 40 ml 1 M Na₂CO₃:a sekoitettiin
- 10 nestefaasin jäännökseen kalsiumyhdisteiden saostamiseksi.

Seuraavat kiinteät yhdisteet erotettiin :

	liukenemattomat silikaatit	1 g
	alumiiniyhdisteet	2,3 g
15	magnesiumyhdisteet	0,3 g
	puhdas kalsiumkarbonaatti	2,8 g

Kalsiumsaanto oli 71 % .

- Samanlaiset testit osoittavat, että puhdasta käyttökelpoista kalsiumkarbonaattia voidaan erottaa poltto- tai yhteiskuntajätteen tai kuonan tuhkasta. 0,3 g puhdasta kalsiumkarbonaattia saatiin talteen 5 g:sta tuhkaa (yhteiskuntajäte). 0,9 g kalsiumkarbonaattia saatiin talteen 10 g:sta kuonaa.
- 20

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä kalsiumin talteenottamiseksi jätemateriaalista tai epäpuhtaasta luonnon kalsiummateriaalista, tun-
5 nettu siitä, että kalsium otetaan talteen seuraavissa peräkkäisissä vaiheissa:
- (a) tuodaan jätemateriaalia tai epäpuhdasta luonnon kalsiummateriaalia, jossa kalsiumyhdisteet ovat
10 CaO:na tai CaCO₃:na;
- (b) valmistetaan vesipitoinen suspensio mainitusta materiaalista vaiheessa (a);
- (c) alennetaan vaiheen (b) vesipitoisen suspension pH pH-arvoon < 6, edullisesti pH-arvoon < 4,
15 sekoittamalla siihen happoa, kuten HCl:a tai HNO₃:a, muodostamaan suspensio, jossa on hapan nestefaasi, joka sisältää mainitut kalsiumyhdisteet ja muita yhdisteitä, kuten alumiini-, siliikaatti- ja/tai magnesiumyhdisteitä, happoon liu-
20 kenevassa muodossa;
- (d) nostetaan vaiheen (c) happaman nestefaasin pH pH-arvoon > 6, edullisesti pH-arvoon > 7, sekoittamalla siihen emästä, kuten NaOH:a, saostamaan pääosa mainitussa nestefaasissa olevista
25 alumiiniyhdisteistä ja täten aikaansaamaan - kiinteä faasi, joka sisältää saostuneet alumiiniyhdisteet ja muut liukenemattomat epäpuhtaudet, ja - neutraali tai emäksinen nestefaasi, joka si-
30 sältää pääosan mainituista kalsiumyhdisteistä liuenneessa muodossa;
- (e) erotetaan mainittu kiinteä faasi vaiheen (d) neutraalista tai emäksisestä nestefaasista;
- (f) karbonoidaan vaiheen (e) neutraali tai emäksinen
35 nestefaasi, esim. johtamalla siihen Na₂CO₃a tai NaHCO₃:a, saostamaan mainitut kalsiumyhdisteet CaCO₃ muodossa, ja

- (g) erotetaan vaiheessa (f) saostunut CaCO_3 mainitusta neutraalista tai emäksisestä nestefaasista.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu
5 esikäsittelyvaiheesta, jossa jättemateriaalia, joka sisältää kalsiumia ainakin osittain liukenemattomassa muodossa, poltetaan, muodostamaan tuhka, joka sisältää happoon liukenevassa muodossa olevia kalsiumyhdisteitä, kuten CaO :a tai CaCO_3 :a.

10

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että mainittu jättemateriaali on teollisuuden rejektimateriaalia tai kierrätettyä jättemateriaalia, kuten jätepaperia, yhteiskunnan hylkytuotteita tai kierrätettyjä komposiittiyhdisteitä, nestemäisessä tai kiinteässä muodossa.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että sanottu luonnon kalsiummateriaali on huomattavan epäpuhdasta luonnon kalsiummateriaalia, joka on väripigmenttien, esim. raskasmetallien, värjäämää ja sellaisenaan sopimatonta käyttää pigmenttinä tai täyteaineena paperin valmistuksessa tai muussa vastaavassa käytössä.

25

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että happoliuokseen liukenemattomat yhdisteet erotetaan suspensiosta vaiheen (c) ja vaiheen (d) välillä vesisuspension pH-arvon alentamisen jälkeen.

30

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että sanotun nestefaasin pH-arvoa nostetaan vaiheessa (d) kahdessa vaiheessa, jolloin pH-arvoa nostetaan ensimmäisessä pH:n nostovaiheessa välille pH 6 - pH 9 ja
35 toisessa pH:n nostovaiheessa välille pH 10 - pH 12, ja että ensimmäiset kiinteät yhdisteet, kuten alumiiniyhdisteet erotetaan mainitusta nestefaasista ensimmäisen pH:n

nostovaiheen jälkeen ja toiset kiinteät yhdisteet, kuten magnesiumyhdisteet, erotetaan mainitusta nestefaasista toisen pH:n nostovaiheen jälkeen.

5 7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu
siitä, että mainittuun nestefaasiin johdetaan vaiheessa
(c) tai vaiheessa (d) koagulanttia, kuten alumiinipoh-
jaista koagulanttia, epäpuhtauksien saostumisen paranta-
miseksi vaiheessa (d), ja/tai flokkulanttia parantamaan
10 kiinteiden yhdisteiden erottumista.

8. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, tun-
nettu siitä, että alumiini saostetaan vaiheessa (d) gee-
linomaisessa muodossa ja että mainittu geelimuotoinen
15 alumiinin saostuma ja muita epäpuhtauksia, kuten raskas-
metalleja, joita muuten on vaikea erottaa sellaisenaan
nestefaasista, erotetaan vaiheessa (e).

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu
20 siitä, että liukenematon kiinteä materiaali erotetaan
sedimentaatiolla, suodattamalla, flotaatiolla tai keski-
pakoerotuksella vaiheen (c) ja vaiheen (d) ja/tai vaiheen
(e) välillä olevassa vaiheessa.

25 10. Patenttivaatimuksen 1 mukaisten jättemateriaalista tai
epäpuhtaasta luonnon kalsiummateriaalista erotettujen
kalsiumyhdisteiden käyttö paperin pigmenttinä tai täyte-
aineena.

Patentkrav

1. Förfarande för återvinning av kalcium ur avfallsmaterial eller orent naturligt kalciummaterial, kännetecknat
5 därav, att kalcium återvinns i följande på varandra följande steg:

- (a) ombesörjs avfallsmaterial eller orent naturligt kalciummaterial, i vilket kalciumföreningarna är huvudsakligen i en i syra löslig form, såsom i
10 CaO eller CaCO_3 form;
- (b) framställs en vattenhaltig suspension av i steg (a) nämnda material;
- (c) pH för den vattenhaltiga suspensionen i steg (b) sänks till ett pH värde < 6 , fördelaktigt till
15 ett pH värde < 4 , genom att i suspensionen inblanda en syra, såsom HCl eller HNO_3 , för att därigenom bilda en suspension med sur vätskefas, som innehåller nämnda kalciumföreningar och andra föreningar, såsom aluminium-, silikat- och/-
20 eller magnesiumföreningar, är i en i syra lösbar form;
- (d) pH för den sura vattenfasen i steg (c) höjs till ett pH värde > 6 , fördelaktigt till ett pH värde
25 > 7 , genom att i vätskefasen inblanda en bas, såsom NaOH, för att fälla ut huvuddelen av i nämnda vätskefas befintliga aluminiumföreningar och för att därigenom åstadkomma
- en fast fas, som innehåller de utfällda aluminiumföreningarna och andra olösliga föroreningar, och
30 - en neutral eller basisk vätskefas, som innehåller huvuddelen av nämnda kalciumföreningar i löslig form;
- (e) den fasta fasen avskiljs från den neutrala eller basiska vätskefasen i steg (d);
35
- (f) den neutrala eller basiska vätskefasen i steg (e) karboniseras, t.ex. genom att i vätskefasen

leda in Na_2CO_3 eller NaHCO_3 , för att fälla ut nämnda kalciumföreningar såsom CaCO_3 , och
(g) det utfällda CaCO_3 ur steg (f) avskiljs ur den nämnda neutrala eller basiska vätskefasen.

5

2. Förfarande enligt patentkravet 1, kännetecknat av ett förbehandlingssteg i vilket avfallsmaterial, som innehåller kalcium, åtminstone delvis i olöslig form, förbränns för att bilda aska, som innehåller kalciumföreningar, såsom CaO eller CaCO_3 , i i syra löslig form.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, kännetecknat av att nämnda avfallsmaterial utgörs av industrins utskottsmaterial eller återvunnet avfallsmaterial, såsom returpapper, kommunalt avfall eller återcirkulerade kompositföreningar, i vätske- eller fast form.

4. Förfarande enligt patentkravet 1, kännetecknat av att nämnda naturliga kalciummaterial utgörs av ytterst orent naturligt kalciummaterial, som är färgats av färgpigment, t.ex. tungmetaller, och som sådant olämpligt att användas som pigment eller fyllmedel vid pappersframställning eller annan motsvarande användning.

5. Förfarande enligt patentkravet 1, kännetecknat av att i syralösning olösliga föreningar avskiljs ur suspensionen mellan steg (c) och steg (d) efter det att vattensuspensionens pH värde sänkts.

6. Förfarande enligt patentkravet 1, kännetecknat av att nämnda vätskefas pH värde höjs i steg (d) i två steg, varvid pH värdet höjs i det första pH höjande steget till mellan pH 6 - pH 9 och i det andra pH höjande steget till mellan pH 10 - pH 12, och att första fasta föreningar, såsom aluminiumföreningar, avskiljs ur nämnda vätskefas efter det första pH höjande steget och att andra fasta föreningar, såsom magnesiumföreningar, avskiljs ur nämnda

vätskefas efter det andra pH höjande steget.

7. Förfarande enligt patentkravet 1, kännetecknat av att i nämnda vätskefas i steg (c) eller i steg (d) inleds ett
5 koaguleringsmedel, såsom ett aluminiumbaserat koaguleringsmedel, för att förbättra utfällningen av föroreningar i steg (d), och/eller ett flockuleringsmedel, för att förbättra fasta föreningars avskiljning.
- 10 8. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, kännetecknat av att aluminium utfälls i steg (d) i gelartad form och att nämnda gelartade utfällning av aluminium och andra föroreningar, såsom tungmetaller, vilka annars är svåra att avskilja ur en vätskefas, avskiljs i steg (e).
15
9. Förfarande enligt patentkravet 1, kännetecknat av att olösligt fast material avskiljs medelst sedimentation, filtrering, flotation eller medelst centrifugalavskiljning i ett steg mellan steg (c) och steg (d) och/eller i
20 steg (e).
10. Utnyttjande av kalciumföreningar, som avskilts ur avfallsmaterial eller orent kalciummaterial enligt patentkravet 1, som pigment eller fyllnadsmedel i papper.

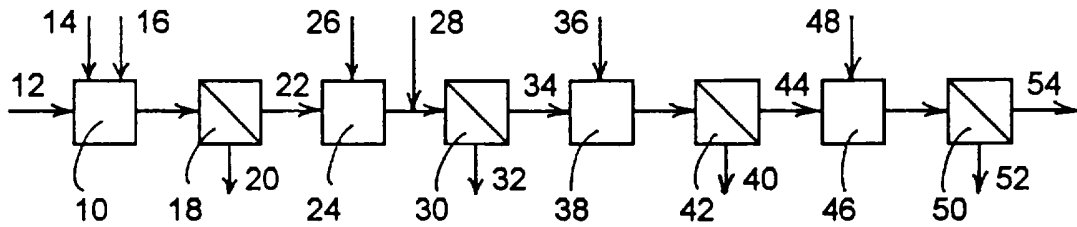


Fig. 1

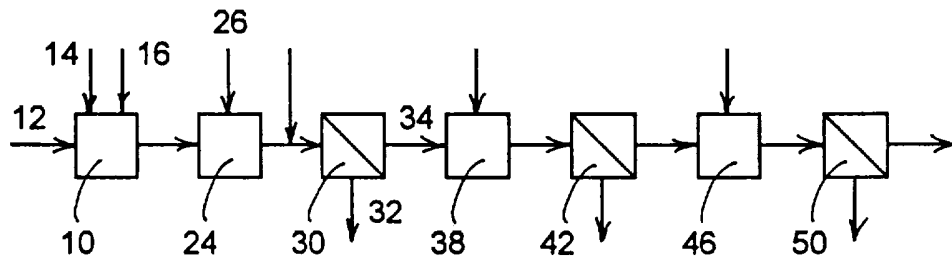


Fig. 2

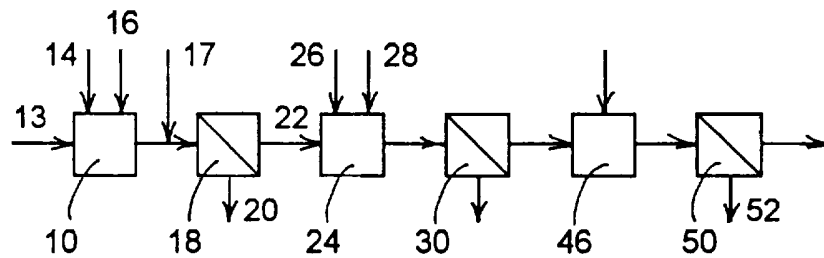


Fig. 3

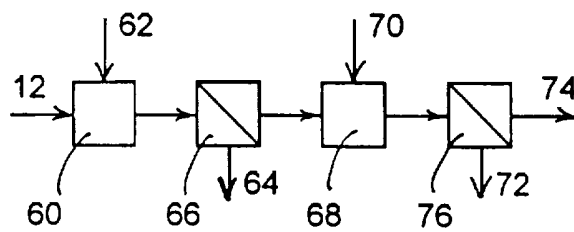


Fig. 4