

Grundlagen der hydrometallurgischen Verarbeitung von Kraubather Ultramafit zu reinem Magnesiumoxid und anderen Produkten

Michael Grill, Leoben

1. GESCHICHTE UND GRUNDLAGEN

Vorausgeschickt sei, dass dieser Vortrag nur mit dem Verfahren befasst; Produkte und deren Eigenschaften werden nur insofern angeführt als dies im gegebenen Zusammenhang notwendig ist. Über alles, was darüber hinaus geht, wird in der Kurzfassung des Vortrages von Gerhard Graf (MAGNIFIN GmbH) berichtet.

In den sechziger Jahren des 20. Jahrhunderts war absehbar, dass die Lagerstätten/Vorkommen für hochwertiges Magnesiterz bald erschöpft sein würden. Die damaligen Veitscher Magnesitwerke AG (VMAG) entschlossen sich deshalb, ein Verfahren zur Herstellung von hochwertigem Magnesiumoxid aus heimischen Rohstoffen zu entwickeln. Nach umfangreicher Bewertung aller Möglichkeiten wurde schliesslich der Kreisprozess *Aufschluss des magnesiumhaltigen Rohmaterials mit Salzsäure → Reinigung der entstandenen Magnesiumchloridsole → thermische Zersetzung der gereinigten Sole zu Magnesiumoxid und Salzsäure → Rückführung der Salzsäure zum Aufschluss des Rohmaterials* zur weiteren Bearbeitung ausgewählt. Das Verfahren ist seit langem in den Grundzügen bekannt, doch wurde es noch nie so weit entwickelt, dass die Errichtung einer großtechnischen Produktionsanlage denkbar gewesen wäre.

Zu Anfang der 1970er Jahre wurde eine Demonstrationsanlage mit einer Produktion von 7000 t MgO/Jahr in Breitenau am Hochlantsch errichtet und in Betrieb genommen; als Rohstoff diente damals magnesitischer Zyklostenstaub aus den Brennbetrieben der VMAG, der al-

lerdings nur in sehr begrenzter Menge zur Verfügung stand. Man entschloss sich letztlich, weil die Verwendung von Rohmagnesit aus wirtschaftlichen Gründen nicht in Betracht kam, Kraubather Serpentin (aus der Gulsen) einzusetzen. Da dieses Silikat im Vergleich zu den bis dahin verwendeten Magnesiumoxiden bzw.- karbonaten in einigen Bereichen des gegenständlichen Verfahrens völlig anders behandelt werden muss, wurde eine erneute umfangreiche Entwicklungsarbeit notwendig.

Neben einigen Problemen – die meist mit der schwer zu beherrschenden Allgegenwart von Kieselsäure in vielen Teilen der Produktionsanlage zusammenhängen – hat Serpentin auch technisch/wirtschaftliche Vorteile:

- Niedriger Preis und praktisch unerschöpfliche Lagerstätten, und
- im Gegensatz zu magnesitischen Rohstoffen sind weltweit viele Serpentinlagerstätten durch geringe Gehalte an Calcium gekennzeichnet, so auch diejenige in Kraubath (**Tabelle 1**); man kann sich deshalb meist Anlagen zur Abtrennung des Calciums vom Magnesiumoxid ersparen, denn ein Gehalt im Magnesiumoxid an z. B. 0,5 % CaO ist (angesichts minimaler sonstiger Verunreinigungen im Endprodukt) bei den meisten Anwendungen unerheblich, besonders jenen im Feuerfestbereich.
- Ferner ergibt sich die Möglichkeit, außer MgO noch weitere Produkte aus Kieselsäure (siehe Tabelle 1) zu erzeugen, wovon später die Rede sein wird. Als Ergebnis der Entwicklungsarbeit wurde die vorhandene Anlage in Breitenau umgebaut und im Jahr 1982 in Betrieb genommen.

Anfangs wurde höchstwertiger MgO-Sinter produziert, doch ergab sich bald, dass ein aus der MgO-Qualität ANKERMAG B21 (**Tabelle 2**) hergestelltes Magnesiumhydroxid ausgezeichnete Eigenschaften sowie erhebliches wirtschaftliches Potential als umweltfreundliches Flamm- schutzmittel für Kunststoffe hat.

Dieses Produkt benötigt allerdings eine intensive anwendungstechnische Unterstützung der Kunden; da die VMAG auf diesem Gebiet über keine Kenntnisse verfügte, wurde ein joint venture mit der Fa. MARTINSWERK GmbH (Deutschland) (jetzt ALBEMARLE CORP., USA) geschlossen, die aus der Produktion und dem Verkauf von Aluminiumhydroxid große einschlägige Erfahrungen hat; das joint venture mündete in der Gründung einer

Typische chem. Analyse von Kraubather Serpentin

SiO ₂	[Gew. %]	38,76
CaO	[Gew. %]	0,38
Fe ₂ O ₃	[Gew. %]	8,31
Al ₂ O ₃	[Gew. %]	0,40
MnO	[Gew. %]	0,10
Cr ₂ O ₃	[Gew. %]	0,42
NiO	[Gew. %]	0,29
MgO	[Gew. %]	39,91
SO ₄	[Gew. %]	0,03

Tabelle 1: Typische chemische Analyse von Kraubather Serpentin

Typische chemische Analysen der Mg-Endprodukte

		Magnesiumoxid MgO ANKERMAG - B21	Magnesiumhydroxid Mg(OH) ₂ MAGNIFIN - H10
GV	[Gew. %]	1,60	~ 31
SiO₂	[Gew. %]	0,006	0,000
CaO	[Gew. %]	0,45	0,003
Fe₂O₃	[Gew. %]	0,003	0,001
Al₂O₃	[Gew. %]	0,002	0,003
MnO	[Gew. %]	0,001	0,000
Cr₂O₃	[Gew. %]	0,001	0,001
NiO	[Gew. %]	0,005	0,000
Na₂O	[Gew. %]	0,030	0,007
K₂O	[Gew. %]	0,003	0,000
B₂O₃	[Gew. %]	<0,0001	0,000
Cl'	[Gew. %]	1,20	0,037
MgO	[Gew. %]	97,50	99,91
SO₄	[Gew. %]	0,030	0,026

Tabelle 2: Typische chemische Analyse der Mg-Endprodukte

gemeinsamen Firma, der *MAGNIFIN Magnesiaprodukte GmbH & Co KG*.

Weiters wurde eine Anlage zur Herstellung von Wasserglas aus der Kieselsäure, also dem unlöslichen Anteil des Serpentin und Natronlauge, erstellt.

Abb. 1 zeigt schematisch die Konfiguration der Produktionsanlagen:

- In der zentralen „MgO – Anlage“ werden Magnesiumoxid und der (in Salzsäure) unlösliche Anteil des Serpentin hergestellt; bei diesem Anteil handelt es sich um eine Matrix sehr reiner und chemisch hochaktiver Kieselsäure, in der in geringer Menge mit Salzsäure kaum angreifbare Feststoffe wie Chromit und Talk eingelagert sind.

Magnesiumoxid und Kieselsäure werden entweder als Produkte verkauft oder als Zwischenprodukte einer weiteren Verarbeitung bzw. Umwandlung zugeführt.

Auch der „Filterkuchen“ (Hydroxide des Eisens, Aluminiums etc.), der sehr viel kolloidale Kieselsäure enthält und daher leicht hydraulisch abbindet, wird nach Zusatz eines Bindemittels als bergbauliches Versatzmaterial verwendet.

- In der „Wasserglas–Anlage“ wird die Kieselsäure – sofern nicht anderweitig verwertet (siehe oben) – mit Natronlauge zu Na-Wasserglas umgesetzt
- Magnesiumhydroxid wird durch Hydratation von MgO mit Wasser erzeugt; dabei geht gleichzeitig der CaCl₂ – Gehalt des Magnesiumoxids in Lösung.

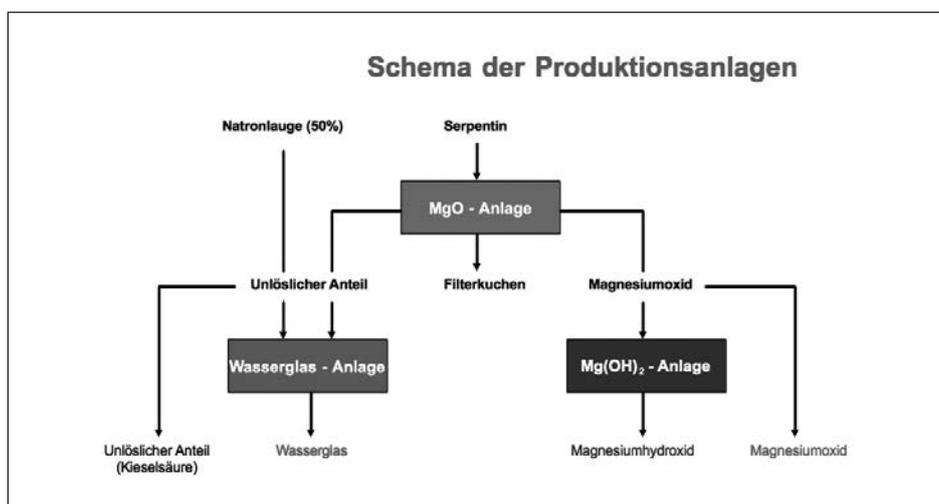


Abb. 1: Schema der Produktionsanlagen für Wasserglas, Magnesiumhydroxid und Magnesiumoxid *MAGNIFIN Magnesiaprodukte GmbH & Co KG*

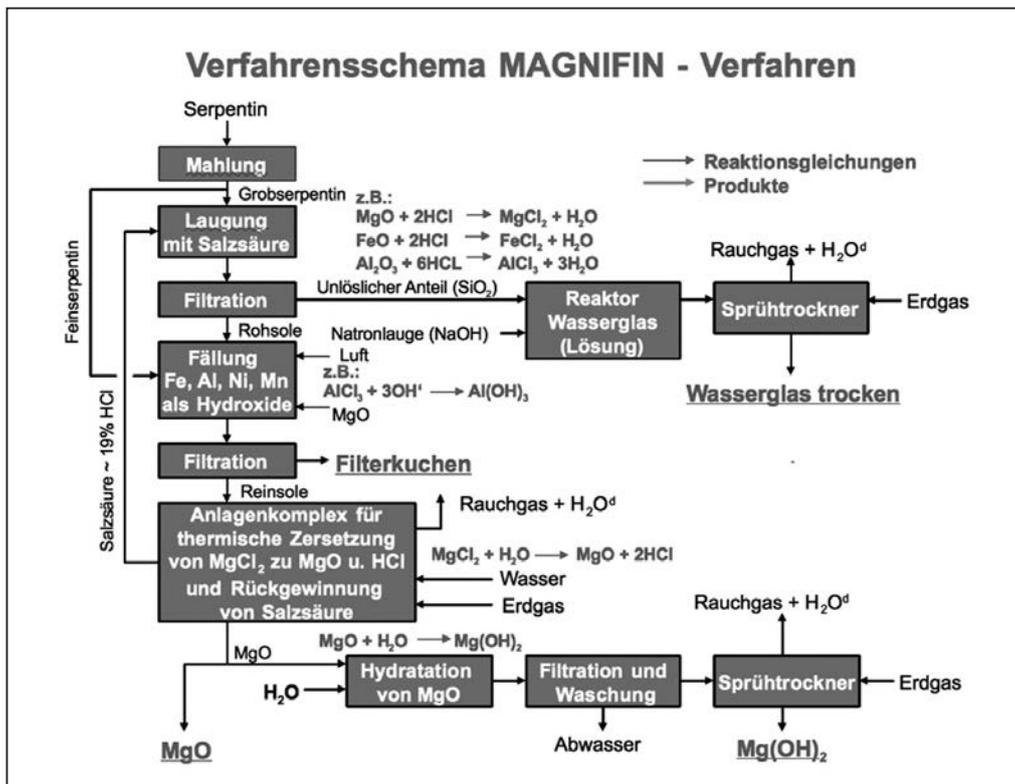


Abb. 2: Verfahrensschema MAGNIFIN-Verfahren

Im Jahr 2005-2006 wurde die Kapazität der Anlage auf ca. 14000 t/a MgO verdoppelt.

2. VERFAHREN

Abb. 2 zeigt den Ablauf des Verfahrens kurz dargestellt:

- Zunächst wird der von der PRONAT Steinbruch Preg GmbH in einer Körnung 8-16 mm bezogene **Serpentin** im Bereich „**MAHLUNG**“ in der Hauptmenge auf < 1 mm („Grobserpentin“) zerkleinert; dieser Anteil geht in den Bereich „**Laugung mit Salzsäure**“. Der zweite Anteil „Feinserpentin“ (0-0,3 mm), aus dem nach der Mühle angeordnetem Windsichter, dient zur Fällung der Hydroxide des Eisens und Aluminiums.
- Im Bereich „**LAUGUNG MIT SALZSÄURE**“ wird der Grobserpentin in einer Rührkesselkaskade mit heißer Salzsäure (ca. 100 °C, 19 % HCl) behandelt; dabei gehen – mit Ausnahme eines Großteils der Kieselsäure und einiger geringer Anteile von mit Salzsäure nicht angreifbaren Begleitmineralien – praktisch alle Bestandteile des Serpentin, besonders Magnesium, Eisen, Aluminium, Nickel, in Lösung: Rohsole.
- Im darauf folgenden Bereich „**FILTRATION**“ werden die unlöslichen Anteile der Rohsole mit Vakuumbandfiltern abgetrennt und der Filterkuchen mit Wasser gewaschen.
- Beim Bereich „**FÄLLUNG Fe, Al, Ni, Mn ALS HYDROXIDE**“ handelt es sich um eine Fällungsanlage in Gestalt einer kontinuierlich betriebenen Rührkessel-

kaskade sowie einer Filterpresse. In der Kaskade werden zuerst Eisen und Aluminium mit Feinserpentin bei pH~4 und dann mit einer geringen Menge MgO (Krustenmaterial) Ni und Mn bei pH~7 gefällt. Dann wird filtriert (Reinsole) und der Filterkuchen gewaschen.

- Die Reinsole gelangt dann in den „**ANLAGENKOMPLEX FÜR THERMISCHE ZERSETZUNG VON MgCl₂ ...**“. Wie in Abb. 3 dargestellt, sind die zentralen Anlagenteile dort der Sprührösten zur Zersetzung von Magnesiumchlorid zu Magnesiumoxid und Chlorwasserstoff sowie die Füllkörperkolonne zum Kondensieren des Chlorwasserstoffes zu Salzsäure.

Der Sprührösten besteht aus einem im Wesentlichen leeren Raum, der durch radial angeordnete Erdgasbrenner auf ca. 500 °C beheizt wird; in ihn wird die vom Rekuperator (siehe nächster Absatz) kommende MgCl₂-Sole eingesprüht. Die Hauptmenge des MgO fällt am Boden des Ofens an, der Rest wird am Zyklon von den Rauchgasen getrennt.

Die Rauchgase gelangen in einen Rekuperator, wo sie in direkten Kontakt mit der Reinsole treten; dabei werden die Rauchgase gekühlt und die MgCl₂-Konzentration der zulaufenden Rohsole wird entsprechend erhöht.

Zuletzt wird HCl aus den Rauchgasen in der Füllkörperkolonne mit Wasser zu Salzsäure von ca. 19 % kondensiert; eine höhere Konzentration der Säure kann – ohne zusätzliche kostspielige Maßnahmen – nicht erreicht werden, da sie bei 20,4 % HCl ein Azeotrop

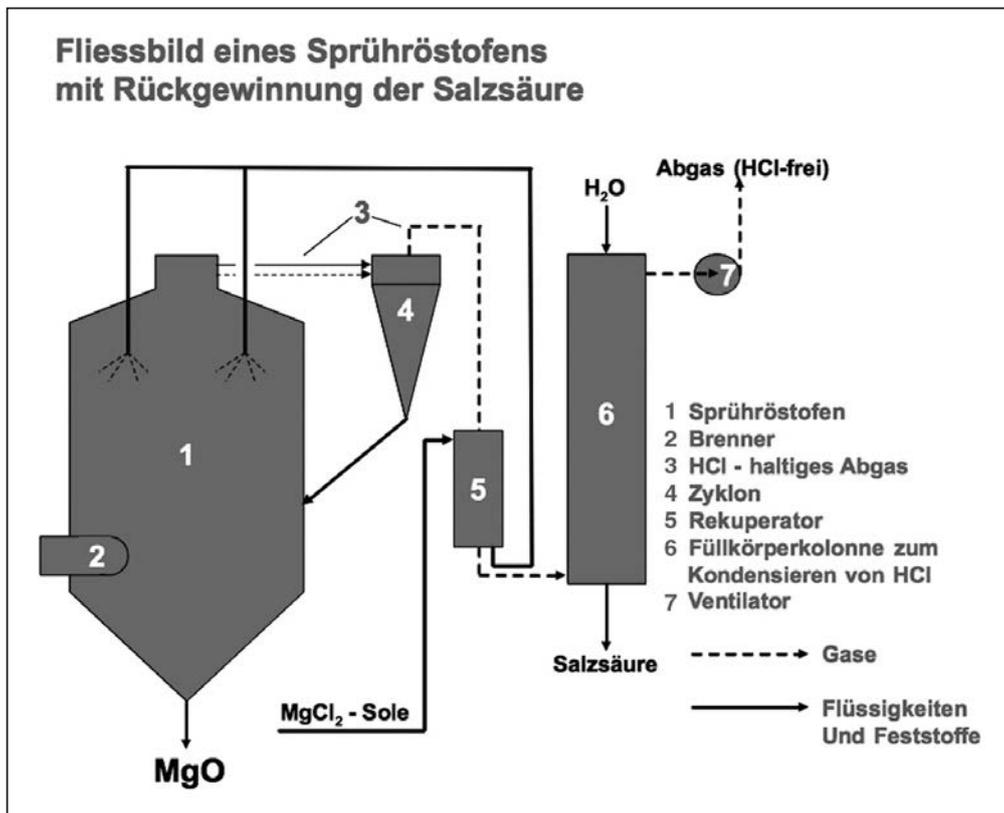


Abb. 3: Fließbild eines Sprühhrostofens mit Rückgewinnung der Salzsäure

bildet, von dem man einen Sicherheitsabstand einhalten muss, um Emissionen zu vermeiden. (Azeotrop: Flüssigkeit, die sich aus zwei oder mehreren chemischen Verbindungen zusammensetzt, aber trotzdem einen bestimmten, konstanten Siedepunkt besitzt.)

Im Rahmen des Kreisprozesses wird die Salzsäure erneut zur Laugung des Grobserpentins verwendet, wie **Abb. 2** zeigt.

Eine typische chemische Analyse des von MAGNIFIN hergestellten Magnesiumoxids ist der **Tabelle 2** unter ANKERMAG B21 zu entnehmen; es kann als solches auf den Markt gebracht oder zur Herstellung von Magnesiumhydroxid verwendet werden. Dies geschieht in

- „**HYDRATATION VON MgO**“; dazu wird Magnesiumoxid mit heißem entionisiertem Wasser behandelt, hernach filtriert, der Filterkuchen ausgewaschen, resuspendiert und sprühgetrocknet; das Ergebnis ist ein Magnesiumhydroxid höchster Reinheit (siehe Tabelle 2, unter MAGNIFIN H10) das

sich für eine Vielzahl von Anwendungen eignet, deren weitaus wichtigste die Flammhemmung in Kunststoffen ist; in dieser Anwendung ist MAGNIFIN nunmehr Weltmarktführer.

- Im „**REAKTOR WASSERGLAS (LÖSUNG)**“ werden diese Substanzen (Natriumgläser) in der Zusammensetzung nach Wunsch der Kunden hergestellt. Bei dem Reaktor handelt es sich um ein Rührwerksgefäß in dem der unlösliche Anteil von der Laugung des Rohserpentins mit Natronlauge kontaktiert wird. Man kann so Wassergläser mit beliebigen $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnissen herstellen. Die Lösung wird getrocknet und als leicht wasserlösliches Pulver ausgeliefert.

Zwei Anlagen dieser Art – in der Slowakei und in Ex-Jugoslawien – doch mit Magnesit als Rohstoff – sind nie richtig in Betrieb gekommen und wurden nach kurzer Zeit wieder stillgelegt.

Die im Vorstehenden beschriebene Anlage mit dem Rohstoff Serpentin ist bis heute die einzige geblieben und seit 1982 in Betrieb.