(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Oktober 2019 (24.10.2019)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/201853 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C04B 2/06 (2006.01) *C04B 20/02* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/059666

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. April 2019 (15.04.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
18167488.8 16. April 2018 (16.04.2018) EP

(71) Anmelder: **LHOIST RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT S. A** [BE/BE]; Rue de l'Industrie, 31, 1400 Nivelles (BE).

(72) Erfinder: **GUENTHER, Theodor H.**; Zu den Klippen 39, 49545 Tecklenburg-Brochterbeck (DE). **MÜCKE, Frank**; Meisenstraße 4, 94348 Atting (DE). **OEINCK, Hermann**; An Der Bük 10, 42327 Wuppertal (DE). **PETER, Ulrike**; Rue des Epicéas 65, 1070 Watermael-Boitsfort (BE).

(74) Anwalt: **COHAUSZ & FLORACK PATENT- UND RECHTSANWÄLTE PARTNERSCHAFTSGESELLSCHAFT MBB**; Bleichstraße 14, 40211 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

WO 2019/201853 A1

(54) **Title:** HYDROTHERMAL TREATMENT OF DOLOMITE/LIMESTONE DUST AND FLOURS WITH STEAM IN AN AUTOCLAVE

(54) **Bezeichnung:** HYDROTHERMALE BEHANDLUNG VON DOLOMIT-/KALKSTEINSTÄUBEN UND -MEHLEN MIT DAMPF IN EINEM AUTOKLAVEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for treating a rock mixture comprising at least magnesium oxide and/or calcium oxide, wherein the rock mixture is treated with steam at a pressure of greater than 1.01 bar.

(57) **Zusammenfassung:** Dargestellt und beschrieben wird ein Verfahren zum Behandeln einer Gesteinsmischung umfassend mindestens Magnesiumoxid und/oder Calciumoxid, worin die Gesteinsmischung mit Wasserdampf bei einem Druck von größer 1,01 bar behandelt wird.

Hydrothermale Behandlung von Dolomit-/Kalksteinstäuben und –mehlen mit Dampf in einem Autoklaven

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Behandeln von Gesteinsmischungen, die Verwendung der behandelnden Gesteinsmischungen, die Verwendung von gespanntem Wasserdampf zum Behandeln von Gesteinsmischungen und einen Baustoff erhältlich aus dem Verfahren zum Behandeln von Gesteinsmischungen.

Beim Brennen von Gesteinsmischungen wie Rohdolomit oder Kalk wird Magnesiumcarbonat und/oder Calciumcarbonat in das jeweilige Oxid überführt. Die Magnesiumoxide und/oder Calciumoxide reagieren anschließend in einem Löschschritt mit Wasser zu den jeweiligen Hydroxidverbindungen. Für das Löschen der gebrannten Gesteinsmischungen ist eine Vielzahl an Methoden entwickelt worden.

Allerdings fallen beim Brennen der Gesteinsmischungen, insbesondere beim Brennen in Drehrohröfen, Filterstäube an, die neben Magnesiumcarbonat- und/oder Calciumcarbonat-Partikeln einen hohen Anteil an überbrannten bzw. gesinterten Magnesiumoxid- und/oder Calciumoxid-Partikeln aufweisen. Überbrannte bzw. gesinterte Magnesiumoxid- und/oder Calciumoxid-Partikel dieser Gesteinsmischungen zeichnen sich dadurch aus, dass sie beim Brennverfahren besonders hohen Temperaturen ausgesetzt waren, wodurch sich durch das Sintern oder Schmelzen von Bestandteilen der Gesteinsmischungen die Gefüge der Magnesiumoxid- und/oder Calciumoxid-Partikel stark verdichten. Diese Verdichtungen sorgen dafür, dass überbrannte bzw. gesinterte Magnesiumoxid- und/oder Calciumoxid-Partikel längere Reaktionszeiten aufweisen oder gar unreaktiv gegenüber Wasser sind.

Filterstäube, die Gesteinsmischungen mit einem hohen Anteil an überbrannten bzw. gesinterten Magnesiumoxid- und/oder Calciumoxid-Partikeln enthalten, können mit den bisherigen Hydratationsverfahren zum Löschen von gebrannten Gesteinsmischungen nicht gelöscht werden, da sie eine zu geringe Reaktivität gegenüber Wasser aufweisen. Mit allen derzeit verfügbaren Löschverfahren bleiben immer bedeutende Mengen an nicht gelöschten Magnesiumoxid- und/oder Calciumoxid-Partikeln bestehen.

Die nicht gelöschten Bestandteile der Gesteinsmischungen können bei der Verwendung von Filterstäuben in der Bauindustrie erhebliche Probleme hervorrufen. Da in den Filterstäuben noch beträchtlichen Mengen an nicht abreagierten Magnesiumoxid- und/oder Calciumoxid-Partikeln enthalten sind, können diese über den Zeitraum von Jahren langsam mit dem Wasser in der Atmosphäre reagieren. Durch diese Reaktion quellen die Filterstaubpartikel im Baumaterial auf, was zu Rissen und Schwachstellen im Material führt. Im schlimmsten Fall können solche Risse zum Zusammenbruch von Wänden führen. Konsequenterweise werden Filterstäube aus Brennverfahren nicht in der Bauindustrie eingesetzt und stattdessen entsorgt bzw. deponiert.

Ein Verfahren, durch das auch Gesteinsmischungen mit überbrannten bzw. gesinterten Magnesiumoxid- und/oder Calciumoxid-Partikeln zuverlässig und effizient gelöscht werden könnten, würde den Einsatz von gelöschten Filterstäuben als Baustoffe in der Bauindustrie ermöglichen.

Wenn hier oder an anderer Stelle von überbrannten bzw. gesinterten Magnesiumoxid- und/oder Calciumoxid-Partikeln die Rede ist, sind damit auch Calciumoxidmagnesiumoxidpartikel gemeint.

Die derzeit gängigen Verfahren zum Löschen von gebrannten Gesteinsmischungen umfassend Magnesiumoxid und/oder Calciumoxid genügen diesen Anforderungen nicht.

In der DE 1 571 323 A1 wird ein Verfahren zum Löschen von dolomitischem Kalk mit flüssigem Wasser unter Druck in einem Autoklaven beschrieben. Hierbei ist allerdings die Herstellung von totgebrannten, feuerfesten Massen das Ziel des Verfahrens, die anschließend aus den Hydroxid-Verbindungen durch Sintern erhalten werden. Das Verfahren ist somit nicht auf das Löschen von Filterstäuben mit einem hohen Anteil an überbrannten bzw. gesinterten Magnesiumoxid- und/oder Calciumoxid-Partikeln gerichtet.

Die FR 2 692 253 A1 beschäftigt sich mit dem Problem der unvollständigen Hydratation von Schwefel- und Kalk-haltiger Asche. In einem kontinuierlichen Verfahren wird die Asche mit kaltem Wasser bei unter 50 °C vermischt und reagiert anschließend in einem Autoklaven mit Wasser bei Temperaturen von 110-170 °C für 20-40 Minuten. Das Hydratationsverfahren aus der FR 2 692 253 A1 zielt nicht auf das Löschen von Gesteinsmischungen mit überbrannten bzw. gesinterten Magnesiumoxid- und/oder Calciumoxid-Partikeln ab.

Keines der im Stand der Technik beschriebenen Hydratationsverfahren bietet eine Lösung für das Löschen von Gesteinsmischungen umfassend Magnesiumoxid und/oder Calciumoxid, die einen hohen überbrannten bzw. gesinterten Anteil aufweisen, wie beispielsweise Filterstäube.

Die vorliegende Erfindung stellt sich somit die Aufgabe, ein Verfahren zum Behandeln einer Gesteinsmischung umfassend Magnesiumoxid und/oder Calciumoxid bereitzustellen. Insbesondere stellt sich die Erfindung die Aufgabe, ein Verfahren zum Behandeln einer Gesteinsmischung mit einem hohen Anteil an überbrannten bzw. gesinterten Magnesiumoxid- und/oder Calciumoxid-Partikeln bereitzustellen.

Ferner stellt sich die Erfindung zur Aufgabe, ein Verfahren zum Behandeln von Filterstäuben bereitzustellen.

Die Erfindung stellt sich außerdem zur Aufgabe, durch das Behandeln der Gesteinsmischung umfassend einen hohen Anteil an überbrannten bzw. gesinterten Magnesiumoxid- und/oder Calciumoxid-Partikeln, die Verwendung von Filterstaub als Füllstoff in der Bauindustrie zu ermöglichen.

Diese Aufgaben werden durch das in Anspruch 1 beschriebene Verfahren, die in den Ansprüchen 17 und 19 beschriebenen Verwendungen und das in Anspruch 20 beschriebene Erzeugnis erfüllt.

Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben und werden nachfolgend wie der allgemeine Erfindungsgedanke im Einzelnen erläutert.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Behandlung einer Gesteinsmischung umfassend mindestens Magnesiumoxid und/oder Calciumoxid ist dadurch gekennzeichnet, dass die Gesteinsmischung mit Wasserdampf bei einem Druck von größer 1,01 bar behandelt wird. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei dem Wasserdampf um gespannten Wasserdampf.

Überraschenderweise hat sich herausgestellt, dass die Behandlung einer Gesteinsmischung umfassend mindestens Magnesiumoxid und/oder Calciumoxid mit Wasserdampf, insbesondere mit gespanntem Wasserdampf, bei einem Druck von größer 1,01 bar es ermöglicht, dass die Gesteinsmischung umfassend mindestens Magnesiumoxid und/oder Calciumoxid mit einem hohen Anteil an überbrannten bzw. gesinterten Gesteinspartikeln zu einem Anteil von mindestens > 80%, insbesondere zu einem Anteil von mindestens > 90%, in die entsprechenden Magnesium- und/oder Calcium-Hydroxidverbindungen überführt werden können.

Ohne sich auf eine bestimmte wissenschaftliche Theorie festlegen zu wollen, scheint Wasserdampf, insbesondere gespannter Wasserdampf, der bei einem Druck von größer 1,01 bar in einen Reaktor gepresst wird, in der Lage zu sein, in die gesinterten

bzw. überbrannten Gesteinspartikel hineinzudiffundieren oder die Gesteinspartikel aufzubrechen, um so mit den innen liegenden Magnesiumoxid- und/oder Calciumoxid-Bestandteilen abzureagieren. So gelingt es dem Wasserdampf, die ansonsten aufgrund der starken Verdichtung wenig reaktiven überbrannten bzw. gesinterten Gesteinspartikel zur Reaktion mit dem Wasserdampf zu bringen. Experimentelle Studien haben gezeigt, dass für das erfolgreiche Abreagieren der Gesteinsmischungen umfassend mindestens Magnesiumoxid und/oder Calciumoxid mit einem hohen überbrannten bzw. gesinterten Anteil, der Wasserdampf, insbesondere der gespannte Wasserdampf, bereits vor dem Eintritt in den Reaktor generiert werden muss. Der Wasserdampf, insbesondere der gespannte Wasserdampf, wird dann bei einem Überdruck in einen Reaktor gepresst und reagiert dort bei einem Druck von größer 1,01 bar mit der Gesteinsmischung ab.

Der Einsatz des Wasserdampfs, insbesondere des gespannten Wasserdampfs, zur Umsetzung der Gesteinsmischung umfassend mindestens Magnesiumoxid und/oder Calciumoxid hat ferner gegenüber anderen Hydratationsverfahren den Vorteil, dass das Einleiten von Wasserdampf, insbesondere gespanntem Wasserdampf, für eine bessere Steuerbarkeit der Reaktion sorgt. Die eingesetzte Feuchtigkeit kann besser kontrolliert werden und die Verfahrensökonomie verbessert sich, da weniger Masse zu bewegen ist, insbesondere im Vergleich zu Hydratationsverfahren die flüssiges Wasser einsetzen.

Wenn hier oder an anderer Stelle von gespanntem Wasserdampf die Rede ist, ist damit Wasserdampf gemeint, der bei einer Temperatur und einem Druck entsprechend der Sattdampfkurve von Wasser vorliegt. Gespannter Wasserdampf wird dadurch erhalten, dass Wasser zum Siedepunkt erhitzt wird und anschließend um den Betrag der Verdampfungswärme weiter erhitzt wird. In Abhängigkeit des Drucks verschiebt sich die Siedetemperatur des Wassers, so dass bei höherem Druck eine höhere Temperatur gewählt werden muss, um gespannten Wasserdampf zu erhalten.

Der spezifische Temperatur-Druck-Zusammenhang von Sattdampf wird auch in folgender Tabelle festgehalten, wobei T die Temperatur in °C und p der Druck in bar ist:

T [°C]	p [bar]
100	1.01
110	1.04
120	1.98
130	2.70
140	3.61
150	4.76
160	6.18
170	7.91
180	10.02
190	12.54
200	15.54
210	19.06
220	23.18
230	27.95
240	33.45
250	39.74
260	46.90
270	55.00
280	64.13
290	74.38
300	85.84

Abweichungen des exakten Temperatur-Druck-Gleichgewichts des Sattdampfs in Höhe von in etwa ± 2 °C sind erfindungsgemäß für gespannten Wasserdampf akzeptabel.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung mindestens folgende Schritte:

a. Einbringen der Gesteinsmischung in einen Autoklaven;
b. Einbringen von Wasserdampf, insbesondere gespanntem Wasserdampf, in den Autoklaven;
c. Behandeln der Gesteinsmischung mit dem Wasserdampf, insbesondere gespanntem Wasserdampf, bei einem Druck von größer 1,01 bar.

Durch diese Verfahrensschritte wird gewährleistet, dass die Gesteinsmischung bei einem Druck von größer 1,01 bar mit Wasserdampf, insbesondere gespanntem Wasserdampf, zur Reaktion gebracht wird, der bereits zuvor generiert wurde.

Der Einsatz eines Autoklaven als Reaktor für die Umsetzung der Gesteinsmischung umfassend mindestens Magnesiumoxid und/oder Calciumoxid ermöglicht die effiziente Umsetzung überbrannter bzw. gesinterter Gesteinspartikel.

Wenn hier oder an anderer Stelle von einem Autoklaven die Rede ist, ist damit ein im Wesentlichen gasdicht verschließbarer Druckbehälter gemeint. Der Autoklav eignet sich für die thermische Behandlung von Stoffen im Überdruckbereich. Üblicherweise umfasst ein Autoklav gemäß der Erfindung ein Druckventil, insbesondere ein Druckbegrenzungsventil bzw. ein Überdruckventil. Durch ein solches Druckventil wird der Autoklav gegen zu hohe Drücke abgesichert, so dass Schäden am Autoklaven vermieden werden. Autoklaven, die üblicherweise für das Aushärten von Kalksandsteinen genutzt werden, eignen sich beispielsweise sehr gut als Reaktoren für das erfindungsgemäße Verfahren.

Die Temperatur des Wasserdampfs, insbesondere des gespannten Wasserdampfs, bei Eintritt in den Autoklaven ist von großer Bedeutung für die effiziente Umsetzung des überbrannten bzw. gesinterten Anteils der Gesteinsmischung umfassend Magnesiumoxid und/oder Calciumoxid. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform

der Erfindung weist der Wasserdampf, insbesondere der gespannte Wasserdampf, beim Eintritt in den Autoklaven mindestens eine Temperatur von 120 °C auf. Vorzugsweise weist der Wasserdampf, insbesondere der gespannte Wasserdampf, beim Eintritt in den Autoklaven eine Temperatur von 120 °C bis 220 °C, weiter bevorzugt von 140 °C bis 210 °C, besonders bevorzugt von 160 °C bis 200 °C, auf.

Neben der Temperatur des Wasserdampfs ist auch der Dampfdruck des Wasserdampfs bei Eintritt in den Autoklaven bedeutsam. Dampfdruck und Temperatur des Wasserdampfs müssen für gespannten Wasserdampf entsprechend der Sattdampfkurve aufeinander abgestimmt sein. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist der Wasserdampf, insbesondere der gespannte Wasserdampf, beim Eintritt in den Autoklaven einen Dampfdruck von 2 bis 25 bar, vorzugsweise von 5 bis 20 bar, weiter bevorzugt von 10 bis 18 bar und besonders bevorzugt von 12 bis 16 bar, auf.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfährt die Gesteinsmischung während der Behandlung mit Wasserdampf, insbesondere mit gespanntem Wasserdampf, im Wesentlichen keine zusätzliche Wärmeeinwirkung durch eine externe Wärmequelle. Es ist somit keine weitere Wärmequelle erforderlich, um eine effiziente und vollständige Löschung der Gesteinsmischung sicherzustellen.

Eine Besonderheit des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das effiziente Löschen von Gesteinsmischungen umfassend Magnesiumoxid und/oder Calciumoxid, die einen hohen Anteil an überbrannten bzw. gesinterten Magnesiumoxid- und/oder Calciumoxid-Partikeln aufweisen.

Wenn hier oder an anderer Stelle zwischen normalen und überbrannten bzw. gesinterten Anteilen der Gesteinsmischung umfassend Magnesiumoxid und/oder Calciumoxid unterschieden wird, so geht es bei dieser Unterscheidung um die Reaktivität der Magnesiumoxid- und/oder Calciumoxid-partikel mit Wasser. Die

normal gebrannten Anteile sind gegenüber Wasser deutlich reaktiver als die überbrannten bzw. gesinterten Anteile. Ein geeignetes Verfahren zum Messen der Reaktionsfähigkeit von Calciumoxid mit Wasser ist in DIN EN 459-2:2010-12 unter Abschnitt 6.4.4 („*Für ungelöschten Kalk, Kalkteig, Dolomitkalk und Dolomitkalkhydrat*“) beschrieben. Das Verfahren kann analog für Gesteinsmischungen mit Magnesiumoxid angewandt werden. Im Zuge des in Abschnitt 6.4.4 der Norm DIN EN 459-2:2010-12 beschriebenen Verfahrens wird ein Kuchen aus Kalk, Kalkteig, Dolomitkalk oder Dolomitkalkhydrat hergestellt, indem ein Brei des Materials auf Saugplatten gebracht und anschließend auf trockenen Platten in einen Wärmeschrank gestellt wird. Nach der Behandlung werden die Kuchen auf Treibrisse geprüft.

Die überbrannten bzw. gesinterten Magnesiumoxid- und/oder Calciumoxid-Partikel in der Gesteinsmischung gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren zeichnen sich dadurch aus, dass aus den Partikeln gemäß der Norm DIN EN 459-2:2010-12, Abschnitt 6.4.4. hergestellte Kuchen die Prüfung der Norm DIN EN 459-2:2010-12, Abschnitt 6.4.4 nicht bestehen.

Die normal gebrannten Magnesiumoxid- und/oder Calciumoxid-Partikel in der Gesteinsmischung zeichnen sich dadurch aus, dass aus den Partikeln gemäß der Norm DIN EN 459-2:2010-12, Abschnitt 6.4.4. hergestellte Kuchen die Prüfung der Norm DIN EN 459-2:2010-12, Abschnitt 6.4.4 bestehen. Zu der Gruppe normal gebrannter Gesteinsmischungen gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren gehören beispielsweise Weich-, Mittel- und Hartbranntkalk.

Gesteinsmischungen, die im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt eingesetzt werden, weisen einen Anteil an Magnesiumoxid- und/oder Calciumoxid-Partikeln, die eine Prüfung gemäß DIN EN 459-2:2010-12, Abschnitt 6.4.4 nicht bestehen, von 0,1 bis 20 Gew.%, insbesondere von 1 bis 15 Gew.%, von 2 bis 11 Gew.% oder von 3 bis 8,5 Gew.%, bezogen auf die Gesteinsmischung, auf.

Grundsätzlich können auch Gesteinsmischungen mit einem geringeren oder höheren Anteil an überbrannten bzw. gesinterten Gesteinspartikeln im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich allerdings besonders für Gesteinsmischungen mit den oben beschriebenen überbrannten bzw. gesinterten Anteilen, da bei diesen Mengenanteilen überbrannte bzw. gesinterte Anteile besonders effizient gelöscht werden. Des Weiteren können Gesteinsmischungen mit diesen Anteilen an überbrannten bzw. gesinterten Gesteinspartikeln nicht durch andere Behandlungsverfahren mit Wasser in die korrespondierenden Hydroxid-Verbindungen überführt werden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Gesteinsmischungen, die aufgrund der gebrannten bzw. gesinterten Anteile in der Gesteinsmischung eine Prüfung nach DIN EN 459-2:2010-12, Abschnitt 6.4.4 vor Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht bestehen, in Gesteinsmischungen überführt, die eine solche Prüfung nach DIN EN 459-2:2010-12, Abschnitt 6.4.4 bestehen.

Filterstaub, der bei Brennverfahren im Drehrohrofen anfällt, weist üblicherweise überbrannte bzw. gesinterte Anteile im oben beschriebenen Bereich auf. Somit eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren besonders gut zum Löschen von Filterstaub, insbesondere Filterstaub, der aus einem Drehrohrofenbrennverfahren erhalten wurde. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfasst die Gesteinsmischung einen Filterstaub. Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Gesteinsmischung ein Filterstaub.

Neben Magnesiumoxid- und/oder Calciumoxid-Partikeln besitzen Filterstäube häufig große Mengen an Magnesiumcarbonat- und/oder Calciumcarbonat-Partikeln. Die Carbonat-Partikel stören die Behandlung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht. Eine im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Gesteinsmischung kann zum Großteil aus Magnesiumcarbonat- und/oder Calciumcarbonat-Partikeln bestehen. So enthalten Filterstäube aus Drehrohrofenbrennverfahren für gewöhnlich einen Anteil

an Magnesiumcarbonat- und/oder Calciumcarbonat-Partikeln im Bereich von 40 bis 90 Gew.%, insbesondere 60 bis 75 Gew.%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Gesteinsmischung. Für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich aber auch Gesteinsmischungen mit weniger oder gar keinen Carbonat-Partikeln.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zum Löschen von Gesteinsmischungen in einem breiten Bereich an möglichen Korngrößen. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung liegen mögliche mittlere Korngrößen bei 100 bis 300 µm, vorzugsweise bei 50 bis 150 µm, besonders bevorzugt bei 90 bis 110 µm. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Filterstaub mit einer durchschnittlichen mittleren Korngröße von 80 bis 120 µm eingesetzt.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Gesteinsmischung als Magnesiumoxid und/oder Calciumoxid umfassende Gesteinsmischung mindestens gebrannten Dolomit und/oder gebrannten Kalk umfasst. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfasst die Gesteinsmischung außerdem Dolomit und/oder Kalk.

Als Unterlage für die Behandlung der Gesteinsmischung eignen sich viele unterschiedliche Gegenstände und Produkte. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Behandlung der Gesteinsmischung auf einem Blech mit Rand, vorzugsweise auf einem Blech mit Rand und einem Siebboden. Durch eine solche Unterlage wird eine große Oberfläche für den Wasserdampf, insbesondere gespannten Wasserdampf, bereitgestellt und die Löschreaktion erfolgt besonders effizient. Wird ein Blech mit Rand und Siebboden eingesetzt, so kann der Wasserdampf auch über die teiloffene Unterseite der Unterlage an die Gesteinsmischung gelangen und diese dadurch besonders effizient löschen.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung quillt die Gesteinsmischung während des Verfahrens mindestens um 10 Vol.%, bevorzugt mindestens um 25 Vol.%, bevorzugter mindestens um 50 Vol.%, am bevorzugtesten mindestens um

100 Vol.%, bezogen auf das Volumen des Gesteins vor dem Löschen, an. Dies geschieht durch die effiziente Aufnahme des Wassers im Zuge der Löschreaktion.

Beim Öffnen des Autoklaven nach Abschluss der Löschreaktion weist die Gesteinsmischung für gewöhnlich noch eine Restfeuchte auf. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung liegt diese Restfeuchte im Bereich von 0 bis 15 Gew.%, vorzugsweise im Bereich von 2 bis 10 Gew.%.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Verfahren im Anschluss an die Behandlung der Gesteinsmischung mit Wasserdampf, insbesondere gespanntem Wasserdampf, noch einen Trocknungsschritt d. Dieser Trocknungsschritt d. dient dazu, die Restfeuchte der Gesteinsmischung abzusenken. Der Trocknungsschritt d. kann vorzugsweise in einem separaten Ofen stattfinden.

Im Anschluss an den optionalen Trocknungsschritt d. weist die Gesteinsmischung vorzugsweise eine Restfeuchte von weniger als 3 Gew.%, weiter bevorzugt von weniger als 2 Gew.%, am bevorzugtesten von weniger als 1 Gew.%, auf. Die Gesteinsmischung ist gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung nach dem Trocknungsschritt d. vollständig trocken und direkt für mögliche Anwendungsgebiete einsetzbar.

Ein breiter Bereich an Reaktionszeiten ist für die Löschreaktion des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet. Grundsätzlich können kürzere Reaktionszeiten gewählt werden, wenn der überbrannte bzw. gesinterte Anteil an der Gesteinsmischung geringer ist. Im Zuge experimenteller Studien haben sich Reaktionszeiten im Bereich von 20 Minuten bis 30 Stunden als vorteilhaft herausgestellt. Besonders bevorzugt sind Reaktionszeiten im Bereich von 2 Stunden bis 24 Stunden, von 4 bis 12 Stunden oder von 5 Stunden bis 8 Stunden.

Die im Verfahren eingesetzten Gesteinsmischungen können neben Magnesiumoxid und/oder Calciumoxid noch viele weitere Bestandteile enthalten. Besonders geeignet sind Gesteinsmischungen, die neben Magnesiumoxid und/oder Calciumoxid noch Magnesiumcarbonat- und/oder Calciumcarbonat-Partikel enthalten.

Magnesiumcarbonat- und/oder Calciumcarbonat-Partikel können auch Hauptbestandteil der Gesteinsmischung sein. Weitere Bestandteile, die in einer für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Gesteinsmischung enthalten sein können, sind unter anderem ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Calciumsilikaten, Magnesiumsilikaten, Aluminiumoxid, Eisenoxid, Siliziumdioxid, Zementstein, Ton, Sand, Halit (Natriumchlorid), Schwefel, Schwefeltrioxyd, Anhydrit (Calciumsulfat), Mineralien, oder Mischungen davon. Siliziumoxid kann hierbei in Form vieler unterschiedlicher Phasen und Strukturen auftreten, die unter anderem Calcium-, Magnesium- und/oder Aluminium-Bestandteile umfassen, insbesondere Calciumsilikate und/oder Magnesiumsilikate. Auch Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Eisenoxid (Fe_2O_3) können in einer Vielzahl unterschiedlicher Phasen und Strukturen vorliegen. So kann Eisenoxid unter anderem in Form von Srebrodolskit oder Iowait vorliegen.

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung einer Gesteinsmischung erhältlich aus dem erfindungsgemäßen Verfahren als Füllstoff. Die aus dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche Gesteinsmischung kann vielfältig verwendet werden. Bevorzugt sind Verwendungen der Gesteinsmischung als Füllstoff für die Bauindustrie, für die Asphaltindustrie, für zementgebundene Stoffe, für Mörtel, für Fertigputz, für Böden, für Bitumendachbahnen, für Kalksandstein, für Kunststoffe oder für Gummis. Allgemein sind Verwendungen der Gesteinsmischung als Füllstoffe immer dort möglich, in denen üblicherweise Dolomit- und/oder Kalkhydrate Anwendung finden. Es sind auch Verwendungen der Gesteinsmischungen möglich, bei denen die Gesteinsmischung nicht als Füllstoff eingesetzt wird. Auch hier bieten sich besonders solche Anwendungsbereiche an, in denen üblicherweise Dolomit- und/oder Kalkhydrate eingesetzt werden.

Des Weiteren betrifft die Erfindung die Verwendung von gespanntem Wasserdampf für das Löschen von Gesteinsmischungen umfassend Magnesiumoxid und/oder Calciumoxid. Vorzugsweise wird der gespannte Wasserdampf für das Löschen von Gesteinsmischungen umfassend Magnesiumoxid und/oder Calciumoxid gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet.

Die Erfindung betrifft außerdem einen aus dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Baustoff. Der aus dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche Baustoff zeichnet sich durch eine hohe Stabilität und Langlebigkeit aus. Der erfindungsgemäße Baustoff reagiert im Wesentlichen auch über lange Zeiträume nicht mit in der Luft enthaltenem Wasser ab. So entstehen in dem Baustoff auch über lange Zeiträume keine Risse. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung zeichnet sich der erfindungsgemäße Baustoff dadurch aus, dass er über das erfindungsgemäße Verfahren aus Feinstaub erhältlich ist.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert, die allein dem Verständnis der Erfindung dienen und diese nicht beschränken sollen.

Beispiel 1

Als Gesteinsmischung wurde ein Filterstaub aus einem Drehrohrofenprozess verwendet.

Die Zusammensetzung der Gesteinsmischung (Gesteinsmischung A1) wurde mittels Röntgenkristallstrukturanalyse (XRD) vor Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren ermittelt (Tabelle 1).

Salz	Dolomit	Calcit	Periklas	Brucit	Brannt-Kalk	Anhydrit	Halit	Srebrodolskit
Formel	$CaMg(CO_3)_2$	$CaCO_3$	MgO	$Mg(OH)_2$	CaO	$CaSO_4$	NaCl	Ca_2FeO_5
A1	68,49	11,93	5,76	0,00	2,43	2,48	3,11	5,38

Tabelle 1: Zusammensetzungen der Gesteinsmischung A1 ermittelt durch Röntgenkristallstrukturanalyse; Mengenangaben in Gew.%

Anschließend wurde die Gesteinsmischung bei unterschiedlichem Druck und für unterschiedliche Dauer mit gespanntem Wasserdampf behandelt (Tabelle 2):

Experiment nummer	Druck des Wasserdampfs	Temperatur des Wasserdampfs	Dauer des Experiments
B1	2 bar	120 °C	4 h
B2	4 bar	143 °C	4 h
B3	8 bar	170 °C	4 h
B4	16 bar	203 °C	4 h
B5	2 bar	120 °C	12 h
B6	4 bar	143 °C	12 h
B7	8 bar	170 °C	12 h
B8	16 bar	203 °C	12 h

Tabelle 2: Reaktionsbedingungen zur Behandlung der Gesteinsmischung A1

Die Temperatur des Wasserdampfs war hierbei immer in Abhängigkeit des Drucks so gewählt, dass es sich um gespannten Wasserdampf handelte. Die entsprechenden Druck-Temperatur-Zusammenhänge können der Sattdampfkurve in einem Phasendiagramm von Wasser entnommen werden.

Die Bildung von Brucit ($Mg(OH)_2$) in der Gesteinsmischung A1 wurde mittels Glühverlustanalyse (Temperaturgradient von 30 bis 950 °C, Verlust bei 436 °C) festgestellt (Tabelle 3):

Experiment	Menge an Brucit [Gew.%]
A1	0,00
B1	10,97
B2	14,21
B3	13,27
B4	14,76
B5	15,50
B6	14,60
B7	15,96
B8	15,15

Tabelle 3: Bildung von Brucit ($Mg(OH)_2$) in der Gesteinsmischung nach Behandlung mit gespanntem Wasserdampf nach den in Tabelle 2 genannten Reaktionsbedingungen; Mengenangaben in Gew.%

Wie der Tabelle 3 zu entnehmen ist, eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren ausgezeichnet zur effektiven Bildung von Brucit ($Mg(OH)_2$) selbst aus einem sonst unreaktiven Filterstaub aus einem Drehrohrofenprozess. Die Behandlung der Filterstäube ist grundsätzlich bei höherem Druck effektiver, insbesondere wenn eine Reaktionszeit von 4 Stunden gewählt wird (vgl. Ergebnisse von Beispielen B4 mit B1). Das erfindungsgemäße Verfahren überführt effektiv Magnesiumoxid aus Gesteinsmischungen mit einem hohen Anteil an überbrannten bzw. gesinterten Magnesiumoxid-Partikeln in Magnesiumhydroxid (Brucit).

Es wurde ferner festgestellt, dass sich die physikalischen Eigenschaften der Gesteinsmischung nach der Behandlung mit gespanntem Wasserdampf teils merklich geändert hatten. Die Pulverdichte der Gesteinsmischung war verringert während die spezifische Oberfläche sich vergrößert hatte und die Partikel der Gesteinsmischung

feiner vorlagen als vor der Behandlung. All diese physikalischen Veränderungen sind vorteilhaft für die Verwendung der Gesteinsmischung als Füllstoff.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren können Oxidbestandteile in Filterstäuben effizient gelöscht werden, so dass nur noch Spuren an Oxiden in den Filterstäuben enthalten bleiben.

Beispiel 2

Als weiteres Experiment wurde untersucht, welchen Einfluss autoklavierte dolomitische Filterstäube auf die Eigenschaften von Kalksandsteinen haben.

Hierfür wurden drei unterschiedliche Kalksandsteine hergestellt. Der erste Kalksandstein C1 setzte sich zusammen aus Quarzsand, hydratisiertem (hydriertem) Branntkalk und unbehandelten dolomitischen Filterstäuben. Der zweite und dritte Kalksandstein C2 und C3 setzte sich jeweils zusammen aus Quarzsand, hydratisiertem (hydriertem) Branntkalk und gemäß dem erfinderischen Verfahren behandelten dolomitischen Filterstäuben. Der dolomitische Filterstaub war jeweils für 12 Stunden bei 4 bar behandelt worden (siehe Tabelle 3, Reaktionsbedingungen B6).

Die Kalksandsteine wurden auf folgende Weise hergestellt:

Zunächst wurden Quarzsand (in etwa 90 Gew.%) und Bindemittel (dolomitischer Filterstaub und Branntkalk; in etwa 10 Gew.%) mit Wasser vermischt, bis eine Mischfeuchtigkeit von etwa 5% erreicht war. Die feuchte Mischung wurde anschließend über einen Zeitraum von zwei Stunden in einem Trocknungsofen bei 70 °C aufbewahrt, um den Branntkalk zu hydratisieren. Hierbei wurde keine Hydratisierung der dolomitischen Filterstäube beobachtet.

Das Gemisch wurde anschließend in einem zweiten Mixer homogenisiert, gewogen (jeweils 500 g) und dann in einer speziellen Kompressionsform zu einem quaderförmigen Prisma (Länge ca. 160 mm; Breite ca. 40 mm; Höhe ca. 40 mm; Volumen ca. 256 mm^3) bei einer Kompressionskraft von 12.000 kg zusammengepresst.

Das daraus erhaltene Prisma wurde anschließend direkt in einen vorgewärmten Autoklaven platziert und mit gespanntem Wasserdampf bei 16 bar (ca. 203 °C) für vier Stunden behandelt. Die physikalischen Eigenschaften des so erhaltenen gehärteten Kalksandstein wurden nach dem Abkühlen über Nacht gemessen (Ergebnisse in Tabelle 4).

Kalksandstein	**C1**	**C2**	**C3**
Quarzsand [Gew.%]	92,7	92,0	82,8
Branntkalk [Gew.%]	7,3	6,4	8,7
Unbehandelter Filterstaub [Gew.%]	0,7	-	-
Behandelter Filterstaub [Gew.%]	-	1,6	9,2
Rohdichte [g/cm^3]	1,75	1,87	1,85
Biegezugfestigkeit [N/mm^2]	2,8	4,0	4,1
Druckfestigkeit [N/mm^2]	15,7	17,8	19,6

Tabelle 4: Zusammensetzungen und physikalische Eigenschaften der Kalksandsteine C1 bis C3

Der Kalksandstein C1 wies Blasen und Brüche auf, was sich auch in den weniger guten physikalischen Eigenschaften widerspiegelte. Im Gegensatz dazu waren die Kalksandsteine C2 und C3 bruchfrei und wiesen eine gute Biegezugfestigkeit und Druckfestigkeit auf.

Kalksandsteine mit Filterstäuben, die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt wurden, weisen gute physikalische Eigenschaften auf. Durch das erfindungsgemäße Verfahren können Filterstäube somit in unterschiedlichen Anwendungen eingesetzt werden und müssen nicht mehr teuer entsorgt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Behandeln einer Gesteinsmischung umfassend mindestens Magnesiumoxid und/oder Calciumoxid, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gesteinsmischung mit Wasserdampf bei einem Druck von größer 1,01 bar behandelt wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich bei dem Wasserdampf um gespannten Wasserdampf handelt.

3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Verfahren mindestens folgende Schritte umfasst:

   a. Einbringen der Gesteinsmischung in einen Autoklaven;
   b. Einbringen von Wasserdampf in den Autoklaven;
   c. Behandeln der Gesteinsmischung mit dem Wasserdampf bei einem Druck von größer 1,01 bar.

4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Wasserdampf beim Eintritt in den Autoklaven mindestens eine Temperatur von 120 °C, insbesondere eine Temperatur von 120 °C bis 220 °C, 140 °C bis 210 °C oder von 160 °C bis 200 °C, aufweist.

5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gesteinsmischung einen Anteil an Magnesiumoxid- und/oder Calciumoxid-Partikeln, die eine Prüfung gemäß DIN EN 459-2:2010-12, Abschnitt 6.4.4 nicht bestehen, von 0,1 bis 20 Gew.%, insbesondere von 1 bis

15 Gew.%, von 2 bis 11 Gew.% oder von 3 bis 8,5 Gew.%, bezogen auf die Gesteinsmischung, aufweist.

6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gesteinsmischung umfassend mindestens Magnesiumoxid und/oder Calciumoxid ein Filterstaub ist, insbesondere ein Filterstaub aus einem Drehrohrofenprozess.

7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gesteinsmischung mindestens gebrannten Dolomit und/oder gebrannten Kalk umfasst.

8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gesteinsmischung während des Verfahrens mindestens um 10 Vol.%, insbesondere mindestens um 25 Vol.%, mindestens um 50 Vol.% oder mindestens um 100 Vol.%, aufquillt, bezogen auf das Volumen des Gesteins vor dem Löschen.

9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gesteinsmischung nach der Behandlung in Schritt c. eine Restfeuchte von 0 bis 15 Gew.%, insbesondere von 2 bis 10 Gew.%, aufweist.

10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gesteinsmischung Calciumsilikate, Magnesiumsilikate, Aluminiumoxid, Eisenoxid, Siliziumdioxid, Zementstein, Ton, Sand, Halit (Natriumchlorid), Schwefel, Schwefeltrioxid, Anhydrit (Calciumsulfat), Mineralien, oder Mischungen davon, enthält.

11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Wasserdampf beim Eintritt in den Autoklaven einen

Dampfdruck von 1,5 bis 25 bar, insbesondere von 2 bis 20 bar, von 4 bis 18 bar, von 6 bis 17 bar oder von 12 bis 16 bar, aufweist.

12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Verfahren einen Trocknungsschritt d. umfasst.

13. Verfahren gemäß Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gesteinsmischung nach dem Trocknungsschritt d. eine Restfeuchte von weniger als 3 Gew.%, insbesondere weniger als 2 Gew.% oder weniger als 1 Gew.%, aufweist.

14. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Behandlung der Gesteinsmischung mit Wasserdampf 2 bis 24 Stunden, insbesondere 4 bis 12 Stunden, dauert.

15. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Behandlung der Gesteinsmischung auf einem Blech mit Rand, insbesondere auf einem Blech mit Rand und einem Siebboden, erfolgt.

16. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gesteinsmischung während der Behandlung mit Wasserdampf im Wesentlichen keine zusätzliche Wärmeeinwirkung durch eine externe Wärmequelle erfährt.

17. Verwendung einer Gesteinsmischung erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16 als Füllstoff.

18. Verwendung gemäß Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gesteinsmischung als Füllstoff für die Bauindustrie, für die Asphaltindustrie, für zementgebundene Stoffe, für Mörtel, für Fertigputz, für Böden, für

Bitumendachbahnen, für Kalksandstein, für Kunststoffe, oder für Gummi, verwendet wird.

19. Verwendung von gespanntem Wasserdampf zum Behandeln von Gesteinsmischungen umfassend Magnesiumoxid und/oder Calciumoxid.

20. Baustoff erhältlich aus einem Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 16.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2019/059666

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 2/06(2006.01)i; ***C04B 20/02***(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 1571323 A1 (BASIC INC) 26 November 1970 (1970-11-26) cited in the application page 1 - page 2; example 12	1-4,8,9,11-19
X	US 2009283016 A1 (MOHAMED ABDEL-MOHSEN ONSY [AE] ET AL) 19 November 2009 (2009-11-19) claim 1	1,5-7,10
X	US 4407677 A (WILLS JR MILTON H [US]) 04 October 1983 (1983-10-04) abstract; claim 1	20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06 June 2019	**18 June 2019**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	**Roesky, Rainer** Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2019/059666

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
DE	1571323	A1	26 November 1970	BE	679654	A	18 October 1966
				DE	1571323	A1	26 November 1970
				GB	1138458	A	01 January 1969
				US	3304188	A	14 February 1967
US	2009283016	A1	19 November 2009	AU	2009247686	A1	19 November 2009
				CA	2722695	A1	19 November 2009
				EP	2303793	A1	06 April 2011
				JP	5632366	B2	26 November 2014
				JP	2011522686	A	04 August 2011
				US	2009283016	A1	19 November 2009
				US	2011065854	A1	17 March 2011
				WO	2009138857	A1	19 November 2009
US	4407677	A	04 October 1983	NONE			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2019/059666

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C04B2/06 C04B20/02
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C04B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 15 71 323 A1 (BASIC INC) 26. November 1970 (1970-11-26) in der Anmeldung erwähnt Seite 1 - Seite 2; Beispiel 12 -----	1-4,8,9, 11-19
X	US 2009/283016 A1 (MOHAMED ABDEL-MOHSEN ONSY [AE] ET AL) 19. November 2009 (2009-11-19) Anspruch 1 -----	1,5-7,10
X	US 4 407 677 A (WILLS JR MILTON H [US]) 4. Oktober 1983 (1983-10-04) Zusammenfassung; Anspruch 1 -----	20

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
6. Juni 2019	18/06/2019

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

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2019/059666

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 1571323 A1	26-11-1970	BE 679654 A	18-10-1966
		DE 1571323 A1	26-11-1970
		GB 1138458 A	01-01-1969
		US 3304188 A	14-02-1967
US 2009283016 A1	19-11-2009	AU 2009247686 A1	19-11-2009
		CA 2722695 A1	19-11-2009
		EP 2303793 A1	06-04-2011
		JP 5632366 B2	26-11-2014
		JP 2011522686 A	04-08-2011
		US 2009283016 A1	19-11-2009
		US 2011065854 A1	17-03-2011
		WO 2009138857 A1	19-11-2009
US 4407677 A	04-10-1983	KEINE	