

(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 2007/128696 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/054058

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

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 020 841.2 4. Mai 2006 (04.05.2006) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **KRAUSE-RÖHM-SYSTEME AG** [DE/DE]; Post-
fach 40 14 66, 80714 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KRAUSE, Eber-
hard** [DE/DE]; Remanestr. 39, 16540 Hohen Neuendorf
(DE). **RÖHM, Valentin** [DE/DE]; Hübnerstr. 22, 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 VALUABLE PRODUCTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR WERTSTOFFGEWINNUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for obtaining valuable products using red mud, which accumulates during the manufacture of aluminium by the Bayer method. The method according to the invention comprises the steps: a) reduction of at least one part of the iron(III) oxide and/or iron(III) hydroxide using at least one reductant that contains at least one hydrocarbon; and b) separation of at least one solid phase of the reaction mixture from at least one liquid and/or gaseous phase, the solid and/or liquid and/or gaseous phase comprising at least one valuable product that at least contains magnetite and the reductant comprising methane and/or natural gas and/or ethanol and/or carbon.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Wertstoffgewinnung mittels Rotschlamm, welcher bei der Aluminiumherstellung durch das Bayer-Verfahren anfällt, und umfasst die Schritte a) Reduzieren wenigstens eines Teils eines im Rotschlamm enthaltenen Eisen(III)-oxids und/oder Eisen(III)-hydroxids mit wenigstens einem Reduktionsmittel, welches wenigstens einen Kohlenwasserstoff umfasst und b) Abtrennen wenigstens einer festen Phase des Reaktionsgemischs von wenigstens einer flüssigen und/oder gasförmigen Phase, wobei die feste und/oder die flüssige und/oder gasförmige Phase mindestens einen, zumindest Magnetit umfassenden Wertstoff umfasst und wobei das Reduktionsmittel Methan und/oder Erdgas und/oder Ethanol und/oder Kohle umfasst.

WO 2007/128696 A2

Verfahren zur Wertstoffgewinnung

Stand der Technik

- 5 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, Natriumoxid und Natronlauge zusammensetzt ist. Der Name Rotschlamm stammt von seiner durch Eisen(III)-oxid hervorgerufenen roten
10 Farbe. Die Aufarbeitung des Rotschlammes wird dadurch erschwert, dass die Partikel des Rotschlammes bedingt durch den Herstellungsprozess einen im Schnitt sehr geringen Durchmesser im Bereich zwischen 0,1-1 μm besitzen. Insbesondere eine Abtrennung des Eisen(III)-oxids von den restlichen Silikaten, Aluminaten und Oxiden stellt ein komplexes technisches Problem dar und wurde bislang nicht
15 zufriedenstellend gelöst.

- Zu jeder produzierten Tonne Aluminium fallen je nach Qualität des verwendeten Bauxits 0,5-1,5 Tonnen Rotschlamm als nicht vermeidbarer Begleiter an. Die dabei jedes Jahr entstehende Menge beträgt mehrere Millionen Tonnen und stellt zusammen mit dem bereits vorhandenen Rotschlamm ein ernsthaftes Problem
20 dar. Da Rotschlamm bisher im Wesentlichen als Abfallprodukt betrachtet wird, wird er weitgehend ungenutzt durch Einlagerung in abgedichteten Deponien entsorgt. Die einzige Nutzung besteht dabei in der Wiedergewinnung der sich am Deponieboden absetzenden Natronlauge und ihrer Rückführung in das Bayer-Verfahren. Diese Form der Entsorgung führt neben Problemen des
25 Umweltschutzes auch zu beträchtlichen finanziellen Problemen. Die Lagerung in Deponien ist teuer und aufwendig, da große Flächen 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 ein zusätzliches wirtschaftliches Problem dar.

Zahlreiche Versuche wurden daher unternommen, um den bislang als Abfallprodukt betrachteten Rotschlamm in nutzbare Wertstoffe umzuwandeln und einer wirtschaftlichen Verwertung zuzuführen. Jeder vorteilhafte Ansatz sollte dabei das im Rotschlamm enthaltene Potenzial so weit wie möglich ausschöpfen und eine umfassende Verwertung der enthaltenen Komponenten bieten. Ein neueres Verfahren von Virotec International LTD, geschützt als „Basecon™ Technology“, erreicht durch den Umsatz von Rotschlamm mit Meerwasser eine Verringerung des pH-Wertes auf etwa 9 und eröffnet dadurch verschiedene Anwendungsmöglichkeiten für den dealkalisierten Rotschlamm wie etwa den Einsatz als Flockungsmittel oder seine Verwendung als Behandlungsmittel für saure Abwässer bzw. saure Böden.

Nachteilig an diesem Verfahren ist der Umstand anzusehen, dass die Verwendung von jährlich etwa 1 Millionen Tonnen im Rahmen dieses Verfahrens weniger als 2 % der Jahresproduktion entspricht und es daher nicht geeignet ist, die jährlich anfallende Rotschlamm Menge zu bewältigen und insbesondere keine Lösung für die bereits deponierten Rotschlamm-Abfälle darstellt. Weiterhin ist als nachteilig anzusehen, dass kein umfassender Gebrauch der verschiedenen, im Rotschlamm enthaltenen Wertstoffe erfolgt und so das vorhandene wirtschaftliche und ökologische Potenzial nur zu einem Bruchteil genutzt wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein großtechnisch realisierbares Verfahren zur möglichst umfassenden Verwertung von Rotschlamm zur Verfügung zu stellen, welches sowohl für den jährlich anfallenden wie auch für den bereits deponierten Rotschlamm einsetzbar ist.

Darstellung der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch 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 beschrieben.

Erfindungsgemäß wird Rotschlamm in einem Verfahren zur Wertstoffgewinnung mit folgenden Schritten eingesetzt: a) Reduzieren zumindest eines Teils eines im Rotschlamm enthaltenen Eisen(III)-oxids und/oder Eisen(III)-hydroxids mit wenigstens einem Reduktionsmittel, welches wenigstens einen Kohlenwasserstoff umfasst und b) Abtrennen wenigstens einer festen Phase des Reaktionsgemischs von wenigstens einer flüssigen und/oder gasförmigen Phase, wobei die feste und/oder die flüssige und/oder gasförmige Phase mindestens einen, zumindest Magnetit umfassenden Wertstoff umfasst und wobei das Reduktionsmittel Methan und/oder Erdgas und/oder Ethanol und/oder Kohle umfasst. Ein solches Verfahren bietet verschiedene Vorteile. Rotschlamm enthält neben Silikaten, Titanoxiden, Restnatronlauge und diversen anderen Verbindungen als Hauptkomponente Eisen(III)-oxid bzw. -hydroxid in Form von Hämatit und Goethit mit einem Gewichtsanteil zwischen 30 und 60%. Rotschlamm bietet sich daher in idealer Weise zur Wertstoffgewinnung durch Reduktion der enthaltenen Eisen(III)-Komponenten an. Als vorteilhaft ist dabei der Umstand anzusehen, dass das Reduktionsmittel selbst zu Wertstoffen oxidiert wird. In Abhängigkeit des gewählten Reduktionsmittels entsteht bei der Reaktion mit Eisen(III)-oxid bzw. Eisen(III)-hydroxid Synthesegas, Ethen oder Acetaldehyd, welche ihrerseits als zentrale Ausgangskomponenten verschiedener chemischer Reaktionen wichtige Wertstoffe darstellen. Methan bietet dabei den Vorteil, dass es in großen Mengen praktisch weltweit verfügbar ist und eine sehr kostengünstige Reaktionsdurchführung ermöglicht. Der Einsatz von Erdgas bietet den Vorteil, dass das Verfahren auch an abgelegenen Erdgaslagerstätten wie beispielsweise Alaska wirtschaftlich durchführbar ist. Das Erdgas wird in vorteilhafter Weise während des Verfahrens zusätzlich entschwefelt. Ebenso ist die Verwendung von Alkohol als Reduktionsmittel insbesondere unter Umweltschutzaspekten als vorteilhaft anzusehen, da so die Konvertierung eines bisher als Abfall eingestuftes Produkts mit Hilfe eines nachwachsenden Rohstoffs ermöglicht wird und zusätzlich den vielseitig in der chemischen Industrie einsetzbaren Wertstoff Acetaldehyd liefert. Da Alumina-Fabriken, die beim Aufarbeiten von Bauxit zu Aluminiumoxid Rotschlamm produzieren, üblicherweise kohlegefeuerte Boiler für die Heizdampfproduktion einsetzen, bietet Kohle als kohlenwasserstoffhaltiges Reduktionsmittel 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 beim Einsatz von Kohle als Reduktionsmittel somit eine signifikante Senkung der Prozesskosten erzielt.

Die Reaktion kann dabei beispielsweise in einem Durchlauf-Reaktor durchgeführt werden. Denkbar sind jedoch auch andere geeignete Reaktorvorrichtungen wie etwa Drehrohröfen. Nach Abschluss der Reduktion, welche leicht durch den Farbwechsel von rot (Fe_2O_3) nach schwarz (Fe_3O_4) bestimmbar ist, liegen in Abhängigkeit des gewählten Kohlenwasserstoffs und der gewählten Reaktionsbedingungen zumindest eine feste Phase, bestehend aus Reduktionsprodukten und restlichem Rotschlamm, sowie eine flüssige und/oder gasförmige Phase vor. Mindestens eine dieser Phasen beinhaltet dabei einen durch die Reduktion gewonnenen Wertstoff. Dabei ist als Wertstoff vor allem das wertvolle Eisenerz Magnetit zu nennen, welches in der festen und/oder flüssigen Phase zusammen mit Restoxiden, Aluminaten und –silikaten vorliegt. Rotschlamm stellt damit eine in Zeiten zunehmender Rohstoff-Verknappung wertvolle Quelle für Eisenerz dar, welches insbesondere in der Eisenverarbeitung zur Herstellung von Stählen benötigt wird. Die Konzentration an reinem Magnetit liegt dabei mit mindestens 90 % etwa doppelt so hoch wie die in hochwertigem Naturerz. Betrachtet man nicht nur die jährlichen anfallenden Mengen an Rotschlamm, sondern auch die vielen Millionen Tonnen an bereits deponiertem Rotschlamm, wird die Bedeutung des Verfahrens als einfache und kostengünstige Möglichkeit zur ökologisch und wirtschaftlich vorteilhaften Eisenerz-Gewinnung deutlich. Das Abtrennen der festen von der flüssigen und/oder gasförmigen Phase wird in einfacher Weise mit Hilfe eines mit dem Reaktor gekoppelten Gasseparators und/oder Feststoffabscheiders durchgeführt. Denkbar sind allerdings auch andere Trennverfahren wie beispielsweise Flotationstrennverfahren.

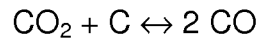
In einer vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist vorgesehen, dass die in Schritt b) abgetrennte gasförmige Phase zumindest Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff umfasst. Insbesondere in Kombination mit der bereits erwähnten Verwendung von Methan und/oder Erdgas und/oder Kohle als Reduktionsmittel, liefert das Verfahren neben Magnetit auch Synthesegas ($\text{CO} + \text{H}_2$) als zusätzlichen Wertstoff in der gasförmigen Phase. Das bei der

Umwandlung von Methan entstehende Synthesegas besitzt im Vergleich zu Synthesegas, welches durch andere denkbare Edukte gebildet wird, den höchsten Anteil an Wasserstoff im Verhältnis zu Kohlenmonoxid. Dadurch eignet es sich besonders als Ausgangskomponente verschiedener wichtiger chemischer Reaktionen wie beispielsweise der Methanol-Synthese oder der Umwandlung von Alkenen in um eine Methylengruppe verlängerte Aldehyde gemäß der sogenannten Oxosynthese.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist vorgesehen, dass das Verfahren nach Schritt b) einen zusätzlichen Schritt c) umfasst, welcher ein Auftrennen der abgetrennten festen Phase in wenigstens eine erste magnetisierbare und eine zweite nicht-magnetisierbare Komponente beinhaltet, wobei die erste Komponente wenigstens Magnetit und die zweite Komponente wenigstens ein Oxid und/oder Silikat umfasst. Als vorteilhaft ist dabei der Umstand anzusehen, dass auf diese Weise eine Zerlegung von Rotschlamm in ein magnetisierbares Eisenerz und einen nicht-magnetisierbaren, eisenarmen Restmineralstock und damit eine umfassende Verwertung der verschiedenen Rotschlamm-Komponenten ermöglicht wird. In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass der zusätzliche Verfahrensschritt c) das Verwenden mindestens eines Magnetabscheiders umfasst. Da Magnetit eine Spinellstruktur AB_2O_4 besitzt, in der Eisen(II)-Ionen die oktaedrischen und Eisen(III)-Ionen die tetraedrischen Plätze besetzen, ist es ferromagnetisch und stark magnetisierbar. Mit Hilfe eines Magnetabscheiders kann so eine technisch besonders einfache und kostengünstige Möglichkeit geschaffen werden, den Rotschlamm praktisch quantitativ in magnetisierbares Eisenerz und nicht-magnetisierbare, eisenarme Komponenten aufzutrennen.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist vorgesehen, dass das Verfahren nach Schritt b) und/oder gegebenenfalls c) den folgenden zusätzlichen Schritt d) umfasst, wobei Schritt d) im Aufreinigen der gasförmigen Phase besteht und das Aufreinigen vorzugsweise das Entfernen von CO_2 aus der gasförmigen Phase umfasst. Dieser Schritt stellt in vorteilhafter Weise sicher, dass das in Schritt c) abgetrennte Synthesegas optimal auf die Anforderungen eventueller weiterer Verarbeitungsverfahren abgestimmt wird. Der

Aufreinigungsschritt umfasst dabei vorzugsweise ein Entfernen von CO₂ aus der gasförmigen Phase, welches über die allgemeine Gleichung

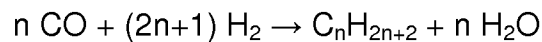


mit Kohlenmonoxid in Zusammenhang steht. Denkbar sind aber auch sonstige
5 Maßnahmen zur Aufreinigung der gasförmigen Phase wie beispielsweise Wasserentfernung und Trocknung, Rußabtrennung, Entschwefelung oder Maßnahmen zur Einstellung des gewünschten CO:H₂ Verhältnisses.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass das Aufreinigen in Schritt d) das Verwenden eines modifizierten Benfield™-
10 Prozesses umfasst. Dabei wird die abgetrennte gasförmige Phase in einem zyklischen Verfahren mittels warmer Kaliumcarbonat-Lösung von CO₂, H₂S und anderen sauren Komponenten befreit. Vorteilhaft ist an diesem Verfahren der Umstand anzusehen, dass in einem Schritt eine Entfernung von unerwünschtem CO₂ und eine Entschwefelung der gasförmigen Phase durchgeführt wird. Ein
15 weiterer Vorteil ist die geringe Löslichkeit des aufzureinigenden Synthesegases in der verwendeten Kaliumcarbonat-Lösung. Zusätzlich umfasst der modifizierte Benfield™-Prozess ausschließlich Ausgangsverbindungen, die zu geringen Kosten weltweit bezogen werden können.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens
20 ist vorgesehen, dass das Verfahren nach Schritt b) und/oder gegebenenfalls Schritt c) und/oder d) den folgenden zusätzlichen Schritt e) umfasst, welcher ein Durchführen eines Kohlenwasserstoff-Synthese-Verfahrens, insbesondere eines Fischer-Tropsch- und/oder eines Gas-To-Liquids-Verfahrens beinhaltet, wobei mindestens ein Edukt der Synthese mindestens eine aus der in Schritt b)
25 abgetrennten gasförmigen Phase stammenden Komponente umfasst, mindestens ein Produkt mindestens einen Kohlenwasserstoff umfasst und wobei das Synthese-Verfahren das Verwenden wenigstens einer katalytisch wirksamen Komponente umfasst. Beim Fischer-Tropsch-Verfahren handelt es sich um ein großtechnisches Verfahren zur Umwandlung von Synthesegas (CO/H₂) in flüssige

Kohlenwasserstoffe. Der allgemeine Mechanismus lässt sich mit folgender Formel beschreiben:



Die Reaktion läuft katalytisch beschleunigt üblicherweise unter Druck bei
5 Temperaturen zwischen 200°C und 350°C ab und liefert neben Paraffinen, Alkenen und Alkoholen vor allem Benzin und Öle. Dies stellt besonders im Hinblick auf die schwindenden Rohölvorkommen einen wichtigen alternativen Syntheseweg zur Kraftstoffgewinnung dar. Durch Fraktionierung kann aus den erhaltenen Kohlenwasserstoffen unter anderem ein hochwertiger Kraftstoff für
10 Dieselmotoren gewonnen werden. Dieser hat den Vorteil farb- und geruchlos, völlig schwefelfrei und frei von aromatischen oder organischen Stickstoff-Verbindungen zu sein. Zusätzlich ist er biologisch abbaubar und ungiftig. Sollte das durch die Reduktion des Eisen(III)-Anteils erhaltene Synthesegas nicht den zum Durchführen des Fischer-Tropsch-Verfahrens notwendigen Wasserstoffanteil
15 besitzen, kann dieser nachträglich zugemischt werden. Eine weitere vorteilhafte Möglichkeit zur Gewinnung zusätzlicher Wertstoffe stellt in Kombination mit der Verwendung von Erdgas als Reduktionsmittel in Schritt a) das Durchführen eines GtL-Verfahrens (Gas-to-Liquids) dar. Dabei wird zunächst Erdgas durch Zufuhr von Sauerstoff zu Synthesegas umgewandelt, welches in oben beschriebener
20 Weise zu flüssigem Kohlenwasserstoff weiterverarbeitet wird. Die genannten Vorteile der Fischer-Tropsch-Produkte gelten daher auch für GtL-Produkte. Als für das Fischer-Tropsch-Verfahren geeignete Katalysatoren sind in der Literatur unter anderem verschiedene Cobalt- und Eisen-Katalysatoren beschrieben.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens
25 ist vorgesehen, dass zumindest eine Komponente des Rotschlamm selbst die katalytisch wirksame Komponente ist. Als besonders wirksamer Katalysator zur Durchführung eines Fischer-Tropsch-Verfahrens ist dem Fachmann Magnetit bekannt. Daher ist in vorteilhafter Weise vorgesehen, dass durch Reduktion des Eisen(III)-Anteils von Rotschlamm in Schritt a) hergestellter und in Schritt b)
30 und/oder c) abgetrennter Magnetit als katalytisch wirksame Komponente des Fischer-Tropsch-Verfahrens verwendet wird. Dadurch ermöglicht die

Konvertierung von Rotschlamm im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens Zugang zu verschiedenen weiteren Wertstoffen und stellt eine günstige, umfassende, ökologisch und wirtschaftlich bedeutsame Verwertungsmöglichkeit des bislang als Abfall begriffenen Rotschlammes dar.

- 5 Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft die Verwendung einer in Schritt c) gemäß Anspruch 3 abgetrennten zweiten, nicht magnetisierbaren Komponente als wenigstens ein Zementzuschlagstoff. Der nach der Abtrennung von Magnetit erhaltene eisenarme Restmineralstock eignet sich dabei in vorteilhafter Weise als Zementzuschlagstoff, was ansonsten wegen der durch den hohen Eisengehalts
- 10 von Rotschlamm bedingten komplexen Reaktionen, die als Rostbildung bezeichnet werden, nicht möglich wäre. Denkbar ist auch das zusätzliche Hinzufügen eines bestimmten Masseanteils an Calciumcarbonat (Kalkstein). Auf diese Weise wird die Mineralbildung gefördert und liefert einen hydraulischen Zement. Zusätzlich werden eventuell vorhandene alkalische Komponenten durch
- 15 Nebenreaktionen zum großen Teil in Silikate eingebunden, so dass das Endprodukt einen schwach alkalischen pH-Wert im Bereich zwischen 7 und 9 besitzt. Die Verwendung des Restmineralstocks bietet somit zusammen mit den bereits beschriebenen Verwertungsmöglichkeiten die vollständige Verwertung aller Komponenten von Rotschlamm. Auf diese Weise erübrigt sich die Notwendigkeit
- 20 der Entsorgung und insbesondere der Einlagerung des Rotschlammes in Deponien. Damit verbunden sind nicht nur enorme Einsparungen durch den Wegfall der Deponie-bezogenen Kosten, sondern im Gegenteil besondere Vorteile durch die wirtschaftliche Verwertung der produzierten Wertstoffe.

- Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft die Verwendung von mindestens einer
- 25 aus der in Schritt b) gemäß Anspruch 1 abgetrennten gasförmigen Phase stammenden Komponente als Edukt zum Durchführen eines Kohlenwasserstoff-Synthese-Verfahrens, insbesondere eines Fischer-Tropsch- und/oder eines Gas-To-Liquids-Verfahrens, wobei mindestens ein Produkt mindestens einen Kohlenwasserstoff umfasst und wobei das Synthese-Verfahren das Verwenden
- 30 wenigstens einer katalytisch wirksamen Komponente umfasst. Die dadurch realisierten Vorteile sind bereits den vorhergehenden Vorteilsbeschreibungen zu entnehmen.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Verwendung ist vorgesehen, dass zumindest eine Komponente des Rotschlamm selbst die katalytisch wirksame Komponente ist. Wie bereits erwähnt, ist dem Fachmann Magnetit als besonders wirksamer Katalysator zur Durchführung eines Fischer-Tropsch-Verfahrens bekannt. Daher ist in vorteilhafter Weise vorgesehen, dass durch Reduktion des Eisen(III)-Anteils von Rotschlamm in Schritt a) hergestellter und in Schritt b) und/oder c) abgetrennter Magnetit als katalytisch wirksame Komponente des Fischer-Tropsch-Verfahrens verwendet wird.

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

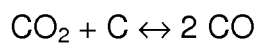
Beispiel 1:

Getrockneter Rotschlamm mit einem Wassergehalt unter 5 % wird einer Reduktion der Eisen(III)-Salze zu Magnetit unterzogen. Die Reduktion zu Magnetit erfolgt dabei durch Überleiten von Methan bei einer Temperatur zwischen 250°C und 800°C. Die Abtrennung der festen von der gasförmigen Phase erfolgt nach Abschluss der Reduktion mit Hilfe eines Feststoffabscheiders. Das Ende der Reaktion kann dabei in einfacher Weise durch den Farbwechsel von rot (Fe_2O_3) nach schwarz (Fe_3O_4) bestimmt werden. Die anschließende Auftrennung der festen Phase in eine magnetisierbare und eine nicht-magnetisierbare Phase wird in einfacher Weise mit Hilfe eines Magnetabscheiders durchgeführt. Dabei wird Magnetit vom übrigen Mineralgemisch abgetrennt und kann in bekannter Weise weiterverarbeitet werden. Das übrige Mineralgemisch wird mit 10 % Calciumcarbonat (w/w) versetzt und als Zementzuschlagstoff verwendet.

Beispiel 2:

Rotschlamm mit einem Wassergehalt unter 20 % wird einer Reduktion der enthaltenen Eisen(III)-oxide und Eisen(III)-hydroxide zu Magnetit unterworfen. Die Reduktion zu Magnetit erfolgt dabei durch Überleiten von Methan, Erdgas oder Ethanol unter unterstöchiometrischen Bedingungen bei Temperaturen zwischen 650-1100°C in einem Wirbelschichtreaktor. In dieser Reduktionsstufe werden die

unmagnetischen Eisen(III)-oxide und -hydroxide praktisch vollständig zu Magnetit reduziert. Zusätzlich bilden sich aufgrund des relativen Sauerstoffmangels reduzierend wirkende Kohlenstoffpartikel. Die gasförmigen Reaktionsprodukte umfassen neben H₂O und CO₂ insbesondere CO, wobei sich das entsprechend
5 der endothermen Boudouard-Reaktion



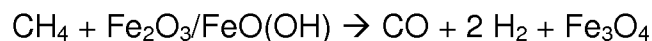
einstellende Gleichgewicht gemäß dem Prinzip von Le Chatelier durch Temperaturerhöhung bzw. durch Drucksenkung auf die Produktseite verschoben werden kann. So wird beispielsweise bei einer Temperatur von 1000 °C und einem
10 Druck von 10⁵ Pa eine Ausbeute von mindestens 98 % CO erzielt. Bei einer verringerten Temperatur zwischen 650-700 °C sinkt die Ausbeute an CO unter 50 %. Außerdem entsteht in Nebenreaktionen der Pyrolyse unter katalytischer Wirkung der aktivierten Eisenoxide Wasserstoff.

Die gasförmige Phase wird anschließend von der festen, Magnetit umfassenden
15 Phase abgetrennt und aufgereinigt, wobei insbesondere das entstandene CO₂ entfernt wird. Das Aufreinigen erfolgt dabei mit Hilfe eines modifizierten Benfield™-Prozesses. Das aufgereinigte CO- und H₂-reiche Gas wird anschließend wieder in den Reduktions-Prozess zurückgeführt und zur weiteren Reduktion des Eisen(III)-oxids und Eisen(III)-hydroxids im Kreislauf eingesetzt.

Die abgetrennte feste Phase, welche das magnetische Eisenerz Magnetit sowie
20 nebeneordnete Titaneisenerzkomponenten umfasst, wird nach dem Abkühlen mit Hilfe eines Magnetabscheiders vom nichtmagnetischen Restmineralstock separiert. Dieser enthält vor allem ein Alumosilikate enthaltendes Gemisch aus Tonerden und Quarzsand (10 %) mit geringen Anteilen von Kalk (3 %). Dieses
25 kann beispielsweise als Zementzuschlagstoff, als Bodenverbesserer oder als Mineraldünger eingesetzt werden, da die Tonminerale entscheidend für die Wasserhaltung von Böden sind. Bei der Wasserhaltung von Böden handelt es sich um einen Aspekt, der besonders für die Bauxitabbauländer wichtig ist, weil die Bodenzerstörung in tropischen Ländern gerade durch das Auswaschen der
30 Tonminerale mitverursacht wird.

Beispiel 3:

Entwässerter Rotschlamm wird wie zuvor beschrieben mit Erdgas als preisgünstigem Reduktionsmittel bei Temperaturen zwischen 230-650 °C unter Sauerstoffabschluß umgesetzt. Die Reaktion umfasst dabei eine katalytische partielle Oxidation bei moderaten Temperaturen, wobei insbesondere Eisen-(III)-oxide reduziert werden und Methan in einem Reformingprozess zu Kohlenmonoxid CO und Wasserstoff H₂ nach der Gleichung:



oxidiert. Dadurch entstehen prozessintern weitere reduzierende Gase, deren Überschuss als Brenngas oder in anderen chemischen Verfahren verwendet werden kann und ein wertvolles Nebenprodukt darstellt. Gleichzeitig werden in Nebenreaktionen Kohlendioxid und Wasser gebildet. Der Reaktion muss Wärme zugeführt werden, da die Hauptreaktion endotherm ist.

Der Prozess wird aus ökonomischen Gründen kontinuierlich in einem Durchlaufreaktor geführt. Das heiße Mineralgemisch wird beispielsweise über einen Schneckenextruder ausgetragen und über eine Wärmetauscher-Strecke zur Rückgewinnung von Wärme für die Entwässerung geführt. Danach werden die zusammengebackenen Mineralpartikel zwischen Walzen wieder zu dem feinstgemahlenen Ausgangsprodukt zerdrückt. Ablaufende Mineralisierungsprozesse während der Entstehung von Magnetit sorgen für eine verbesserte Phasenseparation durch den in der nächsten Stufe vorgesehenen Magnetabscheider und verhindern das Verhaken magnetischer oder unmagnetischer Mineralpartikel.

Am Ende werden Magnetit und getrennt davon eine Mischung basischer Tonminerale mit Kalk und Quarzsand erhalten, das wie bereits beschrieben weiter verwendet wird. Die Ausbeute an Magnetit beträgt mindestens 75 % und kann durch fachübliche Maßnahmen bis auf 95 % gesteigert werden.

Beispiel 4:

- 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 >30 % (w/w), SiO_2 in Mengen zwischen 5-10 % (w/w) sowie Kalk aus der Rückgewinnung von Natronlauge in 3-5 % (w/w). Der Wassergehalt des Rotschlammes beträgt üblicherweise zwischen 25-40 % (v/w). Die Gewinnung der Eisenoxide und des Titans als Ilmenit ist in einfacher Weise möglich, wenn die im Rotschlamm vorliegenden Oxide/Hydroxide der Metalle unter reduzierenden Bedingungen einer thermischen Behandlung bei Temperaturen von mindestens 750 °C bis max. 1100 °C ausgesetzt werden. Dabei bilden sich Ilmenit aus Rutil (TiO_2) und den Eisenverbindungen. Die Eisenminerale werden zur thermodynamisch stabilsten Verbindung Magnetit umgesetzt. Diese beiden Mineralien sind aufgrund ihrer stark magnetischen Eigenschaften leicht mit bekannten Techniken vom unmagnetischen Rest abtrennbar. Ebenfalls können bekannte Flotationstechniken zur Trennung benutzt werden.
- Das Verfahren wird im vorliegenden Ausführungsbeispiel 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 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 sowohl stark exotherme Reaktionen wie die Oxidierung des Kohlenstoffs ($\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$) als auch endotherme Reaktionen wie die Bildung von Kohlenmonoxid nach der Boudouard-Reaktion ($2 \text{CO} \leftarrow \text{C} + \text{CO}_2$) gleichzeitig stattfinden. Die Reduzierung zu Magnetit beträgt unter diesen Bedingungen mindestens 75 %, kann aber durch fachübliche Maßnahmen leicht bis 90 % und 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 Eigenschaften vom nichtmagnetischen Restmineralstock ab, welcher im Wesentlichen unmagnetische Tonminerale, Quarz, Kalk sowie geringe Mengen an unmagnetischem Eisenerz umfasst.

- 5 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 Zugabe von weiterem Branntkalk kann der hydraulische Charakter des Zementzuschlags auf den jeweiligen Bedarf abgestimmt werden. Darüber hinaus
- 10 kann der unmagnetische Mineralrest wegen der Tonminerale als Wasserhalter bzw. aufgrund des Kalk- und Eisengehaltes als Bodenverbesserer bzw. Minerale Dünger verwendet werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Wertstoffgewinnung mittels Rotschlamm, welcher bei der Aluminiumherstellung durch das Bayer-Verfahren anfällt, mit folgenden Schritten:
 - a) Reduzieren zumindest eines Teils eines im Rotschlamm enthaltenen Eisen(III)-oxids und/oder Eisen(III)-hydroxids mit wenigstens einem Reduktionsmittel, welches wenigstens einen Kohlenwasserstoff umfasst; und
 - b) Abtrennen wenigstens einer festen Phase des Reaktionsgemischs von wenigstens einer flüssigen und/oder gasförmigen Phase, wobei die feste und/oder die flüssige und/oder gasförmige Phase mindestens einen, zumindest Magnetit umfassenden Wertstoff umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel Methan und/oder Erdgas und/oder Ethanol und/oder Kohle umfasst.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt b) abgetrennte gasförmige Phase wenigstens Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff umfasst.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren nach Schritt b) folgenden zusätzlichen Schritt umfasst:
 - c) Auftrennen der abgetrennten festen Phase in wenigstens eine erste magnetisierbare und eine zweite nicht-magnetisierbare Komponente, wobei die erste Komponente wenigstens Magnetit und die zweite Komponente wenigstens ein Oxid und/oder Silikat umfasst.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,

dass Schritt c) das Verwenden mindestens eines Magnetabscheiders umfasst.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Verfahren nach Schritt b) und/oder gegebenenfalls c) folgenden zusätzlichen Schritt umfasst:

d) Aufreinigen der gasförmigen Phase, wobei das Aufreinigen vorzugsweise das Entfernen von CO₂ aus der gasförmigen Phase umfasst.

6. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Aufreinigen einen modifizierten Benfield-Prozess umfasst.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Verfahren nach Schritt b) und/oder gegebenenfalls Schritt c) und/oder d) folgenden zusätzlichen Schritt umfasst:

e) Durchführen eines Kohlenwasserstoff-Synthese-Verfahrens, insbesondere eines Fischer-Tropsch- und/oder eines Gas-To-Liquids-Verfahrens, wobei mindestens ein Edukt der Synthese mindestens eine aus der in Schritt b) abgetrennten gasförmigen Phase stammenden Komponente umfasst, mindestens ein Produkt mindestens einen Kohlenwasserstoff umfasst und wobei das Synthese-Verfahren das Verwenden wenigstens einer katalytisch wirksamen Komponente umfasst.

8. Verfahren nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass zumindest eine Komponente des Rotschlamm selbst die katalytisch wirksame Komponente ist.

9. Verwendung einer in Schritt c) gemäß Anspruch 3 abgetrennten zweiten, nicht magnetisierbaren Komponente als wenigstens ein Zementzuschlagstoff.
- 5 10. Verwendung von mindestens einer aus der in Schritt b) gemäß Anspruch 1 abgetrennten gasförmigen Phase stammenden Komponente als Edukt zum Durchführen eines Kohlenwasserstoff-Synthese-Verfahrens, insbesondere eines Fischer-Tropsch- und/oder eines Gas-To-Liquids-Verfahrens, wobei mindestens ein Produkt mindestens einen Kohlenwasserstoff umfasst und
- 10 wobei das Synthese-Verfahren das Verwenden wenigstens einer katalytisch wirksamen Komponente umfasst.
11. Verwendung nach Anspruch 10,
- dadurch gekennzeichnet,
- 15 dass zumindest eine Komponente des Rotschlamm selbst die katalytisch wirksame Komponente ist.