

(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
15. November 2007 (15.11.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/128695 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/054056

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. April 2007 (25.04.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 020 840.4 4. Mai 2006 (04.05.2006) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **KRAUSE-RÖHM-SYSTEME AG** [DE/DE]; 80714
München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KRAUSE, Eber-**
hard [DE/DE]; 16540 Hohen Neuendorf (DE). **RÖHM,**
Valentin [DE/DE]; 80714 München (DE).

(74) Anwalt: **HOFSTETTER, Alfons**; Hofstetter, Schurack &
Skora, 81541 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR OBTAINING MAGNETITE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR GEWINNUNG VON MAGNETIT

(57) Abstract: The invention relates to a method for obtaining magnetite using red mud, which is produced by the method used by Bayer for the manufacture of aluminium. The method according to the invention comprises at least the reduction of haematite and/or goethite to form magnetite using at least one reductant, said reductant containing at least one vegetable oil and/or a fat and/or carbon.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Magnetit mittels Rotschlamm, welcher durch das zur Aluminiumherstellung verwendete Bayer-Verfahren hergestellt wird, wobei das Verfahren wenigstens die Reduktion von Hämatit und/oder Goethit zu Magnetit mit wenigstens einem Reduktionsmittel umfasst, welches wenigstens ein Pflanzenöl und/oder ein Fett und/oder Kohle umfasst.



WO 2007/128695 A2

Verfahren zur Gewinnung von Magnetit

Stand der Technik

Rotschlamm entsteht bei der Aluminiumherstellung nach dem Bayer-Verfahren. Chemisch betrachtet stellt Rotschlamm ein Gemisch dar, welches hauptsächlich aus Eisen(III)oxiden bzw. -hydroxiden, Titanoxiden, Aluminiumoxidresten, Quarzsand, Kalziumoxid und Natriumoxid zusammensetzt ist. Durch seinen hohen Gehalt an Restnatronlauge besitzt er zudem einen stark basischen pH-Wert im Bereich zwischen 11 und 13. Der Name Rotschlamm stammt von der durch Eisen(III)oxid hervorgerufenen roten Farbe. Zu jeder produzierten Tonne Aluminium fallen je nach Qualität des verwendeten Bauxits 0,5 bis 1,5 Tonnen Rotschlamm als nicht vermeidbarer Begleiter an. Die auf diese Weise jedes Jahr entstehende Rotschlamm-Menge beträgt mehrere Millionen Tonnen und stellt zusammen mit den inzwischen bereits vorhandenen Mengen an Rotschlamm ein ernsthaftes ökonomisches und ökologisches Problem dar.

Bisher wird Rotschlamm im Wesentlichen als Abfall betrachtet und daher der Entsorgung zugeführt. Die Entsorgung des Rotschlammes erfolgt dabei meistens durch Einlagerung in abgedichteten Deponien. Diese Form der Lagerung ist teuer und aufwendig, da große Deponieflächen und -anlagen benötigt werden und hohe Kosten für den Transport des Rotschlammes anfallen. Zudem sind die durch die Deponierung entstehenden Langzeitkosten nur schwer kalkulierbar und stellen neben den diversen ökologischen Problemen ein zusätzliches wirtschaftliches Problem dar. Es besteht daher ein gesteigertes Interesse, Rotschlamm in relevantem Umfang einer wirtschaftlich vorteilhaften Verwendung zuzuführen. Insbesondere im Zuge zunehmender Rohstoffverknappung ist eine Deponierung von Millionen von Tonnen eines mehrere Wertstoffe enthaltenden Materials wie Rotschlamm als wenig sinnvoll zu erachten. Da Rotschlamm je nach Qualität des ursprünglich verwendeten Bauxits einen Anteil von 30 % bis 60 % an Eisen(III)-Verbindungen in Form von Hämatit (Fe_2O_3) und Goethit ($\text{FeO}(\text{OH})$) enthält, bietet er sich für eine Rückgewinnung von Eisen bzw. Eisenerz in besonders

vorteilhafter Weise an. Die Aufarbeitung des Rotschlammes wird dabei allerdings unter anderem dadurch erschwert, dass die Partikel des Rotschlammes bedingt durch den Herstellungsprozess einen im Schnitt sehr geringen Durchmesser im Bereich zwischen 0,1 und 1,0 μm besitzen. Insbesondere eine Abtrennung der Eisen(III)-Verbindungen vom nicht-eisenhaltigen Restmineralstock stellt daher ein komplexes technisches Problem dar und konnte bislang nicht zufriedenstellend gelöst werden.

In der GB 731 923 ist ein Verfahren zur thermischen Behandlung von thermisch reaktiven, fein verteilten Feststoffpartikeln offenbart. Dabei kann unter anderem Rotschlamm aus dem Bayer-Verfahren in einen Wirbelschichtreaktor eingebracht und mittels eines von unten durch den Rotschlamm geleiteten Gasstroms in einem pseudo-flüssigen Fließbettzustand gehalten werden. Zum Starten der Reaktion muss das gebildete Aerosol auf eine vorbestimmte Temperatur erwärmt und diese Temperatur während der Reaktion möglichst konstant gehalten werden, damit eine Umwandlung von Hämatit in Magnetit erfolgen kann. Zum Erwärmen des Reaktionsgemisches auf die Zieltemperatur ist dabei entweder ein Vorwärmen des Gasstroms, ein Einspritzen und Verbrennen fossiler Brennstoffe im Reaktionsraum oder eine Kombination aus beidem vorgesehen. Für den Fall, dass die Reaktion exotherm abläuft und die vorbestimmte Temperatur aufgrund der entstehenden Wärmemenge überschritten wird, sieht die Erfindung vor, dass die überschüssige Wärmemenge durch im Wirbelschichtreaktor angeordnete, inerte Feststoffe absorbiert wird. Alternativ ist vorgesehen, dass Kühlwasser in den Reaktionsraum eingespritzt oder zusätzliche kühlende, inerte Feststoffe beigegeben werden.

Als nachteilig bei diesem Verfahren ist der Umstand anzusehen, dass das Verfahren keine Möglichkeit zur Abtrennung der eisenhaltigen Bestandteile des Rotschlammes offenbart. Weiterhin ist als nachteilig anzusehen, dass durch die Notwendigkeit eines Wirbelschichtreaktors zur Durchführung des Verfahrens eine kostspielige Anlage benötigt wird, welche eine aufwendige Regeltechnik zur Aufrechterhaltung des Fließbettzustandes und zur exakten Temperaturkontrolle des Fließbetts erfordert, einen hohen Energiebedarf aufweist und große Mengen an fossilen Brennstoffen verbraucht. Zudem kann durch das Verfahren ebenfalls im Rotschlamm vorhandener Goethit nicht in Magnetit umgewandelt werden, so

dass das Verfahren nur mit hohen Verlusten an eisenhaltigen Wertstoffen durchführbar ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein großtechnisch realisierbares Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches eine umfassende, ökonomisch und
5 ökologisch vorteilhafte Rückgewinnung der eisenhaltigen Bestandteile von Rotschlamm ermöglicht und sich sowohl zur Bewältigung der jährlich anfallenden Rotschlamm-Mengen als auch zur Aufarbeitung des bereits deponierten Rotschlammes eignet.

Darstellung der Erfindung

10 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch ein Verfahren zur Wertstoffgewinnung mittels Rotschlamm mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst.

Vorteilhafte Ausgestaltungen mit zweckmäßigen und nicht-trivialen Weiterbildungen der Erfindung sind in den weiteren Patentansprüchen
15 beschrieben.

Erfindungsgemäß wird Rotschlamm, welcher durch das zur Aluminiumherstellung verwendete Bayer-Verfahren hergestellt wird, in einem Verfahren zur Gewinnung von Magnetit eingesetzt, welches wenigstens die Reduktion von Hämatit und/oder Goethit zu Magnetit mit wenigstens einem Reduktionsmittel umfasst, wobei das
20 Reduktionsmittel wenigstens ein Pflanzenöl und/oder ein Fett und/oder Kohle umfasst. Ein solches Verfahren bietet verschiedene Vorteile. Magnetit ist das thermodynamisch stabilste Eisenoxid und besitzt eine Spinellstruktur AB_2O_4 , in welcher Eisen(II)-Ionen die oktaedrischen und Eisen(III)-Ionen die tetraedrischen Plätze besetzen. Magnetit ist im Gegensatz zu Hämatit und Goethit stark
25 ferromagnetisch. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht daher durch die Umwandlung der eisenhaltigen Komponenten eine Auftrennung des Rotschlammes in magnetisierbares Eisenerz und einen nicht-magnetisierbaren, eisenarmen Restmineralstock, der seinerseits einen Wertstoff darstellt und verschiedentlich verwendbar ist. Pflanzenöle sind in großer Vielfalt und in großen Mengen weltweit

erhältlich. Das Umweltbundesamt stuft Pflanzenöle beispielsweise in die Wassergefährdungsklasse 1 und damit als lediglich schwach wassergefährdend ein. Dadurch wird in ökonomisch und ökologisch vorteilhafter, besonders einfacher und nachhaltiger Weise die Möglichkeit eröffnet, nachwachsende biologische Verbindungen als umweltschonende Alternative zu fossilen Mineralölen für die Eisenerzgewinnung nutzbar zu machen. Ein weiterer Vorteil besteht in der Möglichkeit, das Verfahren sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchführen zu können. Da es darüber hinaus nicht erforderlich ist, hochreine Öle als Reduktionsmittel einzusetzen, lassen sich durch die Verwendung von grob gepressten oder verunreinigten Pflanzenölen weitere Kosten einsparen. Es können auf diese Weise sogar Abfallprodukte der Pflanzenölindustrie einer nachhaltigen Verwertung zugeführt und zur Eisenerzgewinnung verwendet werden. Die Verwendung dieser Verbindungen stellt damit eine weitere einfache, global anwendbare sowie ökonomisch und ökologisch vorteilhafte Möglichkeit der Reaktionsführung und Eisenerzgewinnung dar. Da Pflanzenöle weltweit verfügbar sind, eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren auch zur Anwendung in entlegenen Verarbeitungsanlagen. Alternativ oder zusätzlich können auch pflanzliche bzw. tierische Fette verwendet werden. Da Alumina-Fabriken, die beim Aufarbeiten von Bauxit zu Aluminiumoxid Rotschlamm produzieren, üblicherweise kohlegefeuerte Boiler für die Heißdampfproduktion einsetzen, bietet der Einsatz von Kohle als biogenem Kohlenwasserstoff den Vorteil, dass lediglich die Transportmenge entsprechend erhöht werden muss. In Ländern wie Australien oder Brasilien, wo billige Steinkohle hoher Qualität praktisch unbegrenzt zur Verfügung steht, wird dadurch eine signifikante Senkung der Prozesskosten erzielt.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird als Pflanzenöl ein Palmöl und/oder ein Sojaöl und/oder ein Rapsöl verwendet. Insbesondere Palmöle, Sojaöle oder Rapsöle eignen sich zur Verwendung im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens, da sie wirtschaftlich gesehen preisgünstige und global verfügbare Edukte darstellen. Zusätzlich sind sie wie bereits erwähnt aufgrund ihrer biologischen Abbaubarkeit unter Umweltgesichtspunkten als weitgehend unproblematisch bewertet.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung umfasst das Verfahren folgende Schritte: a) Vermischen des Rotschlammes mit dem Reduktionsmittel, b) Verbrennen des Reaktionsgemischs unter kontrollierter Luftzufuhr während eines vorbestimmten Zeitintervalls in einem vorbestimmten Temperaturbereich, c) Abtrennen der festen Komponenten vom Reaktionsgemisch, d) Zerkleinern der festen Komponenten und e) Abtrennen wenigstens einer ersten, wenigstens Magnetit umfassenden Komponente von wenigstens einer zweiten festen Komponente. Die Vorteile dieser Vorgehensweise sind für den Fachmann klar ersichtlich. Das intensive Vermischen des Rotschlammes mit dem Reduktionsmittel kann ohne vorherige Aufarbeitungsschritte direkt in einem üblichen, technisch anspruchslosen Reaktionsbehälter erfolgen. Geeignete Reaktortypen umfassen dabei beispielsweise Durchlauf-Reaktoren, Drehrohröfen oder sämtliche anderen geeigneten Reaktorvorrichtungen. Die Reaktionsdurchführung selbst erfolgt in einfacher Weise durch Verbrennen des Reaktionsgemisches. Dabei ist in vorteilhafter Weise vorgesehen, dass die Reaktion während eines vorbestimmten Zeitintervalls unter kontrollierter Luftzufuhr in einem vorbestimmten Temperaturbereich erfolgt, um den Reaktionsverlauf kontrolliert in Abhängigkeit der eingesetzten Edukte führen zu können. Zudem fungieren zumindest das Pflanzenöl bzw. das Fett zusammen mit verschiedenen Oxiden aus dem Rotschlamm selbst als Sauerstoffquelle. Die festen Komponenten des entstandenen Reaktionsgemisches werden nach Ablauf der Reaktion von den flüssigen bzw. gasförmigen Komponenten abgetrennt. Das Ende der Reaktion kann dabei in besonders einfacher Weise durch den Farbwechsel von rot (Fe_2O_3) nach schwarz (Fe_3O_4) ermittelt werden. Das Abtrennen der festen von den flüssigen und/oder gasförmigen Komponenten wird in einfacher Weise mit Hilfe eines mit dem Reaktionsbehälter gekoppelten Feststoffabscheiders und/oder Gasseparators durchgeführt. Denkbar sind aber auch weitere geeignete Abtrennvorrichtungen. Je nach gewählten Edukten und Reaktionsbedingungen können die festen Komponenten nach dem Abtrennen in teilweise geklumpter oder zusammengebackener Form vorliegen. Das Verfahren sieht daher in Schritt d) zur Erleichterung und Verbesserung der weiteren Aufarbeitung ein Zerkleinern der festen Komponenten vor. Dazu kann die Masse in bekannter Weise zermahlen werden, wodurch wieder die ursprünglichen, feinen Partikel entstehen. Von dem so erhaltenen pulverförmigen Gemisch der festen Komponenten wird im letzten

Schritt des Verfahrens wenigstens eine erste, wenigstens Magnetit umfassende Komponente von wenigstens einer zweiten Komponente abtrennt. Dadurch wird die Zerlegung von Rotschlamm in Eisenerz und einen eisenarmen Restmineralstock erreicht und eine umfassende Verwertung der verschiedenen
5 Rotschlamm-Komponenten ermöglicht.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass in Schritt b) des Verfahrens die Luftzufuhr so kontrolliert wird, dass die Reaktion unter unterstöchiometrischen Bedingungen verläuft. Auf diese Weise erhält man zusammen mit der Verwendung von Pflanzenölen und/oder Fetten und/oder Kohle
10 als Reduktionsmittel in vorteilhafter Weise eine Erzeugung zusätzlicher Wertstoffe. Die so gewählten Reaktionsbedingungen führen zu einem der Erzeugung von Holzgas ähnlichen Reaktionsverlauf und liefern verschiedene nutzbare Verbindungen wie elementaren Kohlenstoff, Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid, Methan, Ethen, Wasserstoff und Wasserdampf. Der
15 entstehende elementare Kohlenstoff dient in vorteilhafter Weise als zusätzliches Reduktionsmittel und beschleunigt die Reaktion. Zudem lässt sich durch Kontrolle der Sauerstoffzufuhr auf einfache und kostengünstige Weise eine Kontrollmöglichkeit der Reaktionstemperatur verwirklichen. Die zusätzlich entstehenden Wertstoffe können in bekannter Weise abgetrennt und weiteren
20 Verwendungszwecken zugeführt werden.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass der vorbestimmte Temperaturbereich in Schritt b) des Verfahrens mindestens 650°C und/oder höchstens 1000°C beträgt. Das Durchführen der Reaktion im genannten Temperaturbereich stellt dabei in vorteilhafter Weise sicher, dass die
25 Reaktionsbedingungen in Abhängigkeit der Beschaffenheit und Anforderungen des verwendeten Reduktionsmittels gewählt werden können, wodurch eine variable, einfache und kostensenkende Möglichkeit zur optimalen Prozessführung gewährleistet ist.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass in Schritt b) des Verfahrens entstehende Verbrennungsgase in das
30 Reaktionsgemisch zurückgeführt werden. Da bei der Reaktion neben

Kohlenstoffdioxid verschiedene weiter oxidierbare Kohlenwasserstoffverbindungen wie Methan oder Ethen entstehen, ermöglicht eine Rückführung dieser Gase in den Reaktionsraum eine vollständige Oxidation und damit eine optimale Ausbeute an thermischer Prozessenergie.

- 5 In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass die in Schritt b) des Verfahrens rückgeführten Verbrennungsgase wenigstens Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff umfassen. Jede der beiden Verbindungen wirkt dabei als zusätzliches Reduktionsmittel. Die Verbrennungsgasrückführung sorgt damit für eine vollständige Verwertung der nutzbaren Reaktionsprodukte und
- 10 Reaktionsenergie einerseits wie auch für eine beschleunigte Umwandlung von Hämatit und/oder Goethit in Magnetit andererseits. Zudem wird aufgrund des verringerten Bedarfs an Reduktionsmittel eine weitere Kostensenkung erzielt. Die Verbrennungsgasrückführung ermöglicht so in vorteilhafter Weise eine schnellere, günstigere und ökologisch optimierte Prozessgestaltung.
- 15 In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass das Verfahren vor Schritt c) einen zusätzlichen Schritt f) umfasst, in welchem die Luftzufuhr für ein zu bestimmendes Zeitintervall so kontrolliert wird, dass die Reaktion unter stöchiometrischen und/oder überstöchiometrischen Bedingungen verläuft. Dies ist insbesondere gegen Ende der Reaktion vorteilhaft, da durch das
- 20 Zuführen einer stöchiometrischen bzw. überstöchiometrischen Sauerstoffmenge unvollständig oxidierte Verbindungen wie beispielsweise elementarer Kohlenstoff oder aus der Verbrennungsgasrückführung stammende Verbindungen wie Kohlenmonoxid vollständig verbrannt werden. Auf diese Weise kann neben der Nutzung der maximal gewinnbaren thermischen Energie auch eine vollständige
- 25 Reduktion der Eisen(III)-Verbindungen erzielt werden. Die überstöchiometrische Reaktionsführung erlaubt zudem die Überführung aller im Rotschlamm vorhandenen Hydroxide in entsprechende Oxide und erreicht dadurch eine drastische Senkung der Basizität des stark alkalischen Rotschlammes, welche ihrerseits eines der Hauptprobleme der Rotschlamm-Verwertung darstellt. Somit
- 30 wird auch die anschließende Ab- bzw. Auftrennung der festen Komponenten erleichtert, da die feste Phase nur noch gut handhabbare Oxide oder Silikate umfasst.

- In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass Schritt e) des Verfahrens das Verwenden eines Magnetabscheiders umfasst. Durch die Reduktion der unmagnetischen Verbindungen Hämatit und/oder Goethit zum stark ferromagnetischen Magnetit ist die Verwendung einer Vorrichtung, die diese physikalische Eigenschaft zur Auftrennung verwendet, von besonderem Vorteil. Die Konzentration an reinem Magnetit liegt in einem auf diese Art abgetrennten Erz mit mindestens 90 % etwa doppelt so hoch wie in qualitativ hochwertigem Naturerz. Mit Hilfe eines Magnetabscheiders kann so eine technisch besonders einfache und kostengünstige Möglichkeit geschaffen werden, den Rotschlamm praktisch quantitativ in qualitativ hochwertiges, magnetisierbares Eisenerz und in nicht-eisenhaltige Komponenten aufzutrennen. Denkbar ist allerdings auch die Verwendung alternativer oder zusätzlicher Trennverfahren, die sich anderer physikalischer oder chemischer Unterschiede der zu trennenden Verbindungen bedienen wie beispielsweise Flotationstrennverfahren.
- 15 In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass in Schritt a) dem Rotschlamm und dem Reduktionsmittel zusätzlich wenigstens eine weitere, wenigstens Calciumcarbonat umfassende Komponente zugemischt wird. Das Calciumcarbonat kann dabei in vorteilhafter Weise in Form von Kalkstein eingebracht werden und dient als Reaktionsförderer. Es ermöglicht damit unter Verwendung eines kostengünstigen Ausgangsmaterials eine vollständigere und schnellere Reaktionsdurchführung, wodurch weitere Einsparungen für den Gesamtprozess erzielbar sind. In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass die zweite, in Schritt e) des Verfahrens abgetrennte Komponente wenigstens einen Zementzuschlagstoff umfasst. Als Zementzuschlagstoff eignet sich dabei insbesondere der eisenarme Restmineralstock. Ohne das Abtrennen der eisenhaltigen Komponente könnte Rotschlamm nicht für diesen Zweck verwendet werden, da es durch den hohen Eisengehalt zu komplexen Reaktionen käme, die als Rostbildung bezeichnet werden. Insbesondere in Kombination mit einem zusätzlichen Zumischen von Calciumcarbonat in Schritt a) des Verfahrens wird somit die Mineralbildung gefördert und man erhält einen hydraulischen Zement, der aufgrund seiner hohen Festigkeit und Dauerhaftigkeit als eines der wichtigsten Bindemittel in der Bauindustrie Verwendung findet. Denkbar ist allerdings auch das nachträgliche

oder zusätzliche Hinzufügen eines bestimmten Masseanteils an Calciumcarbonat bzw. Kalkstein, wobei eine Endkonzentration von etwa 10 % (w/w) sich als besonders vorteilhaft erwiesen hat.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass
5 der Zementzuschlagstoff Siliziumdioxid und/oder Silikate und/oder Alumosilikate umfasst. Dadurch können mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens aus Rotschlamm praktisch alle Mineralien gewonnen werden, die für die besonderen Eigenschaften von Zement von entscheidender Bedeutung sind. Portlandzement besteht beispielsweise aus circa 58 bis 66 % Calciumoxid (CaO), 18 bis 26 %
10 Siliziumdioxid (SiO_2), 4 bis 10 % Aluminiumoxid (Al_2O_3) und 2 bis 5 % Eisenoxid (Fe_2O_3). Beim Herstellungsverfahren von Zement bilden sich aus diesen Hauptbestandteilen vor allem Di- bzw. Tricalciumsilikat ($2 / 3 \text{ CaO} \times \text{SiO}_2$), Tetracalciumaluminatferrit ($4 \text{ CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{Fe}_2\text{O}_3$) und Tricalciumaluminat ($3 \text{ CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$). Durch die Beimischung weiterer Verbindungen zum
15 Zementzuschlagstoff können darüber hinaus die chemischen und physikalischen Eigenschaften des herzustellenden Zements gezielt beeinflusst werden. Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird somit eine umfassende Verwertung sämtlicher Rotschlamm-Komponenten erreicht.

Weitere Vorteile, Merkmale und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus den
20 nachfolgenden Beschreibungen mehrerer Ausführungsbeispiele.

Beispiel 1:

Rotschlamm mit einem Wassergehalt von etwa 30 % wird in einem Quarzglasgefäß mit Rapsöl im Gewichtsverhältnis von 2:1 bis 10:1 vermischt. Die Reduktion der Eisen(III)-Verbindungen wird durch Entzünden des Rapsöls
25 gestartet. Das Ende der Reaktion kann durch die Farbänderung von rot (Fe_2O_3) nach schwarz (Fe_3O_4) ermittelt werden. Gegebenenfalls durch weitere Zugabe von Rapsöl eine vollständige Umwandlung der Eisen(III)-Verbindungen erreicht werden. Nach dem Abkühlen wird die feste, schwarz-gelbliche Phase zunächst durch Filtration von eventuell vorhandenen flüssigen Restkomponenten
30 abgetrennt. Die so erhaltenen, zusammengebackenen Teilchen werden in einer

Mühle zerkleinert und nach dem Mahlen mit Hilfe eines Magnetabscheiders in Magnetit und unmagnetische Zementrohstoffe (Silikate und Sand) aufgetrennt.

Beispiel 2:

Rotschlamm aus Bauxitaufschluss enthält Eisenoxide/-hydroxide in Form der Mineralien Hämatit Fe_2O_3 und Goethit $\text{FeO}(\text{OH})$ in 42-50 % (w/w), Tonmineralien der Alumosilikatgruppe mit über 30 % (w/w), SiO_2 in Mengen zwischen 5-10 % (w/w) und Kalk aus der Rückgewinnung von Natronlauge in 3-5 % (w/w). Der Wassergehalt von Rotschlamm beträgt üblicherweise zwischen 25-40 % (v/w). Dieses Mineralgemisch wird mit Abfallfetten bzw. Abfall-Pflanzenölen wie beispielsweise Frittierölen in einem Mischer ohne Wärmezufuhr homogen durchmischt. Der zugeführte Anteil an Pflanzenöl bzw. Pflanzenfett sollte mindestens 20 % (w/w) betragen, um eine selbsttragende Verbrennung zu gewährleisten.

Anschließend wird die pastöse Rotschlamm-Masse über eine Transportschnecke in eine Pelletpresse geführt, in welcher Pellets zur Verbrennung hergestellt werden, wobei durch das Pressen eine Verringerung der wässrigen Bestandteile eintritt. Die Pellets werden nach weiterer Trocknung mit Restwärme zu einem Pelletofen transportiert und dort unter kontrollierter Sauerstoffzufuhr verbrannt. Dabei wird zunächst für eine Zeitdauer von 10-20 min mit Luft bzw. Sauerstoffüberschuss gearbeitet, wobei Brenntemperaturen von etwa 900-1000 °C erreicht werden. Unter diesen Bedingungen werden verschiedene im Rotschlamm enthaltenen Stoffe oxidiert, wobei teilweise schon eine Reduktion von Hämatit zu Magnetit beobachtet wird, weil der Sauerstoffzutritt zum Inneren der Pellets behindert ist. Anschließend wird die Luftzufuhr reduziert, so dass die Reaktionen unter unterstöchiometrischen Bedingungen ablaufen. Die Reaktionstemperatur kann dadurch bis auf ca. 650 °C absinken, wodurch parallel eine Pyrolyse der noch vorhandenen organischen Bestandteile eintritt und CO_2 , H_2 und CO entstehen lässt. Zusätzliches CO wird in weiterer Reaktion durch die Boudouard-Reaktion aus CO_2 und entstandenem freien Kohlenstoff gebildet.

Ab diesem Schritt werden die Verbrennungsgase in den Ofen zurückgeführt, um die reduzierende Wirkung insbesondere der Gase H_2 und CO für die Überführung von Hämatit in Magnetit sicherzustellen. Eine alternierende Fahrweise mit unter- bzw. überstöchiometrischer Luftzufuhr hat sich dabei als vorteilhaft gezeigt, um die

5 Bildung von zu viel Kohlenstoff und damit die Bildung von Eisenkarbiden zu vermeiden. Das Ergebnis des Verfahrens hängt von den Betriebsparametern, der Zusammensetzung des Rotschlammes, dem Masseanteil und der Art des Pflanzenöls, der Reaktionstemperatur und der Steuerung der Luftzufuhr ab. Schon

10 in der einfachsten Ausführung des Verfahrens mit dauerndem Luftüberschuss werden nach Laborergebnissen bis zu 75 % Magnetit und 8 % Ilmenit im abgetrennten magnetischem Mineral gefunden.

Das reduzierte feine Pulver wird im Anschluss an die Reduktion in eine Kühltrommel mit Wärmetauscher transportiert und in der nächsten Stufe nach ausreichender Abkühlung einem Magnetabscheider zugeführt. Dieser trennt die

15 Komponenten Magnetit und Ilmenit (Eisentitanerz) aufgrund ihrer starken magnetischen Eigenschaften ab.

Es verbleiben unmagnetische Tonminerale, Quarz und Kalk sowie geringe Mengen an unmagnetischem Eisenerz. Die Tonminerale können als Zementzuschlag eingesetzt werden, da ihre chemische Zusammensetzung den in

20 Zement vorkommenden Stoffen weitgehend entspricht und sogenannter Eisenzement hergestellt werden kann. Durch Zugabe von weiterem Branntkalk kann der hydraulische Charakter des Zementzuschlags auf den jeweiligen Bedarf abgestimmt werden. Darüber hinaus ist der unmagnetische Mineralrest wegen der Tonminerale, des Kalkgehaltes und des Eisengehaltes als Wasserhalter,

25 Bodenverbesserer oder Mineraldünger verwendbar.

Beispiel 3:

Die allgemeine Durchführung des Verfahrens entspricht der im vorherigen Ausführungsbeispiel geschilderten. Anstelle eines Pflanzenöls bzw. eines Fetts werden dem Rotschlamm als Reduktionsmittel jedoch fester Pressrückstand aus

30 der Pflanzenöl-Gewinnung oder Holzspäne in der Größenordnung bis 20 % (w/w)

zugemischt. Dieser organische Zusatz wird verbrannt und führt dazu, dass nur bei hohem Luftüberschuss eine vollständige Oxidation stattfindet. Unter nahstöchiometrischen Bedingungen findet dagegen eine Reduktion der Eisenerze zu Magnetit auf einen Anteil von mindestens 75 % statt. Bei Luftunterschuss entstehen Verkokungsprodukte. Ein zu hoher Kohlenstoff-Anteil führt – wie bereits
5 erwähnt - zur Bildung unmagnetischer Karbide des Eisens, wie sich an einer Verringerung der magnetisch abtrennbaren Menge von Rotschlamm-Mineralgemisch zeigt.

Beispiel 4:

10 Das bereits aus den vorherigen Ausführungsbeispielen bekannte Verfahren wird im vorliegenden Fall mit Kohlenstaub als Reduktionsmittel durchgeführt. Zur Durchführung wird Rotschlamm in einem Vormischer mit 3-20 % (w/w) Kohlenstaub vermischt und über eine mit Abwärme vorgeheizte Trocknungsstrecke zu einem Drehrohrofen geführt. Die Redoxreaktionen erfolgen
15 in diesem Ofen kontinuierlich wahlweise mit oder ohne Hilfe eines Stützfeuers. Derzeit übliche Alumina-Fabriken verfügen über Kalzinierungsöfen mit Kapazitäten bis zu 8000 t pro Tag. Diese Technologie kann hier ohne große Modifikation eingesetzt werden.

Die Prozessführung wird vorteilhafterweise allotherm gestaltet, da gleichzeitig
20 sowohl stark exotherme Reaktionen wie die Oxidierung des Kohlenstoffs ($C + O_2 \rightarrow CO_2$) als auch endotherme Reaktionen wie die Bildung von Kohlenmonoxid gemäß der Boudouard-Reaktion ($2 CO \leftarrow C + CO_2$) stattfinden. Die Reduzierung der Eisen(III)-Verbindungen zu Magnetit beträgt unter diesen Bedingungen mindestens 75 %, kann aber durch fachübliche Maßnahmen leicht bis 90% und
25 mehr gesteigert werden.

Das reduzierte feine Pulver wird im Anschluss in eine Kühltrommel mit Wärmetauscher transportiert und in der nächsten Stufe nach ausreichender Abkühlung einem Magnetabscheider zugeführt. Dieser trennt die Komponenten Magnetit und Ilmenit (Eisentitanerz) aufgrund ihrer starken magnetischen
30 Eigenschaften vom nichtmagnetischen Restmineralstock ab, welcher im

Wesentlichen unmagnetische Tonminerale, Quarz, Kalk sowie geringe Mengen an unmagnetischem Eisenerz umfasst.

Die Tonminerale können als Zementzuschlag eingesetzt werden, da ihre chemische Zusammensetzung den in Zement vorkommenden Stoffen weitgehend entspricht und somit sogenannter Eisenzement hergestellt werden kann. Durch
5 Zugabe von weiterem Branntkalk kann der hydraulische Charakter des Zementzuschlags auf den jeweiligen Bedarf abgestimmt werden. Darüber hinaus kann der unmagnetische Mineralrest wegen der Tonminerale als Wasserhalter bzw. aufgrund des Kalk- und Eisengehaltes als Bodenverbesserer bzw.
10 Mineraldünger verwendet werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von Magnetit mittels Rotschlamm, welcher durch das zur Aluminiumherstellung verwendete Bayer-Verfahren hergestellt wird,
5 wobei das Verfahren wenigstens die Reduktion von Hämatit und/oder Goethit zu Magnetit mit wenigstens einem Reduktionsmittel umfasst, dadurch gekennzeichnet,
dass das Reduktionsmittel wenigstens ein Pflanzenöl und/oder ein Fett und/oder Kohle umfasst.
10
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Pflanzenöl ein Palmöl und/oder ein Sojaöl und/oder ein Rapsöl verwendet wird.
15
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
durch folgende Schritte gekennzeichnet:
 - a) Vermischen des Rotschlammes mit dem Reduktionsmittel;
 - b) Verbrennen des Reaktionsgemischs unter kontrollierter Luftzufuhr
20 während eines vorbestimmten Zeitintervalls in einem vorbestimmten Temperaturbereich;
 - c) Abtrennen der festen Komponenten vom Reaktionsgemisch;
 - d) Zerkleinern der festen Komponenten; und
 - e) Abtrennen wenigstens einer ersten, wenigstens Magnetit
25 umfassenden Komponente von wenigstens einer zweiten festen Komponente.
4. Verfahren nach Anspruch 3,

dadurch gekennzeichnet,

dass in Schritt b) die Luftzufuhr so kontrolliert wird, dass die Reaktion unter unterstöchiometrischen Bedingungen verläuft.

- 5 5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass der vorbestimmte Temperaturbereich in Schritt b) mindestens 650 °C und/oder höchstens 1000 °C beträgt.

- 10 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5,

dadurch gekennzeichnet,

dass in Schritt b) entstehende Verbrennungsgase in das Reaktionsgemisch zurückgeführt werden.

- 15 7. Verfahren nach Anspruch 6,

dadurch gekennzeichnet,

dass die rückgeführten Verbrennungsgase wenigstens Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff umfassen.

- 20 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 7,

dadurch gekennzeichnet,

dass vor Schritt c) in einem zusätzlichen Schritt f) die Luftzufuhr für ein zu bestimmendes Zeitintervall so kontrolliert wird, dass die Reaktion unter stöchiometrischen und/oder überstöchiometrischen Bedingungen verläuft.

25

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 8,

dadurch gekennzeichnet,

dass Schritt e) das Verwenden eines Magnetabscheiders umfasst.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass in Schritt a) dem Rotschlamm und dem Reduktionsmittel zusätzlich
5 wenigstens eine weitere, wenigstens Calciumcarbonat umfassende
Komponente zugemischt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
10 dass die zweite, in Schritt e) abgetrennte Komponente wenigstens einen
Zementzuschlagstoff umfasst.
12. Verfahren nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet,
15 dass der Zementzuschlagstoff Siliziumdioxid und/oder Silikate und/oder
Alumosilikate umfasst.