



(19)
 Bundesrepublik Deutschland
 Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 005 691 A1** 2006.08.10

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 005 691.1**

(22) Anmeldetag: **08.02.2005**

(43) Offenlegungstag: **10.08.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C04B 28/06** (2006.01)

C09D 1/00 (2006.01)

B09B 3/00 (2006.01)

C04B 18/04 (2006.01)

C22B 1/243 (2006.01)

(71) Anmelder:
Buzetzki, Eduard, Wulkaprodersdorf, AT

(72) Erfinder:
gleich Anmelder

(74) Vertreter:
**Reitstötter, Kinzebach & Partner GbR, 67059
 Ludwigshafen**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Bindemittel auf Basis von Calciumaluminat**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Bindemittelzusammensetzung, enthaltend Calciumaluminat oder eine Calciumaluminat-haltige Zementzusammensetzung, wenigstens eine oberflächenaktive Komponente und wenigstens ein Fließmittel, ein Verfahren zur Verfestigung anorganischer und/oder organischen Güter unter Einsatz einer solchen Bindemittelzusammensetzung sowie die nach diesem Verfahren erhaltenen verfestigten Güter.

Beispiel Exo®-Tabelle

Zugabe [%]	X1 % (z.B. 5%)	X2 %	Xn %	Bindem. %	Koks %	Durchschritt	Inhalt [%]	Verhältnis
Analysengehalt [%]	Gichtschlamm	Komponente 2	Komp. n	Bindemittel	Koks			
C gwt.	21,6	0,9	99	27,27	27	1
Fe gwt.	39,2	4,2	0,01	36,19	56	2
CaO	}	17
Al ₂ O ₃		
SiO ₂	100	3,5
Summe	73,07			
Cl	0,21	Ø Istwert		
Na	0,22		
...		
empfohlene Gehalte für den Hochofen:								
Material	Verhältnis							
Erz (70% Fe-Gehalt)	2							
Koks	1							
Zuschlag	0,5							
Summe	3,5							

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Bindemittelzusammensetzung, enthaltend Calciumaluminat oder eine Calciumaluminat-haltige Zementzusammensetzung, wenigstens eine oberflächenaktive Komponente und wenigstens ein Fließmittel, ein Verfahren zur Verfestigung anorganischer und/oder organischer Güter unter Einsatz einer solchen Bindemittelzusammensetzung sowie die nach diesem Verfahren erhaltenen verfestigten Güter.

[0002] Die Erfindung ermöglicht beispielsweise eine intelligente Rohstoffgewinnung aus metallurgischen Abfällen. So können aus den verschiedensten anorganischen und/oder organischen Ausgangsstoffen (Abfällen), wie Gichtstaub, Gichtschlamm, Konverterstaub, Konverterschlamm, Walzenzunder, Koksabrieb, Hochofenschlacke, Hochofensand, Stahlwerksschlacke, Metallhüttenschlacken, metalloxid- und metallhaltigen Stäuben und Schlämmen neue Werk- und Einsatzstoffe sowie Energieträger entstehen. Dabei ermöglicht die Erfindung die Herstellung fester Formen aus diversen anorganischen und/oder organischen Ausgangsstoffen, wie z. B. die Herstellung von Recycling-Möller, diversen Zuschlagstoffen und/oder Energieträgern, unter Berücksichtigung der für die Weiterverarbeitung geforderten Inhaltsstoffe.

Stand der Technik

[0003] Die Roheisenerzeugung durch Reduktion oxidischer Eisenerze mit Koks erfolgt überwiegend in hohen Gebläse-Schächtföhen ("Hochöfen"). Um beispielsweise 1 Tonne Roheisen herzustellen, sind 2 t Erz, 1 t Koks, ½ t Zuschlag und 5½ t "Wind" erforderlich. Aus diesem Zahlenverhältnis sind die großen, verfahrensbedingten Verluste des Hochofenprozesses ersichtlich. Die "Verluste" bei der Stahlproduktion betragen produktionsbedingt bis zu 35 % des eingesetzten Roheisens. Beim Hochofenprozess fallen pro Tonne Roheisen ca. 250 kg Hochofenschlacke und -sand sowie ca. 300 kg Gichtstaub und -schlamm und ca. 50 kg Koksabrieb, sowie Koksanteile im Gichtstaub und -schlamm an. Zur Gewinnung von Stahl ist es erforderlich, den Kohlenstoffgehalt des Roheisens auf einen Anteil von in der Regel weniger als 1,7% zu verringern. Die Entkohlung des Roheisens erfolgt beispielsweise durch das Windfrischverfahren (vollkommene Entkohlung und anschließende Rückkohlung) oder durch das Herdfrischverfahren ("Siemens-Martin-Verfahren", direktes Entkohlen zum gewünschten Kohlenstoffgehalt). Bei beiden Verfahren fallen wiederum jeweils Schlacken verfahrenstypischer Zusammensetzung an. So fallen im Stahlwerk pro Tonne Rohstahl ca. 120 kg Stahlwerksschlacke sowie ca. 150 kg Konverterstaub und -schlamm und ca. 75 kg Walzenzunder (je nach Produktion verschieden) an.

[0004] Metallhüttenschlacken entstehen bei der Gewinnung von (NE)-Metallen. Metalloxidhaltige Stäube und Schlämme fallen bei der Gewinnung bzw. Umarbeitung und beim Recycling von (NE)-Metallen an. Metallische Stäube fallen in der metallverarbeitenden Industrie (Autoindustrie) an, z. B. Schleifstäube und Feinspäne sowie Schlämme.

[0005] Ständig strenger werdende Umweltauflagen einerseits und der wachsende Kostendruck andererseits veranlassen die Unternehmen der Eisen und Stahl herstellenden und verarbeitenden Industrie, metallurgische Abfälle nicht mehr einer Deponierung, sondern einer Wiederverwertung in dem Prozess, in dem sie anfallen oder einem anderen zuzuführen. So verlangen beispielsweise die ab dem Jahre 2005 geltenden Vorschriften, dass der TOC-Gehalt im zu deponierenden Gut unter 5 % liegen muss. Sofern z. B. die Kohlenstoffgehalte zu deponierender Güter über diesem Wert liegen, müssen die Abfälle vor der Deponierung thermisch behandelt werden, was die entsprechenden Verfahren wirtschaftlich benachteiligt. Des Weiteren sehen sich beispielsweise die Roheisenproduzenten aus vielerlei Gründen mit ständig abnehmenden Gewinnspannen konfrontiert (hohe Energiepreise, hohe Reduktionsmittelpreise, hohe Zuschlagstoffpreise, höher werdende Entsorgungspreise etc.). Dadurch ergibt sich ein großer Bedarf an preisgünstigen Roh- bzw. Einsatzstoffen.

[0006] Derzeit stehen für die oben genannten Abfallstoffe keine bzw. nur unzureichende und teure Verwertungsverfahren oder Entsorgungsverfahren zur Verfügung. Eine der Ursachen dafür ist, dass diese Abfälle vielfach in einer für die Weiterverarbeitung ungünstigen Form, z.B. als sehr kleine Teilchen oder in einer ungebundenen oder zur Bildung solcher kleinen Teilchen neigenden Form vorliegen. Nachteilig an solchen Erscheinungsformen ist häufig ihre geringe Kohäsion und daher ihre geringe mechanische Festigkeit und Formbarkeit.

[0007] Die WO-A-02/079527 beschreibt ein Verfahren zur Verfestigung von Walzenzunder, Gichtstaub und anderen metalloxid- und metallhaltigen Stäuben, Schlämmen und Grusen, bei dem man diese mit Lehm und Gerüstsilikaten vermischt, in Formen einbringt und bei mindestens 800 °C brennt.

Aufgabenstellung

[0008] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Bindemittelzusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die sich zur Verfestigung diverser anorganischer und/oder organischer Stoffe, insbesondere der genannten Abfallstoffe, eignet, um diese in eine wiederverwertbare Form zu bringen. Dabei sollen sich die verfestigten Produkte durch gute anwendungstechnische Eigenschaften, wie eine gute Grünfestigkeit, gute Druckfestigkeit, gute Ab-

rieb- und/oder Scherfestigkeit und/oder gute Homogenität auszeichnen. Insbesondere soll eine Verfestigung auch im Wesentlichen ohne Erwärmung (Kaltverpressen) möglich sein.

[0009] Überraschenderweise wurde nun gefunden, das diese Aufgabe durch den Einsatz eines Bindemittels auf Basis von Calciumaluminat oder einer Calciumaluminat-haltigen Zementzusammensetzung gelöst wird.

[0010] Gegenstand der Erfindung ist eine Bindemittelzusammensetzung, enthaltend

- a) wenigstens ein Calciumaluminat oder eine Calciumaluminat-haltige Zementzusammensetzung, und
- b) wenigstens eine oberflächenaktive Komponente, und/oder
- c) wenigstens ein Fließmittel, das ausgewählt ist unter Polycarboxylatethern, Celluloseethern und Mischungen davon.

[0011] Die erfindungsgemäße Bindemittelzusammensetzung enthält die Calciumaluminat-Komponente a) sowie wenigstens eine weitere Komponente, die ausgewählt ist unter den Komponenten b) und c). Vorzugsweise beträgt der Anteil der Komponente a) 70 bis 98 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Bindemittelzusammensetzung. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Komponente(n) a) und/oder b) 2 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Bindemittelzusammensetzung.

[0012] In einer speziellen Ausführung enthält die erfindungsgemäße Bindemittelzusammensetzung

- 70 bis 98 Gew.-%, bevorzugt 92 bis 96 Gew.-%, der Komponente a),
- 2 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 10 Gew.-%, der Komponente b), und
- 0,05 bis 1,5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 1,0 Gew.-%, der Komponente c),

mit der Maßgabe, dass sich die Komponenten zu 100 Gew.-% addieren.

Komponente a)

[0013] Als Komponente a) eignen sich zum einen übliche Calciumaluminat- und diese enthaltende Mineralien, wie CaAl_2O_4 , $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{144}\text{O}_{33}$, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5\cdot\text{SiO}_2$ oder $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. Bevorzugt wird als Komponente a) jedoch eine Calciumaluminat-haltige Zementzusammensetzung eingesetzt. Diese enthält dann beispielsweise eines oder mehrere der zuvor genannten Calciumaluminat-arten. Derartige Zementarten werden aufgrund ihres hohen Aluminiumoxid-Anteils auch als Tonerdezemente bezeichnet und zeichnen sich in der Regel durch ein gutes Wasserbindevermögen aus. Geeignete sind insbesondere solche Zementarten mit ei-

nem erhöhten Gehalt an Calciumaluminaten (Calciumaluminat-betonte Zementklinker). Der Calciumaluminatanteil beträgt üblicherweise in diesen Zementarten wenigstens 25 Gew.-%, insbesondere wenigstens 30 Gew.-% und insbesondere wenigstens 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente a). Die Obergrenze des Calciumaluminat-Gehalts der Komponente a) ist für die erfindungsgemäße Verwendung von untergeordneter Bedeutung und kann bis zu 80 Gew.-% oder mehr betragen. Bevorzugt liegt der Calciumsilicatgehalt der Komponente a) nicht über 60 Gew.-%, besonders bevorzugt nicht über 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente a). Bevorzugt liegt der Calciumferritgehalt der Komponente a) nicht über 10 Gew.-%, besonders bevorzugt nicht über 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente a). Gewünschtenfalls kann die Komponente a) teilweise, d.h. zu höchstens 50 Gew.-%, bevorzugt zu höchstens 25 Gew.-%, insbesondere zu höchstens 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente a), Hüttensand enthalten.

[0014] Der Begriff „Tonerdezement“ ist dem Fachmann geläufig, z.B. aus Römpf Chemielexikon, 9. Auflage, Zement. Geeignete Tonerdezemente werden in der Literatur ausführlich beschrieben, z.B. in Betoniek 11/8, 1998, S. 1-8, Zement-Kalk-Gips 9/1993, S. 560-566 und in DE-A 43 30 595, DE-A 197 27 979 und DE 100 05 221. Derartige Zementarten sind unter der Bezeichnung „Tonerdezement“ bzw. „Tonerdeschmelzzement“ im Handel erhältlich, beispielsweise von den Firmen Heidelberger Zement AG oder Heidelberger Calcium Aluminates, Ardex GmbH, Dyckerhoff AG und Lafarge Calcium Aluminates Inc.

Komponente b)

[0015] Die Komponente b) ist vorzugsweise ausgewählt unter kationischen Tensiden, Stärke, Stärkederivaten, Cellulose, Cellulosederivaten, Carboxylgruppen-haltigen Polymeren, mit hydrophoben Gruppen modifizierten Polyestern, mit hydrophoben Gruppen modifizierten Polyurethanen und Mischungen davon.

[0016] Als Komponente b) geeignete kationische Tenside sind allgemein quartäre Ammoniumverbindungen der allgemeinen Formel $(\text{R}_4\text{N}^+)\text{X}^-$. Dazu zählen beispielsweise Verbindungen, bei denen die Stickstoffgruppe mit unterschiedlich langen Alkylresten, z. B. mit zwei langen und zwei kurzen Alkylresten, substituiert ist. Dazu zählt z. B. Dimethyldi-($\text{C}_6\text{-C}_{30}$)-alkylammoniumverbindungen, wie Dimethyldistearylammoniumchlorid, Dimethyldicetylammmoniumchlorid etc. Bevorzugte kationische Tenside sind hochkationische Tenside, die sich durch einen hohen Anteil an kationischen Ladungsäquivalenten auszeichnen. Dazu zählen im Allgemeinen Polyme-

re, die kationische oder kationisierbare Gruppen enthalten. Diese Gruppen können sich von Monomeren ableiten, die ausgewählt sind unter N-Vinylaminen, Aziridinen, Diallyldialkylammoniumverbindungen, Vinylgruppen-haltigen Stickstoffheterocyclen, wie N-Vinylimidazolen etc.

[0017] Als Komponente b) eignen sich weiterhin Mono- und Polyamine. Dazu zählen beispielsweise primäre Alkylamine, vorzugsweise primäre C₆-C₃₀-Alkylamine, wie 1-Hexylamin, 1-Heptylamin, 1-Octylamin, 1-Nonylamin, 1-Decylamin, 1-Undecylamin, 1-Undec-10-enylamin, 1-Tridecylamin, 1-Tetradecylamin, 1-Pentadecylamin, 1-Hexadecylamin, 1-Heptadecylamin, 1-Octadecylamin, 1-Octadeca-9,12-dienylamin, 1-Nonadecylamin, 1-Eicosylamin, 1-Eicos-9-enylamin, 1-Heneicosylamin, 1-Docosylamin und insbesondere aus natürlich vorkommenden Fettsäuren hergestellte Amingemische, wie z. B. Talgfettamine, die überwiegend gesättigte und ungesättigte C₁₄-, C₁₆- und C₁₈-Alkylamine enthalten, hydrierte Talgfettamine, Kokosamine, die gesättigte, einfach und zweifach ungesättigte C₆-C₂₂-, vorzugsweise C₁₂-C₁₄-Alkylamine enthalten, oder hydrierte Kokosamine. Dazu zählen weiterhin Diamine, wie Ethylendiamin, 1,2-Diaminopropan, 1,3-Diaminopropan etc.

[0018] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzungen kann es vorteilhaft sein, die zuvor als Komponente b) beschriebenen kationischen Tenside, Mono- und Polyamine zusammen mit einem organischen Lösungsmittel, vorzugsweise einem zumindest teilweise wassermischbaren organischen Lösungsmittel zu formulieren. Dazu zählen z. B. Alkohole, wie Ethanol, Propanol und insbesondere Isopropanol, sowie höherwertige Alkohole und Alkoholether, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol etc.

[0019] Als Komponente b) eignen sich weiterhin Stärke, Stärkederivate, Cellulose und Cellulosederivate, wie sie üblicherweise z. B. als Schutzkolloide eingesetzt werden. Dazu zählen z. B. Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Carboxymethylstärke, Stärkeabbauprodukte, wie Röstextrakte und verzuckerte Stärken etc. Bevorzugt werden als Komponente b) Kleister eingesetzt, d. h. auf Stärke und/oder Cellulose basierende Klebstoffe in Form wässriger Quellungsprodukte. Basisrohstoffe für geeignete Kleister sind z. B. Mehl, Stärke sowie wasserlösliche Derivate von Cellulose und Stärke. Zu den Letzteren zählen insbesondere Celluloseether (Carboxymethyl- und Methylcellulosen) und Stärkeether (z. B. Carboxymethylstärke).

[0020] Als Komponente b) eignen sich weiterhin Carboxylgruppen-haltige Polymere, insbesondere Carboxylgruppen-haltige Acrylpolymeren. Dazu zählen beispielsweise Homo- und Copolymeren von Acrylsäure und Methacrylsäure und deren Salze.

[0021] Als Komponente b) eignen sich weiterhin mit hydrophoben Gruppen modifizierte Polyester. Zur Herstellung dieser Polyester eignen sich prinzipiell die dafür bekannten Polycarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren und Polyole. Geeignete Polycarbonsäuren sind z. B. aliphatische und aromatische Dicarbonsäuren, wie Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und Mischungen davon. Geeignete Polyole sind z. B. geradkettige und verzweigte, aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Alkohole mit zwei oder mehr als zwei Hydroxylgruppen. Dazu zählen z. B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, Glycerin etc. Bevorzugt sind Polyester auf Basis von Pentaerythrit. Zur Einfügung von hydrophoben Gruppen können diese Polyester ein- oder mehrwertige Alkohole mit langkettigen Alkylgruppen und/oder Carbonsäuren mit langkettigen Alkylgruppen eingebaut enthalten. Geeignet sind Monoalkohole und Monocarbonsäuren mit C₈-C₃₀-Alkylgruppen. Bevorzugt handelt es sich um natürliche oder synthetische Fettsäuren und Fettalkohole. Dazu zählen z. B. Caprinsäure, Undecansäure, Laurinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Margarinsäure, Stearinsäure, Lignocerinsäure, Melissinsäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure etc. sowie die entsprechenden, durch Reduktion der Fettsäuren erhältlichen einwertigen Alkohole. In einer geeigneten Ausführungsform wird als Polyester b) ein mit Fettsäuren aus Sojabohnenöl modifizierter Polyester auf Basis von Pentaerythrit eingesetzt.

[0022] Als Komponente b) eignen sich weiterhin mit hydrophoben Gruppen modifizierte Polyurethane. Die Herstellung von Polyurethanen erfolgt allgemein durch Umsetzung von Dioder Polyisocyanaten mit Verbindungen, die gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen aufweisen. Dazu zählen die zuvor genannten Polyole, insbesondere Pentaerythrit. Zur Einfügung von hydrophoben Gruppen können aus den zuvor genannten Komponenten zunächst Isocyanatgruppen-haltige Präpolymere hergestellt und diese anschließend mit den zuvor genannten ein- oder mehrwertigen Alkoholen und/oder Carbonsäuren mit langkettigen Alkylgruppen umgesetzt werden. Eine geeignete Ausführung der Komponente b) ist ein mit Fettsäuren aus Leinsamenöl modifiziertes Polyurethan auf Basis von Pentaerythrit.

Komponente c)

[0023] Geeignete Polycarboxylatether c) sind prinzipiell modifizierte Polycarboxylate, die in der Haupt- oder einer Seitenkette wenigstens eine Polyalkylenoxid-haltige Gruppe aufweisen. Die Anbindung der Polyalkylenoxidketten kann beispielsweise über Ester-, Ether-, Imid- und/oder Amidgruppen erfolgen. In einer geeigneten Ausführung leiten sich die Polycarboxylatether von Polycarboxylaten ab, wobei das Poly-

merrückgrat eine oder mehrere Alkylenoxidseitenketten trägt. Die Ethergruppen sind z. B. Polyethylenglykole, Polypropylenglykole und Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid, die die Alkylenoxideinheiten statistisch verteilt oder in Form von Blöcken einpolymerisiert enthalten.

[0024] Geeignete Komponenten c) sind weiterhin Celluloseether, d. h. Cellulosederivate, die durch partielle oder vollständige Substitution der Wasserstoffatome der Hydroxygruppen der Cellulose durch Alkyl- und/oder Aralkylgruppen, die funktionelle nicht-, an- oder kationische Gruppen enthalten können, hergestellt werden können. Die Veretherung der Cellulose erfolgt beispielsweise durch Umsetzung mit (Ar)alkylhalogeniden, z. B. Methyl-, Ethyl-, Benzylchlorid, 2-Chlorethyl-diethylamin, Chloressigsäure, Alkylenoxiden, wie Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, Glycidol, Glycidyltrimethylammoniumchlorid sowie Acrylmonomeren, wie Acrylnitril, Acrylamid, Vinylsulfonsäure. Vorzugsweise wird zur Umsetzung aktivierte Cellulose, z. B. mit Basen, wie wässriger Natronlauge, aktivierte Cellulose eingesetzt. Geeignete Celluloseether und Verfahren zu ihrer Herstellung sind in Römpp, Chemielexikon, 9. Auflage, S. 617-618, Thieme Verlag, 1995, beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird.

Zu verfestigendes Gut

[0025] Das zu verfestigende Gut ist vorzugsweise ausgewählt unter Gichtstaub, Gichtschlamm, Konverterstaub, Konverterschutt, Walzenzunder, Koksstaub, Koksabrieb, Hochofenschlacke, Hochofensand, Stahlwerksschlacke, Metallhüttenschlacke, davon verschiedenen metall- und metalloxidhaltigen Stäuben und Schlämmen und Mischungen davon.

[0026] In einer bevorzugten Ausführung handelt es sich bei dem zu verfestigenden Gut um ein Material für den Einsatz in einem Hochofen, Kupolofen oder einer anderen Schmelzvorrückung (sogenannter "Recycling-Möller"). Dieser enthält vorzugsweise einen Erzersatz aus metallurgischen Abfallstoffen, Koks und, falls erforderlich, Zuschlagstoffe.

[0027] Das Gewichtsmengenverhältnis von zu verfestigendem Gut zu Bindemittel liegt vorzugsweise in einem Bereich von 99 : 1 bis 65 : 35, besonders bevorzugt 95 : 5 bis 70 : 30, insbesondere 90 : 10 bis 80 : 20.

[0028] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verfestigung von anorganischen Gütern, bei dem man

- i) ein zu verfestigendes anorganisches Gut mit wenigstens einer Bindemittelzusammensetzung, wie zuvor definiert, sowie gegebenenfalls zusätzlich Wasser und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen vermischt, und

- ii) die in Schritt i) erhaltene Mischung verpresst.

[0029] Das zu verfestigende Gut kann vor seinem Einsatz in Schritt i) einer Vorbehandlung unterzogen werden. Dazu zählen z.B.

- die Abtrennung unerwünschter Komponenten des Gutes durch wenigstens ein physikalisches oder chemisches Trennverfahren,
- die Zerkleinerung des Gutes,
- die Homogenisierung des Gutes,

und Kombinationen der zuvor genannten Behandlungsschritte.

[0030] Vorzugsweise weist das zu verfestigende Gut vor seinem Einsatz in Schritt i) eine mittlere Korngröße von höchstens 8 mm, besonders bevorzugt höchstens 5 mm.

[0031] Durch das Vermischen in Schritt i) wird eine plastisch verformbaren, fließfähigen oder rieselfähigen Masse erhalten, in der das zu verfestigende anorganische und/oder organische Gut und das Bindemittel gleichmäßig verteilt vorliegen. Die so erhaltene Masse kann in der Regel direkt der Verpressung zugeführt werden. Insbesondere wenn das zu verfestigende Gut Koks enthält oder aus diesem besteht ist eine gute Homogenisierung in Schritt i) erforderlich, da Gemische aus Koks-Feinstäuben mit Wasser ein reopexes Gefüge bilden können und dann schwer bindbar sind.

[0032] Vorzugsweise wird in Schritt i) ein Gemisch erhalten, das

- 70 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 bis 90 Gew.-%, zu verfestigendes Gut und, falls vorhanden, Zusatzstoffe,
- 3 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 15 Gew.-%, erfindungsgemäßes Bindemittel, und
- 2 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 6 Gew.-%, Wasser

enthält.

[0033] Zum Verpressen in Schritt ii) kann eine übliche, zum Verdichten und/oder zur Formgebung geeignete Vorrichtung eingesetzt werden. Dazu zählen z.B. Walzenkissenpressen, Kolbenpressen, Extruder, etc. Der Pressdruck liegt vorzugsweise in einem Bereich von 100 bis 300 N/mm², besonders bevorzugt 120 bis 200 N/mm².

[0034] Die Zusammensetzungen können gewünschtenfalls zu Formkörpern, insbesondere Steinen, Ziegeln, Briketts, Pellets, etc verarbeitet werden. Vorzugsweise werden Formkörper mit einer Abmessung im Bereich von 1 bis 10 cm (Länge) × 1 bis 10 cm (Breite) × 1 bis 15 cm (Höhe) hergestellt. Geeignet sind auch im Wesentlichen runde Formkörper mit einem mittleren Durchmesser von 1 bis 20

cm, bevorzugt 3 bis 8 cm. Geeignete Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus mineralischen Massen sind dem Fachmann bekannt.

[0035] Das Trocknen, Aushärten und/oder Endverfestigen der zu verfestigenden Güter erfolgt in der Regel durch sich selbst überlassen an der Luft oder durch Erwärmen auf eine Temperatur von bis zu 150°C, vorzugsweise bis zu 120°C. Bei Temperaturen unterhalb 0°C ist der Trocknungsprozess in der Regel unerwünscht langsam. Bevorzugt erfolgt die Trocknung aus Kostengründen im Bereich der Umgebungstemperatur (10 bis 35°C).

[0036] Eine geeignete Ausführung ist ein Verfahren, bei dem man

- das zu verfestigende Gut und die Bindemittelzusammensetzung oder die Komponenten der Zusammensetzung bereitstellt,
- die bereitgestellten Komponenten jeweils über wenigstens eine Dosiervorrichtung der Mischvorrichtung zuführt und vermischt,
- die vermischten Komponenten wenigstens einer Pressvorrichtung zuführt und verpresst.

[0037] Das zuvor genannte Verfahren eignet sich in vorteilhafter Weise zu Herstellung verfestigter Produkte mit definierter Zusammensetzung. Zur Steuerung dieses Verfahrens können übliche, vorzugsweise EDV-basierte Vorrichtungen und Verfahren eingesetzt werden. Bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem man in der Mischvorrichtung wenigstens einen Messwert für die Gehalte der einzelnen Komponenten der Zusammensetzung gewinnt, diesen Messwert mit einem Sollwert vergleicht und aus diesem Vergleich Regelungseingriffe zur Regelung der Dosierung dieser Komponenten in die Mischvorrichtung bildet. Dazu geht man beispielsweise von Komponenten genau definierter Zusammensetzung aus. Darunter werden Komponenten verstanden, bei denen die Gehalte der Hauptkomponenten sowie die Gehalte von denjenigen Nebenkomponten ermittelt wurden, die entweder die gewünschten Materialeigenschaften beeinflussen oder bei denen aus anderen Gründen, z. B. aufgrund gesetzlicher Bestimmungen, bestimmte Mengbereiche eingehalten werden müssen (für einen Einsatz im Hochofenprozess zählen dazu die Gehalte an C, Fe, CaO, Al₂O₃, SiO₂ sowie der eher unerwünschten Nebenkomponten Zn, Pb, Cl, S, Na, K.). Die Bestimmung der einzelnen Gehalte der Komponenten kann dann einfach über eine Wiegevorrichtung in der Mischvorrichtung erfolgen. Diese ermöglicht auch die Einstellung des gewünschten Wassergehalts durch Zugabe einer entsprechenden Wassermenge. Sofern nicht voranalyisierte Komponenten eingesetzt werden, kann es sich bei den gewonnenen Messwerten beispielsweise um pH-, Leitfähigkeits-, Graustufen-, Farb-, Extinktions- und/oder Transmissionswerte handeln. Diese können nach den üblichen Verfahren (z. B. mittels pH-Elektrode,

Leitfähigkeitssensor, Schwarzweiß- oder Farbkamera oder mit einem Farbsensor) gewonnen werden. Während des Betriebs werden die aktuell gemessenen Daten mit gespeicherten Sollwerten verglichen. Bei fehlender Übereinstimmung wird dann ein Schallsignal zur Steuerung der Dosiervorrichtungen ausgelöst.

[0038] Vorzugsweise erfolgt bei den erfindungsgemäßen Verfahren die Darstellung der wesentlichen Betriebsparameter auf einem Bildschirm oder einem vergleichbaren Peripheriegerät. **Fig. 1** zeigt eine solche Darstellung für ein Verfahren zur Herstellung von "Recycling-Möller" in einer Microsoft Excel®-Tabelle. Diese Darstellung ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Für die Einsatzstoffe 1 bis n (1 = beispielhaft Gichtschlamm, des Weiteren z. B. Gichtstaub, Walzenzunder etc.) sowie das Bindemittel und Koks werden die Gehalte an Hauptkomponenten sowie bestimmten Störstoffen eingegeben (Analysegehalte). Unter Berücksichtigung der am Hochofen geforderten Mischungsverhältnisse (hier Erz : Koks : Zuschlag = 2 : 1 : 0,5) erfolgt die Angabe der Zusammensetzung, wie sie in die Mischvorrichtung gegeben wird.

[0039] Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist man nun in der Lage, die eingangs dargestellten Verluste (zu entsorgenden Abfall) drastisch zu reduzieren. Das Verfahren zeichnet sich durch einen, im Vergleich zu anderen Verfahren minimalen Einsatz von Energie – Kaltverpressung – zur Gewinnung des Rohstoffes aus.

[0040] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine verfestigte Zusammensetzung, die durch das zuvor beschriebene Verfahren erhältlich ist.

[0041] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zeichnen sich durch eine ausgezeichnete Grünfestigkeit (Festigkeit sofort nach der Fertigung) aus. Diese beträgt vorzugsweise wenigstens 10 N/mm². Die Zusammensetzungen sind somit sofort nach der Herstellung schüttbar, ohne ihre Form zu verlieren oder wieder zu zerfallen.

[0042] Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eine Frühfestigkeit gemäß DIN EN 196 nach 12 h bei 20°C von wenigstens 12 N/mm², insbesondere wenigstens 14 N/mm², d. h. wenigstens 30 %, insbesondere wenigstens 35 % der Endfestigkeit auf.

[0043] Bevorzugt beträgt die Festigkeit 30 Tage nach Herstellung wenigstens 40 N/mm².

[0044] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zeichnen sich weiterhin durch eine sehr gute Abrieb- und/oder Scherfestigkeit aus.

[0045] Erfindungsgemäße Zusammensetzungen für den Einsatz in einem Hochofen, Kupolofen oder einer anderen Schmelzvorrichtung (sogenannter "Recycling-Möller") zeichnen sich durch eine hohe Homogenität und gute Reduzierbarkeit aus. Sie eignen sich daher nicht nur für den Einsatz in reduktiven Schmelzverfahren, wie den Hochofenprozess, sondern auch für an sich nicht reduktive Verfahren, wie Elektrolichtbogenverfahren oder Induktionsofenverfahren.

[0046] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zeichnen sich weiterhin durch eine geringe Eluierbarkeit aus. Das gilt insbesondere für Zusammensetzungen die unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Bindemittels hergestellt werden, das als Komponente b) hochkationischen Tenside enthält. Dadurch eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren auch zur Behandlung von zu deponierenden Abfällen, die anschließend auf günstigere Deponien (Deponiekategorie 2, statt 3 oder höher) verbracht werden können.

[0047] Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich auch zur Herstellung von Zusammensetzungen für den Einsatz im Hochofenprozess, wenn in diesem eine kalkhaltige Gangart zum Einsatz kommt. In diesem Falle ist es erforderlich, Tonerde- und Kieselsäurehaltige Zuschläge (z. B. Feldspat, Tonschiefer etc.) zuzugeben. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung dieser Zuschläge aus Abfallstoffen, wodurch die Kosten deutlich reduziert werden können. Geeignete Abfallstoffe stammen beispielsweise aus der Aufbereitung von primären Schlacken aus der Aluminiumerzeugung und werden als Mill-dust bezeichnet. Ein direkter Einsatz dieses Mill-dusts im Hochofenprozess ist aufgrund seiner feinen Struktur und der damit verbundenen Explosionsgefahr nicht möglich. Selbstverständlich ermöglicht das Verfahren nicht nur die Herstellung eines entsprechenden Zuschlags, sondern auch, wie zuvor beschrieben, eines vollständigen Einsatzstoffes aus Erz mit kalkhaltiger Gangart, Koks und Zuschlagstoff auf Basis Tonerde- und Kieselsäure-haltiger Zuschläge.

[0048] Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich weiterhin zur Herstellung von Energieträgern auf Koksbasis aus fein- beziehungsweise staubförmigen Kokeinsatzmaterialien.

[0049] Vorteilhafterweise können die zuvor genannten Produkte (z. B. Recycling-Möller, bestimmte Zuschläge, Energieträger etc.) mit der gleichen Anlage und im Allgemeinen ohne Wechsel des Binders hergestellt werden.

[0050] Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1

[0051] 56 Gew.-% Hochofengichtschlamm (Fe-Gehalt 39,15 %, Restfeuchte 30 %) wurden mit 27 Gew.-% Koks und 17 Gew.-% erfindungsgemäßes keramisches Bindemittel (96 Gew.-% Calciumaluminat betonter Zementklinker (technisches Büro Buzetzi, Wien), 35 Gew.-% 1,2 Propylendiamin und 0,5 Gew.-% Polycarboxylatether (handelsüblicher Betonverflüssiger)) in einem Zwangsmischer (Fabrikat Eirich) vermengt. Die Zugabe weiteren Wassers war nicht erforderlich. Anschließend wurde die erhaltene Masse in einer Walzenbrikettieranlage der Fa. Köppern unter Anwendung eines Drucks von 60 N/mm² zu Briketts geformt. Die Grünfestigkeit (Druckfestigkeit sofort nach Herstellung) betrug 12 N/mm², die Druckfestigkeit nach 3 Tagen 18 N/mm² und nach 7 Tagen 28 N/mm². Diese liegen deutlich über den für diesen Einsatzbereich geforderten Druckfestigkeiten von 10 N/mm².

Beispiel 2

[0052] 56 Gew.-% Hochofengichtschlamm (Fe-Gehalt 39,15 %, Restfeuchte 30 %) wurden mit 27 Gew.-% Koks und 17 Gew.-% erfindungsgemäßes keramisches Bindemittel (96 Gew.-% Calciumaluminat betonter Zementklinker, 3,5 Gew.-% Dimethyldis-tearylammoniumchlorid (25 Gew.-% Tensid, 75 Gew.-% Isopropanol) und 0,5 Gew.-% Polycarboxylatether) in einem Zwangsmischer (Fabrikat Eirich) vermengt. Die Zugabe weiteren Wassers war nicht erforderlich. Anschließend wurde die erhaltene Masse in einer Walzenbrikettieranlage der Fa. Köppern unter Anwendung eines Drucks von 60 N/mm² zu Briketts geformt. Die Grünfestigkeit betrug 16 N/mm², die Druckfestigkeit nach 3 Tagen betrug 24 N/mm² und nach 7 Tagen 25 N/mm².

Beispiel 3

[0053] 39,2 Gew.-% Gichtstaub wurden mit 37 Gew.-% Koks, 17 Gew.-% erfindungsgemäßes keramisches Bindemittel (96 Gew.-% Calciumaluminat betonter Zementklinker, 3,5 Gew.-% hydriertes Talgfettamin und 0,5 Gew.-% Polycarboxylatether) und 16,8 Gew.-% Wasser in einem Zwangsmischer (Fabrikat Eirich) vermengt. Anschließend wurde die erhaltene Masse in einer Walzenbrikettieranlage der Fa. Köppern unter Anwendung eines Drucks von 60 N/mm² zu Briketts geformt. Die Grünfestigkeit (Druckfestigkeit sofort nach Herstellung) betrug 16 N/mm², die Druckfestigkeit nach 3 Tagen 23 N/mm² und nach 7 Tagen 27 N/mm².

Patentansprüche

1. Bindemittelzusammensetzung, enthaltend

- a) wenigstens ein Calciumaluminat oder eine Calciumaluminat-haltige Zementzusammensetzung und
- b) wenigstens eine oberflächenaktive Komponente und/oder
- c) wenigstens ein Fließmittel, das ausgewählt ist unter Polycarboxylatethern, Celluloseethern und Mischungen davon.

2. Bindemittelzusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend
 – 70 bis 98 Gew.-%, bevorzugt 92 bis 96 Gew.-%, der Komponente a),
 – 2 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 10 Gew.-%, der Komponente b), und
 – 0,05 bis 1,5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 1,0 Gew.-%, der Komponente c)
 mit der Maßgabe, dass sich die Komponenten zu 100 Gew.-% addieren.

3. Bindemittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei die Komponente b) ausgewählt ist unter kationischen Tensiden, Mono- und Polyaminen, Stärke, Stärkederivaten, Cellulose, Cellulosederivaten, Carboxylgruppen-haltigen Polymeren, mit hydrophoben Gruppen modifizierten Polyestern, mit hydrophoben Gruppen modifizierten Polyurethanen und Mischungen davon.

4. Verfahren zur Verfestigung von anorganischen Gütern, bei dem man
 i) ein zu verfestigendes Gut mit wenigstens einer Bindemittelzusammensetzung, wie in einem der Ansprüche definiert, sowie gegebenenfalls zusätzlich Wasser und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen vermischt, und
 ii) die in Schritt i) erhaltene Mischung verpresst.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei das zu verfestigende Gut ausgewählt ist unter Gichtstaub, Gichtschlamm, Konverterstaub, Konverterschlamm, Walzzunder, Koksstaub, Koksabrieb, Hochofenschlacke, Hochofensand, Stahlwerksschlacke, Metallhüttenschlacke, davon verschiedenen metall- und metalloxidhaltigen Stäuben und Schlämmen und Mischungen davon.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, wobei das zu verfestigende Gut ausgewählt ist unter Materialien für den Einsatz in einem Hochofen, Kuppelofen oder einer anderen Schmelzvorrichtung,

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das zu verfestigende Gut einen Erzersatz aus metallurgischen Abfallstoffen, Koks und, falls erforderlich, Zuschlagstoffe enthält.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, wobei das Gewichtsmengenverhältnis von zu verfestigendem Gut zu Bindemittel in einem Bereich von 99 : 1 bis 65 : 35, bevorzugt 95 : 5 bis 70 : 30, insbeson-

dere 90 : 10 bis 80 : 20, liegt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8, bei dem man
 – das zu verfestigende Gut und die Bindemittelzusammensetzung oder die Komponenten der Zusammensetzung bereitstellt,
 – die bereitgestellten Komponenten jeweils über wenigstens eine Dosiervorrichtung der Mischvorrichtung zuführt und vermischt,
 – die vermischten Komponenten wenigstens einer Pressvorrichtung zuführt und verpresst.
 wobei man in der Mischvorrichtung wenigstens einen Messwert für die Gehalte der einzelnen Komponenten gewinnt, diesen Messwert mit einem Sollwert vergleicht und aus diesem Vergleich Regelungseingriffe zur Regelung der Dosierung dieser Komponenten in die Mischvorrichtung bildet.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 9, wobei der in Schritt b) angewandte Pressdruck in einem Bereich von 100 bis 300 N/mm², besonders bevorzugt 120 bis 200 N/mm², liegt.

11. Verfestigte Zusammensetzung, erhältlich durch ein Verfahren, wie in einem der Ansprüche 4 bis 10 definiert.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

Beispiel Excel®-Tabelle

Zugabe [%]	X1 % (z.B. 5%)	X2 %	Xn %	Bindem. %	Koks %
Analysengehalt [%]	Gichtschlamm	Komponente 2	Komp. n	Bindemittel	Koks
C ges.	21,6	0,9	99
Fe ges.	36,2	4,2	0,01
CaO
Al ₂ O ₃
SiO ₂
Summe	73,07

	Durchschnitt	Inhalt [%]	Verhältnis
	27,27	27	1
	39,15	56	2

	...	100	3,5

	Ø Istwert
	0,22
	...
	...

empfohlene Gehalte für den Hochofen:

Material	Verhältnis
Erz (70% Fe-Gehalt)	2
Koks	1
Zuschlag	0,5
Summe	3,5