

(19)



(11)

**EP 4 093 889 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**25.10.2023 Patentblatt 2023/43**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):  
**C22B 1/243** <sup>(2006.01)</sup> **C22B 1/14** <sup>(2006.01)</sup>  
**C22B 1/245** <sup>(2006.01)</sup> **C22B 26/12** <sup>(2006.01)</sup>

(21) Anmeldenummer: **21700686.5**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):  
**F27B 7/2033; C22B 1/14; C22B 1/243;**  
**C22B 1/245; C22B 26/12**

(22) Anmeldetag: **11.01.2021**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2021/050370**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2021/148267 (29.07.2021 Gazette 2021/30)**

(54) **THERMISCHE BEHANDLUNG VON MINERALISCHEN ROHSTOFFEN MIT EINEM MECHANISCHEN WIRBELBETTREAKTOR**

THERMAL TREATMENT OF MINERAL RAW MATERIALS USING A MECHANICAL FLUIDISED BED REACTOR

TRAITEMENT THERMIQUE DE MATIÈRES PREMIÈRES MINÉRALES À L'AIDE D'UN RÉACTEUR À LIT FLUIDISÉ MÉCANIQUE

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

- **RÜSCHHOFF, Sven**  
**59269 Beckum (DE)**
- **GOMEZ, Rodrigo**  
**59302 Oelde (DE)**
- **BRACHT, Lukas**  
**59929 Brilon (DE)**

(30) Priorität: **20.01.2020 DE 102020200602**  
**20.01.2020 LU 101613**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**30.11.2022 Patentblatt 2022/48**

(56) Entgegenhaltungen:  
**WO-A1-96/22950 CN-A- 108 179 264**  
**DE-A1-102017 125 707 DE-C2- 19 706 364**  
**JP-A- H0 995 742 US-A- 4 350 523**

(73) Patentinhaber: **FLSmidth A/S**  
**2500 Valby (DK)**

(72) Erfinder:

- **HOPPE, Andreas**  
**59555 Lippstadt (DE)**
- **DIETRICH, Meike**  
**48317 Drensteinfurt (DE)**
- **HOLZER, Jasmin**  
**59320 Ennigerloh (DE)**
- **SCHNEBERGER, Jürgen**  
**59320 Ennigerloh (DE)**

- **BECKER MARKUS: "It's all about the mix - The heavy-duty solution for mixing and granulation of sinter material in the steel industry", METAL POWDER REPORT, MPR PUBLISHING SERVICES, SHREWSBURY, GB, Bd. 75, Nr. 1, 1. Januar 2020 (2020-01-01) , Seiten 48-49, XP086082287, ISSN: 0026-0657, DOI: 10.1016/J.MPRP.2019.12.004 [gefunden am 2020-01-25] in der Anmeldung erwähnt**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**EP 4 093 889 B1**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren insbesondere von Lithiumerzen.

**[0002]** Aus der US 6,083,295 A ist ein Verfahren zur Prozessierung von feinkörnigem Material mit einer Granulierung bekannt.

**[0003]** Aus der WO 2017/144469 A1 ist ein Verfahren zur Wärmebehandlung von granularen Feststoffen bekannt.

**[0004]** Aus der DE 27 26 138 A1 ist ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von Zementklinker aus feuchtem agglomerierten Zementrohmaterial bekannt. Die Vorrichtung weist eine Vorwärmzone, eine Entsäuerungszone und eine Sinterzone auf. Aus der DE 10 2017 202 824 A1 ist eine Anlage zur Herstellung von Zement, insbesondere Zementklinker, mit einem Vorwärmer, welche eine Mehrzahl von Zyklonen aufweist, einem Calcinator zur Entsäuerung und einem Drehrohrofen bekannt. Aus der EP 3 476 812 A1 ist eine Methode zur Trocknung von granuliertem Material bekannt.

**[0005]** Aus der EP 0 500 561 B1 ist eine Vorrichtung zum Mischen und thermischen Behandeln von Feststoffpartikeln mit einem im Wesentlichen horizontal angeordnetem Behälter bekannt. Aus der DE 1 051 250 ist ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Mischen von pulverförmigen oder feinkörnigen Massen mit Flüssigkeiten bekannt. Aus der DE 27 29 477 C2 ist ein pflugscharähnliches Mischwerkzeug für solche Vorrichtungen bekannt. Ein ähnliches Mischwerkzeug für solche Vorrichtungen ist auch aus der DE 197 06 364 C2 bekannt. Entsprechende Mischvorrichtungen werden von der Firma Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH unter der Bezeichnung PflugscharMischer angeboten und erzeugen in ihrem Inneren ein mechanisches Wirbelbett.

**[0006]** Aus Becker Markus: "It's all about the mix - The heavy-duty solution for mixing and granulation of sinter material in the steel industry", Metal Powder Report, MPR Publishing Services, Shrewsbury, GB, Bd. 75, Nr. 1, 01.01.2020, Seiten 48-49, XP086082287, ISSN: 0026-0657, DOI: 10.1016/J.MPRP.2019.12.004 sind Mischer der Firma Lödige bekannt.

**[0007]** Aus der CN 108 179 264 A ist die Behandlung von Lithiumglimmer bekannt, wobei Lithiumglimmer durch Flockentrocknung getrocknet wird, um ein getrocknetes Produkt zu erhalten, das mikrogemahlen wird, um Lithiumglimmerpulver zu erhalten, und mit Natriumsalz, Calciumoxid und Wasser gemischt wird.

**[0008]** Aus der US 4 350 523 A sind poröse Eisenerz-Pellets bekannt.

**[0009]** Aus der JP H09 95742 A1 ist die Herstellung von gesintertem Erz durch die Verwendung von Eisenerz in Wasser bekannt.

**[0010]** Aus der WO 96/22950 A1 ist ein Verfahren zum Verwerten von beim Reduzieren von Eisenerz anfallenden Stäuben bekannt.

**[0011]** Aus der DE 10 2017 125707 A1 ist ein Verfahren und eine Anlage zur thermischen Behandlung eines Li-

thiumerzes bekannt.

**[0012]** Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren bereit zu stellen, womit vor allem Erze thermisch behandelt werden können, welche zum einen zur verstärkten Ansatzbildung neigen, zum anderen durch Schmelzeigenschaften und/oder Partikelgrößen eine erhöhte Belastung des Luftkreislaufes darstellen können.

**[0013]** Gelöst wird diese Aufgabe durch das Verfahren mit den in Anspruch 1 angegebenen Merkmalen. Vorteilhafte Weiterbildungen ergeben sich aus den Unteransprüchen, der nachfolgenden Beschreibung sowie den Zeichnungen.

**[0014]** Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise in einer Vorrichtung zur thermischen Behandlung von mineralischen Rohstoffen durchgeführt werden und dient nämlich der thermischen Behandlung von Lithiumerzen, nämlich von Lithiumaluminiumsilikat, wie zum Beispiel Spodumen ( $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ ) oder Petalit ( $\text{Li-Al}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ ). Die Erfindung ist besonders geeignet für feinkörnige Lithiumerze, die einen hohen Grad an Verunreinigung durch Natrium-, Kalium- und/oder Eisenkomponenten von > 0,5 Gew.-% aufweisen (bezogen auf  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Diese Verunreinigungen ergeben sich vorrangig durch eine oder meist mehrere der folgenden Minerale als Begleitminerale:

Muscovit ( $\text{KAl}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), typische Beimengung > 2 Gew.-%

Amphibol ( $\text{KAl}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), typische Beimengung > 1 Gew.-%,

Plagioclase ( $\text{Na,Ca}(\text{Al,Si})_3\text{O}_8$ ), typische Beimengung > 4 Gew.-%

Orthoclase  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , typische Beimengung > 6 Gew.-%

**[0015]** Diese Minerale haben ihren Schmelzpunkt bei niedrigeren oder ähnlichen Temperatur zu denen auch die Umsetzung der Lithiumkomponenten stattfindet wie zum Beispiel die Umwandlung von  $\alpha$ -Spodumen zu  $\beta$ -Spodumen. Diese Beimengungen verursachen dadurch die Bildung von extrem harten verglasten Agglomeraten und Ansätze, die den Lithiumertrag deutlich verringern, beispielsweise von über 90 % auf unter 70 %. Des Weiteren können diese Beimengungen in herkömmlichen, nicht erfindungsgemäßen Vorrichtungen im Prozess erhebliche Einschränkungen der Produktionsleistung verursachen.

**[0016]** Die Vorrichtung weist eine Zerkleinerungsvorrichtung, eine Granulationsvorrichtung und eine Wärmebehandlungsvorrichtung auf. Erfindungsgemäß ist die Granulationsvorrichtung ein mechanischer Wirbelbettreaktor.

**[0017]** Es hat sich gezeigt, dass gerade in einem mechanischen Wirbelbettreaktor zu einer sehr vorteilhaften Veränderung des fein gemahlenden mineralischen Rohstoffs führt. Durch die vergleichsweise einheitliche Größenverteilung der agglomerierten Partikel wird sowohl das Anhaften in einer Wärmebehandlungsvorrichtung

als auch das Übergehen des Produktes in die Gasphase verhindert. Letzteres führt dazu, dass das Produkt aus dem Abgasstrom herausgefiltert werden muss und so praktisch im Kreis geführt wird, was eine Belastung für den Gesamtprozess darstellt.

**[0018]** Hierdurch verringert sich die Schmelzbildung. Hierdurch kann der Lithiumertrag auf Werte von über 90 % im Fall von Schichtsilikaten wie Zinnwaldit und auf Werte von über 96 % im Fall von Spodumen erhöht werden. Weiter erhöhen sich die Umsatzraten von  $\alpha$ -Spodumen zu  $\beta$ -Spodumen auf bis zu 100 %.

**[0019]** Während in einem normalen Wirbelbettreaktor Gase eingesetzt werden, um einen Feststoff mit dem Gasraum vermischen und so zu fluidisieren sowie zu transportieren, wird in einem mechanischen Wirbelbettreaktor dieses rein mechanisch mithilfe eines Mischwerkzeugs erzielt.

**[0020]** Es hat sich gezeigt, dass der Effekt des mechanischen Wirbelbettreaktors ist, dass die sehr feinen Partikeln, welche vermahlen entstehen, agglomerieren. Hierdurch wird eine Staubbildung in den folgenden Prozessschritten vermieden, da insbesondere besonders kleine Partikel sehr deutlich reduziert werden können. Hierdurch kommt es auch wesentlich weniger zum Verkleben von Material an den Wänden des Vorwärmers, insbesondere, wenn dieser in Form von mehrere nacheinander gestalteten Zyklonen ausgeführt ist.

**[0021]** Der Vorwärmer kann als Gleichstromvorwärmer ausgeführt sein. Hierbei werden Gas und Feststoff in die gleiche Richtung transportiert, während die Wärme vom Gas an den Feststoff übertragen wird. Ein Beispiel hierfür sind nacheinander geschaltete Zyklonen. Der Wärmeübertrag erfolgt in den Verbindungen zwischen den Zyklonen im Gleichstrom, die Zyklone dienen dann zur Trennung von Gas und Feststoff.

**[0022]** Alternativ kann der Vorwärmer als Gegenstromvorwärmer ausgeführt sein. Ein entsprechender Vorwärmer ist beispielsweise und insbesondere aus der DE 383 42 15 A1 bekannt.

**[0023]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden feinkörnige Lithiumerze eingesetzt, bei denen alle Partikel kleiner als  $500\text{ }\mu\text{m}$ , bevorzugt kleiner als  $350\text{ }\mu\text{m}$  sind.

**[0024]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Lithiumerz ausgewählt aus einer Gruppe umfassend:

Aluminiumsilikat, insbesondere Spodumen, Petalit  
Lithiumphosphat, insbesondere Amblygonit  $\text{Li-Al}[(\text{F},\text{OH})\text{PO}_4]$

Lithiumschichtsilikat, insbesondere Zinnwaldit  $(\text{KLiFe}^{2+}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_3$

Lithiumschichtsilikat, insbesondere Lepidolit  $\text{KLiAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_3$  Jadarit  $\text{NaLi}[\text{B}_3\text{SiO}_7(\text{OH})]$

Tonminerale, insbesondere Hectorit  $\text{Na}_{0,3}(\text{Mg},\text{Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  Eucryptit  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_4$

sowie Mischungen hieraus  
sowie Mischungen dieser Lithiumerze mit anderen

auch nicht Lithium-haltigen Verbindungen, wobei die Mischung einen Anteil von wenigstens 70 Gew.-% dieser Lithiumerze aufweist.

**[0025]** Die Wärmebehandlungsvorrichtung weist beispielsweise einen Vorwärmer auf, wobei der Vorwärmer 2 bis 8 Zyklonen aufweist. Zyklone erlauben eine schnelle und effiziente Erwärmung des Materials. Gleichzeitig wird im Gegenstrom das Gas abgekühlt und so die Energie zurückgewonnen.

**[0026]** Die Wärmebehandlungsvorrichtung weist beispielsweise einen Calcinator auf. Die thermische Behandlung in einem Calcinator ist bevorzugt auf Aufenthaltszeit von 1 bis 3 Sekunden in der Clacinierschleife beschränkt. Bei herkömmlichen Anlagen ist der Calcinator typischer Weise auf eine Verweilzeit von 60 s ausgelegt. Der besonders gute Wärmeübergang in einer erfindungsgemäßen Vorrichtung durch die kleine, aber einheitliche Partikelgröße insbesondere zusammen mit über die Schleife durch Brennstoff- und Luftstufung mögliche Beeinflussung des Temperaturprofils ermöglicht dieses.

**[0027]** Beispielsweise ist der Calcinator ein Mehretagenofen.

**[0028]** Beispielsweise ist anschließend an die Wärmebehandlungsvorrichtung ein Kühler angeordnet. Beispielshaft und bevorzugt besteht der Kühler aus 2 bis 8 Zyklonen. Zyklone erlauben eine schnelle und effiziente Abkühlung des Materials. Gleichzeitig wird im Gegenstrom das Gas erwärmt. Alternativ kann ein indirektes schnelles Kühlverfahren eingesetzt werden, um die Reaktion kontrolliert und ohne den Einsatz von Sauerstoff zu beenden.

**[0029]** Beispielsweise ist der Kühler direkt mit dem Calcinator verbunden ist. In dieser Ausführungsform wird somit auf einen Ofen, insbesondere einen Drehrohrofen vollständig verzichtet. Hierdurch wird die Verweilzeit in der gesamten Vorrichtung deutlich reduziert und der Energiebedarf abgesenkt. Dieses setzt jedoch eine schnelle und gleichmäßige Erwärmung und somit Stoffumsetzung voraus, was durch die vergleichmäßigende Wirkung des mechanischen Wirbelbetts gegeben ist. Durch die Verwendung des mechanischen Wirbelbettreaktors wurde festgestellt, dass eine extrem gleichförmige Agglomeration des Ausgangsmaterials erreicht wird. Dieses führt dazu, dass neben dem hervorragenden anhaftungsfreien Durchlaufen des Vorwärmers sowie des Calcinator auch eine extrem gute und vor allem gleichmäßige Erwärmung und damit bereits Umsetzung des Ausgangsmaterials ergibt. Es hat sich dadurch gezeigt, dass bereits nach dem Durchlauf durch den Calcinator bereits das Ausgangsmaterial umgesetzt worden ist. Dadurch kann auf das lange Erhitzen im Ofen, welches nach herrschender Meinung zu vollständigen Umsetzung notwendig ist, verzichtet werden. Hierdurch kommt es zu einer Einsparung sowohl beim Bau der Anlage, vor allem aber auch beim Betreiben.

**[0030]** Beispielsweise weist die Wärmebehandlungsvorrichtung einen Drehrohrofen auf. Diese Ausführungs-

form kann bevorzugt sein, wenn eine längere thermische Behandlung des Ausgangsmaterials zu optimierten Produkteigenschaften führt.

**[0031]** Beispielsweise wird ein Mehretagenofen zur thermischen Behandlung des Materials anstelle eines Drehrohrofens verwendet. In dieser Ausführungsform kann durch die Anordnung der Brenner auf mehreren Etagen ein sehr exaktes Temperaturprofil eingestellt werden und somit Übertemperatur, die ein Schmelzen empfindlicher Komponenten zur Folge haben können, vermieden.

**[0032]** Alternativen kann die Vorrichtung sowohl einen Drehrohrofen und einen Mehretagenofen aufweisen. Dieses führt zu deutlich längeren Verweilzeiten, beispielsweise zu Verweilzeiten von 30 min bis 2 Stunden. Eine Vorrichtung gemäß dieser Ausführungsform ist insbesondere für die thermische Behandlung von Lithiumschichtsilikate (Zinnwaldit und Lepidolit) geeignet, insbesondere wenn diese zusätzliche Additive, beispielsweise Sulfatkomponenten und/oder Kalkstein, aufweisen. Für den Umsatz solcher Gemenge benötigen die Feststoffe/Feststoffreaktionen deutlich höhere Verweilzeiten.

**[0033]** Beispielsweise weist der mechanische Wirbelbettreaktor einen im Wesentlichen horizontal angeordneten Behälter auf. Entlang der Längsachse des Behälters ist mittig eine Welle angeordnet, wobei radial an der Welle Mischwerkzeuge angeordnet sind. Diese Mischwerkzeuge können im einfachsten Fall stabförmig und senkrecht auf der Welle angeordnet sein. Besonders bevorzugt sind die Mischwerkzeuge Pflugscharförmig ausgebildet. Beispiele für Pflugscharförmige Mischwerkzeuge können zum Beispiel der DE 27 29 477 C2 oder der DE 197 06 364 C2 entnommen werden. Im Wesentlichen horizontal ist im Sinne der Erfindung gemäß der EP 0 500 561 B1 zu verstehen.

**[0034]** Beispielsweise weist der mechanische Wirbelbettreaktor wenigstens eine Fluidzuführung auf. Es können auch weitere Fluidzuführungen, insbesondere entlang der Transportrichtung des Materials, angeordnet sein. Besonders bevorzugt dient die Fluidzuführung zur Zuführung von Wasser. Wasser unterstützt die Agglomeration und führt so zu gleichmäßigeren Partikeln. Insbesondere wird durch die Zugabe von Wasser der Anteil kleinste Partikel verringert, wodurch eine Staubbildung sowie ein Anhaften von Material in den Zyklonen besonders effizient vermieden werden kann.

**[0035]** Beispielsweise ist vor dem mechanischen Wirbelbettreaktor eine Fluidzuführung angeordnet. Diese kann zusätzlich oder alternativ zu einer Fluidzuführung im mechanischen Wirbelbettreaktor vorhanden sein.

**[0036]** Beispielsweise weist der mechanische Wirbelbettreaktor eine Brennstoffzuführung auf. Alternativ oder zusätzlich kann eine Brennstoffzuführung auch vor dem mechanischen Wirbelbettreaktor erfolgen. Hierdurch kann der Brennstoff in die durch Agglomeration im mechanischen Wirbelbettreaktor entstehenden Partikel eingebaut werden. Dieser Brennstoff entzündet sich in späteren Prozess nach Überschreiten seiner Zündtem-

peratur, beispielsweise im Calcinator, und führt so zu einem wesentlich gezielteren Aufheizen des Rohmaterials.

**[0037]** Beispielsweise ist zwischen dem mechanischen Wirbelbettreaktor und dem Vorwärmer ein Steigrohrtrockner angeordnet. Der Steigrohrtrockner hat zwei Vorteilen. Zum einen kann insbesondere Wasser, welches bei der Agglomeration im mechanischen Wirbelbettreaktor verwendet wird, ausgetragen werden. Zum anderen kann das Material auf die Eingangshöhe des Vorwärmer transportiert werden. Des Weiteren kann der Steigrohrtrockner auch zur Einstellung der Partikelgröße eingesetzt werden. Über die Gasgeschwindigkeit und gegebenenfalls über einen Abscheidezyklon am oberen Ende des Steigrohrtrockners können insbesondere zu große Partikel abgetrennt und insbesondere zur erneuten Mahlung zurückgeführt werden.

**[0038]** Beispielsweise ist zwischen der Zerkleinerungsvorrichtung und dem mechanischen Wirbelbettreaktor eine Homogenisierungsstufe angeordnet. Eine Homogenisierungsstufe ist besonders vorteilhaft, wenn vor der Homogenisierungsstufe Brennstoff und/oder Bindemittel zugegeben wird.

**[0039]** Beispielsweise ist zwischen dem mechanischen Wirbelbettreaktor und der Wärmebehandlungsvorrichtung ein Steigrohrtrockner angeordnet. Der Steigrohrtrockner hat zwei Vorteile. Zum einen kann insbesondere Wasser, welches bei der Agglomeration im mechanischen Wirbelbettreaktor verwendet wird, ausgetragen werden. Zum anderen kann das Material auf die Eingangshöhe des Vorwärmer transportiert werden.

**[0040]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur thermischen Behandlung von mineralischen Rohstoffen, insbesondere Lithiumerzen, wobei das Verfahren die folgenden Schritte aufweist:

- a) Zerkleinern des mineralischen Rohstoffes in einer Zerkleinerungsvorrichtung,
- b) Granulieren des Produkts aus Schritt a) in einer Granulationsvorrichtung,
- c) Wärmebehandlung des Produktes aus Schritt b) in einer Wärmebehandlungsvorrichtung.

**[0041]** Das Verfahren zeichnet sich erfindungsgemäß dadurch aus, dass nach Schritt b) 90 % aller Partikel eine Partikelgröße zwischen 50 µm und 500 µm aufweisen.

**[0042]** Vorteilhafter Weise kann so das Ausgangsmaterial sehr fein vermahlen werden. Üblicherweise muss ein Kompromiss eingegangen werden. Je feiner die Materialien vermahlen werden, umso besser und homogener läuft der Brennprozess. Zu kleine Partikel sind jedoch für den Prozess störend. Auf Grund der vorgeschalteten Aufbereitungsschritte, beispielsweise und insbesondere Flotation, sind jedoch in diesen vorgeschalteten Aufbereitungsschritten kleine Partikelgrößen notwendig, um eine genügend große Anreicherung zu erreichen. Diese Partikel sind für die thermische Behandlung hingegen ungünstig, da diese kleinen Partikelgrößen zu große Verluste über den Filterstaub führen. Zusätzlich kann es bei

den oben bereits genannten thermisch empfindlichen Komponenten zur Bildung von Schmelzen kommen, was wiederum den extrahierbaren Lithiumanteil reduziert sowie die Produktionsleistung durch Ansätze verringert oder zum Ausfall führt. Da aber die Partikel nicht in der feinen gemahlene Größe in das Verfahren eingebracht werden, entfällt diese Limitierung.

**[0043]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden im Verfahren feinkörnige Lithiumerze eingesetzt, bei denen alle Partikel kleiner als 500 µm, bevorzugt kleiner als 350 µm sind.

**[0044]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Lithiumerz ausgewählt aus einer Gruppe umfassend:

Aluminiumsilikat, insbesondere Spodumen, Petalit  
Lithiumphosphat, insbesondere Amblygonit  $\text{Li-Al}[(\text{F},\text{OH})\text{PO}_4]$   
Lithiumschichtsilikat, insbesondere Zinnwaldit  $(\text{KLiFe}^{2+}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_3)$   
Lithiumschichtsilikat, insbesondere Lepidolit  $\text{KLiAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_3$   
Jadarit  $\text{NaLi}[\text{B}_3\text{SiO}_7(\text{OH})]$   
Tonminerale, insbesondere Hectorit  $\text{Na}_{0,3}(\text{Mg},\text{Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$   
Eucryptite  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_4$   
sowie Mischungen hieraus  
sowie Mischungen dieser Lithiumerze mit anderen auch nicht Lithium-haltigen Verbindungen, wobei die Mischung einen Anteil von wenigstens 70 Gew.-% dieser Lithiumerze aufweist.

**[0045]** In einer weiteren Ausführungsform weisen die Partikel eine Pelletfestigkeit von mindestens 5 N auf.

**[0046]** In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird ein mechanischer Wirbelbettreaktor als Granulationsvorrichtung ausgewählt.

**[0047]** In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird ein Granulierteller als Granulationsvorrichtung ausgewählt.

**[0048]** In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird eine Gutbettwalzenmühle als Granulationsvorrichtung ausgewählt.

**[0049]** In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird eine Bricketierpresse als Granulationsvorrichtung ausgewählt.

**[0050]** In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird vor und/oder in Schritt b) ein Brennstoff, insbesondere ein Brennstoff mit einer Zündtemperatur von 500 °C bis 650 °C, zugegeben wird. Bevorzugt ist der Brennstoff ausgewählt aus der Gruppe umfassend Kohle, Kohlenstaub, Zellulose.

**[0051]** Dieser Brennstoff entzündet sich in späteren Prozess nach Überschreiten seiner Zündtemperatur, beispielsweise im Calcinator, und führt so zu einem wesentlich gezielteren Aufheizen des Rohmaterials.

**[0052]** In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird Brennstoff bis zu einem Massegehalt von höchstens 50 %, bevorzugt von höchstens 20 %, zugeführt.

**[0053]** In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird Brennstoff bis zu einem Massegehalt von wenigstens 0,1 %, bevorzugt von wenigstens 5 %, zugeführt.

5 **[0054]** In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird vor und/oder in Schritt b) ein Bindemittel zugegeben. Beispielhaft und bevorzugt wird als Bindemittel Aluminiumsilikat oder ein Sulfat ausgewählt. Das Bindemittel wird vorzugsweise mit einem Anteil von 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% zugegeben. Darüber hinaus können weitere Additive zugefügt werden, die die Reaktion unterstützen.

10 **[0055]** Erfindungsgemäß wird die Wärmebehandlung in Schritt c) bei einer Temperatur von wenigstens 950 °C durchgeführt.

15 **[0056]** In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die Wärmebehandlung in Schritt c) bei einer Temperatur von höchstens 1200 °C, bevorzugt bei höchstens 1100 °C, besonders bevorzugt höchstens 1000 °C, durchgeführt.

20 **[0057]** In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung erfolgt nach Schritt c) eine Kühlung des Produktes, wobei das Produkt bevorzugt unter 600 °C abgekühlt wird.

25 **[0058]** In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird nach Schritt c) eine Zerkleinerung des Produktes durchgeführt.

30 **[0059]** In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung erfolgt ein nasses Vermahlen in Schritt a) und ein anschließend Agglomerieren in Schritt b) ohne eine vorhergehende Trocknung.

35 **[0060]** In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung derart durchgeführt, dass der Stickstoffanteil der Gasphase im Vorwärmer kleiner als 30 Vol.-%, bevorzugt kleiner als 15 Vol.-%, besonders bevorzugt kleiner als 5 Vol.-% beträgt. Bevorzugt wird dieses erreicht, in dem als Sekundärluft bei den Brennern reiner Sauerstoff zugeführt wird. Vorteil ist, dass eine anschließende Abtrennung des entstehenden Kohlenstoffdioxids aus der Gasphase erleichtert ist. Dieses ist vorteilhaft mit der Agglomeration des Ausgangsmaterials, da Stäube bei der Abscheidung des Kohlenstoffdioxids störend sind. Stäube werden aber durch das erfindungsgemäße Verfahren gerade besonders stark reduziert. Die Abscheidung des Kohlenstoffdioxids dient dazu, die Emission klimaschädlicher Gase zu vermeiden.

40 **[0061]** Nachfolgend ist das erfindungsgemäße Verfahren anhand von in den Zeichnungen dargestellten Vorrichtungen näher erläutert.

50

Fig. 1 erste Ausführungsform

Fig. 2 zweite Ausführungsform

55 **[0062]** In Fig. 1 ist eine erste Ausführungsform einer Vorrichtung zur thermischen Behandlung von mineralischen Rohstoffen gezeigt. Die Vorrichtung weist eine Zerkleinerungsvorrichtung 10, beispielsweise eine Mühle auf. Anschließend ist eine Homogenisierungsstufe 20

angeordnet, in welcher der gemahlene mineralische Rohstoff mit einem Brennstoff und einem Bindemittel vermischt wird. Anschließend wird das Ausgangsmaterial in der Granulationsvorrichtung 30, einem mechanischen Wirbelbettreaktor, granuliert. Das granuliert Material wird in einem Steigrohrtrockner 40 gefördert und in einen Vorwärmer 50 transportiert, der vorzugsweise aus vier bis sechs Zyklonen besteht. An den Vorwärmer 50 schließt sich der Calcinator 60 und an den Calcinator 60 der Drehrohrofen 70 an. Vorwärmer 50, Calcinator 60 und Drehrohrofen 70 bilden die Wärmebehandlungsvorrichtung. An die Wärmebehandlungsvorrichtung schließt sich der Kühler 80 an

**[0063]** Von der ersten Ausführungsform unterscheidet sich die in Fig. 2 gezeigte zweite Ausführungsform dadurch, dass die Wärmebehandlungsvorrichtung keinen Drehrohrofen 70 aufweist, sondern sich der Kühler 80 direkt an den Calcinator 60 anschließt. Zur Erzeugung der Wärme ist der Calcinator 60 mit einem Brenner 90 verbunden. Der Kühler 80 ist in dieser zweiten Ausführungsform vorzugsweise aus vier bis sechs Zyklonen aufgebaut.

**[0064]** Bezugszeichen

- 10 Zerkleinerungsvorrichtung
- 20 Homogenisierungsstufe
- 30 Granulationsvorrichtung
- 40 Steigrohrtrockner
- 50 Vorwärmer
- 60 Calcinator
- 70 Drehrohrofen
- 80 Kühler
- 90 Brenner

## Patentansprüche

1. Verfahren zur thermischen Behandlung von mineralischen Rohstoffen, wobei als wenigstens ein mineralischer Rohstoff ein Lithiumerz, nämlich ein Lithiumaluminiumsilikat, ausgewählt wird, wobei das Verfahren die folgenden Schritte aufweist:

- a) Zerkleinern des mineralischen Rohstoffes in einer Zerkleinerungsvorrichtung (10),
- b) Granulieren des Produkts aus Schritt a) in einer Granulationsvorrichtung (30),
- c) Wärmebehandlung des Produktes aus Schritt b) in einer Wärmebehandlungsvorrichtung, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach Schritt b) 90 % aller Partikel eine Partikelgröße zwischen 50 µm und 500 µm aufweisen, wobei ein mechanischen Wirbelbettreaktor als Granulationsvorrichtung (30) verwendet wird, wobei das Lithiumerz einen hohen Grad an Verunreinigung durch Natrium-, Kalium- und/oder Eisenkomponenten von > 0,5 Gew.-% bezogen auf Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aufweist, wobei die Wär-

mebehandlung in Schritt c) bei einer Temperatur von wenigstens 950 °C durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** vor und/oder in Schritt b) ein Brennstoff zugegeben wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Brennstoff ausgewählt wird aus der Gruppe umfassend Kohle, Kohlenstaub, Zellulose.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** Brennstoff bis zu einem Massegehalt von höchstens 50 % zugeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** Brennstoff bis zu einem Massegehalt von wenigstens 0,1 % zugeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** vor und/oder in Schritt b) ein Bindemittel zugegeben wird.
7. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Bindemittel Aluminiumsilikat oder ein Sulfat ausgewählt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Wärmebehandlung in einem Drehrohrofen und einen Mehretagenofen mit einer Verweilzeit von 30 min bis 2 Stunden durchgeführt wird
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Wärmebehandlung in Schritt c) bei einer Temperatur von höchstens 1200 °C durchgeführt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Wärmebehandlung in Schritt c) in einen Drehrohrofen und einen Mehretagenofen durchgeführt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach Schritt c) eine Kühlung des Produktes erfolgt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach Schritt c) eine Zerkleinerung des Produkts durchgeführt wird.

## Claims

1. Method for the thermal treatment of mineral raw ma-

terials, wherein as at least one mineral raw material a lithium ore, specifically a lithium aluminium silicate, is selected, wherein the method has the following steps:

- a) comminuting the mineral raw material in a comminuting device (10),
- b) granulating the product from step a) in a granulating device (30),
- c) thermal treatment of the product from step b) in a thermal treatment device,

**characterised in that** after step b) 90% of all particles have a particle size of between 50  $\mu\text{m}$  and 500  $\mu\text{m}$ , wherein a mechanical fluidised bed reactor is used as a granulating device (30), wherein the lithium ore has a high degree of impurity caused by sodium, potassium and/or iron components of 0.5 >wt% with respect to  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , wherein the thermal treatment in step c) is carried out at a temperature of at least 950°C.

2. Method according to claim 1, **characterised in that** prior to and/or in step b) a fuel is added.
3. Method according to claim 2, **characterised in that** the fuel is selected from the group comprising coal, coal dust, cellulose.
4. Method according to any of claims 2 to 3, **characterised in that** fuel is supplied until a mass content of maximum 50%.
5. Method according to any of claims 2 to 4, **characterised in that** fuel is supplied until a mass content of at least 0.1%.
6. Method according to any of claims 1 to 4, **characterised in that** prior to and/or in step b) a binder is added.
7. Method according to claim 3, **characterised in that** aluminium silicate or a sulfate is selected as a binder.
8. Method according to any of claims 1 to 7, **characterised in that** the thermal treatment is carried out in a rotary kiln and a multi-opening kiln with a stay time of 30 minutes to 2 hours.
9. Method according to any of claims 1 to 8, **characterised in that** the thermal treatment in step c) is carried out at a temperature of maximum 1200°C.
10. Method according to any of claims 1 to 9, **characterised in that** the thermal treatment in step c) is carried out in a rotary kiln and a multi-opening kiln.
11. Method according to any of claims 1 to 9, **characterised in that** the thermal treatment in step c) is carried out in a rotary kiln and a multi-opening kiln.

**terised in that** the thermal treatment in step c) is carried out in a rotary kiln and a multi-opening kiln.

12. Method according to any of claims 1 to 11, **characterised in that** after step c) a comminution of the product is carried out.

## Revendications

1. Procédé de traitement thermique de matières premières minérales, dans lequel comme au moins une matière première minérale un minerai de lithium, à savoir un silicate d'aluminium et de lithium, est sélectionné, dans lequel le procédé présente les étapes suivantes :

- a) broyage de la matière première minérale dans un dispositif de broyage (10),
- b) granulation du produit de l'étape a) dans un dispositif de granulation (30),
- c) traitement thermique du produit de l'étape b) dans un dispositif de traitement thermique,

**caractérisé en ce qu'**après l'étape b), 90 % de toutes les particules présentent une grosseur de particules entre 50  $\mu\text{m}$  et 500  $\mu\text{m}$ , dans lequel un réacteur à lit fluidisé mécanique est utilisé comme dispositif de granulation (30), dans lequel le minerai de lithium présente un degré élevé de contamination par des composants de sodium, potassium et/ou de fer > 0,5 % en poids, par rapport au  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , dans lequel le traitement thermique est réalisé à l'étape c) à une température d'au moins 950 °C.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**un combustible est ajouté avant et/ou à l'étape b).
3. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** le combustible est sélectionné parmi le groupe comprenant charbon, poussière de charbon, cellulose.
4. Procédé selon l'une des revendications 2 à 3, **caractérisé en ce que** le combustible est fourni jusqu'à une teneur en masse d'au plus 50 %.
5. Procédé selon l'une des revendications 2 à 4, **caractérisé en ce que** le combustible est fourni jusqu'à une teneur en masse d'au moins 0,1 %.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'**un liant est ajouté avant et/ou à l'étape b).
7. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** du silicate d'aluminium ou un sulfate est sélectionné comme liant.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** le traitement thermique est réalisé dans un four rotatif et un four à soles multiples avec un temps de séjour de 30 min à 2 heures. 5
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** le traitement thermique est réalisé à l'étape c) à une température d'au plus 1 200 °C.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** le traitement thermique est réalisé à l'étape c) dans un four rotatif et un four à soles multiples. 10
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce qu'**un refroidissement du produit est effectué après l'étape c). 15
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce qu'**un broyage du produit est réalisé après l'étape c). 20

25

30

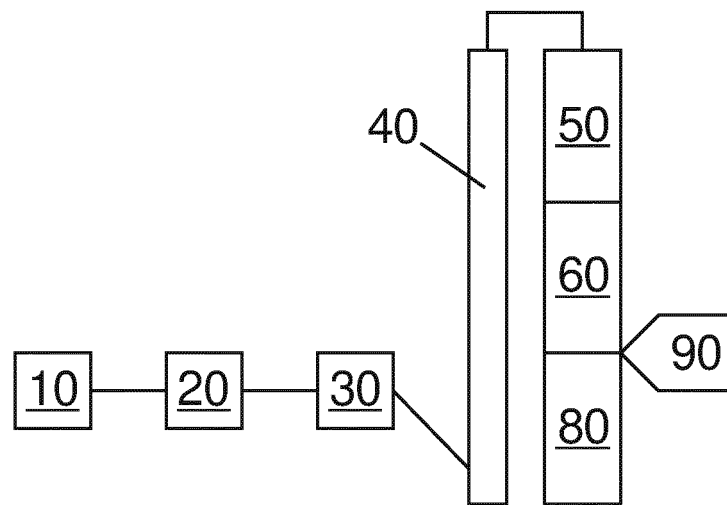
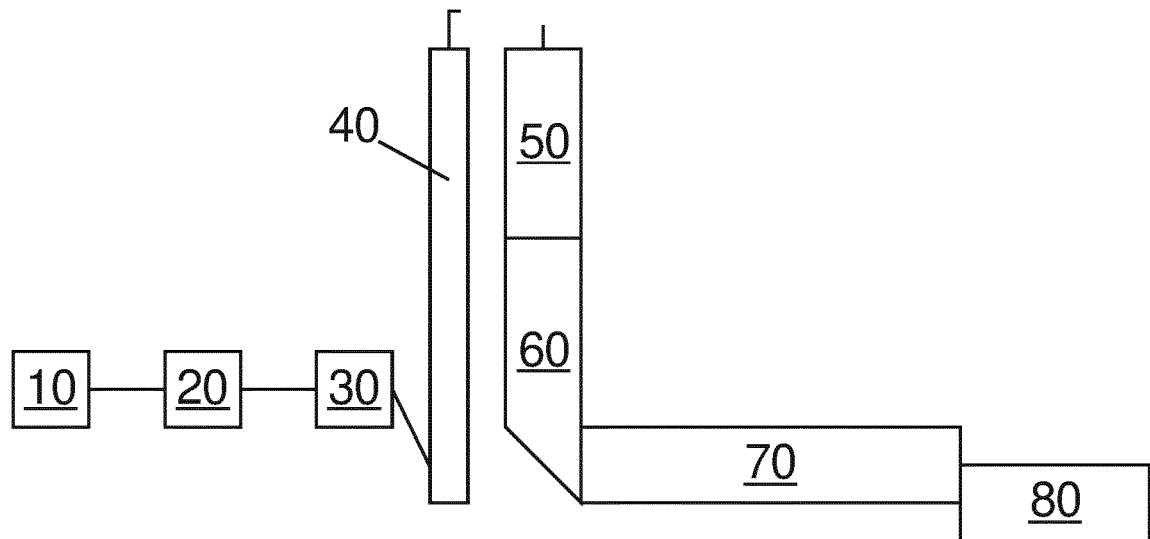
35

40

45

50

55



## IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

### In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 6083295 A [0002]
- WO 2017144469 A1 [0003]
- DE 2726138 A1 [0004]
- DE 102017202824 A1 [0004]
- EP 3476812 A1 [0004]
- EP 0500561 B1 [0005] [0033]
- DE 1051250 [0005]
- DE 2729477 C2 [0005] [0033]
- DE 19706364 C2 [0005] [0033]
- CN 108179264 A [0007]
- US 4350523 A [0008]
- JP H0995742 A [0009]
- WO 9622950 A1 [0010]
- DE 102017125707 A1 [0011]
- DE 3834215 A1 [0022]

### In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- It's all about the mix - The heavy-duty solution for mixing and granulation of sinter material in the steel industry. **BECKER MARKUS**. Metal Powder Report. MPR Publishing Services, 01. Januar 2020, vol. 75, 48-49 [0006]