

# KOMPLEXE NUTZUNG ANORGANISCHER MINERALISCHER ROHSTOFFE\*

Von

I. KEIL, J. GRÜBLER, A. RITZMANN und G. KEIL

Institut für Chemische Technologie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin

Eingegangen am 17. Juni 1980

Vorgelegt von Prof. Dr. I. SZEBÉNYI

## I. Einleitung

Über die große Bedeutung, die die Rohstoffe, vor allem auch die Energieträger, für die Entwicklung unserer Volkswirtschaften haben, ist bereits viel gesprochen worden, und es herrscht sicher Übereinstimmung zwischen den chemischen Technologen, daß die Rohstoffsituation eine Herausforderung an die Wissenschaften ist, wobei die chemische Technologie besonders angesprochen ist.

Einig sind sich alle Autoren, daß es im Zuge der Entwicklung der Produktivkräfte durch neue wissenschaftlich-technische Lösungen möglich sein wird, auch Lagerstätten mit geringeren Gehalten an nutzbaren Mineralien mit komplexerer Zusammensetzung, die in größerer Tiefe gefunden werden oder in einer ungünstigeren territorialen Lage, für die Bereitstellung der notwendigen Stoffe eingesetzt werden können. Dabei entstehen Produkte, die nach unseren bisherigen Vorstellungen und Handlungsweisen als Abprodukte gelten und die für untergeordnete Zwecke eingesetzt werden können oder sogar auf Halde gehen müssen, ein Problem, das mit dem Umweltschutz in engem Zusammenhang steht.

An dieser Stelle sei nochmals betont, daß die Mehrzahl der uns heute bedrängenden Umweltprobleme auch, und oft primär, das Erbe einer industriell technischen Entwicklung sind, die von einer maximalen Kapitalverwertung im Kapitalismus geprägt war [1, 2].

Trotz aller Maßnahmen, die der Einsparung dienen, also die Senkung der spezifischen Verbräuche, ist mit einem weiteren wachsenden Bedarf für Rohstoffe aller Art zu rechnen. Diese Steigerung muß durch verbesserte Verfahren zur Gewinnung der Inhaltsstoffe einerseits und andererseits durch verbesserte Anwendung der Stoffe gebracht werden. Aber auch durch weiterentwickelte Kreisläufe zur Wiederverwendung auf der Basis neuester wissen-

\* Vortrag gehalten an der III. Konferenz der Lehrstühle für Chemische Technologie der sozialistischen Länder, am 14-ten April 1980, in Balatonfüred.

schaftlicher Erkenntnisse in der gesamten Kette vom Rohstoff bis zum Finalprodukt liegen große Reserven.

Wir verstehen unter komplexer Nutzung, daß jedes Produkt nach Möglichkeit voll genutzt wird, in dem bereits gesellschaftliche Arbeit im Laufe des Erkundungs-, Förderungs- und Verarbeitungsprozesses vergegenständlicht ist. Dies muß die wissenschaftliche Zielstellung sein, die der Weiterentwicklung der entsprechenden Verfahren zugrunde liegt. Dabei sind folgende Kriterien zu berücksichtigen [3]:

- der jeweilige Erkenntnisstand, der von den Ergebnissen der Grundlagenforschung bis zu den technischen Realisierungsmöglichkeiten reicht,
- der vertretbare ökonomische Aufwand aus gesamtgesellschaftlicher Sicht und für eine bestimmte zeitliche Periode,
- der reale gesellschaftliche Bedarf unter Berücksichtigung von Substitutionsmöglichkeiten insbesondere bei Werkstoffen,
- die Anforderungen des Umweltschutzes.

Wir möchten an einem in unserem Institut bearbeiteten Beispiel versuchen, zu erläutern, welche Probleme bei der Lösung von Aufgaben zur komplexen Verarbeitung vorliegen und haben dazu das Beispiel des alkalischen Hydrothermalaufschlusses von aluminiumhaltigen mineralischen Rohstoffen gewählt [4]. Dabei möchten wir besonders auf einige technisch-ökonomische Aspekte eingehen.

## 2. Alkalischer Hydrothermalaufschluß

Als Rohstoff für die Untersuchungen zur komplexen Verarbeitung wurde aufgrund seiner Zusammensetzung das feldspathaltige Gestein Phonolith gewählt. Der Rohstoff enthält neben  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  auch die für den Aufschlußprozeß notwendige Menge an Alkalien, so daß nur zur Konzentrations-einstellung und in der Anlaufperiode des Prozesses Natronlauge eingesetzt werden muß. Tab. 1 zeigt die chemische und mineralogische Zusammensetzung des Rohstoffes. Der Hauptbestandteil ist Sanidin, untergeordnet treten u. a. Augit, Nephelin, Magnetit und Hornblende auf. Abb. 1 zeigt das Schema des Verfahrens zur komplexen Nutzung von Phonolith unter alkalisch hydrothermalen Bedingungen. Das Prinzip des Verfahrens besteht in der selektiven Trennung der Hauptbestandteile  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und deren Gewinnung als Alkalisilikat- und Natriumaluminatlösung hoher Reinheit.

Das Verfahren besteht vereinfacht dargestellt aus folgenden Prozeßstufen:

- alkalischer Hydrothermalaufschluß (Aufschluß I); Gewinnung von ca. 40 % des im Rohstoff enthaltenen  $\text{SiO}_2$  als Alkalisilikatlösung

Tabelle 1

Chemische und mineralogische Zusammensetzung des Phonoliths aus Hammerunterwiesenthal

Chemische Zusammensetzung (Ma- %)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	MgO	Glühverlust
50,0	18,0	5,9	2,8	6,7	6,2	1,3	1,6	6,1

Mineralogische Zusammensetzung:

Sanidin (ca. 60 %)	K Al Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Augit	Ca (Mg, Fe, Al) (Si, Al) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Nephelin	Na Al Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Magnetit	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Apatit	Ca <sub>5</sub> PO <sub>4</sub> F, Cl
Titanit	Ca Ti Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Ägirinaugit	Na Fe(III) Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Hornblende	Ca <sub>2</sub> Na(Mg,Fe(II)) <sub>4</sub> Al,Fe(III)(SiAl) <sub>4</sub> O <sub>11</sub> · 2 OH <sub>2</sub>

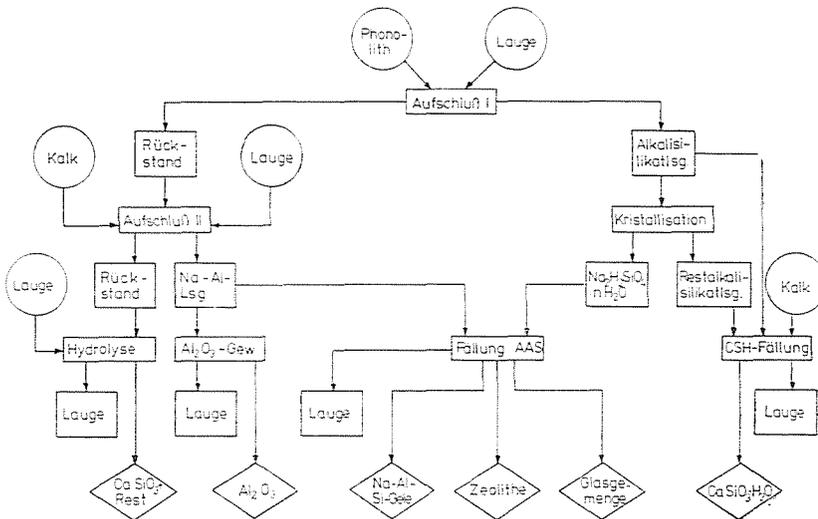


Abb. 1. Komplexe Verarbeitung von Phonolith. CSH: Calciumsilikathydrat; AAS: Alkali-aluminosilikat

- Kalkhydrothermalaufschluß (Aufschluß II); Gewinnung von ca. 95 % des im Rohstoff enthaltenen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Natriumaluminatlösung
- Hydrolyse; Rückgewinnung der Lauge für den Aufschlußprozeß.

Nach der Hydrolyse fällt ein calciumsilikathaltiger Rückstand an, der gleichzeitig die nichtaufgeschlossenen Bestandteile des Rohstoffs enthält. Dieser Rückstand beträgt ca. 70 % der Einsatzmenge des Phonoliths.

Bei der Weiterverarbeitung der erhaltenen Lösungen nach Tab. 2 sind unterschiedliche Varianten zur Herstellung einer entsprechenden Produktpalette möglich:

1. Gewinnung von Tonerde aus der Aluminatlösung nach bekannten Technologien
2. Kristallisation von Natriumsilikat aus der Alkalisilikatlösung zur Herstellung von hochreinen Glasrohstoffen oder in Verbindung mit der Natriumaluminatlösung, Herstellung von Natriumalumosilikaten als Zeolithe oder als Phosphatersatz bei der Waschmittelherstellung
3. Fällung von hochreinen Calciumsilikathydraten und damit Rückgewinnung der Lauge für den Aufschlußprozeß.

**Tabelle 2**

Bedingungen für die Verarbeitung der beim Phonolithaufschluß anfallenden Lösungen

*Gewinnung von Tonerde*

nach bekannten Technologien

*Kristallisation von Natriumsilikathydrat*

Bedingungen:

Temperatur	293 K
Reaktionszeit	20–30 min

*Fällung von Alkalialumosilikaten*

Reaktion: (differenziert nach den herzustellenden Bedingungen:) Produkten

*Fällung von Calciumsilikathydrat*

Bedingungen:

Temperatur	353 K
Reaktionszeit	90 min
CaO/SiO <sub>2</sub> , Mol-Verh.	1 : 1

Tab. 3 zeigt die Reaktionsbedingungen der von uns untersuchten Prozeßstufen.

### 3. Applikationsuntersuchungen

In Tab. 4 sind die erhaltenen Produkte und die prinzipiellen Möglichkeiten der Anwendung dargestellt.

Die Verwendung der Tonerde für kommerzielle Einsatzgebiete zeigt keine Probleme, da die erreichbaren Reinheiten ausreichend sind z. B. für die Aluminiumproduktion.

Tabelle 3

Bedingungen für die Verarbeitung von Phonolith

<p><i>Alkalischer Hydrothermalaufschluß</i></p> <p>Bedingungen:</p> <p>Temperatur 433—443 K</p> <p>Laugenkonzentr. 5 Mol · l<sup>-1</sup> NaOH</p> <p>flüssig/fest-Verh. 5 : 1</p> <p>Reaktionszeit 90 min</p>	<p>Ausbeute SiO<sub>2</sub>: 40 Ma-% des im Rohstoff enthaltenen SiO<sub>2</sub></p>
<p><i>Alkalischer Kalkhydrothermalaufschluß</i></p> <p>Bedingungen:</p> <p>Temperatur 543 K</p> <p>Laugenkonzentr. 13 Mol · l<sup>-1</sup> NaOH</p> <p>flüssig/fest-Verh. 6 : 1</p> <p>Reaktionszeit 30 min</p> <p>CaO/SiO<sub>2</sub> · Mol-Verh. 1,1 : 1</p>	<p>Ausbeute Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: ca. 95 Ma-% des im Rohstoff enthaltenen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></p>
<p><i>Hydrolyse</i></p> <p>Bedingungen:</p> <p>Temperatur 363 K</p> <p>Laugenkonzentr. 1,6 Mol · l<sup>-1</sup> NaOH</p> <p>flüssig/fest-Verh. 6 : 1</p> <p>Reaktionszeit 18 h</p>	<p>Rückgewinnung ca. 90% der im Feststoff gebundenen Lauge</p>

Tabelle 4

Beim Aufschluß von Phonolith erhaltene Produkte und die prinzipiellen Anwendungsgebiete

Produkte	Eigenschaften	Einsatzgebiete
Tonerde		Aluminiumgewinnung Schleifmittel u.a.
Alumosilikate		Molsiebe Zusatz zu Waschmitteln Katalysatorenräger Füllstoffe und Pigmente Glasrohstoffe
Calciumsilikat-hydrate	fein disperse Produkte mit hoher spez. Oberfläche bis 360 m <sup>2</sup> /g Teilchengröße 0,1 µm	Füllstoff für Elastomere, Plaste, Farben, Lacke, Papier Pigment Sorptionsmittel
Calciumsilikat-haltiger Rückstand		Wollastonit Füllstoff Zusatz für Baustoffe

Das Gleiche wäre zu sagen zu den erzielbaren Eigenschaften und zur Anwendung der Aluminosilikate.

Der calciumsilikathaltige Rückstand könnte entsprechend seiner Zusammensetzung als Zuschlagstoff zur Zementgewinnung eingesetzt werden, dafür liegen aber in der DDR günstigere Rohstoffe vor, so daß andere, möglichst hochwertige Einsatzgebiete gefunden werden mußten, wie z. B. als Wollastonit für das Schnellbrandverfahren zur Fliesenproduktion.

Das hochreine Calciumsilikathydrat, welches ein feindisperses Produkt mit einer hohen spezifischen Oberfläche darstellt, zeigt insbesondere als Füllstoff für Elastomere und Plaste besondere Eigenschaften. Wie erste anwendungstechnische Untersuchungen mit diesem Produkt zeigen, erscheint eine teilweise Substitution von Ruß im Fahrzeugreifen als eines der erfolgversprechendsten Anwendungsgebiete für Calciumsilikathydrate.

#### 4. Ökonomische Bewertung

Beim Versuch, unsere Ergebnisse einer technisch-ökonomischen Bewertung zu unterziehen, stellen wir immer wieder fest, daß der Vergleich praktisch immer zugunsten der neuen Verfahren und Produkte ausfällt, weil in den meisten Fällen der Einsatz hochkonzentrierter Rohstoffe zur Weiterverarbeitung durch den wesentlich geringeren Energieaufwand und auch den meist geringeren spezifischen Aufwand an lebendiger Arbeit und Grundfonds im Vorteil ist gegenüber der Verarbeitung eines Rohstoffes, der bei einseitiger Orientierung auf die früheren Zielprodukte von einem geringeren Wertstoffgehalt ausgeht.

Über zunehmend komplexere Verarbeitungs- und Anwendungsstrukturen muß deshalb erreicht werden, daß das pro t Rohstoff im Endprodukt gewonnene Gebrauchswertvolumen schneller steigt als der zusätzliche Aufwand zur Rohstoffveredlung.

Ein zusätzlicher Aufwand an Energie und anderen Ressourcen für eine höhere Rohstoffveredlung kann dabei durchaus vertretbar sein, wenn *volkswirtschaftlich* gesehen damit mehr gesellschaftliche Arbeit — nicht zuletzt auch Energie — gespart wird.

Ein neuer Prozeß bringt folglich perspektivisch insbesondere, dann gute Realisierungschancen, wenn vor allem Produkte mit langfristig steigendem volkswirtschaftlichen Substitutionsnutzen produziert werden, Abb. 2.

Aus einem so »geringwertigen« Rohstoff wie Phonolith könnten somit Gebrauchswerte erzeugt werden, deren Bedarf derzeit in der DDR vor allem über Produkte befriedigt wird,

— deren Rohstoffe importiert werden müssen, wie Bauxite und Phosphate, also wertvolle Valuta kosten,

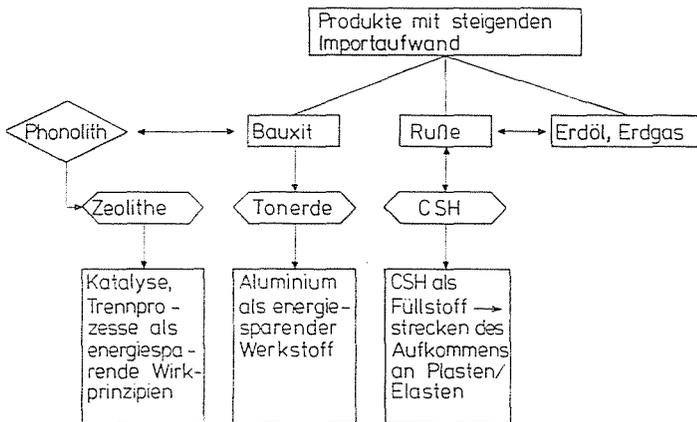


Abb. 2. Faktoren des volkswirtschaftlichen Substitutionsnutzens im Phanolith-Prozeß

- deren Importaufwand ein Vielfaches der Gewinnungskosten für den einheimischen Rohstoff beträgt (für Bauxite und Phosphate derzeit etwa das 10fache),
- deren Preisdynamik auf dem Weltmarkt gegenwärtig und voraussichtlich auf lange Sicht z. T. beträchtlich über der Aufwandsentwicklung zur Gewinnung einheimischer Rohstoffe und ihrer Folgeprodukte liegt, wie Abb. 3, Exportpreisentwicklung Bauxit, zeigt.
- die gegenwärtig in der DDR unter z. T. wenig effektiven Produktionsbedingungen hergestellt werden, wie die Zeolithe.

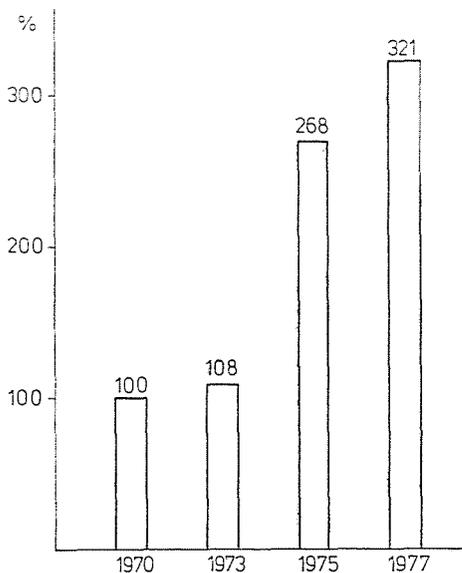


Abb. 3. Index des Exportpreises für Bauxit (1970 = 100)

Nicht zuletzt handelt es sich bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  um volkswirtschaftlich bedeutende Ausgangsstoffe für Industriezweige mit perspektivisch überdurchschnittlichen Wachstumsraten wie den Maschinen- und Fahrzeugbau, die Glas- und Keramikindustrie und die chemische Industrie.

Bei der Grobabschätzung der ökonomischen Effektivität der Verfahrensvariante sahen wir die Schwerpunkte deshalb vor allem

- im ganzheitlichen Herangehen an die Faktoren und Prozesse unter stoffwirtschaftlichem, technologischem und ökonomischem Aspekt wie auch in der Einheit von wertmäßiger und gebrauchswertmäßiger Betrachtung sowie
- in der längerfristig zeitbezogen-dynamischen Betrachtungsweise dieser Faktoren und Prozesse, die sich bei den gerade im Rohstoffsektor zu erwartenden materiellen und wertmäßigen Veränderungen u. E. als unumgänglich erweist.

Wie ökonomisch-mathematische Berechnungen in erster Annäherung zeigten, könnte der Prozeß bei diesem Herangehen noch vor 1990 eine gute volkswirtschaftliche Rentabilität erreichen.

Folgende Ergebnisse konnten abgeleitet werden.

- Es wurde deutlich, daß Selektivität bei der Stoffgewinnung und Komplexität in der Rohstoffzusammensetzung keine sich gegenseitig ausschließenden, sondern eher sich sinnvoll ergänzende Faktoren sind. Der hohe Reinheitsgrad der gewonnenen Nutzkomponenten, Ausdruck der hohen Selektivität des Prozesses, muß bei der bedeutenden Grundfonds- und Energieintensität alkalischer Aufschlußverfahren in einen adäquat hohen Gebrauchswert des Endproduktes umgesetzt werden. Wie aus Abb. 4 ersichtlich, können im konzipierten Verfahrensablauf die zunächst selektiv gewonnenen Wertstoffe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  in verschiedene Endprodukte gesteuert, also miteinander kombiniert verarbeitet werden. Damit gewinnt der Prozeß hinsichtlich einer effektiven Gestaltung der Endproduktstruktur unter ökonomischen Optimalitätskriterien und ihrer Anpassung an die dynamische Entwicklung des volkswirtschaftlichen Bedarfs zusätzlich an Flexibilität.
- Höhere Selektivität bei der Abtrennung einzelner Zielprodukte wird oberhalb einer bestimmten Grenze oft mit überproportional zur Ausbeute steigenden Aufwendungen an Energie, Hilfsstoffen und Grundfonds erkauft. Neue volkswirtschaftliche effektive Einsatzfelder für Produkte wie der calciumsilikathaltige Rückstand — bei althergebrachter Denkweise ein unerwünschtes »Abprodukt« — können in der veränderten Rohstoffsituation durchaus dazu führen, daß sich das wirtschaftliche Optimum der angestrebten Selektivität für die Ausbringung der »traditionellen« Zielprodukte nach unten verschiebt.

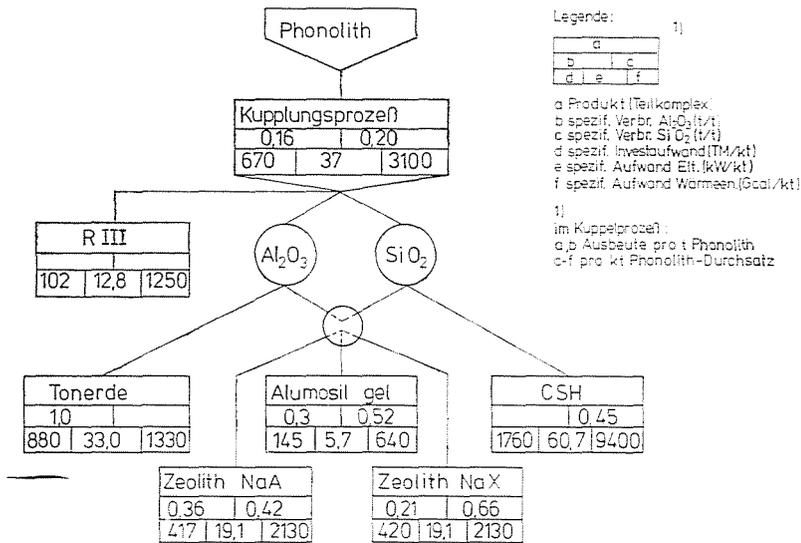


Abb. 4. Grobschema des Stofflusses im Phonolith-Prozeß

— Am Beispiel der Komponente Na<sub>2</sub>O läßt sich weiterhin zeigen, welche weiteren Möglichkeiten die komplexe Nutzung unserer einheimischen Rohstoffe für eine stärker integrierte Prozeßführung bietet. So ist diese Komponente in einem der Endprodukte (Alumosilikate) enthalten und ist gleichzeitig Hilfsstoff beim Aufschluß.

### Zusammenfassung

Wie dieses nur kurz dargestellte Beispiel zeigt, wird sich die chemische Technologie in immer stärkerem Maße von der Vorstellung der Gewinnung einzelner Zielprodukte lösen müssen.

In einer früheren Arbeit wurde von uns herausgearbeitet [5], daß durch die stofflichen Eigenschaften bedingte Auswirkungen auf die erforderlichen gesellschaftlichen Aufwendungen zu ihrer Herstellung abhängen von den Aufwendungen zur Bereitstellung der Rohstoffe, dem Einfluß, den die Eigenschaften der Rohstoffe und Zwischenprodukte auf die Gestaltung der Verfahren ausüben, den Eigenschaften der Endprodukte, die ihre Anwendungsbreite, ihre Nutzungsdauer, ihre Wiederverwendung und damit die zu produzierenden Mengen bestimmen, den Mengen und den Eigenschaften der erforderlichen Hilfsstoffe, den Mengen und Eigenschaften der anfallenden Nebenprodukte, den Mengen und der Art der Produkte, die in der Stoffbilanz als Verluste ausgewiesen werden und die gleichzeitig ein Problem des Umweltschutzes sind.

Daraus ergeben sich zahlreiche Schlußfolgerungen. Eine der entscheidenden ist die Gestaltung von abproduktarmen Verfahren. Dieser Grundsatz verlangt die quantitative Überführung der Einsatzprodukte in die gewünschten Zielprodukte bzw. die Verwendung aller anfallenden Produkte für eventuell neu zu ermittelnde Anwendungsfälle. Praktisch ist die Forderung schwierig zu verwirklichen wegen den Gleichgewichtsbedingungen zwischen den Einsatzprodukten und den Reaktionsprodukten und wegen der Vielzahl der Reaktionsmöglichkeiten, die über Kongruenzreaktionen zu anderen Produkten mit oft geringerem Wert führen, weil eine Anwendung mit hohem volkswirtschaftlichen Wert dieser Produkte noch nicht bekannt ist.

**Literatur**

1. LOHS, KH.: Aktuelle Probleme der chem. Toxikologie, S.-B. Akad. Wiss. DDR Nr. 15 29 (1973) Akademie-Verlag Berlin 1974
2. KEIL, G.: Lohs, Kh., Chem. 16 169 (1976)
3. KEIL, G.—TÖPFER, E.—KLEY, G.: Urania 55 (1979), Nr. 8
4. »Untersuchungen zum Aufschluß von Phonolith unter alkalisch hydrothermalen Bedingungen und zur komplexen Nutzung der Produkte«, AdW der DDR, ZIOC/GCT Berlin 1979
5. KEIL, G.—SCHOLTE: Chem. Techn. 24 196 (1972), Chem. Techn. 24 328 (1972)

Dr. I. KEIL

Dr. J. GRÜBLER

Dr. A. RITZMANN

Dr. G. KEIL

} Institut für Chemische Technologie der Akademie der  
} Wissenschaften der DDR, Berlin