

Verwertungsstrategien für Reststoffe aus der Aluminiumsekundärmetallurgie

Dipl.-Ing. Helmut Paulitsch



Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der montanistischen Wissenschaften
an der Montanuniversität Leoben

Leoben, 22. Oktober 2012

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel „Verwertungsstrategien für Reststoffe aus der Aluminiumsekundärmetallurgie“ selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

Helmut Paulitsch

Leoben, Oktober 2012

Danksagung

Allem voran danke ich meiner Familie, welche es mir ermöglicht hat diesen Ausbildungsweg zu gehen und mich dabei tatkräftig unterstützte. Ich konnte mich nicht nur im Berufs-, sondern auch im Privatbereich stets auf euch verlassen.

Meine Freundin und Freunde sowie Studienkollegen haben mir immer zur Seite gestanden und mich bei allen Lagen meines Lebens unterstützt. Vielen Dank für die Freundschaft und die schöne Zeit miteinander.

Ich bedanke mich bei Herrn Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Helmut Antrekowitsch, Leiter des Lehrstuhls für Nichteisenmetallurgie, für die Ermöglichung meiner Dissertation. Die hervorragende Leitung des Instituts inklusive der Mitarbeiter beeinflussen in hohem Ausmaß meine weitere berufliche Laufbahn.

Herrn em.O.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Werner Kepplinger danke ich für die Diskussionsbereitschaft und die Zweitbegutachtung der Dissertation.

Durch die enge Kooperation mit sehr vielen Unternehmen sind einige Teilbereiche dieser Dissertation durch Industrieprojekte entstanden. Ich möchte mich bei meinen Firmenpartnern für die gute Zusammenarbeit bedanken.

Mein besonderer Dank gilt auch dem Personal der Werkstätte und meinen studentischen Mitarbeitern sowie Diplomanden, welche mich bei den wissenschaftlichen Projekten unterstützten sowie für die gute Zusammenarbeit und Kollegialität.

Frau Claudia Pelka und Frau Verena Zirngast vom Sekretariat der Nichteisenmetallurgie danke ich für die Abwicklung aller organisatorischen und finanziellen Dinge im Rahmen meiner Tätigkeiten am Institut.

Mein letzter Dank gilt meinen Kollegen am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie für das überaus angenehme Arbeitsklima sowie all jenen Personen, die mich beim Verfassen der Arbeit unterstützt haben.

Leoben, Oktober 2012

Helmut Paulitsch

Verwertungsstrategien für Reststoffe aus der Aluminiumsekundärmetallurgie

Beim Recycling von Aluminium fallen aufgrund der Affinität zum Sauerstoff Krätzen an, welche durch den hohen Wertmetallgehalt aus ökonomischer und ökologischer Sicht aufzuarbeiten sind. Die beiden heutzutage am häufigsten eingesetzten Technologien stellen die Verarbeitung in einem Salztrommelofen oder mittels eines mechanischen Prozesses dar. Insbesondere bei kleinen Sekundäraluminiumbetrieben, welche keine innerbetriebliche Aufarbeitung dieses Reststoffs aufweisen, verringert sich durch das Inhouse-Recycling die strategische Abhängigkeit vom Trommelofenbetreiber.

Im Zuge der mechanischen Prozesse erfolgt das Zurückgewinnen des metallischen Aluminiums durch Zerkleinerungs- und Klassierprozesse. Der Vorteil dieser Technologie liegt in der Vermeidung der Salzschlacke, welche in Österreich nicht deponiert werden darf und es dafür keine Aufarbeitungsanlage gibt. Bei der mechanischen Reststoffverwertung fällt eine aluminiumhaltige Feinfraktion an, welche aufgrund der hohen Reaktivität, unter Einwirkung von Feuchtigkeit, Problemsubstanzen in die Umgebung absondert. Beispielsweise sind hierfür Ammoniak und Wasserstoff anzuführen. Es erfolgt jedoch nicht nur eine entsprechende Belastung der Umgebungsluft, sondern auch, im Falle einer Deponierung, des Grundwassers. Durch die Entwicklung eines geeigneten Behandlungsverfahrens wird der Krätzestaub inertisiert sowie ein vermarktbare Produkt erzeugt.

Allerdings stellt auch die Verwertung der Salzschlacke eine besondere Herausforderung für die Industrie dar, wobei es unterschiedliche Technologien gibt, beispielsweise Löse-Kristallisations-Verfahren. Daher werden aus der Sicht des Betreibers von Sekundäraluminiumhütten Optimierungen hinsichtlich der Salzschlackenführung angestrebt. Nach dem Stand der Technik wird die heiße Salzschlacke auf Lager gelegt und an Luft abgekühlt. Da dieser Reststoff erhebliche Mengen an metallischem Aluminium enthält, sind durch Oxidationsprozesse Metallverluste zu erwarten. Durch ein geeignetes Salzschlacke-Kühlaggregat kann dieser Abbrand vermindert werden, wodurch sich die Al-Rücklaufmenge von der Salzschlackenaufarbeitung erhöht.

Die treibende Kraft zum Aufarbeiten der in der Aluminiumsekundärmetallurgie anfallenden Reststoffe sind ökologische und gesellschaftspolitische Aspekte sowie die Gesetzgebung. Das Ziel im Sinne einer nachhaltigen Entwicklung muss demnach ein Zero-Waste-Verfahren sein, bei welchem eine vollständige stoffliche Verwertung der anfallenden Krätze, Salzschlacken und Stäube gegeben ist. In diesem Zusammenhang stellt die Bestimmung der Stoffflüsse sowie eine exakte Charakterisierung eine wesentliche Voraussetzung für die wirtschaftliche Umsetzung dar.

Recycling strategies for residuals from the secondary aluminium metallurgy

Due to the high affinity to oxygen dross is generated during the recycling process of aluminium. This residue contains high contents of metallic aluminium, so that the recovery method is economic. The dross has also to be treated in view of ecological impacts. The most frequently technologies for the recycling of this residue are a melting process with salt in a rotary drum or a tilting furnace and mechanical methods. Particularly with regard to smaller secondary aluminium smelters which don't have their own in-house recycling process the dependence of the drum furnace operator decreases by the implementation of such conditioning process.

The mechanical dross processing consists of crushing, milling and screening steps. The advantage of this method is that there is no salt slag formed which has to be disposed. In Austria the landfilling of this residue is not allowed and there is no salt slag processing plant for treating this material. The disadvantage of the mechanical technology is the arising of the reactive dross dust. This residue reacts with the moisture by emitting ammonia gas and hydrogen. During landfilling of the dross dust some substances are eluted which are polluting the groundwater. To ensure the sustainability the material has to be treated for inertisation and as an ancillary effect for winning some by-products.

Also the salt slag, which is accumulated at the rotary drum and tilting furnace has to be processed. There are some hydrometallurgical technologies for treating this residue. For the rotary drum operators it is also possible to optimize the treatment process for the salt slag after skimming. The state of the art is to cool down the residue under atmospheric conditions. The containing metallic aluminium partially reacts during this process with the oxygen so that it is lost for the salt slag recycling process. A new technology is to cool down the salt slag under defined conditions as fast as possible under a critical temperature where the oxidation process stops. Due to the higher aluminium content of the slag, which is delivered to a conditioning plant, the recycle flow of the metal is higher. As a result of this the profit increases.

The driving force for the recycling of residues from the secondary aluminium industry are ecological and socio-political aspects as well as the legislation. The mentioned treatment processes have to be Zero-Waste-Technologies. Under consideration of the sustainability the dross processing technologies have to be methods, where all of the emitted residues have to be completely recycled. In this context the determination of the material flow as well as the characterization of the residues are required for the ecological implementation of the recycling technologies.

Inhaltsverzeichnis

1.	EINLEITUNG	1
2.	PRODUKTIONS- UND RESTSTOFFMENGEN DER ALUMINIUMPRODUZENTEN IN ÖSTERREICH	3
3.	GESETZLICHE RAHMENBEDINGUNGEN	5
4.	KRÄTZE	7
4.1	Kühlverfahren	8
4.1.1	Luftkühlung	8
4.1.2	Drehrohrkühler.....	9
4.1.3	Vibrationseinrichtungen	9
4.1.4	Inertgaskühler	9
4.2	Kühlverfahren mit integrierter Aufbereitung.....	10
4.2.1	Drehrohrkühler mit Klassierung.....	10
4.2.2	Aros-Dross-Verfahren.....	10
4.2.3	Ajax-Verfahren.....	10
4.3	Rückgewinnung des metallischen Aluminiums infolge äußerer Krafteinwirkung.....	11
4.3.1	Kraftaufbau durch Pressen	11
4.3.1.1	ALTEK-Pressen.....	12
4.3.1.2	COMPAL-Verfahren.....	12
4.3.2	Rührverfahren.....	12
4.3.3	Kraftaufbau durch Rotation des Konverters	13
4.3.3.1	Grundlagen des Zentrifugierens.....	13
4.3.3.2	Wissenschaftlich zu betrachtende Parameter	13
4.3.3.3	ACEmax-Konverter.....	16
4.3.3.4	Ecocent-Verfahren.....	17
4.4	Aufbereitung kalter Krätze mittels mechanischer Verfahren.....	18
4.4.1	Verfahrenstechnik.....	18
4.4.2	Kombinierte Verfahren-Drehtrommel der Fa. DIDION/ALTEK.....	22
4.4.3	Mengen und Verwertung der einzelnen Siebfractionen	23
4.4.4	Ausbringen beim Einschmelzen der Vorstoffe aus der mechanischen Krätzeaufbereitung mit Salz	23
4.4.5	Praktische Untersuchungen zur mechanischen Aufarbeitung von Krätze	25
4.4.5.1	Mahlversuche	26
4.4.5.2	Sieben	27
4.4.5.3	Diskussion der Ergebnisse	27
4.4.5.4	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse.....	30
4.5	Schmelzmetallurgische Krätzeaufbereitungsverfahren mit Salzeinsatz.....	32
4.5.1	Drehtrommelöfen.....	32
4.5.2	Kipptrommelöfen	33
4.5.3	Vergleich von Kipp- und Drehtrommelöfen	33
4.6	Praktische Untersuchungen zur Aufarbeitung von Aluminiumkrätze mit dem ACEmax-Konverter.....	35
4.6.1	Simulation und Modellierung.....	35
4.6.2	Evaluierung von Prozessparametern	36
4.6.3	Versuchsaufbau und Einsatzmaterial.....	37
4.6.4	Eingestellte Parameter	38

4.6.5	Versuchsablauf.....	39
4.6.6	Ergebnisse	39
4.6.6.1	Simulation und Modellierung.....	39
4.6.6.2	Ausbringen beim Schmelzprozess.....	40
4.6.6.3	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse.....	42
4.7	Bewertung unterschiedlicher Krätzeaufarbeitungs-verfahren am Beispiel der Hütte Klein-Reichenbach	44
4.7.1	Verfahrensablauf bei der Hütte Klein-Reichenbach.....	44
4.7.2	Darstellung der Mengenbilanz	45
4.7.3	Monetäre Bewertung	46
4.7.3.1	Evaluierung des Iststands.....	46
4.7.3.2	Alternative Verfahren	47
4.7.3.3	Vergleich des Iststands der Krätzeaufarbeitung bei der Hütte Klein-Reichenbach mit alternativen Verfahren.....	50
4.8	Zusammenfassung der Ergebnisse von den experimentellen Untersuchungen hinsichtlich Krätzeaufbereitung	53
5.	SALZSCHLACKEN BEIM RECYCLING VON ALUMINIUM.....	54
5.1	Salzsysteme	54
5.1.1	Zusammensetzung der Schmelzsalze	54
5.1.2	Dichte der Salzgemische	57
5.1.3	Viskosität von Salzschlacken.....	57
5.2	Zusammensetzung der anfallenden Salzschlacke	58
5.3	Abkühlung der Salzschlacke.....	59
5.3.1	Funktion des Salzschlacke-Kühlers	59
5.3.2	Ermittlung des Abbrandverhaltens von metallischem Aluminium in der Salzschlacke bei der Kühlung.....	60
5.3.2.1	Probenvorbereitung	60
5.3.2.2	Analysenergebnisse	60
5.3.3	Wechselwirkungen zwischen der Salzschlacke und den Wänden des Schlacke-Kühlers	61
5.3.3.1	Ermittlung der Klebeneigung im Salzschlacke-Kühler.....	62
5.3.3.2	Ermittlung der Eisenaufnahme durch den Salzschlackekühler.....	64
5.3.3.3	Ergebnisse	65
5.3.4	Wärmeleitfähigkeit	66
5.3.5	Abbrand von Aluminium.....	67
5.3.5.1	Messung der Oxidationsneigung von metallischem Aluminium, einer AlMg30- und einer AlSi7Mg-Legierung beim Abkühlen	67
5.3.5.2	Ergebnisse und Diskussion.....	68
5.4	Verfahren der Salzschlackenaufbereitung	70
5.4.1	B.U.S.-Verfahren (Berzelius Umwelt-Service) oder Löse-Kristallisationsprozess	70
5.4.2	KALI+SALZ/REKAL-Verfahren	71
5.4.3	ALSA-Verfahren	71
5.5	Aufarbeitung des Oxidrückstands	72
5.6	Zusammenfassung der Ergebnisse und Diskussion.....	73
6.	KRÄTZERÜCKSTAND.....	75
6.1	Laugung mit Wasser.....	76
6.2	Laugung mit Natriumhydroxid	77
6.3	Laugung mit Schwefelsäure.....	78

7.	STÄUBE BEIM RECYCLING VON ALUMINIUM	80
7.1	Filterstaub.....	80
7.1.1	Verwertungsverfahren	81
7.1.1.1	B.U.S-Verfahren	81
7.1.1.2	IME-Verfahren	81
7.1.1.3	UR-Chemie-Prozess.....	82
7.1.2	Alternative Verwertungsmöglichkeiten für Filterstaub.....	82
7.2	Aufbereitungsstäube.....	83
7.3	Krätzestaub	83
7.3.1	Aufarbeitung von Krätzestaub.....	84
7.3.2	Stoffliche Verwertung von Krätzestaub	84
7.3.2.1	Zementindustrie.....	84
7.3.2.2	Feuerfest-, Ziegel- und Keramikindustrie	85
7.3.2.3	Verwertung in der Eisen- und Stahlindustrie	85
7.3.2.4	Sinterkorund und Mineralwolle.....	85
8.	HYDROMETALLURGISCHE AUFARBEITUNG VON REST-STOFFEN AUS DER ALUMINIUMSEKUNDÄRMETALLURGIE.....	87
8.1	Charakterisierung des Ausgangsmaterials.....	87
8.1.1	Untersuchung der Oxidschicht.....	87
8.1.1.1	Kinetik der Oxidschichtbildung.....	89
8.1.1.2	Messung der Oxidschichtdicke	90
8.1.2	Rasterelektronenmikroskopuntersuchungen der Oxidschicht.....	91
8.1.3	Chemische Analyse	94
8.1.4	Siebanalyse	95
8.1.5	Diskussion der Ergebnisse im Rahmen der Charakterisierung.....	96
8.2	Laugung von Krätzestaub	97
8.2.1	Lösegeschwindigkeit.....	97
8.2.2	Laugungsreagenzien	97
8.2.2.1	Wasser	98
8.2.2.2	Säure.....	98
8.2.2.3	Laugung durch Komplexbildung (basischer Prozess).....	98
8.2.3	Reaktionskinetik	99
8.2.4	Laugungsverfahren.....	99
8.2.5	Praktische Untersuchungen zur Laugung mit Wasser.....	99
8.2.5.1	Versuchsablauf beim kalten Prozess	100
8.2.5.2	Versuchsablauf beim heißen Prozess.....	101
8.2.5.3	Rasterelektronenmikroskopuntersuchung vom gelaugten Krätzestaub.....	102
8.2.5.4	Einfluss der Laugebehandlung auf das Elementverhalten für das Rückgewinnen einer Wertsubstanz.....	107
8.2.5.5	Grenzwertüberschreitungen für eine Deponierung.....	110
8.2.5.6	Diskussion der Ergebnisse der Wasserlaugung.....	113
8.2.6	Gezielte Einzelversuche zur Rückgewinnung von Wertmetallen	114
8.2.6.1	Laugung mit Natriumhydroxid	117
8.2.6.2	Laugung mit Schwefelsäure.....	117
8.2.6.3	Laugung mit Salzsäure	118
8.2.6.4	Drucklaugung	119
8.2.6.5	Langzeitversuche	119
8.2.6.6	Elementverhalten.....	119
8.2.6.7	Diskussion der Ergebnisse	123
8.3	Behandlung des Prozesswassers	124
8.3.1	Ionentauscher.....	124
8.3.2	Elimination nicht-ionischer Schadstoffe.....	126

8.3.3	Elimination anionischer Schadstoffe	127
8.3.4	Umkehrosmose	127
8.3.5	Kristallisation und Ausfällung	128
8.3.6	Praktische Untersuchungen zur Aufarbeitung des Prozesswassers.....	129
8.3.6.1	Eindampfung des Prozesswassers	129
8.3.6.2	Fällungsversuche zur Rückgewinnung von Wertmetallen	131
8.4	Untersuchung des Gasbildungspotenzials	132
8.4.1	Theoretische Berechnung des Gasbildungspotenzials.....	132
8.4.2	Versuchsaufbau bei der Untersuchung von unbehandeltem Material	133
8.4.3	Gasbildung bei der Laugung von gemahlenem Krätzestaub	134
8.4.4	Gasbildung bei gelaugtem Krätzestaub	134
8.4.5	Diskussion der Ergebnisse zum Gasbildungspotenzial	134
8.5	Bewertung und Empfehlung.....	136
9.	FEUERFESTAUSBRUCH AUS DER SEKUNDÄRALUMINIUM-INDUSTRIE	138
9.1	Feuerfestzustellungen ausgewählter Aggregate	139
9.2	Recyclingtechniken.....	139
10.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	141
11.	LITERATURVERZEICHNIS.....	145
12.	ABBILDUNGS- UND TABELLENVERZEICHNIS	153
13.	ANHANG.....	160

1. Einleitung

In der Aluminiumsekundärmetallurgie ist zwischen dem Schmelzen mit und ohne Salz zu unterscheiden. Bei allen Schmelzaggregaten ohne die Verwendung einer Chloridmischung fällt eine Krätze an, welche bis zu 80 % metallisches Aluminium enthalten kann. Der hohe Metallisierungsgrad zeigt, dass es sich bei diesem Reststoff um einen hochwertigen Rohstoff handelt. Wird beim Schmelzen von Al-Schrotten ein Salz verwendet, dann entsteht je nach Zugabemenge ein Salzkuchen bzw. eine Salzschlacke. Bei vielen Schrottvorbearbeitungsaggregaten sowie bei den Schmelzprozessen fallen Stäube an, welche zurückzugewinnende Wertkomponenten wie Salze und metallisches Aluminium enthalten. Ein weiterer Reststoff, welcher nach dem Stand der Technik zu deponieren ist, stellt die mit der Chloridmischung und dem Al getränkte feuerfeste Zustellung (Ofenausbruch) dar.

In Österreich gibt es mehrere Betriebe, welche Sekundäraluminium herstellen. Bei den einzelnen Produktionsprozessen entstehen unterschiedliche Reststoffarten (Krätze, Staub, Salzschlacke etc.). Teilweise ist die Aufbereitung und Wiedergewinnung von Aluminium bzw. den Salzen aus den Rückständen in Österreich möglich.

Zum Verwerten bzw. Konditionieren von Krätze gibt es unterschiedliche Verfahren, wovon einige in dieser Arbeit nach dem Stand der Technik angeführt sind. Zum Teil handelt es sich dabei um reine Kühlprozesse, welche zur Verringerung des Al-Abbrands eingesetzt werden. Grundsätzlich wäre eine Aufarbeitung von Krätze mit und ohne Salz möglich. Die Verarbeitung von Salzschlacke erfolgt im Ausland z. B. in Deutschland^[1,2]. Die Deponierung aller bei der Herstellung von Sekundäraluminium anfallenden Reststoffe ist mit Problemen verbunden (auswaschbare Substanzen, Schwermetalle, polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD) etc.), wodurch stets nach neuen Technologien gesucht wird, um diese Art der Reststoffverwertung zu vermeiden. Beispielhaft ist in Abbildung 1-1 ein Prozessfluss zur Krätzeaufarbeitung vereinfacht dargestellt. Das Ziel muss sein, möglichst viel des in der Oxidphase enthaltenen metallischen Aluminiums zurückzugewinnen. Die anfallenden Rückstände werden im Drehtrommelofen chargiert, während der metallische Anteil im Schmelzprozess Einsatz findet^[3].

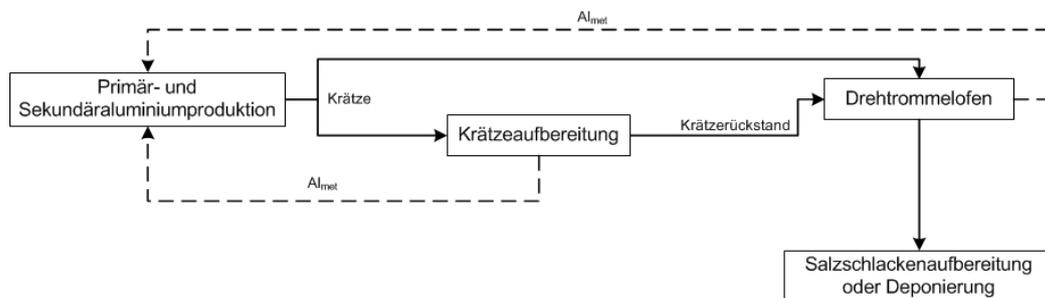


Abbildung 1-1: Schematische Darstellung des Prozessflusses der Krätzeaufbereitung^[3]

Neben der pyrometallurgischen Krätzeaufarbeitung gibt es auch noch in geringem Ausmaß mechanische Prozesse, bei welchen das Zurückgewinnen des metallischen Aluminiums durch Zerkleinerungs- und Klassierschritte teilweise möglich ist. Der Vorteil dieser Technologie liegt in der Vermeidung der Salzschlacke, welche in Österreich weder deponiert werden darf, noch eine Aufarbeitungsanlage dafür vorhanden ist. Des Weiteren existieren nach dem Stand der Technik Konditionierungsverfahren (z. B. Kühlprozesse unter Inertgasatmosphäre), welche den Abbrand von Aluminium in der Krätze verringern und somit das Ausbringen bei der mechanischen Aufbereitung erhöhen.

Die bei den früher verstärkt verwendeten Zerkleinerungstechnologien anfallenden feinteiligen aluminiumhaltigen Komponenten, welche deponiert wurden, sind aufgrund der hohen Reaktivität problematisch, da diese unter Einwirkung von Feuchtigkeit Problemsubstanzen (Ammoniak, Wasserstoff etc.) in die Umgebung absondern. Es erfolgt jedoch nicht nur eine entsprechende Belastung der Umgebungsluft, sondern auch des Grundwassers. Somit stellt ein solcher Deponiekörper sowohl eine Gefährdung für die Umwelt, als auch für den Menschen dar. Das Ziel ist somit, geeignete Aufbereitungsverfahren zu entwickeln, bei welchen allen ökologischen Anforderungen nachgekommen wird bzw. durch eine gezielte Behandlung eine chemische Zusammensetzung zu erreichen, wodurch der Einsatz dieses Reststoffs in Alternativindustrien (z. B. Baustoffindustrie) erfolgen kann. Mittels entsprechender Untersuchungen ist abzuklären, inwiefern sich die durch die Behandlung anfallenden Stoffe verwerten lassen bzw. ob Wertschubstanzen eventuell unter Einhaltung des Wirtschaftlichkeitsfaktors zurückzugewinnen sind. Teilweise ist eine Ablagerung der anfallenden Reststoffe die ökonomischste Lösung, jedoch steht das steigende Umweltbewusstsein sowie der Nachhaltigkeitsaspekt immer mehr im Vordergrund. Zusätzlich muss mit stets ansteigenden Kosten für eine Deponierung und Strafzöllen bei einer Ausfuhr gerechnet werden, sodass in Zukunft die wirtschaftliche Lukrativität verloren geht.

Im Zuge dieser Arbeit war es das Ziel, neue Verfahren zur Krätze- sowie Salzschlackenaufarbeitung in unterschiedlichen Betrieben zu implementieren bzw. bestehende zu optimieren sowie hinsichtlich der Verwertung von Krätzestaub Untersuchungen zum Erzielen einer Zero-Waste-Technologie durchzuführen. Dabei soll unter Berücksichtigung der ökologischen Anforderungen auch ein vermarktbare Beiprodukt erzeugt werden. In diesem Zusammenhang stellt auch die Charakterisierung dieser Reststoffe einen wichtigen Bereich dar.

2. Produktions- und Reststoffmengen der Aluminiumproduzenten in Österreich

In Österreich gibt es die in Tabelle 2-1 angeführten Sekundäraluminiumproduzenten. Die Fa. Austria Metall AG ist mit einer Produktionsmenge von ca. 200.000 t mit Abstand der größte. Zusätzlich zu den erwähnten Sekundäraluminiumherstellern fallen bei Gießereien wie z. B. der Austria Druckguss GmbH & Co KG Reststoffe an, welche nicht eigenständig weiterverarbeitet werden und auch in keiner Statistik erfasst sind.

Tabelle 2-1: Produktionsmengen, Anzahl und Art der Schmelzaggregate sowie die dazugehörigen anfallenden Reststoffe der größten Sekundäraluminiumproduzenten in Österreich^[4-9]

Unternehmen	Produktionsmenge in t/a (2010)	Anzahl und Art der Schmelzöfen	anfallender Reststoff
Austria Metall AG (AMAG)	198.000	4–5 Herdschmelzöfen 1 Drehtrommelofen 3 Kipptrommelöfen (1 Tiegelofen)	Krätze Salzschlacke Salzkuchen
Salzburger Aluminium AG (SAG)	40.000	1 Herdgießofen 2 Herdschmelzöfen 2 Warmhalteöfen 1 Closed-Well-Schmelzofen	Krätze
Hütte Klein-Reichenbach GmbH (HKB)	30.000 ¹⁾	1 Closed-Well-Zweikammerofen	Krätze
Neuman Aluminium Austria GmbH	30.000 ²⁾	k. A.	k. A.
Alumelt GmbH	25.000 ³⁾	1 Drehtrommelofen 1 Alumonte-Schmelzaggregat	Salzschlacke

¹⁾...laut Besprechung Hütte Klein-Reichenbach im Jahr 2011, ²⁾...von Nyallay^[9] angegebener Wert für das Jahr 2002,

³⁾...prognostizierter Wert, geplante Eröffnung des Werks im Dezember 2011; momentan Insolvenzantrag (September 2012)

Tabelle 2-2 gibt einen Überblick von den im Herstellungsprozess von Aluminium aus Schrotten anfallenden Reststoffen. Nach Angaben von Schneider und Wolf^[10] entstehen pro Tonne Sekundäraluminium zwischen 400–700 kg Salzschlacke.

Tabelle 2-2: Darstellung der anfallenden Reststoffe bei der Herstellung von Sekundäraluminium^[11]

	Salzschlacke	Filterstaub	Ofenausbruch	Krätze
Anfall (in kg/t_{Al})	300–500	10–40	2–3	20–30
Anfallstelle	Schmelzen im Drehtrommelofen	Abgasreinigung Drehtrommel- u. Warmhalteöfen	Drehtrommel- u. Warmhalteöfen	Schmelzereinigung, Gießerei
Verringerung/Vermeidung	möglich	kaum möglich	nicht möglich	kaum möglich
Umweltrelevanz	Gasbildung, Eluierbarkeit	Eluierbarkeit	Eluierbarkeit	Gasbildung, Eluierbarkeit
Verwertung	Löse-Kristallisations-Verfahren	Löse-Kristallisations-Verfahren	-	Krätzeaufbereitung, Schmelzprozesse
Beseitigung	Deponieverbot	Untertagedeponie	Deponie	Deponieverbot

Tabelle 2-3 zeigt die Reststoffmengen der AMAG-Betriebe im Jahr 2002 und der SAG von 2003. Die bei der Austria Metall AG angeführten Daten stammen aus der Zeit vor der Unternehmensumstrukturierung. In beiden Fällen konnten keine aktualisierten Daten gefunden werden. Die Werte stimmen nach eigenen Berechnungen mit der heutigen Situation gut überein, da diese einerseits zwar geringfügig gestiegen sind, allerdings der spezifische Reststoffanfall ebenfalls ein wenig durch Prozessoptimierungen gesunken ist. Bei der Hütte-Kleinreichenbach fallen jährlich etwa 2.835 kg Krätze an (Stand 2011), welche bei einem externen Drehtrommelofenbetrieb verarbeitet wird. Die anfallenden Reststoffe werden teilweise nicht erfasst bzw. unmittelbar betriebsintern verarbeitet, wodurch in der Literatur keine aktuelleren Daten angeführt sind.

Tabelle 2-3: Reststoffmengen der AMAG-Betriebe im Jahr 2002 und der SAG im Jahr 2003^[8]

AMAG		SAG	
gefährliche Abfälle	(t/a)	gefährlicher Abfall	(t/a)
Salzschlacke	34.993,0	-	-
Krätzesieb- und Filterstaub	1.324,0	-	-
Filterstaub	441,0	Filterstaub	4,0
ungefährliche Abfälle		ungefährliche Abfälle	
Krätze	9.239,0	Krätze	2.514,7
Ofenausbruch	291,0	Ofenausbruch	184,3

Zukünftige Prognosen belegen, dass die Nachfrage an Aluminium in den nächsten Jahren zunimmt. Marktexperten rechnen bis 2020 mit einem weltweiten Anstieg bis zu 70 Mio. t Al/Jahr, was sich auch auf die österreichische Aluminiumindustrie auswirken wird^[12].

In Deutschland fielen im Jahr 2002 20.000–30.000 t Salzkuchen und 200.000 t Salzschlacken an^[13]. Auch hier konnte nicht auf neuere Daten zurückgegriffen werden, es gilt aber eine ähnliche Situation wie in Österreich. In Europa werden 100.000 t der 600.000–700.000 t Salzschlacke nach wie vor deponiert (Stand: 2006)^[14]. Die Abengoa-Gruppe^[15] schätzt die jährlich auf dem Markt befindlichen Mengen dieses Reststoffs auf 1.000.000 t (Stand: 2011).

3. Gesetzliche Rahmenbedingungen

Beim Aufarbeiten von in der Aluminiumsekundärmetallurgie anfallenden Reststoffen sollte grundsätzlich ein Zero-Waste-Prozess angestrebt werden, was allerdings nach dem Stand der Technik praktisch nicht zu realisieren ist.

In Mitteleuropa gelten sehr strenge Umweltauflagen und Richtlinien für die Verwertung bzw. Entsorgung solcher Reststoffe. Österreich besitzt im Gegensatz zu vielen anderen europäischen Ländern für eine Verwertung von Schlacken keine eindeutige gesetzliche Regelung. Grundsätzlich gelten diese Rückstände als Abfälle, auch wenn der Wertmetallgehalt teilweise viel höher ist, wie bei den primären Rohstoffen, und haben gemäß der Abfallverzeichnisverordnung einen entsprechenden Abfallcode. Die Schlüsselnummern (SN) sowie die Spezifikation der einzelnen Reststoffe sind der Tabelle 3-1 zu entnehmen. Der Spezifizierungscode gibt das Jahr an, in dem beispielsweise die Ausstufung erfolgte. Die Entsorgung obliegt dem Abfallwirtschaftsgesetz (AWG 2002 ABGI. 102/2002), welches durch den Bund geregelt ist. Jene Rückstände, welche nicht anders verwertet werden können, sind auf Deponien abzulagern (nach Deponieverordnung 2008, BGBl. II Nr 39/2008 §9). Die Reststoffe dürfen dabei keine Eigenschaft der H-Kriterien besitzen, da die obertägige Ablagerung von gefährlichen Abfällen (g) laut §16 AWG 2002 verboten ist und in Österreich keine Möglichkeit der untertägigen Deponierung besteht^[16]. Aus diesem Grund bleibt nach dem Stand der Technik häufig nur der Export dieser Reststoffe ins Ausland.

Beim Einsatz von Schlacken in der Baustoffindustrie ist der Nachweis zur geeigneten stofflichen Verwertung zu erbringen. Weiters zeigen die einzelnen in der Aluminiumsekundärmetallurgie anfallenden Reststoffe ein bestimmtes Gefahrenpotenzial. Beispielsweise besitzt Aluminiumkrätze folgende H-Kriterien: H3-A (leicht entzündbar), H4 (reizend), H5 (gesundheitsschädlich) und H13 (Löslichkeit beim Deponieren). Diese gefahrenrelevanten Eigenschaften sind in der Abfallrahmenrichtlinie (RL 2008/98/EG ARRL) angeführt.^[16-18]

Die in Österreich anfallenden Reststoffe (siehe Kapitel 2) werden nach den jeweiligen Schlüsselnummern sowie der Abfallbezeichnung in der Abfallverzeichnisverordnung geregelt und in Tabelle 3-1 aufgelistet^[16].

Tabelle 3-1: Eigenschaften und Spezifizierung von Rückständen aus der Sekundäraluminium-industrie^[19]

SN	Sp.	g	Abfallbezeichnung	Spezifizierung
31211		g	Salzschlacken, aluminiumhaltig	
31211	88		Salzschlacken, aluminiumhaltig	ausgestuft
31211	91	g	Salzschlacken, aluminiumhaltig	verfestigt oder stabilisiert
31205			Leichtmetallkrätzen, aluminiumhaltig	
31205	91		Leichtmetallkrätzen, aluminiumhaltig	verfestigt oder stabilisiert
31224		g	Metallkrätzen, gasbildend	
31224	91	g	Metallkrätzen, gasbildend	verfestigt oder stabilisiert
31217		g	Filterstäube, NE-metallhaltig	
31217	88		Filterstäube, NE-metallhaltig	ausgestuft
31217	91	g	Filterstäube, NE-metallhaltig	verfestigt oder stabilisiert

SN...Schlüsselnummer, Sp...Spezifizierungsjahr, g...gefährlicher Abfall

In Österreich ist gemäß Festsetzungsverordnung 1997, BGBl. II 227/1997 Salzschlacke als gefährlicher Abfall einzustufen und muss daher einer besonderen Behandlung zugeführt werden. Eine unmittelbare Deponierung von Salzschlacken ist aufgrund der wasserlöslichen Substanzen (Salze) gesetzlich verboten^[11,20,21]. Zusätzlich liegen keine Aufarbeitungsmöglichkeiten vor, wodurch die Reststoffverwertung im Ausland erfolgt.

Da es sich bei den meisten der anfallenden Abfälle um gefährliche Stoffe handelt, besteht auch eine Meldepflicht. Die Erzeuger dieser Reststoffe, der Transport und die Übergabe an Verarbeitungsbetriebe müssen mithilfe eines Begleitscheins nachgewiesen werden. Dies ist in der Abfallnachweisverordnung 2003 geregelt. Dabei erhält der Übergeber, der Übernehmer sowie das Umweltbundesamt, welches die Werte in einer zentralen Datenbank sammelt, eine Durchschrift.^[16]

Für die hydrometallurgische Verarbeitung bzw. Behandlung von Abfällen aus der Aluminiumsekundärmetallurgie sind die anfallenden Abwässer von übergeordneter Bedeutung. Die Grenzwerte für das direkte Einleiten in ein Oberflächenwasser sowie das indirekte in einen öffentlichen Kanal sind in der Abwasseremissionsverordnung (AEV) für Abfallbehandlung geregelt^[22].

Ein weiteres Instrument der Abfallwirtschaft ist der Bundes-Abfallwirtschaftsplan (BAWP), welcher alle sechs Jahre vom Bundesminister für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft erstellt werden muss. In diesem sind sämtliche in Österreich anfallenden Reststoffe nach den Schlüsselnummern kategorisiert aufgelistet sowie die Betriebe, in denen diese anfallen angeführt. Das Ziel dieser Schrift ist die Verwirklichung der Ziele und Grundsätze des Abfallwirtschaftsgesetzes.^[23]

4. Krätze

Aluminiumkrätze besteht aus metallischem Aluminium, Aluminiumoxid und weiteren Oxiden der Legierungsbestandteile. Karbide, Nitride und Halogenide können ebenfalls enthalten sein.^[11,24,25]

In Abbildung 4-1 ist ein Recycling-Schema für diesen Reststoff im heißen Zustand ersichtlich. Diese mechanische Aufarbeiten erfolgte verstärkt in den 70iger- und 80iger Jahren und wurde in Mitteleuropa fast vollständig durch die Aufarbeitung über den Salz- bzw. Kipptrommelofen ersetzt.

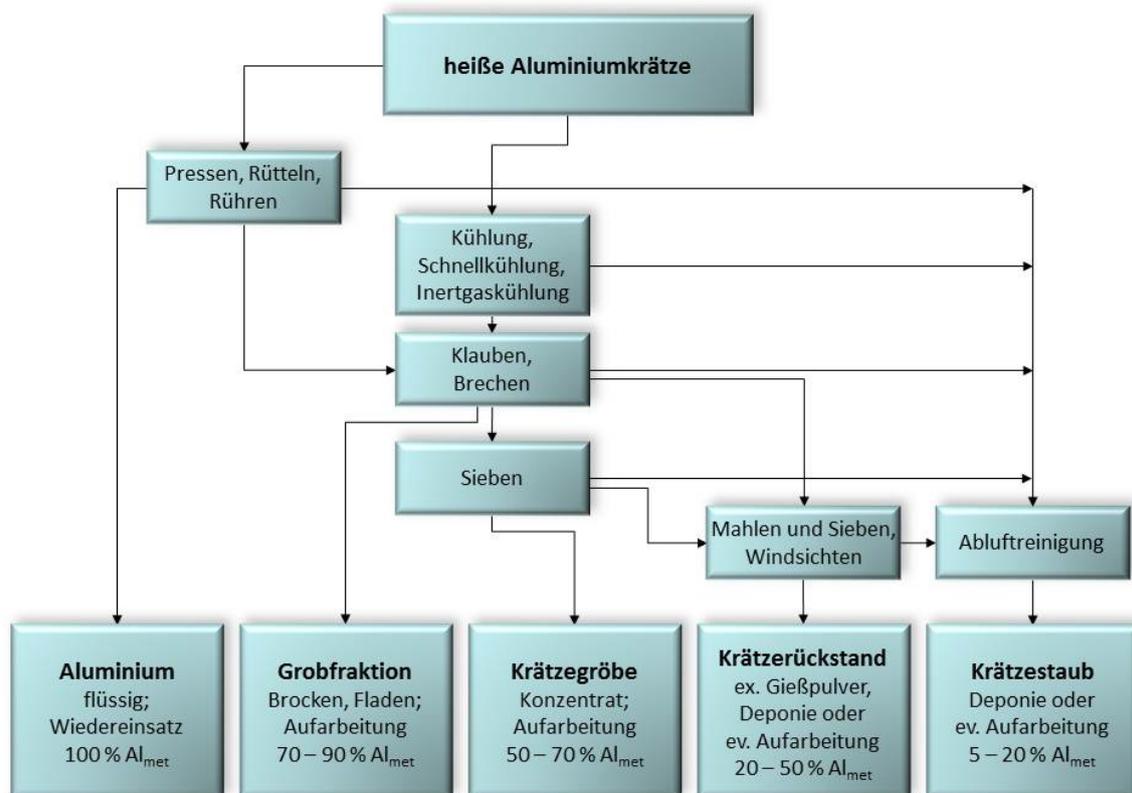


Abbildung 4-1: Flussbild zur Aufarbeitung von heißer Aluminiumkrätze^[26]

Die in Abbildung 4-1 dargestellten metallreichen Fraktionen werden im Salztrommelofen wieder eingeschmolzen und die anfallende Salzschlacke entsprechend aufgearbeitet. Beim Mahlvorgang findet eine Zerkleinerung der Oxidpartikel sowie eine Umformung des metallischen Aluminiums statt. Durch diese Abplattung ist es möglich, die großen flachen Komponenten abzusieben und anschließend durch einen Schmelzprozess wiederzuverwerten.^[27-29]

Je nach Art und Menge der anfallenden Krätze sind bestimmte Aufarbeitungsverfahren im Einsatz (siehe Tabelle 4-1). Häufig wird heutzutage in Betrieben nur ein Behandlungsschritt, zur Abtrennung der groben metallischen Al-Brocken, durchgeführt. Das Aufarbeiten der restlichen Krätze erfolgt in Umschmelzwerken.

Tabelle 4-1: Darstellung unterschiedlicher Verfahren zur Krätzeaufbereitung^[30]

	Einteilung	Verfahren
heiße Krätze	Kühlverfahren	Luftkühlung Drehrohrkühler Vibrationseinrichtungen Inertgaskühler Direkte Wasserkühlung
	Kühlverfahren mit integrierter Aufbereitung	Drehrohrkühler mit Klassierung Aros-Dross-Verfahren Ajax-Verfahren
	Aufbereitung durch Krafteinwirkung	ALTEK Presse Compal-Verfahren ECOCENT/Focon Alures/Alumix-Verfahren ACEmax-Konverter
kalte Krätze	mechanische Aufbereitung	Rotary Tumbler der Fa. Didion zerkleinern und klassieren
kalte/heiße Krätze	schmelzmetallurgische Verfahren	Drehtrommelofen Kipptrommelofen

4.1 Kühlverfahren

Das Kühlen der Krätze, unmittelbar nach dem Abstich, dient zur Verringerung der Oxidationsverluste, welche bei ungeeigneter Prozessführung ohne zusätzliche Maßnahmen bis zu 1 %Al/min betragen können^[11,31]. Das Ziel der in den nachfolgenden Kapiteln angeführten Aggregaten ist demnach, den heißen Reststoff möglichst rasch auf Temperaturen < 400 °C abzukühlen, da unterhalb dieses Werts die Oxidation vom metallischen Al praktisch zum Stillstand kommt^[32].

Grundsätzlich werden die Verfahren nach der Art des Kühlmediums (Luft, Inertgas oder Wasser) unterschieden. Die Wasserkühlung muss aufgrund der Reaktionsfreudigkeit vom metallischen Aluminium indirekt erfolgen. Auch hierbei ist besondere Vorsicht geboten, da ein Wasserzutritt zu einer Explosion führt. Nach der eigentlichen Kühlung erfolgt eine Aufbereitung des erhaltenen Reststoffs durch Brechen, Mahlen und Sieben sowie anschließendem Aufschmelzen.^[33]

4.1.1 Luftkühlung

Ein Verfahren der Luftkühlung stellt das direkte Ausbreiten der Krätze auf dem Hüttenboden dar, wodurch es zu einer direkten Wärmeabgabe kommt. Das Aluminiuumausbringen liegt zwischen 20–30 %, wodurch die Effektivität dieses Prozesses gering ist. Durch das Abdecken der heißen Krätze mit bereits abgekühlter wird der Abbrand verringert. Weiters besteht die Möglichkeit, den heißen Reststoff auf Aluminiumbrammen bzw. auf Stahlplatten zu verteilen und somit eine raschere Wärmeabfuhr zu gewährleisten. Das flüssige Metall

sammelt sich in Plattenform, wodurch ein direkter Wiedereinsatz möglich ist. Ein Nachteil dieses Verfahrens liegt im Restgehalt an Aluminium in der Krätze (30–35 % Al). Dieser Wert ist häufig nicht ausreichend, um einen nachfolgenden Einsatz im Drehtrommelofen zu gewährleisten, da die jeweiligen Betreiber den Reststoff ab einem Al-Gehalt von > 35 % wirtschaftlich verarbeiten können. Dies macht eine mechanische Aufbereitung zur Anreicherung des Al-Anteils vor dem Salzbadenschmelzen erforderlich.^[34-38]

4.1.2 Drehrohrkühler

Dieses Verfahren ist eine Kombination aus indirekter Wasser- und direkter Luftkühlung. Ein rotierendes Drehrohr kühlt die heiße Krätze in maximal 20 min ab, wodurch der Metallverlust verringert wird. Das Ausbringen liegt bei 40–45 % Al. Bei der Wasserkühlung ist aufgrund der Reaktionsfreudigkeit des Al mit H₂O besondere Vorsicht geboten, so dass kein direkter Kontakt zum heißen Metall entsteht. Aus diesem Grund erfolgt der Einsatz dieses Aggregats in der Industrie eher selten. Die gekühlte Krätze ist entweder direkt im Drehtrommelofen einzusetzen oder in einer mechanischen Aufbereitungsanlage zu konditionieren. Die Abtrennung des feinen Materials (< 6 mm) erfolgt kontinuierlich. Die grobe Komponente (> 6 mm) reichert sich mit metallischem Aluminium an und enthält ca. 90 % Al. Der Feinanteil nach der Krätzezerkleinerung beinhaltet nur wenig Aluminium und muss deponiert werden.^[33-35,38,39]

4.1.3 Vibrationseinrichtungen

Eine Vibrationsrinne dient zum Erhöhen der Austauschfläche der Krätzeartikel, wodurch eine raschere Wärmeabfuhr an die Umgebungsluft erzielt wird. Da nach diesem Prozess der Aluminiumgehalt für die Drehtrommelofenbetreiber zu gering ist (< 35 % Al), muss eine mechanische Aufbereitung des gekühlten Reststoffs erfolgen. Das Metallausbringen dieses Verfahrens befindet sich bei 35–40 %. Die Nachteile liegen neben der Staub- und Lärmbelastung beim hohen Instandhaltungsaufwand und der relativ niedrigen Al-Ausbeute.^[34]

4.1.4 Inertgaskühler

Dieses Aggregat setzt sich aus flachen, oben offenen Gusseisenbehältern zusammen, in welche die heiße Krätze chargiert wird. Nach dem Absenken des Deckels erfolgt das Einleiten von Argon bzw. Stickstoff. Durch das Spülen mit einer großen Durchflussrate (ca. 280 l/min für 5 Minuten) sinkt der Sauerstoffpartialdruck im Innenraum des Kühlers. Während der Kühlphase, welche 4–24 h dauert, bleibt dieser konstant. Das Öffnen des Deckels erfolgt mit Hilfe eines Flaschenzugs bei Unterschreiten von 400 °C. Durch die Kühlung in den

Gusseisenbehältern oxidiert im Durchschnitt 5–10 % weniger Aluminium. Die Krätze muss im Anschluss einer mechanischen Aufbereitung unterzogen werden. Das Metallausbringen liegt im Bereich von 40–50 % Al. Die Vorteile dieses Verfahrens sind neben dem sicheren Handling (kein Wasser) die Einhaltung von Umweltauflagen und eine flexible Arbeitsweise. Der große Nachteil liegt bei der langen Kühlzeit und dem damit verbundenen Platzbedarf der Anlagen sowie der Verteilung der enthaltenen metallischen Aluminiumpartikeln.^[34-36,38,40-42]

4.2 Kühlverfahren mit integrierter Aufbereitung

In den nachfolgenden Kapiteln sind Prozesse angeführt, welche die mechanische Aufbereitung und die Krätze Kühlung in kombinierter Form in einem geschlossenen Aggregat enthalten. Dadurch wird eine starke Staubbelastung vermieden.^[33]

4.2.1 Drehrohrkühler mit Klassierung

Dieser Drehrohrkühler setzt sich im Wesentlichen aus vier Hauptbereichen (Trommel, Klassiereinheit sowie Chargier- und Abgassystem) zusammen. Der Unterschied zu dem in Kapitel 4.1.2 angeführten Verfahren liegt in der integrierten Klassierung im Anschluss an die Kühltrommel, wodurch eine Grobfraction (> 30 mm) und ein Feinanteil (< 30 mm) entstehen. Das Al-Ausbringen ist im Bereich von 50–60 %.^[34,36]

4.2.2 Aros-Dross-Verfahren

Dieses Aggregat stellt ein wassergekühltes Drehrohr dar, welches eine Chargierschaufel und ein Mahlwerk integriert hat. Die starre Schaufel transportiert mit jeder Umdrehung der Trommel ca. 30 l heiße Krätze in den Rohrkühler. Nach dem Abkühlen unter 60 °C gelangt diese in die Mahltrommel und wird aufgrund der Scherwirkung gebrochen. Die vom Oxid befreite Krätze kommt in eine Siebrinne, in welcher eine Klassierung in zwei Kornfraktionen erfolgt. Der Nachteil dieser Technologie liegt bei der großen anfallenden Krätzestaubmenge.^[34]

4.2.3 Ajax-Verfahren

Bei diesem Prozess wird durch einen Rüttelvorgang eines Transportbehältnisses das Ausrinnen des flüssigen Aluminiums aus der heißen Krätze gewährleistet. Der Abstich erfolgt über eine Auslassöffnung am Boden. Die Krätze wird aufwärts einer mechanischen Aufbereitung zugeführt, wodurch weiteres enthaltenes flüssiges Metall nach unten zurückfließen kann. Nach dem Klassieren liegen drei unterschiedliche Kornfraktionen vor.^[34]

4.3 Rückgewinnung des metallischen Aluminiums infolge äußerer Krafteinwirkung

In den nachfolgenden Kapiteln sind Verfahren näher erläutert, bei welchen die Rückgewinnung vom flüssigen, metallischen Aluminium als Folge einer Kraftwirkung resultiert.

4.3.1 Kraftaufbau durch Pressen

Die Pressen bestehen grundsätzlich aus einem Stahlrahmen, einer hydraulischen Druckeinheit und einem Presskopf (Stempel), welcher zum Aufbau einer Kraft dient. Der Mindestdruck für das Koagulieren der metallischen Komponente beträgt 4,4 bar. Als Folge des aufgebauten Drucks rinnt das flüssige Aluminium zusammen und sammelt sich teilweise im Inneren der Krätze sowie an der Oberfläche der Oxidphase. Nach Angaben von Roth und Schirk^[43] muss die aufgebrachte Kraft zum Pressen des Reststoffs optimal eingestellt werden. Ist diese zu hoch, dann kann es einer Verfeinerung der metallischen Aluminiumpartikel kommen. Liegt eine Unterschreitung des Mindestdrucks für eine Koagulation vor, dann fließt das Metall nicht zusammen.^[37,40,44,45]

Durch das Aufbauen des Drucks fließt das Al aus den Poren der Krätze und bei den fein verteilten metallischen Tropfen bricht die Oxidhaut auf. Dies erfolgt nur, wenn ausreichend Wärme zur Verfügung steht, wodurch das Metall flüssig bleibt. Die Krätze muss innerhalb von 20 Minuten nach dem Abziehen aus dem Ofen der Presse zugeführt werden. Die nach dem Kraftaufbau in der Krätze verbleibenden metallischen Partikel besitzen eine Mindestkorngröße von > 2 mm.^[37,40]

Der Vorteil dieses Verfahrens ist der geringe Abbrand durch das Abschirmen des metallischen Aluminiums von der Atmosphäre aufgrund der großen Kontaktfläche mit dem Stempel. Daher wird auch das Entstehen von Abgasen minimiert und das Ausbringen maximiert. Selbst die übrigbleibende Krätze enthält noch in etwa 50 % zurückgewinnbares Aluminium in einer koagulierten Form, was sich in einem hohen Ausbringen beim nachfolgenden Salztrommelofenbetreiber resultiert.^[36,46]

Nach Herbert^[36] liegt das Gesamtaluminiumausbringen bei 62,5 %. Dieses setzt sich aus 25 % Al aufgrund des ausgeflossenen Metalls und 37,5 % Al durch das Rückgewinnen aus der kalten Krätze zusammen. Vergleichsweise ist das Al-Ausbringen somit höher als beispielsweise bei einem Drehrohrkühler (52,5 %).^[36]

Krätzepressen sind allerdings auch mit einigen Nachteilen behaftet, welche nachfolgend angeführt sind^[44]:

- Anhaftungen am und kurze Lebensdauer des Pressekopfs
- Eingeschränkter Arbeitsbereich hinsichtlich der Temperatur (675–900 °C)

Die Anbackungen am Presswerkzeug lassen sich durch eine glatte Oberfläche mit einer konkaven Geometrie des Stempels vermeiden. Zur Erhöhung der Standzeit der Presse ist das Forced-Air-Cooling-System (FACS™) gut geeignet. Ebenso besteht mit dieser Verfahrensweise keine Gefahr der Selbstentzündung der Krätze, da die Stempeloberfläche stets eine Temperatur $< 450\text{ °C}$ aufweist. Der Presskopf mit einem solchen System eine Lebensdauer von > 15 Jahren besitzen.^[44]

Bramley^[47] entwickelte einen Presskopf, welcher sich auf und ab bewegen lässt und drehbar angeordnet ist.

4.3.1.1 ALTEK-Pressse

Das Auspressen der Krätze erfolgt durch Druckaufbau mit Hilfe eines Stempels (siehe Abbildung 4-2) in einem gelochten Kübel. Das flüssige Metall fließt dabei aus den Öffnungen an der Unterseite des Gefäßes. Bei diesem Prozess ist wichtig, dass die Krätze nicht zu rasch abkühlt, da sonst das Ausbringen dieses Verfahrens drastisch sinkt.^[34]

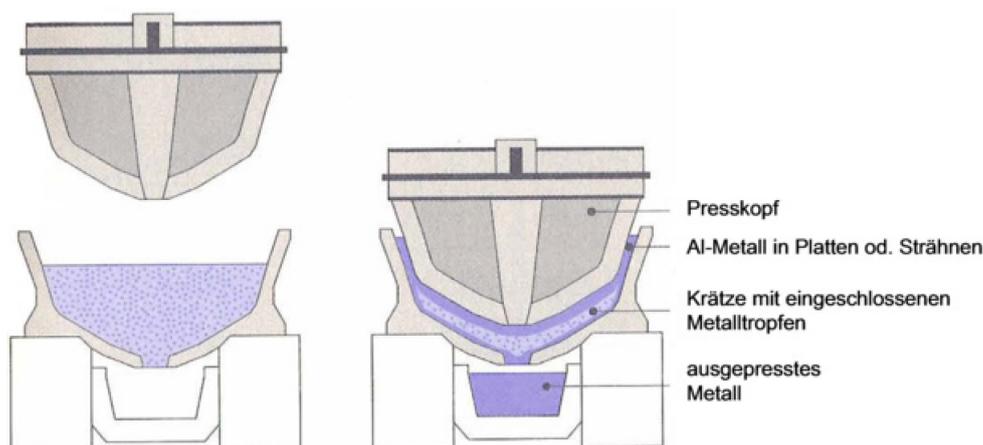


Abbildung 4-2: Darstellung einer ALTEK-Krätzepresse^[11,34]

4.3.1.2 COMPAL-Verfahren

Wie aus Abbildung 13-1 im Anhang ersichtlich ist, wird auch bei dieser Technologie das flüssige Aluminium mit Hilfe eines kegelförmigen Stempels, welcher für den nötigen Druckaufbau sorgt, ausgepresst.^[32,34]

4.3.2 Rührverfahren

Der Austrag der Krätze aus dem Schmelzaggreat erfolgt direkt in einen feuerfestausgekleideten Behälter. Ein Rührwerk sorgt für eine Umwälzung des Reststoffs, wodurch die metallischen Partikel besser koagulieren. Dieser Vorgang dauert 4–6 Minuten. Im Anschluss wird der gesamte Inhalt in eine Form gegossen. Dieser Prozess erzielt ein

Metallausbringen von 20–40 %, konnte sich jedoch aufgrund der hohen Wartungskosten der Anlage nicht durchsetzen.^[36,48]

4.3.3 Kraftaufbau durch Rotation des Konverters

Eine Möglichkeit der Rückgewinnung des flüssigen Aluminiums aus heißen Krätzen besteht in einem Zentrifugenprozess, wo in Folge der Zentrifugalkraft das Metall aus dem oxidischen Reststoff gepresst wird und somit eine Separierung erfolgt.^[49]

4.3.3.1 Grundlagen des Zentrifugierens

Durch die hohe Affinität von Sauerstoff und Stickstoff entstehen beim Aufschmelzen von Aluminium sowie Al-Legierungen, Oxide und Nitride. Diese weisen ein höheres spezifisches Gewicht auf als das Metall bzw. die Legierung. Das Schwimmen dieser Verbindungen auf dem Leichtmetall im herkömmlichen Prozess ist auf die Grenzflächenspannung der flüssigen Schmelze zu den Oxiden sowie auf Hohlräume in den Verbindungen zurückzuführen. Dies ist auch der Grund für das Halten der Metalltröpfchen in der Krätze, wodurch ein Gehalt von bis zu 80 % Al_{met} resultiert. Zur besseren Homogenisierung und Verbesserung des Wärmeeintrags rotiert das Gefäß.^[49]

4.3.3.2 Wissenschaftlich zu betrachtende Parameter

Nachfolgend sind einige der für den Betrieb einer Krätzezentrifuge einzustellenden Parameter angeführt und erläutert.

Prozesstemperatur

Diese soll 20–250 °C über der Liquidustemperatur der metallischen Komponente liegen. Zur optimalen Einstellung der Betriebsbedingungen sind zwei gegenläufige Prozesse zu beobachten. Die Viskosität (η) nimmt mit steigender Temperatur (T) ab (siehe Gleichung (4.1)), was für den Prozess vorteilhaft ist, da das Ausfließen des Metalls aus den Poren begünstigt wird.^[49]

$$\eta(T) = A \cdot e^{b/T} \quad (4.1)$$

Der Wert A stellt die Zähigkeit bei einer unendlich hohen Temperatur und b die Aktivierungsenergie, welche für das Abgleiten der verschiedenen Flüssigkeitsschichten über die unterschiedlichen Energiepotenziale der darunterliegenden Filme notwendig ist, dar.

Die Viskosität spielt erst beim Ausfließen des Metalls aus den Poren selbst eine Rolle und hat keinerlei Einfluss auf den Beginn des Prozesses^[50].

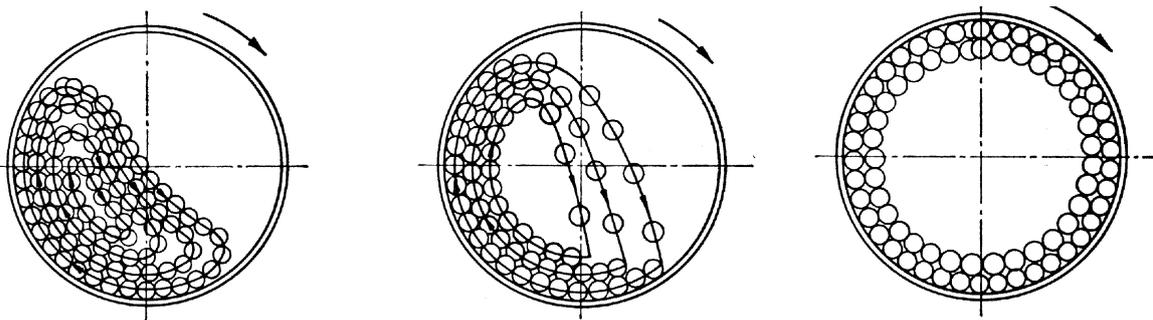
Mit steigender Temperatur liegt eine erhöhte Oxidationsneigung des Aluminiums sowohl zu Sauerstoff, als auch zu Stickstoff, über 800 °C sogar zu Kohlendioxid vor. Der Abbrand von

Aluminium mit Sauerstoff erfolgt nach Gleichung (4.2). Diese weist einen stark exothermen Charakter auf und kann neben dem Verlust der metallischen Wertkomponente noch eine gravierende Gefahr für den Betrieb der Anlage in sich bergen. Wird der Brenner während der Erwärmung zu lange Zeit auf denselben Bereich des Wärmgutes gerichtet, können sogenannte „Hot-Spots“ entstehen. Das sind Stellen, in denen die Temperatur so hoch ist, dass es zu einem spontanen Abbrennen des Aluminiums kommt. Dabei werden bis zu 1.500 °C erreicht, was eine Schädigung des Feuerfestmaterials nach sich ziehen kann. Um diese „Hot-Spots“ zu vermeiden, ist während des Aufheizens darauf zu achten, dass eine Homogenisierung des Materials durch die Rotationsbewegung vorliegt.^[51]



Erforderliche Radialbeschleunigungen

Bei dem Homogenisierprozess darf die Radialbeschleunigung nicht zu groß sein, da daraus ein Anhaften der Mischung an der Wand des Behältnisses resultiert und dadurch anstelle einer Homogenisierung das Gegenteil, nämlich eine Separierung zustande käme. Dieser Sachverhalt ist anhand des Arbeitsprinzips einer Kugelmühle in Abbildung 4-3 dargestellt.



Kaskadenbewegung	Kataraktbewegung	Zentrifugierung
$n \sim 0,4..0,6 n_{krit}$	$n \sim 0,7..0,8 n_{krit}$	$n \geq n_{krit}$

Abbildung 4-3: Mahlkörperbewegung in einer Kugelmühle^[52,53]

Das n steht für die Drehzahl mit der das Aggregat um die eigene Achse rotiert. Die kritische Drehzahl (n_{krit}) ist jener Wert, ab dem das Loslösen des Materials von der Wand nicht mehr erfolgt. Dieser berechnet sich durch das Gleichsetzen der Zentrifugalbeschleunigung und der Gravitationskraft im höchsten Punkt der Kugelmühle. Dieselben Überlegungen sind auch für die Zentrifuge gültig, nur muss in diesem Fall die Achsneigung noch berücksichtigt werden, da die Zentrifugalkraft nur in radialer Richtung wirkt und dadurch mit $\cos(\alpha)$ miteinzubeziehen ist. Der Winkel α stellt die Neigung des Gefäßes zur Horizontalen dar, um den das Aggregat schräg liegt. Die Formel zur Berechnung der kritischen Drehzahl einer Kugelmühle analog zu Abbildung 4-3 ist in Gleichung (4.3) dargestellt:^[52]

$$n_{krit} = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{g}{R}} \quad (4.3)$$

g ist die Erdbeschleunigung und R der Innenradius des Behältnisses. Unter der Berücksichtigung des Winkels der Achsneigung ergibt sich mit demselben physikalischen Ansatz eine Formel für die Berechnung der kritischen Drehzahl gemäß Gleichung (4.4):^[49]

$$n_{krit} = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{g}{R \cos(\alpha)}} \quad (4.4)$$

Nach Kos^[49] ist die maximale Drehzahl durch die Gleichung (4.5) zu ermitteln. Die Mischungskonstante Y mit einem Zahlenwert von 12,12 ist allerdings nicht nachvollziehbar. Dieser Wert wurde aufgrund von praktischen Beobachtungen empirisch ermittelt. Bei der Kugelmühle liegt diese Annahme im zulässigen Bereich, da es sich um die Bewegung von festen Mahlkörpern handelt. Im Fall der Krätzezentrifuge, bei welcher der größte Teil des Inhalts in der Regel flüssig ist, kann dies zu einer Erhöhung der für die Homogenisierung nötigen Grenzdrehzahl, aufgrund des geringeren Reibungskoeffizienten flüssiger Medien, führen.^[49]

$$n_1 = Y \cdot \sqrt{\frac{2}{A}} \quad (4.5)$$

n_1 bezeichnet die maximale Drehzahl für das Erreichen einer Homogenisierung und A den Innendurchmesser des Behältnisses. Die Abhängigkeit der Achsneigung wird in dieser Gleichung außer Acht gelassen.^[49]

Für den Zentrifugierprozess ist eine angelehnte Formel zur Berechnung der Drehzahl angegeben (Gleichung (4.6))^[49]:

$$n_1 = X \cdot \sqrt{\frac{2}{A}} \quad (4.6)$$

Die Separationskonstante X hat einen Zahlenwert von 28,55. Die Einflussparameter wie Viskosität, Oberflächenspannungen, Korngrößenverteilungen usw. sind hier nicht ersichtlich. Es besteht auch die Möglichkeit, dass es sich, wie bei Y , um einen rein empirischen Zusammenhang handelt.^[50]

Die von Kos^[49] erwähnten Zentrifugalbeschleunigungen, welche sich aufgrund der Drehzahl ergeben, sind maximal 0,39 g für den Homogenisierprozess und mindestens 1 g für den Zentrifugierprozess. Der zweite Wert erscheint jedoch sehr gering, da sich in der Literatur auch andere Größenordnungen finden lassen. So verweist das Patent US 5.401.294 auf eine erforderliche Radialbeschleunigung von mindestens dem Zehnfachen der Erdschwere.^[49,54]

Die relativ lange Zeit für den Abbau der Radialbeschleunigung (108 Sekunden) im Vergleich zum Aufbau (5,4 Sekunden) lässt sich durch das erneute Vermischen des bereits abgetrennten Metalls mit der Krätze beim Abbremsen des Behältnisses begründen.^[49]

Zeiten für den Homogenisier- und Zentrifugierprozess

Die minimale bzw. maximale Zeit für die Homogenisierung kann aufgrund der Abhängigkeit der Leistung des jeweilig angebrachten Brenners nur schwer abgeschätzt werden. Des Weiteren haben die Temperatur des Aufgabegutes die Eigenschaften der aufgegebenen Krätze maßgeblichen Einfluss auf die Prozesszeiten.

Drehachsenneigung

Je kleiner der Winkel zur Horizontalen, desto größer ist die Badoberfläche, was wiederum einen rascheren Wärmeeintrag bewirkt. Demgegenüber steht jedoch die Tatsache, dass die Angriffsfläche für die Oxidation und der damit verbundene Metallverlust größer sind. Allerdings wird die Prozessdauer durch den schnellen Wärmeeintrag verkürzt, wodurch unter Umständen in Summe ein geringerer Al-Abbrand möglich wäre.

Arbeitspositionen

Die rotierenden Konverter sind drehbar ausgeführt, so dass für die jeweilige Arbeit die optimale Position eingenommen werden kann. Beispielsweise ist die Konverterachse beim Zentrifugieren selbst vertikal ausgerichtet. Das mehrmalige Wechseln der Arbeitspositionen hat den Nachteil, dass mit jedem Schwenken des Aggregates eine zusätzliche Durchmischung von Metall und Krätze erfolgt und sich dadurch das Metallausbringen verschlechtert.

Pulsierende Änderung der Radialbeschleunigung

Durch das Pulsieren werden Tangentialbeschleunigungen in den Einsatz gebracht. Das sollte eine Ausrichtung und Drehbewegung nicht rotationssymmetrischer Körper, wie dies bei Al_2O_3 -Partikel der Fall ist, bewirken. Somit wird das Ausfließen des Metalls zwischen den Partikeln erleichtert, da sich Poren in günstigere Richtungen ausrichten können. In der Literatur ist eine Variation der Radialbeschleunigungen im Bereich von 30 % angeführt.^[49,50]

4.3.3.3 ACEmax-Konverter

Dieser rotierbare Kipptrommelofen eignet sich laut Betreiber nicht nur für das Recycling von Spänen und Ausläufern, sondern auch hervorragend für das Aufarbeiten von Aluminiumkrätzen^[55].

Das Konvertergefäß ist je nach gewünschtem Prozess in eine bestimmte Drehachsenneigung schwenkbar. Zu Beginn erfolgt die Beschickung des Aggregats in gekippter Form. Abbildung 4-4 zeigt das Schmelzgefäß in der Homogenisierposition. Ein an dem Deckel angebrachter Brenner beheizt den Innenraum des Ofens. Das Einstellen der gewünschten Temperatur erfolgt mit einem Thermoelement, welches mit dem Steuersystem gekoppelt ist.

Die Trennung von Metall und Schmelze soll durch einen Zentrifugierprozess gewährleistet werden, wobei das Schmelzgefäß dabei eine vertikale Stellung einnimmt. Wie in Kapitel 4.3.3.1 diskutiert, schwimmt die schwerere Krätze aufgrund der Grenzflächen- spannungen auf der Metallschmelze. Ist die Phasentrennung ausreichend, dann schwenkt der Konverter in die Abstichposition. Eine Öffnung an der Hinterseite des Ofengefäßes sorgt für das Ausfließen des flüssigen Aluminiums. Das Metall wird über eine feuerfeste Rinne in eine Pfanne geführt. Das Entleeren der Krätze erfolgt über den Konvertermund durch Kippen des Gefäßes. Möglicherweise kann es zu einer unzureichenden Abtrennung der Oxidphase kommen bzw. zu einem Ankleben der heißen Krätze an der Feuerfestauskleidung. Abhilfe kann hierbei der Zusatz von Schmelzsatz gewährleisten. Die beim Schmelzprozess auftretenden Emissionen werden durch eine Abzugshaube abgesaugt und durch Filteranlagen gereinigt.

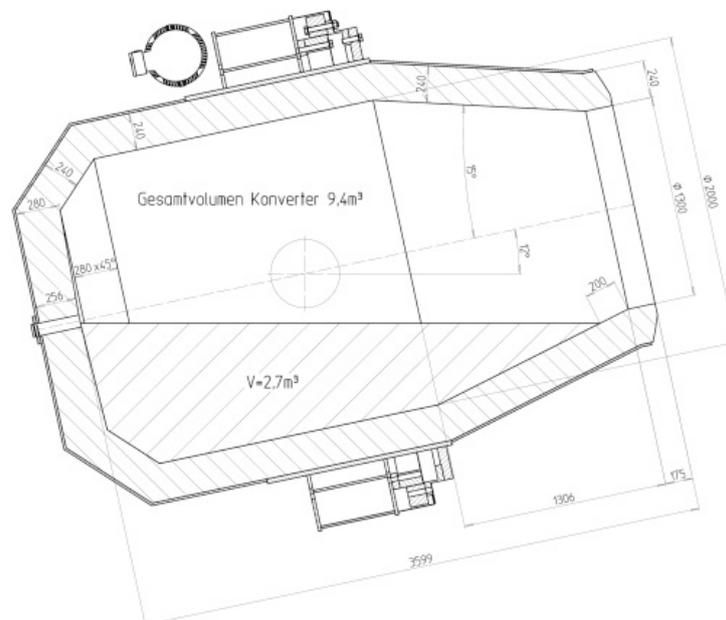


Abbildung 4-4: ACEmax-Konverter in gekippter Homogenisierposition

4.3.3.4 Ecocent-Verfahren

Die heiße Krätze wird in einen Konverter chargiert. Durch die Drehbewegung des Gefäßes erfolgen eine Autogenmahlung großer Krätzebrocken und eine Agglomeration flüssiger Aluminiumtropfen. Durch die Rotation homogenisiert die Krätze. Nach Erreichen der Prozesstemperatur wird der Reststoff in die Zentrifuge geleert. Bei diesem Verfahren erfolgt die Trennung von Metall und Oxidphase aufgrund der Zentrifugalkraft. Der Gesamtprozess ist auch in einem aufstellbaren Aggregat möglich, welches als Ecocent-Kompaktanlage bezeichnet wird.^[34,56]

4.4 Aufbereitung kalter Krätze mittels mechanischer Verfahren

Die verbleibende Krätze aus den bereits erwähnten Technologien kann durch eine entsprechende mechanische Aufbereitung konditioniert werden. Dabei kommen unterschiedlichste Brech- und Mahlaggregate in Kombination mit einzelnen Siebstufen zur Anwendung.

Das mechanische Aufarbeiten von Aluminiumkrätze wurde in den letzten Jahren durch die pyrometallurgischen Verfahren mit Salzeinsatz (z. B. Kipptrommelofen) weitgehend verdrängt. Der Grund hierfür liegt in der anfallenden Feinfraktion, welche deponiert werden muss. Auch die Verwertung von Krätzestaub in der Zementindustrie sowie in Form eines exothermen Gießpulvers ist praktisch nicht gegeben.

4.4.1 Verfahrenstechnik

Die mechanische Krätzeaufbereitung erfolgt in speziellen Aufbereitungsanlagen, welche üblicherweise durch folgende Prozessschritte gekennzeichnet sind^[11]:

- Handklaubung und/oder Grobabsiebung
- Brechen und/oder Sieben
- Mahlen und/oder Sieben

Bei einer konventionellen Krätzeaufbereitung (siehe Abbildung 4-5) erfolgt z. B. nach der Vorzerkleinerung durch Handklaubung bzw. mit Hilfe einer Grobabsiebung zunächst das Ausschleusen grobstückiger Brocken und Fladen. Diese haben ein raues, schwammiges Aussehen mit 70–80 % metallischem Al-Anteil und werden direkt wieder verarbeitet. Eine Vorzerkleinerung kann mit Hilfe von Backen- und Walzenbrechern erfolgen.^[11,13]

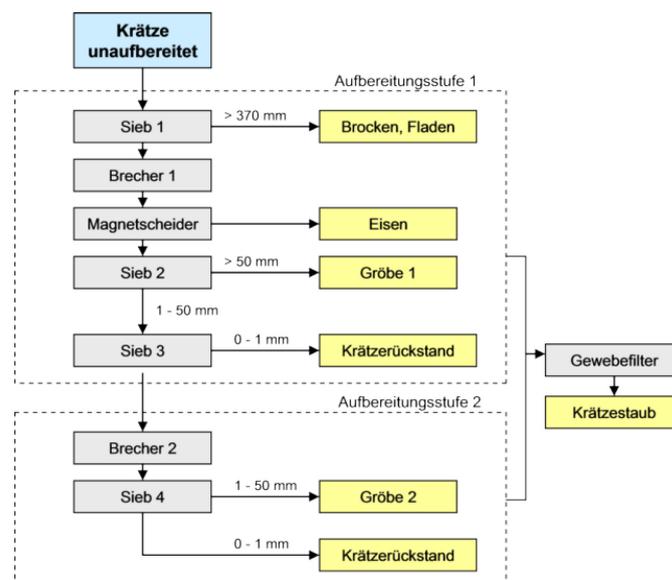


Abbildung 4-5: Flussschema einer konventionellen Krätzeaufbereitung^[11]

Die weitere Zerkleinerung wird in einem Prallbrecher durchgeführt. Nach einer Eisenabtrennung auf Trommelmagnetscheidern erfolgt durch eine zweistufige Siebung auf Schwingsieben das Abtrennen der Krätzegröße (Größe 1) vom Krätzerückstand. Der Siebüberlauf wird einem weiteren Prallbrecher zugeführt. Durch die anschließende Siebung auf einem Schwingsieb erfolgt wieder die Trennung der Krätzegröße (Größe 2) vom Krätzerückstand. Alle Anlagenteile sind gekapselt und werden abgesaugt. Die Größe ist schwarz bis hellgrau gefärbt.^[11,13]

Für die Aufbereitung kalter Krätze können Siebkugel- oder Stabmühlen Anwendung finden, in denen gleichzeitig eine sortierende Klassierung mit einer Windsichtung verbunden ist. Die spröde brechende Oxidphase wird chargenweise weitgehend zerkleinert und durch den Siebmantel der Mühle ausgebracht. Der Austrag des metallischen Anteils, der Größe, aus dem Mahlraum erfolgt durch Umkehrung der Drehrichtung.^[11]

Weiters können Kegelbrecher zur Aufarbeitung Anwendung finden. Die aufzugebene Krätze wird zwischen Kegel und Trommelwand zerquetscht. Die Oxidschicht reißt dabei auf und die Gewinnung der metallischen Anteile kann durch eine Siebklassierung erfolgen. Der Vorteil liegt in der schonenden Zerkleinerung und damit im wesentlich geringeren Staubaufschlag als bei einem Mahlprozess.^[11]

Nach Ruff^[40] ist der Einsatz eines Mahlaggregats ungünstig, da die Aluminiumpartikel teilweise ebenfalls zerkleinert werden und daraus resultierend im Staub verloren gehen.

Hwang und andere^[57] führten Untersuchungen zur Aufarbeitung von Krätze mit einem Wirbelstromscheider durch. Mit diesem Aggregat ist eine Anreicherung des Aluminiums möglich, allerdings bleiben auch Reste vom Oxid enthalten. Gelegentlich sind diese Verfahren mit einer Windsichtung kombiniert, wobei mehrstufig in unterschiedliche Anlagenvarianten gearbeitet werden kann.^[11,57]

In Abbildung 4-6 ist ein Verfahrensschema angeführt, bei welchem nach dem Mahlen und Sieben ein Wirbelstromaggregat zur Anwendung kommt. Nach Manfredi^[32] kann eine Anreicherung vom Aluminium beim Aufarbeiten der feinen Teilmenge nach Mahl- und Siebvorgängen durch eine elektrische Abscheidung erfolgen. Die Fraktion > 1,2 mm (50 Gew.-% der eingesetzten Menge) ist metallisch und jene < 1,2 mm hauptsächlich oxidisch.^[28] Nach Böhm^[58] ist eine Klassierung bei einer Korngröße < 1 mm aufgrund der unterschiedlichen Endfallgeschwindigkeit (z. B. Windsichtung) effektiver.

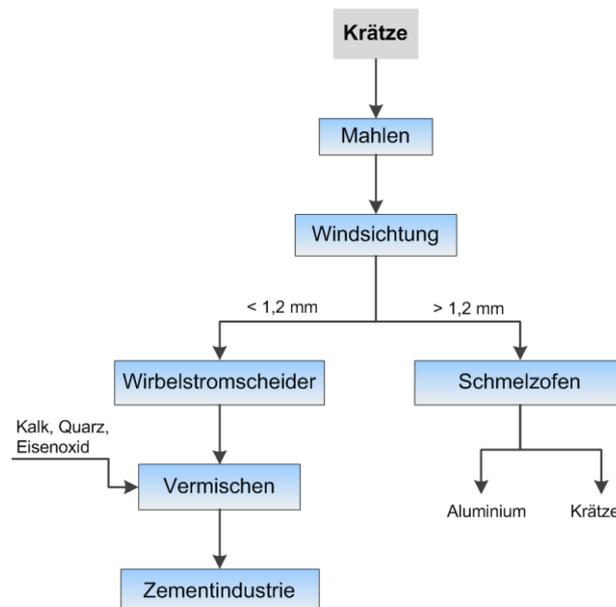


Abbildung 4-6: Schematische Darstellung der Krätzeaufarbeitung mit Hilfe eines Wirbelstromscheiders^[28]

Ein Verfahrensflussschema zur mechanischen Krätzeaufarbeitung laut Cromwell^[59] ist Abbildung 13-2 im Anhang zu entnehmen. Zu Beginn des gesamten Prozesses erfolgt ein Mahl- bzw. Brechvorgang. Durch die einzelnen Siebstufen sowie die Zyklone werden Oxide abgetrennt. Das Einbringen des Materials in die Walzenmühlen bewirkt eine Abplattung der duktilen metallischen Aluminiumkomponenten, welche bei der jeweiligen Klassierung als Grobfraction ausgetragen werden. Die Magnetscheider dienen zum Abtrennen einer eisenhaltigen Teilmenge. Das Endprodukt stellt eine hochaluminiumhaltige metallische Fraktion dar, welches aufgrund der geringen Korngröße wie Späne zu verarbeiten sind. Durch eine mechanische Aufbereitung, bestehend aus Sieb- und Mahlprozessen, lassen sich in etwa 71 % des enthaltenen metallischen Aluminiums zurückgewinnen.^[59]

Fair und andere^[60] beschreiben einen Prozess zur Aufarbeitung von Krätze, bei welchem das Vorbrechen mit einem Prallbrecher erfolgt und eine anschließende Klassierung auf eine Korngröße von 50,8 mm. Die groben Aluminiumfladen werden manuell aussortiert und der Rest einer Kugelmühle zugeführt. Im Anschluss ist ein 9,5 mm Sieb nachgeschaltet, welches die Krätze in zwei Fraktionen teilt. Der grobe Anteil kommt wiederum in eine Kugelmühle und wird nachher mit einem Sieb mit einer Maschenweite von 2 mm abgesiebt. Die Grobfraction gelangt in den Schmelzofen. Die zuvor angefallene feine Teilmenge wird ebenfalls mit einem 2 mm Sieb klassiert und der grobe Anteil einer Kugelmühle zugeführt. Nachfolgend ist wiederum eine Klassierung (2 mm) vorgesehen. Die grobe Komponente wird dem Schmelzprozess zugeführt. Die Mahlzeit in der Mühle besitzt einen wesentlichen Einfluss auf das Al-Ausbringen. Diese kann durch eine Rückführung des Materials, eine Verringerung der Einsatzrate des Ausgangsmaterials und durch kleinere Mahlkörper erhöht werden. Das

Ausbringen der einzelnen Fraktionen variiert, der maximale Al-Gehalt liegt zwischen 85–90 %.^[60]

Roth und andere^[37] beschreiben ein Verfahren (siehe Abbildung 4-7), bei welchem die Krätze nach dem Auspressen eines Teils des enthaltenen Aluminiums mechanisch aufbereitet wird. Die gepressten Blöcke kommen in ein Sieb, mit Hilfe dessen eine Vorabscheidung des Feinanteils (ca. 20 % der Krätze) erzielbar ist. Im Anschluss erfolgen ein Brechvorgang und weitere Siebschritte, wobei der Al-Gehalt oberhalb einer Korngröße von 76,2 mm zwischen 95–99 % liegt. Der Feinanteil wird abgesiebt und beträgt mengenmäßig 20 %. Es entsteht ein Konzentrat mit 85–90 % metallischem Al.^[37]

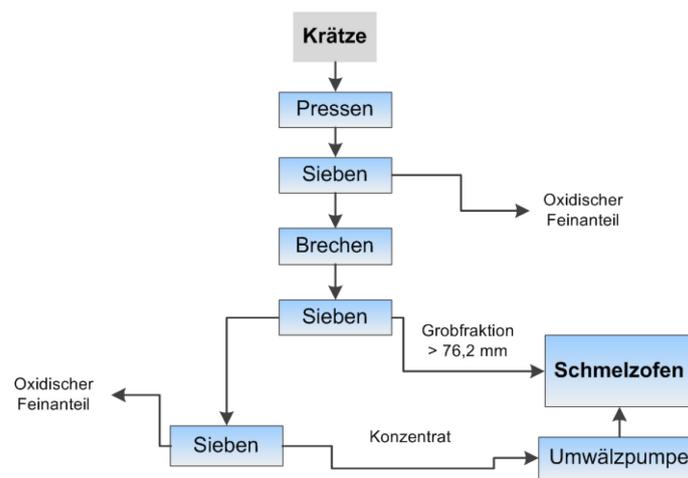


Abbildung 4-7: Schematischer Verfahrensablauf zur Aufarbeitung von Krätze mit Hilfe einer Presse^[37]

Entsprechend den Angaben von Cassells und Rusin^[61] erfolgt nach dem Brechen und Sieben der unmittelbare Einsatz in den Umschmelzofen der anfallenden Fraktion > 25,4 mm. Nach einer Aufbereitung der Kornfraktion < 2 mm mit einem Windsichter kann die Schwerfraktion direkt wieder eingeschmolzen werden.^[61]

Stand der Technik ist, einen horizontalen oder vertikalen Käfignollenbrecher („cage mill“) zu verwenden. Zu Beginn des Prozesses wird das Aussortieren der großen Aluminiumstücke durchgeführt, da diese den Primärbrecher beschädigen würden. Der Rest gelangt meist in einen horizontalen Käfignollenbrecher, bevor eine Trennung der aluminiumhaltigen Komponenten von den feinteiligen Oxiden durch eine Klassierung erfolgt. Die Wertfraktion kommt in eine Prallmühle. Durch weitere Siebprozesse wird eine aluminiumreiche Fraktion erhalten, welche in das Schmelzaggregat einsetzbar ist. Die Nachteile dieser Verfahrensrouten sind die hohen Anschaffungs- und Wartungskosten.^[62]

Des Weiteren kann der Brechvorgang von Krätze in einer Hammer- oder Prallmühle erfolgen (siehe Abbildung 4-8)^[63,64]. Die Spaltweite zwischen Prallplatte und Rotor ist auf 150 mm gestellt und wird nach dem Befüllen auf 25 mm verringert. Die Materialrückführung liegt im Bereich von 80 t/h bei einer Anlage, welche eine Kapazität von 4 t_{Krätze}/h aufweist. Das Sieb

mit einer Maschenweite von 8 mm dient zum Schutz von jenem mit 1 mm Maschenweite. Die Fraktion mit einer Korngröße von 1,5–100 mm wird rückgeführt, bis das Konzentrat oxidfrei ist.^[64]

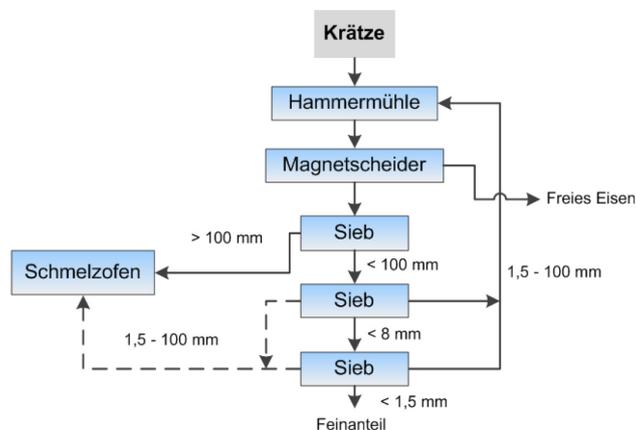


Abbildung 4-8: Darstellung des Verfahrensablaufs der Krätzeauf-
arbeitung nach Alfaro^[64]

4.4.2 Kombinierte Verfahren-Drehtrommel der Fa. DIDION/ALTEK

In Abbildung 4-9 ist die Drehtrommel der Fa. DIDION zur Aufbereitung von Krätze angeführt. An der linken Stirnseite erfolgt der Materialeintrag. Die Krätzebrocken werden durch einen Spiralförderer vorzerkleinert und weiter in Richtung Brechbereich befördert. In diesem Abschnitt liegt ein Mahl- bzw. Brechkörper, welcher die groben Komponenten zerkleinert. Das gesamte Gefäß besteht aus einem Doppelmantel, in welchem eine Förderband eingbracht ist. In der Klassierzone erfolgt, durch Mitnehmerschaufeln, eine weitere autogene Zerkleinerung. Der Feinanteil wird durch Löcher im Innenmantel auf das Förderband ausgetragen. Die groben metallischen Komponenten verlassen das Zerkleinerungsaggregat an der rechten Stirnseite durch eine Austragsöffnung. Das auf dem Förderband liegende feine Material wird innerhalb des Doppelmantels zum Einsatzbereich zurückbefördert, wo ein weiteres Sieb angebracht ist.^[38,65-67]

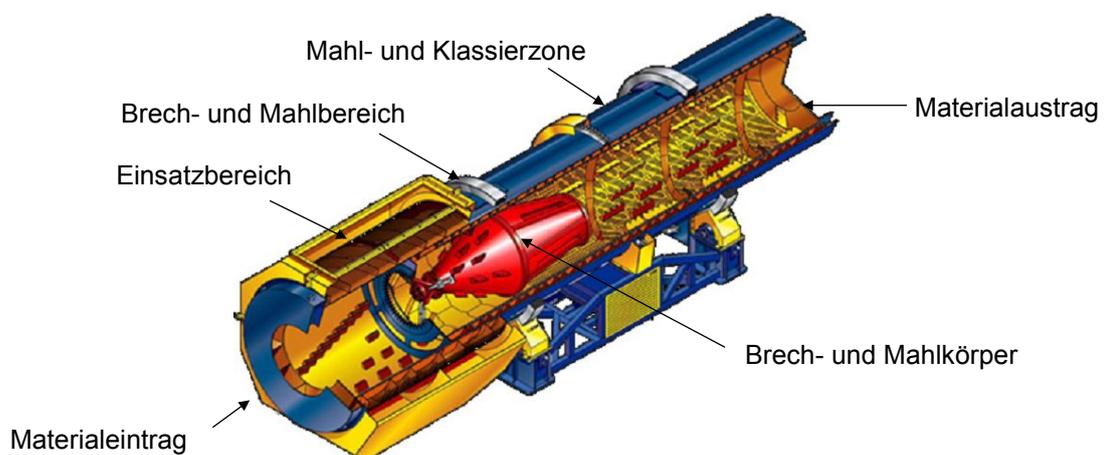


Abbildung 4-9: Darstellung des „Rotary Tumblers“ der Fa. Didion^[65,66]

Die aluminiumreiche Fraktion mit einer Korngröße > 15 mm ist aus dem Prozess auszuschleusen und direkt in das Schmelzaggregat zu chargieren. Vom verbleibenden Material (< 15 mm) wird die Teilmenge < 2 mm entfernt und der Rest dem Prozess erneut zugeführt, wodurch eine Aufkonzentrierung auf 40–50 % Al erfolgt.^[38]

Nach Angaben von Roth^[62] kann der Aluminiumgehalt mit einem „Rotary Tumbler“ in der Krätze auf ca. 5 % Al abgesenkt werden.

4.4.3 Mengen und Verwertung der einzelnen Siebfraktionen

Nach Angaben von Gerke^[13] können die bei der mechanischen Krätzeaufarbeitung anfallende Brocken, Fladen und auch die Gröbe direkt wieder eingeschmolzen werden. Die entstehenden Mengen sind Tabelle 4-2 in angeführt.

Tabelle 4-2: Darstellung der einzelnen bei der mechanischen Krätzeaufbereitung anfallenden Produkte inklusive Korngrößenbereich und Al-Gehalt^[13]

Teilmenge	Korngröße in mm	Aluminiuminhalt in %	Menge in %
Grobfraktion	> 100	70–90	< 20
Gröbe	< 100	50–70	30–80
Rückstand	< 1	10–40	10–40
Krätzestaub	< 1	5–20	5–20

Die Krätzegröbe enthält 50 bis 70 % metallisches Aluminium und kann im Salzbad-trommelofen mit einer Schmelzausbeute von 80 % Einsatz finden. Der Krätzerückstand hat in der Regel einen Aluminiumgehalt von 20 %, welcher bei höheren Gehalten als exothermes Gießpulver in der Eisen- und Stahlindustrie Verwendung findet oder deponiert werden muss. Der Bedarf ist jedoch durch den Strangguss stark zurückgegangen und somit der erzielbare Erlös sehr gering (1/10 von schmelzbaren Vorstoffen). Eine typische Zusammensetzung dieses Reststoffs sowie dessen Verwertungsmöglichkeiten sind in Kapitel 6 angeführt.^[11,13]

4.4.4 Ausbringen beim Einschmelzen der Vorstoffe aus der mechanischen Krätzeaufbereitung mit Salz

Gerke^[13] führte Untersuchungen zum Einschmelzen der bei der mechanischen Krätzeaufbereitung anfallenden Fraktionen durch. Dies erfolgte unter Verwendung eines Schmelzsalzes. Die Ausgangsanalyse der hochaluminiumhaltigen Krätzebrocken (74,15 % Al) ist in Tabelle 13-1 im Anhang I angeführt. Es zeigte sich, dass beim Einschmelzen dieses Reststoffs mit Salz bis zu 98,6 % des Aluminiums zurückgewonnen werden können, wobei die höchsten Ausbringen beim Schmelzen von Krätzebrocken zwischen 800–830 °C und ständigem Rühren vorliegen. Weiters erfolgten von Gerke^[13] Versuche zum Einschmelzen von Krätzegröbe (Korngröße: 1–80 mm). In Tabelle 4-3 sind

die Schmelzausbeuten (= Aluminiumausbringen bezogen auf den gesamten Krätzeinsatz) angeführt.^[13]

Tabelle 4-3: Schmelzausbeuten beim Schmelzen von Krätzegröße mit Salz^[13]

Kornklasse in mm	Anteil der Kornklasse in %	Schmelzausbeute in %
1–2	3,7	33,9
2–4	12,1	48,4
4–8	18,3	58,4
8–12	15,7	59,2
12–40	20,5	62,6
> 40 metallarm	14,4	57,3
> 40 metallreich	15,3	89,1

Beim Einschmelzen kleinerer Partikel, welche beim Absieben in der Feinfraktion vorliegen, sinkt der Anteil des zurückzugewinnenden Aluminiums massiv ab (siehe Tabelle 4-4). Erfolgt die Schmelzbehandlung einer Fraktion < 1,5 mm mit Salz, liegt das Ausbringen bei 0 %. Zwischen 1,5–10 mm ist die Ausbeute bei 90 % und > 10 mm im Bereich von 96 %.^[40]

Tabelle 4-4: Ausbringen beim Schmelzen der einzelnen Feinfraktionen in Abhängigkeit vom Fluoridzusatz^[13]

Kornklasse in µm	CaF ₂ -Zugabe in %	Schmelzausbeute in %
75–125	0,25	0
125–250	0,25	0
400–700	0,25	0
> 700	0,25	0
250–400	1,1	2,1
250–400	1,95	9,3
400–700	1,95	17,3
> 700	1,95	25,3
75–125	2,8	0
125–250	2,8	3,3
250–400	2,8	12,0
400–700	2,8	18,7
> 700	2,8	25,3

Beim Einschmelzen von feinteiligem Aluminium ist damit zu rechnen, dass der Abbrand massiv zunimmt. Zur Vermeidung von massiven Oxidationsverlusten sollten Späne beispielsweise bei einer Korngröße < 1 mm brikettiert werden^[68].

Bei der mechanischen Krätzeaufbereitung sind das Al-Ausbringen sowie die Verfahrenstechnologie in der Literatur stets widersprüchlich angeführt. Die Zusammensetzung dieses Reststoffs schwankt je nach Chargenzusammenstellung beim Schmelzprozess stark. Aus diesem Grund verhält sich jede Krätze bei der mechanischen Aufbereitung anders, wodurch praktische Untersuchungen mit dem vorliegenden Material unerlässlich sind.

4.4.5 Praktische Untersuchungen zur mechanischen Aufarbeitung von Krätze

Das für die praktischen Untersuchungen vorliegende Material setzt sich aus vier verschiedenen Krätzeproben zusammen. Die erste wurde direkt aus dem Schmelzaggregat abgezogen und an Luftatmosphäre abgekühlt und die zweite mit Stickstoff zur Verringerung der Oxidation in einem Stahlrohr, welches am Boden verschlossen und an der Stirnseite abgedeckt war, behandelt. Des Weiteren erfolgte die Entnahme einer Probe von den Pressblöcken nach der Krätzepresse sowie der losen Krätze, welche direkt nach dem Abziehen aus dem Ofen mit einer leichten Druckbeanspruchung in einem Stahlrohr beaufschlagt wurde. Die unterschiedliche Probenbehandlung soll auf das bestmögliche Ausbringen abzielen, was nicht ausschließlich vom Gehalt an metallischem Aluminium abhängt, sondern auch von der anfallenden Form. In Abbildung 4-10 sind die an Luft- und Stickstoffatmosphäre abgekühlten sowie die gepressten Proben angeführt. In der dritten Darstellung von links ist deutlich zu erkennen, dass auch bei einer kleineren Krafteinwirkung das metallische Aluminium an der Innenwand des Stahlrohrs zusammenzufließen beginnt. Ein weiterer Vorteil ist die Abschirmung von der Umgebungsluft durch den Stahlmantel um die Krätze. In der rechten Darstellung sind den Pressblöcken entnommene Proben dargestellt. Die dicke Metallschicht, welche sich durch das Aufbringen der Presskraft aufgrund des Stempels an der Wand des gelochten Gefäßes bildet, ist deutlich zu erkennen. Im Inneren befindet sich das hier dunkel dargestellte Oxid.

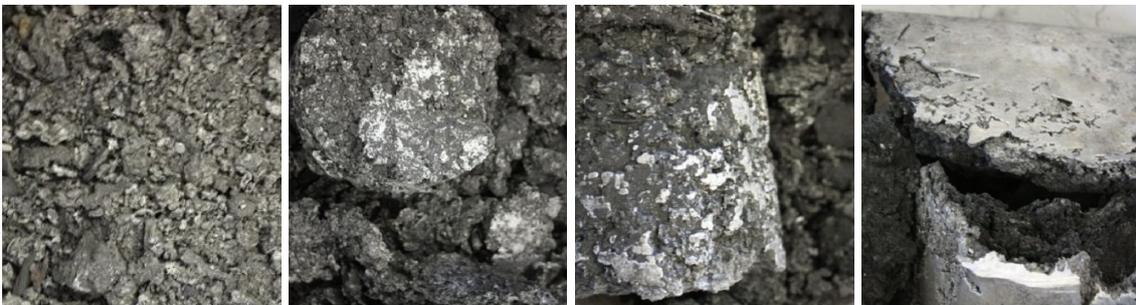


Abbildung 4-10: Darstellung der an Luft- und Stickstoffatmosphäre abgekühlten Proben sowie der manuell und maschinell gepressten Krätze (v.l.n.r)

Zu Beginn der Versuche wurde das Ausgangsmaterial zum Erstellen einer Massenbilanz abgewogen. Durch die grobe Beschaffenheit der Krätze musste vor dem Mahlprozess eine manuelle Vorzerkleinerung der mit Stickstoff abgekühlten sowie der beiden komprimierten Proben erfolgen (siehe Abbildung 13-3 im Anhang I).

Das Ausgangsmaterial für die Mahlversuche besitzt keine definierte Abmessungen und liegt im Zentimeterbereich. Voruntersuchungen ergaben, dass die einzelnen Reststoffproben für eine Zerkleinerung im Backenbrecher ungeeignet sind. Durch den hohen Aluminiumanteil

kommt es zu keiner Verringerung der Korngröße, sondern als Folge der schmierenden Wirkung zu einer Verstopfung des Brechspalts.

4.4.5.1 Mahlversuche

Das vorzerkleinerte Material wurde in der ersten Versuchsserie einer Schwingmühle zugeführt (siehe Abbildung 4-11). Das Mahlgut kam in eine Mahlgarnitur, wo sich Mahlkörper befanden und welche durch einen Schnellspannhebel verschlossen war. Aufgrund der, durch einen Unwuchtantrieb, kreisförmigen Bewegung des Schwingtellers erfolgte eine Zerkleinerung des Einsatzguts durch Druck-, Stoß- und Reibbeanspruchung^[69]. Ein Deckel diente während des Mahlprozesses als Schutz bzw. zur Abschirmung vor einer übermäßigen Staubbelastung. Die Mahldauer lag für die jeweils zugeführte Probemenge bei zwei Minuten, welche mit einer Zeitschaltuhr eingestellt wurde.

Zum Vergleich der Effizienz der Aufbereitungsaggregate erfolgte eine weitere Versuchsserie mit einer Stabmühle. Die an der Luft gekühlte Krätze wurde für die Dauer von 12:20 Minuten gemahlen und anschließend abgesiebt. Nach einer Mahldauer von zwei Minuten erfolgte das Überprüfen des erzielten Aufschlusses, welcher unzureichend war. In Abbildung 4-11 ist eine Mahltrommel mit den verwendeten Zerkleinerungskörpern angeführt. Diese wurde mit dem zu zerkleinernden Material beschickt und anschließend auf den Antrieb gelegt.

Weiters ist der gesamte Versuchsaufbau der Stabmühle dargestellt. Die rotierenden Walzen treiben die Mahltrommel an. Die enthaltenen Stäbe werden in Bewegung versetzt und zerkleinern die Krätze.



Abbildung 4-11: Darstellung der Schwingmühle (li) sowie der Stabmühle mit der Mahltrommel und den Mahlkörpern (re.)

4.4.5.2 Sieben

Nach dem Mahlprozess in der jeweiligen Anlage erfolgte eine Siebung zur Ermittlung der Mengenanteile der einzelnen Kornfraktionen bei den vier unterschiedlichen Einsatzmaterialien. Dies wurde in einem Siebturm durchgeführt, welcher in Abbildung 4-12 dargestellt ist. Bei der Klassierung kamen Siebe mit einer Maschenweite von 4 mm, 1 mm und 500 μm zum Einsatz. Die Schwingungsamplitude wurde mit 0,3 mm/"g" festgelegt und die Dauer der Versuche lag bei 10 Minuten.



Abbildung 4-12: Darstellung des Siebturms

4.4.5.3 Diskussion der Ergebnisse

Durch das Mahlen in der Stabmühle ergaben sich optisch hinsichtlich des Metallanteils keine wesentlichen Unterschiede zu den Fraktionen der Schwingmühle. Das Oxid wird oberflächlich ebenso in das metallische Aluminium eingewalzt. Bei der Grobfraction sind einige übergroße Teilchen vorhanden, welche durch den Verkugelungsprozess entstanden sind. Hierbei ist wesentlich mehr Oxid festzustellen, als bei jenen Proben, welche von der Schwingmühle stammen, wodurch lediglich Proben aus diesem Aggregat chemisch analysiert wurden.

Abbildung 4-13 zeigt die Verteilung der anfallenden Teilchen auf die einzelnen Kornklassen. Die Verluste ergeben sich aus der Differenz des eingewogenen Materials und der Summe von den Gewichten der einzelnen Fraktionen. Die erhaltenen Teilmengen sind im Anhang in den Abbildungen 13-4 bis 13-11 dargestellt. Tabelle 13-2 im Anhang III listet die exakten mengenmäßigen Werte auf. Da als Grenzkorngröße für eine schmelzmetallurgische Verwertung 0,5 mm vorlag, ist die Summe der Fraktionen > 0,5 mm explizit ausgewiesen. Unterhalb dieses Wertes kann beim Schmelzprozess nicht mit einem Al-Ausbringen gerechnet werden. Hierbei liegt bei der mit Stickstoff gekühlte Probe die größte Menge vor. Schlechte Ergebnisse, basierend auf der Kornverteilung, zeigen die Versuche mit dem handgepressten Material. Bei den Wertfraktionen (> 0,5 mm) treten die kleinsten Anteile auf,

hingegen bei einer Korngröße $< 0,5$ mm die größten. Die maschinell gepresste Krätze weist bei der Aufbereitung zwar den größten Feinanteil auf, allerdings ist zu berücksichtigen, dass durch den Pressvorgang ohnehin ein erheblicher Teil des metallischen Aluminiums abgetrennt wurde.

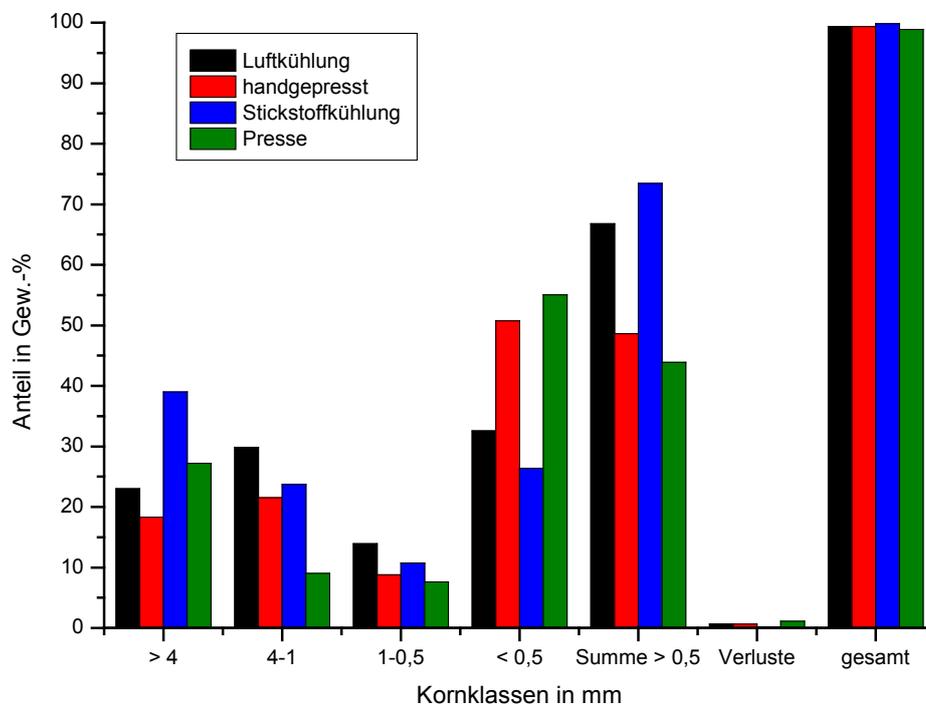


Abbildung 4-13: Grafische Darstellung der Korngrößenverteilung der gemahlten Krätzeproben

Mit Hilfe eines Permanentmagneten erfolgte das Abtrennen der Eisenanteile aus den einzelnen Fraktionen. In Tabelle 4-5 ist der Fe-Gehalt in den einzelnen Fraktionen sowie an der gesamten Einsatzmenge angeführt. Der hohe Anteil bei den Pressblöcken im Vergleich zu den anderen, kann durch die relativ zunehmende Menge an Eisen durch das Abtrennen des metallischen Aluminiums erklärt werden.

Tabelle 4-5: Verteilung des Eisens auf die einzelnen Kornfraktionen

Material	Fraktionen in g				Eisenmenge in g				Eisenmenge in %			
	LK	HP	S	P	LK	HP	S	P	LK	HP	S	P
> 4 mm	784	431	866	952	23,7	3,29	7,59	32,45	3,02	0,76	0,88	3,41
4-1 mm	1.016	508	527	316	4,16	2,36	3,69	10,13	0,41	0,46	0,70	3,21
1-0,5 mm	474	208	238	266	1,50	0,60	0,73	1,95	0,32	0,29	0,31	0,73
< 0,5 mm	1.109	1.197	585	1.924	0,58	0,68	2,23	2,06	0,05	0,06	0,38	0,11
Gesamt	3.383	2.344	2.216	3.458	30,0	6,93	14,2	46,59	0,89	0,30	0,64	1,35

LK...Luftkühlung, HP... handgepresst, S...Stickstoffkühlung, P...Presse

Für die chemischen Analysen wurden nur die stickstoffgekühlten, die an Luftatmosphäre erstarrten und die maschinell gepressten Proben herangezogen. Da die manuell komprimierte Fraktion bei der am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie durchgeführten

Aufbereitung zu den schlechtesten Ergebnissen führte, wurde auf das Ermitteln der Zusammensetzung der einzelnen Kornklassen verzichtet.

Durch die starke Wärmebildung als Folge der Oxidation der Feinfraktion ist das vollständige Aufmahlen für eine Analyse nicht zielführend. Der metallische Aluminiumgehalt der oberen Kornklassen (> 4 mm und 1–4 mm) wurde daher durch eine Phasenanalyse mit dem Lichtmikroskop halbquantitativ ermittelt. Hierfür waren die Proben einzubetten, im trockenen Zustand zu schleifen und polieren. Die Flächenanteile der einzelnen Phasen wurden optisch erfasst und mit der Software AxioVision 4.8 ausgewertet. Die Analyse erfolgte zweidimensional, wodurch das Ergebnis lediglich zur weiteren Abschätzung des Metallanteils dient.

In Abbildung 4-14 ist eine Aufnahme der Kornfraktion 1–4 mm der luftgekühlten Probe angeführt. Es sind die durch das Lichtmikroskop erfassten metallischen und oxidischen Bereiche dargestellt. Weiters ist zu erkennen, dass teilweise durch den Mahlprozess eine Verkugelung sowie eine Verplattung des Aluminiums erfolgt. Die mit dem Lichtmikroskop aufgenommenen Bilder der weiteren Proben sind in den Abbildung 13-12 bis 13-28 im Anhang III–VIII angeführt. Von jeder Korngröße der Grobfraktion wurden drei Bereiche analysiert und der Mittelwert des Aluminiumanteils gebildet, welcher in Tabelle 4-6 ersichtlich ist. Die Einzelwerte sind der Tabelle 13-3 im Anhang VIII zu entnehmen.

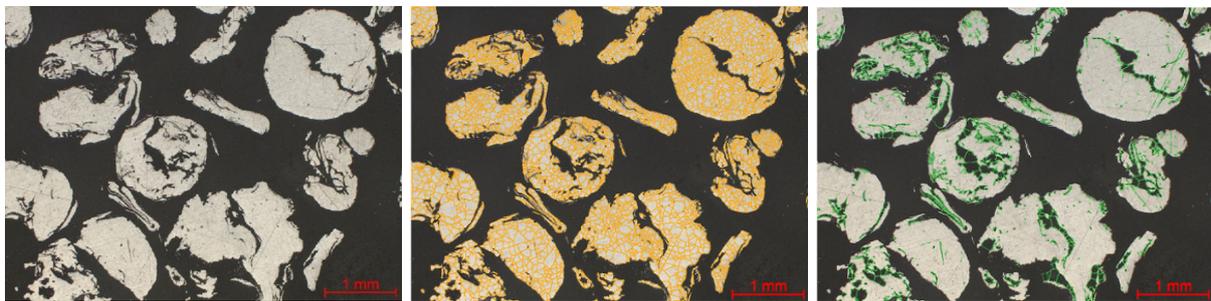


Abbildung 4-14: Darstellung der Ausgangsprobe (li.) sowie der durch das Lichtmikroskop erfassten metallischen (mi., gelb) und oxidischen (re., grün) Bereiche der an Luftatmosphäre abgekühlten Krätze (Fraktion 1–4 mm)

Die chemische Analyse der Feinfraktion ergab jene in Tabelle 4-6 angeführten metallische Al-Gehalte. Der Rest auf 100 wird als Oxid angenommen. Die Fraktionen 1–4 mm und 0,5–1 mm weisen höhere Aluminiumanteile als jene > 4 mm auf. Der Grund ist den Darstellungen, welche mit dem Lichtmikroskop gemacht wurden, zu entnehmen. Es sind teilweise deutlich größere Mengen an Oxideinschlüssen ersichtlich. Dies kann eventuell auf einen zu geringen Aufschlussgrad bei der Mahlung zurückgeführt werden.

Tabelle 4-6: Zusammensetzung der bei der Klassierung anfallenden Fraktionen

Kornfraktion	Metallgehalt der Fraktionen in %		
	LK	S	P
> 4 mm	78,3	79,7	83,2
4–1 mm	83,3	86,1	88,7
1–0,5 mm	85,6	89,5	79,7
< 0,5 mm	61,9	61,9	66,8

LK...Luftkühlung, S...Stickstoffkühlung, P...Presse

Das Umrechnen der Metallgehalte der einzelnen Fraktionen auf das Gesamtausbringen erfolgte nach Gleichung (4.7).

$$A = \frac{\sum_{i=1}^n (m_{Fi} \cdot Al_{Fi})}{m_{Gesamt}} \cdot 100 [\%] \quad (4.7)$$

A ist das Gesamtausbringen, n die betrachteten Kornklassen, Al_{Fi} der Aluminiumanteil der jeweiligen Fraktion i und m_{Gesamt} die eingesetzte Krätzemenge.

Die erhaltenen Ausbeuten für die durchgeführte Versuchsserie sind in Tabelle 4-7 ersichtlich.

Tabelle 4-7: Gesamtausbringen der einzelnen Zerkleinerungs- und Klassiersversuche, bezogen auf den Metallgehalt aus den Analysen

	LK	S	P
Ausbringen in %	74,94	77,43	73,47
Ausbringen > 0,5 mm in %	54,78	61,12	36,71

Das Ausbringen an metallischem Aluminium aus den einzelnen Kornfraktionen bezogen auf die gesamte eingesetzte Krätzemenge liegt im Bereich von 75 %. Das Schmelzen der Partikel < 0,5 mm wird mit hohen Oxidationsverlusten verbunden sein, wodurch auch das Ausbringen > 0,5 mm explizit hervorgehoben ist. Diese Ausbeute weist beim stickstoffgekühlten Material mit 61,12 % den höchsten Wert auf.

4.4.5.4 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Die Ermittlung des Al-Gehalts erfolgt in der Regel mit chemischen Analysen, wofür eine Zerkleinerung der Grobfraktion auf eine Korngröße < 1 mm durchgeführt werden muss. Aufgrund des Mahlens liegt das metallische Aluminium frei vor, welches unmittelbar wieder oxidiert. Dies führt zu einer Verfälschung der Analyseergebnisse, da der Metallanteil sinkt während jener der Oxide steigt. Aus diesem Grund erfolgte eine halbquantitative Ermittlung des Aluminiumgehalts mit dem Lichtmikroskop, was in dieser Form in der Literatur noch nicht angeführt ist.

Im Gegensatz zu den von Gerke^[13] gezeigten Ergebnissen liegt der Aluminiumgehalt der Feinfraktionen (< 1 mm) bei deutlich höheren Werten. Das darin enthaltene metallische

Aluminium ist teilweise beim Schmelzen mit Salz zurückgewinnbar, wobei der Großteil jedoch abbrennt und somit mit hohen Verlusten gerechnet werden muss.

Bei einem Zweikammerofen könnte beispielsweise ein Bypass, für das Einschleusen der Feinfraktion, zum Erhöhen des Metallausbringens beitragen. Weiters wäre das Brikettieren mit einer Presse vor dem Chargiervorgang in Betracht zu ziehen.

Zur Erhöhung des Metallausbringens sollte bei der mechanischen Krätzeaufarbeitung eine schlagende Beanspruchung mit beispielsweise einem Prallbrecher als ersten Prozessschritt Einsatz finden. Im Anschluss ist zur Verringerung der umgewälzten Mengen eine Abtrennung der Feinfraktion zielführend. Die grobe Komponente kann je nach Aluminiumgehalt direkt in das Schmelzaggregat zurückgeführt werden. Die Mittelfraktion ist weiter aufzuschließen und durch Mahl- und Siebprozesse mit metallischem Aluminium anzureichern.

4.5 Schmelzmetallurgische Krätzeaufbereitungsverfahren mit Salzeinsatz

Beim Aluminiumrecycling unter Verwendung von Salz werden zur Vermeidung der Oxidation in einem vorher eingeschmolzenen Salzbad die Reststoffe eingerührt. Der Salzverbrauch ist von der Reinheit des Schrotts abhängig. Trommelöfen zeichnen sich durch eine guten thermischen Wirkungsgrad und hohe Schmelzleistung aus. Die Abbrandverluste sind gering. Zusätzlich findet eine gute Homogenisierung statt und ein Legierungswechsel kann ohne Schwierigkeiten erfolgen.^[70]

Beim Einschmelzen von stark verunreinigten bzw. oxidhaltigen Vorstoffen wird je nach Salzzusatz das Salzbadsmelzen (Drehtrommelofen) und das salzarme Schmelzen (Kipptrommelofen) unterschieden. Der zugegebene Anteil an Salz ist von dem Gehalt der Verunreinigungen und der spezifischen Oberfläche der Vorstoffe abhängig und bestimmt somit die anfallende Schlackenmenge.^[11,34]

Durch den geringeren Salzverbrauch und der damit verminderten Menge des anfallenden Reststoffs gewinnt das salzarme Schmelzen im Kipptrommelofen immer mehr an Bedeutung. Vor allem oxidhaltige Materialien, wie beispielsweise Krätze und Gröbe, finden in diesem Aggregat Einsatz. Durch die verminderte Salzmenge resultiert ein trockener, krümeliger Salzkuchen.^[71,72]

4.5.1 Drehtrommelofen

Diese Technologie ist relativ unempfindlich gegenüber Verunreinigungen der Ausgangsmaterialien. Das Schmelzen erfolgt hierbei unter einer Salzdecke, wodurch die Abbrandverluste gering sind.^[11]

Zu Beginn des Prozesses wird die Chloridmischung chargiert und auf etwa 750–850 °C erwärmt, sodass eine flüssige Schlacke vorliegt. Im Anschluss erfolgt das Chargieren der Krätze bzw. des Schrotts. Aufgrund der besonderen Arbeitsweise des Drehtrommelofens ist dieser für die Verarbeitung von kleinstückigem Material, wie Späne geeignet. Die eingesetzten Schrotte werden unmittelbar nach dem Zuführen mit flüssiger Schmelze gespült, wodurch der Abbrandverlust minimal ist. Durch die Rotation des Ofens bilden sich weitgehend keine Ansätze.^[13,70]

Ein konventioneller Drehtrommelofen setzt sich aus einem horizontalen zylindrischen Stahlgefäß zusammen, welches auf zwei Laufringen drehbar gelagert ist. An der Ofentür befindet sich ein Erdgas- oder Öl-Luft-Brenner. Durch das seitliche Ausrichten des Brenners erfolgt das Beheizen des Ofeninhaltes indirekt über die Ausmauerung, wodurch eine Überhitzung der Badoberfläche und eine damit verbundene verstärkte Oxidation vermieden wird. Das entstehende Abgas hat ca. 950 °C, wobei der hohe Staubanteil die Verwendung

für eine Vorwärmung verhindert, da sich dieser auf den Flächen des Wärmeaustauschers niederschlägt und damit den Wärmeübergang verschlechtert. Das Fassungsvermögen konventioneller Drehtrommelöfen liegt im Bereich von 10 bis 20 t. Das Abstichloch befindet sich entweder an der Stirnseite oder am Trommelmantel. Die dünnflüssige Schmelze läuft hindurch und die zähe Salzschlacke verstopft das Loch wieder. Für das Ausfließen der Chloridmischung gibt es eine eigene Öffnung, welche größer konzipiert ist. Es bilden sich 25–100 % an Chloridmischung bezogen auf die eingesetzten Rohstoffe. Das Metallausbringen liegt im Bereich von 75 %. Die Temperatur der Salzschlacke vom Drehtrommelofen kann nach dem Abstich in einen Stahlbehälter als Folge des Al-Abbrands $> 1.300\text{ °C}$ sein.^[11,13,70,73,74]

4.5.2 Kipptrommelöfen

Das salzarme Schmelzen im Kipptrommelofen nimmt für die Verarbeitung von oxidhaltigen Materialien, wie z. B. Krätze, einen stets steigenden Stellenwert ein. Hier wird mit geringeren Mengen an Salz gearbeitet, wobei der Salzfaktor auf den Vorstoff abgestimmt sein muss, um die Abbrandverluste gering zu halten. Es fällt ein rieselfähiger Kuchen an, welcher nicht aufschmilzt. Die Chloridmischung kann in diesem Schmelzaggregat nicht durch das Abstichloch entleert werden, wodurch der Ofen kippar konzipiert sein muss.^[11]

Yerushalmi^[75] führt beim Abstich eine Metalltemperatur von 675 °C an. Nach Angaben der Fa. Altek^[76] kann die Temperatur des Salzkuchens beim Entleeren aus einem Kipptrommelofen, aufgrund der starken Oxidation des enthaltenen Aluminiums an Luftatmosphäre oberhalb von 1.200 °C liegen.

4.5.3 Vergleich von Kipp- und Drehtrommelöfen

In der nachfolgenden Tabelle 4-8 sind das konventionelle nasse Schmelzen und der Kipptrommelofenprozess miteinander verglichen. Der Energieverbrauch von neueren Aggregaten ist bedeutend niedriger. Die Kärntner Maschinenfabrik^[77] (KMF) gibt beispielsweise zum Aufarbeiten von Krätze in einem Drehtrommelofen einen Bedarf von 0,9–1,44 GJ/t an.

Tabelle 4-8: Vergleich prozessspezifischer Parameter von Kipp- und Drehtrommelöfen^[13,78]

	Salz- faktor	Schmelz- ausbeute in %	Metall- ausbeute in %	Bren- ner	Energie- bedarf in GJ/t	Einsatz- stoff	Salzschlacken- menge in kg/t _{Al}	Salzgehalt der Schlacke in %
D T O	1,8	60–90	90–98	KB	4–5	GL, DA	450–600	64
	1,0				3,6		350–500	51
	1,2	60–80	90–95	SB	2–3		400–500	-
K T O	0,5	60–90	90–98	SB	2–3,5	GL	270	-
		45–55	90		3,8	KL	1.270	-
		85	-		2,2	SM	210	33
		55	-		3,8	K	560	

DTO...Drehtrommelofen; KTO...Kipptrommelofen; KB...Kaltluftbrenner; SB...Sauerstoffbrenner; GL...Gusslegierung; KL...Knetlegierung; SM...Schrottmix; K...Krätze

Obwohl Dreh- und Kipptrommelöfen den Stand der Technik darstellen, finden laufende Optimierungen hinsichtlich der Energieeffizienz, dem Ausbringen, des Salzverbrauchs usw. statt. Darüber hinaus sind in der Literatur nur teilweise Daten bezüglich der Auswirkungen von Salzschlackenzusammensetzungen, Ausbringen, Erstbehandlung von Salzschlacken etc. vorhanden. Im Rahmen eines Projektes mit der Fa. KMF wurden experimentelle Untersuchungen zur schmelzmetallurgischen Verarbeitung von Krätzen mit Salz durchgeführt, um gezielte Verbesserungen im Bereich des Kipptrommelofens zur ermöglichen. Der Schwerpunkt wurde hierbei vor allem auf die Ofenführung, das Al-Ausbringen und die einzusetzende Salzmenge gelegt.

Sehr häufig kommen auch Verfahrenskombinationen zur Anwendung, mit welchen versucht wird, ein optimales Gesamtausbringen an Aluminium zu erreichen. Dies ist beim vorliegenden Projekt gegeben, wo ein Einschmelzen der Krätze in einem Kipptrommelofen sowie ein anschließendes Zentrifugieren eine Optimierung mehrerer Prozessstufen ermöglichen sollte.

4.6 Praktische Untersuchungen zur Aufarbeitung von Aluminiumkrätze mit dem ACEmax-Konverter

In den nachfolgenden Kapiteln sind Simulationen, Modellierungen sowie praktische Untersuchungen angeführt, welche zur optimalen Auslegung des Konverters dienen.

4.6.1 Simulation und Modellierung

In rotierenden Gefäßen mit flüssigem Inhalt stellt sich eine paraboloidenartige Spiegelfläche ein. In Abbildung 13-29 im Anhang IX ist die Simulation für einen konstanten Füllstand und unterschiedliche Drehzahlen ersichtlich. Mit zunehmender Umdrehungszahl des Konverters ergibt sich eine ansteigende Höhe der Spiegelfläche. In Abhängigkeit der Füllmenge entsteht theoretisch im Ofengefäß in der Mitte des Bodens ein kreisförmiger Bereich, welcher frei von Aluminium und Krätze ist. Große Reststoffklumpen könnten sich in der Mitte des Konverterbodens absetzen. Dadurch wirkt eine Reibkraft der Zentrifugalkraft entgegen. Die sind in Tabelle 13-4 im Anhang X ersichtlich. Das flüssige Aluminium setzt sich bei kleinen Drehzahlen am Boden des Konverters ab und bei zunehmender Umdrehungszahl bildet das Metall die äußere Schicht an der Wand des Ofengefäßes.^[79]

Der Brennerführung kommt für einen einwandfreien Prozessablauf große Bedeutung zu, da nicht nur die Menge an verbrauchtem Brenngas für die Wirtschaftlichkeit des Prozesses wesentlich ist, sondern auch die Oxidation des flüssigen Aluminiums beeinflusst wird. Die Verweilzeit der Verbrennungsgase im Konverter stellt aus energetischer Sicht einen wichtigen Einflussfaktor auf den wirtschaftlichen Betrieb dar. Diese wird entweder durch Umlenkung der heißen Abgase mit einem Prallschild oder durch ein Abgasgegenstromprinzip erhöht. Die Brenner- bzw. Flammensimulation erfolgte mit der Simulationssoftware FLUENT und dem Vernetzungsprogramm GAMBIT. Um realistische Ergebnisse für verschiedenste Brenner- und Gaskonfigurationen zu erzielen, ist die ideale Kombination von Verbrennungs-, Turbulenz- und Strahlungsmodellen erforderlich. Aus dem Flammenbild des Sauerstoffbrenners ist ersichtlich, dass die Simulation für die Optimierung von besonderer Bedeutung war. Zur Veranschaulichung sind in den nachfolgenden Abbildungen Geschwindigkeits- und Temperaturverteilungen des Gegenstromaggregats dargestellt.^[80]

Abbildung 4-15 zeigt die Geschwindigkeitskonturen in der Brennerebene bei der konventionellen und optimierten Simulation.

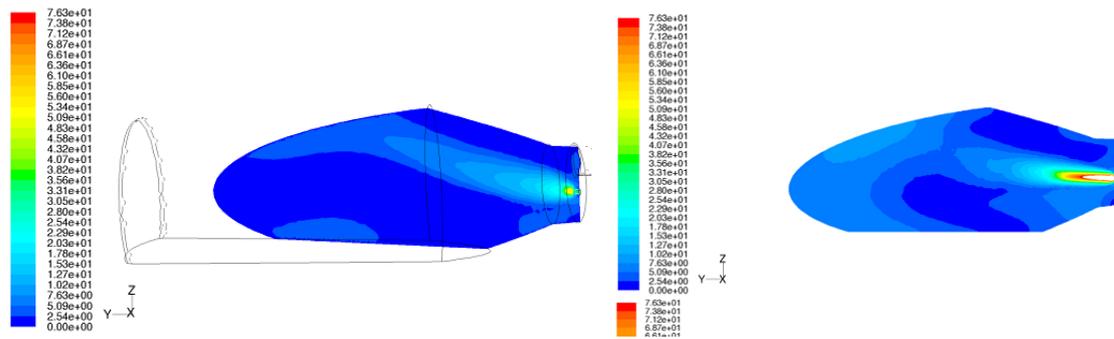


Abbildung 4-15: Darstellung der Geschwindigkeitskonturen in der Brennebene in m/s bei der konventionellen (li.) und optimierten Simulation (re.)^[80]

Abbildung 4-16 gibt das Temperaturfeld in der Brennebene bei der konventionellen und optimierten Simulation dargestellt.

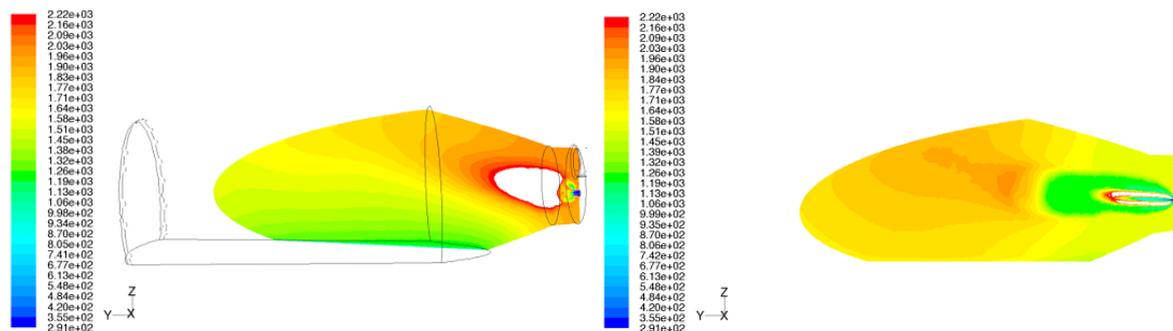


Abbildung 4-16: Darstellung des Temperaturfelds in der Brennebene in Kelvin bei der konventionellen (li.) und der optimierten Simulation (re.)^[80]

Die Strömungsfelder zeigen sowohl in der Zentral- als auch in der Brennebene eine kreisförmige Bewegung. Der Hauptwirbel wird bei Gebläsebrennern durch das Prallschild in Richtung der Schlacke umgewälzt. Beim Sauerstoffbrenner erfolgt dies durch den Klöpperboden. Die Strömung des O_2 -Brenners kann als stationär angesehen werden, was zu einer geringen Durchmischung der Verbrennungsgase im Ofenraum führt. Die Verweildauer des Gases im Konverter ist hingegen höher, wobei die erzeugten Temperaturen mit dem Gebläsebrenner niedriger sind. Der Partialdruck der strahlenden Gase (CO_2 und H_2O) ist beim Sauerstoffbrenner um das 3–4-fache höher, wodurch die Gasstrahlung erhöht wird. Die Verbrennung von O_2 führt zu höheren Temperaturen in der oberen Ofenhälfte.^[80]

4.6.2 Evaluierung von Prozessparametern

Im Zuge der Versuchsplanung konnten folgende prozessrelevanter Parameter bestimmt werden:

- Temperatur: 660–810 °C
- Drehzahl: 60–80 U/min
- Zeit des Zentrifugierens: 50–70 s

- Zeit des Abbaus der Geschwindigkeit auf 0: 100–120 s
- Salzfaktor: 0,3–0,5

Durch praktische Einzelversuche sind die angeführten Prozessdaten zu optimieren.

4.6.3 Versuchsaufbau und Einsatzmaterial

Die Einsatzstoffe (Krätze und Salz) sowie der Kipptrommelofen der Fa. KMF ist in Abbildung 4-17 ersichtlich. Bei der ersten Versuchsserie standen sechs Krätzebrocken mit einem Gewicht von 212–420 kg zur Verfügung. Der Ofen nimmt beim ersten Testlauf mit Salz erhebliche Mengen der Chloridmischung in der Ausmauerung auf.

Die Abzugshaube im oberen Bereich des Konverters (siehe Abbildung 4-17) saugt die Emissionen ab und führt diese der Filteranlage zu. Der Ofen ist an einem stabilen Stahlgerüst gelagert, welches unter anderem aufgrund des Zentrifugierprozesses enormen Dauerbelastungen standhalten muss. Die Beheizung des Einsatzguts erfolgt durch den Brenner am Ofendeckel. Der seitlich angebrachte Antrieb besteht aus zahlreichen Zahnrädern. Das Konvertergefäß setzt sich aus einem Stahlmantel mit einer innenliegenden Feuerfestausmauerung zusammen.



Abbildung 4-17: Darstellung des Kipptrommelofens im Homogenisierbetrieb (li.) sowie des Krätzepresslings mit dem Schmelzsatz in der Chargiervorrichtung (re.)

4.6.4 Eingestellte Parameter

Da beim Einschmelzen ohne Salz große Mengen an Anbackungen im Ofen entstanden, welche beim Abstich im Ofen verblieben und das Aluminium unzureichend rückgewinnbar war, kam eine Chloridmischung zum Einsatz.

Bei jedem Experiment der ersten Versuchsserie wurden zwei Krätzestücke chargiert, sodass in etwa dasselbe Gewicht bei allen Chargen vorlag. Dieses betrug zwischen 627–649 kg (siehe Tabelle 4-9). Die verwendete Menge der Chloridmischung ist nach folgendem Ansatz berechnet worden und war im Bereich von 94–97 kg:

$$SM = SF \cdot NME \quad (4.8)$$

Die erforderliche Salzmenge (SM) ergibt sich aus dem Salzfaktor (SF), welcher mit bei der ersten Versuchsserie mit 0,5 festgelegt war und dem Anteil nichtmetallischer Komponenten (NME).

Die Zeiten für das Homogenisieren bzw. Aufschmelzen lagen im Mittel bei 100 Minuten. Es ist allerdings klar festzustellen, dass bei einem groben Materialeinsatz der Aufschmelzvorgang erheblich länger dauert. Beim zweiten Versuch wurde auf das Zentrifugieren verzichtet und somit der Einfluss des Schleudervorgangs auf das Ausbringen untersucht. Die Dauer dieses Prozessschritts bei der maximal eingestellten Drehzahl (80 U/min) lag bei 1 min. Hinzu kommen noch die Zeit für das Auf- und Abbauen des Zentrifugiervorgangs.

Tabelle 4-9: Versuchsparameter und Einsatzmengen (1. Versuchsserie)

Nr.	Einsatzmenge Krätze in kg	Salzmenge in kg	Homogenisierzeit in min	Zentrifugierzeit in min
1	632	95	95	1
2	649	97	111	-
3	627	94	96	1

In Tabelle 4-10 sind die eingewogenen Mengen der zweiten Versuchsserie ersichtlich. Im Gegensatz zu den ersten Untersuchungen wurde gänzlich auf das Zentrifugieren verzichtet und der Salzfaktor auf 0,3 verringert.

Tabelle 4-10: Einsatzmengen bei der zweiten Versuchsserie

Nr.	Einsatzmenge Krätze in kg	Salzmenge in kg
1	984	150
2	928	175
3	843	170
4	966	170
5	754	170
6	912	170

4.6.5 Versuchsablauf

Das Material (zuerst Salz, anschließend Krätze) wurde mit der Chargiervorrichtung (siehe Abbildung 13-30 im Anhang XI) in den Ofen eingebracht und anschließend der Homogenisiervorgang eingeleitet. Nach diesem erfolgte bei Versuch 1 und 3 (1. Versuchsserie) der Zentrifugiervorgang. Das flüssige Aluminium wurde mit der eigens dafür konzipierten Öffnung, am unteren Rand des Konvertermantels, abgestochen (siehe Abbildung 4-18). In dieser Darstellung befindet sich der Konverter im Homogenisierschritt. Während des Abstichs ist die Öffnung auf der Hinterseite und das flüssige Metall läuft über die feuerfeste Rinne aus dem Ofen aus. Den letzten Schritt der Prozesskette stellt der Abstich des Salzkuchens dar. Dieser erfolgt durch Umkippen des Aggregats über den Konvertermund (siehe Abbildung 4-18). Die heiße Oxid-Chlorid-Mischung fällt dabei auf das Prallschild.



Abbildung 4-18: Darstellung der Abstichöffnung und -rinne für das flüssige Aluminium (li.) sowie der Entleerung des Salzkuchens (re.)

4.6.6 Ergebnisse

In den nachfolgenden Kapiteln sind die Ergebnisse der Simulation und Modellierung sowie der praktischen Untersuchungen angeführt und diskutiert.

4.6.6.1 Simulation und Modellierung

Eine Simulation und Modellierung eines Verfahrens bietet den Vorteil nach einer entsprechenden Verifizierung des Modells sehr schnell Betriebsparameter für variable Einsatzstoffe ermitteln zu können. Als problematisch erweist sich für diese Aufgabenstellung jedoch die Unbestimmbarkeit des Einsatzmaterials. Es spielt vor allem die Poren- und

Porengrößenverteilung eine maßgebliche Rolle, welche sich für solche inhomogene Reststoffe wie Krätzen nicht bestimmen lassen.

Grundsätzlich könnte der Einfluss der pulsierenden Änderung der Drehzahl auf ein Krätzeteilchen anhand einer Monozelle von zwei senkrecht aufeinander stehenden Kanälen simuliert werden. Hierbei erfolgt die Berücksichtigung der Wechselwirkung der Al_2O_3 -Partikel untereinander. Da jedoch die Partikelgeometrie weder konstant noch bekannt ist und diese einen erheblichen Einfluss auf das Ergebnis der Simulation hat, wären die Ergebnisse nicht realitätsrelevant.^[50]

Auch die Darstellung der Dichteverteilung aufgrund der Drehzahl ist in dieser Aufgabenstellung nicht zielführend. Wäre alleine diese der Grund für die Separation der einzelnen Komponenten, hätte das zur Folge, dass sich das schwerere Material an der Außenseite anreichert, in diesem Fall die nichtmetallischen Anteile. Aufgrund der Grenzflächenspannung und der Porosität des Materials schwimmt die Krätze jedoch auf dem flüssigen Metall, da eine nicht genau zu definierende, deutliche Verringerung der Dichte des oxidischen Materials durch den Porenanteil vorliegt.

4.6.6.2 Ausbringen beim Schmelzprozess

Die Krätze aus dem Al-Erzeugungsprozess wird von den Herstellern häufig selbst verarbeitet bzw. an andere Unternehmen verkauft, wodurch es im Rahmen des Projekts sehr schwierig war, größere Reststoffmengen zu bekommen. Aus diesem Grund erfolgten gezielte Einzelversuche unter Variation bestimmter Parameter.

Der Ausgangsmetallgehalt diente zur Ermittlung des Ausbringens. Laut Hersteller enthielten die Krätzeklumpen bei der ersten Versuchsserie im Durchschnitt 70 % metallisches Aluminium und bei der zweiten 65 %. Auf diese Werte beziehen sich die nachfolgenden Berechnungen. Die Ausbeute ist bei den Prozessen mit und ohne Zentrifugieren wiederum nur unwesentlich unterschiedlich, was die Sinnhaftigkeit des Schleudervorgangs in Frage stellt. Der geringe Salzkuchenanteil beim 3. Versuch der ersten Serie ergibt sich aus den großen anhaftenden Mengen im Konvertergefäß, welche beim industriellen Einsatz des ACEmax-Ofens durch eine Vorrichtung herausgeschabt werden.

Bei der ersten Versuchsserie erfolgten zur Ermittlung des Metallanteils im Reststoff während des Abstichs Probenahmen vom heißen Salzkuchen. Dieser wurde unmittelbar nach der Entnahme in ein mit Argon durchspültes Gefäß gegeben und abgekühlt. Die Analyse dieses Reststoffs ist in Tabelle 4-11 dargestellt. Zur Untersuchung des Al-Anteils kamen die Gasvolumetrie, sowie die „Inductively Coupled Plasma (ICP)-Methode“ zur Anwendung. Der Gesamtaluminiumgehalt wurde mittels Schmelzaufschluss und ICP-Analyse ermittelt.

Tabelle 4-11: Tabellarische Darstellung der Analyseergebnisse von den Salzkuchen der 1. Versuchsserie

Nr.	Al _{met} in %	Al _{ges} in %
1	11,5	57,5
2	27,0	60,3
3	28,0	44,1

Der Aluminiumgehalt der ersten Probe ist niedriger als jener der beiden anderen. Dies kann auf Probleme beim Abstich und die damit verbundene größere Verweilzeit des flüssigen Aluminiums im geöffneten Ofen zurückgeführt werden. Die Probenahme war bei dieser Versuchsserie sehr schwer realisierbar, da das geschmolzene Metall teilweise im Konverter verblieb und sich beim Entleeren des Salzkuchens mit dem Reststoff vermischte (siehe Abbildung 13-30 im Anhang XI).

Die Berechnung des Ausbringens erfolgte über eine Massenbilanz, den Aluminiumgehalt des Einsatzes und der anfallenden Krätze bzw. dem flüssigen Al (siehe Tabelle 13-5 im Anhang XI). Als problematisch erwies sich vor allem die Inhomogenität und die Variation des Ausgangsmaterials. In Abbildung 4-19 und 4-20 sind die Metallausbringen der beiden Versuchsserien grafisch angeführt. Es ist zu erkennen, dass der Mittelwert des Ausbringens der durchgeführten Versuche deutlich oberhalb jenes Werts liegt, welcher von Krone^[11] für alternative Krätzeaufbereitungsverfahren angegeben wird.

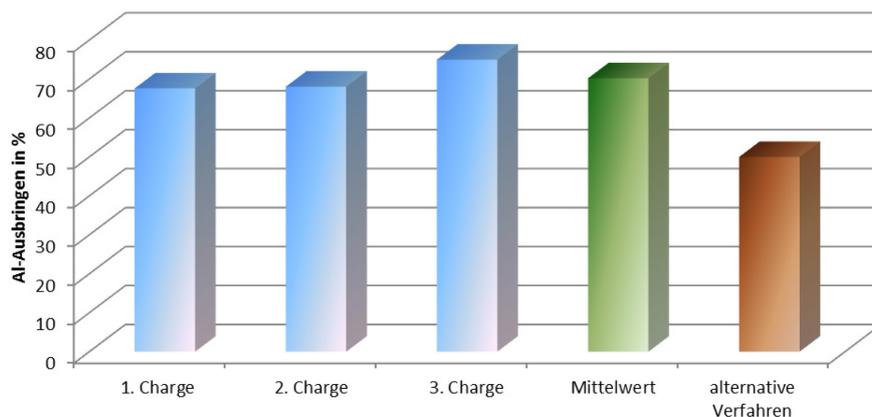


Abbildung 4-19: Ausbringen aus den einzelnen Chargen der ersten Versuchsserie im Vergleich zu alternativen Verfahren

Bei der zweiten Versuchsserie traten teilweise prozessbedingte Schwierigkeiten auf, welche zu einem geringen Ausbringen (Charge 3, 4 und 5) führten. Durch eine optimierte Prozessführung lassen sich Metallausbringen > 80 % erzielen.

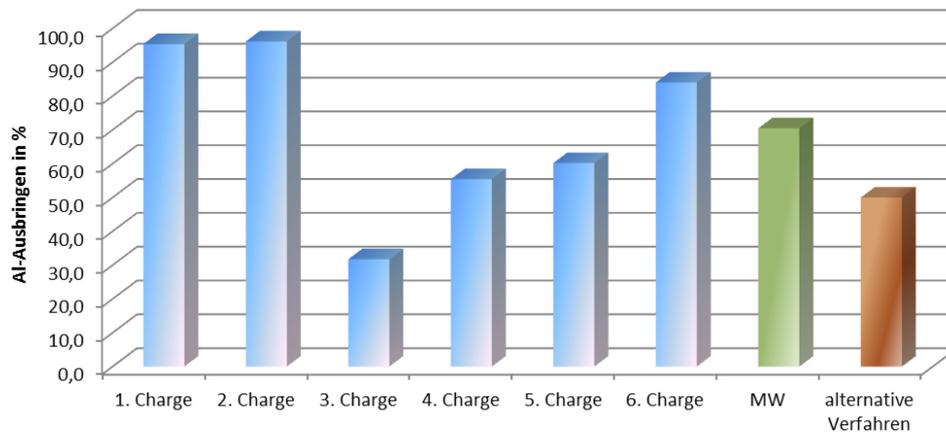


Abbildung 4-20: Metallausbringen aus den einzelnen Chargen der 2. Versuchsserie verglichen mit alternativen Verfahren

Bei den durchgeführten Versuchen am optimierten Schmelzaggregat war das Messen der Temperatur nach wie vor problematisch. Das eingebaute Thermoelement befindet sich am Ofendeckel unmittelbar neben dem Brenner, wodurch Verfälschungen der Temperaturanzeige unvermeidbar sind. Alternativ dazu wurde die Temperatur mit einem Infrarotmessgerät ermittelt. Der Nachteil dieser Methode liegt im Energieverlust, da bei jeder Einzelmessung der Ofendeckel zu entfernen ist. Alternativ dazu kam an der Ausmauerung und der Schüttung bei geöffnetem Ofen ein Strahlungs- bzw. Emissionspyrometers (Quotientenpyrometer) zur Anwendung. Derzeit existiert leider kein Messgerät am Markt, welches bei einem geschlossenen rotierenden Behälter die Temperatur exakt bestimmen kann. Weiters ist auch die geforderte Messgenauigkeit für den großen Temperaturbereich sowie die starke Staubentwicklung im geschlossenen Ofen problematisch.

4.6.6.3 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Aus den praktischen Untersuchungen geht hervor, dass eine Simulation und Modellierung zur Trennung vom metallischen Aluminium und der oxidischen Phase aufgrund der Beschaffenheit der Krätze nicht zielführend ist. Im Gegensatz dazu kann die Darstellung einer Geschwindigkeits- und Temperaturverteilung aufzeigen, in welchem Bereich ein Hot-Spot bzw. eine schlechte Ausnutzung der Verbrennungsgase vorliegt.

Die erzielten Ausbringen der praktischen Schmelzversuche weisen durchaus gute Werte auf, es besteht allerdings noch ein erhebliches Optimierungspotenzial, beispielsweise bei der Temperaturführung bzw. -messung. Das Überhitzen des flüssigen Metalls führt zu einer verstärkten Oxidation, was in weiterer Folge in einem geringeren Al-Ausbringen resultiert. Der beim Schmelzprozess anfallende Salzkuchen weist erhebliche Metallgehalte auf. Durch eine geeignete Prozessführung könnte dieser Anteil verringert werden. Des Weiteren wäre der Einsatz einer Kühltechnologie nach dem Abziehen des heißen Reststoffs empfehlenswert. Dadurch wird eine Verringerung des Al-Abbrands ermöglicht.

Wie den Ergebnissen der praktischen Untersuchungen zu entnehmen ist, bewirkt der Zentrifugiervorgang kein höheres Aluminiumausbringen, wodurch auf diesen Teilschritt zu verzichten ist.

Des Weiteren erweist sich die Inhomogenität des Ausgangsmaterials als problematisch. Die einzusetzende Salzmenge kann lediglich abgeschätzt werden, wodurch in diesem Bereich ein erhebliches Optimierungspotenzial vorhanden ist. Empfehlenswert wäre daher ein Gattierungsmodell zu installieren, welches die Chargenzusammenstellung und in weiterer Folge auch die Zusammensetzung der anfallenden Salzschlacke bestimmt. Der kontrollierte Zusatz von anderen Schrottarten wäre durch so eine Modellierung ebenfalls gegeben, was sich auf die Flexibilität sowie die Gewinnmargen des Kipptrommelofenbetreibers positiv auswirkt.

4.7 Bewertung unterschiedlicher Krätzeaufbereitungsverfahren am Beispiel der Hütte Klein-Reichenbach

Im Rahmen des angeführten Projekts wurde bereits erwähnt, dass sich nicht nur Ofenhersteller bemühen, eine Optimierung hinsichtlich der Reststoffe durchzuführen, sondern auch die Sekundäraluminiumhütten bestrebt sind, mit eigenständigen Lösungen ein Zero-Waste-Konzept zu implementieren. In Kooperation mit der Firma Hütte Klein-Reichenbach erfolgten für eine Al-Recyclinghütte die Betrachtung unterschiedlicher Möglichkeiten zur Minimierung der Reststoffproblematik. In den nachfolgenden Kapiteln ist der Iststand der Krätzeaufarbeitung bei diesem Unternehmen angeführt und monetär mit alternativen Methoden gegenübergestellt.

4.7.1 Verfahrensablauf bei der Hütte Klein-Reichenbach

Bei der Hütte Klein-Reichenbach wird der Aluminiumschrott in einem Zweikammerofen eingeschmolzen, wobei eine Krätze anfällt, welche reich an metallischem Aluminium (ca. 78 %) ist. Diese kommt nach dem Abziehen aus dem Ofengefäß in einen gelochten Stahlbehälter (siehe Abbildung 4-21), bei dem das flüssige Aluminium nach unten hin in ein Auffangbecken tropft. Um diesen Effekt zu verstärken, erfolgt das manuelle Vorverdichten mit einem Gabelstapler, auf welchem der Stempel der Krätzepresse angebracht ist. Anschließend werden die Stahlbehälter zwischen die beiden Rahmen des Verdichtungsaggregat gestellt und mit dem Presstempel verdichtet.



Abbildung 4-21: Abziehen der Krätze aus dem Kammerofen (li.) sowie Darstellung der Krätzepresse und des Auffangbehälters mit flüssigem Aluminium (re.)

Als Folge der Druckaufbringung koaguliert das flüssige Aluminium und läuft aus dem gelochten Kübel. Durch den Presstempel ist außerdem das Abschirmen von der

Umgebungsluft gewährleistet, wodurch der Abbrand nach dem Abziehen aus dem Ofen minimiert wird. Des Weiteren liegt das verbleibende metallische Al in einer gröberen Form vor, was sich für das Rückgewinnen in einem mechanischen Krätzeaufarbeitungsprozess als günstig erweist.

Unmittelbar nach dem Pressvorgang ist der Stahlbehälter aus der Presse zu entnehmen und der nächste zuzuführen. Das im Auffangbehälter gesammelte metallische Aluminium gelangt zurück zum Schmelzprozess. Die Formen werden nach dem Abkühlen entleert und die Pressblöcke an einem überdachten Lagerplatz zwischengelagert. Das metallische Aluminium sammelt sich bevorzugt an den Kontaktflächen der Krätze zum Stempel bzw. der Form. Diese Blöcke werden im Anschluss auf einen Kipplaster gegeben, abgewogen und an einen Salztrommelofenbetreiber zur Aufarbeitung transportiert. Meistens erfolgt die Verwertung bei der Fa. Aleris, da das Umarbeiten im Vergleich zur Fa. AMAG wesentlich billiger und die Qualität der zurückgelieferten Al-Blöcke (Sows) besser ist.

4.7.2 Darstellung der Mengenbilanz

Bei der Hütte Klein-Reichenbach fielen im Jahr 2011 in etwa 3.544,4 t Krätze an. Dieser Wert ergibt sich aus der ausgelieferten Krätzemenge, durch Abwiegen am Kipplaster, und der bei der Presse abgetrennten Menge an flüssigem Aluminium. Durch das Behandeln mit der Krätzepresse wurden in etwa 20 % des gesamten eingesetzten Materials (708,9 t) in Form von flüssigem Aluminium abgetrennt. Dies ist der Mittelwert aus 14 Einzelmessungen. Die exakten Ergebnisse sind in Tabelle 13-6 im Anhang XII angeführt. Das aus dem Pressvorgang gewonnene flüssige Aluminium gelangt wieder unmittelbar in den Schmelzprozess. Die Pressblöcke werden im Anschluss abgewogen und bei einem Aluminiumrecycler in einem Salzbadtrommelofen entsprechend aufgearbeitet. Die erhaltenen Sows kommen von den Schmelzhütten zurück und es erfolgt der Einsatz bei der Hütte Klein-Reichenbach. Zur Fa. Aleris wurden im Jahr 2011 2.049,5 t Pressblöcke geliefert und nach dem Umarbeitungsprozess 1.244,3 t Sows zurück erhalten. Dies entspricht einem Ausbringen von 60,7 %. Die Fa. AMAG wurde mit 786 t Krätze beliefert. Es erfolgte der Rücktransport von 437 t Aluminium-Sows, wodurch ein Ausbringen von 55,6 % vorliegt.

In Abbildung 4-22 ist die bei der Hütte Klein-Reichenbach angefallene Krätze mithilfe des Programms eSankey 2.5 mengenmäßig erfasst und in Form eines Flussdiagramms angeführt.

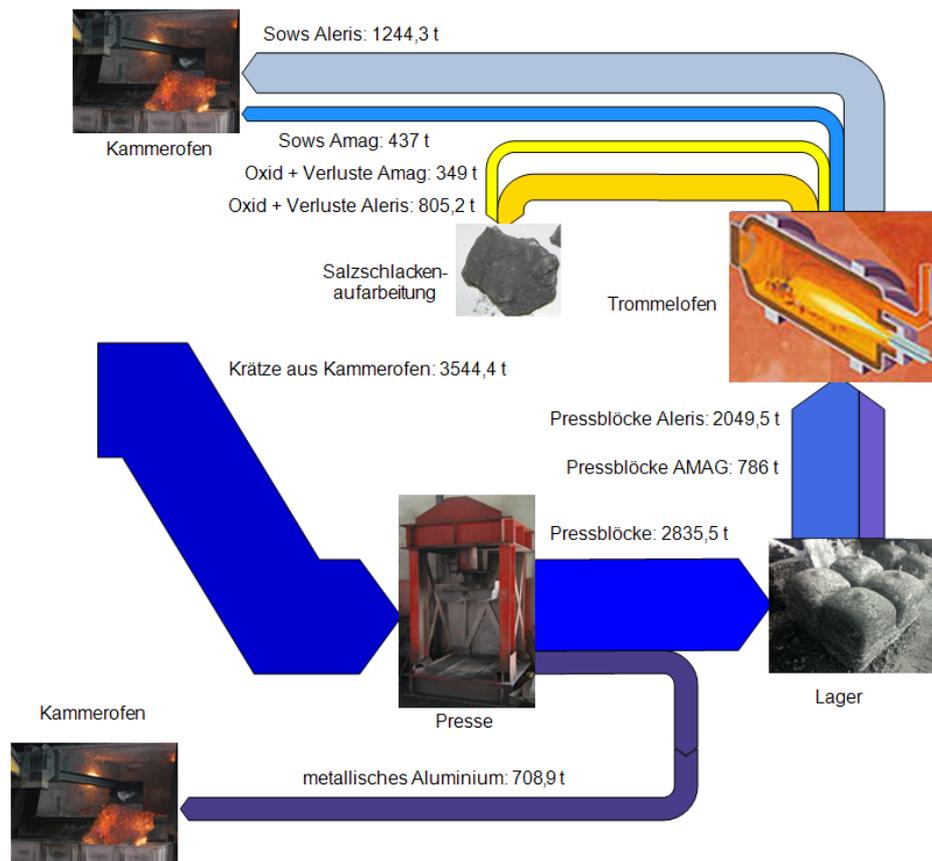


Abbildung 4-22: Darstellung der Mengenströme im Bereich der Krätze bei der Hütte Klein-Reichenbach^[34,74]

4.7.3 Monetäre Bewertung

Durch das Implementieren einer Inhouse-Recycling-Technologie würde sich die strategische Abhängigkeit vom Trommelofenbetreiber verringern und zusätzlich wäre ein höheres Ausbringen im Bereich des metallischen Aluminiums möglich, was die Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses bei der Hütte Klein-Reichenbach steigert. Dafür stehen mehrere Optionen zur Verfügung, wobei im Speziellen die mechanische Verarbeitung sowie der Salztrommelprozess am Standort mit dem Istzustand finanziell bewertet wurden. Anhand von umfangreichen experimentellen Untersuchungen sowie Materialcharakterisierungen erfolgte das Evaluieren der erforderlichen Daten für eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung, da diese nur teilweise in der Literatur zu entnehmen waren. Die monetäre Bewertung des mechanischen Prozesses erfolgte unter Berücksichtigung der Vorbehandlungen (Presse, Stickstoff- bzw. Luftkühlung).

4.7.3.1 Evaluierung des Iststands

Die Kosten für das Umschmelzen variieren je nach Aluminiumgehalt der Krätze. Die erfassten Daten beziehen sich auf das Jahr 2011. Der durchschnittliche Umschmelzlohn bei der Fa. Aleris belief sich auf 393 €/t und bei der Fa. AMAG auf 448 €/t zurückgelieferter Sow.

Die Transportkosten liegen für beide Krätzeaufarbeitungsbetriebe bei 580 €/LKW, wobei das Beladen von einem Kipplaster mit 18 t Krätze möglich ist. Die in Tabelle 13-7 im Anhang XIII angeführten Erlöse aus den Sows wurden mit den aktuellen Preisen der LME (1,44 €/t_{Al}, Stand: 21.08.2012) berechnet. Ein Mitarbeiter kostet pro Stunde 26 €, wobei das Auspressen der Krätze in etwa 100 h im Jahr erfordert. Das Berechnen der Erlöse erfolgte bezogen auf die ausgelieferte sowie der angefallenen Krätzemengen.

4.7.3.2 Alternative Verfahren

Bei der Betrachtung von den alternativen Prozessen werden das Aufarbeiten der Krätze in einem Kipptrommelofen, mit und ohne Krätzepresse, sowie der mechanische Prozess mit Hilfe eines Prallbrechers, einem Magnetscheider und den dazugehörigen Sieben berücksichtigt. Die Kapazität dieser Anlage beträgt 4 t_{Krätze}/h. Die Kosten für die mechanische Verarbeitung konnten lediglich geschätzt werden, da keine entsprechenden Unternehmen am Markt sind, welche kombinierte Verfahren (z. B. Prallmühle, Siebe etc.) sowie das entsprechende Know-how anbieten. Nach Angabe von Alfaro^[64] betragen die Personal- sowie die Abschreibungskosten 8,3 €/t_{Krätze}, die Energiekosten 3,3 €/t_{Krätze} und die Instandhaltungskosten 7,5 €/t_{Krätze}. Da diese Daten aus dem Jahr 1986 stammen, erfolgte die Umrechnung mit der Preissteigerung (Verbraucherpreisindex), welche bis 2012 einer Verteuerung um 75,8 % entspricht^[81]. Diese Werte wurden mit der entsprechenden Krätzemenge, mit und ohne Presse (2.835 t bzw. 3.544 t), auf die anfallenden Kosten pro Jahr umgerechnet. Bei den Personalkosten liegt die Jahresstundenleistung von einem Mitarbeiter vor. Die Werte für das Abschreiben der Anlage beziehen sich auf eine Dauer von 10 Jahren im Einschichtbetrieb. Durch das Vorbehandeln mit Stickstoff muss dieses Gas ebenfalls monetär berücksichtigt werden, wobei laut Literaturangabe zum Kühlen von 1.200 kg Krätze im Durchschnitt 11 Nm³ für eine Dauer von 10 Stunden erforderlich sind^[42]. Da bei der Hütte Klein-Reichenbach beim einmaligen Abziehen der Krätze bis zu 2.400 kg anfallen, erfolgte das Berücksichtigen der doppelten Gasmenge. Nach Angaben der Fa. Messer^[82] beträgt der Preis 0,20 €/m³N₂, wodurch sich die Kosten für den Bedarf an Stickstoff ergeben (siehe Tabelle 4-12).

Tabelle 4-12: Darstellung der jährlichen Stickstoffmengen mit den entsprechenden Kosten

Stickstoffbedarf/Jahr in Nm ³	Stickstoffpreis €/Nm ³	anfallende Kosten in €/Jahr
38.989	0,2	7.798

Bei den mechanischen Verfahren erfolgte zusätzlich die Annahme, dass in etwa ein Drittel der in die Aufbereitungsanlage kommenden Krätzemenge in Form von Krätzestaub anfällt. Bei hohen Al-Gehalten im Reststoff stellt dies durchaus einen realistischen Wert dar und kommt auch dementsprechend in der Literatur vor.^[8]

Da nicht bekannt ist, ob sich der anfallende Krätzestaub positiv, oder negativ auf die Bilanz auswirkt, wird dieser Posten, bis auf den Transport (32,2 €/t), nicht berücksichtigt, obwohl aufgrund der europäischen Umweltgesetzgebung und den Auflagen innerhalb der möglichen Verwertungsindustrie (Zement, Stahl) die Bewertung dieses Rückstands negativ erfolgt. Der Erlös bei der mechanischen Aufarbeitung setzt sich, je nach Presseinsatz, aus dem abgetrennten Flüssigaluminiumanteil und der zurückgewinnbaren Al-Menge der Fraktionen > 4 mm, 1–4 mm sowie 0,5–1 mm zusammen. Zum Bilanzieren wurden jene aus den Mahl- und Siebversuchen erhaltenen Daten herangezogen (siehe Tabelle 4-13).

Tabelle 4-13: Ausbringen aus den Mahlversuchen am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie, umgerechnet auf die jährliche Krätzemenge bei der Hütte Klein-Reichenbach

Kornklassen	Ausbringen in Gew.-%			Ausbringen auf HKB umgerechnet in t		
	LK	S	P	LK	S	P
> 4 mm	20,0	38,1	23,8	709	1.352	675
4–1mm	29,4	23,0	5,8	1.043	817	165
1–0,5mm	13,6	10,4	6,9	482	369	195

LK...Luftkühlung, S...Stickstoffkühlung, P...Presse

Da für das Aufarbeiten der einzelnen Siebfraktionen im Zweikammerofen ohne Salz in der Literatur keine entsprechenden Angaben hinsichtlich des Ausbringens angegeben sind, erfolgte die Ermittlung des erzielbaren Gewinns durch Daten, welche von Gerke^[13] beim Einschmelzen mit einer Chloridmischung erreicht wurden. Diese sind in Tabelle 4-3 und 4-4 angeführt. Das Schmelzausbringen entspricht dem Verhältnis $Al_{\text{ausgebracht}}/\text{Krätzeeinsatz}$. Da zu den Mahl- und Siebversuchen an der Montanuniversität unterschiedliche Korngrößen angegeben wurden, erfolgte die Bilanzierung auf Basis der dargestellten Mittelwerte, welche in etwa das Ausbringen der einzelnen Kornklassen beim Schmelzen mit Salz abdecken (siehe Tabelle 4-14).

Ruff^[40] gibt an, dass beim Schmelzen einer Fraktion < 1,5 mm mit Salz das Ausbringen bei 0 % liegt. Ohne das Verwenden einer Chloridmischung dürfte die Ausbeute beim schmelzmetallurgischen Verarbeiten dieser feinen Komponenten ebenfalls in diesem Bereich liegen.

Tabelle 4-14: Schmelzausbeuten beim Aufarbeiten von Al-haltigen Fraktionen mit Salz^[13]

Kornklasse in mm	Mittelwerte der Schmelzausbeuten in %	Kornklasse in µm	Mittelwerte der Schmelzausbeuten in %
1–2	41,2	75–125	8,5
2–4		125–250	
4–8	65,3	250–400	22,0
8–12		400–700	
12–40		> 700	
> 40 metallarm			
> 40 metallreich			

Die pyrometallurgischen Verfahren, mit und ohne Krätzepresseinsatz, wurden anhand jener in der Literatur angegebener Werte berechnet und mit den mechanischen Aufarbeitungsmöglichkeiten sowie dem Iststand verglichen. Zu Beginn erfolgte das Ermitteln des Strombedarfs eines Salztrommelofens. Nach Angaben der Fa. Kärntner Maschinenfabriken Egger GmbH liegt ein Stromverbrauch von ca. $250 \text{ kWh/t}_{\text{Krätze}}$ bei einem kleinen Aggregat mit einer Schmelzleistung von 3 t/h vor^[77]. Dies entspricht durch Umrechnen mit den entsprechenden Tonnagen, je nach Presseinsatz, einem Energiebedarf von 886.104 kWh/Jahr sowie 708.884 kWh/Jahr (ohne Presse). Der Strompreis beträgt für die Region Waidhofen an der Thaya bei Abnahme von Mengen in dieser Größenordnung $5,87 \text{ Cent/kWh}$ ^[83]. Die Energiekosten ergaben sich demnach aus dem Energiebedarf multipliziert mit dem Preis/kWh.

Die Instandhaltungskosten wurden mit einem in der Literatur angegebenen durchschnittlichen Wert für maschinelle Anlagen abgeschätzt. Dieser beträgt in etwa 6% des Anschaffungswerts/Jahr^[84].

Die Personalkosten für die Kipptrommelofenanlage sind schwer abzuschätzen, da der steigende Automatisierungsgrad immer weniger Arbeiter erfordert. Für Kleinanlagen sollten zwei Mann im Einschichtbetrieb ausreichen, wodurch sich der Personalkostenanteil im Vergleich zur mechanischen Aufarbeitung verdoppelt. Die Anschaffungskosten für einen kleinen Dreh- bzw. Kipptrommelofen liegen im Bereich von 600.000 € . Je nach Automatisierungsgrad bzw. Zusatzausstattungen, beispielsweise einer automatischen Chargiereinheit, ist dieser Wert entsprechend anzupassen.

Gerke^[13] gibt ein maximales Metallausbringen beim Schmelzen mit Salz von $98,6 \%$ an. Liegt dieses tatsächlich in dieser Größenordnung vor, so muss mit einem Metallanteil in der Salzschlacke, bei einem Ausgangsgehalt in der Krätze von 78% Al, wie dies bei der Hütte Klein-Reichenbach der Fall ist, und einem Salzfaktor von $0,5$, von $3,3 \%$ Al (rechnerisch ermittelt) gerechnet werden. Ein Metallausbringen von 70% resultiert in einem Al-Gehalt in der trockenen Salzschlacke von $41,5 \%$ bei derselben Salzeinsatzmenge. Dieser Wert ist deutlich zu hoch und entspricht nicht den in der Literatur angeführten Daten. Laut Gerke^[13] sind $5\text{--}20 \%$ Al im Normalfall enthalten, was beim Aufarbeiten der Krätze der Hütte Klein-Reichenbach einem Metallausbringen von $98\text{--}90 \%$ entspricht.

Für die Berechnung wurde einerseits ein Metallausbringen von 90% berücksichtigt und andererseits der Mittelwert der Ausbeute ($70,4 \%$) aus den praktischen Versuchen mit dem ACEmax-Konverter herangezogen.

Nach Angaben von Schwalbe^[85] liegt der Preis des benötigten Salzes bei einem Salzfaktor von $0,5$ bei ca. 22 €/t und die Kosten für das Aufarbeiten der Salzschlacke bei 31 €/t anfallendem Aluminium. Diese Werte wurden mit der Al-Menge, welche sich aus der Gesamtkrätze menge, mit bzw. ohne Presse, dem Metallgehalt des Reststoffs und dem

jeweiligen Metallausbringen in die Aufwendungen für das Salz und die Salzschlackenaufarbeitung umgerechnet.

Die Kosten/Jahr für den Transport (32,2 €/t) ergeben sich aus der Multiplikation mit der Salzkuchenmenge, welche nach folgendem Ansatz zu berechnen ist:

$$m_{sk} = m_k - m_k \cdot AG + (1 - MA) \cdot AG \cdot m_k + SF \cdot (1 - MA) \cdot m_k \quad (4.9)$$

Die Menge der trockenen Salzschlacke bzw. der gesamten abgezogenen Krätze in Tonnen sind als m_{sk} und m_k bezeichnet. AG entspricht dem Aluminiumgehalt des Ausgangsmaterials und MA dem Metallausbringen, wobei SF der Salzfaktor ist. Die angeführte Gleichung (4.9) stellt eine Massenbilanz dar. Die anfallende Salzkuchenmenge ergibt sich aus dem Anteil an Verunreinigungen ($m_k - m_k \cdot AG$), addiert mit dem Metallgehalt ($(1 - MA) \cdot AG \cdot m_k$), welcher je nach Ausbringen im Reststoff vorliegt, sowie der erforderlichen Salzmenge ($SF \cdot (1 - MA) \cdot m_k$). Die beim Kipptrommelofen ausgehenden Stoffmengen sind für ein Ausbringen von 70,4 und 90 % in Tabelle 4-15 erfasst.

Tabelle 4-15: Tabellarische Aufstellung prozessspezifischer Daten mit unterschiedlichem Ausbringen

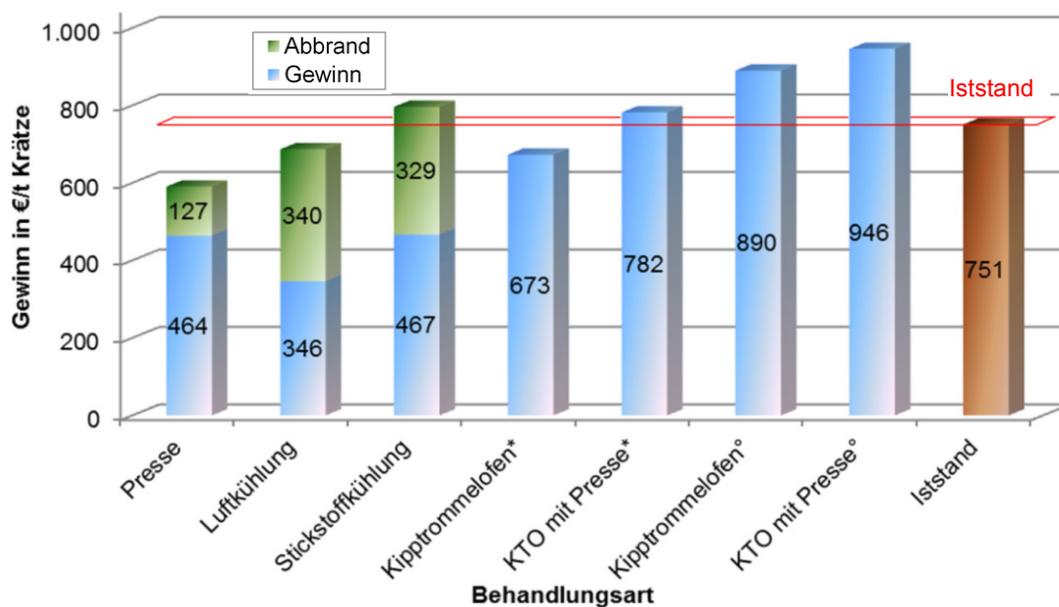
	ohne Presse	mit Presse	ohne Presse	mit Presse
Ausbringen in %	90	90	70,4	70,4
Aluminium in t	2.488	1.888	1.946	1.477
Aluminiumgehalt der Krätze in %	78	74	78	74
Verunreinigungen (+Al-Verluste) in t	1.056	947	1.598	1.358
Salzfaktor	0,5	0,5	0,5	0,5
Salzmenge t/Jahr	390	460	390	460
Salzmenge t/t_{Krätze}	0,11	0,13	0,11	0,13
Salzschlackenmenge in t/Jahr	1.446	1.316	1.888	1.651

Aus den gesamten diskutierten Aufwendungen ergibt sich die Summe der anfallenden Kosten/Jahr. Die zurückgewinnbare Aluminiummenge wurde aus dem Al-Gehalt der Krätze, der jährlichen Einsatzmenge sowie dem Metallausbringen berechnet und über den aktuellen LME-Preis für Aluminium (1,44 €/kg, Stand: 11.07.2012) monetär bewertet^[86].

4.7.3.3 Vergleich des Iststands der Krätzeaufarbeitung bei der Hütte Klein-Reichenbach mit alternativen Verfahren

Die Differenz aus dem Umsatz und den Kosten liefert den erzielbaren Gewinn (siehe Tabelle 13-7 im Anhang XIII), wobei deutliche Unterschiede in den einzelnen Krätzeaufbereitungsverfahren zu erkennen sind. Die aufgelisteten Erlöse/Jahr aus den verschiedenen Aluminiumfraktionen ergaben sich mit einem Ausbringen beim Schmelzen von 100 %. Selbst in diesem Fall liegen beim pyrometallurgischen Aufarbeiten mit Salz höhere Gewinne vor. Die mit diesen Daten berechneten Erträge sind in Abbildung 4-23 dargestellt. Anhand dieser Werte ist deutlich zu erkennen, dass die Gewinne bei

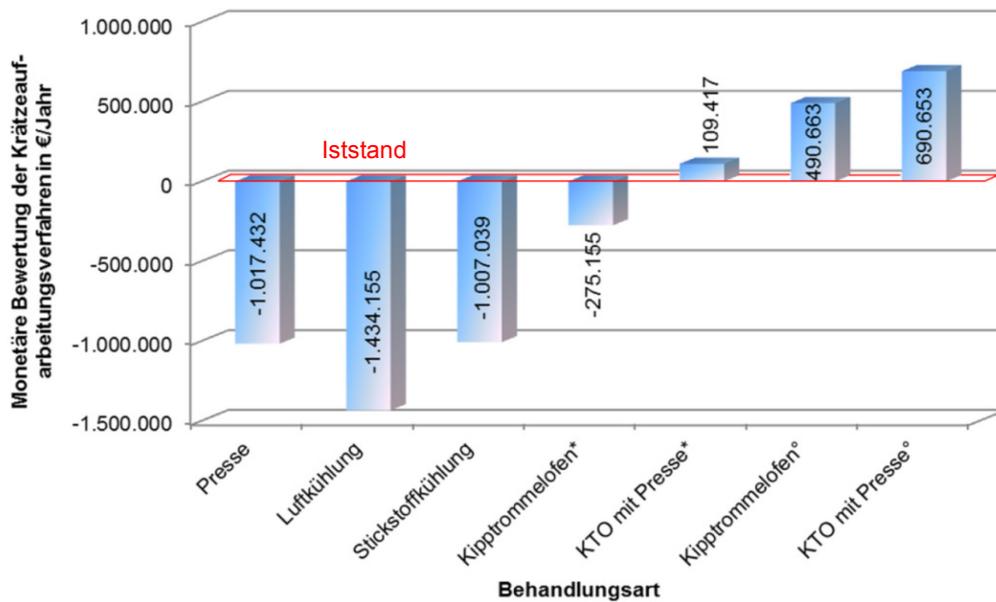
Aufarbeitsverfahren mit Salz viel höher ausfallen. Selbst im Fall eines 100%igen Ausbringens beim Einschmelzen der einzelnen Fraktionen von der mechanischen Krätzeaufarbeitung im Mehrkammerofen ergibt sich eine höhere Wirtschaftlichkeit der Verfahren mit Salz. Der höchste Gewinn liegt bei einer Kombination aus der Vorbehandlung mit der Krätzepresse und dem Salzschnmelzen in einem Kipptrommelofen vor. Die Erträge der einzelnen Technologien sind pro Tonne anfallender Krätze angeführt. Es ist zu erkennen, dass massive Unterschiede in der Wirtschaftlichkeit der einzelnen Verfahren vorliegen.



*...70,4 % Metallausbringen; °...90 % Metallausbringen

Abbildung 4-23: Darstellung der monetären Bewertung der einzelnen Krätzeaufarbeitsverfahren

In Abbildung 4-24 sind die einzelnen Krätzeaufarbeitsmöglichkeiten am Beispiel der Hütte Klein-Reichenbach dargestellt und mit dem Iststand verglichen. Der Abbrand ist in diesem Balkendiagramm berücksichtigt. Die erzielbaren Gewinne sind bei den schmelzmetallurgischen Verfahren mit Abstand am höchsten.



*...70,4 % Metallausbringen; °...90 % Metallausbringen

Abbildung 4-24: Darstellung der jährlichen Gewinnmargen der unterschiedlichen Krätzeaufarbeitsverfahren

Zusätzlich ist für den bei der mechanischen Krätzeaufarbeitung anfallenden Feinanteil (Krätzestaub) kein Markt vorhanden, sodass eine Deponierung erfolgen muss. Die dabei anfallenden Kosten sind entsprechend in der Bilanz nachzubessern.

4.8 Zusammenfassung der Ergebnisse von den experimentellen Untersuchungen hinsichtlich Krätzeaufbereitung

Bei der mechanischen Krätzeaufarbeitung sind ohne das Berücksichtigen des Abbrands beim Einschmelzen der einzelnen Fraktionen sowie der Problematik mit dem Feinanteil durchaus gute Ergebnisse zu erzielen. Anhand dieser Daten und der angeführten Schwierigkeiten kann gefolgert werden, dass eine Implementierung der mechanischen Reststoffverwertung aus ökonomischen und ökologischen Gründen in Europa schwer realisierbar ist. Vor allem der Abbrand muss im unteren Kornklassenbereich unbedingt berücksichtigt werden, da eine massive Oxidation des metallischen Aluminiums bei höheren Temperaturen stattfindet bzw. bereits ein hoher Oxidanteil aufgrund der Feinheit vorliegt. Damit ist die Wirtschaftlichkeit der mechanischen Aufarbeitung im Vergleich zum Iststand nicht mehr gegeben.

Für den anfallenden Krätzestaub existieren nach dem Stand der Technik keine Verwertungsmöglichkeiten. Dieser kann aufgrund der hohen Reaktivität mit Wasser und Luft weder gelagert, noch deponiert werden. Die Verwertung dieser feinen Teilmenge ist eines der Hauptprobleme bei der mechanischen Aufarbeitung, wodurch der Trend verstärkt in Richtung der schmelzmetallurgischen Krätzeaufbereitungsverfahren mit Salz geht. Neben den praktisch nicht vorhandenen Verwertungsmöglichkeiten für Krätzestaub stellt auch noch der Verschleiß der Anlagen, aufgrund des hohen Korundanteils vom Reststoff, ein wesentliches Problem dar.

Beim schmelzmetallurgischen Recycling von Krätze sind die Al-Ausbeuten und in weiterer Folge die erzielbaren Gewinne deutlich höher, als jene der anderen angeführten Verfahren. Die Verwertung der bei diesen Verfahren anfallenden Salzsclacken kann nach dem Stand der Technik in geeigneten Aufarbeitungsanlagen erfolgen, wobei ein Zero-Waste-Prozess anzustreben ist. Aus nachhaltiger sowie ökonomischer Sicht sind die schmelzmetallurgischen Verfahren den mechanischen definitiv vorzuziehen. Des Weiteren könnten beim Implementieren eines Kipp- oder Drehtrommelofens sehr unreine Schrotte, auch oxidhaltige, aufgearbeitet werden, wodurch das Aufarbeiten einer Vielzahl an unterschiedlichen Materialien möglich ist. Diese Arbeitsweise gestaltet sich wesentlich flexibler, was in höheren Gewinnmargen resultiert.

Die größte Wirtschaftlichkeit liegt bei einer Kombination aus Presse und Kipptrommelofen vor, wie dies am Beispiel der Hütte Klein-Reichenbach gezeigt wurde.

5. Salzschlacken beim Recycling von Aluminium

Beim Einschmelzen von stark verunreinigten bzw. oxidhaltigen Vorstoffen wird je nach Salzzusatz zwischen Salzbadenschmelzen (Drehtrommelofen) und dem salzarmen Schmelzen (Kipptrommelofen) unterschieden. Die eingesetzten Salzsysteme sind für das Funktionieren des Recycling-Prozesses wesentlich.

Salzschlacken enthalten Substanzen, welche beim Deponieren ausgewaschen werden oder Gase bilden können. Aus diesem Grund ist eine Endlagerung verboten und es muss eine sehr energieintensive Aufarbeitung (ca. 18,5 % vom Gesamtprozess der Sekundär-aluminiumherstellung) erfolgen^[87].

5.1 Salzsysteme

Die Eigenschaften dieser Systeme beeinflussen die Zusammensetzung der anfallenden Salzschlacke stark. Der Dichteunterschied muss groß genug sein, damit sich eine ausreichende Trennung des flüssigen Metalls von der Chloridphase ergibt. Substanzen (z. B. Na_3AlF_6), welche die Viskosität der Salzschlacke erniedrigen, führen aufgrund der besseren Koagulation des Aluminiums zu einem erhöhten Ausbringen. Dies resultiert entweder in einem besseren Absetzverhalten der größeren Metallkugeln unmittelbar im Schmelzprozess, oder in einer einfacheren Abtrennung des Aluminiums im nachfolgenden Aufbereitungsschritt durch die größere Korngröße.

5.1.1 Zusammensetzung der Schmelzsalze

Die Zusammensetzung des im Schmelzprozess eingesetzten Salzsystems ist für das Al-Ausbringen und die nachfolgende Schlackebehandlung von großer Bedeutung. Die Tabelle 5-1 zeigt einige der möglichen Komponenten der in der Aluminiummetallurgie verwendeten Salze.

Tabelle 5-1: Mögliche Komponenten der Schmelzsalze^[88,89]

		Kation									
		Li	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Sr	Ba	Mn
Anion	Cl	LiCl	NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃	-	KCl	CaCl ₂		BaCl ₂	MnCl ₂
	F	LiF	NaF	MgF ₂	AlF ₃	Na ₂ SiF ₆	KF	CaF ₂	SrF ₂	BaF ₂	MnF ₂
	CO ₃		Na ₂ CO ₃	-	-	-	-	-	-	-	-
	SO ₄		Na ₂ SO ₄	MgSO ₄	-	-	-	CaSO ₄	-	-	-
	I		NaI	-	-	-	-	-	-	-	-
	Br		NaBr	-	-	-	-	-	-	-	-
	AlF ₄		NaAlF ₄	-	-	-	KAIF ₄	-	-	-	-

Das zugegebene Salz setzt sich üblicherweise aus 65–75 % NaCl und 25–30 % KCl zusammen. Teilweise sind auch Zusätze an Kalzium-, Natrium-, Kalium- und Aluminiumfluorid sowie Kryolith, welche als Flussmittel dienen, im Bereich von 1–3 % enthalten. Auch Verunreinigungen wie $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, H_2O , Nitrate, Kohlenstoff, organische Komponenten, Karbonate, SiO_2 und unlösliche Bestandteile können vorhanden sein. Kaliumsalze enthalten zwischen 110–2.600 ppm Mg, 220–300 ppm Ca, 3.150–14.000 ppm Na, 300–500 ppm SO_4 und 200–4.500 ppm unlösliche Komponenten. In Deutschland sind Montanal[®] und Alasal die am häufigsten eingesetzten Salze sowie das durch das Löse-Kristallisationsverfahren zurückgewonnene Resal[®] [2,13,90]

Sydykov^[91] gibt an, dass beim Recycling von Mg-haltigen Al-Legierungen durch den Zusatz von Na_3AlF_6 , anstelle von CaF_2 , das Ausbringen erhöht wird. Nach Wöhler^[89] besitzt das Salz eine Zusammensetzung von 68 % NaCl, 28 % KCl, 2 % Beisalze (MgSO_4 , CaSO_4 usw.) und 2–4 CaF_2 . Gerke^[13] gibt folgende Komponenten des Resal-Gemischs an: 0,43 % Al_2O_3 , 0,13 % CaF_2 , 69,3 % NaCl und 27,4 % KCl.

In Abbildung 5-1 ist ein Phasendiagramm mit drei Komponenten (NaCl - KCl - CaF_2) angeführt, welches mit FactSage[™] 6.2 erstellt wurde. Die enthaltene schwarze Linie stellt eine eutektische Rinne dar, welche sich aus den eutektischen Punkten der fiktiven quasibinären Systeme zusammensetzt. Die minimale Schmelztemperatur liegt bei 651,91 °C, die maximale stellt der Schmelzpunkt von CaF_2 (1.418,02 °C) dar.

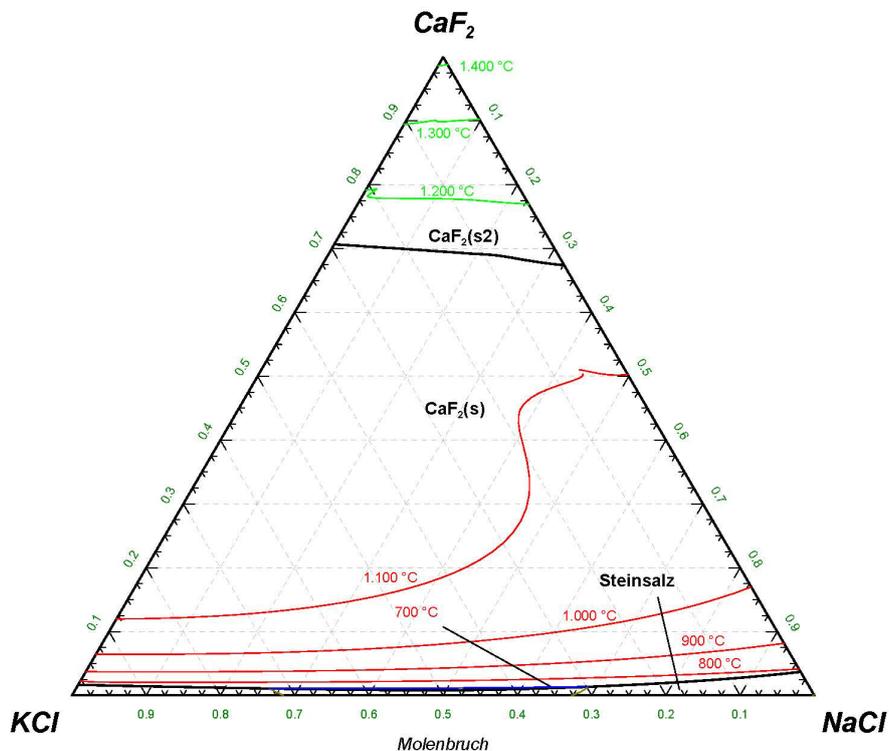


Abbildung 5-1: Dreistoffsystem KCl - NaCl - CaF_2

Nach van Linden und Stewart^[92] liegt das beste Metallausbringen beim Recycling einer AA5182-Legierung (4–5 % Mg, 0,2–0,3 % Mn, < 0,20 Si und < 0,35 % Fe) bei Verwendung

einer NaCl-KCl-Mischung (Molverhältnis = 1:1) mit einem Zusatz von 10 Gew.-% NaF vor. Die optimale Einsatztemperatur ist zwischen 760–800 °C.^[88,92-94]

Sydykov und andere^[72] beschreiben, dass die besten Koagulationseigenschaften in der Salzschlacke beim Schmelzen von metallischem Al bei 830 °C und einer Salzzusammensetzung von 70 % NaCl, 30 % KCl und 2–3 % CaF₂ vorliegen. Es wurden auch Versuche zum Einschmelzen von Dosenschrott (AA3004: 0,8–1,3 % Mg, 1,0–1,5 % Mn, 0,3 % Si) durchgeführt. Die besten Koagulationsergebnisse zeigen sich bei einem Zusatz von 2 % CaF₂ nach einer Behandlungsdauer von 10 min und unter Verwendung von 5 % Na₃AlF₆ bzw. 2 % NaF nach 1 min.^[72]

Abbildung 5-2 gibt das mittels FactSage™ 6.2 ermittelte Dreistoffsystem NaCl-KCl-NaF wieder. In diesem Diagramm ist ebenfalls eine eutektische Rinne ersichtlich, wobei der niedrigste Schmelzpunkt (610,25 °C) bei einem Molenbruch-Verhältnis von 0,15:0,39:0,46 (X_{NaF}:X_{NaCl}:X_{KCl}) liegt.

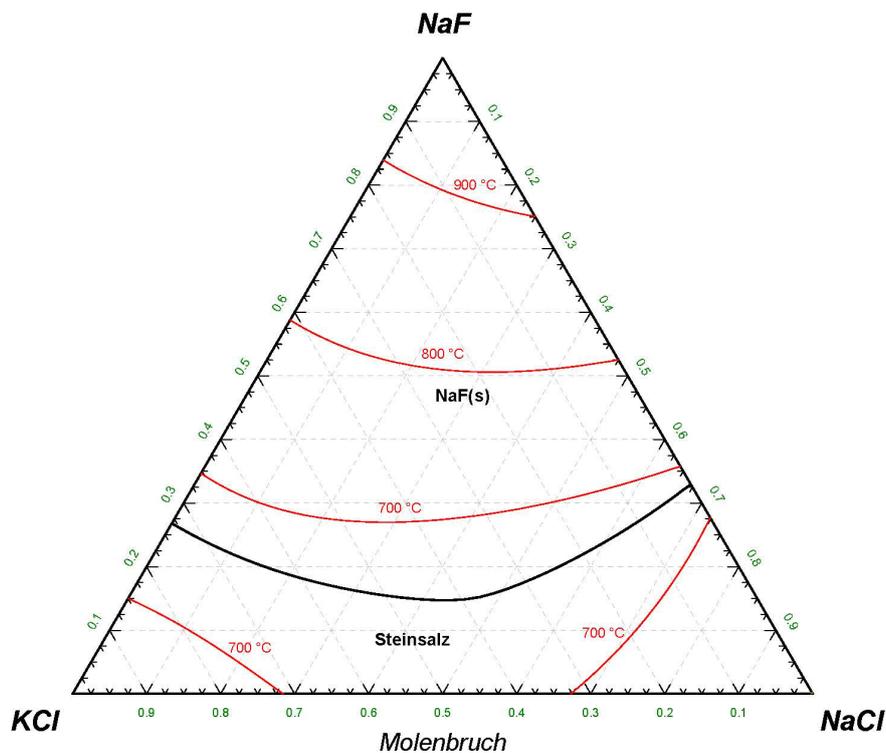


Abbildung 5-2: System NaCl-KCl-NaF

Der Schmelzpunkt einer Salzmischung mit 70 Gew.-% NaCl und 30 Gew.-% KCl befindet sich bei 720 °C. Durch Zugabe von Kryolith wird dieser herabgesenkt und die Aluminiumverluste beim Schmelzprozess sinken. Gerke^[13] gibt an, dass der Al-Gehalt der Salzschlacke bei > 20 % liegt, wenn kein Kryolith zugesetzt wird.^[95]

Das Absenken der Schmelztemperatur der eingesetzten NaCl-KCl-Gemische auf 604 °C kann durch den Zusatz von LiF erfolgen^[13].

5.1.2 Dichte der Salzgemische

Die Salzschnmelzen besitzen zwischen 700–800 °C eine Dichte von 1,5–1,7 g/cm³. Bei 800 °C befindet sich jene des flüssigen Aluminiums im Bereich von 2,3 g/cm³, sodass sich eine ausreichend große Differenz (0,7–0,8 g/cm³) für die Trennung der beiden Phasen ergibt. Die Zugabe von Lithiumsalz führt zu einer Erhöhung des Dichteunterschieds.^[13]

Nach Sydykov^[91] liegt bei einem Gemisch aus 70 % NaCl und 30 % KCl bei 740 °C eine Dichte von 1,57 g/cm³ vor. Mit zunehmendem Oxidanteil in der Salzschlacke steigt diese an.

5.1.3 Viskosität von Salzschlacken

Grundsätzlich muss zwischen zwei Arten der Zähigkeit unterschieden werden: dynamische Viskosität (η) und kinematische Viskosität (ν). Diese beiden Größen stehen durch die Dichte (ρ) in Zusammenhang (siehe Gleichung (5.1)).^[13]

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (5.1)$$

Die dynamische Viskosität der beim Recycling von Aluminium eingesetzten Salzgemische liegt zwischen 1–2 mPa·s. Für NaCl, KCl und einem Salzgemisch (30 % KCl, 70 % NaCl) sinkt diese mit steigender Temperatur. Die kinematische Zähigkeit besitzt einen großen Einfluss auf die Koagulation des metallischen Aluminiums in der Salzschnmelze und muss durch Zusatz bestimmter Fluoride optimal eingestellt werden. Bei Zusatz von 5 % Na₃AlF₆ weist die kinematische Viskosität ein Minimum (0,75 mm²/s) auf, unter Anwesenheit der selben Menge an NaF steigt diese auf 0,95 mm²/s an. Ist im eingesetzten Schrott Magnesium enthalten, dann kann es zur Bildung von MgO·Al₂O₃ kommen. Dies führt zu einer Erhöhung der Viskosität und somit zu einem geringeren Aluminiumausbringen. Durch den Zusatz bestimmter Fluoride (z. B. Na₃AlF₆) kann diesem Effekt entgegengewirkt werden. Der in der Schlacke enthaltene Oxidanteil besitzt den größten Einfluss auf die Zähigkeit. Die Zugabe von 10–45 % Aluminiumoxid in eine NaCl-KCl-Schnmelze führt zu einem Anstieg von 1–2 mPa·s auf 20–30 mPa·s, wodurch sich ein teigiger Zustand einstellt. Ab 15 % Al₂O₃ nimmt die Koaleszenz des metallischen Aluminiums massiv ab.^[11,13,88]

Reuter und andere^[96] berichten über einen drastischen Anstieg der Viskosität ab einem Oxidgehalt von 10 % in der Salzschlacke (30 % KCl, 70 % NaCl) bei einer Temperatur von 800 °C. Durch eine Erhöhung um 100 °C sinkt die Zähigkeit um ca. 10 mPa·s. Je nach Zusatz an Fluoriden besitzt die Salzschnmelze ein bestimmtes Aufnahmepotenzial für Oxide (< 10 %), bevor die Koagulation des Metalls nicht mehr eintritt. Ab diesem Zeitpunkt ist die Salzschnmelze nicht mehr verwendungsfähig. Die Form der Oxide, welche von der Schlacke aufgenommen werden, haben ebenso einen wesentlichen Einfluss. Die Viskosität ist bei einer dünnen, flachen Teilchenform höher. Eine weitere Einflussgröße auf die Koagulation ist eine entsprechende Badbewegung. Mit steigender Turbulenz sinkt die Zähigkeit.^[13,13,88,90]

5.2 Zusammensetzung der anfallenden Salzschlacke

Industrielle Salzschlacken besitzen einen Aluminiumgehalt zwischen 5 und 20 %. Der bei der Aufarbeitung rückgewinnbare Anteil beträgt 3–8 %.^[13]

Ein großer Teil des in der Salzschlacke enthaltenen Aluminiums liegt in Form von feindispersen Partikeln vor und kann nur teilweise zurückgewonnen werden. Nach Gerke^[13] sind bis zu 50 % der enthaltenen metallischen Al-Teilchen in einem Korngrößenbereich von 0,5–1,6 mm. Die größeren Bestandteile können durch eine mechanische Aufbereitung abgetrennt werden. In Tabelle 5-2 sind durchschnittliche Zusammensetzungen von flüssigen und krümeligen Salzschlacken ersichtlich.

Tabelle 5-2: Durchschnittliche Zusammensetzungen und exakte Analysen von anfallenden flüssigen und krümeligen Salzschlacken^[11,13,30,78,90,97-100]

Bestandteil	Salzschlacke			Salzkuchen		
	Gew.-% ¹⁾	Gew.-% ²⁾	Gew.-% ²⁾	Gew.-% ³⁾	Gew.-% ⁴⁾	Gew.-% ⁵⁾
NaCl	40–50	45–75	62,9	49,50	23,2 ⁶⁾	20–80
KCl	18–20			10,40		
andere Chloride	< 10			-		
Al ₂ O ₃ , SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO·Al ₂ O ₃ und andere komplexe Oxide und Hydroxide	20–25	20–40	28,0	61,3	67,8	20–60
CaF ₂	1–2		1,6	-	0,7 ⁶⁾	-
Al _{met}	4–10	5–20	7,5	k.A.	8,1	3–10
PCDD/F	20 ng ITE ⁷⁾ /kg	-	-	-	-	-

¹⁾...Angaben von Krone und Essafi; ²⁾...Angaben von Gerke und Boin; ³⁾...Angaben von Gil; ⁴⁾...Angaben von Prillhofer;

⁵⁾...Angaben von Peterson; ⁶⁾...Angaben in Cl und F; ⁷⁾...internationales Toxizitätsäquivalent

Bei der Erstarrung einer Salzschlacke ist die Bildung von Spinellen und Silikaten von der Legierung abhängig. Teilweise kommen metallisches Silizium sowie Mg-Al-Verbindungen vor, wobei in einigen Schlacken auch Magnetit zu finden ist.^[13]

Die Salzschlackenzusammensetzung kann nicht nach bestimmten Legierungssorten klassifiziert werden, da zumeist ein komplexer Schrottmix mit unbekanntem Legierungselementgehalt beim Schmelzprozess Einsatz findet^[101].

Das Verhältnis von NaCl zu KCl in der Salzschnmelze verändert sich im Laufe des Schmelzprozesses. Bei 900 °C ist die Verdampfungsrate von NaCl 2,5 mal kleiner, als jene von KCl. Der Einfluss auf die Verdampfungs geschwindigkeit des Salzes durch CaF₂, NaF und KF bis 5 % ist gering.^[91]

5.3 Abkühlung der Salzschlacke

Nach dem Abstich des Aluminiums erfolgt das Entleeren des chloridischen Reststoffs aus dem jeweiligen Schmelzaggregat. Während dieses Vorgangs kommt es durch die Oxidation des Metalls zu Hot-Spots im Reststoff, welche eine Temperatur $> 1.300\text{ °C}$ besitzen können^[73]. Nach dem Stand der Technik wird die heiße Salzschlacke auf Lager gelegt und an Luft abgekühlt. Dadurch brennt das enthaltene Aluminium teilweise ab, was durch eine rasche Temperaturabsenkung des heißen Reststoffs vermindert werden könnte.

Bezüglich dem Verhalten von Salzschlacken beim raschen Abkühlen gibt es in der Literatur keine Angaben, wodurch praktische Untersuchungen zum Ermitteln bestimmter Prozessparameter erforderlich waren. Im Rahmen eines Projekts wurde seitens der Firma Kärntner Maschinenfabriken Egger GmbH (KMF) ein entsprechendes Salzschlacke-Kühlaggregat als Gebrauchsmuster angemeldet, wobei die im Zuge der Versuche evaluierten Daten teilweise als Basis für die Konzipierung dieser Anlage dienen.

5.3.1 Funktion des Salzschlacke-Kühlers

Der Salzschlacke-Kühler (Fa. KMF) dient zum raschen Absenken der Temperatur des anfallenden Reststoffs nach dem schmelzmetallurgischen Aufarbeitungsprozess von beispielsweise Krätze im Kipp- oder Drehtrommelofen. Dadurch sollen Oxidationsverluste vermieden und damit das Ausbringen des metallischen Aluminiums erhöht werden.

In Abbildung 5-3 ist der Schlacke-Kühler dargestellt. Nach dem Schmelzprozess wird der heiße Reststoff direkt aus dem Ofen in den Schlackebehälter gefüllt und manuell mit einem Gabelstapler zu der Kühleinheit gebracht. Die kalte Luft strömt in der Zwischenzeit durch den Behälter, um das Aggregat auf einer entsprechenden Temperatur zu halten bzw. um diese vom vorangegangenen Kühlprozess zu senken. Eine temperaturbeständige Dichtung, welche zwischen dem Ober- und Untergefäß angebracht ist, verhindert den Zutritt von Falschluff. Im Anschluss beginnt der eigentliche Kühlprozess, wobei die beiden Behälter langsam gedreht (3 U/min) werden. Ist die gewünschte Temperatur erreicht, dann erfolgt das Zurückschwenken in die Ausgangsposition.

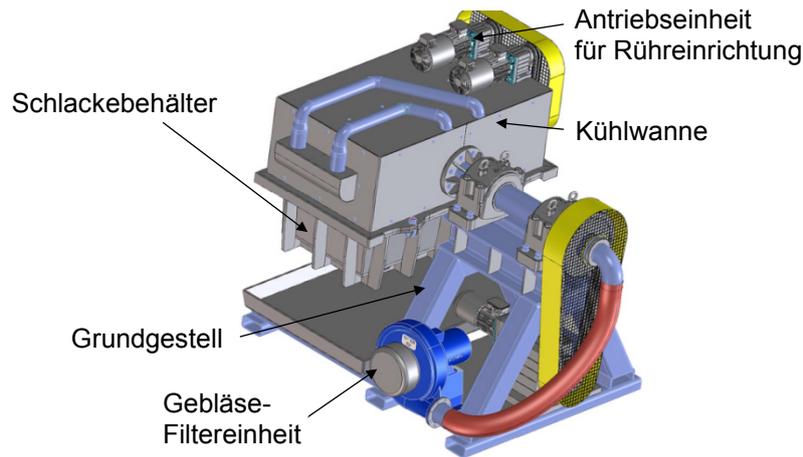


Abbildung 5-3: Darstellung des Schlacke-Kühlers

Wie bereits erwähnt, wird die Salzschlacke nach dem Stand der Technik an Luftatmosphäre abgekühlt, wobei in der Literatur keine Angaben zum Verhalten des heißen Reststoffs beim raschen Absenken der Temperatur angeführt sind. Im Rahmen des Projekts mit der Fa. KMF waren aus diesem Grund entsprechende praktische Untersuchungen zur Evaluierung bestimmter Eckdaten erforderlich.

5.3.2 Ermittlung des Abbrandverhaltens von metallischem Aluminium in der Salzschlacke bei der Kühlung

Die praktischen Untersuchungen dienten zum Einstellen von jenem Temperaturfenster, welches der Schlacke-Kühler rasch durchlaufen sollte, um den Abbrand an Aluminium zu verringern.

Für die Experimente war es notwendig eine geeignete Probenvorbereitung sowie die dazugehörige Analytik für das Ausgangsmaterial durchzuführen.

5.3.2.1 Probenvorbereitung

Zum Ermitteln des Abbrandverhaltens wurde die Salzschlacke (2,835 kg) in einem Induktionstiegelofen (IT-Ofen) auf 800 °C erhitzt, diese Temperatur für eine Stunde gehalten, anschließend das heiße Material auf dem Flur ausgebreitet und somit an Luftatmosphäre abgekühlt. Danach erfolgte das Mahlen des Ausgangsmaterials und vom behandelten Reststoff mit einer Schwingmühle als Vorbereitung für die chemischen Analysen (siehe Abbildung 4-11).

5.3.2.2 Analysenergebnisse

In Tabelle 5-3 sind der metallische Aluminium- sowie der Aluminiumoxidgehalt des Ausgangsmaterials sowie vom erhitzten und an Luftatmosphäre abgekühlten Reststoff ersichtlich.

Tabelle 5-3: Zusammensetzung des Ausgangsmaterials und von der behandelten Salzschlacke

Nr.	Al_{met} in Gew.-%		Al_2O_3 in Gew.-%	
	Ausgangsmaterial	behandelte Salzschlacke	Ausgangsmaterial	behandelte Salzschlacke
1	7,4	6,5	38,2	37,0
2	3,6	5,1	42,5	40,4
3	5,6	6,5	38,5	38,3
MW ¹⁾	5,5	6,0	39,7	38,6

¹⁾...Mittelwert

Der metallische Aluminiumanteil der beiden betrachteten Salzschlacken ist annähernd gleich, es handelt sich lediglich um eine Differenz von 0,5 %. Dies kann mehrere Gründe haben, wobei nachfolgend beispielhaft drei angeführt sind:

- Das enthaltene metallische Aluminium war bereits von einer dicken Oxidhaut überzogen, welche den Diffusionsprozess des Sauerstoffs zur Reaktionsgrenzfläche erschwerte bzw. behinderte.
- Die Al-Partikel sind im enthaltenen Salz eingebettet, wodurch kein Luftzutritt erfolgte und in weiterer Folge auch der Abbrand nicht einsetzte.
- Die Inhomogenität des Ausgangsmaterials führt zu Schwankungen in den Analysen.

Die Salzschlacke wurde bereits an atmosphärischen Bedingungen abgekühlt, wodurch der Aluminiumgehalt gesunken ist. Die in Kapitel 4.6.6.2 in Tabelle 4-11 angeführten Analyseergebnisse, welche im Zuge der praktischen Untersuchungen mit dem ACEmax-Konverter erfolgten, zeigen einen durchschnittlichen Metallgehalt von 22,2 % Al im unmittelbar nach dem Abstich mit Argon behandelten Salzkuchen. Dieser Wert ergibt mit dem an Luftatmosphäre abgekühlten Reststoff eine Differenz von ca. 16 % metallischem Aluminium, was einem erheblichen Oxidationsverlust entspricht. Der bei den Versuchen ermittelte Metallgehalt ist höher als die entsprechenden Angaben in der Literatur, was möglicherweise mit den Abkühlbedingungen (Inertgasatmosphäre) und dem Mitauslaufen von flüssigem Aluminium beim Entleeren der Salzschlacke zusammenhängt. Die in Tabelle 5-3 angegebenen Werte sind nach dem Abkühlen an Luft ermittelt worden, was auch den niedrigeren Aluminiumgehalt in Folge der Oxidation erklärt.

5.3.3 Wechselwirkungen zwischen der Salzschlacke und den Wänden des Schlacke-Kühlers

Vor dem eigentlichen Behandlungsprozess im Kühlaggregat liegt der heiße Reststoff im Schlackebehälter vor, wobei die Dauer einen wesentlichen Einfluss auf Wechselwirkungen mit den Stahlwänden des Schlacke-Kühlers besitzt. Nach dem Zusammenfügen des Ober- und Untergefäßes erfolgt die Rotation (3 U/min) der Behälter. Dabei kann es zu einer Ansatzbildung kommen, welche den Wärmeübergang und damit die Wärmeabfuhr wesentlich verschlechtert. Dies bedeutet, dass die Zeit in der ein Abbrand des metallischen

Aluminiums erfolgen kann deutlich erhöht wird. Die Ansatzbildung ist grundsätzlich von der Benetzbarkeit, der vorherrschenden Temperaturverteilung und den Strömungsbedingungen abhängig. Insbesondere in strömungsungünstigen Bereichen tritt vielfach eine Anbackung auf^[88,102].

Für die Konstruktion eines Salzschlacke-Kühlers sind aufgrund der chemischen Beständigkeit hochlegierte Stähle in Betracht zu ziehen. Das Legierungselement Chrom führt zur Ausbildung einer sehr dünnen, fest haftenden und bei Verletzung selbstheilenden Passivschicht, wodurch die Reaktivität mit einer flüssigen Metallschmelze gering ist^[103]. Nach Angaben von Shin und andere^[104] sind hochlegierte Stähle (z. B. 1.4301: X5CrNi18-10) gegen den Korrosionsangriff von Halogenid-Salzschnmelzen (z. B. KCl-NaCl-NaF) beständig. Bei der Lagerung der Salzschnmelzen kommt es allerdings zu einer Hydratisierung, wodurch sich die Zusammensetzung verändert. Dies führt zu geänderten chemischen Bedingungen und es erfolgt eine verstärkter Angriff des Stahls. Um eine gute Korrosionsbeständigkeit bei hohen Temperaturen zu erreichen, muss der Chromgehalt < 8 %, der Ni-Anteil < 40 % und der Kohlenstoffgehalt < 0,05 % sein.^[104]

5.3.3.1 Ermittlung der Klebeneigung im Salzschlacke-Kühler

Neben der eigentlichen Form der Kühlbehälter spielen bei der Untersuchung des Anbackungsverhaltens noch zahlreiche Parameter, wie die Temperatur der Entleerung, die Neigung des Gefäßes, die Rauheit der Oberfläche sowie die Zeit des Abkühlens (Luftkühlung) eine wesentliche Rolle.

Der Behälter des Salzschlacke-Kühlers wurden im Maßstab 1:5 gefertigt, mit Hilfe einer Sandstrahlanlage unterschiedliche Oberflächenrauheiten eingestellt und diese mit einem Messgerät entsprechend ermittelt (siehe Abbildung 5-4). Diese Apparatur besitzt im beweglichen Taster eine Diamantspitze, welche die Rauheit bestimmt. Diese wird von den Seitenwänden und der Bodenfläche gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13-8 im Anhang XIV zu erkennen. Vom Messgerät wird ein arithmetischer Mittenrauwert (R_a) und die gemittelte Rautiefe (R_z) angezeigt. R_a stellt das arithmetische Mittel der Beträge der Ordinatenwerte innerhalb einer bestimmten Einzelmessstrecke dar, während R_z die Summe aus der Höhe der größten Profilspitze bzw. -tals eines bestimmten Längenabschnitts ist^[105]. Die Länge der Taststrecke (l_t) beträgt 5,6 mm. Diese setzt sich aus fünf (n) Einzelmessstrecken mit einer jeweiligen Länge von 0,8 mm (Cut-Off: l_c) zusammen. Die Vor- und die Nachlaufphase nehmen jeweils 0,8 mm in Anspruch.

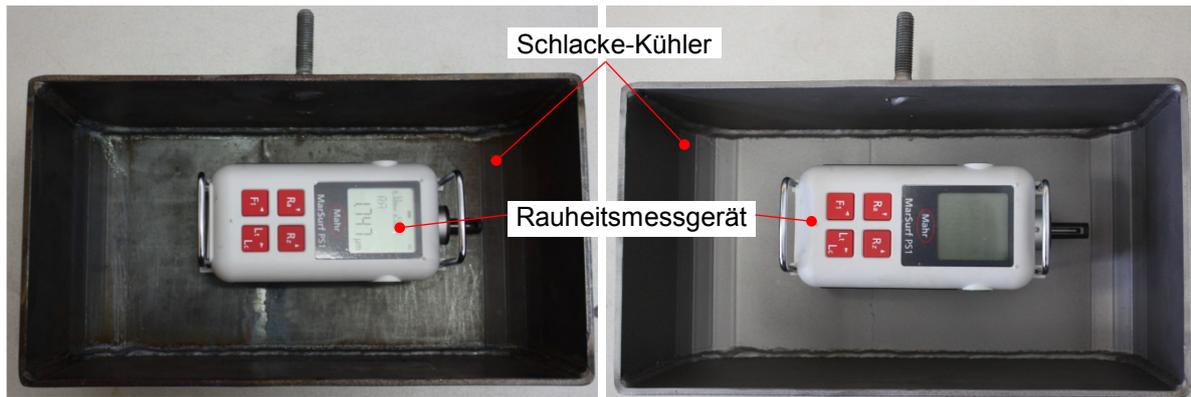


Abbildung 5-4: Darstellung vom Schlacke-Kühler-Nachbau und dem Rauheitsmessgerät vor (li.) und nach dem Sandstrahlen (re.)

Das Aufheizen der Salzschlacke auf 800 °C erfolgte in einem Induktionstiegelofen, wobei die Temperatur eine Stunde gehalten wurde. Dadurch war gewährleistet, dass sich innerhalb des Tiegels der Temperaturgradient von außen nach innen verringerte, da die Erwärmung über den Grafittiegel erfolgte. In der Regel liegt im Dreh- bzw. Kipptrommelofen die Abstichtemperatur in diesem Bereich. Da es sich beim Einsatzmaterial um einen bereits einmal abgekühlten Reststoff handelt, erfolgte das Aufheizen unter Inertgasatmosphäre (Argon-Spülung). Der Aluminiumabbrand ist dadurch eingeschränkt und der heiße abzusteckende Reststoff entspricht in etwa der Konsistenz und Zusammensetzung, welche auch in einem Salztrommelofen vorliegt. Im Anschluss wurde diese aus dem Tiegelgefäß entnommen und in das Schlacke-Kühlaggregat entleert. Dabei erfolgte teilweise ein Abbrand des metallischen Aluminiums, wodurch die Temperatur anstieg. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 5-5 ersichtlich. Die Form war in einem Motor eingebracht, um die selbe Umdrehungsgeschwindigkeit (3 U/min) wie beim Salzschlacke-Kühler im industriellen Einsatz einzustellen. Zwischen der Bodenfläche des Aggregats und dem heißen Reststoff wurde ein Thermoelement angebracht, um bei der jeweiligen Temperatur (400, 600 und 800 °C) die Form nachzudrehen, die Salzschlacke zu entleeren und somit die Haftungsneigung zu überprüfen. Im industriellen Maßstab erfolgt das kontinuierliche Drehen des Schlacke-Kühlers, wodurch der heiße Reststoff von der unteren Hälfte in die obere fällt.

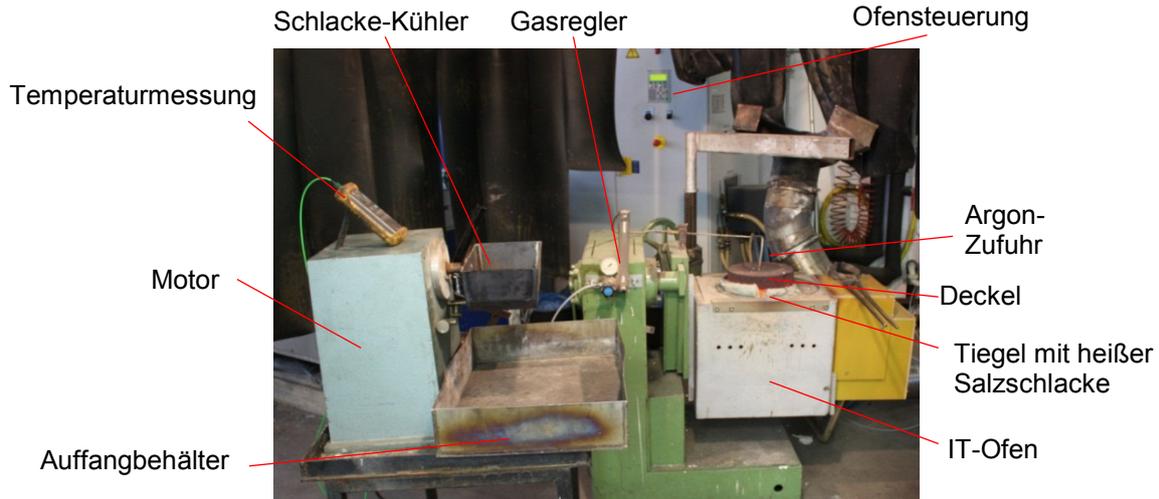


Abbildung 5-5: Darstellung des Induktionstiegelofens mit dem Salzschlacke-Kühler

Zum Einstellen von unterschiedlichen Abkühlbedingungen wurde auf die Form kalte Luft aufgeblasen. Dadurch erfolgte eine raschere Wärmeabfuhr und somit eine schnellere Abkühlung. Dies ist für den Salzschlacke-Kühler von großer Bedeutung, da unterschiedliche Abkühlbedingungen eingestellt werden können, welche sich auf den zeitlichen Ablauf des Kühlprozesses auswirken.

5.3.3.2 Ermittlung der Eisenaufnahme durch den Salzschlackekühler

Das Salzschlacke-Kühlaggregat setzt sich aus Stahl zusammen. Dadurch besteht die Möglichkeit, dass Eisen im flüssigen Aluminium gelöst wird. Dies kann bei der Erstarrung zu Al_3Fe -Nadeln führen, was in einer wesentlichen Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der erzeugten Produkte resultiert. Aus diesem Grund ist der Fe-Gehalt im Aluminium möglichst niedrig zu halten.

Zu Beginn der Versuche wurde jeweils 1 kg Aluminium eingewogen und in einem Induktionstiegelofen bei 800 °C aufgeschmolzen. Danach erfolgte das Befüllen des Schlacke-Kühlers mit dem flüssigen Metall und das Abkühlen, bis das Aluminium bzw. die Legierung vollständig erstarrte.

Die von der Fa. KMF gefertigten Modelle wurden mit flüssigem Aluminium bzw. einer $AlSi7Mg$ -Legierung chargiert und bis zur Erstarrung des Metalls vollständig abgekühlt (siehe Abbildung 13-31 im Anhang XIV). Der Metallregulus kam im Anschluss aus den Modellen zur Messung der Zusammensetzung mit dem Funkenspektrometer.

5.3.3.3 Ergebnisse

Nachfolgend sind die Ergebnisse die Klebeneigungs- und Eisenlöslichkeitsuntersuchungen angeführt.

Klebeneigung

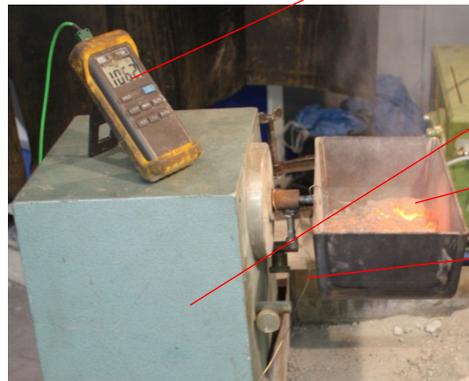
Zu Beginn der Versuche wurde auf das Abdecken der Form verzichtet, um das Reaktionsverhalten innerhalb des Modells bzw. die Haftneigung während der Drehbewegung beobachten zu können. Es erfolgten mit diesem Versuchsaufbau bei 400, 600 und 800 °C Entleerungen aus dem Salzschlacke-Kühler. Nachdem das heiße Material sehr rasch abkühlte und sich keine Anbackungen an der Form zeigten, wurden die weiteren praktischen Untersuchungen mit Deckel durchgeführt. Durch die geschlossene Versuchsanordnung war die Wärmeabfuhr nicht so groß und die Verweilzeit der heißen Salzschlacke bis zum Entleeren wurde erhöht, was sich auf die Wechselwirkungen zwischen der Form und dem Reststoff beim Abkühlprozess auswirken sollte. Es trat keine Klebeneigung, unabhängig von der Entleer-Temperatur und der Oberflächenrauheit des Reststoffs auf.

Nachdem sich aus den bereits erfolgten Untersuchungen keine Abhängigkeiten ergaben, fanden Einzelversuche statt, um zu sehen, ob sich bei Variation bestimmter Parameter eine Klebeneigung ergibt. Einerseits wurde, wie im industriellen Einsatz, die Form kontinuierlich mit 3 U/min, für die gesamte Abkühldauer, rotiert und andererseits die Versuchstemperatur auf 1.100 °C erhöht (siehe Abbildung 5-6).

Tiegel mit heißer Salzschlacke



Temperaturanzeige



Motor

heiße
Salzschlacke

Thermoelement

Abbildung 5-6: Darstellung des Schlacke-Kühlers mit einer heißen Salzschlacke bei 1.062 °C

Auch bei diesen Experimenten zeigte sich keine Klebeneigung. Beim Nachdrehen der Form rutschte die Salzschlacke stets nach unten und haftete nicht am Kühler.

Eisenaufnahme

In Tabelle 5-4 ist der Eisengehalt im Reinaluminium sowie der AlSi7Mg-Legierung vor und nach dem Schmelzen aufgelistet.

Tabelle 5-4: Tabellarische Zusammenfassung des Eisengehalts vom Reinaluminium und der AlSi7Mg-Legierung vor und nach dem Erstarren im Schlacke-Kühler

Probenbezeichnung	Eisengehalt in %	
	Ausgangsmaterial	erstarrtes Material
R1	0,079	0,086
R2	0,072	0,083
R3	0,071	0,089
Mittelwert	0,074	0,086
Leg1	0,136	0,153
Leg2	0,144	0,173
Leg3	0,138	0,156
Mittelwert	0,139	0,161

Der Fe-Anteil nimmt bei beiden Proben im Mittel um 16 % zu. Dieser Wert ergibt sich, wenn der gesamte Boden des Schlacke-Kühlers mit metallischem Aluminium bedeckt ist. Aus folgenden Gründen sind diese Gehalte allerdings nicht auf die realen Bedingungen bei Salzschlacken umlegbar:

- In der Salzschlacke liegt das metallische Al in einer rundlichen Form vor, wodurch von den enthaltenen Metallpartikel nur wenige mit der Stahlwand in Kontakt kommen.
- Da unmittelbar nach dem Abkrätzen der Kühlvorgang im Schlacke-Kühler erfolgt, gehen die flüssigen Phasen schnell in den festen Aggregatzustand über, sodass die Zeitspanne für Diffusionsprozesse stark limitiert ist.
- Das Kühlaggregat bewegt sich ständig, wodurch die Kontaktzeit des flüssigen Aluminiums mit der Stahlwand minimiert wird.
- Aufgrund der Salzschlacke kommt es häufig zu einem Umschließen der metallischen Tropfen, wodurch ein Kontakt mit der Stahlwand nicht gegeben ist.

Die ermittelten Werte zur Eisenaufnahme sind somit als viel zu hoch anzusehen und werden bei industriellem Einsatz des Kühlers deutlich darunter liegen.

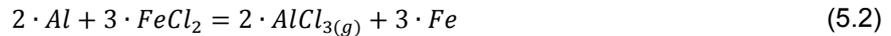
5.3.4 Wärmeleitfähigkeit

Ein wesentlicher Parameter bei der Kühlung stellt die Wärmeleitfähigkeit der Salzschlacke dar. Dieser Wert wird sehr stark von deren Zusammensetzung, welche wiederum vom eingesetzten Schrottmix sowie dem verwendeten Salzsystem abhängig ist, und der Temperatur beeinflusst.^[106]

Die Wärmeleitfähigkeit von Aluminiumoxid (99,7 %) ist bei 20 °C 25–53 W/(m·K) und bei 1.000 °C 6–9 W/(m·K). Kaliumchlorid besitzt ein λ von 6,7 W/(m·K) bei einer Temperatur von 42 °C, wobei dieser Wert mit steigender Temperatur (1.016 °C) auf 0,356 W/(m·K) sinkt. Die Wärmeleitfähigkeit von Natriumchlorid ist im Bereich von 16 °C 6,49 W/(m·K) und bei 42 °C 0,491 W/(m·K).^[107-113]

5.3.5 Abbrand von Aluminium

In einem flüssigen Salzsysteem werden die Metallverluste durch Reaktionen mit dem Salz und der Atmosphäre beeinflusst. Es kommt nach folgenden Gleichungen zur Bildung von Aluminiumchlorid bzw. -subchlorid:^[13]



Gleichung (5.2) ist eine metallothermische, exotherme Reaktion. Die Beständigkeit des Aluminiumsubchlorids wächst mit zunehmender Temperatur (endotherm). Beim Abkühlen zerfällt dieses wieder in $AlCl_3$ und Al (siehe Gleichung (5.4)), wobei Energie frei wird.^[13]

Der Zusatz von Salzen, welche elektronegativere Kationen enthalten, wie beispielsweise CaF_2 und MgF_2 , bewirkt eine Verringerung der Aluminiumverluste. Eine zu hohe Temperatur und Einwirkdauer der Salze führen zu einem verstärkten Abbrand, wobei die Verschlackung des Al auch von den zugesetzten Legierungselementen abhängig ist. Magnesium erhöht beispielsweise den Abbrand massiv, Zinn, Eisen, Kupfer sowie Silizium in geringerem Maße. Die Chloride, Fluoride und Sulfide von Ca , Ba , Li , Sr , Mg , Na und K sind thermodynamisch stabiler, als $AlCl_3$, AlF_3 und Al_2S_3 . Die Halogenide von Si , Mn , Zn , Fe und Cu werden hingegen durch das Aluminium ersetzt und finden sich somit vollständig in der Schmelze wieder.^[11,13,91]

Hald und Roth^[114] berichten von einer Erhöhung des Ausbringens durch das Abkühlen eines Salzkuchens (6–12 % Al_{met}) in einer Kühltrommel um 2–3 %.

5.3.5.1 Messung der Oxidationsneigung von metallischem Aluminium, einer $AlMg30$ - und einer $AlSi7Mg$ -Legierung beim Abkühlen

Da aus der Literatur keine exakten Daten zur temperaturabhängigen Oxidation bei unterschiedlichen Atmosphären von metallischem Aluminium, hoch-magnesiumhaltigen sowie siliziumreichen Al -Legierungen während des Abkühlprozesses bekannt sind, dies jedoch zur Erhöhung der Wirtschaftlichkeit des Schlackekühlers erforderlich ist, erfolgten thermogravimetrische Untersuchungen. Dabei kamen eine DSC/TG-Messeinheit und eine Thermowaage zur Anwendung (siehe Abbildung 5-7).

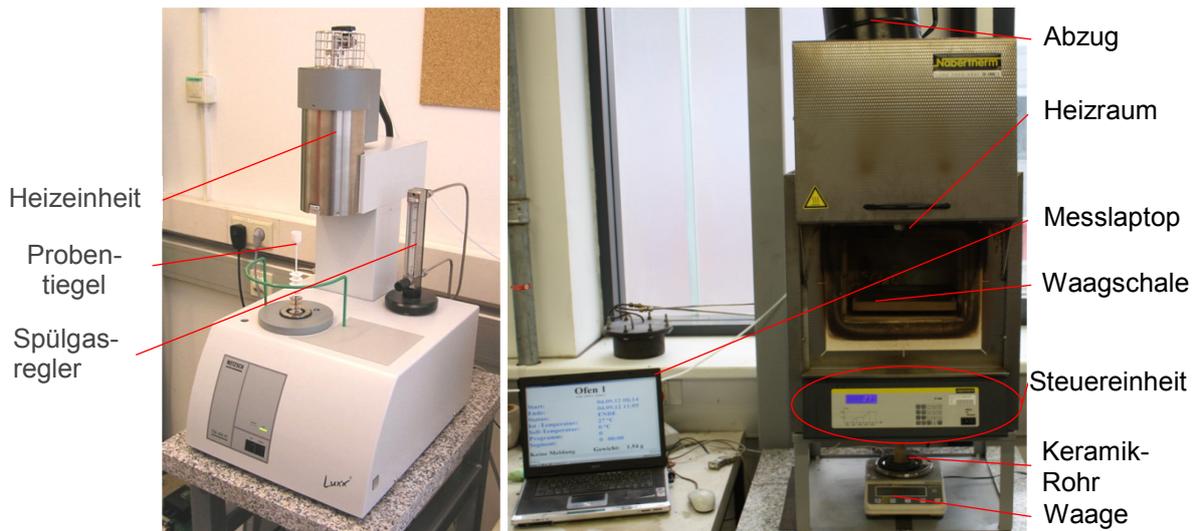


Abbildung 5-7: DTA/TG-Messeinheit (li.) und Thermowaage mit Auswertesystem (re.)

Bei der TG-Messeinheit wurde vor der Messung eine Kalibrierkurve erstellt. Hierfür ist der Probentiegel im leeren Zustand einzulegen und das selbe Temperaturprofil abzufahren, wie bei der eigentlichen Untersuchung.

Die Proben waren zylinder- und plättchenförmig und setzten sich aus Reinaluminium bzw. einer AlMg30-Legierung zusammen, welche anschließend in den leeren Tiegel gegeben wurden. Das Gewicht lag zwischen 0,5 und 1 g, die Aufheizrate war immer gleich und betrug 10 K/min. Die Maximaltemperatur wurde zu Beginn der Versuche auf 700 °C eingestellt. Die Oxidation war unzureichend und die Ergebnisse damit nicht signifikant, wodurch die weiteren Untersuchungen bei 800 °C erfolgten. Die Abkühlrate wurde mit 2 K/min festgelegt und das Spülen mit Luft erfolgte je nach Versuch mit 10–90 ml/min.

Bei den praktischen Untersuchungen in der Thermowaage erfolgte das Einlegen des Probematerials in die Waagschale, welche über ein Keramikrohr mit der Wiegeeinheit verbunden ist. Der Messlaptop zeichnete die Gewichtsveränderung in Abhängigkeit von der Temperatur auf. Es besteht die Möglichkeit, mit Gasen, beispielsweise Argon, zu spülen, was für diese Versuchsserie allerdings nicht erforderlich war. Das metallische Aluminium sowie eine AlSi7Mg-Legierung wurden innerhalb von 2 Stunden auf 800 °C aufgeheizt und diese Temperatur für eine Stunde gehalten. Da der Ofen nicht gezielt kühlen kann, stellte sich eine Abkühlrate von 0,6 K/min.

5.3.5.2 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 5-8 ist beispielhaft die Oxidationskurve einer AlMg30-Legierung beim Aufheizen bzw. Abkühlen in der TG-Einheit angeführt. Es wurde mit einer Luftmenge von 30 ml/min gespült. Der Zunahme des Abbrands ist bis zum Maximum der Temperatur geringer als beim Abkühlen, was an der geringeren Zeit, die für die Oxidation zur Verfügung stand, liegt, da die Aufheiz- im Vergleich zur Abkühlrate viel höher war. Das Gewicht der Proben nahm beim

Abkühlen bis 310 °C zu, wobei die Oxidation unterhalb von 400 °C aufgrund der Messgrenzen der TG-Einheit nicht mehr signifikant war. Abbildung 13-32 im Anhang XIV zeigt das Oxidationsverhalten der zweiten Probe in der TG-Einheit einer AlMg-Legierung mit einer Gaspülrate von 90 ml/min. Die Kurve bleibt nach dem Ende der Gewichtszunahme nicht konstant, sondern fällt wieder leicht ab. Dies ist auf das eingeleitete Gas bzw. die Thermik zurückzuführen. Das Ende der Oxidation liegt bei ca. 400 °C vor. Abbildung 13-33 im Anhang XV zeigt die Gewichtszunahme eines Reinaluminiumzylinders beim Aufheizen bis zu einer Temperatur von 800 °C sowie beim Abkühlen. Die Oxidation stoppt beim Erreichen von 300 °C, wobei unter 400 °C die Gewichtszunahme minimal ist. Anhand der gezackten Form der Kurve bzw. dem Abfallen nach dem Gewichtmaximum kann der große Einfluss des durchgespülten Gases und der im Heizraum herrschenden Thermik erkannt werden. Besonders deutlich ist dieser Effekt bei Reinaluminium, da im Vergleich zu der AlMg-Legierung die Gewichtszunahme im Hundertstel Prozentbereich liegt und dies annähernd die Messgrenze des Analyseaggregates darstellt. Aus diesem Grund erfolgten nachfolgende Untersuchungen mit der Thermowaage (siehe Abbildung 5-8), wobei eine AlSi7Mg-Legierung zur Anwendung kam. Das Ende der Oxidation liegt bereits bei 505 °C vor. Das Gewicht nimmt kontinuierlich bis zu einem Maximum zu und fällt ab diesem Punkt wieder leicht ab. Dieser Effekt ist wiederum auf die Thermik im Heizraum beim Abkühlen zurückzuführen.

In Abbildung 13-34 im Anhang XV ist die Gewichtszunahme von Reinaluminium beim Erhitzen auf 800 °C in einer DTA/TG-Einheit und jene von einer AlSi7Mg-Legierung in einer Thermowaage dargestellt. Das Ende der Oxidation liegt bei 425 °C vor. Auch hier sinkt das Gewicht ab dem Ende des Abbrands, aufgrund der absteigenden kühleren Luft, wieder.

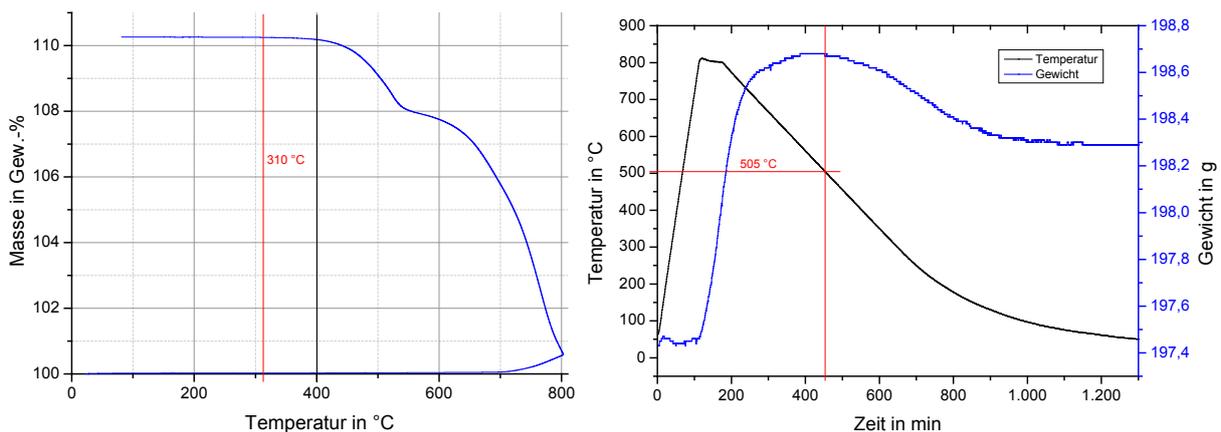


Abbildung 5-8: Darstellung der in einer DTA/TG-Einheit ermittelten Oxidation eines AlMg30-Zylinders in Abhängigkeit von der Temperatur (li.) und der Oxidationslinie einer AlSi7Mg-Legierung beim Erhitzen auf 800 °C in der Thermowaage (re.)

5.4 Verfahren der Salzschlackenaufbereitung

Salzschlackenaufarbeitungsprozesse, welche als Ziel eine Zero-Waste-Strategie verfolgen, gewinnen aufgrund ökonomischer und nachhaltiger Vorteile immer mehr an Bedeutung. Die am häufigsten verwendeten Verfahren sind in den folgenden Kapiteln ausgearbeitet.

5.4.1 B.U.S.-Verfahren (Berzelius Umwelt-Service) oder Löse-Kristallisationsprozess

Dies ist die am meisten verbreitetste Technologie und umfasst im Wesentlichen fünf Prozessschritte (siehe Abbildung 13-35 im Anhang XVI). Das grobkörnige metallische Al wird mittels entsprechender Zerkleinerungs- und Klassierprozesse entfernt und die restliche Schlacke in Mühlen gemahlen. Durch die Duktilität des Aluminiums fällt dieses in Form von feingewalzten Plättchen an. Das erhaltene Metall wird als Gröbe bezeichnet und unmittelbar in den Schmelzprozess zurückgeführt. Durch eine Laugung des verbliebenen Feinanteils mit Wasser bei erhöhter Temperatur (65–80 °C) für eine Dauer von zwei Stunden (< 0,4 mm), in einem mehrstufigen Prozess, lösen sich die enthaltenen Salze. Die an den Halogeniden gebundenen Metalle gehen ebenfalls in Lösung.^[11]

Nach der Entstaubung der entstehenden Abgase erfolgt eine Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure. Dabei reagiert das vorhandene Ammoniak zu Ammoniumsulfat. Dieser Prozess wird in Waschkolonnen durchgeführt. Anschließend erfolgt eine Adsorption der Restschadstoffe (z. B. Schwefel- und Phosphorwasserstoff) durch eine zweistufige Behandlung in einer Aktivkohle-Adsorptionsanlage. In Lamelleneindickern wird eine Fest-Flüssig-Trennung durchgeführt, wobei der anfallende Unterlauf den Oxidrückstand darstellt und der Überlauf zum Zurückgewinnen des Salzes in Eindampf-Kristallisationsanlagen gelangt. In der ersten Stufe wird eine NaCl- und in der dritten eine KCl-Sättigung erreicht. Zur Salzabtrennung von der umlaufenden Mutterlauge ist in bestimmten Zeitintervallen ein Teil der produzierten Suspension (Sole und Salz) einem Eindicker und anschließend einer Zentrifuge zuzuführen. Das hierbei entstehende Mischsalz besitzt im Mittel eine Restfeuchte von 2–4 %. Die gesättigte Mutterlauge muss anschließend den letzten beiden Verdampfungsstufen zugeführt werden, gefolgt von einer Filtration des Kondensats. Mit dem BUS-Verfahren werden folgende Produkte erzeugt:^[11,115]

- Schlackengröbe: enthält zirka 80 % metallisches Aluminium
- Recyclingsalz: kann in den Schmelzprozess rückgeführt werden
- Oxidrückstand: setzt sich großteils aus Al_2O_3 zusammen, es erfolgt der Einsatz in alternativen Industriezweigen, wie z. B. der Zementbranche
- Ammoniumsulfat aus der Abgasreinigung: findet in der Düngemittelindustrie Verwendung

5.4.2 KALI+SALZ/REKAL-Verfahren

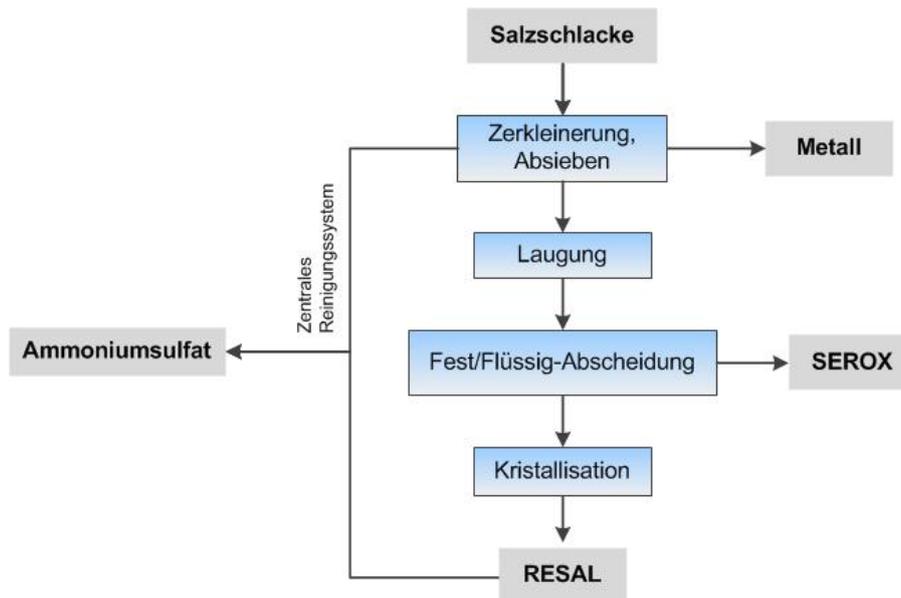
Zu Beginn dieses Prozesses wird die Salzschlacke zur Abtrennung des enthaltenen metallischen Aluminiums aufgemahlen und abgeseibt, wodurch der Oxidrückstand eine Körnung von < 6 mm aufweist. Anschließend erfolgt das Auflösen von KCl in einer mit Natriumchlorid gesättigten und Kaliumchlorid untersättigten Lösung bei 100 °C. Zusätzlich entgast die Schlacke, wobei H₂S, HCN, H₂ oder CH₄ entstehen können. Diese Schadstoffe werden in Form von Ammoniumsulfat, flüssigem Natriumphosphat mit Natriumsulfat abgeschieden, bei Methan und Wasserstoff wird eine Verbrennung durchgeführt. Der gebildete Oxid-Natriumchlorid-Rückstand ist mit einer Fest-Flüssig-Trennung abzuscheiden. Durch Abkühlen der festen und flüssigen Phase kristallisiert das KCl aus. Die verbleibende Lösung kann wiederum zur Laugung des KCl aus der Salzschlacke Anwendung finden. Nachfolgend sind die erhaltenen Produkte angeführt:^[11,89]

- Schlackengröße: Rückführung zum Schmelzprozess
- Kaliumchlorid: innerbetriebliche Verwendung
- Oxidrückstand-NaCl-Gemisch: dient zur Abdeckung der eigenen Salzhalde, wobei das Salz durch Niederschläge ausgewaschen wird
- Ammoniumsulfat: Einsatz in der Düngemittelindustrie

In Abbildung 13-36 im Anhang XVI ist der Ablauf des Kali-Salz-Verfahrens schematisch dargestellt.

5.4.3 ALSA-Verfahren

Wie aus Abbildung 5-9 ersichtlich, zählen die mechanische Zerkleinerung, die Metallabtrennung (Klassierung), das Laugen mit Wasser, die Reinigung der Prozessgase und der damit verbundenen Gewinnung von Ammoniumsulfat, das Abfiltrieren der unlöslichen Oxide sowie das Auskristallisieren der gelösten Schmelzsalze zu den wichtigsten Prozessschritten^[30,116,117]. Die Verfahrensweise entspricht weitgehend der B.U.S.-Technologie.

Abbildung 5-9: Verfahrensschritte des ALSA-Verfahrens^[34]

Der nach der Aufbereitung in der Salzschlacke verbleibende Restanteil an Aluminium reagiert bei Kontakt mit Wasser (Laugung) zu Aluminiumoxid und Wasserstoff. Ebenso bildet sich während des Schmelzprozesses bei der Reaktion mit Luft ein geringer Anteil an Aluminiumnitrid, welcher bei der Laugung zur Entstehung von Ammoniak führt und mit Hilfe der Gasreinigungsanlage zu Ammoniumsulfat verarbeitet wird. Der Oxidrückstand aus der Fest-Flüssig-Trennung besitzt aufgrund eines Feuchtegehalts von 30–35 % eine schlammige Konsistenz und weist noch Gehalte an gelöstem Ammoniak auf, wodurch der üble Geruch des Reststoffs resultiert. Durch eine Zwischenlagerung und mehrfaches Umwälzen in Hallenboxen ist eine Restfeuchte < 25 % und damit ein krümeliger Zustand erzielbar. Die Produkte dieses Verfahrens sind wiederum die Schlackengröbe, das Recyclingsalz (RESAL), der oxidische Rückstand (SEROX) und das aus der Abgasreinigung stammende Ammoniumsulfat.^[30,34,116-118]

5.5 Aufarbeitung des Oxidrückstands

Der direkte Einsatz des Oxidrückstands in alternativen Industriebereichen ist einerseits durch den hohen Al_2O_3 -Anteil denkbar, andererseits stellen die hohen Schwermetall- sowie Chlor- und Fluorgehalte ein Problem dar. Der Einsatz kann oft nur in starker Verdünnung erfolgen, da auch beispielsweise die Zementindustrie strenge Grenzwerte einhalten muss. Ein zu hoher Chlorgehalt führt im Beton zu Korrosionserscheinungen, wodurch dieser Wert bei den Einsatzstoffen sehr streng limitiert ist (< 1 Gew.-%, teilweise auch < 0,5 Gew.-%).

In Tabelle 13-9 im Anhang XVII ist die chemische und mineralogische Zusammensetzung des anfallenden Oxidrückstands dargestellt.

5.6 Zusammenfassung der Ergebnisse und Diskussion

Die Zusammensetzung der Salzschlacke ist vom eingesetzten Salzsysteams abhängig. Eine niedrige Viskosität des heißen Reststoffs führt zu einem geringen Metallinhalt. Die Zähigkeit sinkt auch mit zunehmender Temperatur, wobei jedoch bei einer entsprechenden Erhöhung wiederum die Abbrandverluste durch Oxidation steigen. Aus diesem Grund kann die Viskosität nur durch bestimmte Zusätze erfolgen, welche sich meist aus einer fluoridischen Komponente zusammensetzen.

Einleitend wurde ein kurzer Überblick von der Funktionsweise des Salzschlacke-Kühlers angeführt, der sich aus zwei Hälften zusammensetzt, wobei ein Nachbau im Maßstab 1:5 für die praktischen Untersuchungen zur Verfügung stand. Durch Einbringen von Reinaluminium sowie einer AlSi7Mg-Legierung in flüssiger Form wurde die Löslichkeit des Eisens beim Abkühlprozess untersucht. Grundsätzlich findet eine Fe-Aufnahme aufgrund des flüssigen Metalls statt, jedoch ist anzumerken, dass sich nur jene mit der Stahlwand in Kontakt befindliche Schicht des Aluminiums bzw. der Legierung anreichert und ein Konzentrationsgefälle entsteht. Da beim Salzschlacke-Kühler ohnehin lediglich geringe Anteile des im Reststoff enthaltenen Metalls an die Seitenwand gelangen, ist mit einer viel geringen Eisenaufnahme zu rechnen.

Der zur Verfügung gestellte Reststoff wurde durch Mahl- und Siebprozesse für eine chemische Analyse aufbereitet und dementsprechend charakterisiert. Des Weiteren erfolgte das Erhitzen einer Probe auf 800 °C und das Abkühlen an Luft, um den Abbrand feststellen zu können. Durch den Sauerstoffzutritt beim Entfernen des Tiegel-Deckels lagen Temperaturen oberhalb dieses Werts vor, was auf einen Oxidationsprozess zurückzuführen ist. Im Anschluss wurde auch hier die selbe Probenvorbereitung für eine Analyse durchgeführt. Das Ausgangsmaterial und die behandelte Salzschlacke weisen in etwa den gleichen metallischen Aluminiumgehalt auf. Der geringe Ausgangsmetallgehalt der im Zuge der Ermittlung des Abbrandverhaltens (siehe Kapitel 5.3.2) betrachteten Salzschlacke kann daher auf den bereits erfolgten Abbrand beim Abkühlen an Luftatmosphäre in der Aluminiumhütte zurückgeschlossen werden. Das restliche vorhandene Aluminium liegt eingebettet im Salz oder bereits in einem dermaßen starken Oxidationszustand vor, sodass keine weitere Reaktion des metallischen Al erfolgen kann.

In der Regel sind in etwa 10 % metallisches Aluminium in der Salzschlacke enthalten, was eine Differenz von ca. 4 % Al zu den im Rahmen der praktischen Untersuchungen betrachteten Reststoff ergibt. Es kann somit erkannt werden, dass ein Potenzial zur Erhöhung des Al-Ausbringens aus dem Salzschlackenaufarbeitungsprozess durch den Einsatz des Schlacke-Kühlers vorliegt.

Aus den Klebeneigungsversuchen geht hervor, dass hinsichtlich Anbackungen an den Schlacke-Kühler-Wänden keine Gefahr besteht. Bei keinem einzigen der zahlreichen Versuche, unabhängig von den variierten Parametern, kamen Anhaftungen vor.

Die Messungen der Oxidationsneigung des Aluminiums zur Ermittlung von jener Temperatur, bis zu der abgekühlt werden muss, ohne erhebliche Metallverluste zu erhalten, ergab je nach Legierung einen differierenden Wert. Bei der AlMg-Legierung weist die Oxidationskurve unterhalb von 400 °C keine signifikante Änderung mehr auf, da die Gewichtszunahme sehr gering ist, was durch den Messbereich der verwendeten Aggregate nur mehr schwer zu erfassen war. Beim Reinaluminium liegt ein Abbrand bis ca. 300 °C vor, wobei unterhalb von 400 °C die Oxidation in einem sehr geringen Maß auftritt. Die Oxidationskurve der AlSi7Mg-Legierung weist eine Gewichtszunahme bis zu einer Temperatur von 505 °C auf. Anzumerken ist, dass die ermittelten Werte aufgrund des starken Einflusses der Thermik nur zur Abschätzung dienen. Die bei magnesiumhaltigen Legierungen während des Abkühlens im höheren Temperaturbereich stoppende Oxidation kann auf die Bildung von AlMg-Spinellen zurückgeführt werden, welche einen weiteren Abbrand verhindern und sich somit eine Gewichtskonstanz einstellt.

Es besteht die Möglichkeit, die Effizienz des Kühlaggregats durch eine entsprechende Evakuierung von den atmosphärischen Bedingungen zu steigern. Hierfür wäre das Einleiten eines Inertgases zielführend, was schließlich auch zu einer rascheren Abkühlung und einem dementsprechend geringeren Zeitraum zur Oxidation führt. Diesbezüglich sollte eine Kosten-Nutzen-Rechnung erstellt werden.

6. Krätzerückstand

Im Zuge der Krätzeaufarbeitung fallen unterschiedliche Reststoffe an, welche durch spezielle Prozesse verarbeitet bzw. aufbereitet werden können (siehe Kapitel 4). In diesem Abschnitt sind verschiedene Aufarbeitungsmöglichkeiten für oxidische Rückstände aus der Krätzeaufbereitung angeführt, welche früher hauptsächlich deponiert wurden. Mit der verstärkten Einführung des Salz- und Kipptrommelofens wurde die mechanische Aufarbeitung weitgehend verdrängt, sodass heutzutage nur mehr geringe Mengen dieses Materials anfallen. Dennoch erfolgte in den letzten Jahrzehnten die Deponierung einer sehr großen Menge an Krätzerückstand, welche zurzeit ein großes Umweltproblem darstellen. Aus diesem Grund wird verstärkt nach entsprechenden Aufarbeitungsmöglichkeiten gesucht. Durch den hohen Anteil an Oxiden ist der Einsatz dieser Materialien im Salztrommelofen nur teilweise als sinnvoll zu erachten, da das Al_2O_3 lediglich für größere durchgeschleuste Materialmengen sorgt.

Die Behandlung des Krätzerückstands erfolgt je nach Aluminiumgehalt mit Hilfe von unterschiedlichen mechanischen Prozessschritten wie z. B. Mahlen in Stabmühlen mit nachgeschalteten Laugprozessen. Als Laugemedien dienen dabei Wasser, Natriumhydroxid und Schwefelsäure. In Tabelle 6-1 ist eine typische Zusammensetzung eines Oxidrückstands angeführt, wobei der metallische Aluminiumanteil in das Oxid mit eingerechnet wurde.^[11,29,39,64]

Tabelle 6-1: Typische Zusammensetzung eines Oxidrückstands^[119]

Komponente	Gehalte in Gew.-%
Fe_2O_3	1,00–1,85
CaO	1,00–1,49
MgO	13,00–17,50
TiO_2	1,20
K_2O	1,50
SiO_2	4,00–9,00
Na_2O	2,00
Al_2O_3	60,00–70,00
Kohlenstoff	5,00
AlN	1,00–10,00
Chloride	< 1,00

Nachfolgend sind die unterschiedlichen experimentellen Untersuchungen zur Aufarbeitung des Krätzerückstands sowie Technologien aus der Literatur angeführt.

6.1 Laugung mit Wasser

Wie aus dem dargestellten Verfahrensschema ersichtlich, erfolgt nach jedem Zerkleinerungsschritt eine Klassierung, wobei unterschiedliche Kornfraktionen entstehen (siehe Abbildung 6-1). Das durch den Mahlprozess erzeugte plättchenförmige Aluminium ist sehr grobkörnig und kann einfach entfernt werden. Weiters liegt durch das Zerkleinern eine große spezifische Oberfläche vor, wodurch sich die Reaktionsgeschwindigkeit beim nachfolgenden Laugeprozess um ein Vielfaches erhöht. Im Feingut (< 0,5 mm) ist in der Regel der Al-Gehalt sehr niedrig, wodurch dieses Material unmittelbar der Laugung zugeführt werden kann. Die Mittelfraktion kommt in das nächste Zerkleinerungsaggregat, wobei wiederum eine Separierung nach der Korngröße erfolgt.^[120]

Durch die Laugung des Krätzerückstands mit Wasser können Aluminiumnitride und -karbide unter bestimmten Bedingungen zu Aluminiumoxidtrihydrat, Ammoniak sowie Methan reagieren. Die entstehenden Gase werden mit Hilfe von Schwefelsäure gewaschen und durch Aktivkohlefilter von H_2S und PH_3 gereinigt. Nach Angabe des Verfahrensentwicklers ist der Gehalt an wasserlöslichen Substanzen so gering, dass eine Deponierung erfolgen kann.^[120-122]

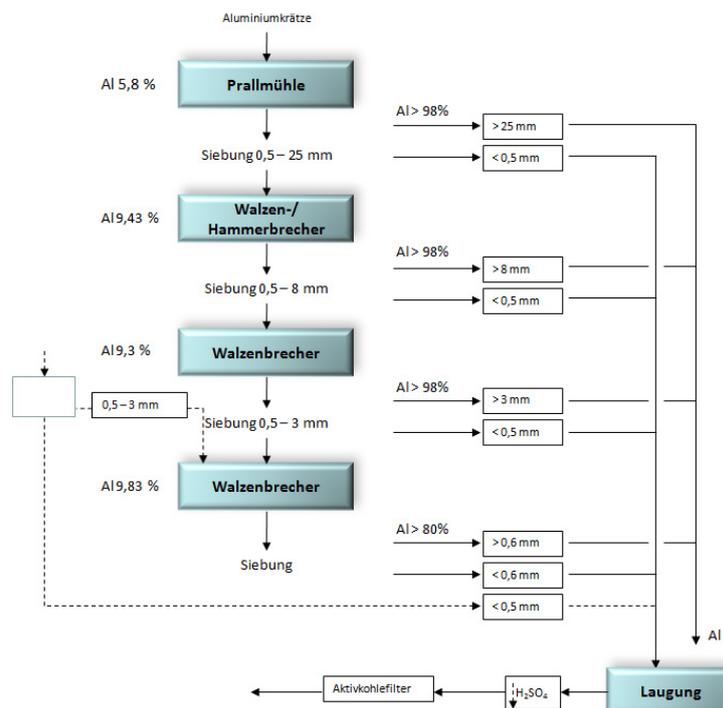
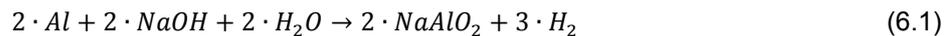


Abbildung 6-1: Prozessschema zur mehrstufigen Aufbereitung von Aluminiumkrätze und nachfolgender Laugung des Feinanteils mit Wasser^[26,120]

6.2 Laugung mit Natriumhydroxid

Bei diesem Verfahren erfolgen zu Beginn Aufbereitungs- und Klassierprozesse. Der durch das nachfolgende Laugen erzeugte Rückstand kann nach Park und andere^[123] mit Hilfe entsprechender Wasch-, Trocken- und Röstprozesse sowie unter Zusatz von bestimmten Additiven in der Form aufbereitet werden, dass ein Einsatz in der Feuerfestindustrie möglich ist (siehe Abbildung 6-2). Beim Laugeprozess vom Rückstand mit Natriumhydroxid entsteht Natriummetaaluminat und Wasserstoff:^[123]



Durch den Zusatz eines Impfmittels (z. B. feines Aluminiumhydroxidpulver) und kontinuierlichem Rühren kristallisiert ein Feststoff nach Reaktion (6.2) aus der Lösung^[123].



Der durch Filtration abgetrennte Feststoff wird gewaschen und getrocknet sowie anschließend in einem Drehrohrofen geröstet, wobei das erzeugte Produkt einen Al_2O_3 Gehalt von ca. 80 % aufweist.^[123]

Ebenso beschreiben Yerushalmi und andere^[124] ein ähnliches Verfahren, wobei das Prozessschema in Abbildung 13-37 im Anhang XVIII angeführt ist.

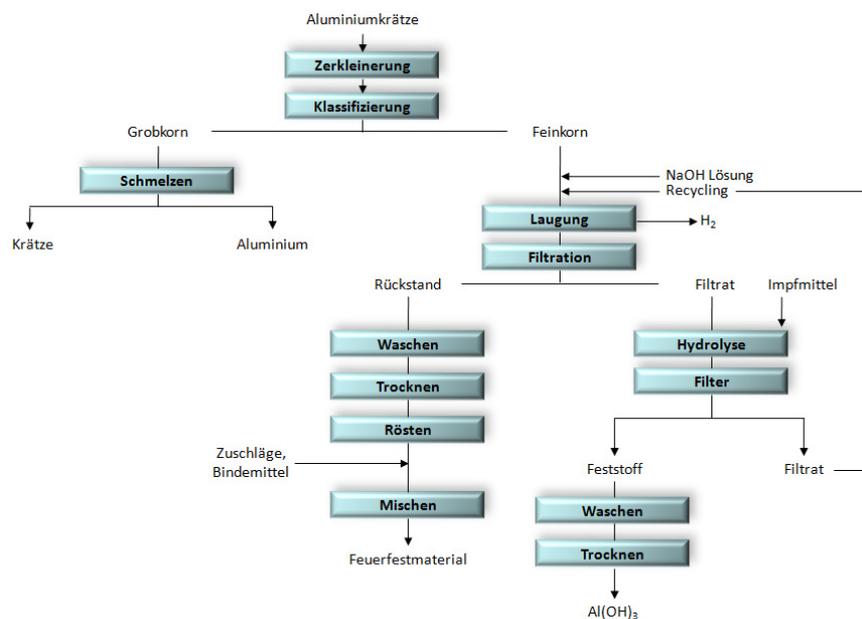
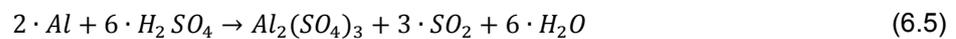
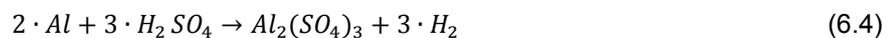
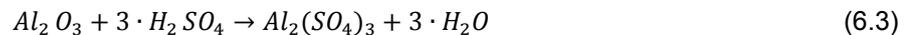


Abbildung 6-2: Prozessschema zur Aufbereitung von Aluminiumkrätze nach Park et al.^[26,123]

6.3 Laugung mit Schwefelsäure

Bei der Laugung vom Krätzerückstand mit Schwefelsäure laufen folgende Reaktionen ab^[125,126]:



Es bilden sich bei den Reaktionen Aluminiumsulfat, je nach Zusammensetzung des Ausgangsmaterials auch Aluminiumsulfat-Alaun und Wasserstoff bzw. Wasser^[121,127].

Durch das Absieben der Grobfraktion, welche im Wesentlichen aus metallischem Aluminium besteht, erfolgt eine Klassierung des Ausgangsmaterials. Das Feinkorn (< 850 µm) gelangt zur Laugung mit Wasser, wobei das Salz entfernt wird (siehe Abbildung 6-3). Das Ausbringen der Waschung ist von der Temperatur und der Zeit abhängig. Nach einer Stunde (Feststoff/Flüssigkeits-Verhältnis = 1/10) sind bei Raumtemperatur 65 % des im Rückstand enthaltenen Salzes gelöst. Eine Erhöhung der Laugezeit bringt keine Steigerung des Ausbringens, da das Waschwasser bereits an Salzen gesättigt ist und ohne äußere Einflüsse nicht mehr NaCl aufnehmen kann. Das bedeutet, dass entweder der Zustand des Systems (z. B. Temperaturerhöhung) verändert oder ein neues Waschwasser zugeführt werden muss. Durch Substitution der alten Lösung mit neuem H₂O liegt eine Erhöhung des Ausbringens von 5–7 % vor.^[125]

Nach Das und andere^[125] sind nach einer Laugungsdauer von 1 h und einer Temperatur von 80 °C etwa 90 % des im Krätzerückstands enthaltenen Salzes gelöst. Eine Steigerung des Ausbringens auf 100 % kann durch Austauschen des Waschwassers und einer weiteren Behandlungsdauer von einer Stunde erfolgen. Dies bedeutet, dass das gesamte im Ausgangsmaterial enthaltene Salz nach 2 h in einem heißen zweistufigen Prozess zurückgewonnen werden kann.^[125]

Das Al-Ausbringen ist bei der sauren Laugung von der Konzentration und der Schwefelsäuremenge abhängig. Nach dem Löseprozess wird Ammoniak zugeführt, wodurch sich ein pH-Wert von 4,4 einstellt. Dieser Vorgang dient zur Eisenfällung. Bei einer weiteren Erhöhung auf pH = 7 kristallisiert Aluminiumhydroxid aus. Dieses liegt in feuchter Form vor und ist bei 900 °C zu kalzinieren. Das Produkt stellt ein η-Oxid dar, welches sich durch seine ausgezeichnete katalytische Wirkung auszeichnet.^[125]

Bei diesem Verfahren ist möglicherweise damit zu rechnen, dass sich bei einer Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration eine Vielzahl an in der Krätze enthaltenen Elemente (z. B. Kupfer, Eisen, Mangan etc.) lösen. Diese sind dann anschließend durch aufwändige Prozesse wie beispielsweise einer Extraktionen zurückzugewinnen.

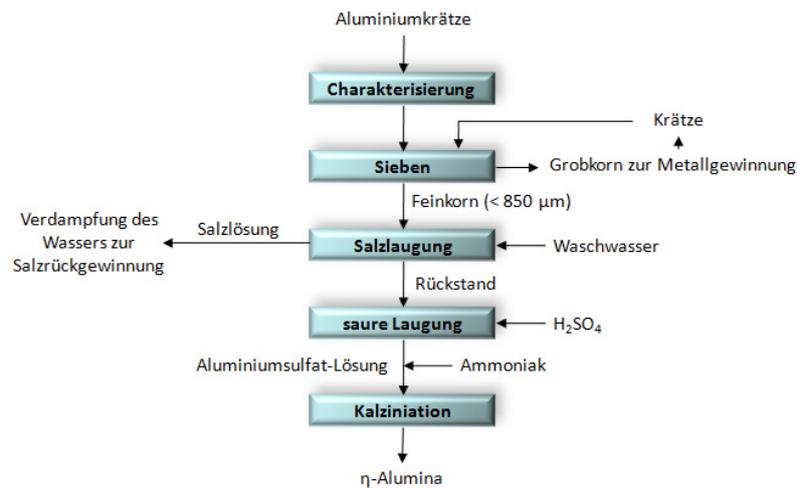


Abbildung 6-3: Prozessschema zur Aufbereitung von Aluminiumkrätze nach Das et al.^[26,125]

Beaulieu und andere^[128] beschreiben ebenfalls einen sauren Prozess, bei welchem zuerst Salz- und anschließend Schwefelsäure zum Einsatz kommt. Dieses Verfahren ist ähnlich dem oben angeführten, zwischen der sauren Laugung und dem Kalzinierschritt erfolgt allerdings eine Hydrochlorierung^[128].

7. Stäube beim Recycling von Aluminium

Aufgrund der Feinheit der Stäube aus der Sekundäraluminiumindustrie und deren Zusammensetzung (Organik, Schwermetalle etc.) ist das Entwickeln eines geeigneten Aufarbeitungsverfahrens von besonderem Interesse.

7.1 Filterstaub

Filterstäube bilden sich während des Schmelzens der Schrotte in den Recyclingöfen, wobei im Speziellen die Verfahren mit Salz zu nennen sind. Beim Salzbadprozess im Drehtrommelofen treten Stäube durch Verdampfung von flüchtigen Komponenten in Form von z. B. Chloriden und Fluoriden, die mit dem Abgasstrom mittransportierten feinen Teilchen, das dem Abgas zugegebene CaO oder aus organischem Material auf^[8,11]. Aufgrund der ablaufenden Pyrohydrolyse entsteht aus Aluminiumchlorid bzw. -fluorid und Wasser Aluminiumoxid, Fluorwasserstoff und Salzsäure. Freies Chlor gelangt durch das Zusammenführen der Abgassysteme von Raffinier- und Schmelzöfen in den Filterstaub. Das Abgas wird mit Kalziumhydroxid behandelt. Fluorwasserstoff, Salzsäure, Chlor sowie Schwefeldioxid (aus dem Brennstoff) adsorbieren bei 300–500 °C am Sorptionsmittel. Dabei fallen Kalziumchlorid, -fluorid und -sulfat als Reaktionsprodukte an. Nach einer Abkühlung auf unter 120 °C erfolgt die Abscheidung des Staubs in Schlauchfiltern.^[11]

Wie aus Tabelle 13-10 im Anhang XIX ersichtlich ist, liegt eine große Bandbreite der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung der anfallenden Filterstäube vor. Dies kann auf die unterschiedlichen Behandlungsverfahren des Abgases, die verschiedenen Einsatzmaterialien sowie die angewandte Abgasreinigungstechnik zurückgeführt werden. Bei den mit Salz betriebenen Dreh- und Kipptrommelöfen bestehen die Filterstäube zu großen Teilen aus dieser Chlorid-Fluorid-Mischung und unreaktiertem Kalkhydrat, während jene aus dem salzlosen Schmelzprozess geringere CaO- und Salzgehalte aufweisen. Der Al_{met}-Anteil kann bis zu 17,7 % betragen. Durch den Kohlenstoff- sowie den schwankenden Sauerstoffgehalt mit Anwesenheit von Kupfer als Katalysator liegen ideale Bedingungen zur Bildung von polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen (PCDD bzw. PCDF) sowie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und polychlorierte Biphenyle (PCB) vor.^[8,11,129]

Ähnlich wie bei der Salzschlacke ergeben sich durch wasserlösliche Chloride, der möglichen Entstehung von Gasen (Wasserstoff, Methan, Ammoniak) bei Wasserzufuhr, der Feinheit des Staubs sowie der PCDD/F-Belastung Probleme mit der Deponierung^[11].

7.1.1 Verwertungsverfahren

Filterstäube zählen zu den überwachungspflichtigen Abfällen (siehe Kapitel 3), weshalb dessen Ablagerung nur auf Sonderdeponien erfolgen darf. Dies führt zu erheblichen Kosten, wodurch nach möglichen Aufarbeitungsverfahren gesucht wird, welche folgende Zielsetzungen verfolgen:^[11]

- Zerstörung der PCDD/F
- Abtrennung und Rückgewinnung der laugbaren Alkalichloride
- Verwertung bzw. problemlose Deponierung der entstehenden Reststoffe

Alternativ zu den Aufarbeitungsverfahren kann der Filterstaub aus dem Salztrommelofen aufgrund des hohen Kalkgehalts (bis 25,4 % Ca) durch die Abgasreinigung im Stahlwerk als Entschwefelungsmittel Einsatz finden. Problematisch hierbei sind die enthaltenen Schwermetalle, welche zur Verschlechterung der Stahlqualität führen sowie die entstehenden Halogenidemissionen.^[11]

7.1.1.1 B.U.S-Verfahren

Durch eine zweistufige Laugung mit organischen Lösungsmitteln (Xylol und Ethylenglykol) werden PCDD/F extrahiert. Der nach diesem Prozessschritt anfallende Rückstand ist im Gegenstrom zu waschen, zu trocknen und einem Löse-Kristallisationsprozess zuzuführen. Dabei fällt das Recyclingsalz als wieder zu verwertendes Produkt an. Im Anschluss an eine Filtration erfolgt eine Destillation der dioxinhaltigen Lösung. Durch die Zufuhr von Natrium werden die halogenierten Verbindungen in der organischen Phase nach dem Degussa-Verfahren zerstört. Dabei entstehen unlösliche Reaktionsprodukte. Das Filtrat wird erneut der Extraktion zugeführt. Problematisch sind die großen Mengen an leicht entzündlichem Lösungsmittel und die Verwendung von metallischem Natrium. Aus diesem Grund wurde dieses Verfahren nie industriell verwendet.^[11]

7.1.1.2 IME-Verfahren

Ein Schema des von der RWTH-Aachen entwickelten Prozesses zur Aufarbeitung von Filterstäuben, welches vor allem für dioxinhaltige feinteilige Materialien geeignet ist, kann der Abbildung 7-1 entnommen werden.

Stäube mit höheren Chloridgehalten haben den Erweichungspunkt bei niedrigen Temperaturen. Der Kalziumgehalt führt aufgrund der Ca(OH)_2 -Bildung bei Laugeprozessen zu hohen pH-Werten. Bei einer nasschemischen Behandlung kann die Gasentwicklung, je nach pH-Wert und Temperatur, zusammen mit den gelösten grenzflächenaktiven organischen Anteilen zu einer Schaumbildung führen, welcher mechanisch nicht zu eliminieren ist. Zur Zerstörung der PCDD/F-Substanzen ist eine Niedrigtemperatur-

behandlung (NTB) bei 350–450 °C für die Dauer von 2 h durchzuführen. Die in Abbildung 7-1 dargestellte zweistufige Wasserlaugung bei 80 °C erfolgt im Anschluss ohne jegliche Schaumbildung. Der nach der Fest-Flüssig-Trennung erhaltene Feststoff wird nachfolgend kalziniert und die Lösung einer Kalkfällung ($\text{pH} \geq 8,5$) zugeführt. Das anschließende Kristallisieren dient zum Zurückgewinnen des Salzes.^[11,129]

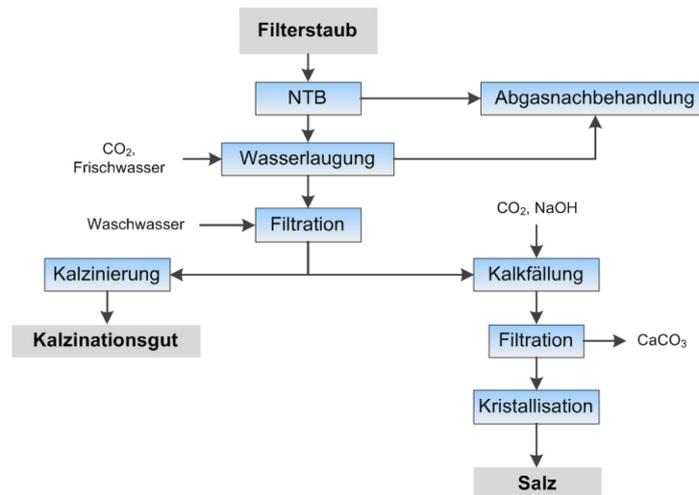


Abbildung 7-1: Schematische Darstellung des IME-Verfahrensablaufs^[11]

Die gewonnenen Salze sollen keine hygroskopischen Eigenschaften aufweisen. Um dies zu erreichen, ist eine Kalziumfällung durch Karbonatisieren vor der Vakuumkristallisation erforderlich. Der bei der Laugungsbehandlung übergebliebene Rückstand wird bei 1.000 °C kalziniert, um die restlichen Chloride sowie Kohlenstoffverbindungen abzubauen.^[129]

7.1.1.3 UR-Chemie-Prozess

Diese Technologie ist ähnlich dem IME-Verfahren und unterscheidet sich lediglich in folgenden Punkten^[11]:

- Die Niedrigtemperaturbehandlung erfolgt in reduzierender Atmosphäre, sodass eine weitgehende Abgasbildung vermieden wird.
- Die Laugung ist einstufig und kalt durchzuführen.
- Die Kalkfällung erfolgt durch Karbonisieren bei gleichzeitiger Entfernung der Sulfate.
- Der Rückstand wird autogen kalziniert.

Das Gewinnen des Recyclingsalzes aus der Chloridlösung erfolgt durch einen Kristallisationsprozess. Der anfallende Oxidrückstand findet in der Salzschlackenaufbereitung Anwendung.^[11]

7.1.2 Alternative Verwertungsmöglichkeiten für Filterstaub

Neben den bereits erwähnten Verfahren gibt es andere Einsatzgebiete, bei denen der anfallende Filterstaub verwertet werden kann. Die AMAG-Casting nutzt beispielsweise den

bei den Drehtrommelöfen anfallenden Filterstaub als Zusatzstoff im Vorfilter der Abluftreinigung. Das feinteilige Material aus diesem wird wiederum in den Drehtrommelöfen als Abdecksalz eingesetzt.^[8]

Eine weitere Möglichkeit der Verwertung ist das Beimengen zum Entschwefelungsmittel (CaO-CaF₂-Al₂O₃) für die Stahlindustrie, wie dies von der Firma Ryder Point praktiziert wird^[8]. Murayama und andere^[130] führten Untersuchungen zur Herstellung eines hydrataalkitähnlichen Materials durch, welches zum Abbinden schwermetallhaltiger Partikel aus wässrigen Lösungen dient. Aufgrund der guten adsorbierenden Wirkung ist der Einsatz dieses synthetisch hergestellten Hydrotalkits zur Abwasserreinigung geeignet^[130].

7.2 Aufbereitungsstäube

Bei der Vorbehandlung (z. B. Shredder) von Schrotten vor dem Einsatz im Schmelzprozess fallen Aufbereitungsstäube an (25 kg/t_{Al}), welche sich aus organischen Stoffen, metallischem Aluminium, Aluminiumoxid und freiem Kohlenstoff zusammensetzen. Dieses feinkörnige Material wird deponiert.^[11]

7.3 Krätzestaub

Im Zuge der Abluftreinigung sowie bei der Absiebung der Feinstfraktion entsteht bei der Krätzeaufarbeitung ein Krätzestaub (ca. 418 kg/t_{Krätze}) an, welcher jene in Tabelle 7-1 angeführte Zusammensetzung besitzt^[11,78]. Mit der weitgehenden Verdrängung der mechanischen Aufbereitung durch die pyrometallurgischen Verfahren mit Salz fallen heutzutage nur mehr geringe Mengen dieses Reststoffs an. Allerdings erfolgte früher ausschließlich die Deponierung des Krätzestaubs, wodurch erhebliche Mengen abgelagert sind. Diese stellen ein großes Umweltproblem dar.

Tabelle 7-1: Durchschnittliche chemische Zusammensetzung von Krätzestaub^[8,11]

Inhaltsstoff	typischer Analysewert in %	Bandbreite in %
Al, metallisch	20	10–40
Al ₂ O ₃	60	30–70
NaCl, KCl	10	0–30
MgO	7	5–12
Fe-, Cu-Oxide, Sonstiges	3	0,5–5

Der Krätzestaub mit einer Korngröße < 1 mm findet aufgrund des geringen Aluminiumgehalts (< 20 %) nur begrenzt in der Salzschlackenaufarbeitung Anwendung. Es wird dabei lediglich das Salz zurückgewonnen und die Oxidfraktion durchgeschleust. Um die Wirtschaftlichkeit dessen Einsatzes zu gewährleisten, muss der Salzgehalt bei hohen Werten liegen. Weitere Anwendungsgebiete für diesen Feinstanteil der Krätzeaufbereitung sind die Herstellung von

Kalziumaluminat und die Verwendung als exothermes Gießpulver. Häufig erfolgt jedoch eine Deponierung.^[11,131-133]

7.3.1 Aufarbeitung von Krätzestaub

Beim B.U.S.-Verfahren (siehe Kapitel 5.4.1) kann der Einsatz bis zu 15 % Krätzestaub enthalten^[11]. Nach Miskufova und andere^[131] sollte der Krätzestaub einer alkalischen Laugung unterzogen werden, mit dem Ziel, reines Aluminiumoxid durch Ausfällen des Al in Form einer Verbindung und anschließender Kalzinierung zu gewinnen. Die chemische Analyse dieser feinen Teilmenge ist in Tabelle 7-2 ersichtlich^[131].

Tabelle 7-2: Zusammensetzung der durch eine Mahlung gewonnene Feinfraktion^[131]

Fe	Al _{Met}	Al _{Tot}	Si	Mg	K	Na	Mn	Cl ⁻
0,16	12,6	53,49	0,59	0,16	3,50	5,50	0,03	17,59

Die Fest-/Flüssig-Verhältnisse waren bei diesen Untersuchungen bei 1:100, 1:25, 1:17, 1:10. Die NaOH-Konzentrationen lagen im Bereich von 1, 5, 10 und 20 % und die Prozesstemperaturen bei 20, 40 und 60 °C. Die Laugungszeiten wurden mit 5, 15, 30, 45, 60, 90 und 120 min festgelegt. Bei den von Miskufova und andere^[131] durchgeführten Untersuchungen lag das Hauptaugenmerk beim Aluminiumausbringen. Dadurch wurde lediglich mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) der Aluminiumgehalt ermittelt. Die beste Ausbeute (42,2 % Al) lag bei 60 °C, 10 % NaOH, 2 h Laugedauer und einem Fest-/Flüssig-Verhältnis von 1:100 vor. Die von dem Filterkuchen durchgeführte chemische Analyse zeigt, dass sich annähernd das gesamte metallische Aluminium, nicht jedoch das Aluminiumoxid bzw. das Chlor, gelöst hat. Um weitere Auswaschungen zu vermeiden ist eine Behandlung des Rückstands mit Wasser erforderlich. Die erhaltene Lauge wurde zur Ausfällung von Al(OH)₃ mit Wasserstoffperoxid (H₂O₂), Ammoniumhydrogencarbonat (NH₄HCO₃) oder Ammoniumaluminiumsulfat (NH₄Al(SO₄)₂) behandelt. Die Ausfällrate betrug bei allen Versuchen annähernd 100 %.^[131]

7.3.2 Stoffliche Verwertung von Krätzestaub

Neben der chemischen Behandlung durch alkalisches Laugen besteht auch die Möglichkeit, den Krätzestaub, je nach Zusammensetzung, stofflich zu verwerten.

7.3.2.1 Zementindustrie

In der Zementindustrie sind große Al₂O₃-Mengen erforderlich. Häufig stammt dieses Oxid aus dem natürlich vorkommenden Rohstoff Bauxit, welcher ca. 50–55 % Al₂O₃ enthält. Nach dem Stand der Technik wird dieser teilweise durch alternative sekundäre Al₂O₃-Träger

substituiert. Krätzestaub weist einen ähnlich hohen Gehalt auf, wodurch dessen Verwertung in diesem Industriebereich in Betracht zu ziehen ist. Durch die exotherme Reaktion des enthaltenen metallischen Aluminiums verbessert dieser Reststoff die Energiebilanz im Drehrohr. Nach Konetschnik^[26] bestätigen die Zementhersteller selbst, dass der Einsatz von diesem Reststoff möglich wäre, allerdings sind bestimmte Kriterien, wie beispielsweise ein niedriger Cl-Gehalt (< 1 Gew.-%, teilweise auch < 0,5 Gew.-%), zu erfüllen. Auch der Anteil an Phosphor und jener der Schwermetalle muss unterhalb bestimmter Grenzwerte liegen.^[24,26,61,134]

7.3.2.2 Feuerfest-, Ziegel- und Keramikindustrie

Ein weiteres Verwertungsgebiet für Krätzestaub stellt die Feuerfestindustrie dar. Als Einsatzkriterien sind geringe Alkali- und Schwermetallgehalt zu nennen. Insbesondere Kupfer und Zink verschlechtern die Eigenschaften der Feuerfestprodukte massiv, wodurch der Anteil im Reststoff stark limitiert ist.^[26]

Bei der Verwertung von Krätzestaub in der Ziegel- und Keramikindustrie liegen ähnliche Probleme vor. Hier sind ebenfalls die Gehalte an Chlor, Alkalien und die Schwermetalle im Reststoff stark limitiert.^[26]

Brisson und andere^[135] beschreiben einen Prozess zur Herstellung von Feuerfestprodukten, bei welchem das Verarbeiten von Krätzerückstand durch Vermischen mit anderen Metalloxiden (z. B. Magnesiumoxid) und einer anschließenden thermischen Behandlung, durchgeführt wird. Typische hochtemperaturbeständige Produkte, bei welchen der Zusatz des oxidischen Reststoffs erfolgen kann, sind Ziegel, Zement und Stampfmassen^[119]. Yoshimura und andere^[20] führen an, dass die Möglichkeit besteht, den Krätzerückstand ohne jegliche Vorbehandlung, in einer Menge von < 5 %, bei der Herstellung feuerfester Produkte hinzuzugeben.

7.3.2.3 Verwertung in der Eisen- und Stahlindustrie

Durch den Gehalt an metallischem Aluminium im Krätzestaub wäre auch der Einsatz als exothermes Gießpulver in der Eisen- und Stahlmetallurgie denkbar. Meistens ist jedoch ein Al-Gehalt > 25 % gefordert, was in den meisten Krätzestäuben nicht vorliegt. Weiters führen metallische Verunreinigungen zu einer schlechteren Qualität im Stahl. Besonders bei Edelstählen muss der Gehalt dieser Verunreinigungen im Reststoff stark limitiert sein.^[26]

7.3.2.4 Sinterkorund und Mineralwolle

Bei der Herstellung von Sinterkorund wird ebenfalls ein Al₂O₃-Träger benötigt. Nach Konetschnik^[26] fehlt allerdings die Akzeptanz der Produzenten zur Verwertung von

Krätzestaub in diesem Industriebereich, wodurch die Einsatzmöglichkeit dieses Reststoffs unwahrscheinlich ist.

Bei der Erzeugung von Mineralwolle erfolgt der Einsatz des oxidischen Rückstands der Salzschlackenaufarbeitung. Eventuell wäre auch hier der Einsatz von Krätzestaub denkbar, wobei sich wiederum die chemischen Analyse für die Eigenschaften der Produkte nachteilig auswirkt.^[26]

Im Zuge der mechanischen Krätzeaufarbeitung fallen unterschiedliche Rückstände an, welche teilweise zu deponieren sind. Mit der verstärkten Einführung des Salz- und Kipptrommelofens wurde diese kaum mehr angewendet, sodass heutzutage nur mehr geringe Mengen dieser Reststoffe anfallen. Dennoch erfolgte in den letzten Jahrzehnten die Deponierung einer sehr großen Menge an Krätzerückstand sowie -staub, welche zurzeit ein immenses Umweltproblem darstellen. Je nach Standort der Deponie tritt aufgrund der hohen Reaktionsfähigkeit dieser Reststoffe eine permanente Kontamination des z. B. Grundwassers auf. Daher ist eine Räumung unumgänglich, wobei geeignete Technologien zur stofflichen Verwertung oder zumindest für eine erneute Ablagerung eingesetzt werden müssen. Da nur wenig Kenntnis über das Reaktionsverhalten des Krätzerückstands bzw. -staubs bei zum Beispiel einer hydrometallurgischen Behandlung in unterschiedlichen Medien vorliegen und eine eingehende Charakterisierung dieser Reststoffe in der Literatur nicht gegeben ist, sind umfangreiche experimentelle und analytische Untersuchungen notwendig. Auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse müssen ökonomische und ökologische Verwertungskonzepte entwickelt werden, um eine geeignete Aufarbeitung dieser Al-Reststoffe zu ermöglichen.

8. Hydrometallurgische Aufarbeitung von Reststoffen aus der Aluminiumsekundärmetallurgie

Beim Recycling von Reststoffen nimmt die Bedeutung der Laugungsprozesse stets zu. Einerseits kann dies auf die steigenden Energiepreise und der damit verbundenen Kostenexpansion der Pyrometallurgie zurückgeführt werden und andererseits lassen sich selbst niedrige Gehalte an Wertmetallen durch spezielle Laugungsmedien in Lösung bringen und durch nachgeschaltete Extraktionsprozesse zurückzugewinnen.

Hydrometallurgische Prozesse kommen nahezu in jedem Prozessschritt der Metallgewinnung (z. B. Aufbereitung, Anreicherung, Gewinnung, Raffination etc.) vor. Eine große Rolle spielt dabei die Löslichkeit einzelner Substanzen in dem jeweilig verwendeten Laugungsmedium sowie die Benetzbarkeit spezieller Stoffe.^[136]

Die Entstehung des für die praktischen Untersuchungen vorliegenden Materials ist nicht genau bekannt, wobei es sich jedoch zumindest teilweise um ein Gemisch aus Krätzestaub und -rückstand aus der mechanischen Aufarbeitung sowie anderen Reststoffarten handeln dürfte. Zur Vereinfachung wird dieser Rückstand nachfolgend als Krätzestaub bezeichnet.

8.1 Charakterisierung des Ausgangsmaterials

Durch die hohe Affinität von metallischem Aluminium zu Sauerstoff bildet sich auf dessen Oberfläche unmittelbar eine Oxidschicht aus (siehe Abbildung 8-1). Dies ist sowohl für die Metallherstellung selbst von besonderem Interesse, da durch die Oxidation erhebliche Verluste entstehen, als auch für das Recycling bestimmter aluminiumhaltiger Reststoffe. Die Charakterisierung (z. B. chemische Analyse, Phasenbestimmungen usw.) des Krätzestaubs dient zur Ermittlung der vorliegenden Form von einzelnen detektierten Elemente sowie zur Abschätzung des im Reststoff vorhandenen Potenzials unterschiedlicher Substanzen zum Erzielen einer Wertfraktion.

8.1.1 Untersuchung der Oxidschicht

Bei der Oxidation eines Metalls an Luftatmosphäre bildet sich eine Oxidschicht nach folgender Reaktion aus^[137]:



Durch die Sauerstoffaufnahme im Kristallgitter sinkt die Entropie, was zu einer Verminderung des negativen ΔG_0 -Wertes führt. Dies ist durch die steigenden Linien im Richardson-Ellingham-Diagramm zu erkennen und resultiert in einer geringeren Beständigkeit der Oxide. Aufgrund des unedlen Charakters reagiert Aluminium mit der Umgebungsluft bzw.

Wasserdampf und bildet eine Oxidschicht aus. Diese haftet sehr fest an der Oberfläche und verhindert eine weitere Oxidation des darunterliegenden metallischen Al. Diese Tatsache spielt bei der Aufarbeitung von aluminiumhaltigen Reststoffen eine große Rolle, da die Reaktionskinetik und somit die Dauer der für die Verwertung der Rückstände angewandten Verfahren wesentlich beeinflusst wird. Der Mechanismus der Oxidschichtbildung tritt bei dessen mechanischer Verletzung spontan erneut auf. Dies kann auch durch die Reaktion mit Wasser erfolgen. Aluminiumoxid ist sehr stabil, die freie Energie für eine Dehydrierung weist geringe Werte auf, wodurch sich verschiedene Hydroxide (z. B. AlOOH und $\text{Al}(\text{OH})_3$) bilden können.^[137-141]

Die natürliche Aluminiumoxidschutzschicht setzt sich im Wesentlichen aus amorphem Al_2O_3 zusammen. Direkt auf dem metallischen Aluminium liegt eine Grundschicht (oder Sperrschicht), welche nach außen hin in eine Deckschicht übergeht. Bei hoher Luftfeuchtigkeit kann sich die Oxidhülle wesentlich dicker ausbilden. Die poröse wasserhaltige Deckschicht besteht in diesem Fall zu geringen Anteilen aus $\text{Al}(\text{OH})_3$ und besitzt in etwa eine Dicke von 5–10 nm. Der Sperrfilm ist hingegen wesentlich dünner (1–2 nm). Liegt eine hohe Behandlungsdauer von metallischem Aluminium unter Feuchteeinwirkung vor, so können die Dicken dieser Oxidfilme $> 0,1 \mu\text{m}$ sein.^[139,142]

Die Wachstumsgeschwindigkeit der Oxidschicht nimmt mit zunehmender Dauer ab. Diese ist von der Temperatur, der Zeit und dem Sauerstoffangebot abhängig. Legierungselemente im Ausgangsmetall beeinflussen die Eigenschaften der Oxidhülle. Beispielsweise beträgt die Dicke bei AlCu- und AlMg-Legierungen etwa das 1,3–1,7-Fache im Vergleich zu jener bei Reinaluminium.^[139,142,143]

Durch eine mechanische Beanspruchung bzw. Laugungsbehandlung kann die Sperrschicht entfernt werden. Diese bildet sich allerdings unter Umgebungseinfluss bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten nach, wobei die Dicke im Nanometerbereich liegt.^[139]

Zum Entfernen des oxidischen Films kann auch eine starke Natronlauge (10–20 % NaOH) bei 50–70 °C oder Mischsäure (Schwefel- und Flusssäure) verwendet werden^[140].

Für das Aufarbeiten der Aluminiumkrätzestäube ist eine Untersuchung der Oxidschicht, welche das metallische Aluminium einhüllt, von Interesse. Durch diese Passivierung liegt das Al nicht frei vor und weist somit eine hohe Stabilität auf (siehe Abbildung 8-1).

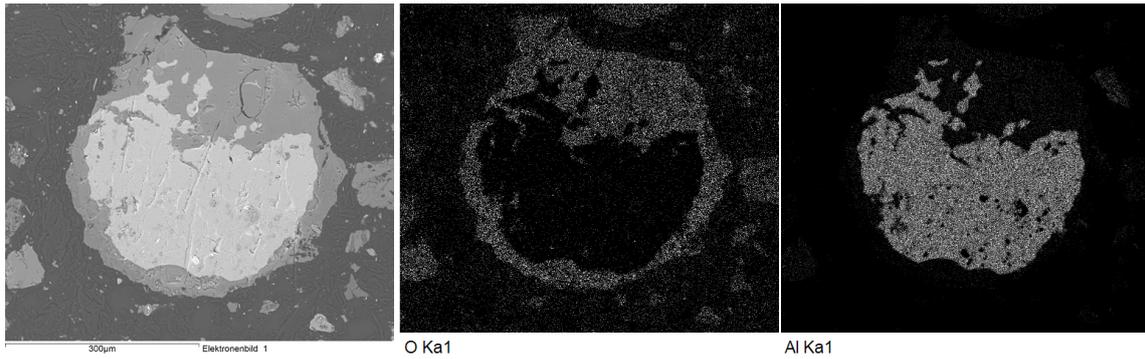


Abbildung 8-1: Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines im Krätzestaub enthaltenen Aluminiumpartikels

Die Oxidschicht beeinflusst eine Aufarbeitung bzw. Deponierung maßgebend, da aufgrund dessen Stabilität eine Gasbildung in wesentlich geringerem Ausmaß vorliegt. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass durch eine Umschichtung bzw. mechanische Beanspruchung des Materials die Oxidschicht aufbrechen kann, wodurch wiederum eine Reaktion des metallischen Aluminiums und eine damit verbundene starke Gasbildung bei entsprechender Feuchteeinwirkung (z. B. Ammoniak) möglich ist. Auch für eine Verwertung im Aluminiumprozess wirkt diese Oxidschicht hinderlich, da das im Drehtrommelofen eingesetzte Salz diese Schicht nicht auflöst und dieser Rückstand großteils lediglich durchgeschleust wird. Durch die Feinheit der Partikel und der damit verbundenen großen spezifischen Oberfläche gelangen erhebliche Oxidmengen in den Salzprozess, wodurch sich die Viskosität der Salzschlacke erhöht, was wiederum zu größeren Al-Verlusten führt.

8.1.1.1 Kinetik der Oxidschichtbildung

Die Bildung von Oxidschichten ist sehr stark von kinetischen Parametern beeinflusst. Die Oxidationsreaktion selbst kann grundsätzlich in eine Anlaufperiode, in welcher durch Phasengrenzflächenvorgänge bestimmte Reaktionsschritte auftreten, und eine diffusionsgesteuerte Phase unterteilt werden. Der Ablauf der einzelnen Stufen erfolgt bei hohen Temperaturen und O_2 -Partialdrücken sehr rasch. Im Anschluss entsteht die Deckschicht durch Diffusion des Metalls oder des Sauerstoffs in Form von Ionen bzw. Elektronen durch die Oxidschicht (Migration). Dieser Schritt ist für den zeitlichen Ablauf der Reaktion verantwortlich, da die Oxidation nur dann weiter erfolgt, wenn einer der beiden Reaktionspartner durch die Oberflächenschicht diffundiert. Die Oxidation wird sich durch Korn-, Korngrenzen oder Oberflächendiffusion bzw. das Eindringen von Gasmolekülen in die Poren der Oxidschicht fortsetzen.^[137,141]

Die Bildung dünner Oxidfilme bei niedrigen Temperaturen lässt sich durch logarithmische, reziproklogarithmische oder kubische Zeitgesetze abschätzen, während bei dicken ein parabolischer Ansatz zur Anwendung kommt. Das Wachstum wird sehr stark von der Porosität beeinflusst, wodurch sich bei der Deckschichtbildung Unstetigkeiten ergeben. Die

Diffusion ist als geschwindigkeitsbestimmender Schritt anzusehen. Liegt aus irgendwelchen Gründen eine Beeinflussung der Durchlässigkeit der Schicht vor, so ändert sich schlagartig die Geschwindigkeit der Bildung.^[137]

Bei einer konstanten Temperatur kann das Wachstum nach folgendem Ansatz abgeschätzt werden^[11]:

$$\frac{1}{x} = A - B \cdot \ln t \quad (8.2)$$

x ist die Schichtdicke, t die Oxidationszeit, A und B sind Konstanten.

Viele Oxidationsreaktionen zwischen gasförmigen und metallischen Substanzen besitzen hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit die Gültigkeit der Arrheniusfunktion^[11,137]:

$$\dot{m} = k_0 \cdot e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} \quad (8.3)$$

\dot{m} ist die Oxidationsgeschwindigkeit, R die Gaskonstante, T die Temperatur in Kelvin, E die scheinbare Aktivierungsenergie und k_0 eine Konstante^[11,137].

8.1.1.2 Messung der Oxidschichtdicke

Die Dicke der Oxidschicht kann mit Hilfe der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS = X-ray photoelectron spectroscopy) unter Anwendung der nachfolgenden Formel bestimmt werden^[141,144]:

$$d'_{ox} = \lambda_{Al} \cdot \sin \theta \cdot \ln \left(\frac{I_{Al^{3+}}}{I_{Al^0}} \cdot K + 1 \right) \quad (8.4)$$

λ_{Al} ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen, θ der Austrittswinkel der Photoelektronen, I sind die Intensitäten von metallischem bzw. ionisiertem Aluminium. d'_{ox} stellt den Weg der Elektronen durch die Oxidschicht dar. Um auf reale Dicke der Oxidschicht zu kommen, muss der Austrittswinkel des Elektronenstrahls herangezogen werden. Der Faktor K ergibt sich nach folgender Berechnungsformel^[141]:

$$K = \frac{D_m \cdot \lambda_m}{D_{ox} \cdot \lambda_{ox}} \quad (8.5)$$

λ_m und λ_{ox} sind die freien mittleren Weglängen der Elektronen und D_m und D_{ox} die Atomdichten des Aluminiums bzw. Oxids.^[141]

Eine weitere Methode zur Dicken- und Konzentrationsbestimmung der Oxidschicht stellt die Ellipsometrie dar. Die Messung erfolgt auf Basis der Änderung des Polarisationszustands von Licht bei Reflexion an einer Probe.^[141]

Aufgrund des hohen finanziellen Aufwands wurde auf solche Schichtdickenmessungen im Rahmen der praktischen Versuche verzichtet. Allerdings dienen Rasterelektronenmikroskopuntersuchungen zum Abschätzen der Kontinuität und der Zusammensetzung der Oxidschicht.

8.1.2 Rasterelektronenmikroskopuntersuchungen der Oxidschicht

In Abbildung 8-2 ist eine Aufnahme jenes Bereichs angeführt, von welchem die Zusammensetzung ermittelt wurde. Diese dient allerdings lediglich zur Abschätzung, da selbst von dieser kleinen Probe nur ein Teilbereich vorliegt. Das Linienspektrum ist in Abbildung 13-38 im Anhang XX angegeben.

Element	Massen-%
O	37,78
Na	1,29
Mg	2,15
Al	31,28
Si	14,14
S	0,57
Cl	3,18
K	1,99
Ca	2,83
Fe	4,79
Insgesamt	100,00

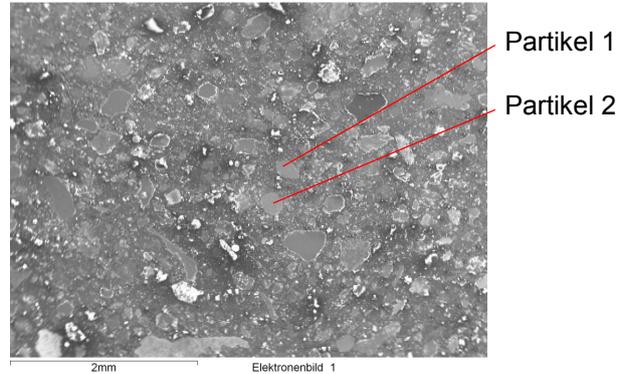


Abbildung 8-2: Darstellung einer Rasterelektronenmikroskopaufnahme des Ausgangsmaterials (re.) inklusive der Zusammensetzung (li.) des betrachteten Bereichs

Weiters wurde eine Elementverteilung ermittelt, welche in Abbildung 13-39 im Anhang XXI dargestellt ist. In dieser Bildanordnung ist die Verteilung des Sauerstoffs schwer zuzuordnen. Der Kohlenstoff resultiert teilweise aus der Einbettmasse. Ebenso sind das Silizium und das Aluminium quer über die Probe verteilt, wobei sich hierbei allerdings Anhäufungen erkennen lassen. Meistens sind auch diese beiden Elemente miteinander vergesellschaftet, was auf eine AlSi-Legierung hindeutet.

Weiters wurden zwei in diesem Schliff enthaltene Partikel hinsichtlich der Zusammensetzung und der Oxidschicht untersucht. Aus Abbildung 8-3 und 13-40 im Anhang XXII ist ein Aluminiumteilchen ersichtlich (Partikel 1). Die optisch hervorgehobenen, teilweise helleren Bereiche stellen die Aluminiumoxidschicht dar. Durch den angeführten Maßstab ist zu erkennen, dass dieses Teilchen in etwa einen Durchmesser von 300 µm besitzt.

Element	Massen-%
O	1,45
Al	94,78
Si	0,50
Mn	0,38
Cu	1,98
Zn	0,91
Insgesamt	100,00

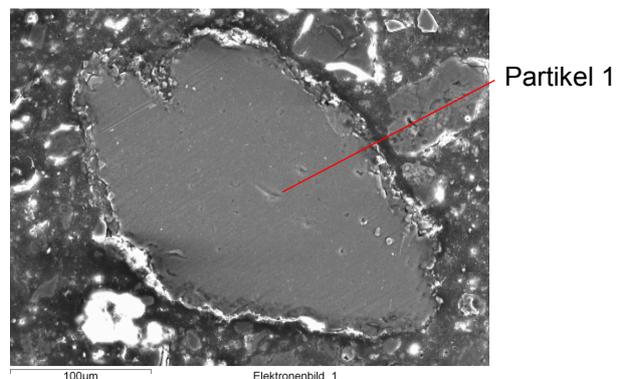


Abbildung 8-3: Darstellung von Partikel 1 (re.) und dessen Zusammensetzung (li.)

Das Teilchen setzt sich aus einer Legierung mit Silizium, Mangan, Kupfer und Zink zusammen. Aufgrund der EDX-Untersuchung (energiedispersive Röntgenstrahlanalyse) ist

nicht von exakten Werten auszugehen, sondern es können sehr hohe Schwankungen im Vergleich zu einer Spektralanalyse der jeweiligen Legierung auftreten. In Abbildung 13-41 im Anhang XXIII ist die entsprechende Verteilung der Elemente zu erkennen. Beispielsweise sind nachfolgend jene von Aluminium, Magnesium und Sauerstoff dargestellt (siehe Abbildung 8-4). Es handelt sich um ein metallisches Al-Partikel, welches von einer Aluminium- und Magnesiumoxidhülle umgeben ist. Die das Teilchen umhüllende Schicht weist unterschiedliche Dicken auf. Im oberen Bereich der rechten Abbildung sind zwei kleinere Partikel dargestellt, welche Sauerstoff, Aluminium, Natrium und Kalium enthalten.

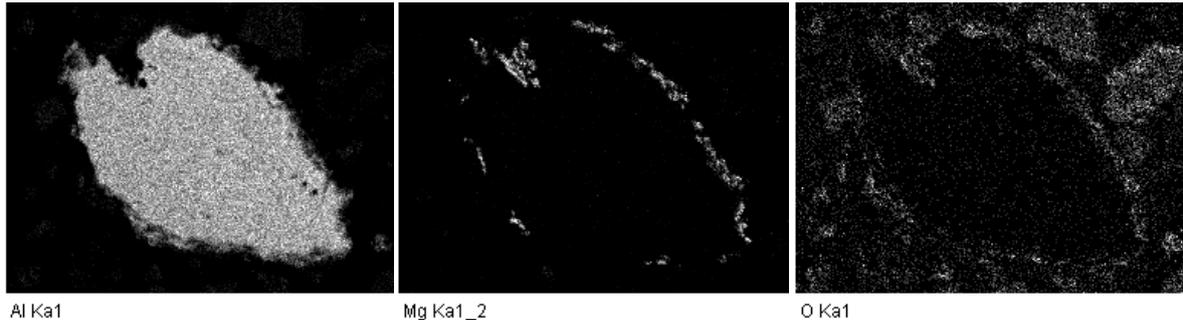


Abbildung 8-4: Darstellung der Elementverteilung von Aluminium (li.), Magnesium (mi.) und Sauerstoff (re.) vom Partikel 1 des Ausgangsmaterials

Abbildung 13-42 im Anhang XXIV zeigt eine Großaufnahme der Oxidschicht von Partikel 1. Der Übergang zwischen Metall und Oxid ist fließend. Im äußeren Bereich wurden Magnesium und Chlor detektiert. Die Dicke der Oxidschicht dürfte bei wenigen Mikrometern liegen.

Ebenso erfolgte die Untersuchung eines zweiten Aluminiumpartikels des Ausgangsmaterials, welches in Abbildung 8-5 sowie 13-43 im Anhang XXV dargestellt ist. Dieses Teilchen besitzt beinahe die energetisch günstigste Form (Kugel). Die hellen Randbereiche deuten auf eine Oxidschicht hin, wobei sich anhand dieser Darstellung keine Aussage über die Kontinuität dieser Hülle treffen lässt. In der Mitte des Teilchens ist ein kompakter weniger poröser Bereich zu erkennen, bei welchem es sich voraussichtlich um eine andere Phase bzw. eine Ausscheidungszone handelt. Weiters ist die mit EDX ermittelte Zusammensetzung von Partikel 2 des Ausgangsmaterials angeführt. Dieses besteht zu großen Teilen aus Aluminium und Silizium, verunreinigt mit geringen Gehalten an Nickel, Kupfer und Sauerstoff, wobei sich der O-Anteil wahrscheinlich an den Randbereichen, in Form eines Oxids, befindet und mitgemessen wurde.

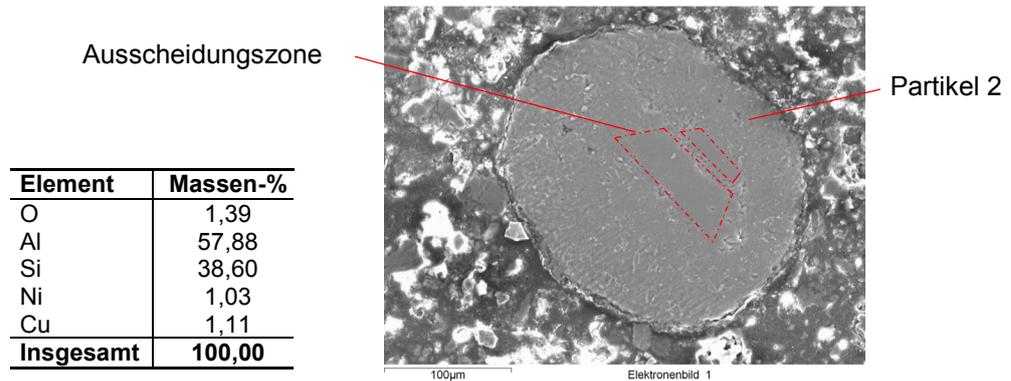


Abbildung 8-5: Darstellung von Partikel 2 des Ausgangsmaterials (re.) mit dessen Zusammensetzung (li.)

Die in Abbildung 8-6 angeführte Darstellung zeigt wie sich die Elemente Aluminium, Silizium und Sauerstoff verteilen. Der Großteil des Partikels setzt sich aus Al zusammen. In der Mitte liegt eine kompakte Phase vor, welche hauptsächlich aus Si, vergesellschaftet mit geringen Mengen an Aluminium, besteht. Durch die schwer erkennbare Verteilung von Al an diesem Teilchen besteht allerdings auch die Möglichkeit, dass Streuwerte der um- bzw. dahinterliegenden Bereich detektiert wurden. Die Verteilung weiterer Elemente, wie beispielsweise Magnesium, ist in Abbildung 13-44 im Anhang XXVI zu entnehmen.

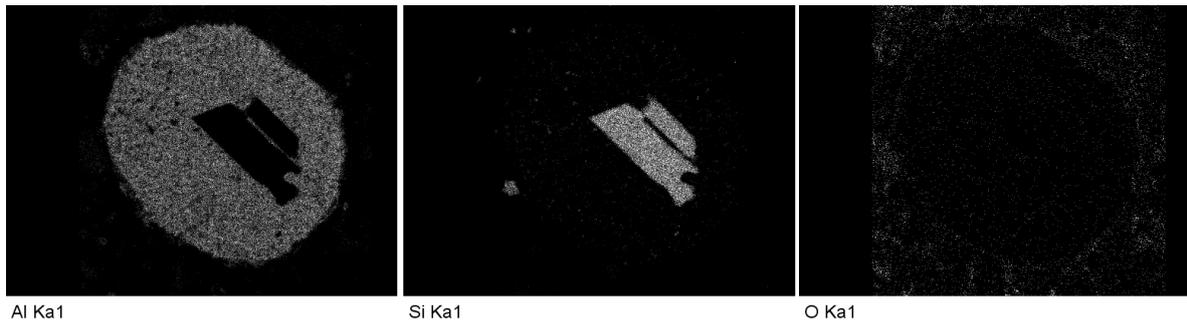


Abbildung 8-6: Darstellung der Verteilung von Aluminium (li.), Silizium (mi.) und Sauerstoff (re.) am Partikel 2

Da in Abbildung 8-6 die Zusammensetzung und die Dicke der Oxidschicht nicht deutlich hervorgeht, wurde versucht, eine Nahaufnahme zu erstellen, bei welcher auch die Elementverteilung angeführt ist (siehe Abbildung 13-45, Anhang XXVII). Es liegt eine leicht erhöhte Konzentration an Silizium, Aluminium und Sauerstoff im randnahen Bereich des Teilchens vor. Die Dicke dieser nichtmetallischen Hülle ist schwer zu ermitteln.

Ein in der Schliffprobe enthaltenes Partikel wurde aufgrund seines auffallenden Kontrasts zu den anderen Teilchen zusätzlich analysiert (siehe Abbildung 13-46 im Anhang XXVIII). Darüber hinaus sind noch die Zusammensetzung sowie die Elementpeaks der Analyse angeführt. Es handelt sich um ein metallisches Kupferpartikel. Die in der Analyse angegebenen Zusammensetzung und das Aussehen des Teilchens lassen auf einen Cu-Draht schließen. Der Al-, O- und Si-Gehalt sind auf die Streuung zurückzuführen.

8.1.3 Chemische Analyse

In Tabelle 8-1 ist die chemische Analyse des Ausgangsmaterials angegeben, wobei der Aluminiumanteil überwiegt. Der Großteil liegt in oxidischer Form vor. Der Mittelwert des metallischen Al-Gehalts ist bei 6,9 %. Weiters sind Chlor (4,87 %) und Fluor (0,01 %) enthalten. Der Ammoniumanteil entspricht in etwa dem hundertfachen Wert, welcher von Konetschnik^[26] angegeben wurde, was auf eine sehr große Inhomogenität des Krätzestaubs zurückzuführen ist.

Tabelle 8-1: Zusammensetzung des Ausgangsmaterials in Gew.-%

Element	Messmethode	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Mittelwert
Ag	DIN EN ISO 11885	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Al_{met}	AM_NL.gasvolu	6,5	7,8	6,4	6,9
Al_{ges}	DIN EN ISO 11885	27,3	27,5	26,7	27,2
As	DIN EN ISO 11885	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Ba	DIN EN ISO 11885	0,05	0,05	0,05	0,05
C	DIN EN ISO 15350	1,92	1,95	2,06	1,98
Ca	DIN EN ISO 11885	2,20	2,14	2,62	2,32
Cd	DIN EN ISO 11885	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Cl	DIN 38405 D1-2	4,87	4,77	4,98	4,87
Co	DIN EN ISO 11885	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Cr	DIN EN ISO 11885	0,08	0,07	0,07	0,07
Cu	DIN EN ISO 11885	0,75	0,77	0,76	0,76
F	DIN 38405 Teil1	0,01	0,01	0,01	0,01
Fe	DIN EN ISO 11885	2,95	2,82	3,02	2,93
Hg	DIN EN ISO 11885	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
K	DIN EN ISO 11885	2,75	2,74	2,57	2,69
Mg	DIN EN ISO 11885	2,05	1,87	2,23	2,05
Mn	DIN EN ISO 11885	0,25	0,25	0,27	0,26
Mo	DIN EN ISO 11885	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
N	DIN 51732	0,99	0,95	0,98	0,97
Na	DIN EN ISO 11885	1,87	1,91	1,93	1,90
NH₄	DIN 38406 (E5-2)	1,16	1,13	1,26	1,18
Ni	DIN EN ISO 11885	0,12	0,10	0,09	0,10
P	DIN EN ISO 11885	0,04	0,04	0,04	0,04
Pb	DIN EN ISO 11885	0,14	0,28	0,15	0,19
S	DIN EN ISO 15350	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Sb	DIN EN ISO 11885	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Se	DIN EN ISO 11885	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Si	DIN EN ISO 11885	5,9	5,2	5,4	5,5
Sn	DIN EN ISO 11885	0,03	0,05	0,04	0,04
Ti	DIN EN ISO 11885	0,13	0,13	0,13	0,13
Zn	DIN EN ISO 11885	0,75	0,68	1,2	0,88

Das Umrechnen des gesamten Aluminiums in sein Oxid bringt einen Anteil von 51 % im vorliegenden Reststoff. Der Krätzerückstand besitzt laut Angaben in der Literatur einen wesentlich höheren Gesamt-Aluminiumgehalt (Al_2O_3 und AlN). Ein weiterer massiver Unterschied liegt im Chloranteil der beiden Reststoffe vor. Das für die praktischen Untersuchungen vorliegende Material weist einen Cl-Gehalt von 4,87 % auf, der Krätzerückstand laut Angaben in der Literatur (siehe Kapitel 7.3) hingegen < 1 %. Früher wurde zur Schmelzereinigung ausschließlich Chlor, in Form einer Gasspülung (100 % Cl) und teilweise auch als Cl-Tabletten, eingesetzt, was in einem höheren Anteil dieses Elements in der Krätze und somit auch im Krätzestaub sowie -rückstand resultierte. Der Al_2O_3 -Gehalt Reststoffs liegt hingegen innerhalb der Bandbreite der chemischen Analyse des während der mechanischen Krätzeaufbereitung anfallenden Staubs (siehe Tabelle 7-1).

8.1.4 Siebanalyse

Für die nachfolgenden Laugeprozesse ist die Menge unterschiedlicher Kornfraktionen wesentlich. Anhand dieser kann eine Verteilung der enthaltenen Elemente sowie eine Anreicherung bestimmter Substanzen (z. B. Aluminium) in den unterschiedlichen Korngrößenbereichen ermittelt werden. Ist beispielsweise der Aluminiumgehalt in einer Fraktionen wesentlich höher als in den anderen, wäre es sinnvoll, eine Abtrennung und separate Aufarbeitung durchzuführen. Nach Manfredi^[31] sammelt sich der Großteil des metallischen Aluminiums nach einer entsprechenden Aufarbeitung des aluminiumhaltigen Reststoffs in Plättchenform in der Grobfraktion ($> 0,5$ mm). Zu Beginn der Siebung wurde das Material eingewogen und der Siebturm aufgebaut. Anhand der ersten Versuchsdurchführung kann eine Abschätzung erfolgen, inwiefern sich eine mengenmäßige Verteilung beim Krätzestaub ergibt. Wie aus Tabelle 8-2 ersichtlich, lag das Gewicht des Ausgangsmaterials bei 5.952 g. Der Großteil (61,1 %) der Probe besitzt eine Korngröße kleiner 0,5 mm. Die Verluste (0,5 %) sind auf das an den Sieben bzw. den Behältnissen anhaftende Material zurückzuführen. Die Siebung wurde für die Dauer von 5 min bei einer Schwingungsamplitude von 2 mm/“g“ (Intervall: 10 sec) durchgeführt. Die Fraktion $< 0,5$ mm, welche arm an metallischem Aluminium ist, überwiegt deutlich.

Tabelle 8-2: Mengenmäßige Verteilung der einzelnen Kornfraktionen bei der Siebung

Probe	Kornfraktion in g	Kornfraktion in %
P1 ($< 0,5$ mm)	3.638	61,1
P2 (< 1 mm)	1.023	17,2
P3 (< 2 mm)	921	15,5
P4 (> 2 mm)	341	5,7
Summe	5.923	99,5
Verlust	29	0,5
Ausgangsmaterial	5.952	100,0

8.1.5 Diskussion der Ergebnisse im Rahmen der Charakterisierung

Die Charakterisierung der Ausgangsmaterialien zeigt, dass eine große Elementvielfalt vorliegt. Die enthaltenen Wertmetalle weisen sehr geringe Konzentrationen auf, wodurch eine wirtschaftliche Aufarbeitung nur schwer realisierbar ist. Teilweise sind hohe Gehalte an Chrom, Blei und Eisen enthalten. Der stellenweise hohe Kupferanteil resultiert aus Cu-Drahtstücken, welche im Reststoff vorliegen. Aus der Charakterisierung geht hervor, dass es sich beim Ausgangsmaterial nicht um einen reinen Krätzestaub, sondern teilweise auch um ein Gemenge aus verschiedenen Rückstandsarten handeln dürfte. Der hohe Chlorgehalt macht eine Behandlung des Reststoffs vor einer weiteren Verwertung (z. B. Zementindustrie oder auch Deponierung) unumgänglich, wofür eine Wasserlaugung als geeignet erscheint.

Die Untersuchung der Oxidschicht mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigt, dass teilweise eine Anreicherung von Elementen, wie beispielsweise Magnesium und Chlor, in diesem Oberflächenfilm erfolgt. Das Messen der Dicke dieser Hülle mit XPS ist mit einem hohen finanziellen Aufwand verbunden, wodurch dieser lediglich mit dem REM abgeschätzt wurde. Die Oxidschicht weist keine konstante Stärke um das betrachtete Teilchen auf.

Die Kornverteilung zeigt, dass ein Zurückgewinnen des metallischen Aluminiums mit Hilfe von mechanischen Aufarbeitungsprozessen in Kombination mit einem nachfolgenden Schmelzprozess nicht zielführend ist, da der Großteil der Partikel eine Größe $< 0,5$ mm aufweist. Zirka 95 % der Teilchen liegen in der Kornklasse < 2 mm vor. Werden metallische Aluminiumpartikel mit diesem Größenbereich pyrometallurgisch recycelt, dann muss beim mit hohen Abbrandverlusten gerechnet werden (siehe Kapitel 4.4.4). Auch der Einsatz als exothermes Gießpulver ist aufgrund der Elementvielfalt, im Speziellen durch die Schwermetalle, aber auch aufgrund des Cl-Gehalts nicht möglich.

8.2 Laugung von Krätzestaub

Für die Laugung des Krätzestaubs sind bestimmte Parameter, wie beispielsweise das verwendete Laugemedium, von übergeordneter Bedeutung. Nachfolgend werden die grundlegenden Thematiken der hydrometallurgischen Behandlung erläutert.

8.2.1 Lösegeschwindigkeit

Bei der Laugung einer bestimmten Substanz erfolgt der Stoffübergang vom Feststoff in die Lösung in Form von Ionen bzw. Molekülen, wobei die Geschwindigkeit dieses Prozesses durch folgenden Ansatz abgeschätzt werden kann^[53,145]:

$$v = \frac{D \cdot F}{\vartheta} \cdot (c_s - c_l) \quad (8.6)$$

v ist die Lösegeschwindigkeit, D der Diffusionskoeffizient des gelösten Stoffs, F die Oberfläche des zu laugenden Materials, c_s bzw. c_l die Konzentration im gesättigten bzw. gelösten Zustand und ϑ die Dicke des Films der adhätierenden Schicht. Die diffusionsbedingten Vorgänge können durch Vergrößerung der Oberfläche der Ausgangssubstanz (beispielsweise durch Mahlen), Temperaturerhöhung sowie infolge einer Rührbewegung die Laugegeschwindigkeit erhöht werden.^[53,145]

8.2.2 Laugungsreagenzien

Die Basis für einen geeigneten hydrometallurgischen Aufarbeitungsprozess von differenzierten Reststoffen aus der Aluminiumindustrie stellt die Löslichkeit des Oxids im Laugungsmittel dar. Dieses ist im neutralen pH-Bereich, unlöslich allerdings im sauren bzw. basischen teilweise löslich^[141]. Vogelsberger und andere^[146] beschreiben die Löslichkeit von Aluminiumoxid in Wasser, jedoch handelt es sich dabei um das poröse γ -Aluminiumoxid.

Bei der Behandlung von oxidischen Reststoffen aus der Aluminiumsekundärmetallurgie mit einer Säure gehen die Aluminiumionen in Lösung, während das Oxid protoniert wird. Das bedeutet, dass die Sauerstoffionen des Oxids mit den Protonen des Laugungsmediums Wasser bilden. Bei der basischen Behandlung erfolgt die Bildung von Aluminaten.^[141]

Grundsätzlich existieren viele Elektrolyten, in welchen Oxide unterschiedlicher Struktur entstehen, wobei dies durch die nachfolgend angeführten Parameter stark beeinflusst wird^[141]:

- Temperatur
- Konzentration des Elektrolyten
- Verunreinigungen (auch sehr kleine Gehalte besitzen einen starken Einfluss)

Beispielsweise löst sich bei einer Behandlung mit 20%iger Schwefelsäure in einem heißen Prozess etwa 75 % des enthaltenen Aluminiumoxids. Nach Dash^[147] liegt bei Verwendung

der selben Menge einer 40%igen H_2SO_4 ein geringeres Ausbringen vor. Bei der Zufuhr der Säure zum Rückstand löst sich das Aluminiumoxid zu großen Teilen (ca. 70 %) innerhalb von 10–15 min auf. Die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt im Anschluss sehr stark, was auf eine mögliche Anlagerung von Aluminiumsulfat auf die Partikeloberfläche zurückgeführt werden kann. Das Maximum ist nach einer Laugungsbehandlung von 60 min erreicht. Die im Rückstand enthaltenen Salze (NaCl und KCl) beeinflussen die ablaufenden Reaktionen und senken die Auflöserate von Aluminiumoxid.^[147]

Das Laugemedium muss selektiv sein, was durch den Reagentyp, der Reagenzkonzentration, der Temperatur und dem Partialdruck beeinflussbar ist^[148].

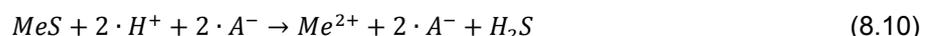
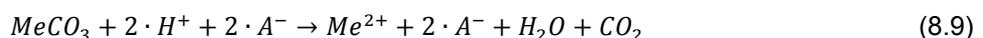
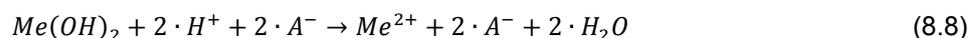
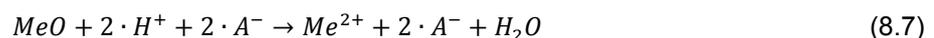
8.2.2.1 Wasser

Je nach den zu laugenden Substanzen muss ein spezielles Laugungsreagenz Anwendung finden. Beispielsweise können Salze in Reststoffen aus der Pyrometallurgie häufig mit Wasser gelöst werden, wobei ein unlöslicher Rückstand verbleibt. Die Lösungsgeschwindigkeit steigt aufgrund der höheren Löslichkeit mit zunehmender Menge an H_2O sowie der Temperatur (Ausnahme: Natriumchlorid).^[148]

Wasser spielt bei der Erzlaugung eher eine unwichtige Rolle, da nur bestimmte Alkali- bzw. Erdalkalimetallverbindungen gelaugt werden können^[53].

8.2.2.2 Säure

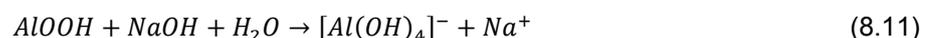
Rohstoffe, welche einen hohen Oxid-, Hydroxid- oder Karbonatanteil von Schwermetallen enthalten, werden hauptsächlich sauer gelaugt, wobei die nachfolgend angeführten Reaktionen ablaufen^[148]:



Das Anion (A^-) der eingesetzten Säure stellt das Gegenion zum Metall-Kation dar. Liegen im Ausgangsmaterial (z. B. Schlacken) hohe Eisen- und Kalziumgehalte vor, so ist der Einsatz der sauren Laugung, aufgrund der fehlenden Selektivität, nicht empfehlenswert. Hierfür eignet sich ein basischer Prozess, eventuell durch Komplexbildung, besser.^[148]

8.2.2.3 Laugung durch Komplexbildung (basischer Prozess)

Es besteht die Möglichkeit, Wertmetalle durch Komplexbildung zu laugen. Beispielhaft ist nachfolgende Reaktion angeführt.^[148]



Amphotere Elemente wie beispielsweise Aluminium, Zink und Chrom lösen sich bei Basenüberschuss als Hydroxokomplexe, während der unlösliche Rückstand verbleibt^[148]. Die wichtigsten Komplexbildner sind in Tabelle 13-11 im Anhang XXIX angeführt.

8.2.3 Reaktionskinetik

Der Laugeprozess, meist eine Heterogenreaktion, setzt sich aus unterschiedlichen Reaktionsschritten zusammen, welche nachfolgend angeführt sind^[53]:

- Auflösung des Gases (z. B. Sauerstoff in der Lauge)
- Transport des Reaktanden an die Feststoffoberfläche
- Diffusion
- Chemisorption
- Reaktion
- Desorption der Produkte
- Transport der Reaktionsprodukte in die Lösung

Die einzelnen Stufen sind von unterschiedlichen Parametern abhängig, wobei das entscheidende Kriterium eine Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit ist. Dies kann durch Rühren, Druck- und Temperaturerhöhung beeinflusst werden.^[53]

8.2.4 Laugungsverfahren

Grundsätzlich ist zwischen Rühr-, Druck- und Festbettlaugung zu unterscheiden. Bei der Bewegungslaugung sind die Feststoffpartikel stets in Schwebelage und dürfen nicht sedimentieren, um an der gesamten Oberfläche den Zugang des Laugemediums zu ermöglichen. Dies ist nur durch Einstellen einer optimalen Rührerdrehzahl zu gewährleisten.^[53]

Konetschnik^[26] beschreibt eine Laugungsbehandlung von Krätzestaub unter Variation der Versuchsbedingungen. Durch eine hydrometallurgische Behandlung bei einer Dauer von 30 min mit Wasser, einem Fest/Flüssig-Verhältnis von 1:5 und Raumtemperatur soll der Chlorgehalt auf $< 0,1 \%$ sinken. Ebenso ist eine deutliche Verminderung der Alkalimetallgehalte im Reststoff durch so einen Prozess möglich. Der metallische Aluminiumgehalt verringert sich durch eine entsprechende Aufoxidation der einzelnen Körner mit zunehmender Behandlungsdauer.^[26]

8.2.5 Praktische Untersuchungen zur Laugung mit Wasser

Aufgrund einiger Vorkenntnisse aus der Literatur lässt sich die umfassende Versuchsdurchführung innerhalb bestimmter Parameter einschränken. In Abbildung 8-7 ist der Ablauf

der praktischen Untersuchungen angeführt. Bei den Experimenten zur Laugung des Krätzestaubs wurden die Temperatur, die Liegezeit und der pH-Wert variiert.

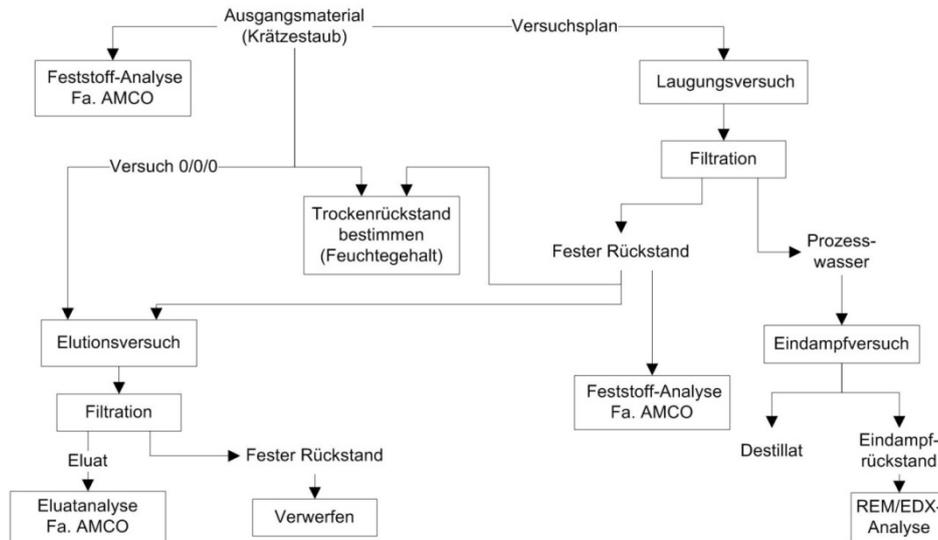


Abbildung 8-7: Schematische Darstellung des Versuchsablaufs bei der Wasserlaugung^[136]

Zu Beginn erfolgte das exakte Einwiegen der Proben sowie die Bereitstellung des Laugungsmediums. Im Anschluss wurden diese in einem Becherglas vermisch und mit der Versuchsanordnung entsprechend behandelt. Der in Abbildung 8-8 dargestellte Aufbau setzt sich aus dem Rührwerk, dem Rührer, einem Becherglas und der Suspension zusammen. Nach der Rührbehandlung erfolgte eine Filtration mit Hilfe einer Nutsche.



Abbildung 8-8: Darstellung des Versuchsaufbaus für die Laugungsbehandlung (li.) sowie des Filtriersystems (re.)

8.2.5.1 Versuchsablauf beim kalten Prozess

Der Krätzestaub wurde mit Wasser bei 22 °C gelaugt, um das Eluierverhalten sowie die chemische Zusammensetzung des Prozesswassers und des festen Rückstands zu untersuchen. Die Fest-/Flüssig-Verhältnisse waren bei 1:1 und 1:2, um das Verhalten des Materials auch bei diesen Bedingungen zu bestimmen. Um für die chemischen Analysen

sowie die Eluierversuche ausreichend Probematerial zur Verfügung zu stellen, lag die Größe der Versuche im kg-Bereich (siehe Tabelle 13-12 im Anhang XXIX). Die erhöhten Flüssigkeitsmengen ergeben sich durch das Abwaschen der Rückstände vom Rührer, Becherglas etc., wobei die Menge des Wassers zum Nachwaschen bei 500 ml lag.

Das bei der Filtration anfallende Prozesswasser sammelte sich im Untergefäß und der Filterkuchen verblieb im Trichter. Mithilfe des angebrachten Schlauchs wurde der Filtriervorgang durch Erzeugen eines Unterdrucks beschleunigt. Die Zeit für die Fest-Flüssig-Trennung betrug bei allen Versuchen 30 Minuten, wodurch dieser Parameter für etwaige Unterschiede in den Ergebnissen ausgeschlossen werden konnte.

Das Volumen des Prozesswassers sowie das Gewicht des anfallenden Filterkuchens sind in Tabelle 13-12 im Anhang XXIX dargestellt.

Bei der zweiten Versuchsserie lag das Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis ausschließlich bei 1:1. Die eingewogenen Mengen sind Tabelle 13-13 im Anhang XXIX zu entnehmen. Um sicherzustellen, dass das erzeugte zu analysierende Material in ausreichender Menge vorhanden ist, wurde die Menge des Feststoffs und des Laugungsmediums gegenüber der 1. Versuchsserie um 100 g bzw. 100 ml erhöht. Die Drehzahl sowie die Temperatur blieben auch bei diesen Experimenten unverändert. Die Laugungszeiten wurden mit 20, 40 und 60 Minuten festgelegt. Bei den Rührversuchen blieb ein Rückstand auf dem Rührer sowie im Becherglas. Zum Vervollständigen der Massenbilanz wurde dieser mit einer definierten Menge an destilliertem Wasser (100 ml) nachgespült und gegengewogen. Im Gegensatz zur ersten Versuchsserie erfolgte das Nachwaschen des Filterkuchens mit der Nachspüllösung nicht.

8.2.5.2 Versuchsablauf beim heißen Prozess

Die Temperatur bei dieser Versuchsserie wurde zwischen 40–80 °C variiert und die Liegezeit lag im Bereich von 0–4 Tage. Ebenso erfolgte eine Verschiebung des pH-Werts durch den Zusatz von Salzsäure (0–16 ml) während der Laugung. Zu Beginn der Versuchsserie war das Aufheizen des entionisierten Wassers auf die jeweilige Behandlungstemperatur erforderlich. Im Anschluss wurde der Krätzestaub eingerührt (Fest/Flüssig-Verhältnis = 1:1) und je nach Versuch eine bestimmte Menge Säure (25 ml 37%ige HCl mit H₂O auf 50 ml aufgefüllt) eingetroppt. Bei den Heiß-Versuchen betrug die Behandlungsdauer eine Stunde. Die Proben wurden nach der Laugung abfiltriert und auf Uhrengläser für 0, 2 und 4 Tage den atmosphärischen Bedingungen ausgesetzt. Vom Prozesswasser erfolgte eine pH-Wert- und Leitfähigkeitsmessung. Bei den Heiß-Versuchen führte Huber^[136] Elutionstests nach ÖNORM S 2115 und ÖNORM EN 12457-4 zur Überprüfung der Einhaltung, im Falle einer Deponierung des Reststoffs, geltenden gesetzlichen Grenzwerte durch.^[136]

8.2.5.3 Rasterelektronenmikroskopuntersuchung vom gelaugten Krätzestaub

Die durchgeführten Analysen sollten einerseits Auskunft über den Einfluss der Wasserlaugung auf den Krätzestaub, insbesondere auf das Ausbilden der Oxidschicht, geben, andererseits zur Abschätzung der Zusammensetzung einzelner Partikel dienen. Insbesondere beim mit Wasser behandelten Reststoff dürfte die entstehende Hülle aus einem Hydroxid bestehen, wobei es allerdings mit dem REM nicht möglich ist den Wasserstoff zu erfassen.

Die Proben wurden für die Dauer von 30 min bei Raumtemperatur und einer Rührerdrehzahl von 140 U/min gelaugt, wobei das Fest/Flüssig-Verhältnis bei 1:1 lag. Der gelaugte Krätzestaub wurde im Anschluss abfiltriert und jeweils ein Teil der Probe sofort (Probe 1), nach 24 h Liegenlassen (Probe 2) und nach 4 Tagen Ruhezeit (Probe 3) analysiert. Ebenso erfolgte die Untersuchung des Ausgangsmaterial (siehe Kapitel 8.1.2). Alle Proben wurden vor der Charakterisierung im REM für 2 Stunden bei 60 °C getrocknet.

Die Abbildungen 8-9 und 13-47 bis 13-50 in den Anhängen XXX–XXXII zeigen eine Übersichtsaufnahme von Probe 1 sowie das analysierte Partikel 1. Es ist auch die Elementverteilung am und um das betrachtete Teilchen zu erkennen. Das Si liegt fein verteilt vor, wobei es sich möglicherweise um siliziumhaltige Ausscheidungen oder Einschlüsse handelt. Die unterschiedlichen Helligkeitskontraste der einzelnen Partikel deuten auf eine Vielzahl von Teilchen mit verschiedenen Zusammensetzungen hin, was auf die voneinander differierende Leitfähigkeit zurückzuführen ist. Um das Metall liegt eine helle Schicht vor, welche sich aus einem Oxid (Hydroxid) zusammensetzt, welcher jedoch nicht durchgehend ist, sondern stets unterbrochen. Um die Oxidschicht besser untersuchen zu können, wurde die in Abbildung 8-9 dargestellte Aufnahme erstellt. Aus der Elementverteilung geht hervor, dass das große, sich auf der Innenseite des Oxidfilms befindliche Teilchen, aus Silizium besteht.

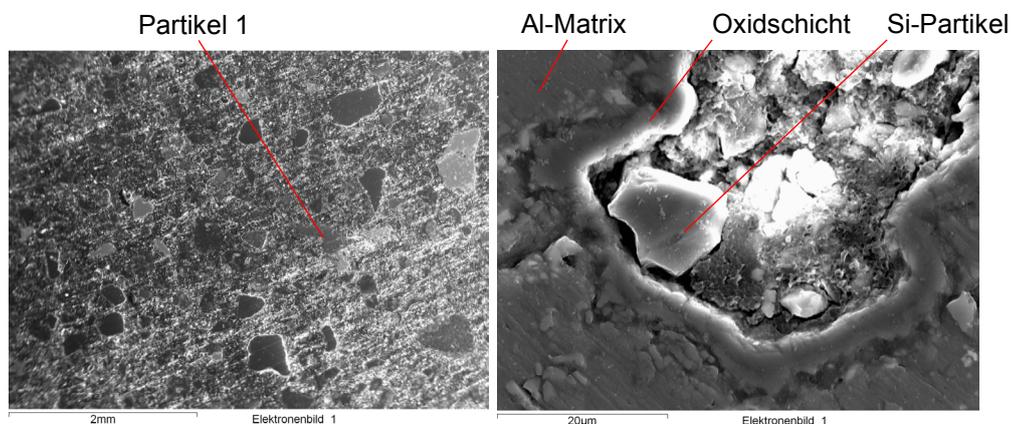


Abbildung 8-9: Mapping von Probe 1 (li.) und Darstellung der Oxidschicht von Partikel 1 (re.)

In Abbildung 8-10 ist die Verteilung von Aluminium, Magnesium und Sauerstoff enthalten. Die restlichen in diesem Bereich detektierten Elemente sind in Abbildung 13-51 im Anhang XXXIV angeordnet. Es ist zu erkennen, dass sich das Magnesium bevorzugt am Rand der Oxidschicht befindet, während der Al-Gehalt nach außen hin abnimmt.

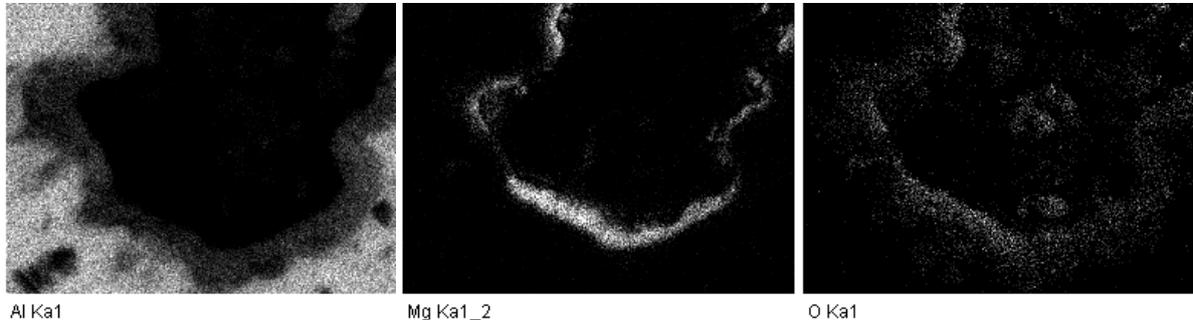


Abbildung 8-10: Darstellung der Verteilung von Aluminium (li.), Magnesium (mi.) und Sauerstoff (re.) um die Oxidschicht von Partikel 1

Durch eine Großaufnahme der Oxidschicht soll ein besserer Überblick von der Elementverteilung in diesem Bereich gegeben werden (siehe Abbildung 13-52 im Anhang XXXV). Anhand des Maßstabs ist die Größenordnung der Schichtdicke abschätzbar, wobei diese im Bereich weniger Mikrometer liegt. Ebenso wurde ein zweites Partikel analysiert (siehe Abbildung 13-53 im Anhang XXXVI). Das Teilchen besitzt eine annähernd runde Form und einen Oxidfilm um den metallischen Kern. Im Partikel liegt fein verteilt Silizium vor, wobei alle Elemente in Abbildung 13-54 im Anhang XXXVII angeführt sind.

Probe 2 wurde an atmosphärischen Bedingungen für 24 Stunden liegen gelassen und anschließend charakterisiert. Abbildungen 8-11 und 13-55 im Anhang XXXVIII zeigen eine Übersichtsaufnahme, wobei wiederum viele Teilchen unterschiedlicher Zusammensetzung erkennbar sind. In Abbildung 13-56 im Anhang XXXIXI ist die Elementverteilung dargestellt. Teilweise liegen einzelne metallische Partikel vor und manche sind oxidisch. Bei dieser Probe wurden wieder zwei Teilchen für die entsprechenden Analysen herangezogen, wobei in Abbildungen 8-11 und 13-57 im Anhang XL eine Übersichtsaufnahme von Partikel 2 angeführt ist.

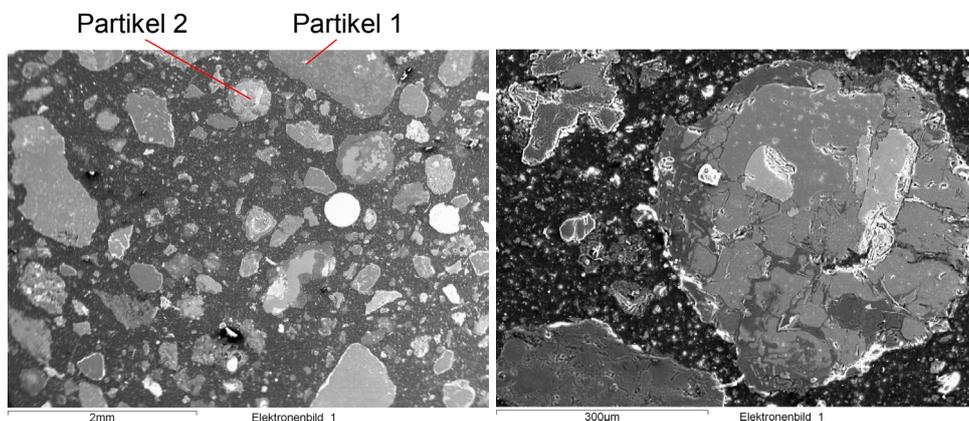


Abbildung 8-11: Mapping von Probe 2 (li.) und Partikel 2 (re.)

In Abbildungen 8-12 und 13-58 im Anhang XLI sind die im analysierten Teilchen detektierten Elemente dargestellt. Der Sauerstoff umhüllt in Form von Aluminiumoxid (Aluminiumhydroxid) das metallische Al sowie das Si. In der linken Abbildung im oberen Bereich ist ein Partikel zu sehen, welches aus einer AlMgO-Verbindung besteht. Aus der Verteilung des Sauerstoffs kann der Verlauf der Oxidschicht erkannt werden, wobei keine Kontinuität der Schichtdicke vorliegt. Auf eine detailliertere Aufnahme des Oxids wurde verzichtet, da sich die Elementverteilungen bereits aus diesen Abbildungen erkennen lassen. Die Streuung bei einer solchen Nahaufnahme ist deutlich höher und die Messung der Oxidschichtdicke aufgrund dessen variierender Stärke an jedem einzelnen Partikel nicht möglich.

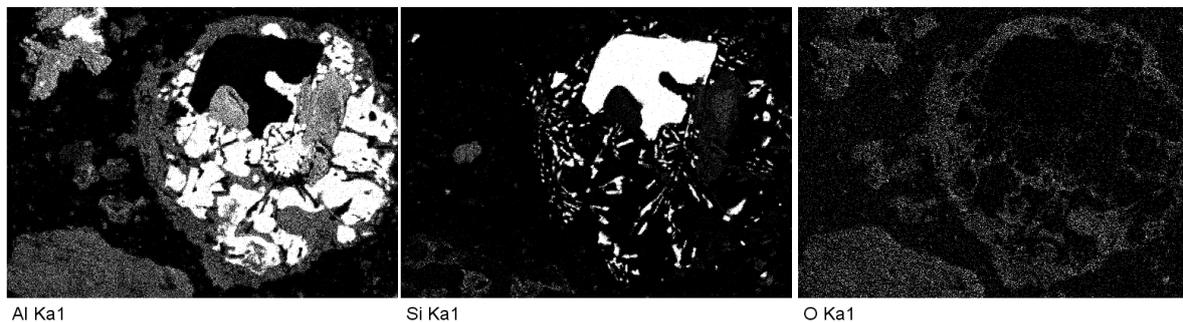


Abbildung 8-12: Verteilung von Aluminium (li.), Silizium (mi.) und Sauerstoff (re.) im Partikel 2 der Probe 2

In Abbildung 13-59 im Anhang XLII ist Partikel 1 von Probe 2 ersichtlich, welcher für die Untersuchungen herangezogen wurde. Es sind verschiedene Phasen zu erkennen, wobei anhand der nachfolgend angeführten Elementverteilung in etwa abgeschätzt werden kann, wie sich diese verteilen. Am Rand des Teilchens ist durch eine rein optische Betrachtung keine Oxid- bzw. Hydroxidschicht erkennbar. In Abbildung 13-60 im Anhang XLIII sind unter anderem die Verteilungen von Aluminium, Sauerstoff und Chlor am und um das Partikel 1 der Probe 2 angeführt. Dieses Teilchen setzt sich aus einer AlClO-Verbindung (ebenfalls Hydroxide) zusammen, welche mit geringen Gehalten anderer Elemente verunreinigt ist. Unterhalb kann ein kleines metallisches Aluminiumpartikel, teilweise eingehüllt von Sauerstoff, erkannt werden.

Abbildungen 8-13 und 13-61 Anhang XLIV zeigen ein Übersichtsmapping von einem Teilbereich der Probe 3, welche für vier Tage an atmosphärischen Bedingungen liegen gelassen wurde, sowie einen der beiden analysierten Partikel. Wiederum sind eine Vielzahl unterschiedlicher Helligkeitsstufen zu erkennen. Um das Partikel 2 liegt lediglich eine sehr dünne Oxid- bzw. Hydroxidschicht vor (siehe Abbildung 13-62 im Anhang XLVI).

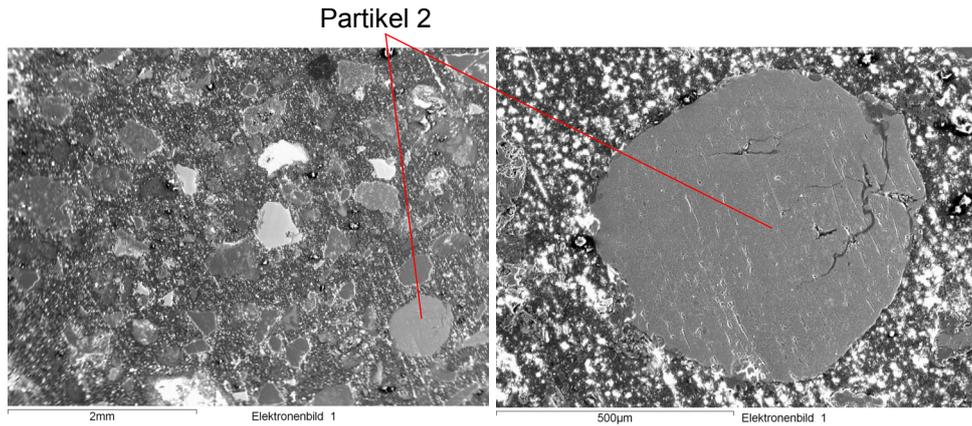


Abbildung 8-13: Mapping von Probe 3 (li.) und Partikel 2 (re.)

Abbildungen 8-14 und 13-64 im Anhang XLVII zeigen die Verteilung von Aluminium, Mangan und Sauerstoff am Partikel 2. Das Teilchen setzt sich aus einer AlMn-Legierung zusammen und ist von einer Oxidschicht umgeben.

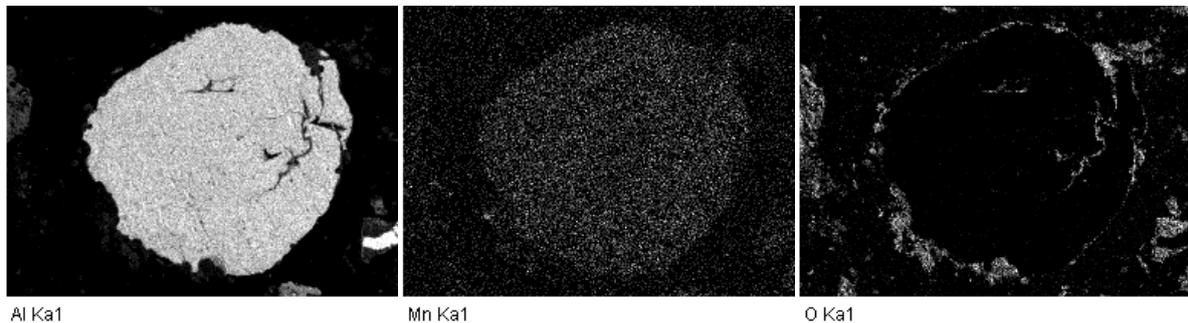


Abbildung 8-14: Verteilung von Aluminium (li.), Mangan (mi.) und Sauerstoff (re.) am Partikel 2

Abbildung 13-65 zeigt im Anhang XLVIII das Partikel 1 von Probe 3, welches mit dem REM charakterisiert wurde. Es handelt sich um ein metallisches Partikel mit einer Oxid- bzw. Hydroxidhülle. Durch den in der Darstellung angeführten Maßstab ist zu erkennen, dass das Teilchen in etwa einen Durchmesser von 500 µm besitzt. Die Abbildung 13-66 im Anhang XLIX angeführte Elementverteilung deutet auf eine um das Partikel angeordnete Oxid- bzw. Hydroxidschicht, wobei dessen Stärke aufgrund des un stetigen Verlaufs undefiniert und nicht gemessen werden kann. Fein verteilt sind auch Siliziumpartikel, eingebettet in der Aluminiummatrix, vorhanden, wobei dies möglicherweise Si-Ausscheidungen sind. Das Magnesium liegt nicht in der Oxidschicht des eigentlich analysierten Teilchens vor, sondern es handelt sich um eine Vergesellschaftung von Mg mit Chlor und Sauerstoff (Wasserstoff). K und Cl sind in und um die Aluminiumoxidschicht von Partikel 1 enthalten. In Abbildung 13-67 im Anhang L ist eine Aufnahme der oxidischen Hülle mit dem Rasterelektronenmikroskop von Partikel 1 der Probe 3 inklusive der Elementverteilung zu erkennen. Die Oxidschicht stellt den helleren unteren Bereich dar, welcher in metallisches Aluminium, im mittleren Teil der Abbildung, übergeht. Die Intensität von Kalium und Chlor ist unmittelbar im Bereich der Oxidhülle am größten.

In Tabelle 13-14 im Anhang LI liegt eine Zusammenfassung der einzelnen in den analysierten Proben (Mappings) dargestellten Elemente vor. Einige Werte, beispielsweise Sauerstoff, sind in allen Mappings annähernd konstant, während der Aluminiumgehalt hingegen zwischen 22 und 33 % variiert. Bei den Proben 1a bzw. 1b handelt es sich um zwei verschiedene Bereiche der selben eingebetteten Probe, in welchem eine Vielzahl unterschiedlicher Elemente vorhanden sind. Hauptsächlich treten Aluminium, Sauerstoff, Silizium und Eisen auf. Die Probe 1 enthält lediglich einzelne metallische Aluminiumpartikel und bei der Probe 2 überwiegen der Aluminium- und Sauerstoffgehalt. Die Analyse ergab ebenfalls hohe Anteile an Silizium und Kalzium. Weiters sind einige Begleitelemente vorhanden, beispielsweise Eisen und Titan. Aluminium, Sauerstoff und Silizium bilden bei Probe 3 die größten Anteile, wobei der Cu-Gehalt mit 2,78 % viel höher ist, als bei den anderen Analysen.

In Tabelle 8-3 sind die Analysen der jeweiligen Teilchen der einzelnen Proben angeführt. Es ist ersichtlich, dass in jeder Analyse unterschiedliche Elemente vorkommen, auch wenn dies teilweise nur in geringen Mengen erfolgt. Der Aluminiumgehalt variiert in den betrachteten Partikeln sehr stark (28,79–94,78 % Al), ebenso der Sauerstoff- und Siliziumanteil.

Tabelle 8-3: Darstellung der Zusammensetzung der jeweiligen analysierten Partikel 1 (P1) und 2 (P2) des Ausgangsmaterials und der Proben 1 bis 3

Elemente	Zusammensetzung in Massen-%							
	Ausgangsmaterial		Probe 1		Probe 2		Probe 3	
	P1	P2	P1	P2	P1	P2	P1	P2
O	1,45	1,39	2,74	3,27	36,98	16,43	9,87	13,49
Al	94,78	57,88	86,19	85,67	48,57	28,79	86,47	71,48
Si	0,50	38,60	8,99	8,54	0,75	47,42	2,36	3,45
Mn	0,38	-	0,64	0,26	-	0,74	-	0,34
Cu	1,98	1,11	-	-	0,58	0,93	-	6,45
Zn	0,91	-	-	-	-	0,48	0,66	-
Ni	-	1,03	-	-	-	-	-	-
Fe	-	-	1,45	0,42	0,36	2,95	-	1,18
Mg	-	-	-	0,30	6,42	0,77	-	0,48
Ag	-	-	-	1,54	-	-	-	1,87
Na	-	-	-	-	0,54	0,31	-	-
S	-	-	-	-	0,27	-	-	-
Cl	-	-	-	-	4,03	0,71	0,22	0,33
K	-	-	-	-	1,24	0,47	0,43	0,49
Ca	-	-	-	-	0,27	-	-	0,44

Bei der Untersuchung der Probe 1 sind bestimmte Partikel besonders aufgefallen (siehe Abbildungen 8-15 und 13-68 im Anhang LII). Es ist ersichtlich, dass metallisches Eisen, als auch Chrom und Aluminium vorliegen. Die Verteilung der restlichen Elemente kann der

Abbildung 13-69 im Anhang LIII entnommen werden, wobei auch Silizium in reiner metallischer Form vorkommt.

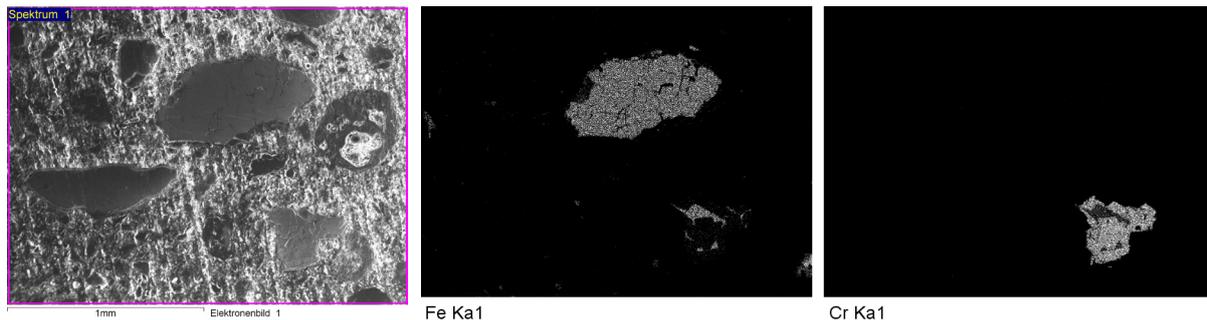


Abbildung 8-15: Darstellung des zweiten Mappings der Probe 1 (li.) und Verteilung von Eisen sowie Chrom (re.) im betrachteten Bereich

In Abbildung 13-70 im Anhang LIV sind die Zusammensetzung und das Linienspektrum des Chrompartikels dargestellt. Es handelt sich wahrscheinlich um Ferrochrom, da der Fe-Gehalt im Bereich von ca. 15 % liegt.

Bei Probe 3 wurde ein Teilchen detektiert, welches rein optisch von allen bislang untersuchten Proben zu unterscheiden ist (siehe Abbildungen 8-16 und 13-71 im Anhang LV). Es liegt ein Bleiteilchen (Durchmesser ca. 0,5 mm) vor, auf welchem kleine Si-Partikel auftreten. Die Elementverteilung ist in Abbildung 13-72 im Anhang LVI zu erkennen.

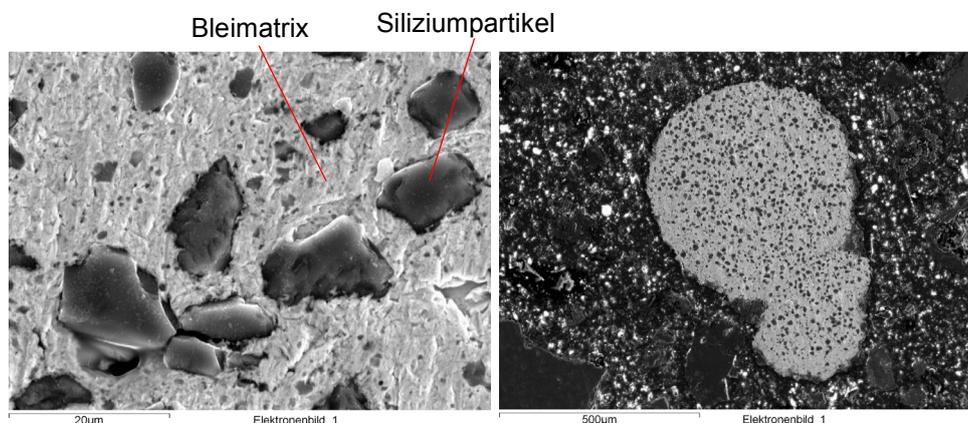


Abbildung 8-16: Darstellung des Bleipartikels (Probe 3)

8.2.5.4 Einfluss der Laugebehandlung auf das Elementverhalten für das Rückgewinnen einer Wertschubstanz

Die Alkalichlorid-Gehalte sind von der Laugemittelmenge abhängig, was eine nachfolgende Eindampfung zum Rückgewinnen der Salze bzw. der Chloridgehalt im Eluat zeigen soll, wobei die Streuung der Metall-Anteile als zufällig zu erachten ist (siehe Tabelle 13-15 bis Tabelle 13-17 im Anhang LVII–LIX).

Bei einem Fest-Flüssig-Verhältnis von 1:2 liegt der Kupfergehalt bei 55 mg/l, was mehr als dem doppelten Wert entspricht, verglichen mit den anderen Analysen. Dies ergibt sich jedoch aus dem viel höheren Cu-Gehalt im Ausgangsmaterial (22.000 mg/kg_{TM} sind im

Filterkuchen nach der Laugung noch enthalten), was noch einmal explizit die massive Inhomogenität des Krätzestaubs hervorhebt. Der Blei-, Kadmium-, Chrom-, Kobalt-, Nickel-, Stickstoff-, Zinn-, Zink- und Sulfatgehalt sinken, während der Anteil an Silber steigt.

Bei den von Huber^[136] durchgeführten Heiß-Versuchen ist hinsichtlich Al-Gehalt im Rückstand nach der Laugung ein großer Einfluss der Liegezeit zu beobachten. Dies kann auf Verbindungsbildungen, als Folge der Reaktion an atmosphärischen Bedingungen, zurückgeführt werden, wodurch der Aluminiumanteil im Vergleich zur Gesamtmasse abnimmt. Der fehlende Parameter in der jeweiligen Darstellung ist durch das Programm Modde 7.0 als Mittelwert angenommen worden, beispielsweise beträgt im linken Diagramm die zugesetzte Säuremenge 8 ml bei einer Temperatur von 60 °C. Die mittlere Grafik weist eine Ruhezeit von 2 Tagen und eine HCl-Zugabemenge von 8 ml auf, während die rechte Abbildung die Abhängigkeit der Elementgehalte bei der selben Lagerungszeit und einer Temperatur von 60 °C zeigt. In diesem Zusammenhang ist der Al-Gehalt der Ausgangsprobe ebenfalls in dem Bereich des kalten Prozesses, allerdings berücksichtigt das statistische Auswerteprogramm nur jene Werte, welche innerhalb des oberen und unteren Konfidenzintervalls liegen, was bedeutet, dass jene außerhalb der Grenzen der Gaußschen Glockenkurve auftretenden Gehalte nicht angezeigt werden.

In Abbildung 8-17 ist zu erkennen, dass der Aluminium-, Eisen- und Zinkgehalt bis zum zweiten Ruhetag im Vergleich zur Gesamtmenge des Krätzestaubs weniger werden. Dies deutet auf eine Verbindungsbildung hin, wobei die relativen Elementgehalte durch Aufnahme von z. B. Sauerstoff an atmosphärischen Bedingungen sinken. Des Weiteren findet eine Auswaschung bestimmter Verbindungen bei der Laugung statt, wodurch sich die wasserlöslichen (z. B. AlCl_3) im Prozesswasser befinden. Die Schwankungen des Eisen- und Kupferanteils sind auf die Materialinhomogenität zurückzuführen. Das Eintropfen geringer Mengen an Salzsäure zur Stabilisierung des pH-Werts im neutralen Bereich besitzt keinen Einfluss auf das Verhalten der im Krätzestaub enthaltenen Metalle. Durch das Erhöhen der Temperatur steigt der metallische Al-Anteil im Reststoff leicht an, während der Gesamtaluminiumanteil relativ abnimmt.

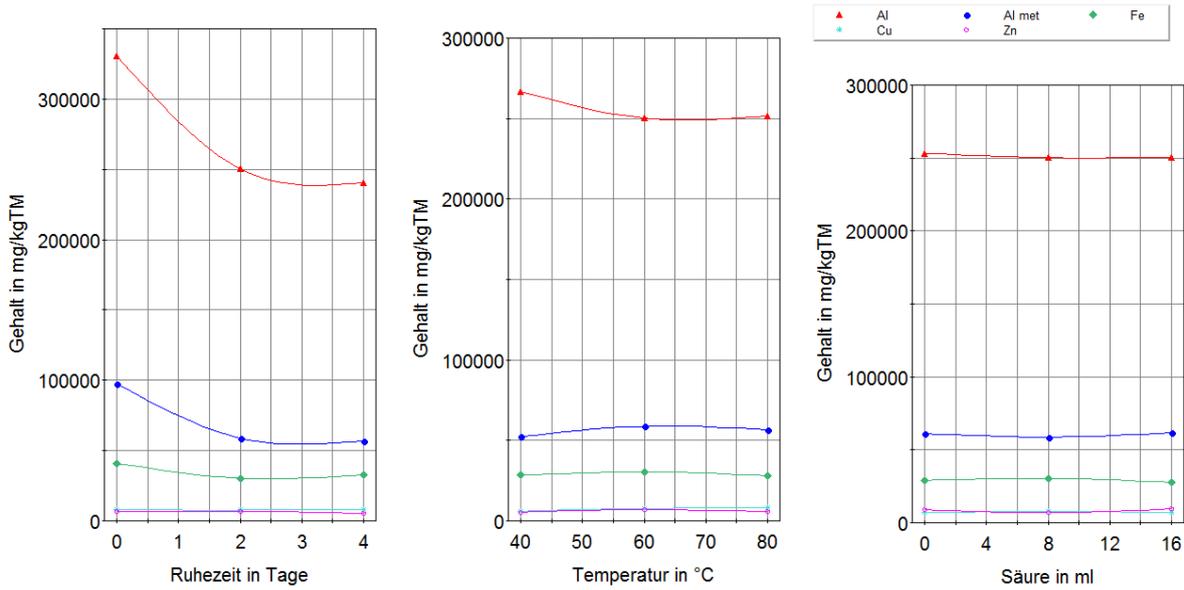


Abbildung 8-17: Abhängigkeit ausgewählter Elementgehalte im Feststoff nach der Wasserlaugung von der Ruhezeit, der Temperatur und der zugegebenen Säuremenge^[136]

Abbildung 8-18 zeigt wie die Temperatur bei der Laugung und die nachfolgende Ruhezeit den metallischen Aluminiumanteil beeinflussen. Dies ist wiederum auf Löslichkeitsprozesse, das heißt Teile des Metalls befinden sich im Prozesswasser oder Verbindungen, zurückzuführen. Der niedrigste Al-Gehalt im Feststoff liegt im Bereich von 40 °C und 3 Tagen Liegezeit vor.

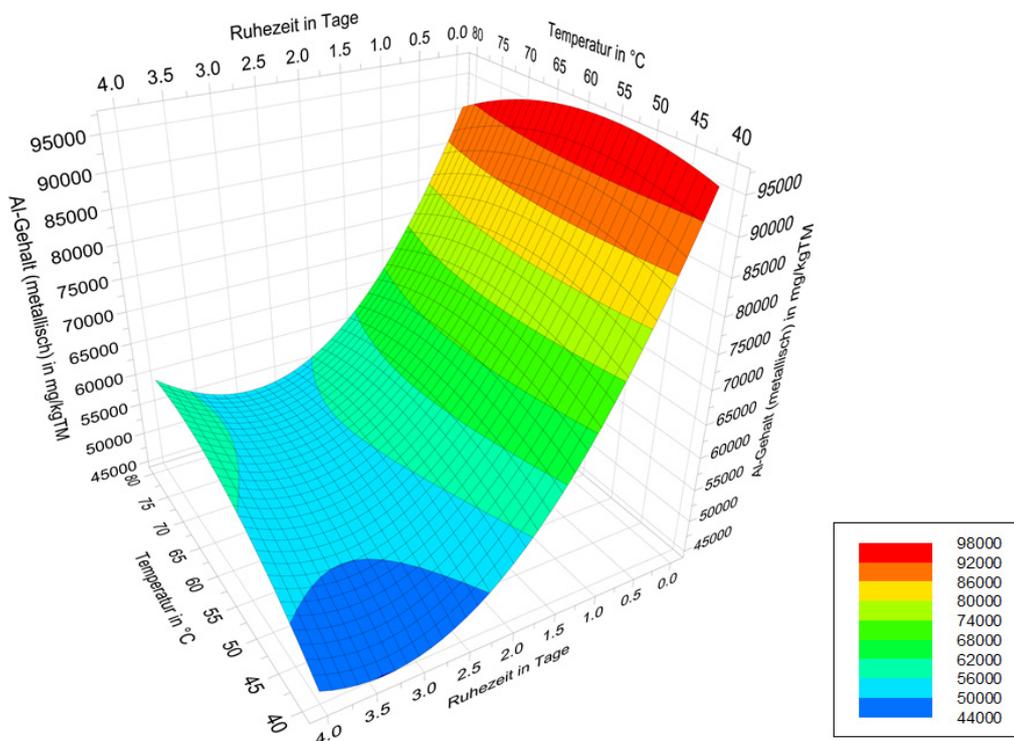


Abbildung 8-18: Darstellung des metallischen Aluminiumgehalts im Feststoff in Abhängigkeit der Temperatur und der Ruhezeit bei einer zugesetzten HCl-Menge von 8 ml^[136]

8.2.5.5 Grenzwertüberschreitungen für eine Deponierung

In diesem Abschnitt sind die kritischen Elemente für eine Ablagerung auf einer Reststoffdeponie angeführt und diskutiert. Es wurde sowohl der kalte, als auch der heiße Prozess berücksichtigt:

- **Kalter Prozess**

Die Flüssigkeitsmenge verringert sich bei der 1. Versuchsserie während die Masse des Filterkuchens durch Feuchtigkeitsaufnahme zunimmt (siehe Tabelle 13-12 im Anhang XXIX). Dies ist auf die Hydratation des Feststoffs sowie dem Eindringen des Wassers in die Poren zurückzuführen. In Tabellen 13-15 und 13-18 im Anhang LVII und LX sind die chemischen Analysen der Filterkuchen der ersten und zweiten Versuchsserie ersichtlich. Die angeführten Elemente wurden mit den Grenzwerten der Deponieverordnung zum Ablagern eines Feststoffs auf einer Reststoffdeponie, gegenübergestellt, wobei auch der Vergleich mit den maximal zulässigen Gehalte der Eluate sowie dem Gasbildungspotenzial erfolgte. Es liegt keine Überschreitung in den abzulagernden Filterkuchen vor. Tabellen 13-16 und 13-19 im Anhang LVIII und LXI zeigen die Eluat-Werte des Rückstands. Bei einer unmittelbar nach der Laugungsbehandlung (ca. 24 h) durchgeführten Untersuchung werden die Grenzwerte für Ammonium-Stickstoff und Fluorid überschritten. Dadurch ist eine Zeitabhängigkeit der Deponierbarkeit aufgrund der Reaktivität des behandelten Materials gegeben. Aufgrund der Lagerung bilden sich mit der Luft stabile Verbindungen, welche nicht mehr so leicht eluierbar sind.

Wie aus Abbildung 8-19 zu erkennen ist, besitzt die Ruhezeit der behandelten Krätze einen sehr großen Einfluss auf den Aluminiumgehalt im Eluat. Die in dieser Darstellung angeführten Werte entsprechen den Mittelwerten aus drei Versuchen. Es erfolgte bei der zweiten Versuchsserie jeweils nach 0, 4 und 10 Tagen nach der Laugung der Eluierversuch. Der Abfall der dargestellten Kurven ist bis zum vierten Tag sehr stark. Danach stellt sich annähernd eine Konstanz ein. Ähnlich ist der Verlauf auch beim Ammonium-Stickstoff-Gehalt im Eluat. Bei vier Tagen Lagerung des Krätzestaubs nach der Laugung mit Wasser ist nur mehr ein Viertel des Gehalts (im Vergleich zu den unmittelbar nach der Laugung eluierten Proben) im Eluat vorhanden. In dieser Darstellung ist auch ein Absinken des Ammonium-Stickstoff-Gehalts von zirka 80–120 mg/kg_{TM} zu beobachten.

Eine deutliche Verbesserung zeigt das Eluierverhalten nach einer Lagerungsdauer der Proben von 4 Tagen. Es liegt keine Grenzwertüberschreitung vor. Dies kann durch den fortschreitenden Oxidationsprozess des Aluminiums an der Umgebungsluft sowie in Folge ablaufender chemischer Reaktionen begründet werden. Aus dieser

Erkenntnis geht hervor, dass die Ruhezeit des behandelten Krätzstaubs nach der Laugungsbehandlung einen Einfluss auf die Deponierbarkeit besitzt. Der Fluorgehalt sinkt ebenso mit zunehmender Lagerungsdauer auf einen geringeren Wert (ca. 60 mg/kgTM bei einer Ruhezeit von 10 Tagen).

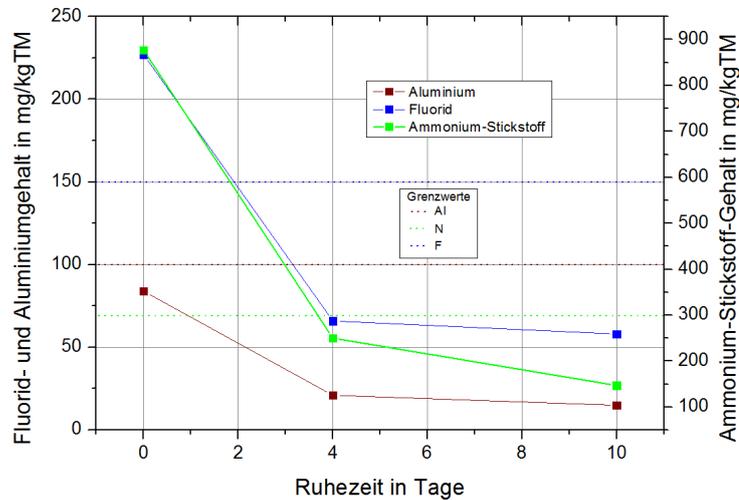


Abbildung 8-19: Einfluss der Ruhezeit auf den Aluminium-, Fluorid- und Ammoniumstickstoff-Gehalt des Eluats beim kalten Prozess (Mittelwerte aus drei Versuchen)

Wie aus Tabelle 13-16 ersichtlich, gibt es keinen erkennbaren Zusammenhang zwischen der Laugungsmittelmenge und der Metallgehalte des Eluats. Die Streuung der Werte ist auf die Inhomogenität des Ausgangsmaterials zurückzuführen.

Tabellen 13-17 und 13-20 im Anhang LIX und LXII zeigen die Ergebnisse der Untersuchungen der Prozesswasser aus der ersten bzw. zweiten Versuchsserie. Die Elementgehalte sind mit den Grenzwerten der Abwasseremissionsverordnung (AEV) für das Einleiten in einen öffentlichen Kanal verglichen. Es ist zu erkennen, dass der Kupfer- und Zinkgehalt sowie der Anteil an Sulfat hoch sind. Der zu hohe Cu-Anteil (55 mg/l) in der Lösung hat sich schon alleine durch die optische Betrachtung des dunkelblauen Prozesswassers abgezeichnet. Dies ergibt sich jedoch aus dem viel höheren Cu-Gehalt im Ausgangsmaterial (22.000 mg/kgTM).

Aus den in Tabelle 13-19 im Anhang LXI angeführten Untersuchungsergebnissen ist zu erkennen, dass sich durch eine Verringerung der Rührzeit keine wesentlichen Veränderungen in der Zusammensetzung des Eluats ergeben. Bei den Versuchen 4 und 5 (Rührzeit 20 bzw. 40 Minuten) liegen ebenfalls Überschreitungen der Grenzwerte für eine Ablagerung auf einer Reststoffdeponie bei Ammonium-Stickstoff sowie Fluorid vor. Beim Prozesswasser und dem Reststoff ist auch kein Einfluss der Rührzeit auf deren Zusammensetzung ersichtlich. Der Chloridgehalt sinkt bei der zweiten Versuchsserie im Eluat bei einem Fest-/Flüssig-Verhältnis = 1:1 von 42 g/l (Rohmaterial) auf ca. 11 g/l beim behandelten Reststoff, was bedeutet, dass durch

die Wasserlaugung auch erhebliche Mengen an Cl im Rückstand verbleiben, welches sich erst bei der Elution löst. Beim Gesamtchlor liegt eine Grenzwertüberschreitung vor, wodurch eine weitere Behandlung des Prozesswassers erfolgen muss.

- **Heißer Prozess**

Aus den Ergebnissen der Versuchsserien im kalten Prozess geht hervor, dass eine Eindampfung des Prozesswassers zur Entfernung des Chlors, unumgänglich ist. Aus diesem Grund wurden bei dieser Versuchsserie die chemischen Analysen dieser Flüssigkeiten außer Acht gelassen. In Tabelle 13-22 im Anhang LXIV sind die Gehalte der einzelnen in den Eluaten auftretenden Substanzen im Vergleich mit den Grenzwerten der Deponieverordnung angegeben. Für eine Ablagerung auf einer Reststoffdeponie ist lediglich der NH_4 -Wert (als N) zu hoch. Die hohe Chloridfracht in den Eluaten weist wiederum auf eine zu geringe Lösungsmittelmenge bei der Wasserlaugung hin, sodass Teile des Cl erst bei der Elution ausgewaschen werden.

Durch die HCl-Zugabe zur Lauge sinken der Al- und F-Gehalt im Eluat, der NH_4 -Anteil steigt hingegen (siehe Abbildung 8-20). Die Cl-Menge im Eluat nimmt mit zunehmender Temperatur bei der Laugung zu, was aus der schlechteren Löslichkeit des Natriumchlorids bei der Laugungsbehandlung resultiert. Dadurch ist im Filterkuchen mehr NaCl vorhanden, welches sich beim Eluivorgang löst. Bei nachfolgenden Untersuchungen muss eine größere Flüssigkeitsmenge zum Vollständigen Entfernen der Salze verwendet werden.

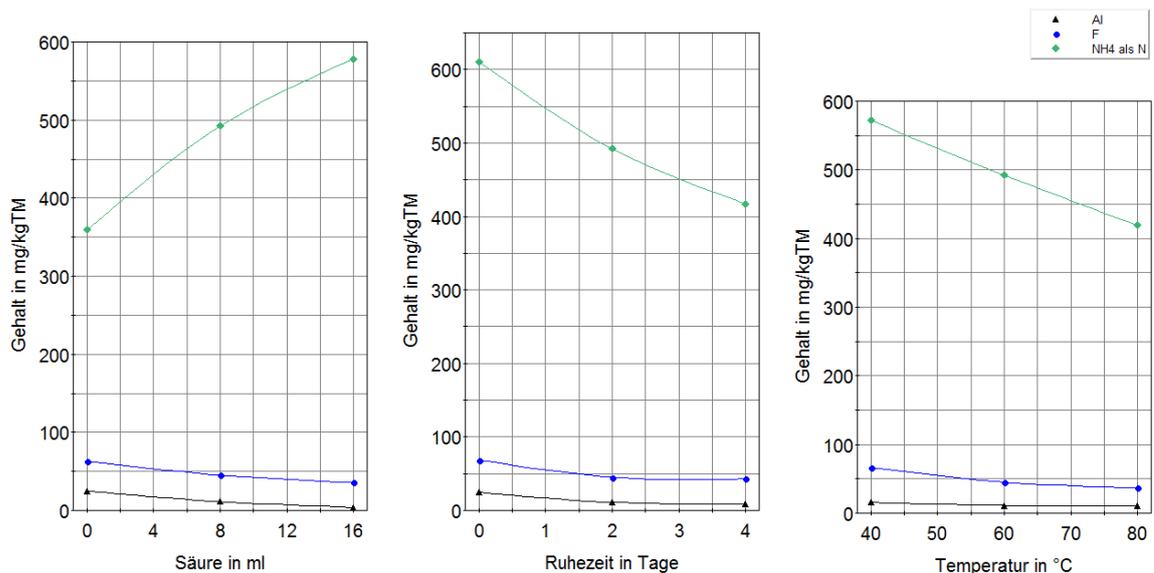


Abbildung 8-20: Einfluss der Säurezugabemenge, der Ruhezeit und der Temperatur auf den Aluminium-, Fluor- und Ammonium-Stickstoff-Gehalt im Eluat (heißer Prozess)^[136]

Abbildung 8-20 zeigt die Abhängigkeit des Ammonium-Stickstoffgehalts des Eluats von der Liegezeit des Reststoffs vor der Elution. Das Verhalten des NH_4 ist wiederum

jenem beim kalten Prozess ähnlich. Der Fluorid-Gehalt sinkt auch relativ zur Gesamtmenge mit zunehmender Lagerungsdauer. In Tabelle 13-21 im Anhang LXIII sind die Analyseergebnisse der Filterkuchen mit der Deponierverordnung verglichen. Jegliche in diesem Reststoff enthaltene Komponenten liegen unterhalb des geforderten Grenzwerts, daher ist der behandelte Rückstand theoretisch zur Deponierung auf einer Reststoffdeponie geeignet.

8.2.5.6 Diskussion der Ergebnisse der Wasserlaugung

Die Ermittlung des Einflusses der Laugungsbehandlung auf die Oxid- bzw. Hydroxidschichtdicke kann mit dem Rasterelektronenmikroskop nicht durchgeführt werden, da, wie beispielsweise in Abbildung 8-4 (Sauerstoffverteilung) ersichtlich ist, schon innerhalb eines einzigen Teilchens die Kontinuität in der Oxidhülle fehlt. Anhand des Maßstabs kann lediglich festgestellt werden, dass diese im Bereich weniger Mikrometer liegt. Die Zusammensetzung der Partikel zeigt eine starke Vergesellschaftung verschiedenster Phasen und Elemente.

Aus den erfolgten chemischen Analysen geht hervor, dass ein Einleiten des Prozesswassers in das öffentliche Kanalnetz aufgrund von gesetzlichen Rahmenbedingungen bzw. Grenzwerten nicht möglich ist, wodurch eine entsprechende Aufarbeitung bzw. Konditionierung erfolgen muss. Eine Möglichkeit zur Verringerung der Schadsubstanzen stellt das Eindampfen der flüssigen Phase dar, wobei ein Kondensat und ein fester Rückstand entstehen. Ebenso ist der Einsatz von Ionentauschern zur Verringerung von Kupfer, Zink und Sulfat möglich.

Die Grenzwerte werden, bis auf den Ammonium-Stickstoff-Gehalt, durch eine gezielte Behandlung des Krätzestaubs eingehalten. Dieser Wert ist von der Säure-Zugabemenge, der Temperatur und der Liegezeit abhängig. Durch eine Laugungsbehandlung bei 80 °C sinkt der Wert unterhalb des vorgegebenen Grenzwerts, wodurch theoretisch eine Deponierung des Krätzestaubs möglich wäre. Einen wesentlichen Faktor zur Absenkung des NH_4 -Anteils trägt die Liegezeit bei, was auf das Entweichen bei atmosphärischen Bedingungen zurückzuführen ist. Für eine Deponierung muss demnach, unabhängig von der Behandlungstemperatur, die Ruhezeit des behandelten Reststoffs an atmosphärischen Bedingungen zur Einhaltung aller Grenzwerte, optimiert werden. Aus ökologischer Sicht ist dies jedoch sehr bedenklich, da noch immer metallisches Aluminium aber auch Nitride, welche nur kurzfristig passiviert sind, vorliegen, welche weiter reagieren und Schadgase bilden. Dies hat auch der Zusatz der HCl gezeigt, wodurch wiederum eine Gasbildung stattfand.

Das Zugeben von Salzsäure bei der hydrometallurgischen Behandlung bewirkt, dass der Ammonium-Stickstoff im Feststoff bleibt und sich erst beim Elutionstest löst. Dies führt zu einer starken Überschreitung des für eine Deponierung einzuhaltenden Grenzwerts.

Nach David und Kopac^[149] bildet sich bei der Deponierung von Krätzestaub durch Kontakt mit H₂O ein alkalisches Abwasser, welches einen pH-Wert ≥ 9 besitzt. Die Ergebnisse der Wasserlaugungsversuche bestätigen diese Erkenntnis.

Zum Rückgewinnen von Wertmetallen stellt die Wasserlaugung kein geeignetes Verfahren dar. Das im Prozesswasser enthaltene Salz kann durch einen Eindampfprozess zurückgewonnen werden. Eine gute Möglichkeit zur Verwertung des behandelten, getrockneten Krätzestaubs wäre der Einsatz in der Zementindustrie. Die Vorgaben bezüglich eines geringen Chlorgehaltes dieses Reststoffs müssten durch eine gezielte Einstellung der Verfahrensparameter (Flüssig/Fest-Verhältnis, Laugungszeit etc.) einzuhalten sein. Die hier verwendeten Fest/Flüssig-Verhältnisse von 1:1 und 1:2 erlauben keine ausreichende Absenkung des Cl-Gehalts, wobei dies aus wirtschaftlichen Gründen für eine Deponierung trotzdem eine Lösung darstellt.

8.2.6 Gezielte Einzelversuche zur Rückgewinnung von Wertmetallen

Viele der im Krätzestaub enthaltenen Wertmetalle weisen geringe Gehalte auf (siehe Tabelle 8-1). Grundsätzlich ist eine Rückgewinnung einiger enthaltener Substanzen (z. B. Al, Cu und Zn) denkbar, allerdings ist dies unter Berücksichtigung des ökonomischen Aspekts nur teilweise realisierbar. Der Aluminiumgehalt stellt mit Abstand die am meisten enthaltene Komponente dar. Es ist daher zielführend die nachfolgenden Untersuchungen auf das Rückgewinnen dieses Elements in Form von Verbindungen, beispielsweise in Form von Hydroxiden bzw. Sulfaten, zu konzentrieren. Der Versuchsaufbau für die basischen und sauren Laugungen ist in Abbildung 8-21 angeführt.

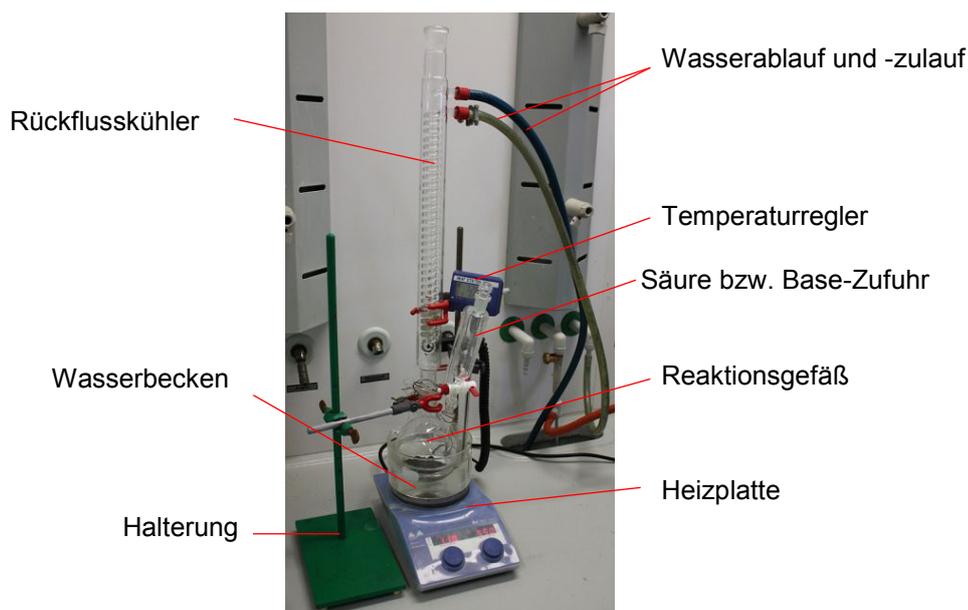


Abbildung 8-21: Darstellung des Versuchsaufbaus bei der sauren bzw. basischen Laugung

Um den Kolben, in welchem das Versuchsmaterial vorlag, war ein Wasserbecken (0,5 l) zur Temperierung angeordnet. Die H_2O -Temperatur wurde mit einem Thermoelement gemessen und über die unterhalb angeordnete Herdplatte geregelt. Um sicher zu stellen, dass keine Schadsubstanzen in die Umgebung entweichen können, war oberhalb des Reaktionsgefäßes ein Rückflusskühler angebracht. Die Säurezugabe erfolgte durch einen seitlichen Einlass des Zweihalsrundkolbens. Der Filtrvorgang wurde wie bei den in Kapitel 8.2.5 angeführten Versuchen (siehe Abbildung 8-8) mit Hilfe einer Filternutsche durchgeführt.

Zu Beginn der Untersuchungen kam eine Wasserlaugung zur Anwendung, bei welcher eine salzhaltige Lösung entstand. Es war auf Basis der Vorversuche davon auszugehen, dass sich bei der Waschung, vor der eigentlichen Säure- bzw. Base-Behandlung, annähernd das gesamte Chlor, bei einem entsprechenden Fest/Flüssig-Verhältnis (mindestens 1:5) entfernen lässt und die restlichen Elemente im Rückstand verbleiben (vergleiche Tabellen 8-1 und 13-20 im Anhang LXII). Die Wasserlaugung erfolgte bei Raumtemperatur, da die Löslichkeit des Natriumchlorids, wie in Kapitel 8.2.2.1 erwähnt, nicht mit steigender Temperatur zunimmt. Dies geht auch aus den praktischen Untersuchungen hervor. Die eingesetzten Lösungsmittelmengen bei den Vorversuchen zum Entfernen der enthaltenen Chloride waren zu gering, so dass dieser Prozess zweistufig mit höheren Wassermengen durchgeführt wurde. Das Fest/Flüssig-Verhältnis betrug jeweils 1:5. Es sollte sichergestellt sein, dass der Großteil der wasserlöslichen Substanzen zu keiner Beeinträchtigung der nachfolgenden Laugung führt. Bei allen Vorversuchen zum Lösen der Salze wurden 50 g eingewogen und mit einer zweimaligen H_2O -Menge von 250 g in einem Becherglas unter ständigem Rühren bei Raumtemperatur behandelt. Durch die magnetischen Rührknochen

erfolgte unter anderem eine partielle Abtrennung vom Eisen, was zu geringeren Fe-Gehalten bei der nachfolgenden Laugebehandlung in der Lösung führt. Die Behandlungszeit betrug in jeder Stufe eine halbe Stunde. Die in den ersten beiden Prozessschritten anfallenden Lösungen wurden eingedampft und der erhaltene Rückstand analysiert. Der Filterkuchen, welcher bei der zweiten Wasserlaugung anfiel, lag im nassen Zustand vor. Zur Vermeidung der weiteren Reaktion des Aluminiums an der Luftatmosphäre, erfolgte die Laugung des Filterkuchens mit einer Säure (HCl oder H_2SO_4) bzw. Base (NaOH) im feuchten Zustand. Der vorbehandelte Krätzestaub wurde mit 50 ml Wasser versetzt und das Laugemedium unter ständigem Rühren bei der jeweilig eingestellten Temperatur (20, 40 und 80 °C) langsam eingetropfelt. Die Dauer betrug bei allen Versuchen eine Stunde. Im Anschluss erfolgte eine Filtration und eine Trocknung des anfallenden Kuchen bei 120 °C für 24 Stunden.

Zur Rückgewinnung des Aluminiums könnte der Zusatz von Fällungssubstanzen (z. B. NH_4HCO_3 , H_2SO_4 bzw. $\text{Al}(\text{OH})_3$ als Impfmittel) durchgeführt werden. Die Art der Reagenz ist vom jeweiligen Laugemedium abhängig. Der ausgefällte Feststoff wird abfiltriert und analysiert sowie die erhaltene Lösung eingedampft. Abbildung 8-22 zeigt mögliche Verfahrenswege zum Aufarbeiten von Krätzestaub.

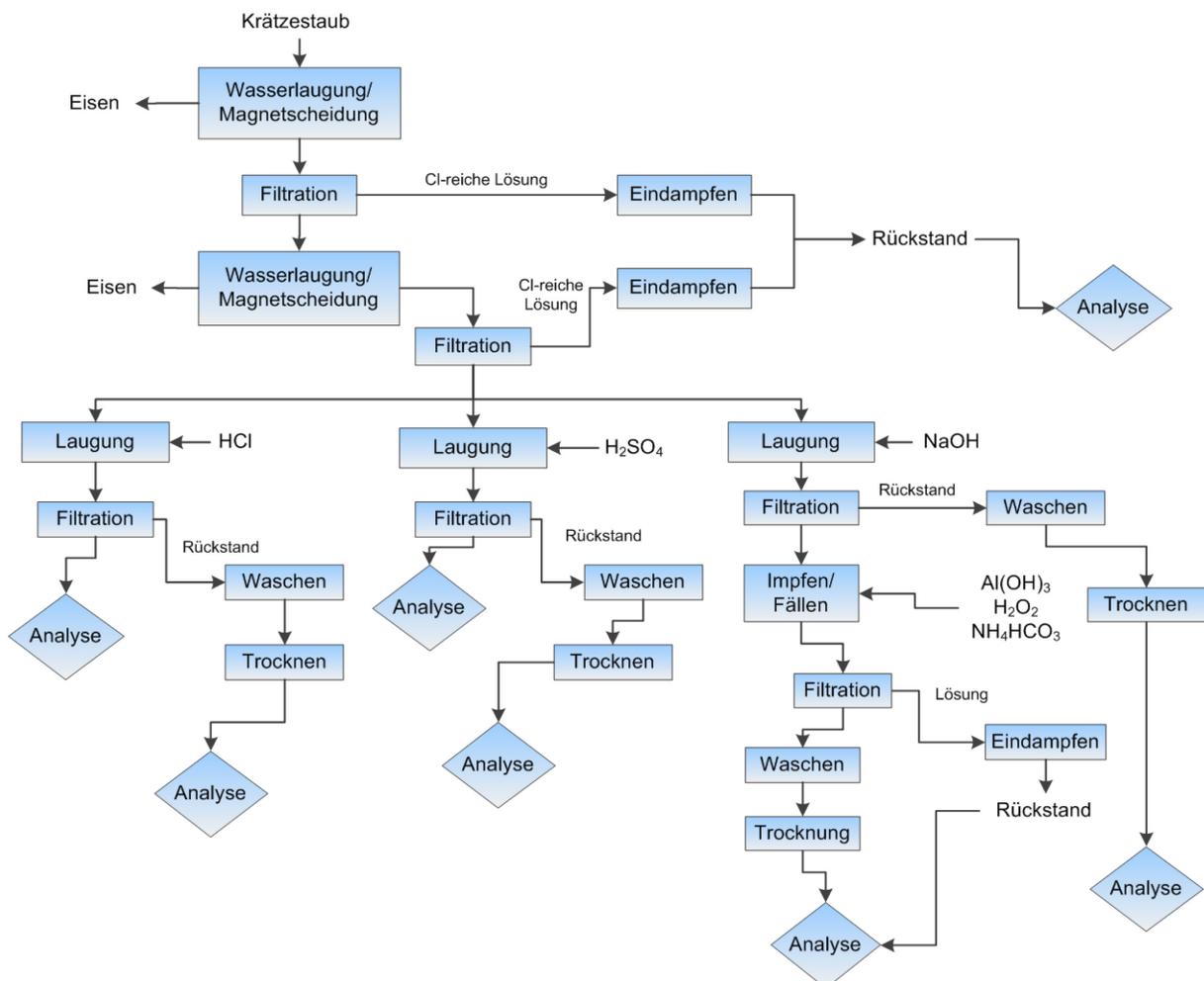


Abbildung 8-22: Schematische Darstellung möglicher hydrometallurgischer Aufbereitungsverfahren für Krätzestaub mit HCl, H_2SO_4 und NaOH

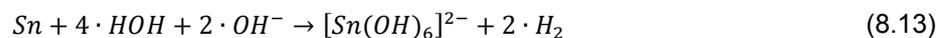
Die Auswirkungen auf den Krätzestaub durch eine gezielte Behandlung mit unterschiedlichen Laugemedien ist in den nachfolgenden Kapiteln angeführt. Unter anderem wurde bei der Laugungsbehandlung auch der Druck erhöht, da das Laugeverhalten des Mediums, wie in Kapitel 8.2.2 erwähnt, zusätzlich eine Druckabhängigkeit aufweist.

8.2.6.1 Laugung mit Natriumhydroxid

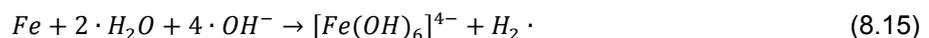
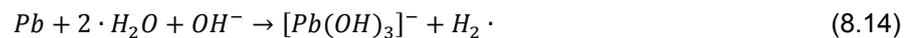
In alkalischen Lösungen bildet sich auf dem Aluminium keine Schutzschicht aus, da das amphotere Aluminiumhydroxid unter Bildung von Aluminat löslich ist (siehe Gleichung (8.12) und (6.1))^[150-152].



Zinn geht in heißer Alkalilauge in Lösung und bildet eine Sn(IV)-Verbindungen (siehe Gleichung (8.13))^[150].



Blei löst sich in alkalischen Lösungen bei hohen Temperaturen, wobei Plumbite entstehen (siehe Gleichung (8.14)). Bei Eisen findet ebenso eine Komplexbildung statt (siehe Gleichung (8.15))^[150].



Zink ist ebenfalls in Natronlauge löslich, im Gegensatz zu Cadmium^[150].

Die Zugabemenge an NaOH (32%ig) war bei den Versuchen mit 20 ml festgelegt. Es kam zu einer verstärkten Gasbildung und resultierend daraus zu einer Schaumschicht auf der Oberfläche der Suspension. Durch das Zusetzen von Natronlauge wurde aufgrund der zahlreichen ablaufenden Reaktionen Wärme frei und es lag eine Temperaturerhöhung des Wasserbads um 3,0–7,3 °C vor. Der Anstieg war bis zum Versuchsende nach einer Stunde kontinuierlich zu verzeichnen. Der pH-Wert der abfiltrierten Laugen lag im Bereich von 13.

8.2.6.2 Laugung mit Schwefelsäure

In stark sauren Medien bildet sich ebenfalls keine Schutzschicht auf dem metallischen Aluminium, da das amphotere $Al(OH)_3$ löslich ist und ein Aluminiumsalz bildet (siehe Gleichung (8.16))^[150].



Aluminium wird bei Raumtemperatur von H_2SO_4 nur wenig angegriffen. Im Gegensatz zu Zink löst sich das Al nicht in verdünnter Schwefelsäure. Bei Erhöhung der Temperatur erfolgt jedoch ein verstärkter Angriff des Aluminiums (siehe Gleichungen (6.4))^[151,153]

Arsen, Antimon und Wismut lösen sich in konzentrierter H_2SO_4 unter Bildung von arseniger bzw. antimoniger Säure oder Arsen- bzw. Antimonsäure. Bi reagiert unter Entstehung von Bi(III)-Salzen. Blei bildet ein schwer lösliches Salz (Bleisulfat), welches auf der Oberfläche zu

einem schützenden Überzug wird. Somit steigt dessen Beständigkeit (siehe Gleichung (8.17)).^[150]



Bei Verwendung einer großen Schwefelsäuremenge bei erhöhten Temperaturen wird das gesamte Eisen sowie das Kupfer mitgelöst^[154,155].

Die Zugabemenge an H_2SO_4 (96%ig) lag bei 10 ml, was in etwa der von Dash^[147] angeführten optimalen Konzentration entspricht. Es wurde damit ein pH-Wert zwischen 0,29–3,03 der anfallenden Lösung gemessen. Diese starke Schwankung ist auf die extreme Inhomogenität des Ausgangsmaterials zurückzuführen. Der zu verzeichnende Temperaturanstieg bei der Säurezugabe lag zwischen 3–9,3 °C, wobei wiederum eine Gasbildung stattfand. Durch den Zusatz an H_2SO_4 wurde der Feststoff in der Suspension feinkörniger, sodass die Dauer des anschließenden Filterprozesses bis zu 12 h betrug. Am stärksten war dies bei einer Behandlungstemperatur von 80 °C zu beobachten.

8.2.6.3 Laugung mit Salzsäure

Bei der Laugung mit Salzsäure löst sich das enthaltene metallische Aluminium unter Wasserstoffentwicklung und bei Zn sowie Cd liegt die selbe Reaktion vor. Wasser und schwache Säuren greifen das Al nicht an, da eine hohe Konzentration an Hydroxidionen vorliegt und keine Überschreitung des Löslichkeitsprodukts von $Al(OH)_3$ erfolgt. Arsen, Antimon, Wismut und Kupfer lösen sich nicht in HCl auf und verbleiben somit im Rückstand. Das Aluminium reagiert zu Aluminiumchlorid (siehe Gleichung (8.18)).^[150,155]



Zinn geht unter Bildung von Zinn(II)-Chloriden in Lösung (siehe Gleichung (8.19)).^[150]



In Salzsäure bildet Blei ein schwer lösliches Salz (Bleichlorid), welches auf der Oberfläche einen schützenden Überzug bildet. Damit steigt dessen Beständigkeit.^[150]

Eisen löst sich in HCl unter Bildung eines Chlorids (siehe Gleichung (8.20)).^[150]



Das Aluminium könnte in Form von $AlCl_3 \cdot 6 \cdot H_2O$ durch Einleiten von gasförmigem HCl ausgefällt werden, während das Eisen gelöst bleibt.^[154]

Durch Zusatz von Metalloxiden bzw. -hydroxiden (Ag_2O , $Cd(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Cu(OH)_2$ etc.) erfolgt ein Ausfällen des Aluminiums aus der Lösung in Form von $Al(OH)_3$. Die Metalle der zugesetzten Hydroxide werden dabei aufgelöst.^[154]

Die Zugabemenge an HCl (32%ig) war bei den Versuchen mit 20 ml festgelegt. Durch den Zusatz an Salzsäure lag eine leichte Rauchentwicklung vor, wobei die Temperatur um 1,2–4,5 °C stieg und der pH-Wert der abfiltrierten Lösung auf 2,3–3 sank. Die Salzsäure führte

ebenso zu einer feinen Suspension, sodass das der Filtriervorgang sehr lange dauerte (bis zu 24 h).

8.2.6.4 Drucklaugung

Eine weitere die Laugung beeinflussende Größe ist der Druck. Dieser kann in der Hydrometallurgie das Arbeiten mit wässrigen Lösungen auch oberhalb von 100 °C ermöglichen, wodurch die Umsatzgeschwindigkeiten steigen. Zur Durchführung von Laugprozessen bei hohen Temperaturen kann ein Autoklav Anwendung finden.^[156]

Für die Drucklaugungsversuche wurde ein Druckbehälter verwendet und bei 100 bzw. 200 °C für die Dauer von 10 h gehalten. Als Laugemedien dienten dabei H₂O, H₂SO₄, NaOH und HCl.

8.2.6.5 Langzeitversuche

Nach Angaben von Amer^[126] steigt der Anteil an gelöstem Aluminium bei der Schwefelsäurelaugung mit zunehmender Dauer an. Aus diesem Grund wurden auch Langzeitversuche mit 24 Stunden durchgeführt. Nachdem Abtrennen der Salze mittels einer Wasserlaugung erfolgte die Zugabe des jeweiligen Laugemediums (H₂O, NaOH, H₂SO₄ und HCl) und die Behandlung für 24 Stunden bei einer Temperatur von 80 °C unter ständigem Rühren.

8.2.6.6 Elementverhalten

Die Zusammensetzungen der jeweiligen Lösungen bzw. Feststoffe sind in Tabellen 13-24 und 13-25 im Anhang LXV ersichtlich. Alle in diesem Abschnitt erfolgten Analysen wurden nach der DIN EN ISO 11885 „Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES)“ durchgeführt.

In Abbildung 8-23 sind der Gehalt von Aluminium und Eisen in der Lösung nach der jeweiligen Behandlung zu erkennen. Im Zuge der Laugung mit NaOH bei 80 °C wurde deutlich mehr Al gelöst, als mit HCl oder H₂SO₄. Das Eisen ist hingegen in der basischen Lösung nur minimal vorhanden, wobei der Fe-Gehalt trotz der Abtrennung der ferrometallischen Komponenten mit den Rührknochen während der Laugung sehr hohe Werte aufweist. Entgegen der Angaben von Amer^[126] nimmt der Anteil von Aluminium in der schwefelsauren Lösung bei Erhöhung der Temperatur ab.

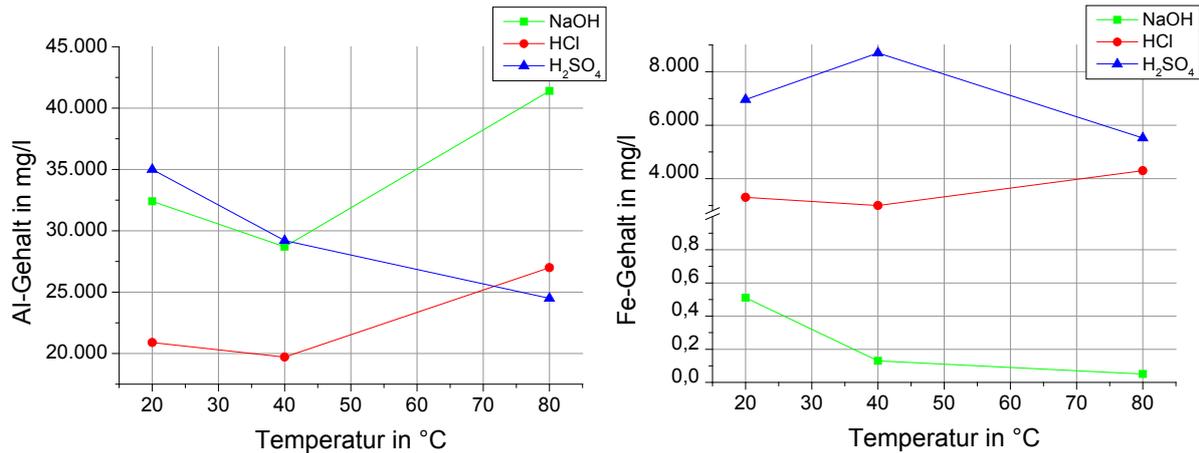


Abbildung 8-23: Gehalt an Aluminium (li.) und Eisen (re.) in der Lösung nach der Behandlung des Krätzestaubs mit dem jeweiligen Laugemedium (Einzelmessungen)

In Abbildung 8-24 ist der Gehalt an Kupfer und Zink in der Lösung nach der Laugung angeführt. Durch das Behandeln mit HCl löst sich am meisten Kupfer aus dem Rückstand. Der höchste Zinkgehalt liegt hingegen in der schwefelsauren Lösung bei 40 °C vor.

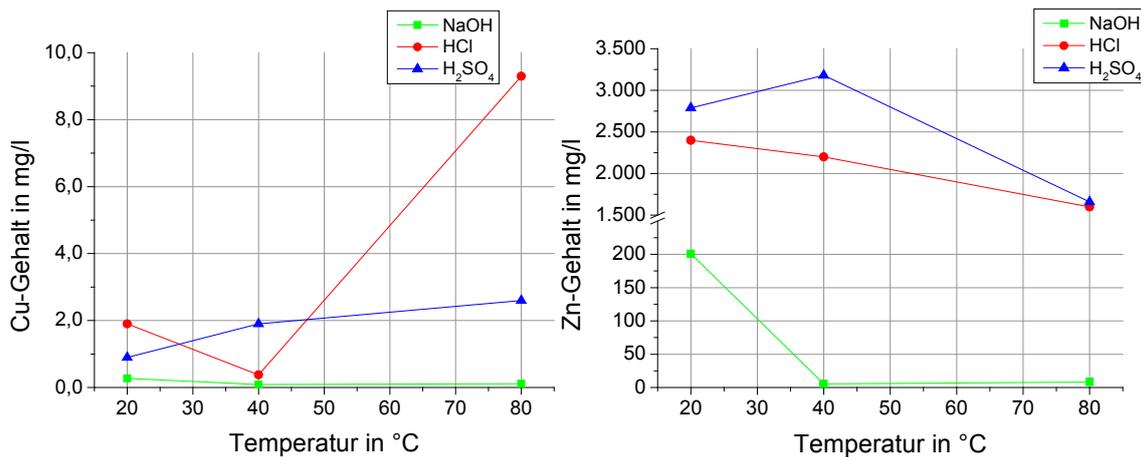


Abbildung 8-24: Kupfer- (li.) und Zinkgehalt (re.) der Lösung nach der Behandlung des Krätzestaubs mit dem jeweiligen Laugemedium (Einzelmessungen)

In Abbildung 8-26 sind der metallische und der Gesamt-Aluminiumgehalt der verbliebenen Rückstände nach dem Abfiltrieren angeführt. Es ist zu erkennen, dass die Behandlung mit NaOH zu niedrigen Al-Anteilen (< 0,1 Gew.-%) im Reststoff führt. Dies spiegelt auch der Verlauf des Gesamtaluminiums wider.

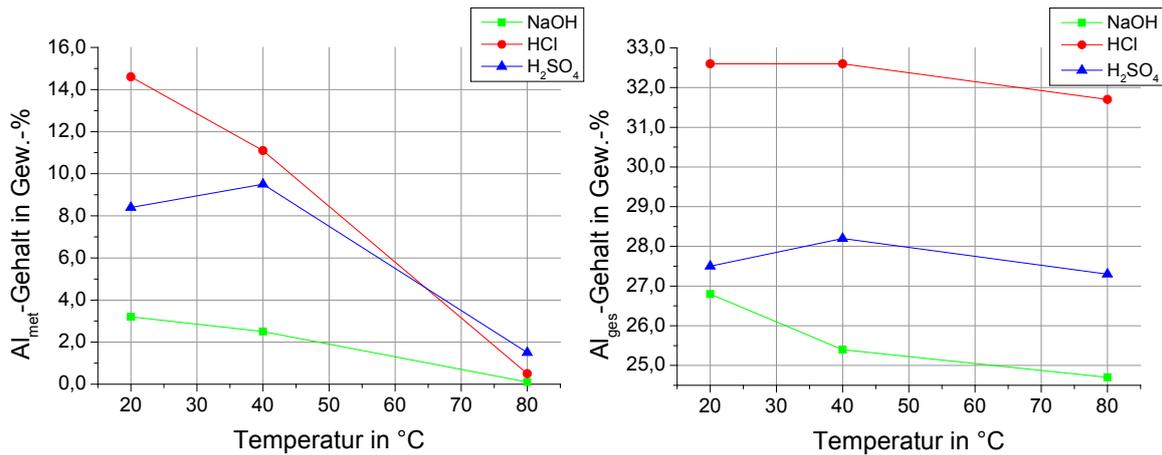


Abbildung 8-25: Gehalt an metallischem (li.) und Gesamt-Aluminium (re.) im Rückstand nach der Behandlung des Krätzestaubs mit dem jeweiligen Laugemedium (Einzelmessungen)

Abbildung 8-26 zeigt den Gehalt an Eisen und Kupfer in den verbleibenden Filterkuchen. Der Fe-Gehalt ist bei einer heißen Behandlung mit allen verwendeten Laugemedien höher, als bei einem kalten Prozess. Der Cu-Anteil bleibt bei der Behandlung mit Natronlauge und Salzsäure annähernd unverändert.

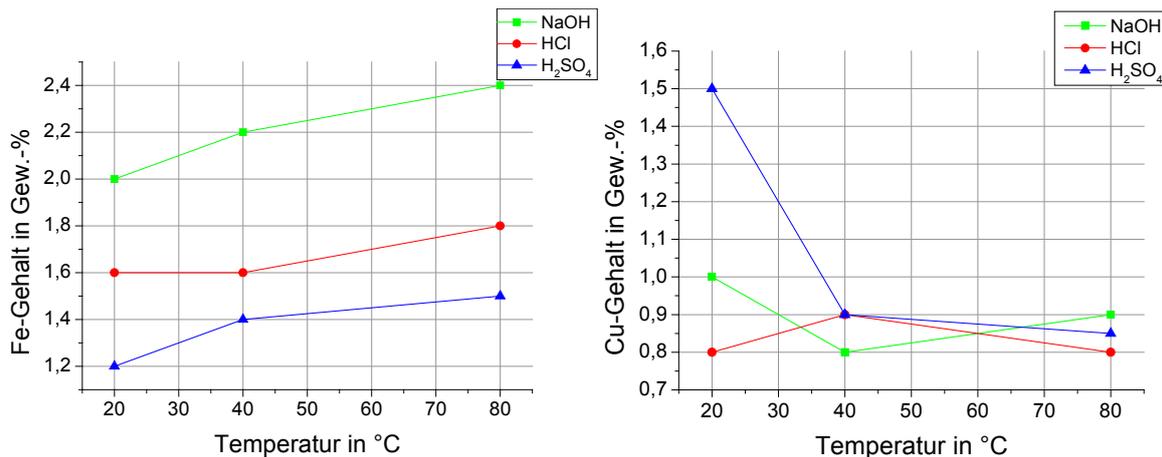


Abbildung 8-26: Darstellung des Eisen- (li.) und Kupfergehalts (re.) im Rückstand nach der Behandlung des Krätzestaubs mit dem jeweiligen Laugemedium (Einzelmessungen)

In Abbildung 8-27 ist der Zn-Gehalt der Filterkuchen angeführt. Es sind bei allen Laugemedien nur leichte Veränderungen in Abhängigkeit der Temperatur zu erkennen.

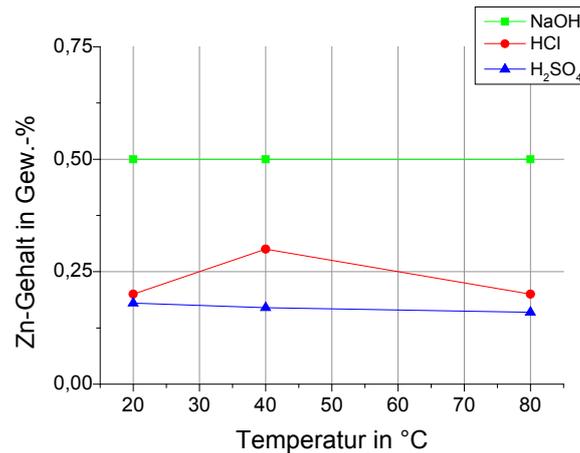


Abbildung 8-27: Zinkgehalt im Rückstand nach der Behandlung des Krätzestaubs mit dem jeweiligen Laugemedium (Einzelmessungen)

Die bei der Drucklaugung erhaltene Lösung sowie der abfiltrierte Reststoff wurden analysiert und die Zusammensetzung der wässrigen Phase ist in Tabelle 8-4 ersichtlich. Der höchste Al-Gehalt liegt bei einer Temperatur von 100 °C mit H₂SO₄ als Laugemedium vor. Der Eisenanteil ist mit 10,0 g/l sehr hoch. Bei der Behandlung des Krätzestaubs mit NaOH ist ebenfalls ein hoher Al-Anteil in der Lösung vorhanden.

Tabelle 8-4: Zusammensetzung der erhaltenen Lösungen bei der Drucklaugung von Krätzestaub mit NaOH, HCl, H₂SO₄ und H₂O

Element	Konzentration in mg/l bei einer Laugetemperatur von 100 °C				Konzentration in mg/l bei einer Laugetemperatur von 200 °C			
	NaOH	HCl	H ₂ SO ₄	H ₂ O	NaOH	HCl	H ₂ SO ₄	H ₂ O
Al	35.600	16.800	42.700	18,5	23.400	6.000	89,5	6,8
Cu	< 1	10,3	< 1	7,5	< 1	980	< 1	4,8
Fe	< 1	2.700	10.000	< 1	< 1	5.500	7.500	< 1
Zn	183	636	2.800	< 1	82	1.510	1.310	< 1

Tabelle 8-5 zeigt die Zusammensetzung der Filterkuchen nach dem Behandeln mit dem jeweiligen Laugemedium. Der metallische Al-Anteil sinkt aufgrund einer Behandlung mit NaOH und HCl deutlich. Durch das Laugen mit Wasser bei hohen Temperaturen ist keine vollständige Umsetzung des Al zu erzielen.

Tabelle 8-5: Zusammensetzung der erhaltenen Feststoffe bei der Drucklaugung von Krätzestaub mit NaOH, HCl, H₂SO₄ und H₂O

Element	Konzentration in Gew.-% bei einer Laugetemperatur von 100 °C				Konzentration in Gew.-% bei einer Laugetemperatur von 200 °C			
	NaOH	HCl	H ₂ SO ₄	H ₂ O	NaOH	HCl	H ₂ SO ₄	H ₂ O
Al	0,6	1,2	2,2	8,3	0,4	0,9	2,7	6,6
Al_{ges}	25,5	17,4	24,3	30,8	19,0	28,1	16,1	31,5
Cu	0,76	0,78	0,84	0,78	0,69	0,66	0,56	0,91
Fe	1,9	1,5	1,1	2,2	1,8	1,6	1,1	2,2
Zn	0,60	0,65	0,47	0,64	0,63	0,63	0,38	0,65

In Tabelle 8-6 sind die Zusammensetzungen der bei der Langzeitbehandlung erhaltenen Lösungen und Feststoffe angeführt. Es ist zu erkennen, dass die Konzentration von Al bei der Behandlung mit NaOH wiederum in jenem Bereich der bereits erfolgten Versuche liegt. Bei den schwefelsauren Versuchen tritt neben dem Al-Gehalt auch ein hoher Anteil an Eisen gelöst auf.

Tabelle 8-6: Zusammensetzung der erhaltenen Lösungen und der Feststoffe bei der Langzeitlaugung von Krätzestaub mit NaOH, HCl, H₂SO₄ und H₂O

Element	Konzentration in mg/l				Zusammensetzung der Filterkuchen in Gew.-%			
	NaOH	HCl	H ₂ SO ₄	H ₂ O	NaOH	HCl	H ₂ SO ₄	H ₂ O
Al	35.400	12.900	37.266	17,4	0,5	0,2	2,7	2,6
Al_{ges}	-	-	-	-	24,7	32,3	13,3	29,5
Cu	< 1	66	< 1	6,4	0,77	0,79	0,46	0,97
Fe	< 1	5.800	11.000	< 1	2,0	1,9	1,2	2,0
Zn	114	1.800	1.390	< 1	0,95	1,80	0,71	0,82

8.2.6.7 Diskussion der Ergebnisse

Bei der heißen Behandlung mit Natronlauge löst sich am meisten Aluminium während der Eisengehalt der Lösung niedrigsten ist. Der Kupferanteil der Lösung liegt für eine Rückgewinnung bei zu geringen Werten. Erfolgt die Laugung mit Schwefelsäure, ist der Fe-Konzentration hoch, wodurch zur Ausfällung des Aluminiums in Form eines reinen Sulfats ein zusätzlicher Prozessschritt durchgeführt werden muss. Deutlich höher ist hingegen die gelöste Zinkmenge, welcher durch eine warme Laugungsbehandlung bei 40 °C mit H₂SO₄ die maximale Konzentration aufweist. Durch eine gezielte heiße Behandlung des Krätzestaubs mit Natronlauge besteht die Möglichkeit, den Aluminiumgehalt im Reststoff auf < 0,1 % zu senken. Dadurch ist nicht nur ein erheblicher Gehalt an Al in der Lösung vorhanden, welcher durch einen Fällungsprozess in Form von Al-Verbindungen, beispielsweise Aluminiumhydroxid, zurückgewonnen werden kann, sondern auch eine Absenkung des für eine Deponierung erforderlichen Gasbildungspotenzials möglich.

Beim Vergleich der in Tabelle 8-1 angeführten Zusammensetzung mit den Analyseergebnissen der Laugungsprozesse ist festzustellen, dass der Zink- und Eisengehalt in der Lösung höher ist, als diese im Ausgangsmaterial vorhanden sind. Hierdurch wird ersichtlich, dass die Inhomogenität dieses Reststoffs eine exakte Auswertung erschwert.

Die Ergebnisse der Drucklaugung zeigen, dass sich die Angaben von Amer^[126] hinsichtlich der Zunahme des gelösten Aluminiums (42,7 g/l) mit der Temperatur bei 100 °C bestätigen. Dieser Wert sinkt allerdings bei einer weiteren Erhöhung auf 200 °C sehr stark ab. Der hohe Eisengehalt der Lösung verursacht beim Abtrennen des Aluminiums in Form von Aluminiumhydroxid aus der Lösung Probleme. Des Weiteren war der Filtrationsprozess beim

Laugen mit Schwefel- bzw. Salzsäure problematisch, da sich eine gelartige Substanz, von welcher die Flüssigkeit nur schwer abgetrennt werden konnte, bildete. Als möglicher Grund ist die Bildung von Kieselgel als Folge der Reaktion von Silikaten mit Salz- bzw. Schwefelsäure zu nennen^[157,158].

Die durchgeführten Langzeitversuche führten im Vergleich zu den bereits erfolgten Untersuchungen zu keiner Erhöhung der Al-Gehalte in den Lösungen. Die Behandlungszeit ist somit für weiterführende Versuche von untergeordneter Bedeutung. Salzsäure und Wasser sind als Laugemedien aufgrund der niedrigeren Al-Anteile in der Lösung ebenfalls auszuscheiden. Die schwefelsaure Laugung führt wiederum zu Problemen bei der Filtration und die Lauge weist hohe Eisenanteile auf. Bei der Behandlung mit Natriumhydroxid sind durchwegs konstant hohe Al-Gehalt in der Lösung vorhanden, wodurch nachfolgende praktische Untersuchungen zur Fällung auf Basis dieser Versuche durchgeführt wurden.

8.3 Behandlung des Prozesswassers

Nach dem Laugeprozess können die in der Lösung vorliegenden Metallionen reduziert werden, wobei dies direkt zum Metall selbst oder einer unlöslichen Verbindung erfolgt. Voraussetzung für einen wirtschaftlich arbeitenden Gewinnungsprozess sind ausreichend hohe Gehalte der zu gewinnenden Substanzen in der flüssigen Phase, was durch Anreicherungsverfahren erzielbar ist.

Das Aufkonzentrieren kann durch Verdampfen (z. B. Aluminiumoxidherstellung), mit Hilfe von chemischen Prozessen, Ionenaustauschen sowie einer Flüssig-/Flüssig-Extraktion oder mittels Ausfällung erfolgen.

8.3.1 Ionentauscher

Ionentauscher setzen sich aus organischen oder anorganischen Feststoffen zusammen. Das Atomgerüst besitzt bewegliche und festsitzende Ionen, wovon erstere durch Metallionen aus der Lösung ausgetauscht werden können. Das Trägermaterial ist nicht mit Wasser mischbar, hat eine selektive Wirkung und soll möglichst hoch mit der zu gewinnenden Substanz beladbar sein.^[53,148,159]

Heutzutage finden hauptsächlich organische Ionentauscherharze in Kugel- oder Pulverform Anwendung. Die Rückextraktion erfolgt im Gegenstrom, wobei die Metallionen durch z. B. Wasserstoff substituiert werden. Dieses Verfahren kommt bevorzugt dort zum Einsatz, wo sehr geringe Konzentrationen an Wertsubstanzen in einer Lösung vorhanden sind (z. B. Abwasserreinigung). Grundsätzlich können Umsetzungen und Trennoperationen im Konzentrationsbereich von $5\text{--}10^{-7}$ mol/l und Anreicherungen bis zum Verhältnis $1:10^6$ erfolgen.^[53]

In Tabelle 13-27 im Anhang LXVII sind einige Adsorptions- und Ionenaustauschsubstanzen angeführt. Feste Ionentauscher tragen die funktionellen Gruppen mit Hilfe eines Kohlenwasserstoffgerüsts, wodurch eine sehr geringe Wasserlöslichkeit gegeben ist. Die hinzuzugebende Menge wird durch Titration ermittelt. Stark saure Kationenaustauscher können im pH-Bereich von 1–14 angewandt werden, unterhalb von 1 gibt dieser die Metallionen wieder an die wässrige Phase ab. Zur Regenerierung kommt 7–8%ige Salzsäure zum Einsatz. Sind die Kationentauscher schwach sauer, dann ist dessen Anwendung im pH-Bereich von 4–14 möglich. Zur Regenerierung wird eine 3–15%ige Salzsäure verwendet. Der feste Kationentauscher dient zur Entfernung von Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} und Mn^{2+} . Aus wirtschaftlicher Sicht ist der Einsatz bei sehr geringen Wertmetallmengen in einer Lösung nicht empfehlenswert.^[148,160]

Zum Abtrennen, von beispielsweise SO_4^{2-} , Cl^- und HCO_3^- , muss ein Anionentauscher verwendet werden. Dessen Regenerierung erfolgt mit Hilfe von Natronlauge (4–5 %-ig). Der schwache Anionentauscher (siehe Gleichung (8.21)) hat einen Arbeitsbereich bei einem pH-Wert von 0–9 und der starke (siehe Gleichung (8.22)) von 0–14.^[148]



Gerade im Rahmen der Krätzeaufarbeitung kommt es zu sehr hohen Sulfat- und Chloridgehalten im anfallenden Abwasser, wodurch der Einsatz von bestimmten Anionentauschern, wie beispielsweise Amininen, von besonderem Interesse sein könnte.

Bei den flüssigen Ionentauschern liegen Moleküle mit einem hydrophoben Kohlenwasserstoffrest und einer polaren funktionellen Gruppe vor, welche für die Aufnahme von An- sowie Kationen oder polaren Teilchen verantwortlich ist^[148].

Die Solvent- bzw. Flüssig-Flüssig-Extraktion stellt einen Gleichgewichtsprozess dar, bei welchem der Massentransport der einzelnen Substanzen in eine andere Phase den wesentlichen Prozessschritt darstellt. Die wässrige Lösung wird dabei mit einer organischen Substanz in Verbindung gebracht und selektiv Ionen, sowohl Kat- als auch Anionen, übertragen.^[145]

Eine Solventextraktionen ist aus wirtschaftlicher Sicht nur dann in Erwägung zu ziehen, wenn das in einer stark verunreinigten Lösung vorhandene zu extrahierende Element einen hohen Wert besitzt und sehr ähnliche Metalle wie beispielsweise Niob und Tantal zu trennen sind^[145,148].

Das Entfernen von Kupfer aus einer nickel-, eisen- und kobalthaltigen Lösung ist nur im sauren pH-Bereich möglich. Es gibt unterschiedliche Extraktionsmittel, wobei sich diese in der Extraktionswirkung unterscheiden. Das Kelex 100 lässt keine Eisenextraktion zu, was ein entscheidender Vorteil ist. Das Kupfer wird bis auf ca. 0,4 g/l (6 mmol/l) abgetrennt. Das Verhältnis des Volumens der wässriger zur organischen Phase beträgt 5:1.^[148]

Am häufigsten kommt ein Mixer-Settler-System zum Einsatz. Im Mixer erfolgt das Vermischen und im Settler die anschließende Phasentrennung. Bei diesem mehrstufigen Prozess gelangt die mit dem zu extrahierenden Metall am wenigsten beladene wässrige Fraktion mit der unbeladenen organischen Substanz in Kontakt.^[145]

Der bei den durchgeführten Lauge-Untersuchungen erzielte Maximalwert an Cu in der Lösung (55 mg/l) lag bei der Wasserlaugung vor. Dieser Wert befindet sich deutlich unter den angegebenen 0,4 g/l, wodurch eine Anreicherung durch die Solventextraktion nicht realisierbar bzw. ökonomisch ist.

8.3.2 Elimination nicht-ionischer Schadstoffe

Zentrales Thema der hydrometallurgischen Aufarbeitung von Krätzestäuben ist die Reinigung des anfallenden Prozesswassers. Aufgrund der erhöhten Gehalte an Halogenen, wie beispielsweise Chlor im Ausgangsmaterial sowie deren guter Löslichkeit in wässrigen Substanzen, muss mit erhöhten Gehalten in der Lösung gerechnet werden.

Das Chlor liegt im Abwasser in verschiedenen Formen vor^[161]:

- Freies Chlor (aktives Chlor): hypochlorige Säure, Hypo-Chlorit ion oder elementar gelöstes Cl
- Chlorid
- Gesamtchlor: gebundenes (Chloramine) oder freies Chlor sowie eine Kombination von beiden

Freies Chlor unterliegt sowie das Gesamtchlor bei der Einleitung in den öffentlichen Kanal sowohl direkt als auch indirekt Grenzwerten. Tritt eine Überschreitung auf, so muss der Gehalt vermindert werden. Praktische Anwendung finden dabei Schwefeldioxid, Natriumhydrogensulfidlösung, Natriumsulfit und Wasserstoffperoxid. H_2O_2 ist auch in stark alkalischen Medien einsetzbar. Die Reaktion (siehe Gleichung (8.23)) verläuft sehr rasch und stöchiometrisch.^[162]



Weiters ist die Adsorption von Chlor an Aktivkohle möglich, was in der Abwasserbehandlung selten Einsatz findet^[162].

Der leicht flüchtige Ammoniak kann aus einer basischen Lösung durch das Einblasen von Luft oder Dampf abgetrennt werden. Die Blasengröße soll dabei möglichst gering sein, um eine große Austauschfläche zu gewährleisten. Der gelöste Ammoniak steht im Gleichgewicht mit der angrenzenden Gasphase und es stellt sich ein Konzentrationsausgleich nach Reaktion (8.24) ein.^[148,162]



Liegt ein zu hoher Gehalt an Ammoniak bzw. freiem oder Gesamt-Chlor vor, so muss vor dem Einleiten in ein Kanalsystem des beim Aufarbeitungsprozess anfallenden Abwasser

einer Behandlung erfolgen, sodass die Grenzwerte der Abwasser- und Emissionsverordnung eingehalten werden. Nachdem ohnehin durch den hohen Chloridgehalt ein Eindampfprozess erforderlich bzw. zur Rückgewinnung der Salze aus ökonomischer Sicht empfehlenswert ist, wird auf diese Thematik nicht näher eingegangen.

8.3.3 Elimination anionischer Schadstoffe

Eine Reihe anionischer Substanzen (Fluoride, Chloride und Sulfate) können durch Zusatz von Kalkmilch ausgefällt werden. Beispielsweise erfolgt das Abtrennen des Sulfats durch Zusatz von Kalzium. Es bildet sich eine schwer lösliche Verbindung (siehe Gleichung (8.25)).^[162]



Diese Reaktion verläuft bei einem verdünnten Abwasser sehr langsam, was allerdings durch eine erhöhte Anfangskonzentration an Kalkmilch beschleunigt werden kann^[162].

8.3.4 Umkehrosmose

Eine weitere Möglichkeit zur Entfernung von Verunreinigungen stellt die Umkehrosmose (Hyperfiltration) dar. Mit diesem Prozess lassen sich annähernd alle gelösten und ungelösten Substanzen (Schwermetalle, Chlor und dessen Abbauprodukte, organische Substanzen, Nitrat und Nitrit, Asbestfasern und gelöste Mineralien) abtrennen.^[163]

Die Umkehrosmose arbeitet mit einer semipermeablen Membran, bei welcher nur bestimmte Substanzen durch die einzelnen Poren treten können. Das Trennkriterium ist dabei die Teilchengröße. Das Wassermolekül ist am kleinsten und kann in der Regel als einzige Substanz durch diese Membran dringen, wodurch reines H₂O vorliegt. Alle anderen Teilchen, beispielsweise die Schwermetalle, sind für die vorhandenen Poren zu groß. Diese werden zurückgehalten und durch nachfließendes Wasser aus der Anlage gespült, wodurch ein Abwasser entsteht. Das Rein-/Abwasser-Verhältnis beträgt in der Regel je nach Anlage zwischen 1:3 und 1:10. Das bedeutet, dass aus 11 l unreinem H₂O 10 l Abwasser und 1 l Reinwasser hergestellt werden. Zum Schutz der Membran sind Filter aus Aktivkohle oder Gewebematerialien vorgeschaltet.^[163]

Die aufzuwendenden Drücke sind aufgrund der Druckverluste und dem zu überwindendem osmotischen Druck im Bereich von 40–100 bar. Mehrwertige Ionen lassen sich in der Regel besser abtrennen, als einwertige. Zusätzlich kann die Permeabilität von Metallionen mittels Komplexbildung (größere Moleküle) beeinflusst werden.^[159,162]

Durch den hohen Anschaffungspreis der Anlage sowie den Kosten für den Betrieb ist dieses Verfahren für die Aufarbeitung des Prozesswassers, welches bei der hydrometallurgischen

Verwertung von Krätzestaub anfällt, zu vernachlässigen. Das Aufkonzentrieren mit Hilfe eines Eindampfprozesses ist für eine Stoffrückgewinnung als günstiger anzusehen.

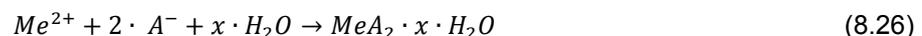
8.3.5 Kristallisation und Ausfällung

Durch Kristallisationen und Fällungen können eine oder mehrere Substanzen selektiv von einer Lösung abgetrennt werden. Dies erfolgt prinzipiell in zwei Schritten:^[148,162]

- Fällung
- Phasentrennung

Das Auskristallisieren eines Feststoffs aus einer Lösung ist durch Vermindern der Lösungsmittelmenge ohne den Zusatz einer Reagenz zu realisieren. Für eine Fällung werden Säuren oder Basen sowie Substanzen, welche schwerlösliche Metallkomplexe bilden, zugefügt. Durch Verändern des Oxidationsgrades oder mittels Zerstörung der komplexbindenden Wirkung kann die Löslichkeit von Metallen unter Berücksichtigung einiger Randbedingungen, wie beispielsweise dem Druck, der Temperatur und dem pH-Wert, in einer Lauge erniedrigt werden. Dies führt zur Ausscheidung einer festen Phase und relativ niedrigen Restkonzentrationen in der Lösung.^[148,159,160,162]

In Tabelle 13-28 im Anhang LXVII sind einige Fällungsreagenzien angeführt. Für die richtige Auswahl sind einerseits die Selektivität und die Wirtschaftlichkeit (Menge des Mittels) sowie der Eintrag an unerwünschten Ionen in eine Lösung von übergeordneter Bedeutung. Bei Vorliegen eines gelösten Metallsalzes in hoher Konzentration kann dies durch Überschreiten der Sättigungskonzentration, beispielsweise durch Eindampfen, in fester Form ausgeschieden werden. Ebenso ist es möglich, mittels Abkühlen der Lauge das Ausfällen einer festen Substanz aus der Lösung zu realisieren. Die ablaufende Reaktion ist in Gleichung (8.26) angeführt, wobei angemerkt werden muss, dass das auskristallisierte Produkt einen hohen Anteil an Kristallwasser aufweist.^[148]



Die Fällung von Schwermetallionen ist meist nur bei sauren Lösungen in Form von Hydroxiden durch Zusatz einer basischen Reagenz realisierbar. Bei Absenkung des pH-Werts einer basischen Lösung durch eine Säurezugabe erfolgt das Abtrennen der Schwermetallionen hingegen nur in Einzelfällen, wie beispielsweise bei Wolfram.^[148]

Die vorhandene Lösung muss zuerst durch den Zusatz der Säure bzw. der Base neutralisiert werden, bevor die weitere für die Ausfällung erforderliche stöchiometrische Menge an Reagenz zugesetzt werden kann. Beim Abtrennen von sehr geringen Konzentrationen (wenige mg/l) an Schwermetallen aus einer Lauge kommt es zur Bildung von nicht absetzbaren Partikeln oder kolloidalen Lösungen.^[148]

Die Fällung von Ionen aus einer Flüssigkeit kann auch durch Oxidation und Reduktion (Veränderung der Oxidationsstufe) erfolgen. Beispielsweise ist hier die Zementation von

Kupfer durch Eisen zu nennen. Das unedlere Metall verdrängt das edlere aus der Lösung, welches elementar ausfällt und dadurch abgetrennt werden kann. Die ablaufende Reaktion ist in Gleichung (8.27) angeführt.^[148]



Dieses Verfahren wird bei geringen Konzentrationen (wenige Gramm) angewandt, wobei Restgehalte im mg-Bereich erzielbar sind^[148].

Liegen nach der Fällung feindisperse bis kolloidale Teilchen vor, dann muss in weiterer Folge ein chemisch-physikalischer Vorgang (Flockung) zur Abtrennung erfolgen. Sind die anfallenden Partikel im makroskopischen Bereich, dann ist ein mechanischer Trennvorgang beispielsweise durch Filtration ausreichend.^[162]

8.3.6 Praktische Untersuchungen zur Aufarbeitung des Prozesswassers

Aufgrund der hohen Chlorfrachten sowie der enormen Waschwassermengen ist das Einleiten des Prozesswassers in einen öffentlichen Kanal bzw. eine Kläranlage aus ökologischer Sicht undenkbar. Der Cl-Anteil führt zu einer Schaumbildung, welcher durch eine mechanische Behandlung nicht mehr abgebaut werden kann. Aufgrund der angeführten Probleme sowie zum Zurückgewinnen der Salzfracht muss eine entsprechende Abwasserbehandlung erfolgen.

In den nachfolgenden Kapiteln wird das Eindampfen des Prozesswassers sowie die Rückgewinnung des Aluminiums aus der Lösung erläutert.

8.3.6.1 Eindampfung des Prozesswassers

Durch das Aufheizen des beim Waschen des Krätzestaubs anfallenden Abwassers entstehen ein Kondensat sowie ein Eindampfrückstand. Die zur Durchführung der Eindampfexperimente erforderliche Versuchsanordnung ist Abbildung 8-28 dargestellt. Im angeführten Rundkolben wurde das Prozesswasser (blaue Lösung) erhitzt. Der dabei entstehende Dampf gelangt über einen Rückflusskühler in Form einer Flüssigkeit (Kondensat) in ein Becherglas, wobei im Reaktionsgefäß selbst ein fester Rückstand verbleibt.

In Tabelle 13-29 im Anhang LXVIII sind die Analysen des Kondensats und des Rückstands angeführt. Aus einem Liter Prozesswasser fallen bei einem Fest/Flüssig-Verhältnis von 1:1 in etwa 60 g Rückstand an. Dies entspricht 5 % der eingesetzten Krätzestaubmenge.



Abbildung 8-28: Versuchsaufbau der Eindampfversuche

Die bei der zweistufigen Wasserlaugung anfallenden Lösungen wurden zusammengeführt und ebenfalls eingedampft. Mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) erfolgte das Ermitteln der Zusammensetzungen der Rückstände, welche im Wesentlichen aus NaCl und KCl bestehen (siehe Tabelle 8-7). Der SO_4^{2-} -Anteil ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Aluminium- bzw. Kalziumsulfate zurückzuführen. Der Al-Gehalt liegt im Mittel bei 0,27 % und Kalziumfluorid ist ebenfalls in geringen Mengen enthalten. Die anfallende Salzmenge beim Einsatz von insgesamt 500 ml Wasser und 50 g Krätzestaub beträgt durchschnittlich 7 % der eingesetzten Krätzestaubmenge.

Tabelle 8-7: Zusammensetzung der Rückstände aus den Eindampfversuchen (Wasserlaugung)

Versuchsnr.	1	2	3	MW ¹⁾
Element/ Verbindung	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
Cl	50,06	51,59	51,23	50,96
K	29,59	29,56	31,56	30,24
Na	14,60	16,70	14,28	15,19
SO_4^{2-}	2,370	1,290	1,730	1,800
Ca	0,681	0,361	0,591	0,544
F	0,971	0,182	0,215	0,456
Al	0,536	0,119	0,153	0,269
Mg	0,878	0,071	0,090	0,347
Cu	0,151	0,045	0,068	0,088
Br	0,042	0,037	0,048	0,042
As	0,005	0,005	-	0,003
Zn	-	0,003	0,003	0,002
Si	0,042	0,003		0,015
Fe	0,024	-	-	0,008
Ni	0,001	0,002	0,003	0,002
Ba	-	-	-	-

¹⁾...MW = Mittelwert

Schwalbe^[85] gibt einen Preis für die Schmelzsalze bis zu 216 €/t an. Pro Tonne Krätzestaub können durchschnittlich 70 kg dieser Chloridmischung zurückgewonnen werden. Dies bedeutet, dass zur Herstellung von einer Tonne Salz 14,3 t Krätzestaub zu behandeln sind. Bei Vorhandensein von 680.000 t ergibt dies eine Gesamtmenge von 47.600 t Salz, was unter Berücksichtigung der Verunreinigungen einem Verkaufswert von ca. 4,76 Mio. € (Annahme: 100 €/t_{Salz}) entspricht.

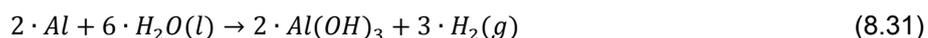
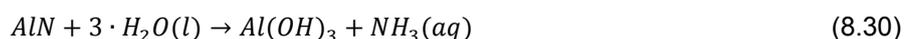
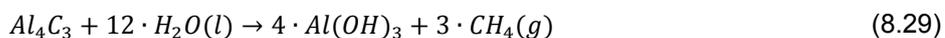
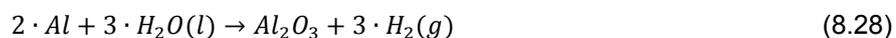
8.3.6.2 Fällungsversuche zur Rückgewinnung von Wertmetallen

Ziel dieser Versuchsserie ist durch Absenken des pH-Werts das Ausfällen des in der basischen Prozesslösung vorhandenen Aluminiums in Form einer Verbindung zu erreichen. In diesem Zusammenhang könnte auch das Hinzufügen eines Impfmittels erfolgen. Zu Beginn der praktischen Untersuchungen, bezüglich der Fällung der Wertmetalle aus dem Laugungsmedium, erfolgte das zweistufige Laugen von 200 g Krätzestaub mit jeweils 1 l Wasser (Feststoff-/Flüssigkeits-Verhältnis = 1:5). Der Filterkuchen wurde anschließend in 200 ml Wasser und 80 ml NaOH gelaugt, wodurch sich ein pH-Wert von 13 einstellte. Das Absenken der Basizität erfolgte durch den schrittweisen Zusatz von 25 ml HCl. Es bildete sich ein weißer Saum in der Lösung, welcher abgetrennt wurde. Der abfiltrierte Feststoff aus dem ersten Fällungsversuch enthielt 30,3 % Al, wobei sich durch Umrechnen in das Hydroxid ein Gehalt von 86,7 % Al(OH)₃ ergibt. Der Rest entspricht der enthaltenen Feuchte. Bei weiteren Untersuchungen fiel ein Reststoff an, welcher im Mittel 21 % Al enthielt. Durch Zusatz von Al(OH)₃ und dem optimalen Fällungsreagenz (z. B. Wasserstoffperoxid) lassen sich annähernd 100 % des in der basischen Lösung enthaltenen Aluminiums ausfällen^[131]. Liegen, wie bei den Laugungsversuchen mit NaOH erzielt, in der Lösung 41,4 g/l Al vor, so ergibt dies beim Fällungsprozess im Optimalfall 119,7 g Al(OH)₃ im getrockneten Zustand. Aus 800 g Krätzestaub können 1.000 ml Lösung mit dieser Aluminiumkonzentration hergestellt werden. Das bedeutet, dass zur Produktion von einer Tonne Aluminiumhydroxid 6,7 t Krätzestaub erforderlich sind. In der Literatur ist ein Preis von 350–530 €/t_{Al(OH)₃} angegeben^[164,165]. Bei einer vorliegenden Menge von 680.000 t Reststoff führt dies zu 101.800 t Hydroxid, was einen Verkaufswert von 20,4 Mio. € entspricht, bei einer Annahme von 200 €/t_{Al(OH)₃}. Es wurde gezielt mit einem niedrigeren Preis gerechnet, da auch Verunreinigungen wie z. B. Zink (ca. 1 %) und Silizium (ca. 0,5 %) im ausgefällten Reststoff enthalten sind.

Aufgrund der Gelbildung der Filtrierung und dem hohen Eisengehalt in der Lösung, was zu mehrstufigen Fällungsprozessen zur Fe-Abtrennung führt, waren die Schwefel- bzw. Salzsäure als Laugemedium auszuschneiden.

8.4 Untersuchung des Gasbildungspotenzials

Für eine Behandlung des Aluminiumkrätzestaubs im Großmaßstab ist das Gasbildungspotenzial des Reststoffs wesentlich. Nachfolgend sind jene Reaktionen angeführt, welche für eine Gasbildung verantwortlich sind:



Nach den angeführten Reaktionen wird ein explosives Wasserstoff-Methan-Gemisch frei, welches im Aufarbeitungsprozess zur Gefährdung von Mitarbeitern führen kann. Bei der Deponierung von Krätzestaub ist aufgrund des enthaltenen metallischen Aluminium bzw. dessen Karbide und Nitride damit zu rechnen, dass kontinuierlich Gase entweichen.

Ziel der praktischen Untersuchungen ist es, bei einer definierten Menge an Krätzestaub die gebildete Menge an Gasen zu messen und somit die Laugungsbehandlung im Kleinmaßstab nachzustellen.

8.4.1 Theoretische Berechnung des Gasbildungspotenzials

Anhand der vorliegenden chemischen Analysen (siehe Tabelle 8-1) und den in den Gleichungen (8.28) bis (8.31) angeführten Reaktionen kann die emittierte Gasmenge abgeschätzt werden. Die Berechnung erfolgte mit HSC Chemistry 6.12.

In Tabelle 8-8 sind die Ergebnisse der thermodynamischen Kalkulationen angeführt. Die Werte pro Tonne sind die maximal möglichen entstehenden Mengen je Tonne Krätzestaub, wenn der gesamte in der chemischen Analyse enthaltene Stickstoff in Form von Ammoniak und der Kohlenstoff als Methangas emittiert werden sowie das gesamte metallische Aluminium mit Wasser zu Aluminiumoxid bzw. -hydroxid und Wasserstoff reagiert.

Tabelle 8-8: Auflistung der maximal möglichen Gasmengen

Einheit	Gasemission je Tonne Krätzestaub		
	kg	Nm ³	l
CH ₄	26,5	37,0	37.000,0
H ₂	15,7	174,6	174.600,0
NH ₃	11,8	15,5	15.500,0

Der Wasserstoff kann zusätzlich noch durch chemische Reaktionen mit Metallen wie beispielsweise Zink, Nickel und Magnesium gebildet werden, welche jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht in dieser Form im betrachteten Reststoff enthalten sind^[149].

8.4.2 Versuchsaufbau bei der Untersuchung von unbehandeltem Material

Bei der ersten Versuchsserie wurde eine definierte Menge (700 g) des Aluminiumkrätzestaubs in ein Glasgefäß eingebracht und im selben Verhältnis wie bei den Rührversuchen (1:1) vermengt. Die Drehzahl lag bei 140 U/min und die Temperatur bei 22 °C. Das mechanische Rührwerk treibt den Rührer an, welcher für eine Umwälzung der Suspension sorgt. Das gebildete Gas entweicht aus der Flüssigkeit und gelangt in das nächste Gefäß, welches mit HCl gefüllt ist (siehe Abbildung 8-29).



Abbildung 8-29: Versuchsaufbau zur Untersuchung des Gasbildungspotenzials

Das im gasförmigen Medium enthaltene Ammoniak löst sich in Salzsäure, Wasserstoff und Methan jedoch nicht. Das H_2 - CH_4 -Gemisch gelangt weiter in den Wasserbehälter, bei welchem die Verdrängung des H_2O erfolgt. Dieses sammelt sich im Glaskolben und kann über das Volumen auf die aus dem Reststoff entwichene Wasserstoff-Methan-Menge rückgerechnet werden. Somit ist die Gesamtmenge des explosiven Gasmisches sichergestellt. Das in der Salzsäure gelöste Ammoniak bildet Ammoniumchlorid, welches durch Eindampfen der Lösung in fester Form zurückbleibt.

In der zweiten Versuchsserie wurde die zu behandelnde Probe schrittweise innerhalb von 4 h auf 80 °C erhitzt. Die Haltedauer bei dieser Temperatur lag bei 4 h. Nach 3 h erfolgte das Zuschalten des mechanischen Rührwerks, welches für eine Umwälzung des Krätzestaubs sorgte. Durch das Eindampfen der Salzsäure und das Abwiegen bzw. Analysieren des Ammoniumchloridrückstands sollte auf die emittierte Gasmenge geschlossen werden.

8.4.3 Gasbildung bei der Laugung von gemahlenem Krätzestaub

Ein Mahlvorgang für die Dauer von 5 min in einer Schwingmühle sollte die Aluminiumoxidschicht, welche das metallische Aluminium einschließt, aufbrechen, um neue und größere Reaktionsflächen zu erzeugen. Dadurch ist eine hohe Reaktivität des Al gewährleistet und die Gasbildung kann nach den in Kapitel 8.4 angeführten Reaktionen weiter stattfinden. Diese Behandlungsform stellt einen Extremfall dar, weil bei der eigentlichen Laugung im Großmaßstab die spezifische Oberfläche und somit die Reaktionsfläche des metallischen Aluminiums nicht so groß ist.

Der zerkleinerte Krätzestaub wurde nach dem Mahlen eingewogen (100 g) und dem Reaktionsgefäß zugeführt. Um die Folgewirkungen einer stoßartigen Reaktion zu vermeiden, wurde das Wasser schrittweise hinzugefügt, bis das 250 ml Gefäß entleert war. Der Rührer sorgt für eine gute Vermengung und Umwälzung des Materials bzw. der Suspension. Im Unterschied zur ersten Versuchsserie sorgt ein Zwischengefäß unmittelbar nach dem Reaktionsglas dafür, dass im Falle einer Sogwirkung die Salzsäure aufgefangen wird und nicht mit dem Krätzstaub-Wassergemisch in Kontakt tritt. Die Behandlungsdauer im kalten Zustand lag bei 4 Stunden. Im Anschluss erfolgte eine Erhitzung der Suspension auf 80 °C. Dieser Zustand wurde 2 Stunden lang gehalten.

8.4.4 Gasbildung bei gelaugtem Krätzestaub

In Tabelle 13-30 im Anhang LXIX sind die Ergebnisse der Gasbildungspotenzialuntersuchungen (ADR-Methode) des bereits mit Wasser vorbehandelten Materials angeführt. Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, dass dieser Wert durch die Laugungsbehandlung deutlich abnimmt. Das Gasbildungspotenzial vom unbehandelten Material beträgt im Mittel 1.000 ml/(kg·h). Daraus geht hervor, dass auch Grenzwertüberschreitungen beim unbehandelten Material vorliegen. Dies bedeutet jedoch nicht, dass im Falle einer Deponierung keine Geruchsbelästigung durch entweichendes Ammoniak auftritt.

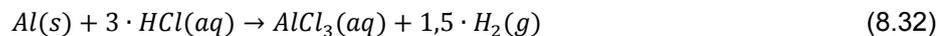
8.4.5 Diskussion der Ergebnisse zum Gasbildungspotenzial

Nachdem das Gasbildungspotenzial so gering war, dass sich kein Wasser in das Becherglas verdrängen ließ, ist anzunehmen, dass bei Versuchen im kalten Zustand praktisch keine messbare Gasentwicklung stattfand. Dies ist auf die Hydroxid- bzw. Oxidschicht um den metallischen Aluminiumkern zurückzuführen, wodurch eine Reaktion weitgehend verhindert wird (siehe Abbildung 8-1).

Selbst die Erwärmung der Suspension auf 80 °C führte nicht zum gewünschten Gasbildungseffekt, sodass die Vermutung zu Grunde lag, dass aufgrund der Feinheit des

Basismaterials bereits eine ausreichende Voroxidation stattgefunden hatte und sich durch das Mahlen die Größe der Reaktionsfläche des metallischen Aluminiums nicht veränderte. Allerdings trat eine Schaumschicht auf der Suspension auf, welche auf den hohen Chlorgehalt des Ausgangsmaterials zurückzuführen ist. Bei der Aufarbeitung im industriellen Maßstab könnten dadurch Problemen auftreten, da dieser Schaum auf dem H₂O schwimmt und in einer Kläranlage lediglich durchgeschleust wird. Beim hydrometallurgischen Behandeln von Filterstäuben tritt dieser Effekt ebenfalls ein, wobei der Schaum durch eine mechanische Behandlung nicht zerstört werden kann.^[129]

Zur Überprüfung des metallischen Aluminiumanteils im Ausgangsmaterial (ursprünglicher Krätzestaub) erfolgte nach einem separaten Laugungsversuch die Zugabe von 90 ml verdünnter Salzsäure (50 ml 37 % HCl mit Wasser auf 250 ml aufgefüllt) zur Suspension, wodurch folgende Reaktion abläuft:



Metalle wie Magnesium und Zink reagieren ebenso nach dieser Reaktionsgleichung wie Aluminium. Je nach Wertigkeit der Komponenten verändert sich die Menge des gebildeten Wasserstoffs. Durch die Masse des Krätzestaubs und der gebildeten H₂-Menge, welche indirekt über die Wasserverdrängung gemessen wird, könnte das Rückrechnen auf den Metallgehalt erfolgen. Nach Zugabe der Salzsäure wurde eine starke Gasbildung beobachtet, was sich in der Wasserverdrängung widerspiegelte. Die verdrängte Wassermenge lag im Bereich von 400 ml. Dies bedeutet, dass ausreichend metallisches Aluminium vorhanden ist, welches lediglich einer Aktivierung bedarf. Durch die Zugabe der HCl wird die Oxidschicht aufgebrochen und das metallische Aluminium liegt frei vor und kann reagieren. Dieser Effekt sollte ebenso durch eine Mahlung des Materials möglich sein. Es ist allerdings zu beachten, dass die Al-Oxidschicht sofort wieder entsteht. Mit zunehmender Einwirkungsdauer der Umgebungsluft steigt auch dessen Dicke. Das bedeutet, dass unmittelbar nach der Zerkleinerung die Laugungsbehandlung des Krätzestaubs erfolgen muss. Aus diesen Gründen könnte sich eine Nassmahlung zur Behandlung des Materials eignen. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens ist, dass durch die exotherme Oxidationsreaktion des Aluminiums sehr viel Wärme frei und das System aufgeheizt wird, sodass die Steuerung der Temperatur durch die Wasserzufuhr möglich wäre.

Solange im Krätzestaub noch Aluminium in metallischer Form oder als Nitrid beziehungsweise Karbid vorliegt, ist ein Gasbildungspotenzial nach den Reaktionen (8.28) bis (8.31) gegeben. Die Untersuchungen zeigten, dass eine Waschung mit Wasser bei Raumtemperatur oder auch bei erhöhten Temperaturen innerhalb anwendbarer Prozesszeiten kein Ausreagieren des Feststoffs erzielt wird und somit der Rückstand weiterhin ein beträchtliches Potenzial zur Gasbildung aufweist.

8.5 Bewertung und Empfehlung

Anhand der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials (siehe Tabelle 8-1, Kapitel 8.1.3) ist zu erkennen, dass eine größere Elementvielfalt vorliegt, wobei die enthaltenen Wertmetalle in geringen Mengen vorhanden sind. Aus der Charakterisierung geht hervor, dass der Reststoff teilweise auch Chrom, Blei, freies Eisen und Kupfer enthält, was auf ein Gemenge unterschiedlicher Rückstände hindeutet. Der Großteil (95 %) der im Krätzestaub enthaltenen Partikel besitzt eine Korngröße < 2 mm. Das Einschmelzen einer metallischen Aluminiumfraktion in dieser Größenordnung führt zu sehr hohen Abbrandverlusten. Aus diesem Grund ist eine pyrometallurgische Aufarbeitung auszuschließen.

Darüber hinaus kann bei näherer Betrachtung der einzelnen Partikel mit dem Rasterelektronenmikroskop erkannt werden, dass sich eine Oxidhülle um das Metallteilchen ausbildet. Vor allem bei den mit Wasser behandelten Teilchen besteht diese Schicht aus Hydroxiden, was allerdings mit dieser Analysetechnik nicht messbar ist. Die Dicke und die Zusammensetzung der vorhandenen Hülle ist von unterschiedlichen Bedingungen, beispielsweise der erschmolzenen Legierung, abhängig und variiert von einem Partikel zum nächsten. Diese könnte durch einen Mahlprozess aufgebrochen und das Metall freigelegt werden.

Die durchgeführten Wasserlaugungsversuche dienen zum Auswaschen der Salze bzw. zum Erzeugen eines unlöslichen Rückstands, welcher den Grenzwerten der Deponieverordnung (Eluatwerte und Gasbildungspotenzial) entspricht, sodass eine Endlagerung erfolgen kann. Der erhaltene Filterkuchen aus der Behandlung liegt in allen Bereichen unter dem Grenzwert, wobei jedoch durch das weiterhin vorhandene metallische Aluminium bzw. der passivierten reaktiven Bestandteile (z. B. Aluminiumnitrid) die Gasbildung nicht unterbunden ist. Zum Beispiel konnte Tage nach den Untersuchungen vom behandelten Material ein übel riechender Ammoniakgeruch wahrgenommen werden. Dies hat zur Folge, dass eine Deponierung des mit Wasser behandelten Krätzestaubs aus ökologischer Sicht nicht zielführend ist, da weiterhin eine entsprechende Belastung der Umwelt erfolgt.

Durch gezielte hydrometallurgische Behandlungen mit Salzsäure, Schwefelsäure bzw. Natronlauge ist das Zurückgewinnen von bestimmten Elementen (z. B. Aluminium) aus dem Krätzestaub möglich. Nach der Laugung mit H_2SO_4 wäre eine Optimierung der Phasentrennung zielführend, beispielsweise könnten Flockungsmittel Einsatz finden.

Die eingesetzte zweistufige Wasserlaugung dient zur Entfernung der Salze, welche nach dem Trocknen und einer entsprechenden Konditionierung wieder in den Schmelzprozess eingesetzt werden können. Das in der Lösung enthaltene Aluminium ist durch Zusatz von Fällungsreagenzien abzutrennen. Die Art dieser Reagenzien wird von dem jeweiligen Laugemedium beeinflusst. Der Rückstand der sauren bzw. basischen Laugeprozesse kann in alternativen Industriebereichen, beispielsweise der Zementindustrie, Anwendung finden.

Bei einer nasschemischen Aufarbeitung des vorliegenden Krätzestaubs ist allerdings die Gasentwicklung zu beachten, da das Material teilweise nicht sofort beim Zutritt von Feuchte reagiert, sondern einer Aktivierung durch beispielsweise Abrieb bedarf (Mahlung). Aus diesem Grund kann eine Eliminierung des Gasbildungspotenzials nicht durch eine einfache Waschung mit Wasser, sondern nur aufgrund einer aufwendigeren Behandlung erfolgen. Durch eine entsprechende Ruhezeit nach der Wasserlaugung sinken die Aluminium-, Fluorid- und Ammoniumstickstoffgehalte im Eluat, wodurch der Krätzestaub und bei der Eluierbarkeit hinsichtlich der untersuchten Werte keine weiteren Grenzwertüberschreitungen aufweisen. Das Prozesswasser muss durch die enthaltenen Schwermetalle sowie der großen Cl-Menge entweder im Kreislauf geführt oder entsprechend konditioniert werden. Darüber hinaus ist eine Rückgewinnung der Salzfracht aus ökonomischer Sicht zielführend, da diese Chloridmischung im Schmelzprozess des Sekundäraluminiums wieder Einsatz finden kann.

Des Weiteren wäre eine Kombination aus verschiedenen Aufbereitungs- und Klassierprozessen mit einer nasschemischen Behandlung zielführend. Durch das Mahlen des Krätzestaubs werden die Stoffaustauschflächen für chemische Reaktionen vergrößert, wodurch die Laugbarkeit steigt. Außerdem liegen Vergesellschaftungen unterschiedlicher Phasen vor, welche durch einen entsprechenden Mahlprozess trennbar sind.

9. Feuerfestausbruch aus der Sekundäraluminiumindustrie

Feuerfeste Erzeugnisse sind nichtmetallische keramische Materialien, welche hohen Temperaturen, korrosiven und erosiven Bedingungen in verschiedensten Industriebereichen, wie z. B. Metall, Glas und Chemikalien, standhalten. Die Einteilung der einzelnen Produkte erfolgt nach der Form und der Funktion (geformte und ungeformte Materialien, Funktionalprodukte und wärmedämmende Erzeugnisse). Die Anforderungen (z. B. Schmelzbereich, mechanische Eigenschaften) der einzelnen feuerfesten Produkte an die jeweiligen Einsatzgebiete werden durch Variation der Zusammensetzungen angepasst. Die Grundstoffe der Erzeugnisse sind im Wesentlichen CaO, MgO, Al₂O₃, ZrO₂, Cr₂O₃, SiO₂ und C. In Tabelle 9-1 ist sowohl eine Unterteilung der einzelnen feuerfesten Erzeugnisgruppen (sauer, basisch und neutral) und deren Zuordnung zu den einzelnen Industriebereichen als auch die maximale Einsatztemperatur dargestellt.^[166,167]

Tabelle 9-1: Zuordnung einzelner Feuerfestprodukte zu einzelnen Industriesparten^[167]

Erzeugnisse	Silika	Schamotte	Bauxit	Chromerz	Korund	Zirkonoxid	Doloma	Magnesia
Industriebereich	G	A	A	S, G, Z, NE	A	S	S	Z, S, NE
max. Einsatztemperatur in °C	1.600	1.300	1.500	1.700	1.650	1.800	1.750	1.800
	sauer			neutral		basisch		

G...Glasindustrie, A...alle Industriebereiche, S...Stahlindustrie, Z...Zementindustrie, NE...Nichteisenmetallindustrie

Durch die strenger werdenden gesetzlichen Auflagen und mangelnden Deponierungsmöglichkeiten kommt dem Recycling feuerfester Materialien immer größere Bedeutung zu. Die Kosten für eine Ablagerung betragen rund 100 €/t Feuerfestmaterial (Stand 2005)^[166]. Die bisher erreichten Rücklaufquoten befinden sich in Deutschland bei 15–20 %, in Japan bei 10 % und in Nordamerika bei 2–5 % (Stand 1998)^[166]. Nach Nystrom^[168] liegt eine weltweite Recyclingquote von 10 % vor. Der Feuerfestkonzern RHI AG stellt international 1,8 Mio. t/Jahr an Produkten her, wovon in etwa 80.000 t/Jahr rezykliert werden^[167]. Je Tonne Sekundäraluminium fallen zirka 2 kg Ofenausbruch an, was global gesehen zu einer erheblichen Reststoffmenge führt^[169]. In Österreich lag im Jahr 2009 die zu deponierende Menge von diesem Material (inklusive Hütten- Gießereischutt) bei 164.000 t^[23].

Die Feuerfestindustrie versucht zur Minimierung des zu deponierenden Ausbruchs einerseits die Standzeit der Ausmauerungen zu erhöhen und andererseits das Material einem Recycling zuzuführen. Die Motivation zum Wiederverwerten von hochtemperaturbeständigen Reststoffen liegt in der Wertschöpfung durch Einsparung von Deponiekosten sowie der Verringerung von CO₂-Emissionen bei den energieintensiven Prozessen der Primär-

gewinnung. Ein weiterer Vorteil ist die Bekanntheit der Zusammensetzung des Zustellkonzepts.^[167]

Eine sortenreine Erfassung gestaltet sich äußerst schwierig, da alleine innerhalb eines Aggregats unterschiedliche Feuerfesterzeugnisse eingesetzt werden. Weitere Verunreinigungen kommen durch Infiltrationen sowie den oberflächlichen Angriff von Schlacke und Metallbad zustande. Aufgrund der hohen Temperaturen sowie dem Ablauf chemischer Reaktionen liegen andere Materialeigenschaften vor. Zirka 50 % der im metallurgischen Bereich eingesetzten feuerfesten Steine werden durch Stoffumwandlung, Anreicherung mit Fremdstoffen und Vermischung mit anderen Auskleidungszonen verbraucht, wodurch der Wiedereinsatz in Form von Sekundärprodukten nicht möglich ist.^[166,167]

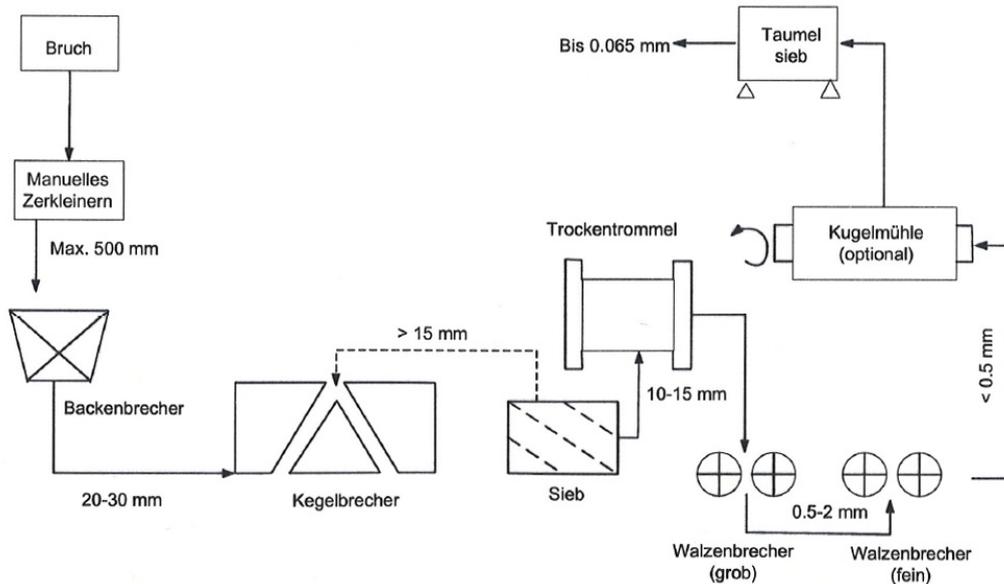
Es ist daher zielführend anzudenken, dass die abzulagernden Materialien in alternativen Industriebereichen (z. B. Baustoffindustrie) zum Einsatz kommen. Durch entsprechende Aufbereitungsprozesse kann eine Abtrennung von beinhaltenden Wertmetallen erfolgen und der überbleibende Rohstoff z. B. als Additiv im Straßenbau dienen. Des Weiteren wäre die Anwendung bei der Zementherstellung und der Zusatz bei Schleifmitteln sowie Schlackenbildnern denkbar.^[166]

9.1 Feuerfestzustellungen ausgewählter Aggregate

In den Anhängen LXX–LXXII sind einige Beispiele der mit feuerfestem Material ausgekleideten Schmelzaggregate aus der Aluminiumsekundärmetallurgie angeführt. Aufgrund der Vielfalt der verwendeten feuerfesten Zustellungen sowie den unterschiedlichen eingesetzten Legierungen beim Schmelzprozess ist das Entwickeln geeigneter Recyclingverfahren durch die Materialenvielfalt sehr komplex.

9.2 Recyclingtechniken

Grundsätzlich ist zwischen Prozessen, bei welchen ausschließlich eine Rückgewinnung der Metalle, das Recycling der feuerfesten Materialien oder von beiden erfolgt, zu unterscheiden. Für eine Verwertung sind besonders Ofenausbrüche geeignet, deren Rohmaterial auf Basis von Al_2O_3 , MgO oder $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ ist. Aus den eingesetzten Formerzeugnissen kann mit Hilfe eines entsprechenden Aufarbeitungsverfahrens die Herstellung von Recyclingsteinen erfolgen. Dabei ist jedoch auf eine sortenreine Erfassung sowie eine Abtrennung von Verunreinigungen (z. B. Aschereste) zu achten. Ein allgemeines Prozessschema, welches für verschiedene Industriezweige (z. B. Stahl, Glas etc.) angewendet werden kann, ist in Abbildung 9-1 dargestellt.^[166]

Abbildung 9-1: Verfahrensschema zur Rückgewinnung von Feuerfestmaterial^[166]

Schamottesteine dienen als Feuerfestmaterial und bestehen aus 50–80 % SiO_2 und 10–45 % Al_2O_3 . Der Ofenausbruch kann in der Primärmetallgewinnung zur Schmelzflusselektrolyse als Siliziumlieferant für die Herstellung von AlSi-Legierungen chargiert werden.^[166]

Nach einer Aufbereitung und Abtrennung von Verunreinigungen können aluminiumreiche Feuerfesterzeugnisse beispielsweise als Schlackenbildner dienen, als auch nach einer entsprechenden Konditionierung in der Keramik- oder Baustoffindustrie Anwendung finden^[170]. Bei Anwesenheit von Blei ist das Rezyklieren bzw. Deponieren mit Problemen verbunden, da der Pb-Gehalt so hohe Werte annehmen kann, dass der Ofenausbruch als gefährlicher Abfall eingestuft werden muss^[171].

Die hochaluminiumreichen gebrauchten Feuerfestzustellungen von Flammöfen der Primär- und Sekundäraluminiumindustrie können aufgrund des hohen Tonerdegehalts in der Zementherstellung als Zusatzstoff dienen^[172,173].

10. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der Dissertation erfolgte die Betrachtung von unterschiedlichen Reststoffen aus der Sekundäraluminiumindustrie, wobei im Wesentlichen die Schwerpunkte im Bereich der Verfahrenstechnik für das Recycling, der Charakterisierung dieser Materialien sowie der experimentellen Untersuchungen zur Optimierung bestehender Technologien oder zur Entwicklung neuer Prozesse gelegt wurde. Im Speziellen handelt es sich um Krätze, Salzschlacke, Krätzerückstand und -staub sowie Feuerfestausbruch. In der Literatur sind nur teilweise Daten bezüglich der Zusammensetzung, Phasenanalytik sowie Einflüsse von einzelnen Verfahrensparametern angegeben, sodass umfangreiche praktische Versuche durchgeführt wurden.

Alle der betrachteten Rückstände, wie beispielsweise Krätzestaub oder die Salzschlacke, zählen nach dem AWG zu den gefährlichen Abfällen, was unter anderem an der Eluierbarkeit einiger Substanzen sowie der Gasbildung bei der Deponierung liegt. Das Ablagern bzw. Endlagern ist dementsprechend mit hohen Kosten verbunden, wodurch neue Technologien zur Aufarbeitung dieser Reststoffe einen immer höheren Stellenwert einnehmen. Teilweise gibt es sehr effiziente Verfahren zur Verwertung von Reststoffen aus der Aluminiumsekundärmetallurgie, welche jedoch noch nicht wirtschaftlich sind. Dies ist nur durch eine Vernetzung von geeigneten Aufbereitungsprozessen mit einer entsprechenden metallurgischen Behandlung möglich. Speziell bei der Betrachtung von Reststoffen mit einer geringen Korngröße spielt das hydrometallurgische Verwerten eine bedeutende Rolle. Durch die steigenden Deponierkosten sowie einer entsprechenden gesetzlichen Verankerung zur Aufarbeitung könnte eine Ablagerung vermieden werden.

Im Rahmen der praktischen Untersuchungen zur Verwertung von Krätze erfolgte der Vergleich zwischen unterschiedlichen Aufbereitungsverfahren. Diese Betrachtung ergab, dass ein erhebliches Potenzial zum Erzielen höherer Gewinne für eine Sekundärhütte bei Einsatz einer schmelzmetallurgischen Krätzeaufarbeitung gegeben ist. Des Weiteren wurden Versuche zur mechanischen Aufarbeitung von Krätze durchgeführt, bei welchen eine große Menge an Feinanteil (Krätzestaub und -rückstand) anfiel. Liegt keine entsprechende Verwertungsmöglichkeit für diese Fraktion vor, ist aus ökologischer und ökonomischer Sicht sowie im Sinne einer nachhaltigen Entwicklung auf die Implementierung dieser mechanischen Prozesse zu verzichten. Durch praktische Untersuchungen sowie einer Kosten-Nutzen-Bilanz konnte ein erhebliches Potenzial zur Erhöhung der Gewinnmargen des Krätzeaufbereitungsprozesses anhand eines Schmelzbetriebs aufgezeigt werden.

Zum Aufarbeiten von Salzschlacke gibt es zahlreiche Verfahren, wobei sich die Löse-Kristallisations-Technologien durchgesetzt haben. Diese arbeiten annähernd rückstandsfrei (Zero-Waste-Verfahren) und alle anfallenden Teilmengen stellen verwertbare Produkte dar.

Zur Erhöhung der aus der Salzschlackeaufarbeitungsanlage zurückkommenden Rücklauf-Aluminium-Mengen wurde seitens eines Anlagenbauers ein Aggregat zum Kühlen von Salzschlacke entwickelt. Nach dem Stand der Technik erfolgt das Ausbreiten des heißen Reststoffs am Hüttenflur, was zu erheblichen Oxidationsverlusten führen kann. Im Zuge dieses Projekts waren praktische Versuche zur Ermittlung der Haftneigung, des Abbrands an metallischem Aluminium in der Salzschlacke, der Eisenaufnahme durch die Stahlwände sowie Oxidationsversuche von Reinaluminium erforderlich. Diese Parameter bilden die Basis für die optimale Prozessführung beim industriellen Einsatz sowie zum Konzipieren des Aggregats. Die praktischen Untersuchungen ergaben, dass das in der Salzschlacke enthaltene metallische Aluminium teilweise abbrennt und zu Verlusten führt. Durch eine geeignete Kühltechnologie kann daher der Oxidation entgegen gewirkt werden.

Für den Krätzerückstand (Krätzestaub) existieren unterschiedliche Prozesse, beispielsweise kann eine nasschemische Aufarbeitung mit Natronlauge und Schwefelsäure sowie Wasser erfolgen. Bei dem basischen bzw. sauren Verfahren wird jeweils das enthaltene Aluminium gelöst und durch verschiedene Fällungsreagenzien wieder aus der Lösung abgeschieden. Die Produkte sind dabei entweder Aluminiumsulfat oder -hydroxid, welche leicht verunreinigt im feuchten Zustand vorliegen. Bei der Wasserlaugung werden lediglich die eluierbaren Substanzen ausgewaschen, wodurch eine salzhaltige Lösung auftritt. Das enthaltene metallische Aluminium sowie das Aluminiumkarbid und -nitrid reagieren dabei teilweise zu Al_2O_3 sowie $\text{Al}(\text{OH})_3$. Durch die entstehende Oxidschicht um die Al-Partikel, welche im Krätzerückstand enthalten sind, muss eine Vorbehandlung unter Veränderung der Randbedingungen (z. B. Temperatur-, Druckerhöhung, eine Mahlung oder eine Säurebehandlung) zum Lösen dieses Films erfolgen. Auch der Einsatz in alternativen Industriebereichen, wie beispielsweise bei der Zementherstellung, wäre denkbar, jedoch sind dabei strenge Grenzwerte einzuhalten. So dürfen weder die Schwermetall- noch der Chlorgehalt zu hohe Werte aufweisen. Dies macht wiederum eine Vorbehandlung von Krätzerückstand vor dessen stofflicher Verwertung unumgänglich.

Für die in der Aluminiumsekundärmetallurgie anfallenden Reststoffe gibt es nach dem Stand der Technik Verwertungsverfahren, welche jedoch häufig im Vergleich zu einer Deponierung hohe Kosten aufweisen, was sich auf die Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses auswirkt. Beispielsweise sind hier die Filterstäube zu nennen, wo aufgrund des hohen Anteils an PCDD/F sowie PAK und PCB eine spezielle Aufarbeitung unter Zerstörung dieser Schadstoffe erfolgen muss. Dies ist etwa nach einer Destillation durch Zusatz von Natrium sowie durch thermische Behandlungen möglich. Häufig werden Filterstäube auf Sonderdeponien gelagert.

Weiters liegt ein besonderes Augenmerk auf den in erheblichen Mengen anfallenden Krätzestäuben bei der mechanischen Krätzeaufbereitung vor. Eine Deponierung von diesem

Rückstand ist durch die Gasbildung sowie der eluierbaren Substanzen aus ökologischen Gründen nicht zielführend. Früher erfolgte eine obertägige Endlagerung von diesem Reststoff. Teilweise wird heutzutage versucht, diese Deponiekörper aufzuarbeiten, um eine weitere Schädigung durch die emittierenden Substanzen, von Mensch und Umwelt einzudämmen. Es wäre auch der Einsatz in alternativen Industriebereichen, beispielsweise der Zementindustrie, denkbar. Hierfür müssen allerdings bestimmte Grenzwerte eingehalten werden, wofür, wie bei den Krätzerückständen, zumindest ein Behandlungsschritt erforderlich ist.

Nach dem Stand der Technik gibt es keine wirtschaftlichen Aufarbeitsverfahren für Krätzestaub. Dies ist auch durch die in diesem Reststoff enthaltenen Elementvielfalt sowie der Inhomogenität des Materials zu begründen. Aufgrund der geringen Korngröße des enthaltenen metallischen Aluminiums bieten sich in Folge des hohen Abbrands beim Schmelzprozess pyrometallurgische Verfahren nicht an. Bei der hydrometallurgischen Aufarbeitung von Krätzestaub liegt das Hauptaugenmerk auf dem Ziel der Behandlung. Soll das Material deponierfähig gemacht werden, dann kommt dem Eluat-Wert große Bedeutung zu, welcher sehr stark vom Salzgehalt abhängig ist. Ist der Schwerpunkt auf die Erzeugung eines bestimmten Produkts gerichtet, dann wäre eine saure bzw. basische Laugung mit Rückgewinnung der Metalle mithilfe spezieller Extraktionsverfahren zielführend. Eine zweistufige Wasserlaugung dient beispielsweise zur Entfernung der Salze, welche nach dem Trocknen und einer entsprechenden Konditionierung wieder in den Schmelzprozess eingesetzt werden können. Das in der Lösung enthaltene Aluminium ist durch Zusatz von Fällungsreagenzien abzutrennen und die Art dieser Reagenz wird von dem jeweiligen Laugemedium beeinflusst. Der Rückstand der sauren bzw. basischen Laugeprozesse kann in alternativen Industriebereichen, wie der Zementindustrie, Anwendung finden. Im Zuge der praktischen Untersuchungen wurden zwei vermarktbar Produkte, die Salzfracht und das Aluminiumhydroxid, erzielt.

Die Recyclingquote des Feuerfestausbruchs liegt global betrachtet im Mittel bei 10 %. Das Verwerten von diesem Reststoff stellt eine besondere Herausforderung an die Industrie dar. Durch die steigenden Deponiekosten wird stets nach Verfahren gesucht, um diesen Rückstand aufarbeiten zu können, wobei die fehlende oder mangelnde Infrastruktur den Aufarbeitungsprozess erschwert. In den einzelnen Schmelzaggregaten sind häufig sehr viele unterschiedliche feuerfeste Erzeugnisse in Verwendung, wodurch eine sortenreine Erfassung fast unmöglich ist. Je nach hergestellter Metalllegierung erfolgen Wechselwirkungen mit der feuerfesten Auskleidung, wodurch als Folge der Zusammensetzungsveränderung verschiedenste Materialeigenschaften vorliegen. Dies erschwert den Aufbereitungsprozess enorm. Das Ziel muss demnach sein, dass durch entsprechende Konditionierungen Verunreinigungen abgetrennt werden, sowie ein

Anwendungsgebiet für den Mischreststoff zu finden, bei welchem allen ökologischen, ökonomischen und nachhaltigen Anforderungen nachgekommen wird. Auch beim Feuerfestausbruch wäre eine gesetzliche Verankerung der stofflichen Verwertung anzustreben. Dadurch werden die Deponiekapazitäten entlastet und die Entwicklung von Aufbereitungsverfahren vorangetrieben.

11. Literaturverzeichnis

- [1] Huber-Humer, M.: Abwasser- und Abfallwirtschaft. Online im Internet: <http://www.wau.boku.ac.at/fileadmin/_/H81/H811/Skripten/811352/ABF/811352_Teil3_SS09_HZ.pdf> (Abruf: 17-3-2011).
- [2] Krupp, E.: Kalibergbau und Aluminium-Recycling in der Region Hannover. Online im Internet: <<http://region-hannover.bund.net/fileadmin/bundgruppen/bcmshannover/bergbaufolgen/ZukunftsfaehigerKalibergbauAbschlussbericht.pdf>> (Abruf: 17-3-2011).
- [3] Prillhofer, R. und andere: Verwertung von Reststoffen beim Aluminium-Recycling. BHM 3 (2008), 2–7.
- [4] Birnbaum, J.: Alu-Recycling statt Autoglas-Produktion. Online im Internet: <<http://www.kleinezeitung.at/steiermark/leoben/2636643/alu-recycling-statt-autoglas-produktion.story>> (Abruf: 14-3-2011).
- [5] Hütte Klein-Reichenbach. Online im Internet: <<http://www.hkb.at/deutsch/unternehmen.html>> (Abruf: 14-3-2011).
- [6] AMAG Casting. Online im Internet: <<http://www.amag.at/AMAG-Casting.1170.0.html>> (Abruf: 14-3-2011).
- [7] Zahlen & Fakten Aluminium Lend. Online im Internet: <<http://www.sag.at/Zahlen-Fakten.524.0.html>> (Abruf: 14-3-2011).
- [8] Winter, B. and others: Abfallvermeidung und -verwertung: Aschen, Schlacken und Stäube in Österreich. Umweltbundesamt, 2005.
- [9] Nyallay, V.: Optimization of an aluminium strip casting process. Montanuniversität Leoben, Diplomarbeit, 2002.
- [10] Schneider, C. und Wolf, S.: Processing of salt slag from secondary aluminium production. Online im Internet: <http://www.iar.rwth-aachen.de/www/upload/Publikationen/download/bis1999/v12_sfb525.pdf> (Abruf: 20-3-2012).
- [11] Krone, K.: Aluminiumrecycling - Vom Vorstoff bis zur fertigen Legierung. Düsseldorf, Vereinigung Deutscher Schmelzhütten, 2000.
- [12] Profit aus der Dose. Online im Internet: <<http://www.deraktionaer.de/aktien-deutschland/profit-aus-der-dose-6756649.htm>> (Abruf: 17-3-2011).
- [13] Gerke, M.: Untersuchungen zum Einsatz von Schmelzsalmen bei der Verarbeitung spezieller Aluminiumschrotte und Krätzen. RWTH Aachen, Dissertation, 2002.
- [14] Vogt, R. und andere: Beitrag der Abfallwirtschaft zur nachhaltigen Entwicklung in Deutschland. ifeu-Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg gGmbH, 2006.
- [15] Molina, J.: Abengoa-Leader in Niche Recycling Markets: A fact, a challenge, an opportunity. Abengoa, 2011.
- [16] Sarc, R.: Behandlung von gefährlichen Abfällen. Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik, Vorlesungsskriptum, Montanuniversität Leoben, 2011.
- [17] Lorbeer, K.: Treatment and disposal of residues from aluminium dross recovery. Vorlesungsunterlagen, Abfallwirtschaft II, Montanuniversität Leoben, 2010.
- [18] Himmel, W.: Behandlung von gefährlichen Abfällen. Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik, Vorlesungsskriptum, Montanuniversität Leoben, 2010.
- [19] Lebensministerium: AbfSN-Liste. Online im Internet: <www.lebensministerium.at/filemanager/download/7617> (Abruf: 2-11-2011).
- [20] Yoshimura, H. N. und andere: Evaluation of aluminum dross waste as raw material for refractories. *Ceramics International* 34 (2008), 581–591.

-
- [21] Verordnung des Bundesministers für Umwelt, Jugend und Familie über die Festsetzung von gefährlichen Abfällen und Problemstoffen (Festsetzungsverordnung gefährliche Abfälle). Online im Internet: <<http://www.ris.bka.gv.at/GeltendeFassung.wxe?Abfrage=Bundesnormen&Gesetzesnummer=10011043>> (Abruf: 17-3-2011).
- [22] Rechtsinformationssystem(RIS): Bundesrecht konsolidiert: Gesamte Rechtsvorschrift für AEV Abfallbehandlung. Online im Internet: <<http://www.ris.bka.gv.at/GeltendeFassung.wxe?Abfrage=Bundesnormen&Gesetzesnummer=10011166&ShowPrintPreview=True>> (Abruf: 20-12-2011).
- [23] Umweltministerium: Bundesabfallwirtschaftsplan 2011 - Entwurf. 2011.
- [24] Becker, E.: Reststoffe des Aluminiumrecyclings - Chancen der Aufarbeitung und Weiterverarbeitung. RWTH Aachen, Dissertation, 1993.
- [25] Schirk, P. G.: Complete aluminium dross processing technology. TMS Annual Meeting, Light Metals, 1997, 1163–1166.
- [26] Konetschnik, S.: Verwertungsstrategien für gefährliche nichteisenmetallhaltige Rückstände. Montanuniversität Leoben, Dissertation, 2010.
- [27] Bruckard, W. J. und andere: The recovery of aluminium metal from primary and secondary aluminium drosses by wet grinding and screening. TMS Annual Meeting, Light Metals, 2005, 1203–1208.
- [28] Petavratzi, E. und S. Wilson: Residues from aluminium dross recycling in cement. MinRes, 2007,
- [29] Schmitz, C.: Handbook of Aluminium Recycling - Fundamentals, Mechanical Preparation, Metallurgical Processing and Plant Design. Essen, Vulkan-Verlag GmbH, 2006.
- [30] Prillhofer, R.: Aluminiumkrätze- und Salzschlackenaufbereitung - Zero Waste Teil II: Reststoffverwertung. Montanuniversität Leoben, Bakkalaureatsarbeit, 2009.
- [31] Manfredi, O. und andere: Characterizing the Physical and Chemical Properties of Aluminium Dross. Journal of Metals 49 (1997), 48–51.
- [32] Manfredi, O.: Beitrag zur Charakterisierung von Aluminiumkrätzen. Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Werkstoffwissenschaften der Technischen Universität Berlin, Dissertation, 1997.
- [33] Lehnert, W. und andere: Aluminiumtaschenbuch - 15. Auflage. 2.Band:Umformen, Gießen, Oberflächenbehandlung, Recycling und Ökologie. Düsseldorf, Aluminium-Verlag GmbH, 1996.
- [34] Prillhofer, R.: Aluminiumkrätze- und Salzschlackenaufbereitung - Zero Waste Teil I: Literatur- und Patentstudie. Montanuniversität Leoben, Bakkalaureatsarbeit, 2009.
- [35] Taylor, M. B.: The inert gas dross cooler (IGDC). TMS Annual Meeting, Las Vegas, Light Metals 1995, 1995, 819–822.
- [36] Herbert, J.: The art of dross management. Aluminium Times April/May (2007), 44–45.
- [37] Roth, D. J. und andere: Metal Recovery Process from Aluminum Dross. US 4.386.956 (1983).
- [38] Peel, A. und andere: Dross Processing Technology. Materials Science Forum 630 (2010), 53–60.
- [39] Shinzato, M. C. und R. Hypolito: Solid waste from aluminium recycling process: characterization and reuse of its economically valuable constituents. Waste Management 25 (2005), 37–46.
- [40] Ruff, W.: From waste to valuable raw material: refinement of aluminium dross. Aluminium Vol. 74 No.1-2 (1998), 16–23.
- [41] Paul, R.: Inertgas Krätzekühler. Online im Internet: <http://www.linde-gas.de/international/web/lg/de/like35lgde.nsf/docbyalias/nav_fro-kue_kraetze> (Abruf: 30-8-2011).
- [42] Dostoc®: Gas Cooler Technology. Online im Internet: <<http://www.docstoc.com/docs/82950647/Gas-Cooler-Technology>> (Abruf: 22-6-2012).
- [43] Roth, D. J. und P. G. Schirk: Cold Cleaning and Concentrating of Non-Ferrous Dross. The Minerals, Metals & Materials Society, Recycling of Metals and Engineered Materials, 2000, 1105–1112.
-

- [44] Perry, O. H.: The development of the modern dross press. TMS Annual Meeting, Nashville, Tennessee, Light Metals, 2000, 675–678.
- [45] Roth, D. J. und A. R. Beevis: Maximizing the aluminium recovered from your dross and elimination of any waste products in dross recycling. TMS Annual Meeting, Las Vegas, Light Metals 1995, 1995, 815–822.
- [46] Ruff, W.: Vorrichtung zur weitgehenden Entfernung von flüssigem Metall aus Metallkrätzen unter gleichzeitiger Verdichtung zu Krätzblöcken. DE 19605532A1 (1997).
- [47] Bramley, A.: Rotation System for Press Head. US 5.906.790 (1996).
- [48] Institute of Indian Foundrymen: Recycling Aluminium Dross. Indian Foundry Journal 30 (1984), 24.
- [49] Kos, B.: Process for obtaining fluid light metals from a dispersed mixture. US 5.900.039 (1997).
- [50] Antretter, T. und W. Schreiner: Projektbesprechung, Montanuniversität Leoben, 2009.
- [51] Spoel, H.: Method for recovery non-ferrous metals from scrap and dross. US 5.540.752 (1996).
- [52] Universität Weimar: Aufarbeitung von Baustoffen und Wiederverwertung . Online im Internet: <http://www.uni-weimar.de/Bauing/aufer/Lehre/Wintersemester/Modul%20AMech_Verfahrenstechnik%20I/WS_09_10/Folien%20f%FCrs%20Netz-PT%20I/5_Zerkleinern.pdf> (Abruf: 4-12-2009).
- [53] Pawlek, F.: Metallhüttenkunde. Berlin-New York, Walter de Gruyter & Co, 1983.
- [54] Kos, B.: Method to separate metallic phase from other phases containing same device to carry out the method. US 5.401.294 (1995).
- [55] Butty, S.: Alurecycling in neuer Effizienz. Online im Internet: <http://www.alu-news.de/fileadmin/AluNews/Archiv_AKN/Sonderheft_ALUMINIUM_2010.pdf> (Abruf: 1-9-2011).
- [56] Ünlü, N. und M. G. Drouet: Comparison of salt-free aluminium dross treatment processes. Resources, Conservation and Recycling 36 (2002), 61–72.
- [57] Hwang, J. Y. und andere: Recovery of Metals from Aluminium Dross and Saltcake. Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering 5 (2006), 47–62.
- [58] Böhm, A.: Abfallaufbereitung. Vorlesungsskriptum, Institut für Aufbereitung und Veredlung, Montanuniversität Leoben, 2010.
- [59] Cromwell, P. J.: Method for processing dross. US 4.126.673 (1978).
- [60] Fair, K. J. und andere: Upgrading of aluminium dross by selective comminution and sizing. CIM Bulletin 80 No. 900 (1987), 73–78.
- [61] Cassells, J. M. und P. A. Rusin: Removal and Reuse of Aluminium Dross Solid Waste. The Minerals, Metals & Materials Society, Light Metals, 1993, 1075–1081.
- [62] Roth, D. J.: The approach to zero waste from smelter and secondary dross processing. Materials Science Forum 693 (2011), 24–32.
- [63] Skurko, R.: Dross Processing. US 6.082.641 (1998).
- [64] Alfaro, I.: Technische und wirtschaftliche Gesichtspunkte bei der Entstehung und der Verarbeitung von Aluminiumkrätze. Aluminium 62 (1986), 259–264.
- [65] Firma Didion: Rotary Tumblers / Metal Reclaimers. Online im Internet: <<http://www.didion.com/dross-reclaimers.html>> (Abruf: 25-4-2012).
- [66] Didion, C. J. und M. S. Didion: Rotary Crusher/Reclaimer for Reclaiming and Reclassifying Sand and Related Aggregates from Lump Materials. US 5.794.865 (1998).
- [67] Didion, M. S.: Rotary Tumbler and Metal Reclaimer. US 0.139.915 A1 (2011).
- [68] Paulitsch, H. und andere: Vergleich des Abbrandverhaltens beim Rezyklieren von Aluminiumspänen und -briketts. Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 156 (2010), 6–13.
- [69] Fa.Retsch: Scheiben-Schwingmühle. Online im Internet: <<http://www.retsch.de/de/produkte/zerkleinern/scheibenmuehlen/rs-200/>> (Abruf: 14-6-2012).

-
- [70] Schneider, K.: Die Verhüttung von Aluminiumschrott. 3. Auflage - Metall-Verlag GmbH, Berlin, 119–130, 1970.
- [71] Zholnin, A. G. und andere: Peculiarities of aluminium dross melting in a laboratory tilting furnace. TMS Annual Meeting, Light Metals, 2004, 943–947.
- [72] Sydykov, A. und andere: Impact of parameter changes on the aluminium recovery in a rotary kiln. TMS Annual Meeting, Light Metals, 2002, 1045–1052.
- [73] Peel, A. und andere: Preserving metal units utilising the latest generation of aluminium dross press. Materials Science Forum 693 (2011), 33–43.
- [74] Air Products GmbH: Sauerstoffeinsatz im Drehtrommelofen. Online im Internet: <http://www.airproducts.de/news/newproducts_lean.htm> (Abruf: 22-6-2012).
- [75] Yerushalmi, D.: Recent Advances in Automated Controls Revolutionizing Rotary Furnace Efficiency. Light Metal Age 58,7-8 (2000), 68–70.
- [76] Altek L.L.C.: Salt Slag Presses. Online im Internet: <<http://www.alket-al.com/dross-processing-presses.asp>> (Abruf: 8-3-2012).
- [77] Kärntner Maschinenfabriken Egger GmbH: MasterMax. Online im Internet: <http://www.kmf.at/de/products/aluminium_recycling/mastermax> (Abruf: 28-8-2012).
- [78] Boin, U. und andere: Stand der Technik in der Sekundäraluminiumerzeugung im Hinblick auf die IPPC-Richtlinie. Umweltbundesamt, 2000.
- [79] Auer, A.: Studie ACEmax. Fa.METREM, 2010.
- [80] Pfeiler, C. und H. Raupenstrauch: Simulation des KMF Aluminiumschrottschmelzaggregates. Montanuniversität Leoben, Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik, 2010.
- [81] Statistik Austria: Verbraucherpreisindex (VPI). Online im Internet: <http://www.statistik.at/web_de/statistiken/preise/verbraucherpreisindex_vpi_hvpi/zeitreihen_und_verkettungen/index.html> (Abruf: 23-8-2012).
- [82] Potesser, M.: Mündliche Überlieferung. Messer Austria GmbH, 2012.
- [83] Energie-Control Austria: KMU Energiepreis-Check. Online im Internet: <<http://www.e-control.at/de/industrie/service-beratung/schwerpunkt-kmu/kmu-energiepreis-check/energiepreis-check-application>> (Abruf: 28-8-2012).
- [84] Rasch, A. A.: Erfolgspotential Instandhaltung. Berlin, Duisburger Betriebswirtschaftliche Schriften, 21. Auflage, Erich Schmidt Verlag, 2000.
- [85] Schwalbe, M.: Entstehung und Aufbereitung von Krätzen und Schlacken in der Aluminiumherstellung und -verarbeitung. Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie, Vorlesungsskriptum, Montanuniversität Leoben, 2010.
- [86] London Metal Exchange: LME Aluminium. Online im Internet: <<http://www.lme.com/aluminium.asp>> (Abruf: 11-7-2012).
- [87] Krone, K. und andere: Ökologische Aspekte der Primär- und Sekundäraluminiumerzeugung in der Bundesrepublik Deutschland. Metall 6 (1990), 559–568.
- [88] Wang, S. und R. G. Reddy: Low Melting Fluxes for Recycling of Al Scrap. TMS, Second International Symposium on Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes, 1996, 389–406.
- [89] Wöhler, V.: Aufbereitete Aluminiumsalzschlacke als Rekultivierungsmaterial. Untersuchungen zum Stoff- und Wasserhaushalt eines salzhaltigen Rekultivierungsmaterials im Labor und Freiland. Universität Kassel, Dissertation, 1999.
- [90] Essafi, R.: Optimierung der Salzzusammensetzung für das Schmelzen von Aluminium-Schrotten im Drehtrommelofen. Institut für Metallurgie, Technische Universität Clausthal, Diplomarbeit, 2001.
- [91] Sydykov, A.: Eigenschaften und Ausbeuteeinfluss von NaCl/KCl-basierten Schmelzsalzen des Al-Recyclings. Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der RWTH Aachen, Dissertation, 2004.
-

-
- [92] Van Linden, J. H. L. und D. L. Stewart Jr.: Molten salt flux composition effects in aluminium scrap melting. Proceedings of TMS Annual Meeting, Phoenix, Arizona, Light Metals, 1988, 391–398.
- [93] Sahai, Y.: Role of molten salts in secondary remelting of aluminium scrap. The Minerals, Metals & Materials Society, Aluminium Melt Treatment & Casting, 1993, 265–279.
- [94] Rabah, M. A.: Metal Values from used Beverage Cans. The Minerals, Metals and Materials Society, Recycling of Metals and Engineered Materials, 2000, 1089–1101.
- [95] Xiao, Y. und andere: Experimental study on aluminium scrap recycling. The Minerals, Metals and Materials Society, Recycling of Metals and Engineered Materials, 2000, 1075–1087.
- [96] Reuter, M. und andere: Recycling and environmental issues of metallurgical slags and salt fluxes. VII International Conference on Molten Salt Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004, 349–356.
- [97] Gil, A. und S. A. Korili: Management of the Salt Cake Generated at Secondary Aluminium Melting Plants. Sciyo (2010), 149–158.
- [98] Prillhofer, R. und andere: Treatment of Residues during Aluminium Recycling. EPD Congress, Minerals, Metals and Materials Society, 2009, 857–861.
- [99] Prillhofer, R. und andere: Einsatzmöglichkeiten prozessbedingter Reststoffe beim Al-Recycling. Depotech, Proceedings of Depotech, 2008, 231–236.
- [100] Peterson, R. D.: Review of aluminium dross processing. TMS Annual Meeting, Light Metals, 2002, 1029–1037.
- [101] Zhou, B. und andere: Process modeling of aluminium scraps melting in molten salt and metal bath in a rotary furnace. The Minerals, Metals and Materials Society, Light Metals, 2004, 919–924.
- [102] Eichholz, H. und andere: Verfahren und Vorrichtung zum Erzeugen von Stahlbändern mittels Bandgießen. DE102009031236B3 (2010).
- [103] edelstahl rostfrei. Online im Internet: <www.edelstahl-rostfrei.de> (Abruf: 21-3-2012).
- [104] Shin, Y. J. und andere: Legierungsstahl mit überlegener Korrosionsbeständigkeit gegen Alkalimetalloxide enthaltende Salzschnmelzen. DE 19.963.522 A1 (2001).
- [105] Jung, S.: Oberflächenbeurteilung - Rauheitsmessung. Online im Internet: <http://www.ima.uni-stuttgart.de/studium/dt/Hauptfachversuche/aktuell/HFV_Oberflaechenbeurteilung_2011.pdf> (Abruf: 4-9-2012).
- [106] Golyshev, V. D. und andere: Study of thermal conductivity close to the melting point. High Temperatures - High Pressures 35/36 (2003), 139–148.
- [107] Firma Acertec: Eigenschaften unserer Keramikteile aus Aluminiumoxid. Online im Internet: <http://www.acertec.eu/f_ta.htm> (Abruf: 20-3-2012).
- [108] Bürgel, R. und andere: Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik - 4. Auflage. Wiesbaden, Vieweg+Teubner Verlag, 2011.
- [109] Almaz Optics: Potassium Chloride, KCl. Online im Internet: <<http://www.almazoptics.com/KCl.htm>> (Abruf: 21-3-2012).
- [110] Korth Kristalle GmbH: Kaliumchlorid. Online im Internet: <<http://www.korth.de/index.php/material-detailansicht/items/16.html>> (Abruf: 21-3-2012).
- [111] Dortmund Data Bank: Thermal Conductivity Data for Sodium Chloride. Online im Internet: <<http://ddbonline.ddbst.de/EE/4911%20TCN%20%28Thermal%20Conductivity%29.shtml>> (Abruf: 21-3-2012).
- [112] Dortmund Data Bank: Thermal Conductivity Data for Potassium Chloride. Online im Internet: <<http://ddbonline.ddbst.de/EE/4577%20TCN%20%28Thermal%20Conductivity%29.shtml>> (Abruf: 21-3-2012).
- [113] Routschka, G.: Taschenbuch feuerfeste Werkstoffe, 3. Auflage. Essen, Vulkan-Verlag, 2001.

- [114] Hald, N. E. und D. J. Roth: Hot Dross Processing (HDP). The Minerals, Metals & Materials Society, Light Metals, 2002, 1039 - 1043.
- [115] Beckmann, M.: Aufarbeitung von Aluminiumsalzschlacken in Nordrhein-Westfalen. Aluminium 67 (1991), 586–592.
- [116] Feige, R. und G. Merker: SEROX - Ein Tonerderohstoff aus der Aufarbeitung von Aluminium-Salzschlacken. Freiburger Forschungshefte A 864 (2001), 107–117.
- [117] Feige, R. und Merker, G.: SEROX - Ein synthetischer Al-Glasrohstoff. Online im Internet: <http://www.alumina.de/SEROX_Al-Glasrohstoff_DGG%20FA%20III.pdf> (Abruf: 15-3-2011).
- [118] Sydykov, A. und andere: Impact of parameter changes on the aluminium recovery in a rotary kiln. TMS Annual Meeting, Light Metals, 2002, 1045–1052.
- [119] Yerushalmi, D.: Production of Aluminium Oxide Products (NMP) from Secondary Dross and Saltcake Treatment. The Minerals, Metals & Materials Society, Light Metals, 1993, 1083–1084.
- [120] Köbele, K. e. al.: Process of treating aluminium containing fused slag. US 4.732.606 (1988).
- [121] Amer, A. M.: Extracting Aluminium from Dross Tailings. Journal of Metals (2008), 72–75.
- [122] Durward, A. und D. S. Arthur: Aluminium Sulfat Manufacture from Aluminium Dross Tailings. US 4.320.098 (1982).
- [123] Park, H. K. und andere: Process for recycling waste aluminium dross. US 6.296.817 (2001).
- [124] Yerushalmi, D.: Process for the recovery of values form secondary aluminium dross. US 5.198.200 (1993).
- [125] Das, B. R. und andere: Production of eta-alumina from waste aluminium dross. Minerals Engineering 20 (2007), 252–258.
- [126] Amer, A. M.: Aluminium Extraction from Aluminium Industrial Wastes. JOM 62 No. 5 (2010), 60–63.
- [127] Mukhopadhyay, J. und andere: Extraction of Value Added Products from Aluminium Dross Material to Achieve Zero Wast. TMS Annual Meeting, Light Metals, 2005, 1209–1212.
- [128] Beaulieu, M. und andere: Processes for treating aluminium dross residues. US 7.651.676 B2 (2010).
- [129] Urbach, R. und andere: Aufarbeitungsmöglichkeiten dioxinhaltiger Filterstäube aus Aluminiumschmelzwerken. Metall 47 (1993), 810–816.
- [130] Murayama, N. und andere: Synthesis of Hydrotalcite-Like Materials from Various Wastes in Aluminium Regeneration Process. Resources Processing 53 (2006), 6–11.
- [131] Miskufova, A. und andere: Leaching of Aluminium Dross in Alkaline Solution. European Metallurgical Conference, Proceedings of EMC 2009, 2009, 2–11.
- [132] Peterson, R. D.: Review of aluminium dross processing. TMS Annual Meeting, Light Metals, 2002, 1029–1037.
- [133] Lorbeer, K. und H. Antrekowitsch: Anfall und Entsorgung von Salzschlacke und Krätze. Depotech 2010, Proceedings of Depotech 2010, 2010, 711–714.
- [134] Breault, R. und andere: Market Opportunities for the ALCAN Plasma Dross Residue. The Minerals, Metals & Materials Society, Light Metals, 1995, 823–827.
- [135] Brisson, C. und andere: Process for using Dross Residues to produce Refractory Products. US 5.132246 (1992).
- [136] Huber, F.: Hydrometallurgische Aufarbeitung von ausgewählten Rückständen aus der Aluminiumindustrie. Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie, Montanuniversität Leoben, Diplomarbeit, 2011.
- [137] Leistikow, S.: Thermodynamik und Kinetik der Oxidbildung. Symposium, Aufbau von Oxidschichten auf Hochtemperaturwerkstoffen und ihre technische Bedeutung, 1983, 33–56.
- [138] University of Cambridge: Ellingham Diagrams. Online im Internet: <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/printall.php> (Abruf: 18-10-2011).

- [139] Kammer, C.: Aluminiumtaschenbuch - 1. Teil. Düsseldorf, 16. Auflage, Aluminium-Verlag, 2002.
- [140] Drossel, G. und andere: Aluminium Taschenbuch - 16. Auflage. Düsseldorf, Aluminium-Verlag Marketing & Kommunikation GmbH, 2009.
- [141] Schnyder, B.: Anodisches Oxidieren von Reinstaluminium mit sauren Elektrolyten. Institut für Physik der Universität Freiburg, Dissertation, 1994.
- [142] MIG WELD GmbH: Oxidschicht. Online im Internet: <http://www.migweld.de/no_cache/deutsch/service/schweissen-von-aluminium/oxidschicht.html?sword_list%5B0%5D=oxidschicht> (Abruf: 27-9-2011).
- [143] Feliu Jr., S. und andere: Passivating oxide film and growing characteristics of anodic coatings on aluminium alloys. *Applied Surface Science* 254 (2008), 2755–2762.
- [144] Jeurgens, L. P. H. und andere: Determination of thickness and composition of aluminium-oxide overlayers on aluminium substrates. *Applied Surface Science* 144-145 (1999), 11–15.
- [145] Gottstein, G. und andere: Metalle. In: Winnacker/Küchler. *Chemische Technik: Prozesse und Produkte*. Weinheim, WILEY-VCH Verlag, 2006.
- [146] Vogelsberger, W. und andere: Dissolution kinetics of oxidic nanoparticles: The observation of an unusual behaviour. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 324 (2008), 51–57.
- [147] Dash, B. und andere: Acid dissolution of alumina from waste aluminium dross. *Hydrometallurgy* 92 (2008), 48–53.
- [148] Gock, E. und andere: Rohstoffaufbereitung. In: Winnacker/Küchler. *Chemische Technik: Prozesse und Produkte*. Weinheim, WILEY-VCH Verlag, 2006.
- [149] David, E. und J. Kopac: Hydrolysis of aluminium dross material to achieve zero hazardous waste. *Journal of Hazardous Materials* 209-210 (2012), 501–509.
- [150] Holleman, F. A. und N. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage. Berlin-New York, Walter de Gruyter & Co, 2007.
- [151] Meyer, R. J.: *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Auflage - Aluminium Teil A. Leipzig-Berlin, Verlag Chemie G.m.b.H., 1925.
- [152] Frank, W. B.: Aluminium. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 2005.
- [153] Graf, G. G.: Zinc. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 2005, 5.
- [154] Meyer, R. J.: *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Auflage - Aluminium Teil B: Die Verbindungen des Aluminiums. Berlin, Verlag Chemie G.m.b.H., 1934.
- [155] Lossin, A.: Copper. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 2005.
- [156] Mackiw, V. N. und andere: Hydrometallurgie unter Anwendung von Druck. *Chemie Ingenieur Technik* 34, Nr. 6 (1962), 441–445.
- [157] Knoll, H.: Synthese von speziellen Kieselgelen als Depots für Wirkstoff-Nanopartikel. Friedrich-Schiller-Universität Jena, Dissertation, 1975.
- [158] OKER-Chemie GmbH: SIOGEL ohne Feuchtigkeitsindikator. Online im Internet: <http://www.oker-chemie.de/de/siogel_ohne.htm> (Abruf: 20-8-2012).
- [159] Rombach, E.: Verfahrensprinzipien und Prozesstechnik der Abwasserreinigung. 39. Metallurgisches Seminar des Fachausschusses für Metallurgische Aus- und Weiterbildung der GDMB, Prozesswasser/Abwasser/Kühlwasser, 2002, 21–46.
- [160] Jahnel, J. und andere: Wasser. In: Winnacker/Küchler. *Chemische Technik: Prozesse und Produkte*. Weinheim, WILEY-VCH Verlag, 2005.
- [161] Roeske, W.: *Trinkwasserdesinfektion*. Oldenbourg, Oldenbourg Industrieverlag, 2011.
- [162] Hartinger, L.: *Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik für die metallverarbeitende Industrie - 2. Auflage*. München, Wien, Hanser Carl Verlag, 1991.

- [163] Avanis GmbH: Die Umkehrosmose. Online im Internet: <<http://www.osmofit.de/infocenter/reinigungsverfahren/dieumkehrosmose.html>> (Abruf: 27-12-2011).
- [164] Focus Technology Co: Aluminiumhydroxid. Online im Internet: <<http://ruikaichem.en.made-in-china.com/product/OeUnxpfKvSRt/China-Aluminium-Hydroxide-Al-OH-3-DEC-.html>> (Abruf: 18-9-2012).
- [165] Alibaba: Bester Preis Aluminiumhydroxid. Online im Internet: <<http://german.alibaba.com/product-gs/best-price-aluminum-hydroxide-al-oh-3-99-5-aluminium-hydroxide-flame-retardant-578039262.html>> (Abruf: 18-9-2012).
- [166] Horn, V. und S. Priesch: Recycling von Nichteisenmetallen aus Feuerfestausbruch. Institut für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes, Bakkalaureatsarbeit, 2006.
- [167] Neuböck, R. und C. Schmitz: Recycling von feuerfesten Erzeugnissen. Montanuniversität Leoben, Universitätslehrgang Recycling, 2010.
- [168] Nystrom, H. E. und andere: Impediments to refractory recycling decision-making. Resources, Conservation and Recycling 31 (2001), 317–326.
- [169] Vermeidung und Verwertung von getrennt gesammelten Abfällen und hausmüllähnlicher Abfällen aus Industrie und Gewerbe. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, 2005.
- [170] Fang, H. und andere: Study of spent refractory waste recycling from metal manufacturers in Missouri. Resources, Conservation and Recycling 25 (1999), 111–124.
- [171] Bennet, J. P. und K. S. Kwong: Common elements of industries that successfully recycle/reuse spent refractory materials. EPD Congress 2002, 2002, 423–432.
- [172] Bennet, J. P. und K. S. Kwong: Spent refractory recycling/reuse efforts in the steel and aluminium industry. Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, 2000, 1354–1367.
- [173] Smith, J. D.: Spent refractory waste recycling from non-ferrous metals manufacturers in Missouri. Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, 2000, 1385–1394.
- [174] Doralt, W.: Kodex des österreichischen Rechts: Abfallrecht. Wien, LexisNexis Verlag ARD Orac GmbH & CoKG, 2011.
- [175] Bugajski, M.: Freifließende Tonerdemassen - Einsatzmöglichkeiten in der Nichteisenmetallurgie. Hör-Grenzhausen, Deutschland, Feuerfestwesen in Metallhütten: Vorträge beim 32. Metallurgischen Seminar des Fachausschusses für Metallurgische Aus- und Weiterbildung der GDMB, 1997.
- [176] Majcenovic, C.: Feuerfeste Baustoffe im Hüttenwesen. Vorlesungsskriptum, Montanuniversität Leoben, 2006.

12. Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildung 1-1: Schematische Darstellung des Prozessflusses der Krätzeaufbereitung ^[3]	1
Abbildung 4-1: Flussbild zur Aufarbeitung von heißer Aluminiumkrätze ^[26]	7
Abbildung 4-2: Darstellung einer ALTEK-Krätzepresse ^[11,34]	12
Abbildung 4-3: Mahlkörperbewegung in einer Kugelmühle ^[52,53]	14
Abbildung 4-4: ACEmax-Konverter in gekippter Homogenisierposition.....	17
Abbildung 4-5: Flussschema einer konventionellen Krätzeaufbereitung ^[11]	18
Abbildung 4-6: Schematische Darstellung der Krätzeaufarbeitung mit Hilfe eines Wirbelstromscheiders ^[28]	20
Abbildung 4-7: Schematischer Verfahrensablauf zur Aufarbeitung von Krätze mit Hilfe einer Presse ^[37]	21
Abbildung 4-8: Darstellung des Verfahrensablaufs der Krätzeauf- arbeitung nach Alfaro ^[64]	22
Abbildung 4-9: Darstellung des „Rotary Tumblers“ der Fa. Didion ^[65,66]	22
Abbildung 4-10: Darstellung der an Luft-, Stickstoffatmosphäre abgekühlten Proben sowie der manuell und maschinell gepressten Krätze (v.l.n.r.).....	25
Abbildung 4-11: Darstellung der Schwingmühle (li) sowie der Stabmühle mit der Mahltrommel und den Mahlkörpern (re.).....	26
Abbildung 4-12: Darstellung des Siebturms.....	27
Abbildung 4-13: Grafische Darstellung der Korngrößenverteilung der gemahlene Krätzeproben.....	28
Abbildung 4-14: Darstellung der Ausgangsprobe (li.) sowie der durch das Lichtmikroskop erfassten metallischen (mi., gelb) und oxidischen (re., grün) Bereiche der an Luftatmosphäre abgekühlten Krätze (Fraktion 1–4 mm)	29
Abbildung 4-15: Darstellung der Geschwindigkeitskonturen in der Brennerebene in m/s bei der konventionellen (li.) und optimierten Simulation (re.) ^[80]	36
Abbildung 4-16: Darstellung des Temperaturfelds in der Brennerebene in Kelvin bei der konventionellen (li.) und der optimierten Simulation (re.) ^[80]	36
Abbildung 4-17: Darstellung des Kipptrommelofens im Homogenisierbetrieb (li.) sowie des Krätzepresslings mit dem Schmelzsatz in der Chargiervorrichtung (re.)	37
Abbildung 4-18: Darstellung der Abstichöffnung und -rinne für das flüssige Aluminium (li.) sowie der Entleerung des Salzkuchens (re.).....	39
Abbildung 4-19: Ausbringen aus den einzelnen Chargen der ersten Versuchsserie im Vergleich zu alternativen Verfahren.....	41
Abbildung 4-20: Metallausbringen aus den einzelnen Chargen der 2. Versuchsserie verglichen mit alternativen Verfahren.....	42
Abbildung 4-21: Abziehen der Krätze aus dem Kammerofen (li.) sowie Darstellung der Krätzepresse und des Auffangbehälters mit flüssigem Aluminium (re.).....	44
Abbildung 4-22: Darstellung des Mengenflussdiagramms der Krätze bei der Hütte Klein- Reichenbach ^[34,74]	46
Abbildung 4-23: Darstellung der monetären Bewertung der einzelnen Krätzeaufbereitungsverfahren.....	51
Abbildung 4-24: Darstellung der jährlichen Gewinnmargen der unterschiedlichen Krätzeaufbereitungsverfahren.....	52
Abbildung 5-1: Dreistoffsystem KCl-NaCl-CaF ₂	55
Abbildung 5-2: System NaCl-KCl-NaF	56
Abbildung 5-3: Darstellung des Schlacke-Kühlers	60
Abbildung 5-4: Darstellung vom Schlacke-Kühler-Nachbau und dem Rauheitsmessgerät vor (li.) und nach dem Sandstrahlen (re.)	63
Abbildung 5-5: Darstellung des Induktionstiegelofens mit dem Salzschlacke-Kühler	64
Abbildung 5-6: Darstellung des Schlacke-Kühlers mit einer heißen Salzschlacke bei 1.062 °C	65
Abbildung 5-7: DTA/TG-Messeinheit (li.) und Thermowaage mit Auswertesystem (re.)	68

Abbildung 5-8: Darstellung der Oxidation eines AlMg-Zylinders in Abhängigkeit von der Temperatur und der Oxidationslinie einer AlSi7Mg-Legierung beim Erhitzen auf 800 °C	69
Abbildung 5-9: Verfahrensschritte des ALSA-Verfahrens ^[34]	72
Abbildung 6-1: Prozessschema zur mehrstufigen Aufbereitung von Aluminiumkrätze und nachfolgender Laugung des Feinanteils mit Wasser ^[26,119]	76
Abbildung 6-2: Prozessschema zur Aufbereitung von Aluminiumkrätze nach Park et al. ^[26,122]	77
Abbildung 6-3: Prozessschema zur Aufbereitung von Aluminiumkrätze nach Das et al. ^[26,124]	79
Abbildung 7-1: Schematische Darstellung des IME-Verfahrensablaufs ^[11]	82
Abbildung 8-1: Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines im Krätzestaub enthaltenen Aluminiumpartikels	89
Abbildung 8-2: Darstellung einer Rasterelektronenmikroskopaufnahme des Ausgangsmaterials (re.) inklusive der Zusammensetzung (li.) des betrachteten Bereichs	91
Abbildung 8-3: Darstellung von Partikel 1 (re.) und dessen Zusammensetzung (li.)	91
Abbildung 8-4: Darstellung der Elementverteilung von Aluminium (li.), Magnesium (mi.) und Sauerstoff (re.) vom Partikel 1 des Ausgangsmaterials	92
Abbildung 8-5: Darstellung von Partikel 2 des Ausgangsmaterials (re.) mit dessen Zusammensetzung (li.)	93
Abbildung 8-6: Darstellung der Verteilung von Aluminium (li.), Silizium (mi.) und Sauerstoff (re.) am Partikel 2	93
Abbildung 8-7: Schematische Darstellung des Versuchsablaufs bei der Wasserlaugung ^[135]	100
Abbildung 8-8: Darstellung des Versuchsaufbaus für die Laugungsbehandlung (li.) sowie des Filtriersystems (re.)	100
Abbildung 8-9: Mapping von Probe 1 (li.) und Darstellung der Oxidschicht von Partikel 1 (re.)	102
Abbildung 8-10: Darstellung der Verteilung von Aluminium (li.), Magnesium (mi.) und Sauerstoff (re.) um die Oxidschicht von Partikel 1	103
Abbildung 8-11: Mapping von Probe 2 (li.) und Partikel 2 (re.)	103
Abbildung 8-12: Verteilung von Aluminium (li.), Silizium (mi.) und Sauerstoff (re.) im Partikel 2 der Probe 2	104
Abbildung 8-13: Mapping von Probe 3 (li.) und Partikel 2 (re.)	105
Abbildung 8-14: Verteilung von Aluminium (li.), Mangan (mi.) und Sauerstoff (re.) am Partikel 2	105
Abbildung 8-15: Darstellung des zweiten Mappings der Probe 1 (li.) und Verteilung von Eisen sowie Chrom (re.) im betrachteten Bereich	107
Abbildung 8-16: Darstellung des Bleipartikels (Probe 3)	107
Abbildung 8-17: Abhängigkeit ausgewählter Elementgehalte im Feststoff nach der Wasserlaugung von der Ruhezeit, der Temperatur und der zugegebenen Säuremenge ^[135]	109
Abbildung 8-18: Darstellung des metallischen Aluminiumgehalts im Feststoff in Abhängigkeit der Temperatur und der Ruhezeit bei einer zugesetzten HCl-Menge von 8 ml ^[135]	109
Abbildung 8-19: Einfluss der Ruhezeit auf den Aluminium-, Fluorid- und Ammoniumstickstoff-Gehalt des Eluats beim kalten Prozess (Mittelwerte aus drei Versuchen)	111
Abbildung 8-20: Einfluss der Säurezugabemenge, der Ruhezeit und der Temperatur auf den Aluminium-, Fluor- und Ammonium-Stickstoff-Gehalt im Eluat (heißer Prozess) ^[135]	112
Abbildung 8-21: Darstellung des Versuchsaufbaus bei der sauren bzw. basischen Laugung	115
Abbildung 8-22: Schematische Darstellung möglicher hydrometallurgischer Aufbereitungsverfahren für Krätzestaub mit HCl, H ₂ SO ₄ und NaOH	116

Abbildung 8-23: Gehalt an Aluminium (li.) und Eisen (re.) in der Lösung nach der Behandlung des Krätzestaubs mit dem jeweiligen Laugemedium.....	120
Abbildung 8-24: Kupfer- (li.) und Zinkgehalt (re.) der Lösung nach der Behandlung des Krätzestaubs mit dem jeweiligen Laugemedium	120
Abbildung 8-25: Gehalt an metallischem (li.) und Gesamt-Aluminium (re.) im Rückstand nach der Behandlung des Krätzestaubs mit dem jeweiligen Laugemedium.....	121
Abbildung 8-26: Darstellung des Eisen- (li.) und Kupfergehalts (re.) im Rückstand nach der Behandlung des Krätzestaubs mit dem jeweiligen Laugemedium.....	121
Abbildung 8-27: Zinkgehalt im Rückstand nach der Behandlung des Krätzestaubs mit dem jeweiligen Laugemedium.....	122
Abbildung 8-28: Versuchsaufbau der Eindampfversuche	130
Abbildung 8-29: Versuchsaufbau zur Untersuchung des Gasbildungspotenzials.....	133
Abbildung 9-1: Verfahrensschema zur Rückgewinnung von Feuerfestmaterial ^[165]	140
Abbildung 13-1: Schematische Darstellung der Compal-Pressen ^[34]	160
Abbildung 13-2: Schematischer Verfahrensablauf der mechanischen Krätzeaufarbeitung nach Cromwell ^[59]	160
Abbildung 13-3: Darstellung des vorzerkleinerten Materials (manuell gepresst (li.), mit Stickstoff gekühlt (re.) und Block aus der Krätzepresse (re.))	I
Abbildung 13-4: Luftgekühlte Krätzeproben: Kornfraktion > 4 mm (li.) und 1–4 mm (re.)	I
Abbildung 13-5: Luftgekühlte Krätzeproben: Kornfraktion 0,5–1 mm (li.) und < 0,5 mm (re.).....	I
Abbildung 13-6: Stickstoffgekühlte Krätzeproben: Kornfraktion > 4 mm (li.) und 1–4 mm (re.).....	II
Abbildung 13-7: Stickstoffgekühlte Krätzeproben: Kornfraktion 0,5–1 mm (li.) und < 0,5 mm (re.).....	II
Abbildung 13-8: Manuell gepresste Krätzeproben: Kornfraktion > 4 mm (li.) und 1–4 mm (re.).....	II
Abbildung 13-9: Manuell gepresste Krätzeproben: Kornfraktion 0,5–1 mm (li.) und < 0,5 mm (re.).....	II
Abbildung 13-10: Maschinell gepresste Krätzeproben: Kornfraktion > 4 mm (li.) und 1–4 mm (re.).....	III
Abbildung 13-11: Maschinell gepresste Krätzeproben: Kornfraktion 0,5–1 mm (li.) und < 0,5 mm (re.).....	III
Abbildung 13-12: Kornfraktion 1–4 mm: Probe 1 der luftgekühlten Krätze (Ausgangsmaterial (li.), metallische Phase (mi.) und Oxidanteil (re.))	III
Abbildung 13-13: Kornfraktion 1–4 mm: Probe 3 der luftgekühlten Krätze (Ausgangsmaterial (li.), metallische Phase (mi.) und Oxidanteil (re.))	IV
Abbildung 13-14: Kornfraktion > 4 mm: Probe 1 der luftgekühlten Krätze (Ausgangsmaterial (li.), metallische Phase (mi.) und Oxidanteil (re.))	IV
Abbildung 13-15: Kornfraktion > 4 mm: Probe 2 der luftgekühlten Krätze (Ausgangsmaterial (li.), metallische Phase (mi.) und Oxidanteil (re.))	IV
Abbildung 13-16: Kornfraktion > 4 mm: Probe 3 der luftgekühlten Krätze (Ausgangsmaterial (li.), metallische Phase (mi.) und Oxidanteil (re.))	IV
Abbildung 13-17: Kornfraktion 1–4 mm: Probe 1 der maschinell gepressten Krätze (Ausgangsmaterial (li.), metallische Phase (mi.) und Oxidanteil (re.))	V
Abbildung 13-18: Kornfraktion 1–4 mm: Probe 2 der maschinell gepressten Krätze (Ausgangsmaterial (li.), metallische Phase (mi.) und Oxidanteil (re.))	V
Abbildung 13-19: Kornfraktion 1–4 mm: Probe 3 der maschinell gepressten Krätze (Ausgangsmaterial (li.), metallische Phase (mi.) und Oxidanteil (re.))	V
Abbildung 13-20: Kornfraktion > 4 mm: Probe 1 der maschinell gepressten Krätze (Ausgangsmaterial (li.), metallische Phase (mi.) und Oxidanteil (re.))	V
Abbildung 13-21: Kornfraktion > 4 mm: Probe 2 der maschinell gepressten Krätze (Ausgangsmaterial (li.), metallische Phase (mi.) und Oxidanteil (re.))	VI

Abbildung 13-22: Kornfraktion > 4 mm: Probe 3 der maschinell gepressten Krätze (Ausgangsmaterial (li.), metallische Phase (mi.) und Oxidanteil (re.))	VI
Abbildung 13-23: Kornfraktion 1–4 mm: Probe 1 der stickstoffgekühlten Krätze (Ausgangsmaterial (li.), metallische Phase (mi.) und Oxidanteil (re.))	VI
Abbildung 13-24: Kornfraktion 1–4 mm: Probe 2 der stickstoffgekühlten Krätze (Ausgangsmaterial (li.), metallische Phase (mi.) und Oxidanteil (re.))	VII
Abbildung 13-25: Kornfraktion 1–4 mm: Probe 3 der stickstoffgekühlten Krätze (Ausgangsmaterial (li.), metallische Phase (mi.) und Oxidanteil (re.))	VII
Abbildung 13-26: Kornfraktion > 4 mm: Probe 1 der stickstoffgekühlten Krätze (Ausgangsmaterial (li.), metallische Phase (mi.) und Oxidanteil (re.))	VII
Abbildung 13-27: Kornfraktion > 4 mm: Probe 2 der stickstoffgekühlten Krätze (Ausgangsmaterial (li.), metallische Phase (mi.) und Oxidanteil (re.))	VII
Abbildung 13-28: Kornfraktion > 4 mm: Probe 3 der stickstoffgekühlten Krätze (Ausgangsmaterial (li.), metallische Phase (mi.) und Oxidanteil (re.))	VIII
Abbildung 13-29: Darstellung der Spiegelfläche in Abhängigkeit der Drehzahl bei konstanter Füllmenge ^[79]	IX
Abbildung 13-30: Darstellung der Chargiervorrichtung (li.) und vom Salzkuchen vermischt mit metallischem Aluminium (re.)	XI
Abbildung 13-31: Darstellung der mit Aluminium gefüllten Form (li.) und der im Modell erstarrten Reinaluminium- sowie der AlSi7Mg-Probe (re.)	XIV
Abbildung 13-32: Darstellung der Oxidation eines AlMg-Zylinders in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Luft-Spülrate von 90 ml/min	XIV
Abbildung 13-33: Darstellung der Oxidationslinie eines Reinaluminium-Zylinders in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Luft-Spülrate von 30 ml/min	XV
Abbildung 13-34: Darstellung der Oxidationslinie von Reinaluminium beim Erhitzen auf 800 °C und anschließendem kontrollierten Abkühlen	XV
Abbildung 13-35: Flussschema des B.U.S.-Verfahrens zur Aufarbeitung von Salzschlacke ^[34]	XVI
Abbildung 13-36: Ablaufschema des REKAL-Verfahrens ^[34]	XVI
Abbildung 13-37: Prozessschema zur Aufbereitung von Aluminiumkrätze nach Yerushalmi et al. ^[26,123]	XVIII
Abbildung 13-38: EDX-Analyse des Ausgangsmaterials	XX
Abbildung 13-39: Elementverteilung im Ausgangsmaterial	XXI
Abbildung 13-40: EDX-Analyse von Partikel 1 des Ausgangsmaterials	XXII
Abbildung 13-41: Elementverteilung am Partikel 1 des Ausgangsmaterials	XXIII
Abbildung 13-42: Elementverteilung an der Oxidschicht von Partikel 1 des Ausgangsmaterials	XXIV
Abbildung 13-43: EDX-Analyse vom Partikel 2 des Ausgangsmaterials	XXV
Abbildung 13-44: Elementverteilung am Partikel 2 des Ausgangsmaterials	XXVI
Abbildung 13-45: Elementverteilung an der Oxidschicht von Partikel 2 des Ausgangsmaterials	XXVII
Abbildung 13-46: EDX-Analyse des detektierten Kupferpartikels im Ausgangsmaterial	XXVIII
Abbildung 13-47: EDX-Analyse von Probe 1 des gelaugten Materials	XXX
Abbildung 13-48: Elementverteilung von Probe 1 des gelaugten Materials	XXXI
Abbildung 13-49: EDX-Analyse von Partikel 1 der Probe 1 des gelaugten Materials	XXXII
Abbildung 13-50: Elementverteilung am Partikel 1 der Probe 1 des gelaugten Materials	XXXIII
Abbildung 13-51: Elementverteilung an der Oxidschicht von Partikel 1 der Probe 1 des gelaugten Materials	XXXIV
Abbildung 13-52: Großaufnahme der Oxidschicht inklusive der Elementverteilung von Partikel 1 der Probe 1 des gelaugten Materials	XXXV
Abbildung 13-53: EDX-Analyse von Partikel 2 der Probe 1 des gelaugten Materials	XXXVI
Abbildung 13-54: Elementverteilung am Partikel 2 der Probe 1 des gelaugten Materials	XXXVII
Abbildung 13-55: EDX-Analyse der Probe 2 des gelaugten Materials	XXXVIII

Abbildung 13-56: Elementverteilung von Probe 2 des gelaugten Materials.....	XXXIX
Abbildung 13-57: EDX-Analyse von Partikel 2 der Probe 2 des gelaugten Materials	XL
Abbildung 13-58: Elementverteilung am Partikel 2 der Probe 2 des gelaugten Materials.....	XLI
Abbildung 13-59: EDX-Analyse von Partikel 1 der Probe 2 des gelaugten Materials	XLII
Abbildung 13-60: Elementverteilung am Partikel 1 der Probe 2 des gelaugten Materials.....	XLIII
Abbildung 13-61: EDX-Analyse der Probe 3 des gelaugten Materials	XLIV
Abbildung 13-62: Elementverteilung von Probe 3 des gelaugten Materials.....	XLV
Abbildung 13-63: EDX-Analyse von Partikel 2 der Probe 3 des gelaugten Materials	XLVI
Abbildung 13-64: Elementverteilung am Partikel 2 der Probe 3 des gelaugten Materials.....	XLVII
Abbildung 13-65: EDX-Analyse von Partikel 1 der Probe 3 des gelaugten Materials	XLVIII
Abbildung 13-66: Elementverteilung am Partikel 1 der Probe 3 des gelaugten Materials.....	XLIX
Abbildung 13-67: Elementverteilung an der Oxidschicht von Partikel 1 der Probe 3 des gelaugten Materials.....	L
Abbildung 13-68: EDX-Analyse von Probe 1a (zweites Mapping) des gelaugten Materials.....	LII
Abbildung 13-69: Elementverteilung von Probe 1a des gelaugten Materials.....	LIII
Abbildung 13-70: EDX-Analyse des Chrompartikels der Probe 1 des gelaugten Materials.....	LIV
Abbildung 13-71: EDX-Analyse des Bleipartikels der Probe 3 des gelaugten Materials.....	LV
Abbildung 13-72: Elementverteilung am Bleipartikel der Probe 3 des gelaugten Materials.....	LVI
Abbildung 13-73: Zusammenstellung der Feuerfestzustellung eines Drehtrommelofens ^[11,135]	LXX
Abbildung 13-74: Ausmauerung eines kippbaren Warmhalteofens ^[11,135]	LXXI
Abbildung 13-75: Zustellungskonzept für einen Induktionstiegelofen ^[11,135]	LXXII
Tabelle 2-1: Produktionsmengen, Anzahl und Art der Schmelzaggregate sowie die dazugehörigen anfallenden Reststoffe der größten Sekundäraluminiumproduzenten in Österreich ^[4-9]	3
Tabelle 2-2: Darstellung der anfallenden Reststoffe bei der Herstellung von Sekundäraluminium ^[11]	3
Tabelle 2-3: Reststoffmengen der AMAG-Betriebe im Jahr 2002 und der SAG im Jahr 2003 ^[8]	4
Tabelle 3-1: Eigenschaften und Spezifizierung von Rückständen aus der Sekundäraluminium-industrie ^[19]	6
Tabelle 4-1: Darstellung unterschiedlicher Verfahren zur Krätzeaufbereitung ^[30]	8
Tabelle 4-2: Darstellung der einzelnen bei der mechanischen Krätzeaufbereitung anfallenden Produkte inklusive Korngrößenbereich und Al-Gehalt ^[13]	23
Tabelle 4-3: Schmelzausbeuten beim Schmelzen von Krätzegröße mit Salz ^[13]	24
Tabelle 4-4: Ausbringen beim Schmelzen der einzelnen Feinfraktionen in Abhängigkeit vom Fluoridzusatz ^[13]	24
Tabelle 4-5: Verteilung des Eisens auf die einzelnen Kornfraktionen.....	28
Tabelle 4-6: Zusammensetzung der bei der Klassierung anfallenden Fraktionen	30
Tabelle 4-7: Gesamtausbringen der einzelnen Zerkleinerungs- und Klassiersversuche, bezogen auf den Metallgehalt aus den Analysen	30
Tabelle 4-8: Vergleich prozessspezifischer Parameter von Kipp- und Drehtrommelofen ^[13,78]	34
Tabelle 4-9: Versuchssparameter und Einsatzmengen (1. Versuchsserie).....	38
Tabelle 4-10: Einsatzmengen bei der zweiten Versuchsserie	38

Tabelle 4-11: Tabellarische Darstellung der Analyseergebnisse der Salzkuchen der 1. Versuchsserie.....	41
Tabelle 4-12: Darstellung der jährlichen Stickstoffmengen mit den entsprechenden Kosten	47
Tabelle 4-13: Ausbringen aus den Mahlversuchen am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie, umgerechnet auf die jährliche Krätzemenge bei der Hütte Klein-Reichenbach	48
Tabelle 4-14: Schmelzausbeuten beim Aufarbeiten von Al-haltigen Fraktionen mit Salz ^[13]	48
Tabelle 4-15: Tabellarische Aufstellung prozessspezifischer Daten mit unterschiedlichem Ausbringen	50
Tabelle 5-1: Mögliche Komponenten der Schmelzsalze ^[88,89]	54
Tabelle 5-2: Durchschnittliche Zusammensetzungen und exakte Analysen von anfallenden flüssigen und krümeligen Salzsclacken ^[11,13,30,78,90,97-100]	58
Tabelle 5-3: Zusammensetzung des Ausgangsmaterials und von der behandelten Salzsclacke	61
Tabelle 5-4: Tabellarische Zusammenfassung des Eisengehalts vom Reinaluminium und der AlSi7Mg-Legierung vor und nach dem Erstarren im Schlacke-Kühler ..	66
Tabelle 6-1: Typische Zusammensetzung eines Oxidrückstands ^[118]	75
Tabelle 7-1: Durchschnittliche chemische Zusammensetzung von Krätzestaub ^[8,11]	83
Tabelle 7-2: Zusammensetzung der durch eine Mahlung gewonnene Feinfraktion ^[130]	84
Tabelle 8-1: Zusammensetzung des Ausgangsmaterials in Gew.-%	94
Tabelle 8-2: Mengenmäßige Verteilung der einzelnen Kornfraktionen bei der Siebung	95
Tabelle 8-3: Darstellung der Zusammensetzung der jeweiligen analysierten Partikel 1 (P1) und 2 (P2) des Ausgangsmaterials und der Proben 1 bis 3.....	106
Tabelle 8-4: Zusammensetzung der erhaltenen Lösungen bei der Drucklaugung von Krätzestaub mit NaOH, HCl, H ₂ SO ₄ und H ₂ O	122
Tabelle 8-5: Zusammensetzung der erhaltenen Feststoffe bei der Drucklaugung von Krätzestaub mit NaOH, HCl, H ₂ SO ₄ und H ₂ O	122
Tabelle 8-6: Zusammensetzung der erhaltenen Lösungen und der Feststoffe bei der Langzeitlaugung von Krätzestaub mit NaOH, HCl, H ₂ SO ₄ und H ₂ O	123
Tabelle 8-7: Zusammensetzung der Rückstände aus den Eindampfversuchen (Wasserlaugung)	130
Tabelle 8-8: Auflistung der maximal möglichen Gasmengen	132
Tabelle 9-1: Zuordnung einzelner Feuerfestprodukte zu einzelnen Industriesparten ^[166]	138
Tabelle 13-1: Zusammensetzung der hochaluminiumhaltigen Krätze ^[13]	I
Tabelle 13-2: Darstellung der Kornverteilungen auf die einzelnen Siebklassen	III
Tabelle 13-3: Darstellung der mit dem Lichtmikroskop ermittelten Phasenanteile.....	VIII
Tabelle 13-4: Auflistung der für die Simulation erforderlichen Parameter, sowie die Ergebnisse der Berechnung der Spiegelfläche ^[79]	X
Tabelle 13-5: Anfallende Stoffmengen und Ausbringen der Versuchsserien.....	XI
Tabelle 13-6: Darstellung der Mengenbilanz bei der Krätzepresse	XII
Tabelle 13-7: Gegenüberstellung der monetären Bewertung verschiedener Krätzeaufbereitungsverfahren mit dem Iststand bei der Hütte Klein-Reichenbach	XIII
Tabelle 13-8: Darstellung der Rauheiten der Form vor und nach dem Sandstrahlen	XIV
Tabelle 13-9: Darstellung der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung des Oxidrückstands ^[34]	XVII
Tabelle 13-10: Darstellung einer typischen chemischen und mineralogischen Zusammensetzung von Aluminiumfilterstaub ^[11,128]	XIX
Tabelle 13-11: Zusammenstellung technisch angewendeter Komplexbildner und komplexierbarer Metall-Ionen ^[147]	XXIX
Tabelle 13-12: Auflistung der Parameter der 1. Versuchsserie	XXIX
Tabelle 13-13: Tabellarische Darstellung der Parameter der 2. Versuchsserie.....	XXIX
Tabelle 13-14: Zusammensetzung der einzelnen Krätzestaubproben (Mappings).....	LI

Tabelle 13-15: Darstellung ausgewählter Elementgehalte der Filterkuchen (1. Versuchsserie)	LVII
Tabelle 13-16: Tabellarische Auflistung der Eluat-Werte der 1. Versuchsserie	LVIII
Tabelle 13-17: Auflistung der Analyseergebnisse der Prozesswasser der ersten Versuchsserie	LIX
Tabelle 13-18: Darstellung ausgewählter Elementgehalte der Filterkuchen (2. Versuchsserie) sowie vom unbehandelten Rohmaterial	LX
Tabelle 13-19: Tabellarische Auflistung der Eluat-Werte der 2. Versuchsserie	LXI
Tabelle 13-20: Auflistung der Analyseergebnisse der Prozesswasser der zweiten Versuchsserie	LXII
Tabelle 13-21: Gegenüberstellung der Analysewerte der Filterkuchen der heißen Prozesse mit den Deponiegrenzwerten ^[135]	LXIII
Tabelle 13-22: Gegenüberstellung der Analysewerte der Eluate der heißen Prozesse mit den Deponiegrenzwerten ^[135]	LXIV
Tabelle 13-23: Darstellung der Parameter der Laugeversuche mit Natriumhydroxid, Schwefel- und Salzsäure	LXV
Tabelle 13-24: Zusammensetzung der beim sauren bzw. basischen Laugen erhaltenen Lösungen	LXV
Tabelle 13-25: Zusammensetzung der beim sauren bzw. basischen Laugen erhaltenen Filterkuchen	LXVI
Tabelle 13-26: Eingestellte Parameter und erhaltene Massen bei der Langzeit- bzw- Drucklaugung	LXVI
Tabelle 13-27: Tabellarische Erfassung einiger Adsorptions- und Ionentauscherreagenzien ^[147]	LXVII
Tabelle 13-28: Auflistung unterschiedlicher Fällungsreagenzien ^[147]	LXVII
Tabelle 13-29: Zusammensetzung des Kondensats	LXVIII
Tabelle 13-30: Tabellarische Erfassung der Gasbildungspotenzial-Untersuchungen	LXIX
Tabelle 13-31: Zusammensetzung von freifließenden Gießmassen (COMPAC® FLO) ^[174]	LXX
Tabelle 13-32: Zusammensetzungen der einzelnen in der Feuerfestauskleidung zum Transport von Flüssialuminium verwendeten Materialien ^[135]	LXXII

13. Anhang

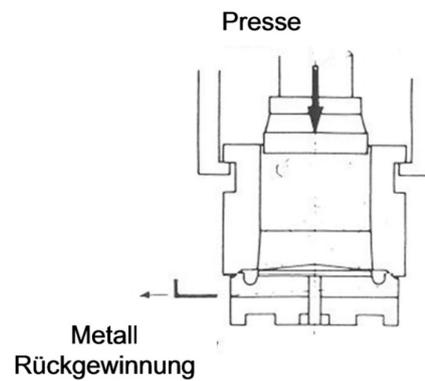


Abbildung 13-1: Schematische Darstellung der Compal-Pressen^[34]

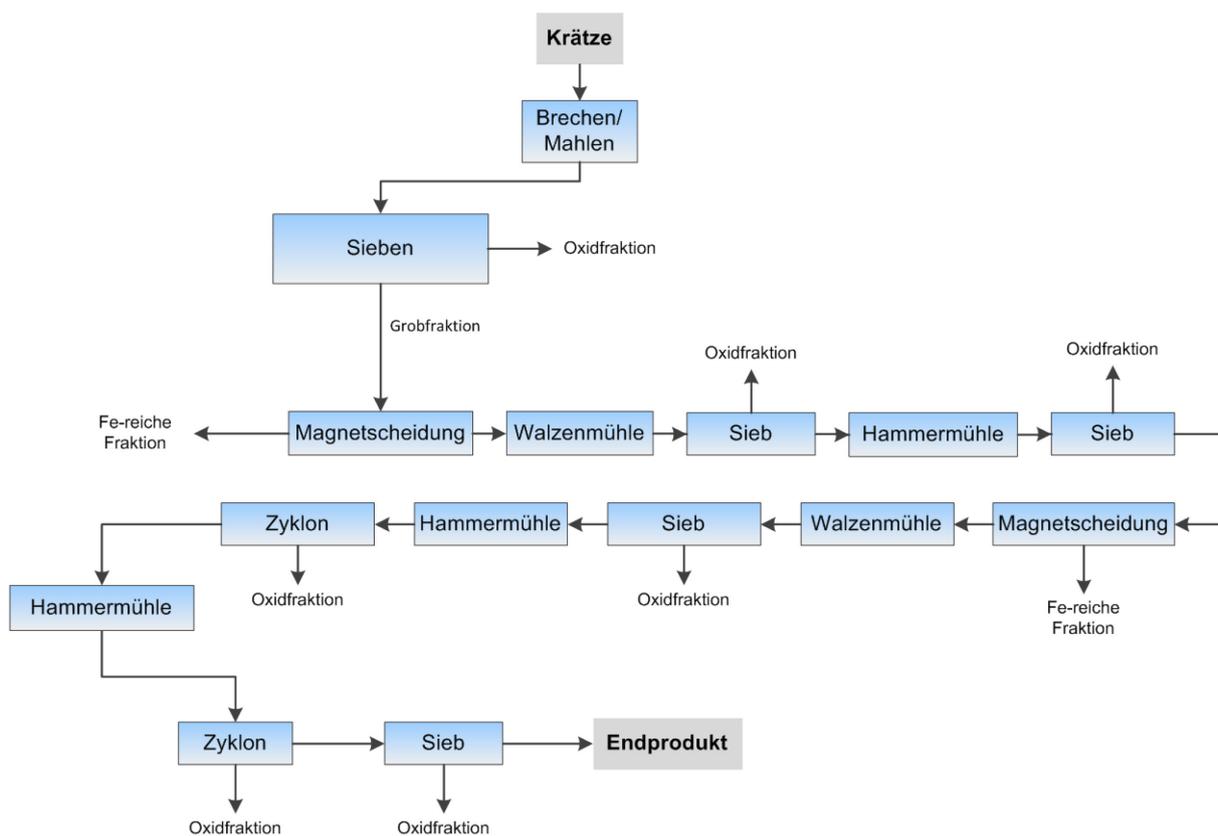


Abbildung 13-2: Schematischer Verfahrensablauf der mechanischen Krätzeaufarbeitung nach Cromwell^[59]

Tabelle 13-1: Zusammensetzung der hochaluminiumhaltigen Krätze^[13]

	Zusammensetzung in %					
	Al _{met}	Mg	Si	Fe	Cu	Al ₂ O ₃
Mittelwerte	74,15	1,43	0,72	0,56	0,034	4,84



Abbildung 13-3: Darstellung des vorzerkleinerten Materials (manuell gepresst (li.), mit Stickstoff gekühlt (re.) und Block aus der Krätzepresse (re.))

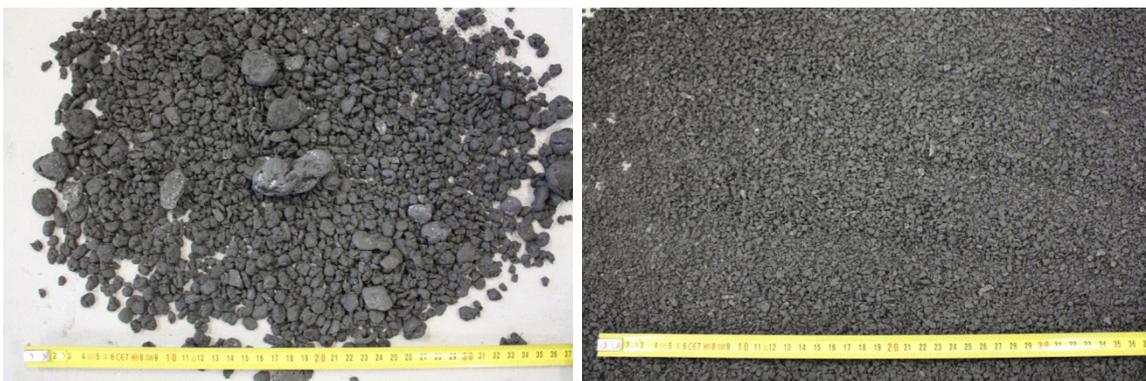


Abbildung 13-4: Luftgekühlte Krätzeproben: Kornfraktion > 4 mm (li.) und 1–4 mm (re.)

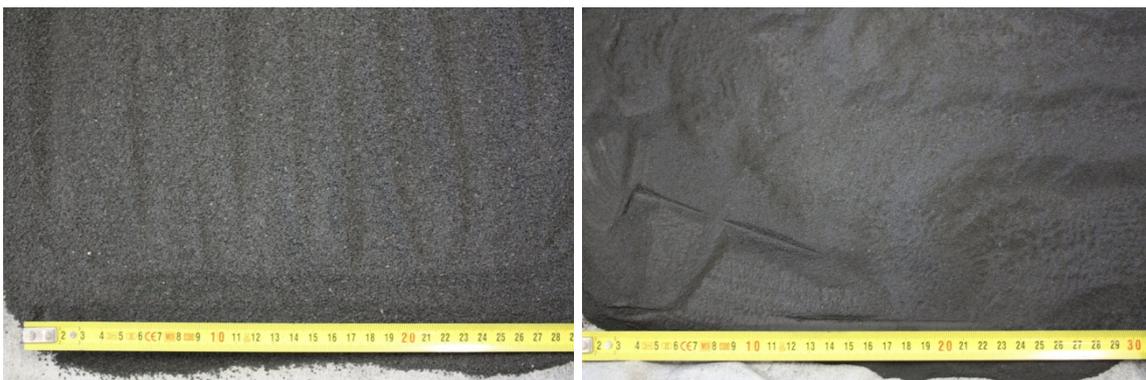


Abbildung 13-5: Luftgekühlte Krätzeproben: Kornfraktion 0,5–1 mm (li.) und < 0,5 mm (re.)

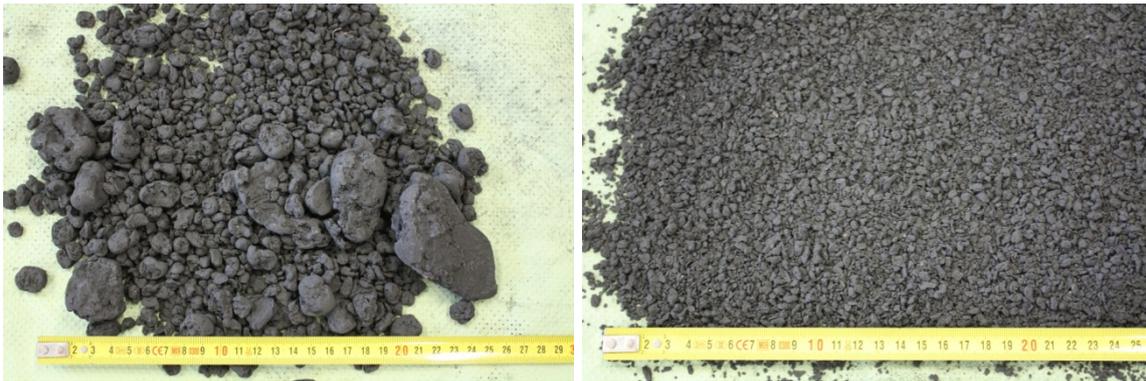


Abbildung 13-6: Stickstoffgekühlte Krätzproben: Kornfraktion > 4 mm (li.) und 1–4 mm (re.)



Abbildung 13-7: Stickstoffgekühlte Krätzproben: Kornfraktion 0,5–1 mm (li.) und < 0,5 mm (re.)



Abbildung 13-8: Manuell gepresste Krätzproben: Kornfraktion > 4 mm (li.) und 1–4 mm (re.)



Abbildung 13-9: Manuell gepresste Krätzproben: Kornfraktion 0,5–1 mm (li.) und < 0,5 mm (re.)



Abbildung 13-10: Maschinell gepresste Krätzeproben: Kornfraktion > 4 mm (li.) und 1–4 mm (re.)



Abbildung 13-11: Maschinell gepresste Krätzeproben: Kornfraktion 0,5–1 mm (li.) und < 0,5 mm (re.)

Tabelle 13-2: Darstellung der Kornverteilungen auf die einzelnen Siebklassen

Material	Fraktionen in g				Fraktionen in %			
	LK	HP	S	P	LK	HP	S	P
Einsatzmenge	3.406	2.359	2.220	3.497	100	100	100	100
> 4 mm	784	431	866	952	23,0	18,3	39,0	27,2
4–1 mm	1.016	508	527	316	29,8	21,5	23,7	9,0
1–0,5 mm	474	208	238	266	13,9	8,8	10,7	7,6
< 0,5 mm	1.109	1.197	585	1.924	32,6	50,7	26,4	55,0
Summe	3.383	2.344	2.216	3.458	99,3	99,4	99,8	98,9
Verlust in g	23	15	4	39	0,7	0,6	0,2	1,1
Summe > 0,5	2.274	1.147	1.631	1.534	66,8	49,0	73,0	44,0

LK...Luftkühlung, HP... handgepresst, S...Stickstoffkühlung, P...Presse

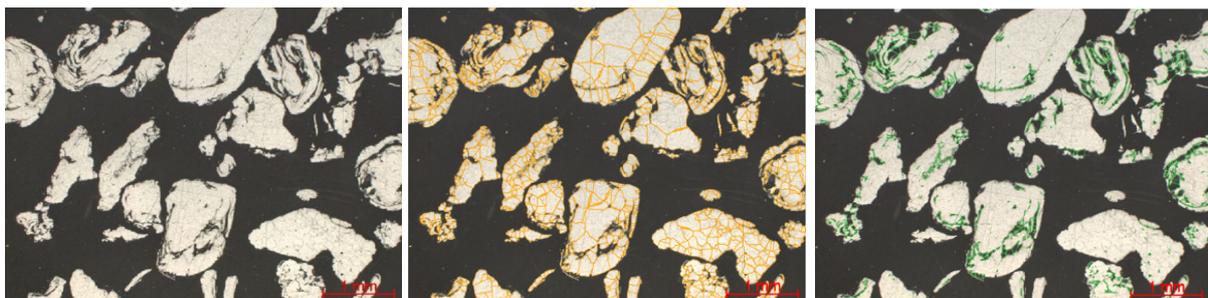


Abbildung 13-12: Kornfraktion 1–4 mm: Probe 1 der luftgekühlten Krätze (Ausgangsmaterial (li.), metallische Phase (mi.) und Oxidanteil (re.))

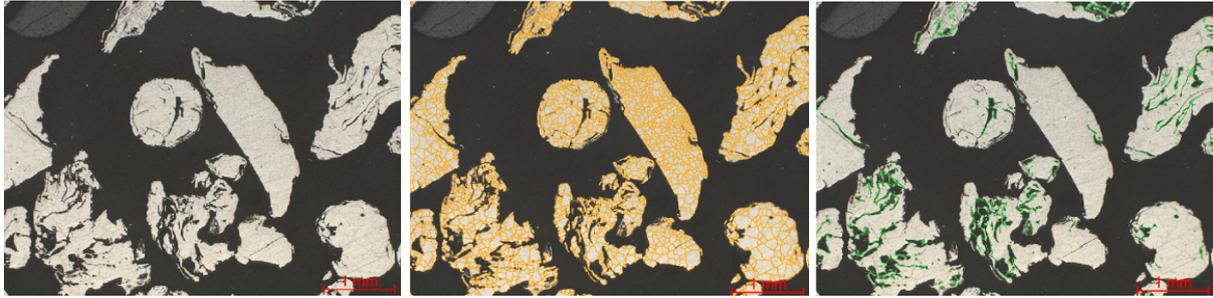


Abbildung 13-13: Kornfraktion 1–4 mm: Probe 3 der luftgekühlten Krätze (Ausgangsmaterial (li.), metallische Phase (mi.) und Oxidanteil (re.))

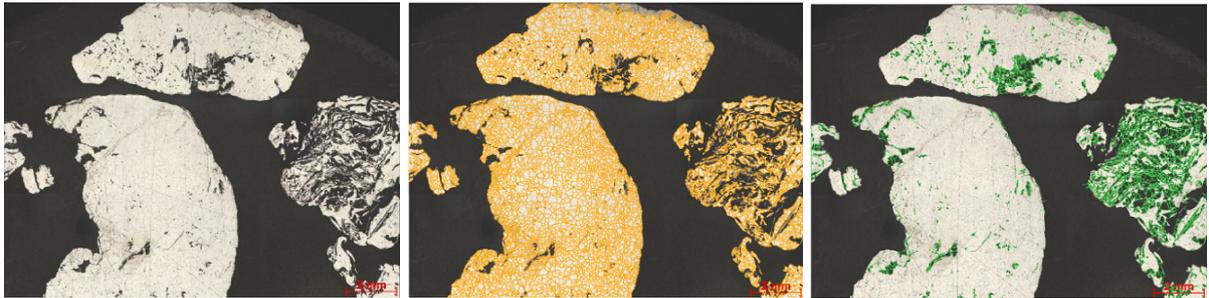


Abbildung 13-14: Kornfraktion > 4 mm: Probe 1 der luftgekühlten Krätze (Ausgangsmaterial (li.), metallische Phase (mi.) und Oxidanteil (re.))

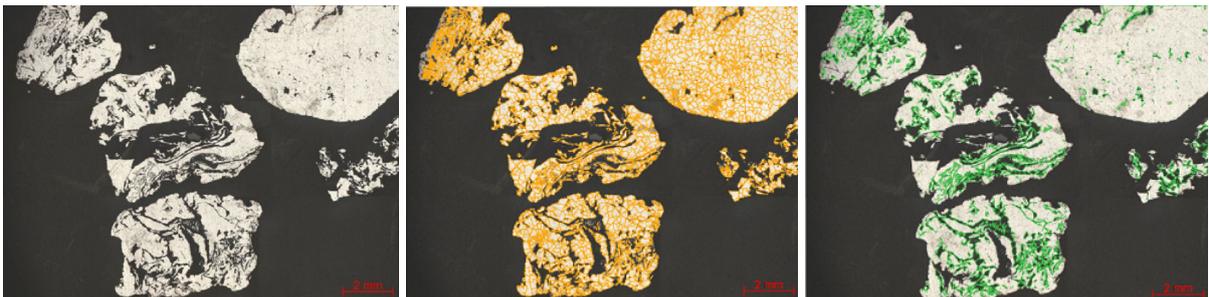


Abbildung 13-15: Kornfraktion > 4 mm: Probe 2 der luftgekühlten Krätze (Ausgangsmaterial (li.), metallische Phase (mi.) und Oxidanteil (re.))

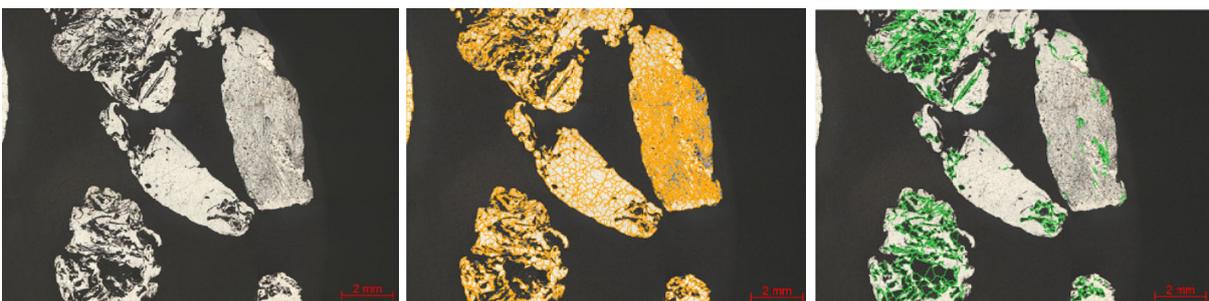


Abbildung 13-16: Kornfraktion > 4 mm: Probe 3 der luftgekühlten Krätze (Ausgangsmaterial (li.), metallische Phase (mi.) und Oxidanteil (re.))

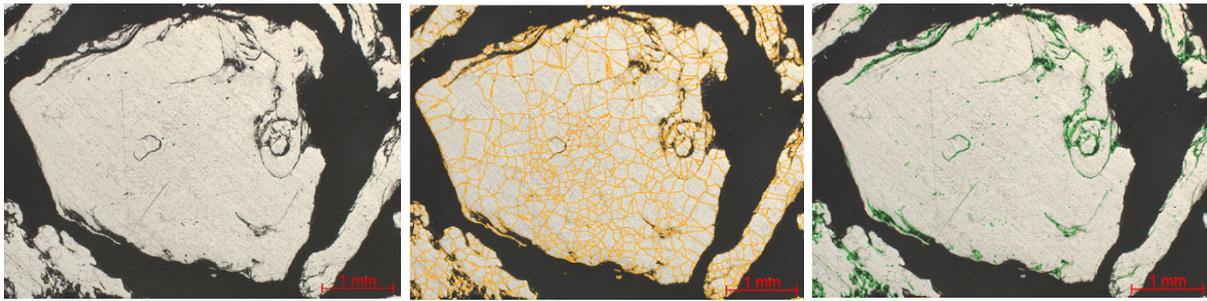


Abbildung 13-17: Kornfraktion 1–4 mm: Probe 1 der maschinell gepressten Krätze (Ausgangsmaterial (li.), metallische Phase (mi.) und Oxidanteil (re.))

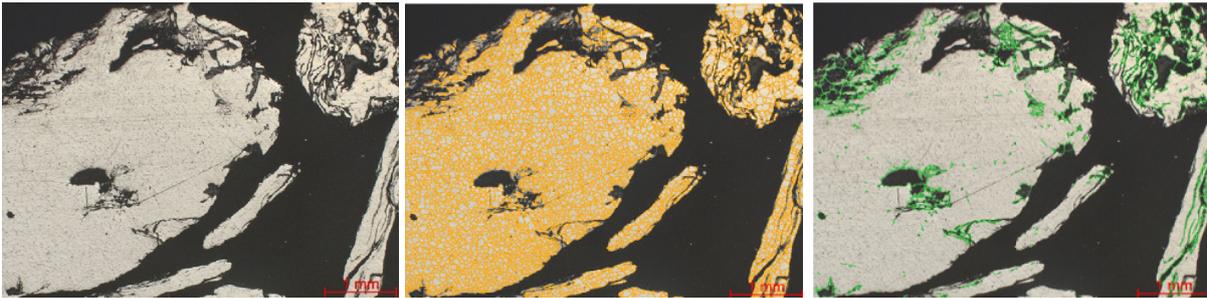


Abbildung 13-18: Kornfraktion 1–4 mm: Probe 2 der maschinell gepressten Krätze (Ausgangsmaterial (li.), metallische Phase (mi.) und Oxidanteil (re.))

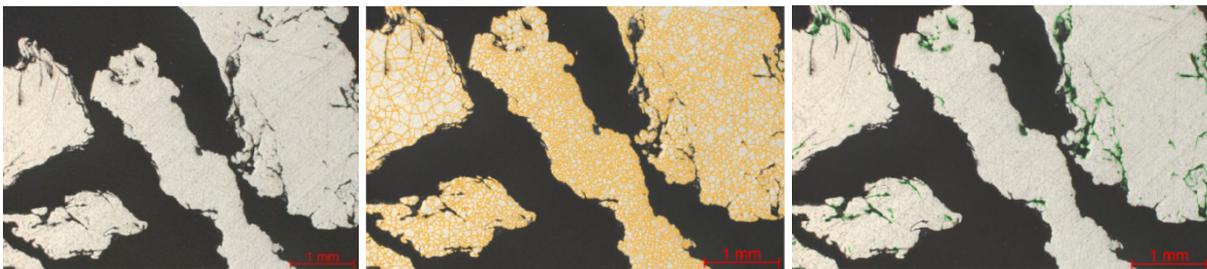


Abbildung 13-19: Kornfraktion 1–4 mm: Probe 3 der maschinell gepressten Krätze (Ausgangsmaterial (li.), metallische Phase (mi.) und Oxidanteil (re.))

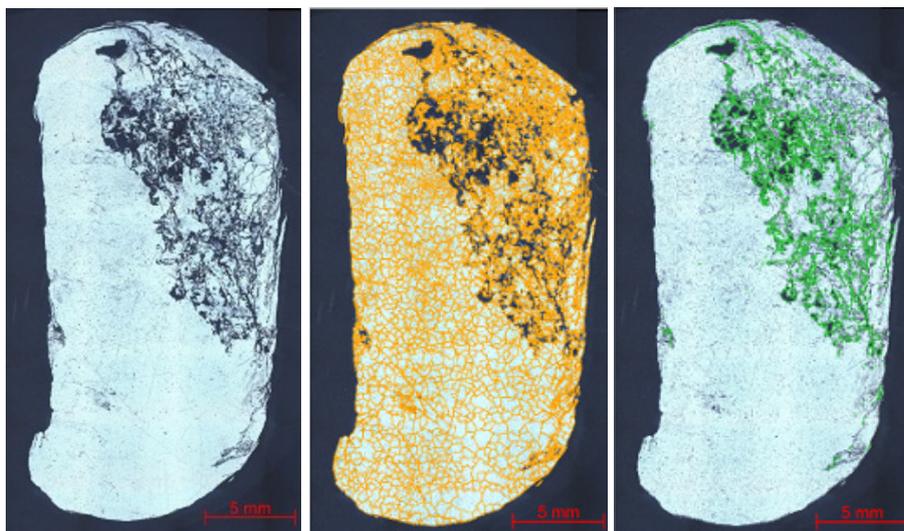


Abbildung 13-20: Kornfraktion > 4 mm: Probe 1 der maschinell gepressten Krätze (Ausgangsmaterial (li.), metallische Phase (mi.) und Oxidanteil (re.))

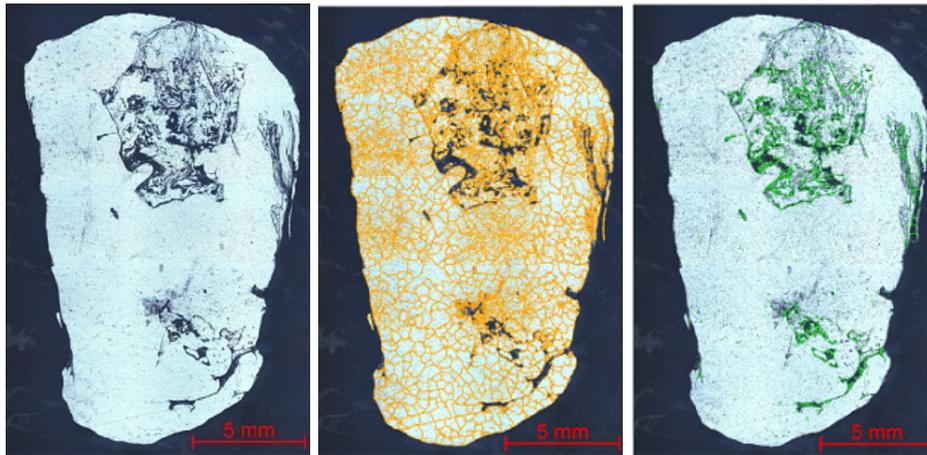


Abbildung 13-21: Kornfraktion > 4 mm: Probe 2 der maschinell gepressten Krätze (Ausgangsmaterial (li.), metallische Phase (mi.) und Oxidanteil (re.))

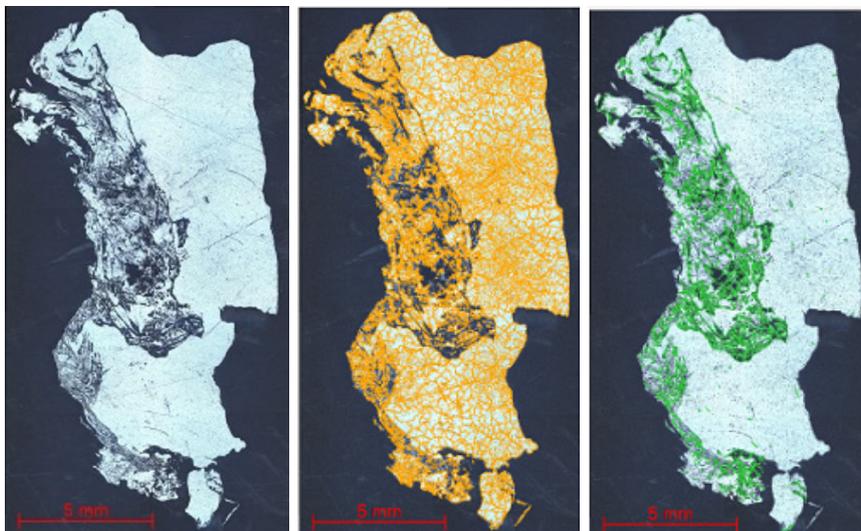


Abbildung 13-22: Kornfraktion > 4 mm: Probe 3 der maschinell gepressten Krätze (Ausgangsmaterial (li.), metallische Phase (mi.) und Oxidanteil (re.))



Abbildung 13-23: Kornfraktion 1–4 mm: Probe 1 der stickstoffgekühlten Krätze (Ausgangsmaterial (li.), metallische Phase (mi.) und Oxidanteil (re.))

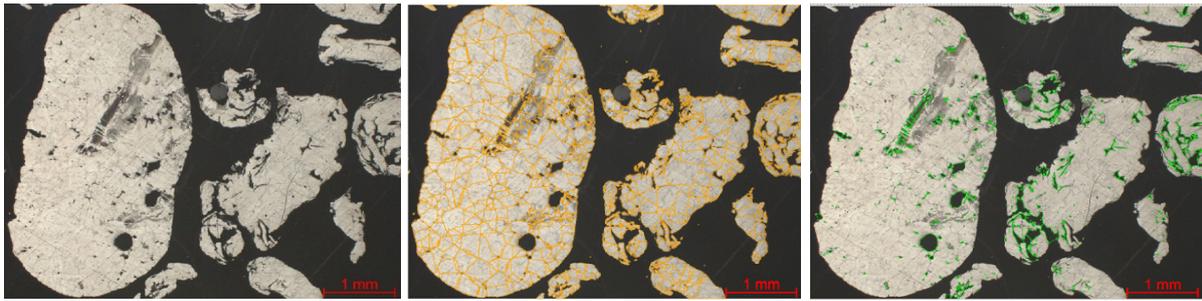


Abbildung 13-24: Kornfraktion 1–4 mm: Probe 2 der stickstoffgekühlten Krätze (Ausgangsmaterial (li.), metallische Phase (mi.) und Oxidanteil (re.))

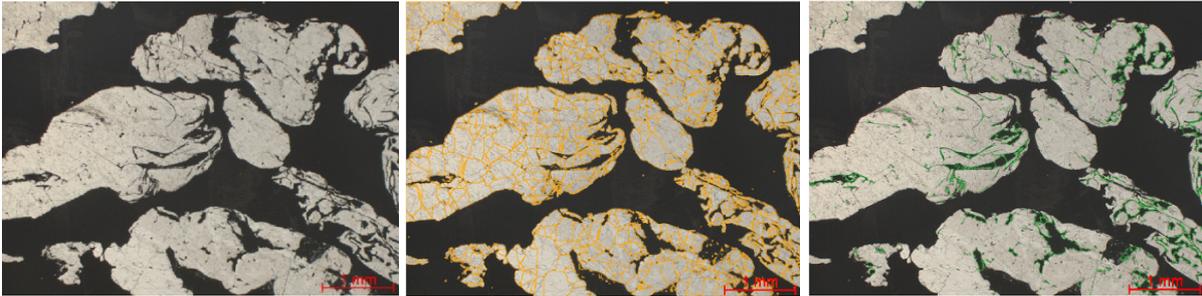


Abbildung 13-25: Kornfraktion 1–4 mm: Probe 3 der stickstoffgekühlten Krätze (Ausgangsmaterial (li.), metallische Phase (mi.) und Oxidanteil (re.))

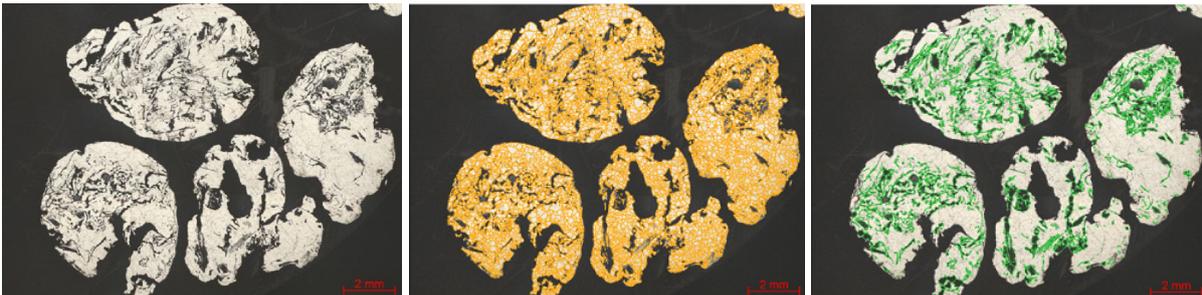


Abbildung 13-26: Kornfraktion > 4 mm: Probe 1 der stickstoffgekühlten Krätze (Ausgangsmaterial (li.), metallische Phase (mi.) und Oxidanteil (re.))

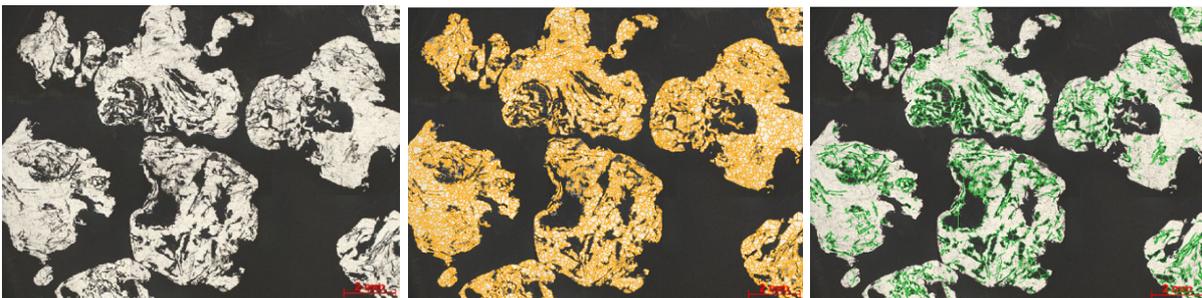


Abbildung 13-27: Kornfraktion > 4 mm: Probe 2 der stickstoffgekühlten Krätze (Ausgangsmaterial (li.), metallische Phase (mi.) und Oxidanteil (re.))

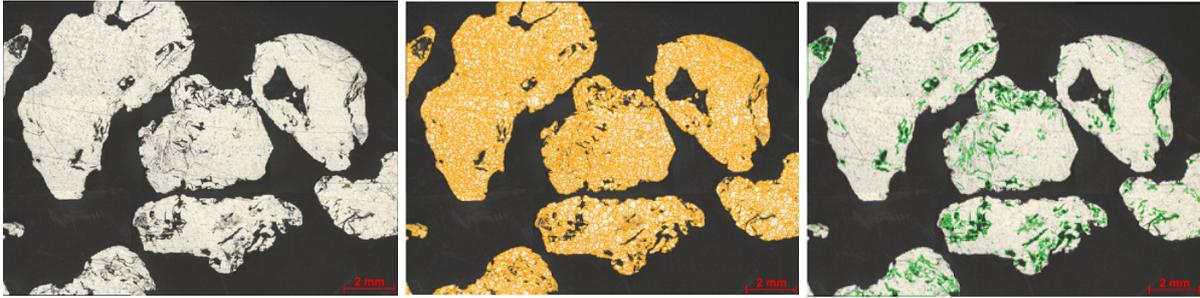


Abbildung 13-28: Kornfraktion > 4 mm: Probe 3 der stickstoffgekühlten Krätze (Ausgangsmaterial (li.), metallische Phase (mi.) und Oxidanteil (re.))

Tabelle 13-3: Darstellung der mit dem Lichtmikroskop ermittelten Phasenanteile

	Kornfraktion 1–4 mm			Kornfraktion > 4 mm	
Luftkühlung	Oxid in %	Metall in %	Luftkühlung	Oxid in %	Metall in %
1	14,97	85,03	1	17,98	82,02
2	20,52	79,48	2	20,76	79,24
3	14,60	85,40	3	26,41	73,59
Mittelwerte	16,69	83,31		21,72	78,28
Stickstoffkühlung	Oxid in %	Metall in %	Stickstoffkühlung	Oxid in %	Metall in %
1	24,20	75,80	1	23,36	76,64
2	8,31	91,69	2	25,59	74,41
3	9,28	90,72	3	11,90	88,10
Mittelwerte	13,93	86,07		20,28	79,72
Presse	Oxid in %	Metall in %	Presse	Oxid in %	Metall in %
1	7,20	92,80	1	18,24	81,76
2	20,37	79,63	2	20,37	79,63
3	6,47	93,53	3	11,90	88,10
Mittelwerte	11,35	88,65		16,84	83,16

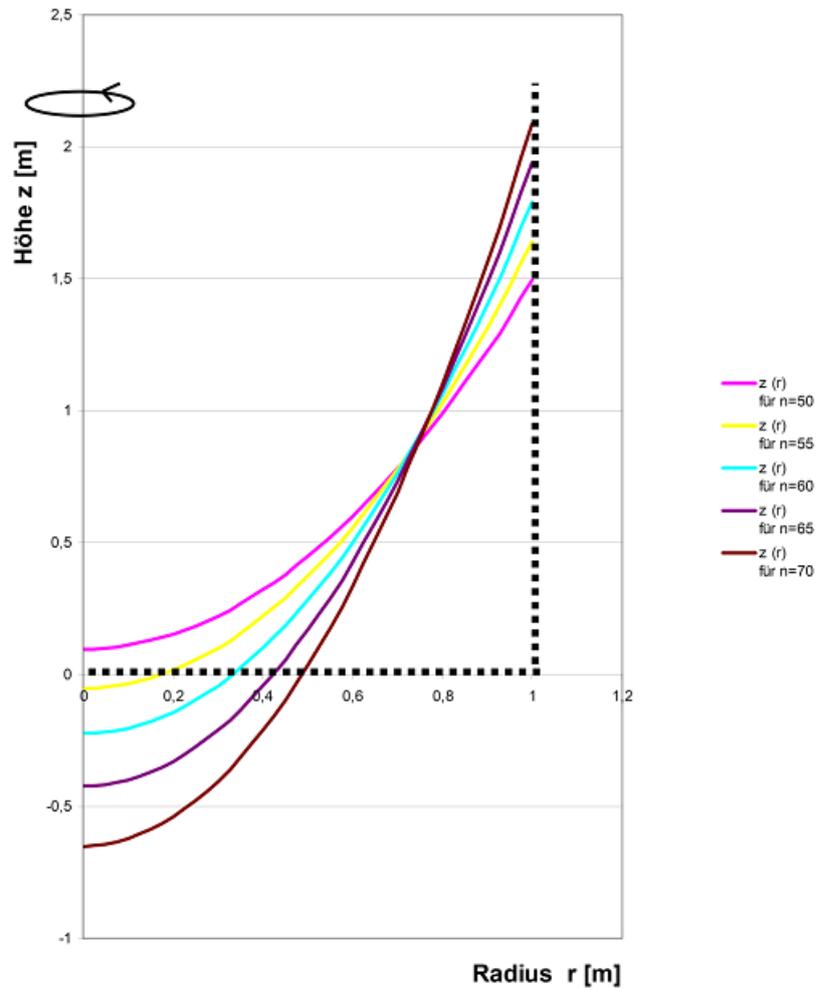


Abbildung 13-29: Darstellung der Spiegelfläche in Abhängigkeit der Drehzahl bei konstanter Füllmenge^[79]

Tabelle 13-4: Auflistung der für die Simulation erforderlichen Parameter, sowie die Ergebnisse der Berechnung der Spiegelfläche^[79]

Vorgabe Gefäß-Inhalt	V_V	m^3	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Erdbeschleunigung	g	m/s^2	9,81	9,81	9,81	9,81	9,81
Grenzradius	r_i	m	0	0,19	0,33	0,425	0,48
Gefäß-Radius	R	m	1	1	1	1	1
Drehzahl	n	U/min	50	55	60	65	70
Vertikalversatz	C_i	m	0,0972	-0,05	-0,2225	-0,4228	-0,6505
Gefäß-Inhalt errechnet	V_R	m^3	2,500279889	2,500979483	2,500314634	2,500041483	2,500908243
Spiegelfläche $z(r)$	r		$z(r)$ für $n=50$	$z(r)$ für $n=55$	$z(r)$ für $n=60$	$z(r)$ für $n=65$	$z(r)$ für $n=70$
	0		0,0972	-0,05	-0,2225	-0,4228	-0,6505
	0,05		0,100693319	-0,045773084	-0,217469621	-0,416896291	-0,643653095
	0,1		0,111173276	-0,033092336	-0,202378482	-0,399185163	-0,623112379
	0,15		0,128639871	-0,011957756	-0,177226585	-0,369666617	-0,58877852
	0,2		0,153093105	0,017630657	-0,142013929	-0,328340853	-0,540949515
	0,25		0,184532976	0,055672901	-0,096740515	-0,275207271	-0,479327367
	0,3		0,222959485	0,102168977	-0,041406341	-0,21026647	-0,404011409
	0,35		0,268372633	0,157118886	0,023988591	-0,133518251	-0,31500164
	0,4		0,320772418	0,220522626	0,099444282	-0,044962613	-0,21229806
	0,45		0,380158842	0,292380199	0,184960732	0,055400443	-0,09590067
	0,5		0,446531903	0,372691603	0,280537941	0,167570917	0,034190531
	0,55		0,519891603	0,46145684	0,386175909	0,291548809	0,177975542
	0,6		0,600237941	0,558675909	0,501874635	0,42733412	0,335454364
	0,65		0,687570917	0,664348809	0,62763412	0,574926849	0,506626997
	0,7		0,781890531	0,778475542	0,763454364	0,734326997	0,69149344
	0,75		0,883196783	0,901056107	0,909335367	0,905534563	0,890053694
	0,8		0,991489673	1,032090504	1,065277129	1,088549547	1,102307759
	0,85		1,106769201	1,171578733	1,231279649	1,28337195	1,328255634
	0,9		1,229035367	1,319520794	1,407342929	1,49000177	1,56789732
	0,95		1,358288171	1,475916687	1,593466967	1,70843901	1,821232816
	1		1,494527614	1,640766413	1,789651764	1,938683667	2,088262123



Abbildung 13-30: Darstellung der Chargiervorrichtung (li.) und vom Salzkuchen vermisch mit metallischem Aluminium (re.)

Tabelle 13-5: Anfallende Stoffmengen und Ausbringen der Versuchsserien

1. Versuchsserie				
Nr.	Anfallender Salzkuchen in kg	Ausbringen Al _{met} in kg	Ausbringen Al _{met} in %	Gesamtaus- bringen in %
1	330	299	67,6	47,3
2	280	309	68,0	47,6
3	230	329	75,0	52,5
MW ¹⁾	280	312	70,2	49,1
2. Versuchsserie				
Nr.	Anfallender Salzkuchen in kg	Ausbringen Al _{met} in kg	Ausbringen Al _{met} in %	Gesamtaus- bringen in %
1	524	610	95,4	62,0
2	523	580	96,2	62,5
3	839	174	31,8	20,6
4	788	348	55,4	36,0
5	629	295	60,2	39,1
6	584	498	84,0	54,6
MW ¹⁾	648	418	70,5	45,8

¹⁾...Mittelwert

Tabelle 13-6: Darstellung der Mengenbilanz bei der Krätzepresse

Nr.	Eingesetzte Krätze in kg	Krätze nach Presse in kg	AI ausgepresst in kg	Ausbringen in %
1	1.965	1.540	425	22
2	1.555	1.155	400	26
3	1.150	990	160	14
4	1.410	1.095	315	22
5	2.410	1.970	440	18
6	1.515	1.175	340	22
7	2.100	1.880	220	10
8	1.445	1.145	300	21
9	1.540	1.220	320	21
10	2.010	1.640	370	18
11	1.400	1.140	260	19
12	1.395	1.115	280	20
13	1.870	1.520	350	19
14	1.605	1.265	340	21
MW¹⁾	1.669	1.346	323	20

¹⁾...Mittelwerte

Tabelle 13-7: Gegenüberstellung der monetären Bewertung verschiedener Krätzeaufbereitungsverfahren mit dem Iststand bei der Hütte Klein-Reichenbach

Kosten	€/Einheit	Iststand €/Jahr	mechanische Krätzeaufbereitung			Kipptrommelofen ⁵⁾		Kipptrommelofen ⁶⁾	
			mit Presse €/Jahr	LK ³⁾ €/Jahr	S ⁴⁾ €/Jahr	ohne Presse €/Jahr	mit Presse €/Jahr	ohne Presse €/Jahr	mit Presse €/Jahr
Instandhaltung Presse	0,3	1.000	1.000				1.000		1.000
Personal Presse	0,7	2.600	2.600				2.600		2.600
Stickstoff					7.798				
Energie	5,9		16.602	20.753	20.753	52.014	41.611	52.014	41.611
Instandhaltung Anlage	13,2		37.355	46.694	46.694	36.000	36.000	36.000	36.000
Personal Anlage	14,6		41.506	51.883	51.883	103.765	103.765	103.765	103.765
Abschreibung ¹⁾	14,6		41.506	51.883	51.883	60.000	60.000	60.000	60.000
Salz						42.819	32.498	54.740	41.546
Salzschlackenaufbereitung						60.336	45.793	77.134	58.542
Transportkosten ²⁾	32,2	91.367	30.435	38.043	38.043	60.809	53.176	46.565	42.365
Umschmelzlohn		684.782							
Summe Kosten		779.749	171.004	209.256	217.053	415.742	376.444	430.218	387.430
Erlöse		€/Jahr	€/Jahr	€/Jahr	€/Jahr	€/Jahr	€/Jahr		
Aluminium Kipptrommelofen						2.802.687	2.127.168	3.582.981	2.719.391
Aluminium Presse		1.020.792	1.020.792				1.020.792		1.020.792
Schmelzausbringen 100 %	> 4 mm		808.684	798.879	1.551.489				
	4–1 mm		211.059	1.250.913	1.012.053				
	1–0,5 mm		223.681	594.190	475.716				
Sows		2.421.056							
Summe Erlöse			2.264.216	2.643.982	3.039.258				
Summe Erlöse	inkl. Abbrand	3.441.848	1.815.672	1.437.201	1.872.114	2.802.687	3.147.960	3.152.763	3.352.753
Gewinn			2.093.212	2.434.726	2.822.204				
Gewinn	inkl. Abbrand	2.662.100	1.644.668	1.227.945	1.655.061	2.386.945	2.771.516	3.157.784	3.357.500
Gewinn/t anfallender Krätze			591	687	796				
Gewinn/t anfallender Krätze	inkl. Abbrand	751	464	346	467	673	782	890	946

¹⁾...10 Jahre, einschichtig, ²⁾...in €/t ausgelieferte Krätze, ³⁾...Luftkühlung, ⁴⁾...Stickstoffkühlung, ⁵⁾...Metallausbringen 70,4 %, ⁶⁾...Metallausbringen 90 %

Tabelle 13-8: Darstellung der Rauheiten der Form vor und nach dem Sandstrahlen

Nr.	Ausgangsrauheit				Rauheit nach dem Sandstrahlen			
	Seitenwände		Boden		Seitenwände		Boden	
	R _a in µm	R _z in µm	R _a in µm	R _z in µm	R _a in µm	R _z in µm	R _a in µm	R _z in µm
1	0,949	7,560	1,567	10,800	2,479	14,800	3,316	19,800
2	1,107	6,520	1,310	7,000	2,477	16,200	3,783	24,000
3	1,216	8,420	1,406	11,500	2,941	19,700	3,079	18,500
4	0,796	5,480	1,747	9,770	3,599	20,900	2,613	14,700
5	1,237	6,820	1,919	12,100	3,354	20,100	3,069	16,400
6	0,750	4,710	1,601	12,700	2,643	15,100	2,940	20,500
MW¹⁾	1,009	6,585	1,592	10,645	2,916	17,800	3,133	18,983

¹⁾...Mittelwert



Abbildung 13-31: Darstellung der mit Aluminium gefüllten Form (li.) und der im Modell erstarrten Reinaluminium- sowie der AISi7Mg-Probe (re.)

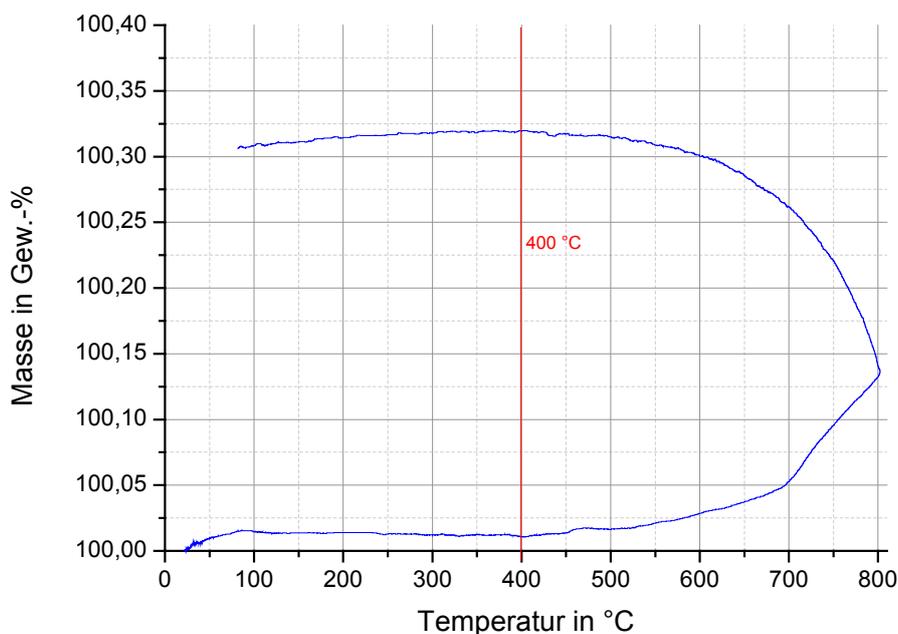


Abbildung 13-32. Darstellung der Oxidation eines AlMg-Zylinders in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Luft-Spülrate von 90 ml/min

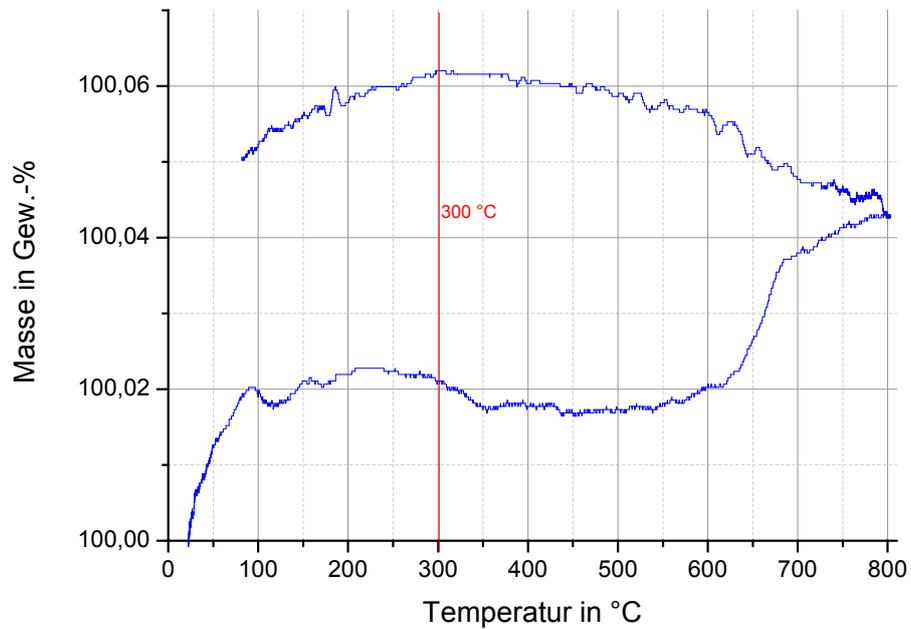


Abbildung 13-33: Darstellung der Oxidationslinie eines Reinaluminium-Zylinders in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Luft-Spürrate von 30 ml/min

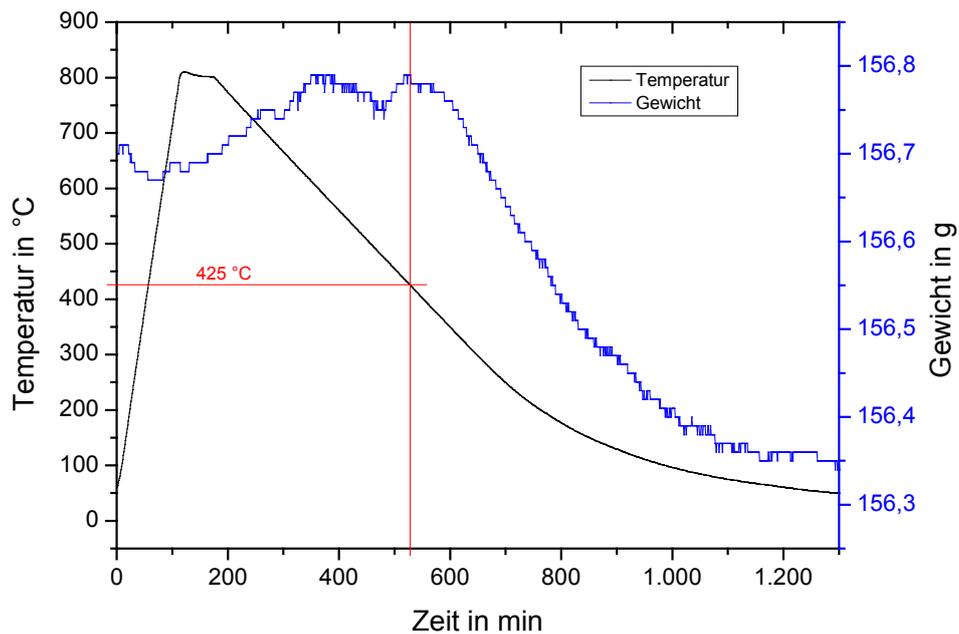


Abbildung 13-34: Darstellung der Oxidationslinie von Reinaluminium beim Erhitzen auf 800 °C und anschließendem kontrollierten Abkühlen

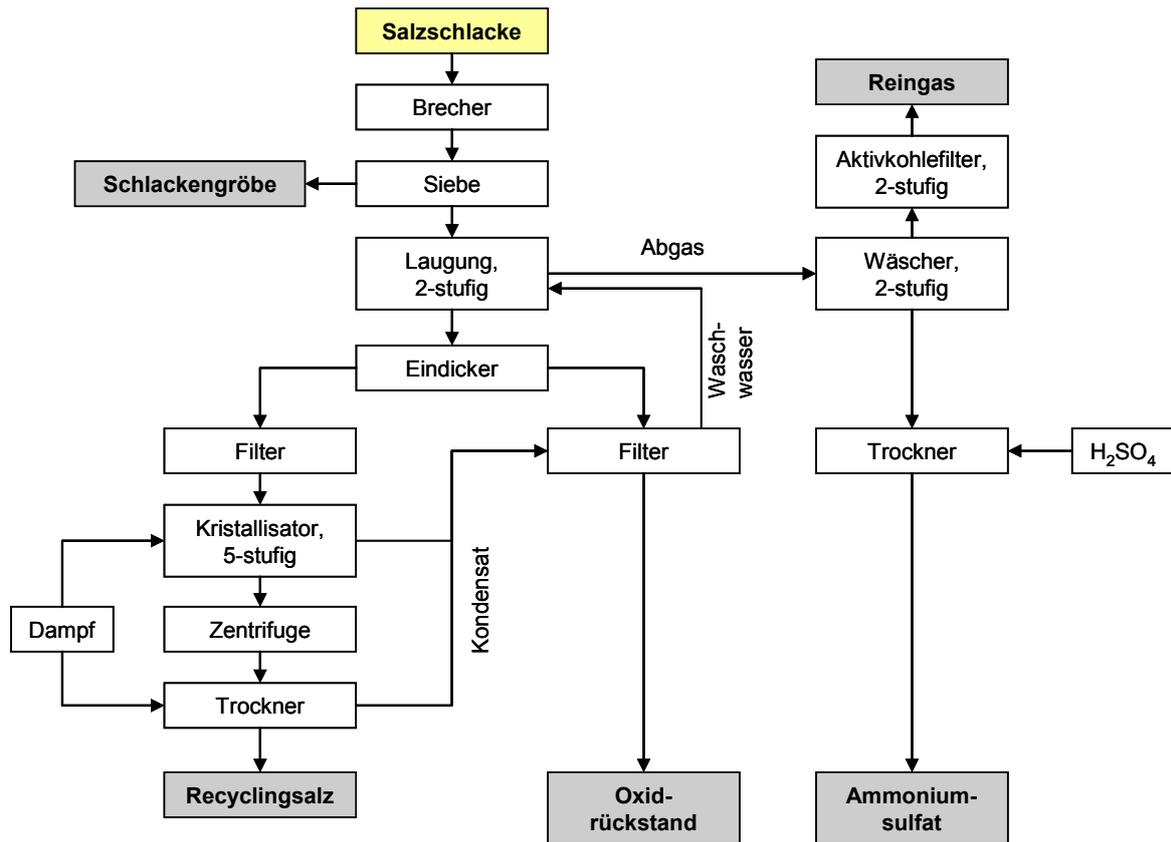
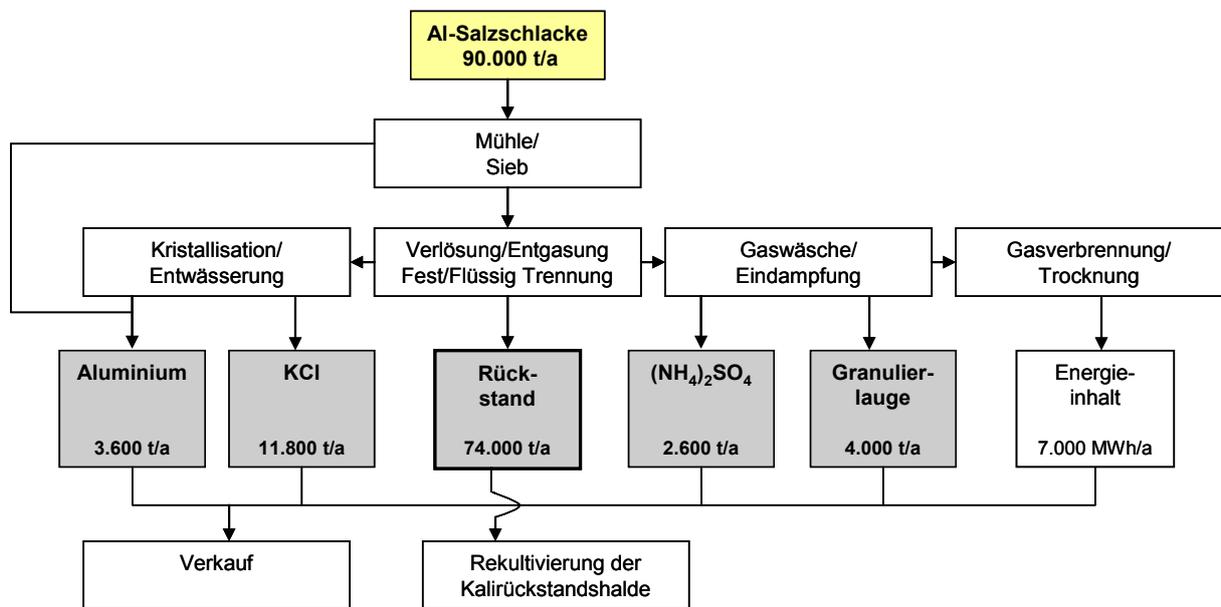
Abbildung 13-35: Flussschema des B.U.S.-Verfahrens zur Aufarbeitung von Salzschlacke^[34]Abbildung 13-36: Ablaufschema des REKAL-Verfahrens^[34]

Tabelle 13-9: Darstellung der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung des Oxidrückstands^[34]

Zusammensetzung des Oxidrückstands			
chemisch		mineralogisch	
Bestandteil	Gew.-%	Bestandteil	Gew.-%
Al _{gesamt}	34,5–37,6	Al ₂ O ₃	44
Al _{met}	0,8–4,8	Mg-Al-Spinell	32
Mg	4,9–6,1	SiO ₂	11
Si	2,7–4,6	andere Al-Verbindungen	6
Ca	2,7–3,7	CaF ₂ , Gips	5
F	1,0–2,4	Ba-Carbonat/Sulfat, Sr-Carbonat/Sulfat	0,6
Fe	1,2–3,1	div. Cu, Ni, Pb, Zn-Sulfide	0,5
C	< 1,7	NaCl, KCl	< 0,5
Cu	0,4–1,5		
Na + K	0,5–1,0		
Cl	< 0,4		
S	< 0,3		
Zn, Pb	< 0,2		
Cr, Ni	< 0,05		

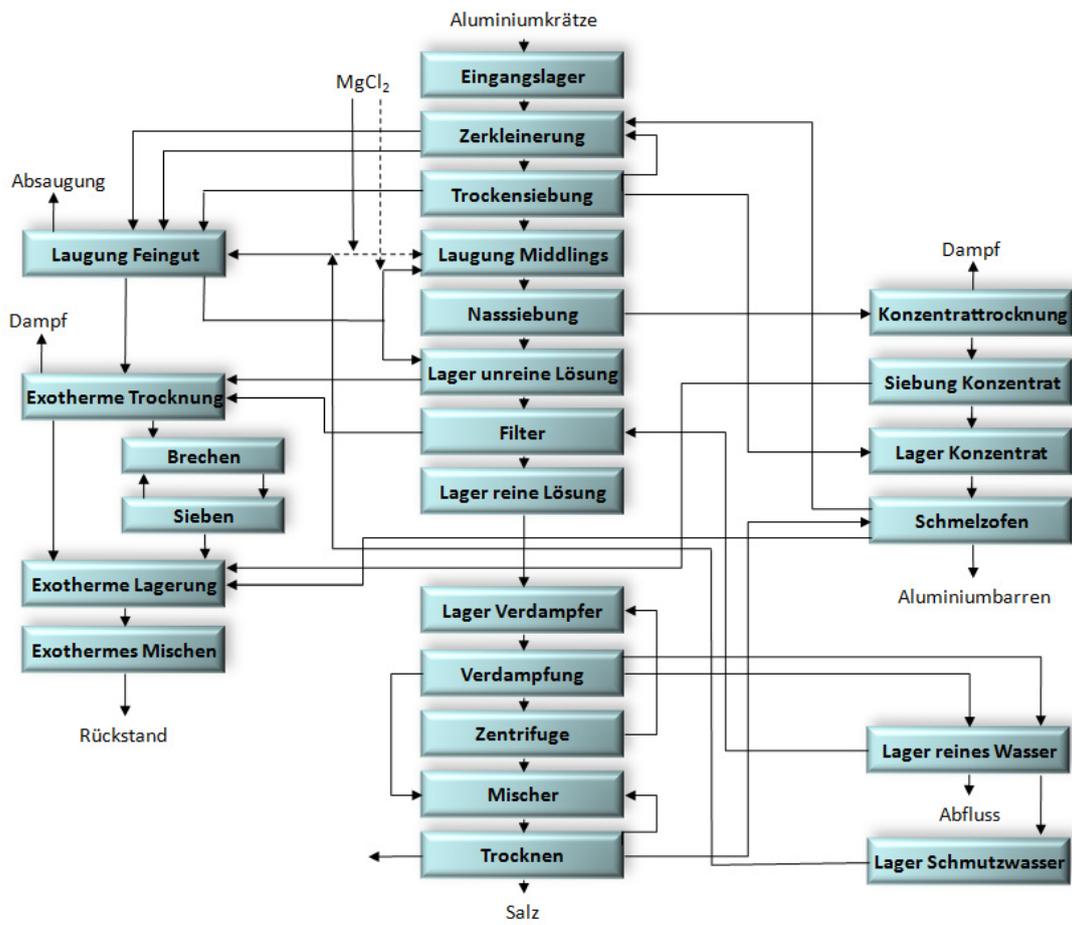


Abbildung 13-37: Prozessschema zur Aufbereitung von Aluminiumkrätze nach Yerushalmi et al. [26,124]

Tabelle 13-10: Darstellung einer typischen chemischen und mineralogischen Zusammensetzung von Aluminiumfilterstaub^[11,129]

Zusammensetzung von Filterstaub			
chemisch		mineralogisch	
Bestandteil	Gew.-%	Bestandteil	Gew.-%
Al _{gesamt}	2,6–17,7	Ca(OH) ₂	14–24
Al _{met}	4,0–9,0	NaCl	15–18
Cl	16,2–36,6	Al ₂ O ₃	9–13
Ca	2,4–25,4	KCl	9–10
Na	5,6–14,6	CaSO ₄	8–10
K	3,8–9,9	CaCl ₂ , CaCl ₂ ·Ca(OH) ₂ ·H ₂ O	5–10
F	0,4–8,0	SiO ₂	3–7
Fe	0,5–6,3	CaF ₂	4–5
C	1,8–6,2	PCDD/F	5.000–40.000 ng ITE/kg
Si	1,3–3,1		
S	0,7–2,7		
Mg	1,5–1,8		
Zn, Pb	0,01–1,3		
Cu	0,01–0,7		
Ni	0,001–0,03		
Cd	< 0,001–0,02		
Cr, As, Hg	< 0,001		

Projekt: Krätzestaub
 Besitzer: INCA Operator
 Bereich: Arbeitsbereich 6

Ausgangsmaterial
 Mapping

Element	Massen.-%	Atom.-%
O	37,78	52,67
Na	1,29	1,25
Mg	2,15	1,97
Al	31,28	25,86
Si	14,14	11,23
S	0,57	0,40
Cl	3,18	2,00
K	1,99	1,14
Ca	2,83	1,57
Fe	4,79	1,91
Insgesamt	100,00	

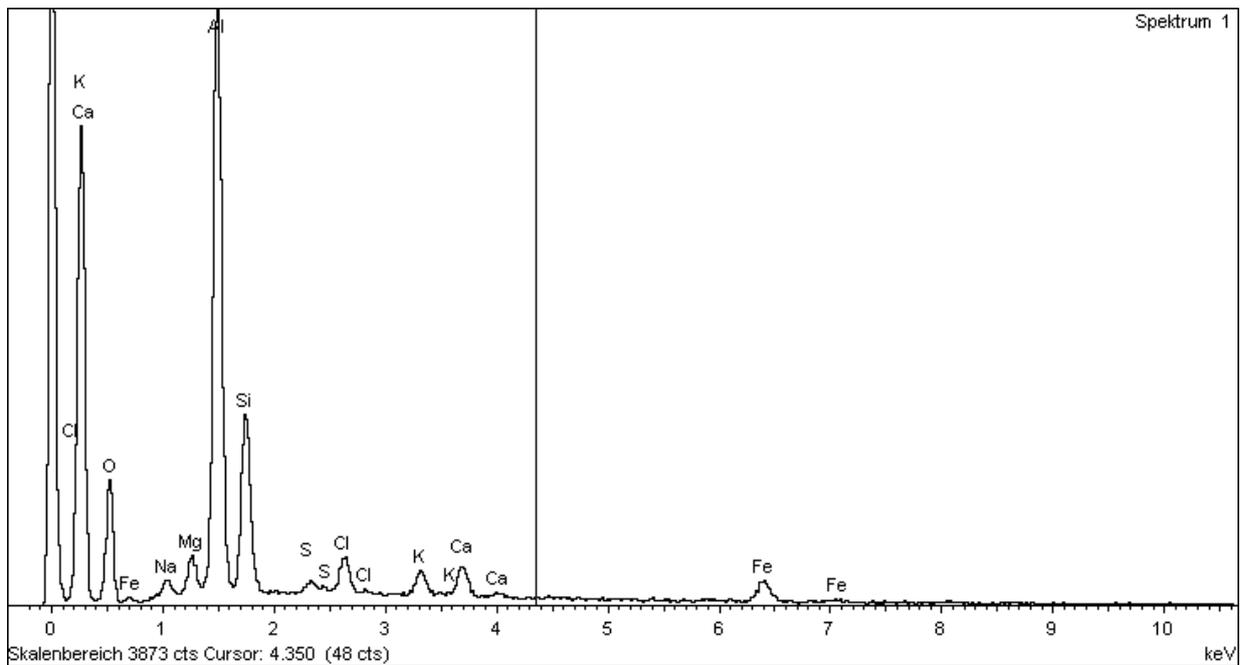
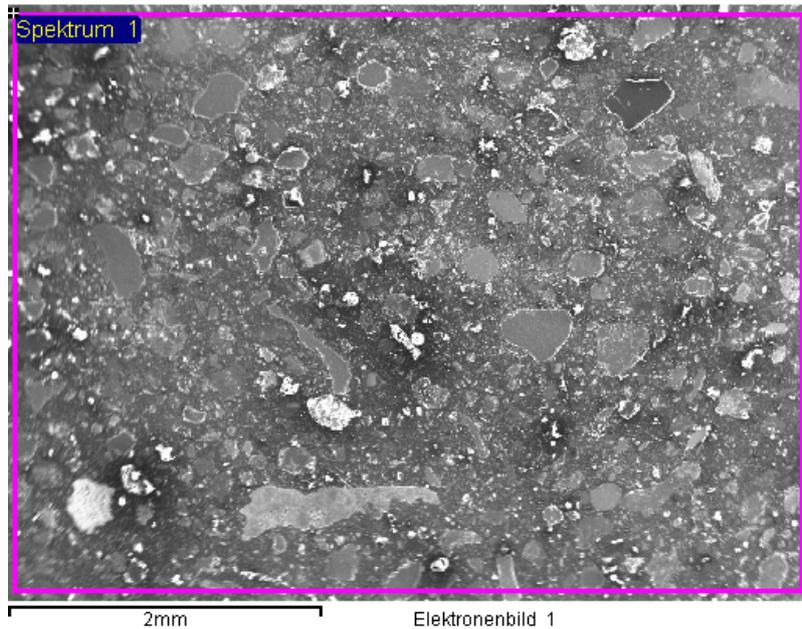
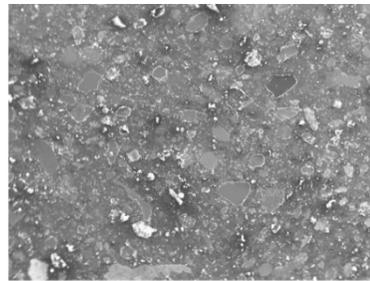
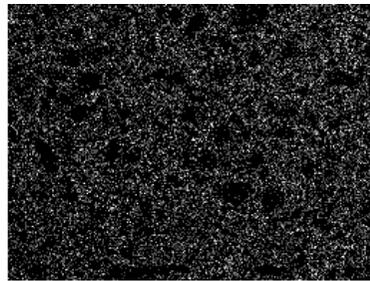


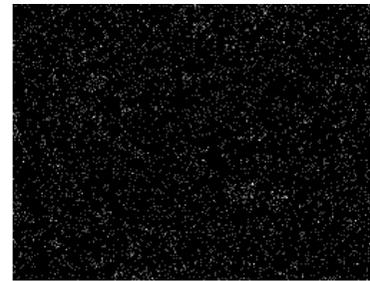
Abbildung 13-38: EDX-Analyse des Ausgangsmaterials



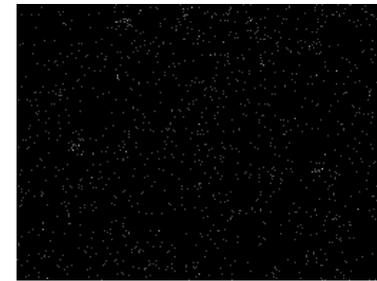
Elektronenbild 1



C Ka1_2



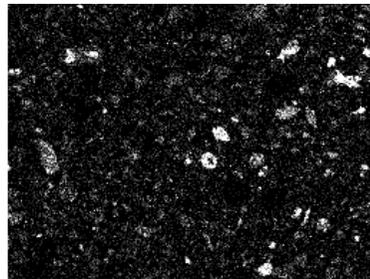
O Ka1



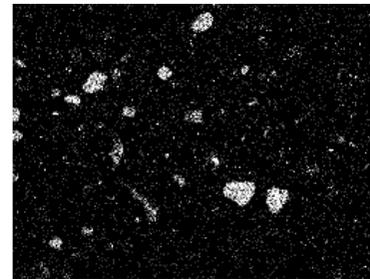
Na Ka1_2



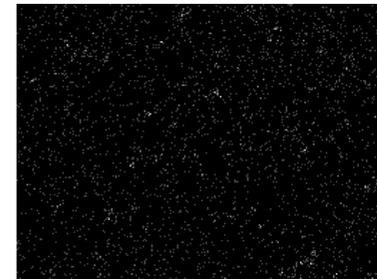
Mg Ka1_2



Al Ka1



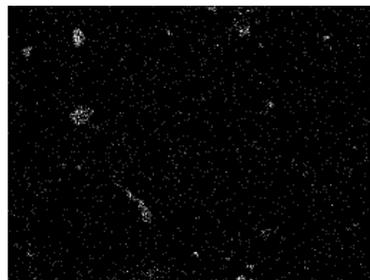
Si Ka1



Cl Ka1



K Ka1



Ca Ka1



Fe Ka1



Zn Ka1

Abbildung 13-39: Elementverteilung im Ausgangsmaterial

Projekt: Krätzestaub
 Besitzer: INCA Operator
 Bereich: Arbeitsbereich 1

Ausgangsmaterial
 Partikel 1

Element	Massen.-%	Atom.-%
O	1,45	2,47
Al	94,78	95,63
Si	0,50	0,49
Mn	0,38	0,19
Cu	1,98	0,85
Zn	0,91	0,38
Insgesamt	100,00	

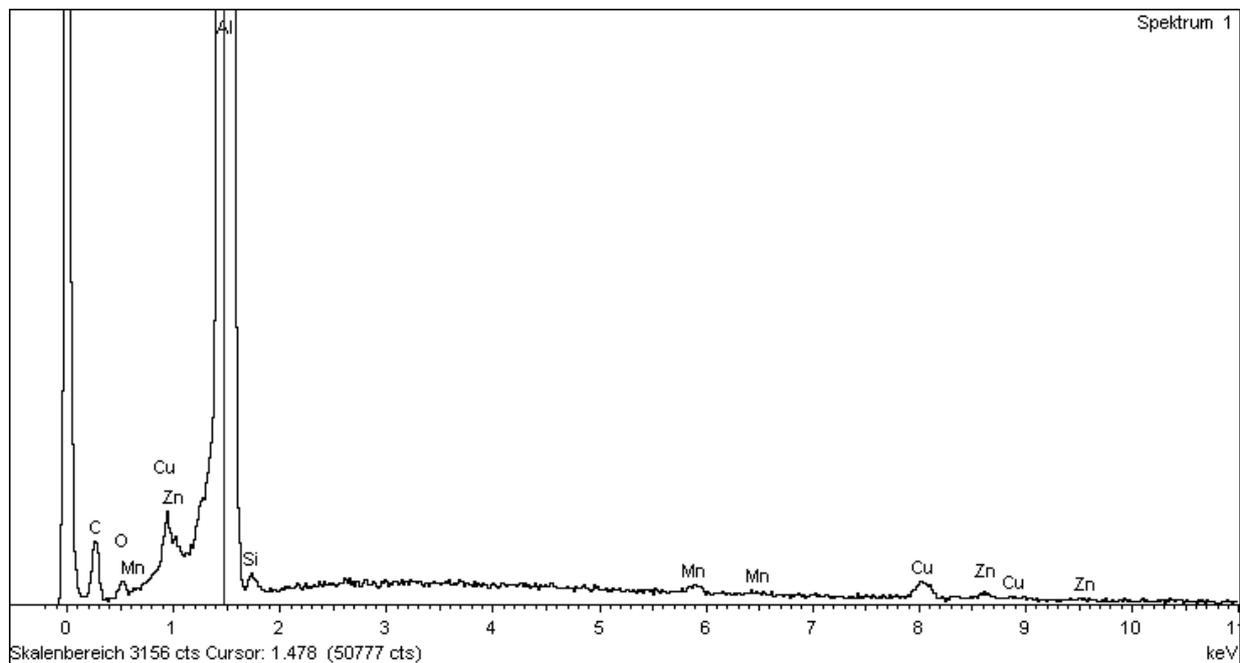
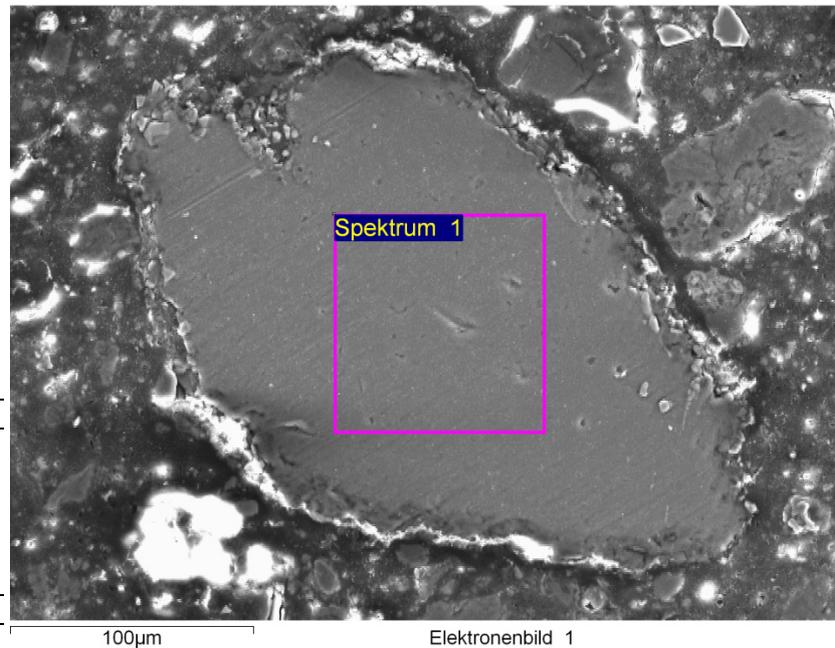
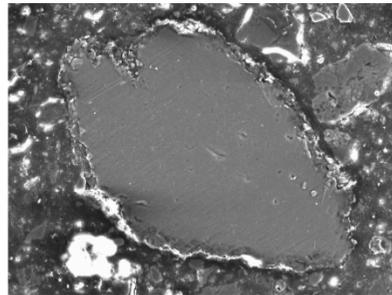
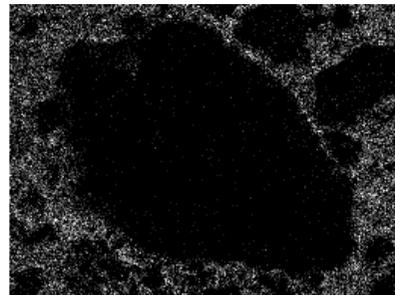


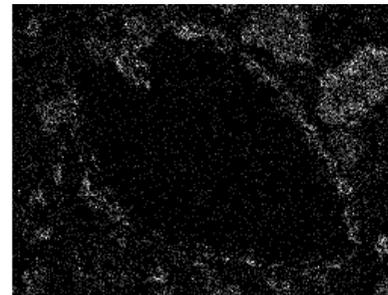
Abbildung 13-40: EDX-Analyse von Partikel 1 des Ausgangsmaterials



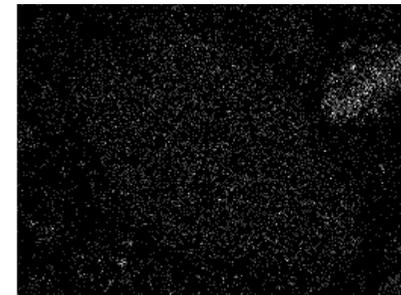
Elektronenbild 1



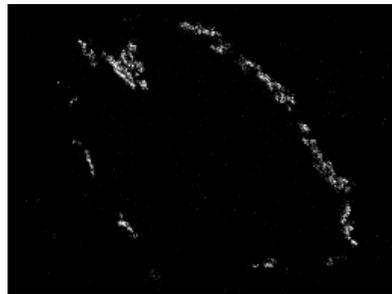
C Ka1_2



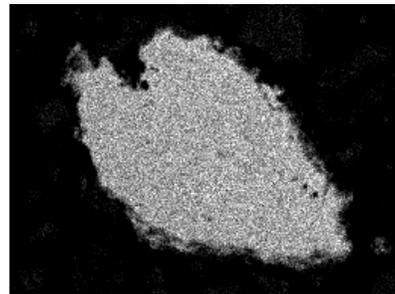
O Ka1



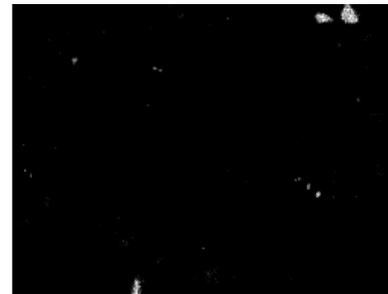
Na Ka1_2



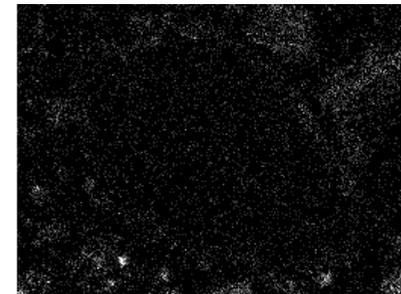
Mg Ka1_2



Al Ka1



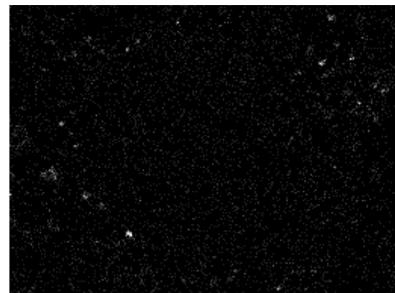
Si Ka1



Cl Ka1



K Ka1



Ca Ka1

Abbildung 13-41: Elementverteilung am Partikel 1 des Ausgangsmaterials

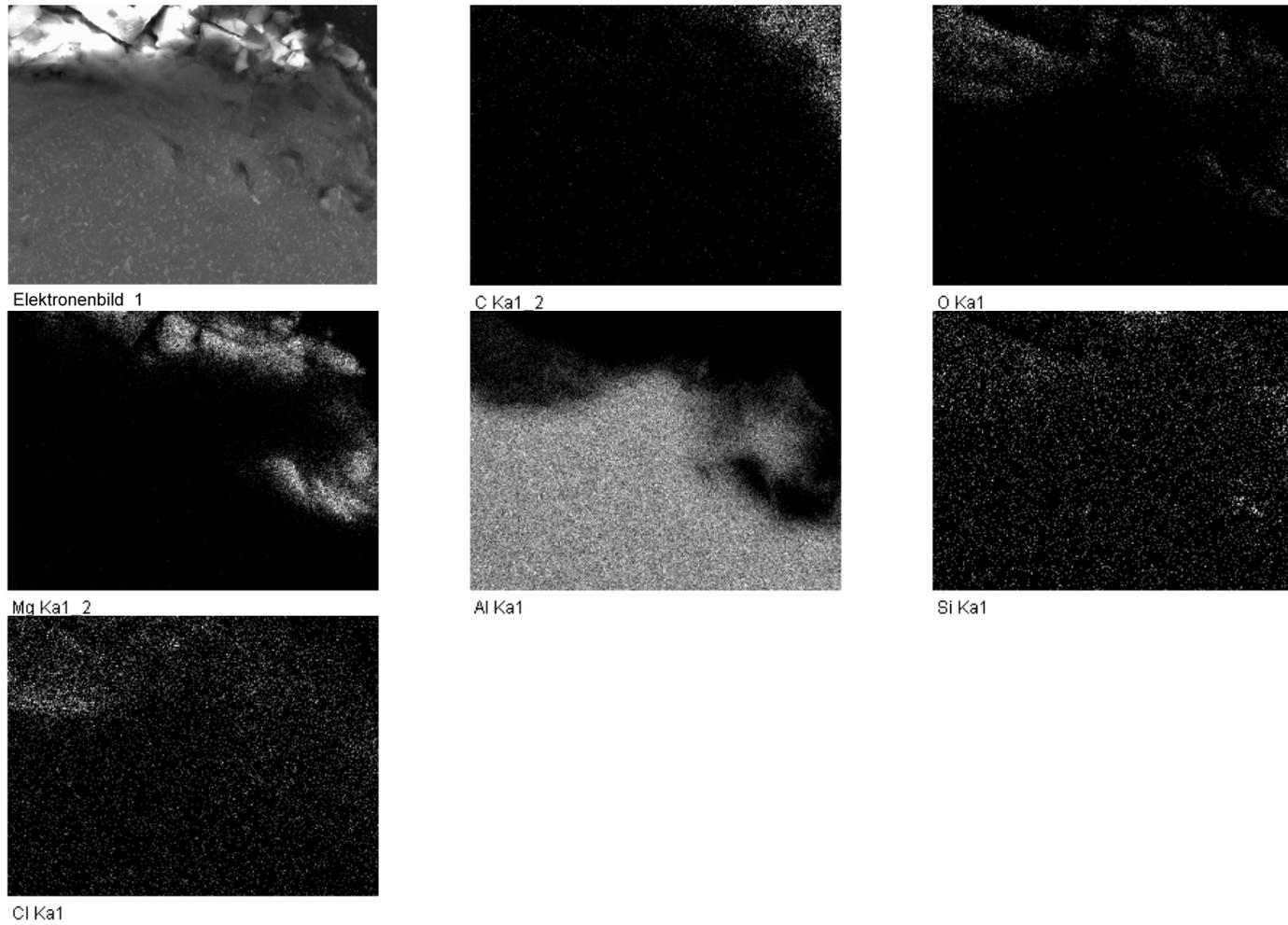


Abbildung 13-42: Elementverteilung an der Oxidschicht von Partikel 1 des Ausgangsmaterials

Projekt: Projekt 1
Besitzer: INCA Operator
Bereich: Arbeitsbereich 5

Ausgangsmaterial
Partikel 2

Element	Massen.-%	Atom.-%
O	1,39	2,38
Al	57,88	58,92
Si	38,60	37,74
Ni	1,03	0,48
Cu	1,11	0,48
Insgesamt	100,00	

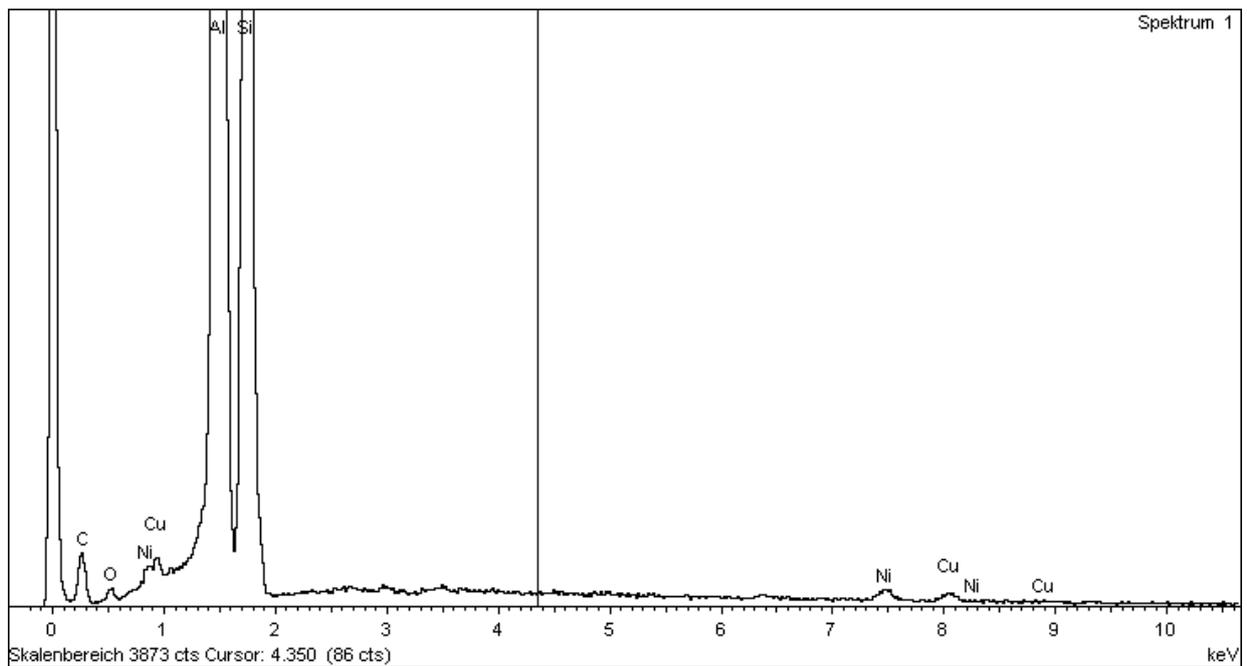
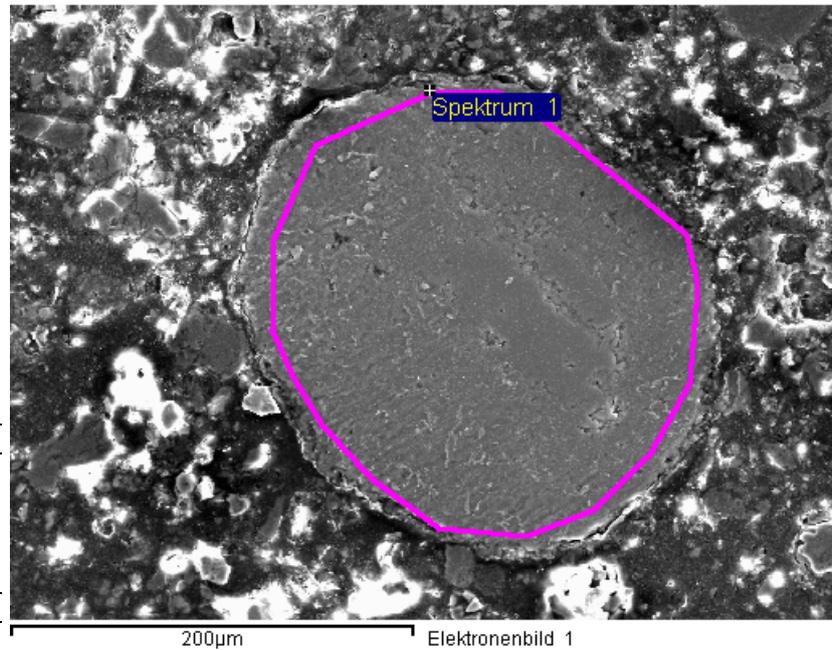


Abbildung 13-43: EDX-Analyse vom Partikel 2 des Ausgangsmaterials

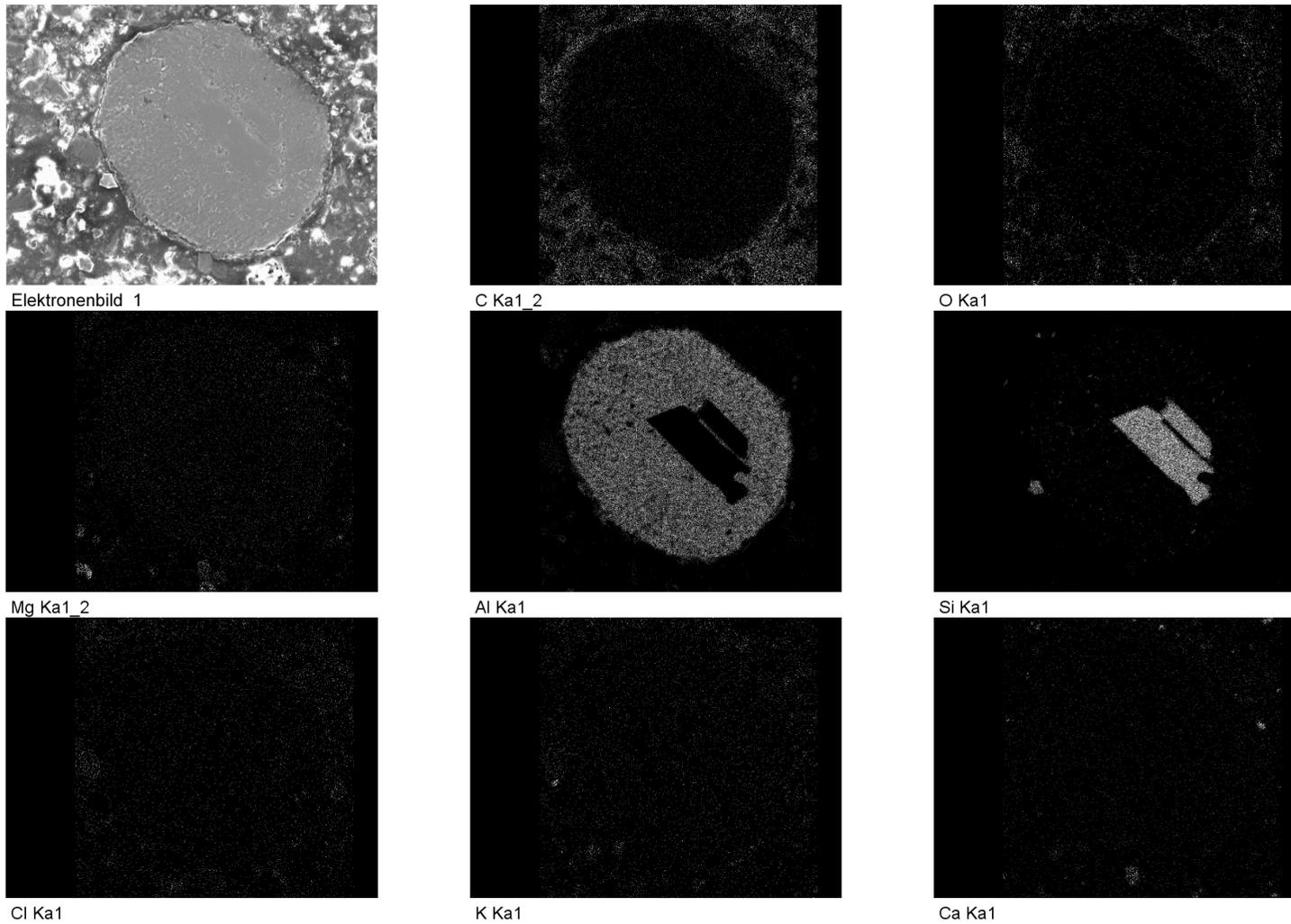


Abbildung 13-44: Elementverteilung am Partikel 2 des Ausgangsmaterials

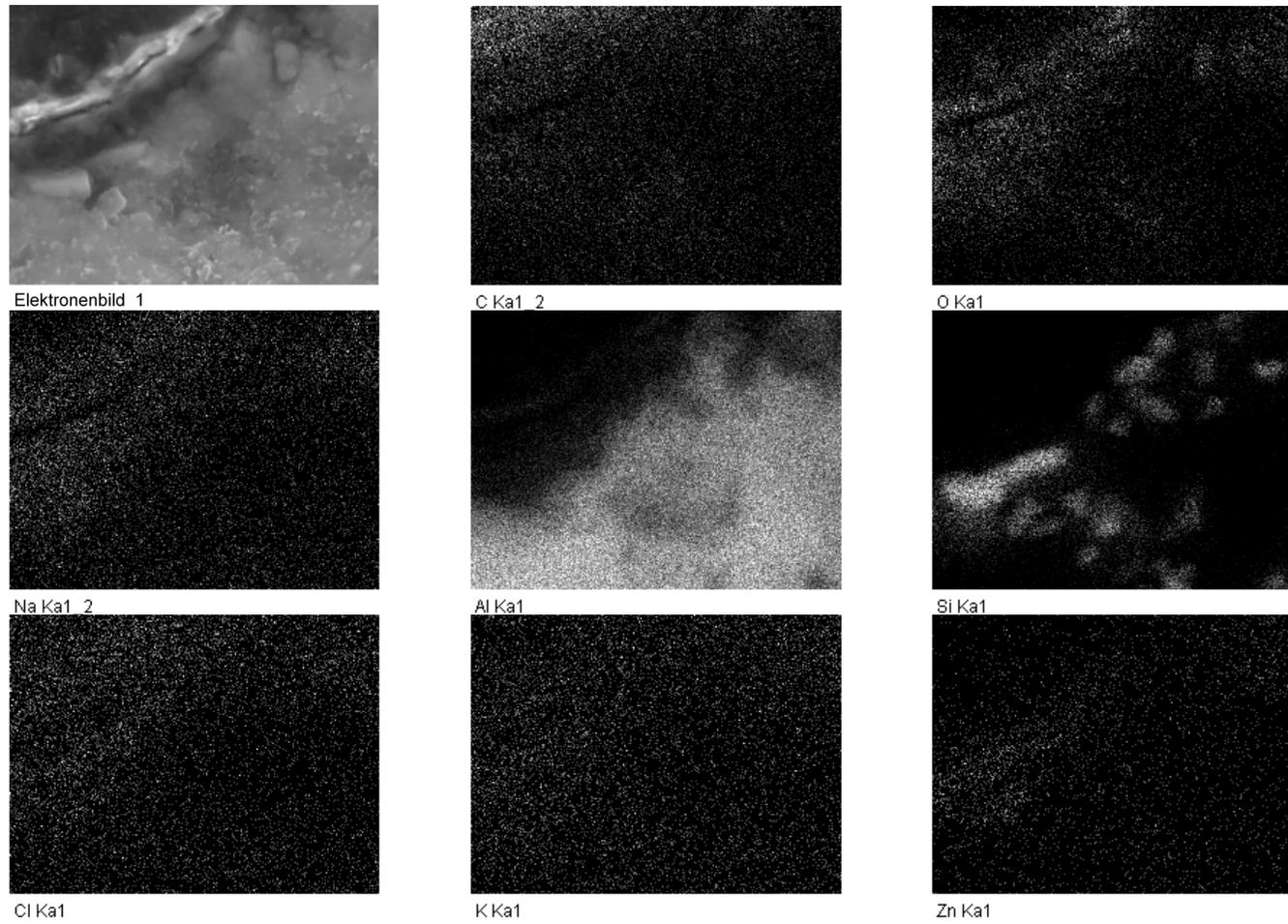


Abbildung 13-45: Elementverteilung an der Oxidschicht von Partikel 2 des Ausgangsmaterials

Projekt: Projekt 1
 Besitzer: INCA Operator
 Bereich: Arbeitsbereich 7

Ausgangsmaterial
 Kupferdraht

Element	Massen.-%	Atom.-%
O	1,13	4,22
Al	0,99	2,20
Si	1,35	2,87
Cu	96,52	90,71
Insgesamt	100,00	

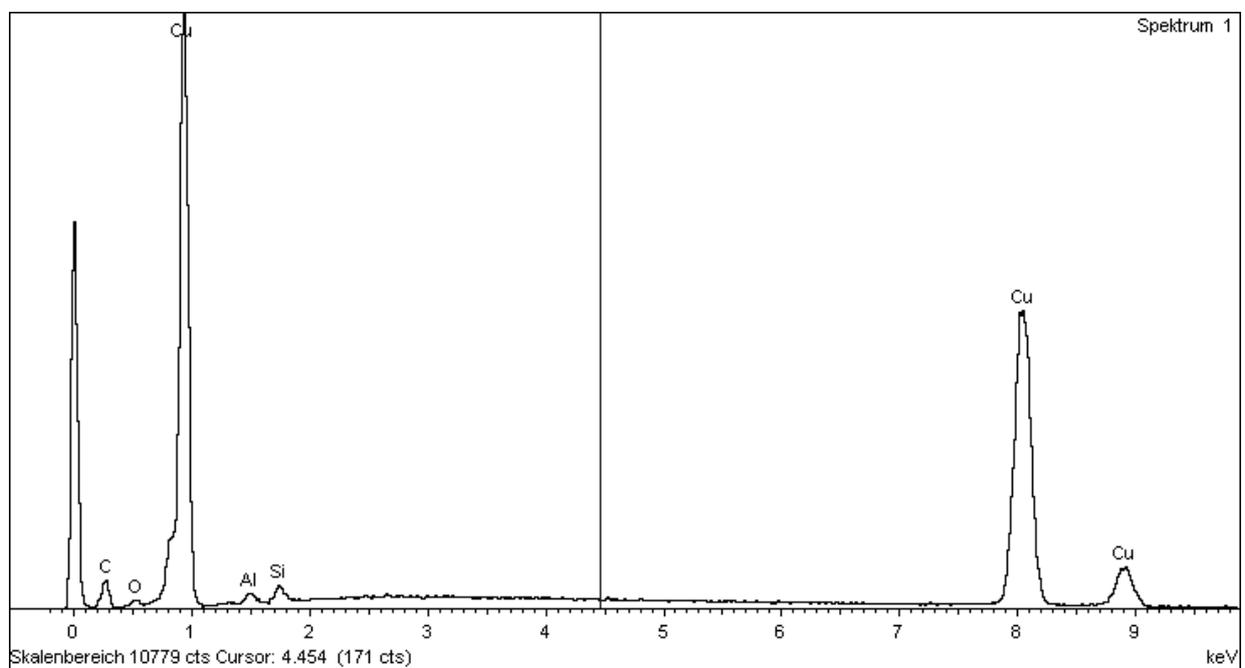
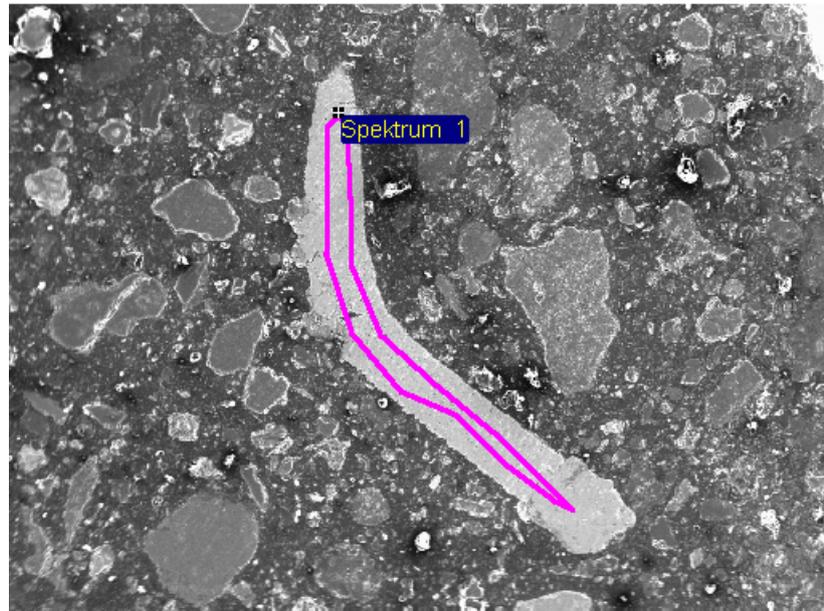


Abbildung 13-46: EDX-Analyse des detektierten Kupferpartikels im Ausgangsmaterial

Tabelle 13-11: Zusammenstellung technisch angewendeter Komplexbildner und komplexierbarer Metall-Ionen^[148]

Komplexbildner	Wertmetall komplexierbar	Begleiter komplexierbar	Begleiter nicht komplexierbar
OH ⁻	Al, Zn	Cr, Pb, Sn	Fe, Co, Ni, Mn, Ti, Ca, Ba
CO ₃ ²⁻	U, SE	Zn, Zr, Th	Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Cu, Ca, Mg
NH ₃	Cu, Ni, Co, Zn	Mn, Cr, Cd, Ag	Fe, Al, Ti, Nb, Ta, Pb, Sn, Ca, Ba
CN ⁻	Au, Ag	Co, Ni, Zn, Mn, Cd, Hg, Fe, Cu	Si, Ca, Ba
F ⁻	Nb, Ta	Ti, Al, Si, Fe, Zr	Ca, Ba, Mg, SE
Cl ⁻	Au, Ag, Pt	Fe, Co, Cu, Zn	Si

Tabelle 13-12: Auflistung der Parameter der 1. Versuchsserie

Versuchsnr.	Parameter							
	F:FI-Verhältnis	Menge Feststoff in g	Menge Wasser in g	Rührzeit in min	Drehzahl Rührer in U/min	Temperatur Wasser in °C	Masse Filterkuchen in g	Volumen Prozesswasser* in ml
1	1:1	1.200	1.200	60	140	22	1.274,05	1.540
2	1:1	1.200	1.200	60	140	22	1.277,64	1.530
3	1:1	1.200	1.200	60	140	22	1.276,45	1.525
4	1:2	1.200	2.400	60	140	22	1.287,96	2.620

*Die große Menge ergibt sich durch das Nachspülen mit 0,5 l Wasser zum Ablösen von Rückständen z. B. vom Rührer während der Versuchsserie

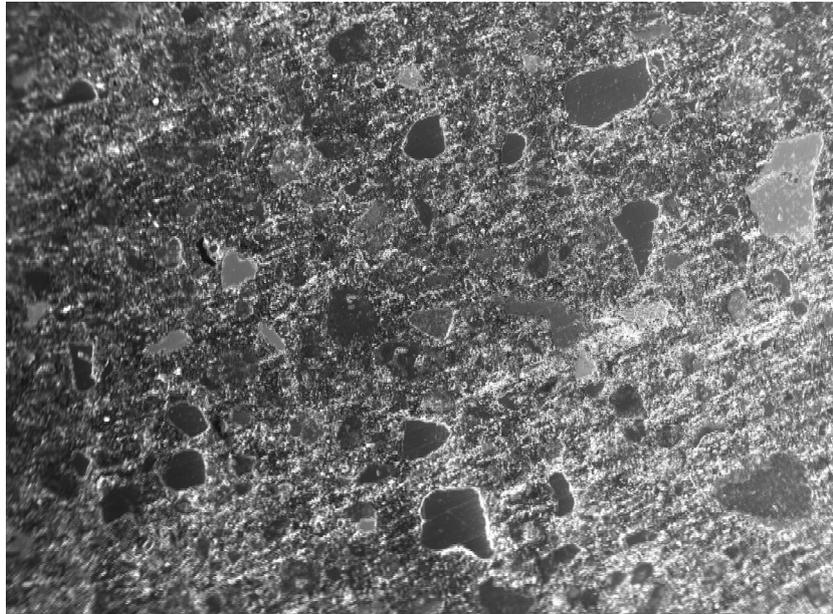
Tabelle 13-13: Tabellarische Darstellung der Parameter der 2. Versuchsserie

Versuchsnr.	Parameter							
	F:FI-Verhältnis	Menge Feststoff in g	Menge Wasser in g	Rührzeit in min	Drehzahl Rührer in U/min	Temperatur Wasser in °C	Masse Feststoff in g	Volumen Prozesswasser in ml
1	1:1	1.300	1.300	60	140	22	1.423,6	1.100
2	1:1	1.300	1.300	60	140	22	1.440,4	1.120
3	1:1	1.300	1.300	60	140	22	1.423,2	1.140
4	1:1	1.300	1.300	40	140	22	1.423,9	1.120
5	1:1	1.300	1.300	20	140	22	1.430,5	1.120

Projekt: Projekt 1
 Besitzer: INCA Operator
 Bereich: Arbeitsbereich 1

Probe 1: unmittelbar nach der Laugung analysiert
 Mapping

Element	Massen.-%	Atom.-%
O	37,80	53,22
Na	1,17	1,15
Mg	2,46	2,27
Al	28,96	24,18
Si	15,31	12,28
Cl	1,89	1,20
K	1,71	0,99
Ca	2,69	1,51
Fe	7,24	2,92
Cu	0,78	0,28
Insgesamt	100,00	



2mm

Elektronenbild 1

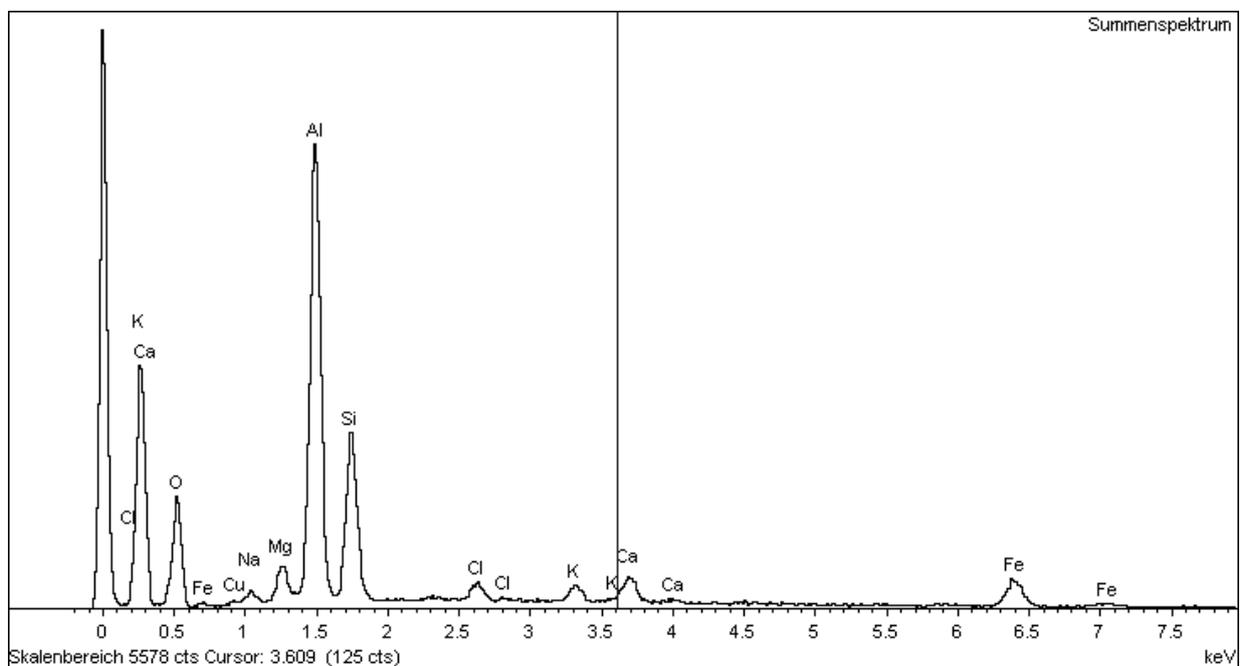
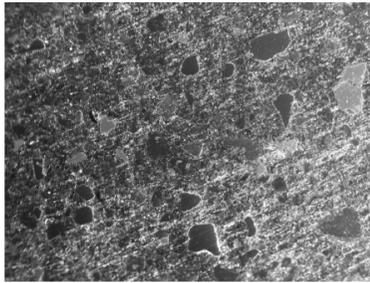
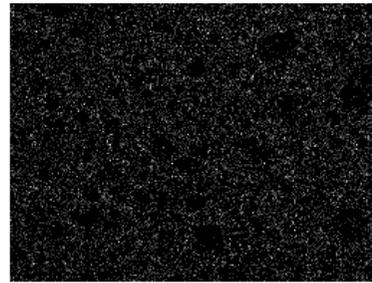


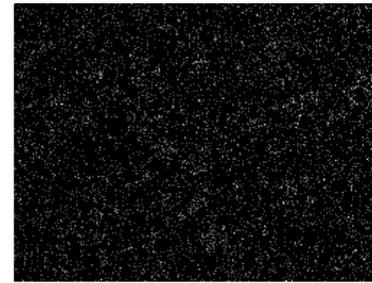
Abbildung 13-47: EDX-Analyse von Probe 1 des gelaugten Materials



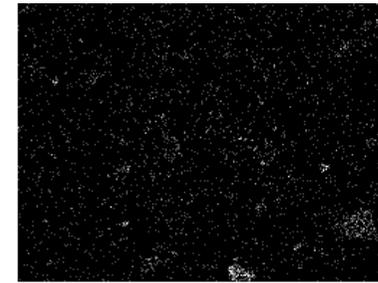
Elektronenbild 1



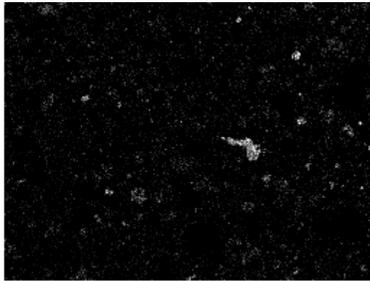
C Ka1_2



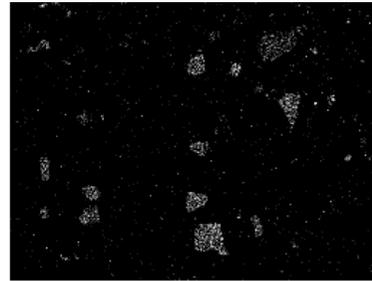
O Ka1



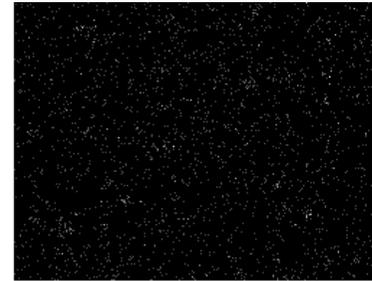
Mg Ka1_2



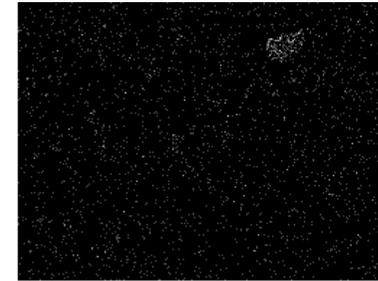
Al Ka1



Si Ka1



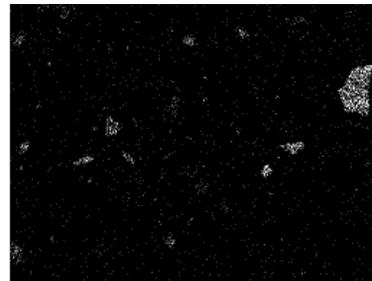
Cl Ka1



K Ka1



Ca Ka1



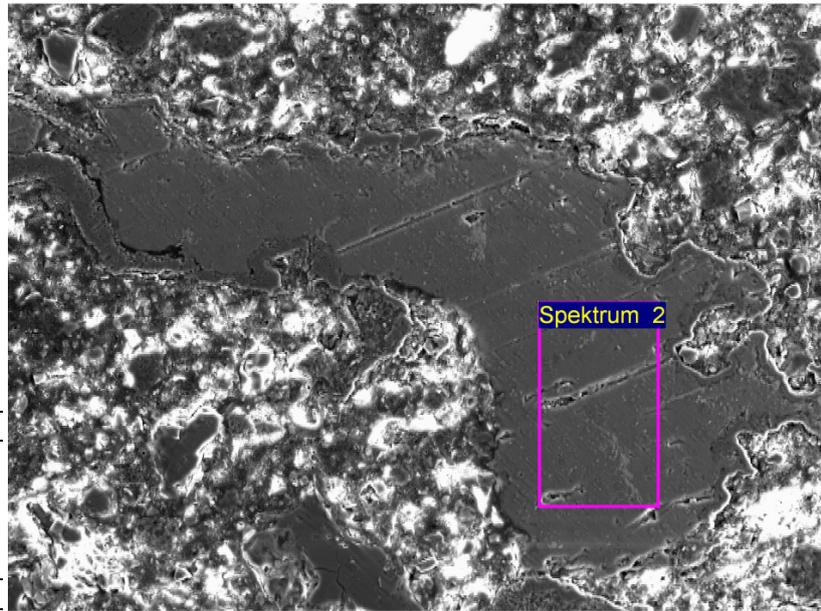
Fe Ka1

Abbildung 13-48: Elementverteilung von Probe 1 des gelaugten Materials

Projekt: Projekt 1
Besitzer: INCA Operator
Bereich: Arbeitsbereich 2

Probe 1: unmittelbar nach der Laugung analysiert
Partikel 1

Element	Massen.-%	Atom.-%
O	2,74	4,60
Al	86,19	85,80
Si	8,99	8,60
Mn	0,64	0,31
Fe	1,45	0,70
Insgesamt	100,00	



200µm

Elektronenbild 1

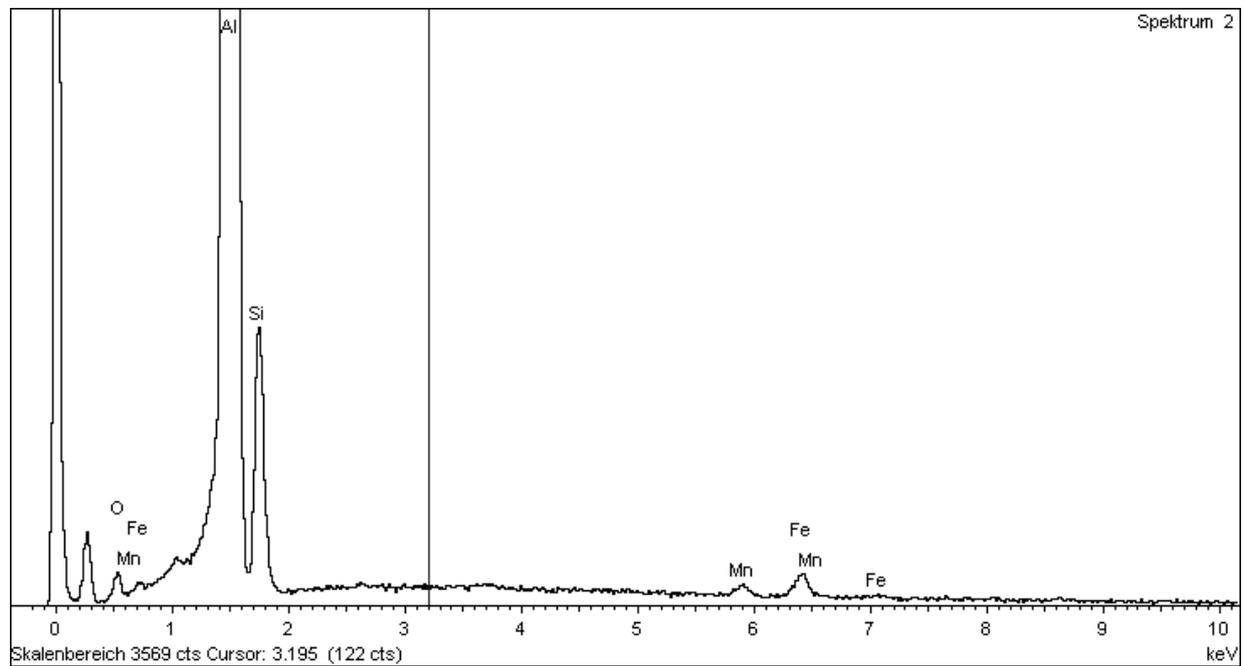
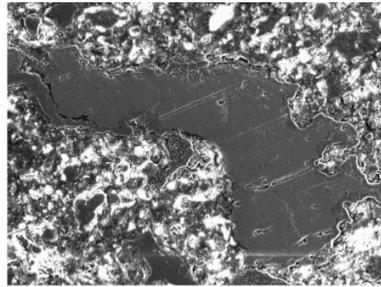
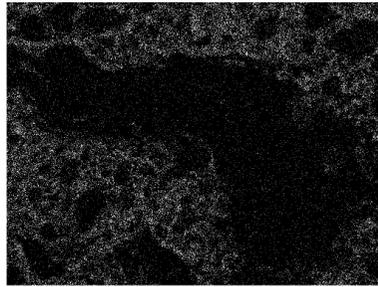


Abbildung 13-49: EDX-Analyse von Partikel 1 der Probe 1 des gelaugten Materials



Elektronenbild 1



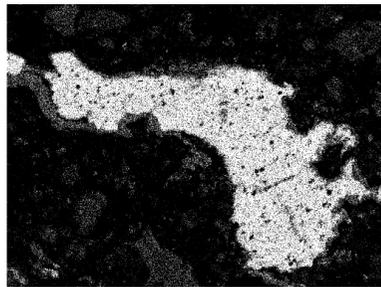
C Ka1_2



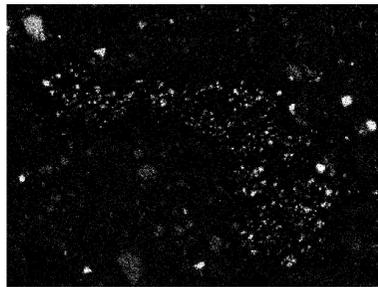
O Ka1



Na Ka1_2



Al Ka1



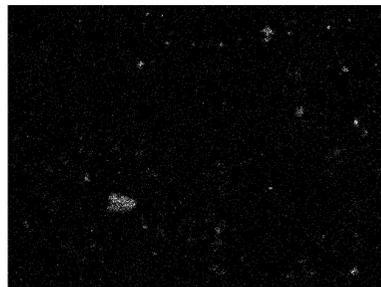
Si Ka1



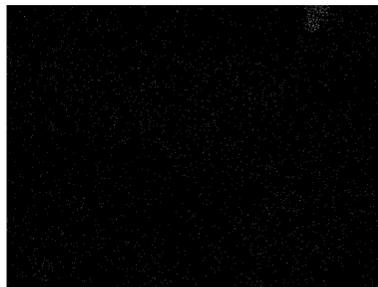
Cl Ka1



K Ka1



Ca Ka1



Zn Ka1

Abbildung 13-50: Elementverteilung am Partikel 1 der Probe 1 des gelaugten Materials

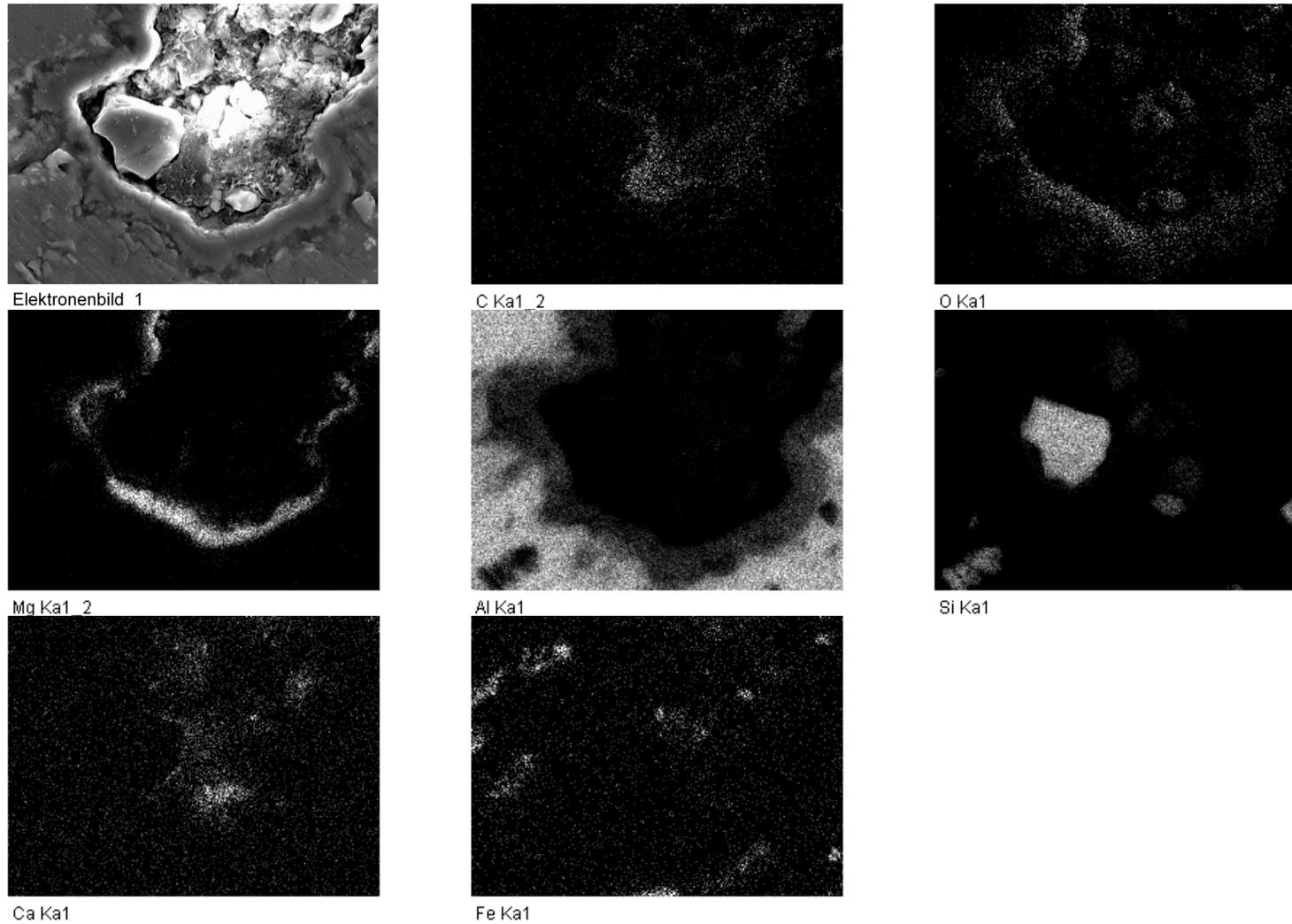


Abbildung 13-51: Elementverteilung an der Oxidschicht von Partikel 1 der Probe 1 des gelaugten Materials

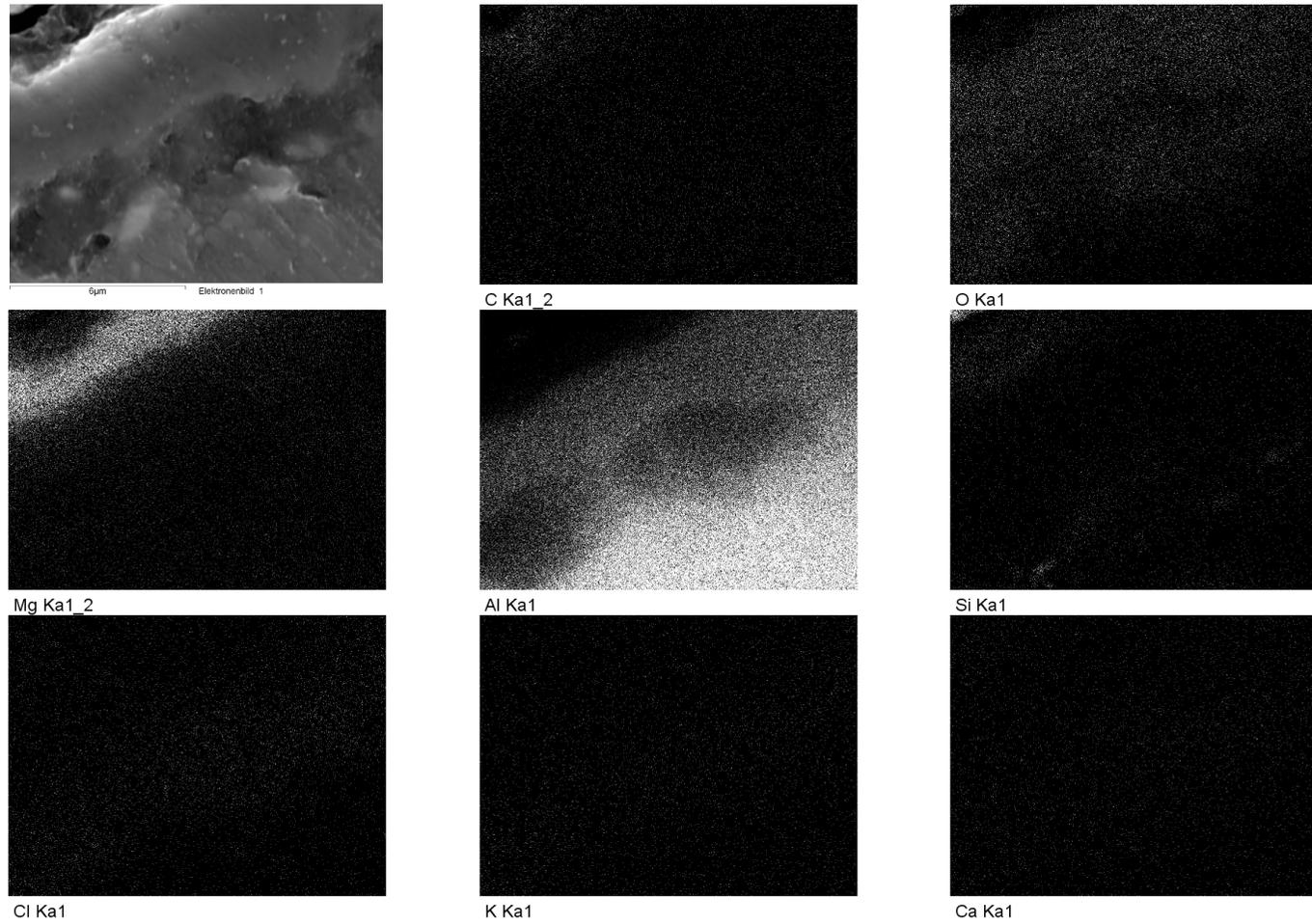
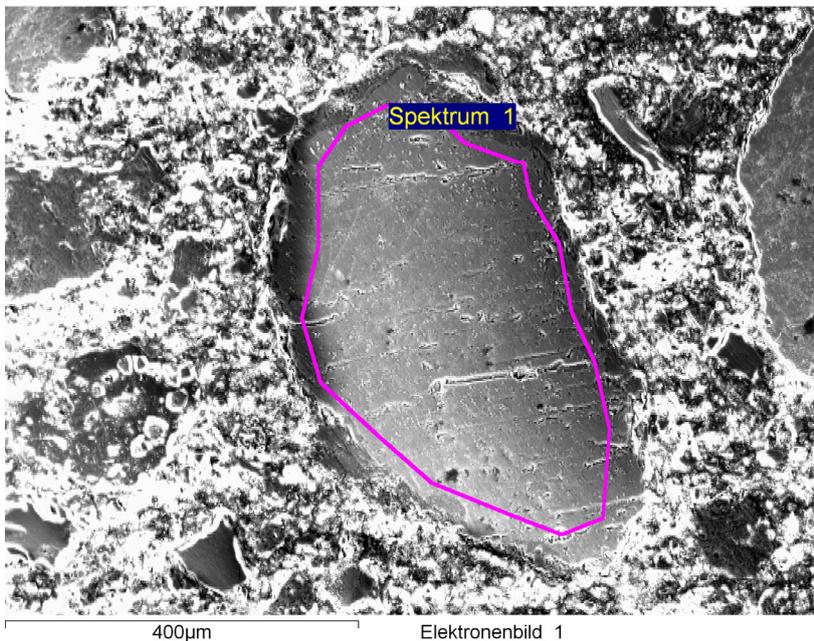


Abbildung 13-52: Großaufnahme der Oxidschicht inklusive der Elementverteilung von Partikel 1 der Probe 1 des gelaugten Materials

Projekt: Projekt 1
 Besitzer: INCA Operator
 Bereich: Arbeitsbereich 3

Probe 1: unmittelbar nach der Laugung analysiert
 Partikel 2



Element	Massen.-%	Atom.-%
O	3,27	5,50
Mg	0,30	0,33
Al	85,67	85,29
Si	8,54	8,17
Mn	0,26	0,13
Fe	0,42	0,20
Ag	1,54	0,38
Insgesamt	100,00	

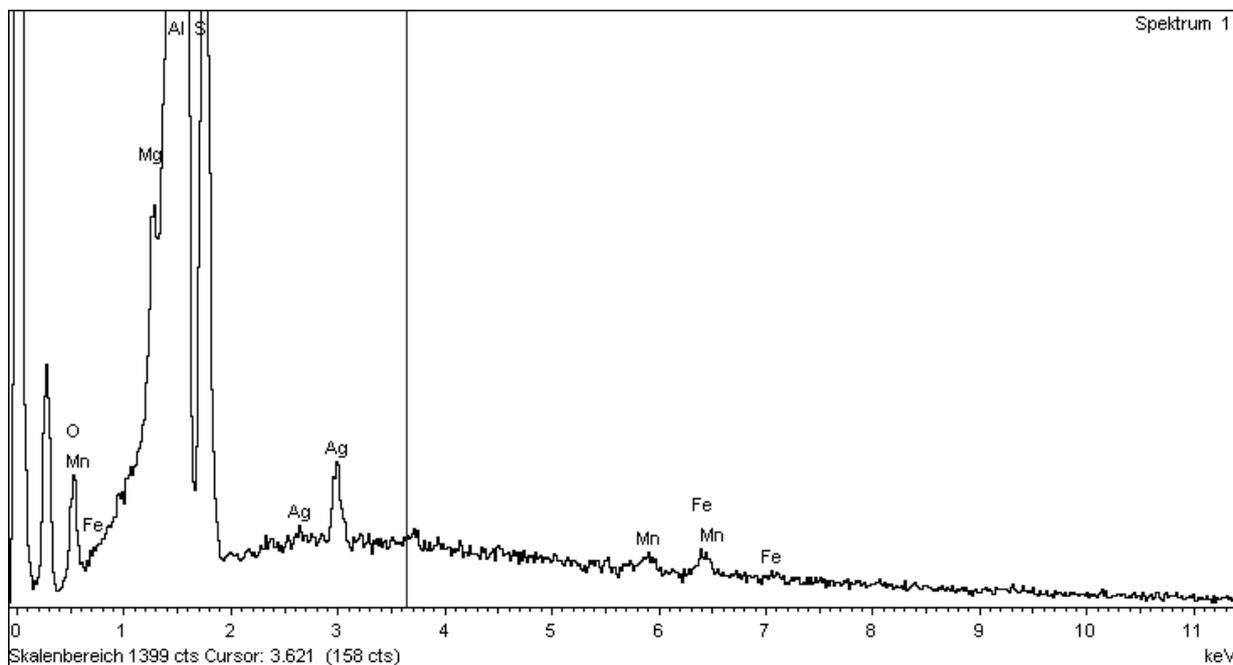
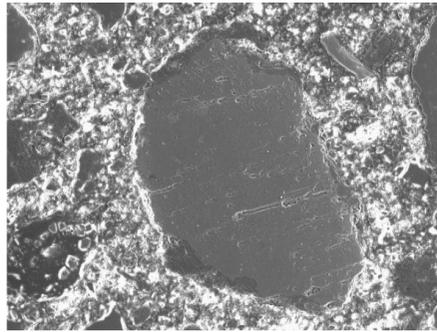
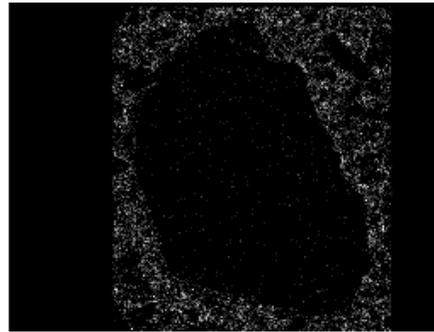


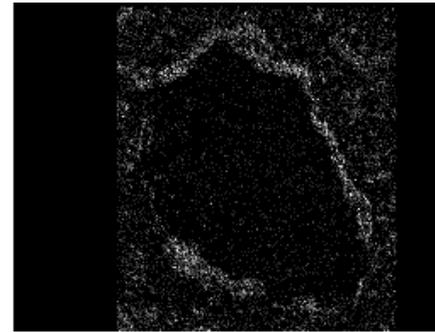
Abbildung 13-53: EDX-Analyse von Partikel 2 der Probe 1 des gelaugten Materials



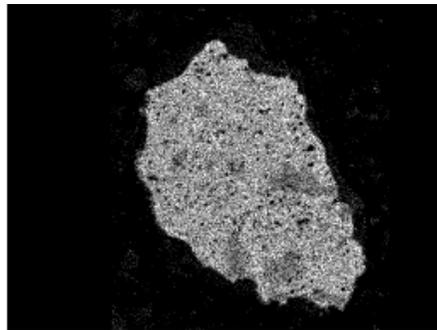
Elektronenbild 1



C Ka1_2



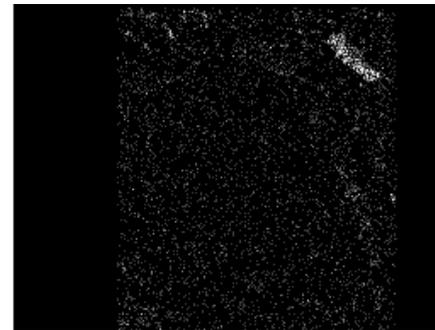
O Ka1



Al Ka1



Si Ka1



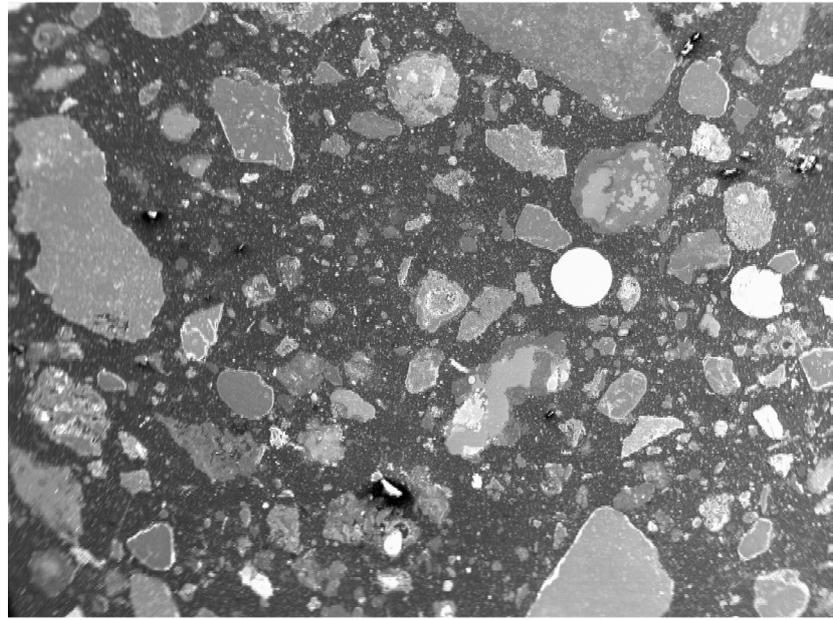
K Ka1

Abbildung 13-54: Elementverteilung am Partikel 2 der Probe 1 des gelaugten Materials

Projekt: Projekt 1
 Besitzer: INCA Operator
 Bereich: Arbeitsbereich 1

Probe 2: 1 Tag Ruhezeit der behandelten Probe vor
 der Analyse
 Mapping

Element	Massen.-%	Atom.-%
O	35,57	51,14
Na	0,61	0,61
Mg	2,22	2,10
Al	30,38	25,90
Si	13,02	10,66
Cl	1,69	1,10
K	1,28	0,75
Ca	8,46	4,85
Ti	2,18	1,05
Fe	3,63	1,50
Zn	0,97	0,34
Insgesamt	100,00	



2mm

Elektronenbild 1

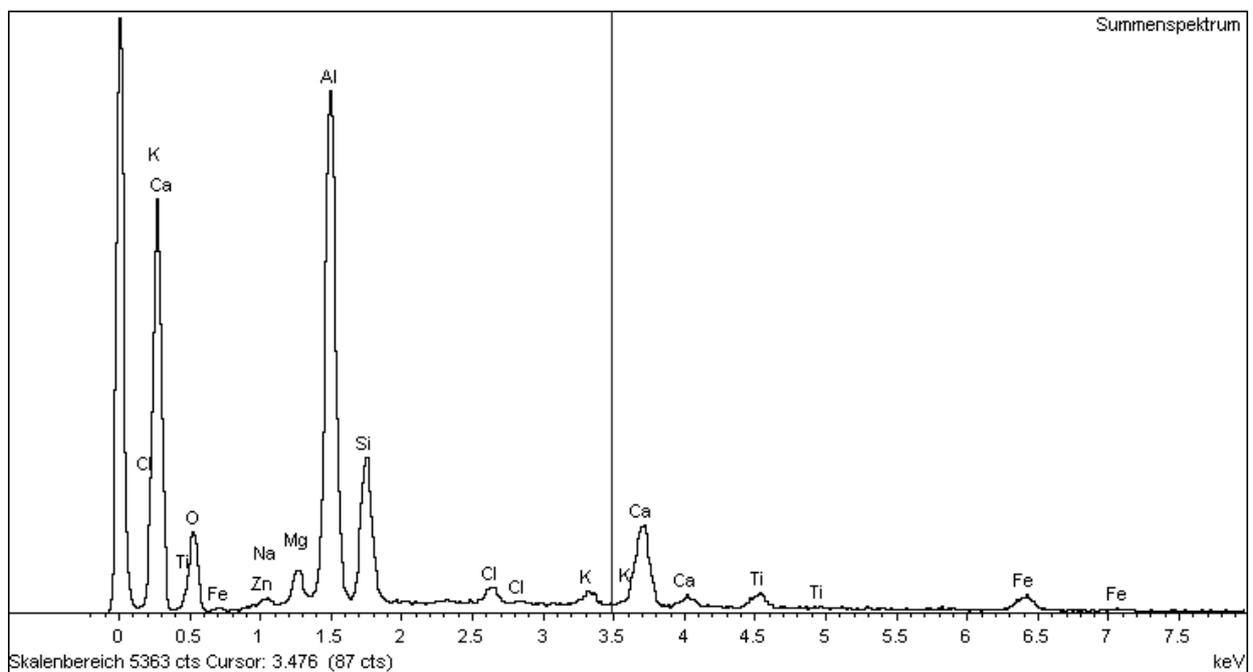
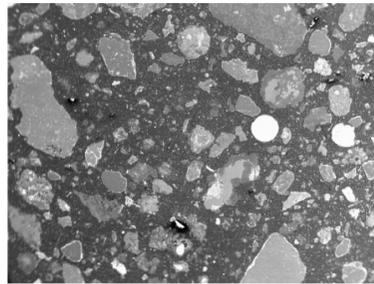
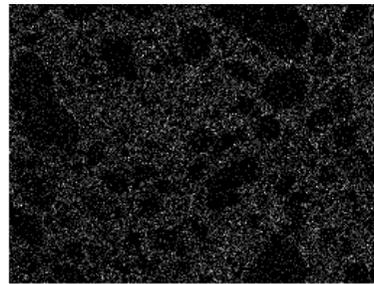


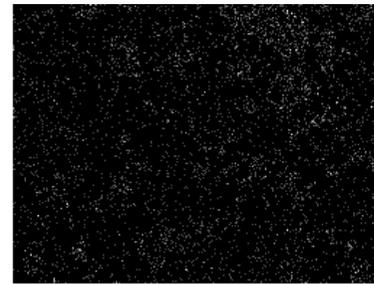
Abbildung 13-55: EDX-Analyse der Probe 2 des gelaugten Materials



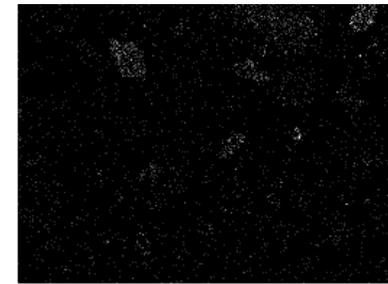
Elektronenbild 1



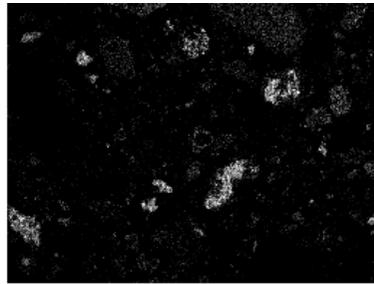
C Ka1_2



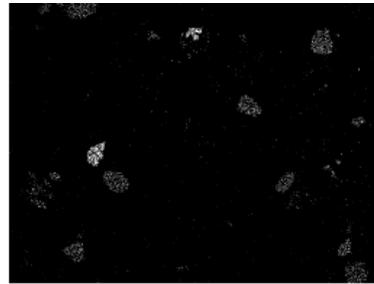
O Ka1



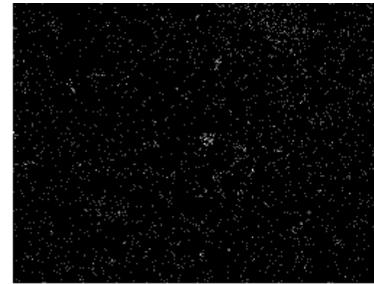
Mg Ka1_2



Al Ka1



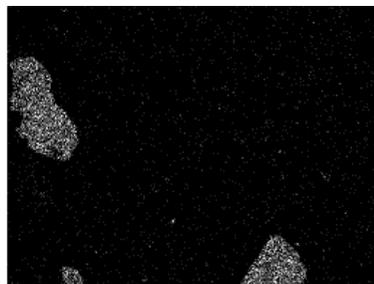
Si Ka1



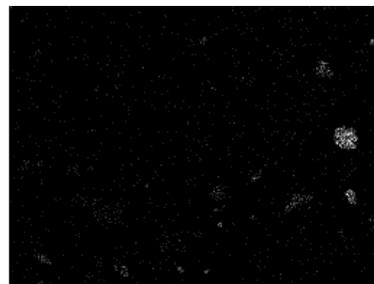
Cl Ka1



K Ka1



Ca Ka1



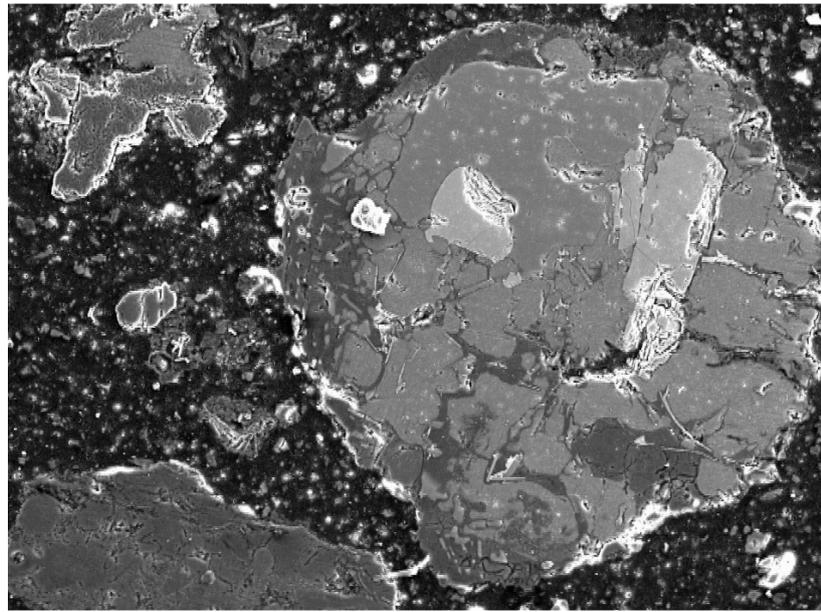
Fe Ka1

Abbildung 13-56: Elementverteilung von Probe 2 des gelaugten Materials

Projekt: Projekt 1
Besitzer: INCA Operator
Bereich: Arbeitsbereich 3

Probe 2: 1 Tag Ruhezeit der behandelten Probe vor
der Analyse
Partikel 2

Element	Massen.-%	Atom.-%
O	16,43	26,01
Na	0,31	0,34
Mg	0,77	0,80
Al	28,79	27,03
Si	47,42	42,77
Cl	0,71	0,51
K	0,47	0,31
Mn	0,74	0,34
Fe	2,95	1,34
Cu	0,93	0,37
Zn	0,48	0,19
Insgesamt	100,00	



300µm

Elektronenbild 1

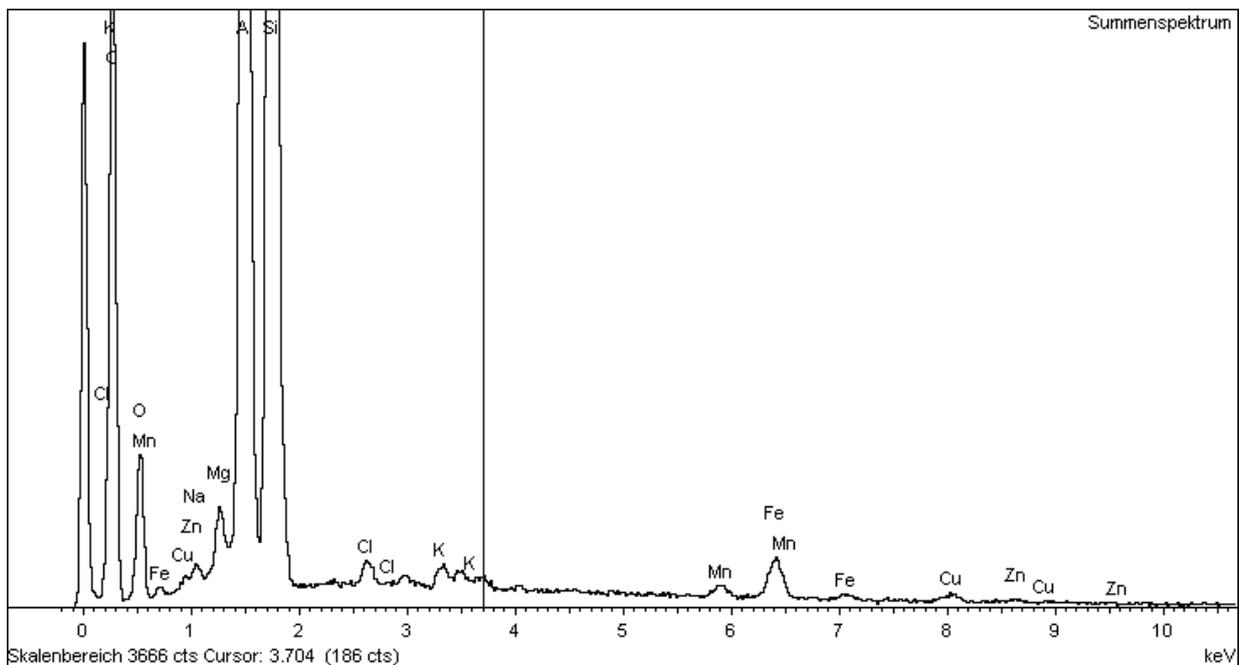
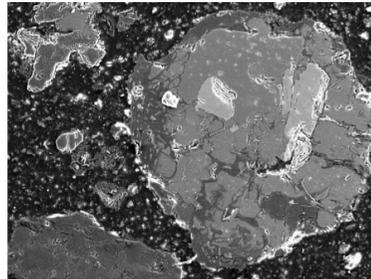
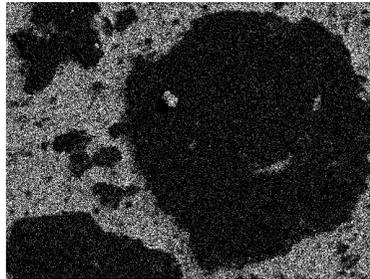


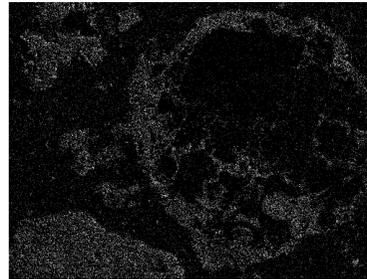
Abbildung 13-57: EDX-Analyse von Partikel 2 der Probe 2 des gelaugten Materials



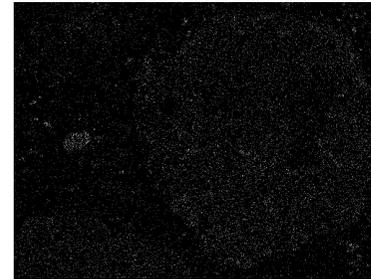
Elektronenbild 1



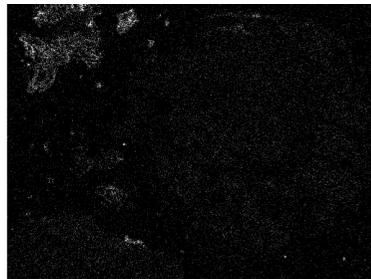
C Ka1_2



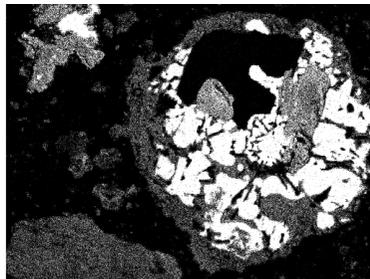
O Ka1



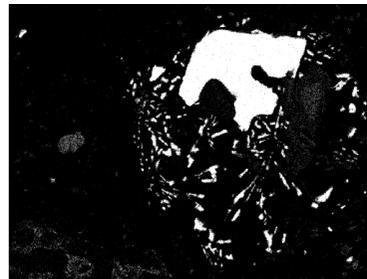
Na Ka1_2



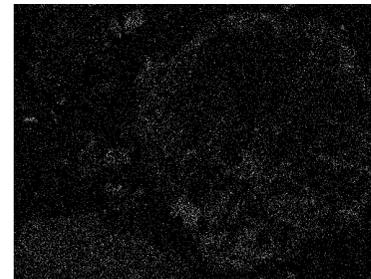
Mg Ka1_2



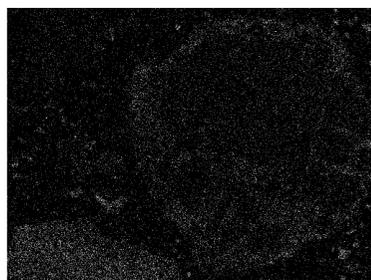
Al Ka1



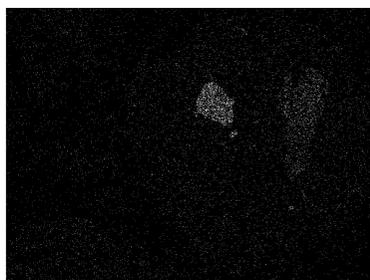
Si Ka1



Cl Ka1



K Ka1



Mn Ka1



Fe Ka1



Cu Ka1

Abbildung 13-58: Elementverteilung am Partikel 2 der Probe 2 des gelaugten Materials

Projekt: Projekt 1
 Besitzer: INCA Operator
 Bereich: Arbeitsbereich 2

Probe 2: 1 Tag Ruhezeit der behandelten Probe vor
 der Analyse
 Partikel 1

Element	Massen.-%	Atom.-%
O	36,98	50,23
Na	0,54	0,51
Mg	6,42	5,73
Al	48,57	39,12
Si	0,75	0,58
S	0,27	0,18
Cl	4,03	2,47
K	1,24	0,69
Ca	0,27	0,14
Fe	0,36	0,14
Cu	0,58	0,20
Insgesamt	100,00	

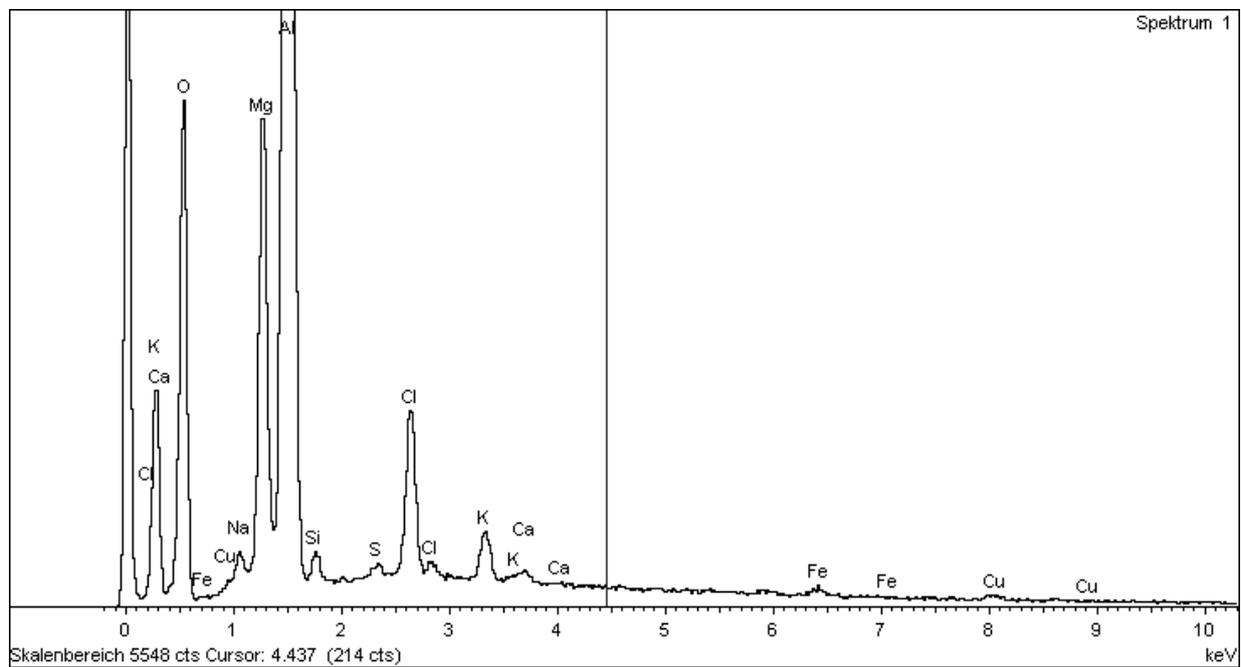
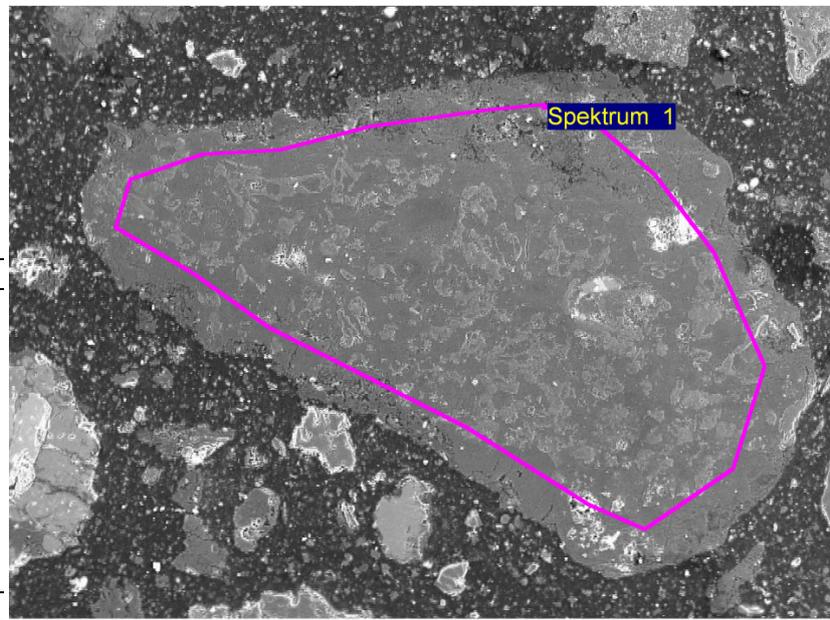
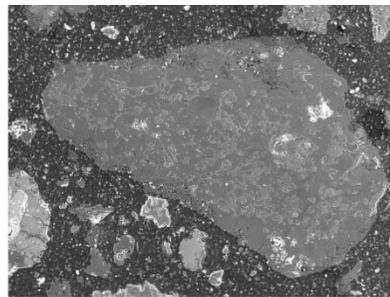
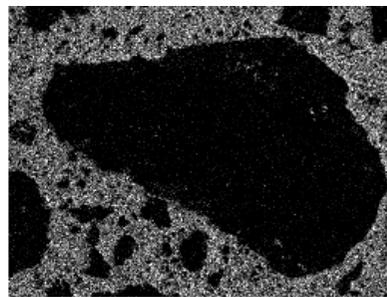


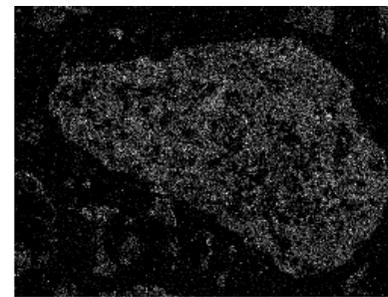
Abbildung 13-59: EDX-Analyse von Partikel 1 der Probe 2 des gelaugten Materials



Elektronenbild 1



C Ka1_2



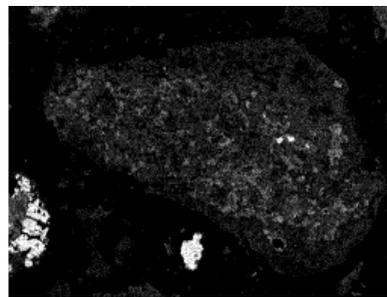
O Ka1



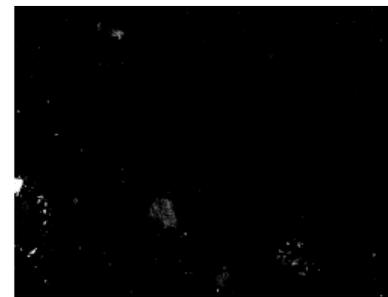
Na Ka1_2



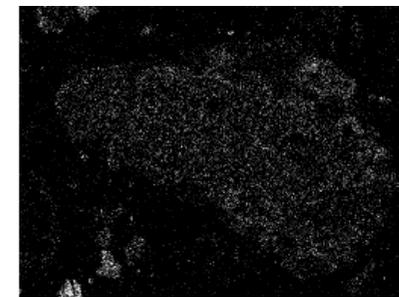
Mg Ka1_2



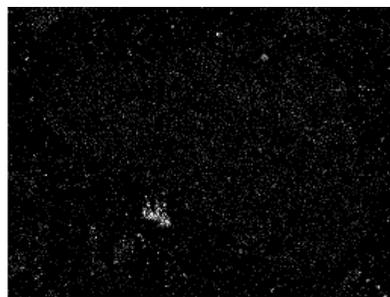
Al Ka1



Si Ka1



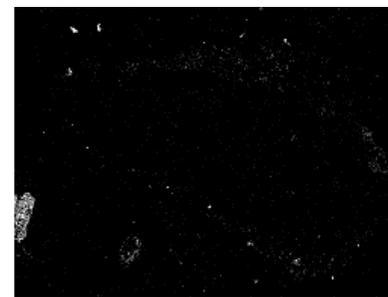
Cl Ka1



K Ka1



Ca Ka1



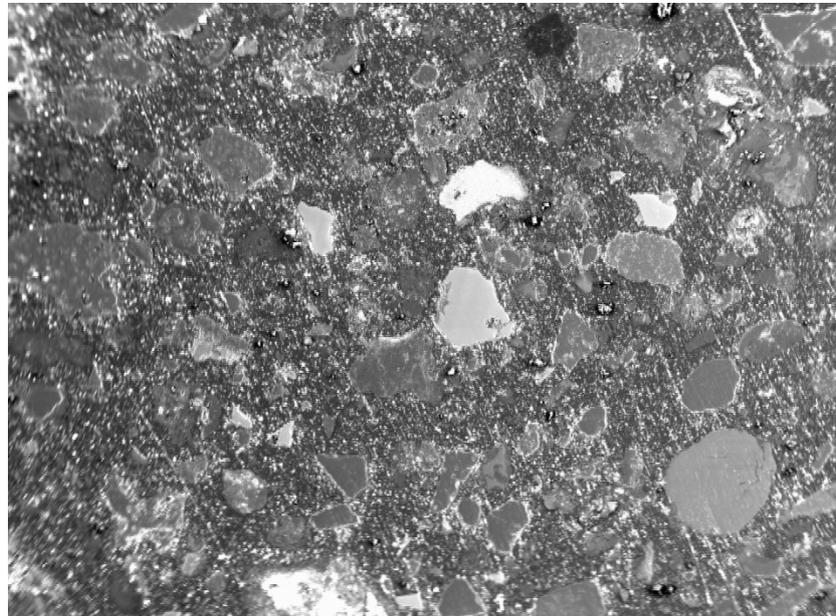
Fe Ka1

Abbildung 13-60: Elementverteilung am Partikel 1 der Probe 2 des gelaugten Materials

Projekt: Projekt 1
Besitzer: INCA Operator
Bereich: Arbeitsbereich 1

Probe 3: 4 Tage Ruhezeit der behandelten Probe vor
der Analyse
Mapping

Element	Massen.-%	Atom.-%
O	35,47	50,53
F	1,24	1,49
Na	0,86	0,85
Mg	1,92	1,80
Al	33,12	27,98
Si	13,63	11,06
Cl	1,22	0,78
K	1,18	0,69
Ca	2,55	1,45
Fe	4,79	1,96
Cu	2,78	1,00
Zn	1,24	0,43
Insgesamt	100,00	



2mm

Elektronenbild 1

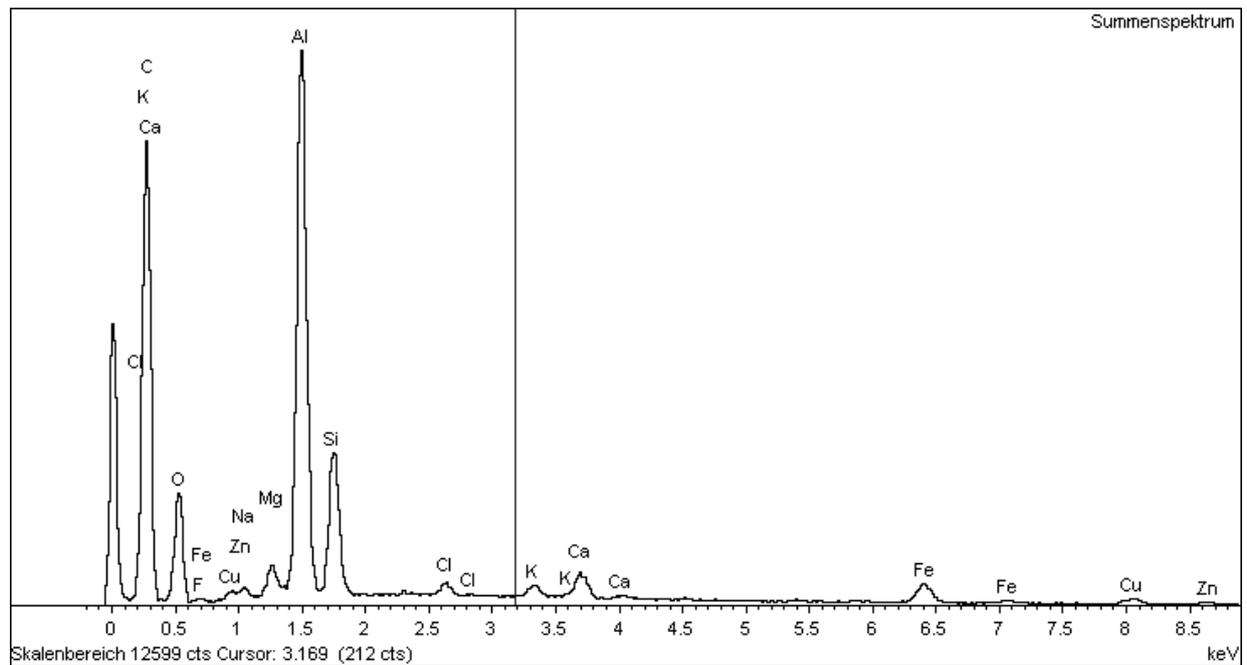


Abbildung 13-61: EDX-Analyse der Probe 3 des gelaugten Materials

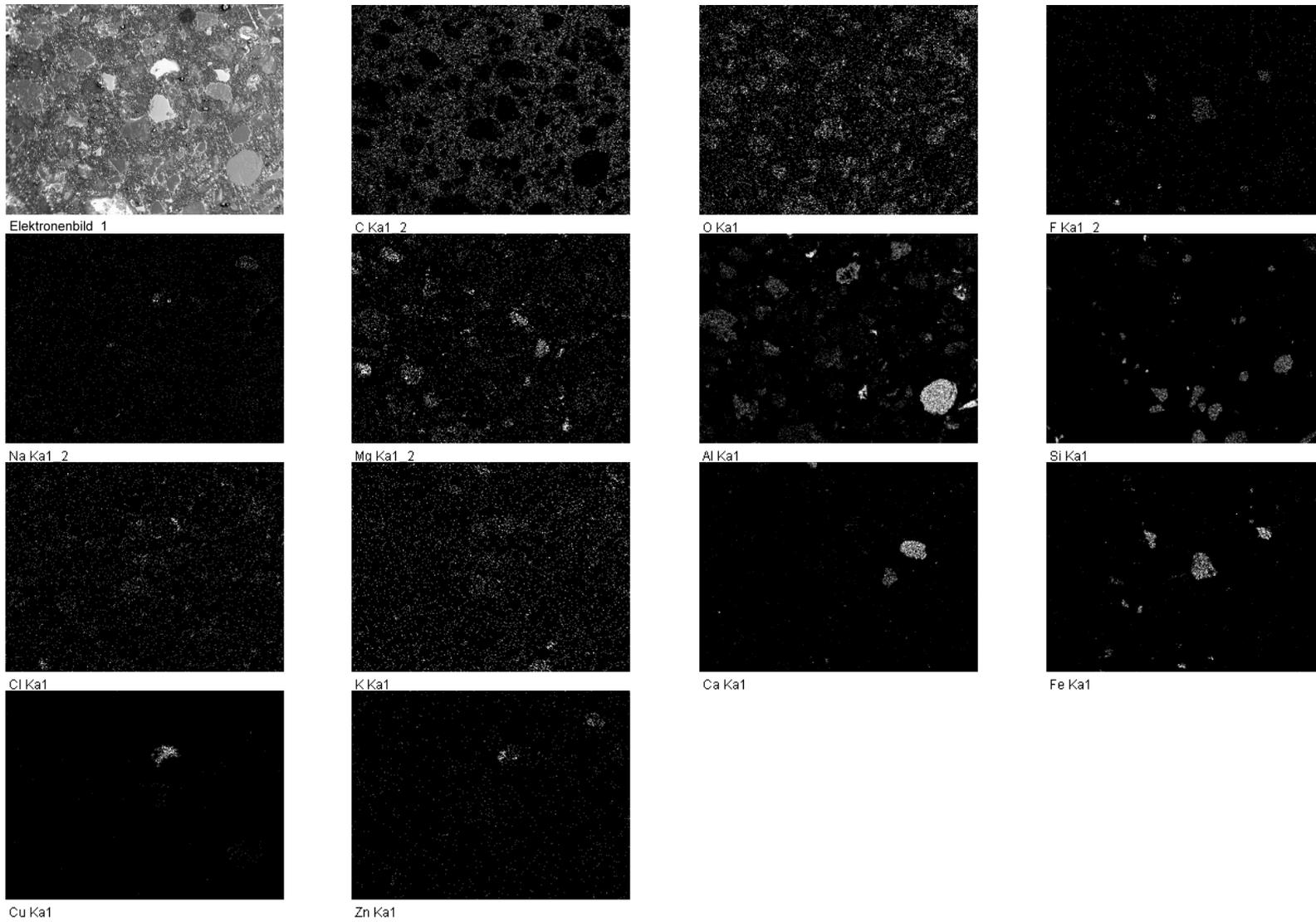
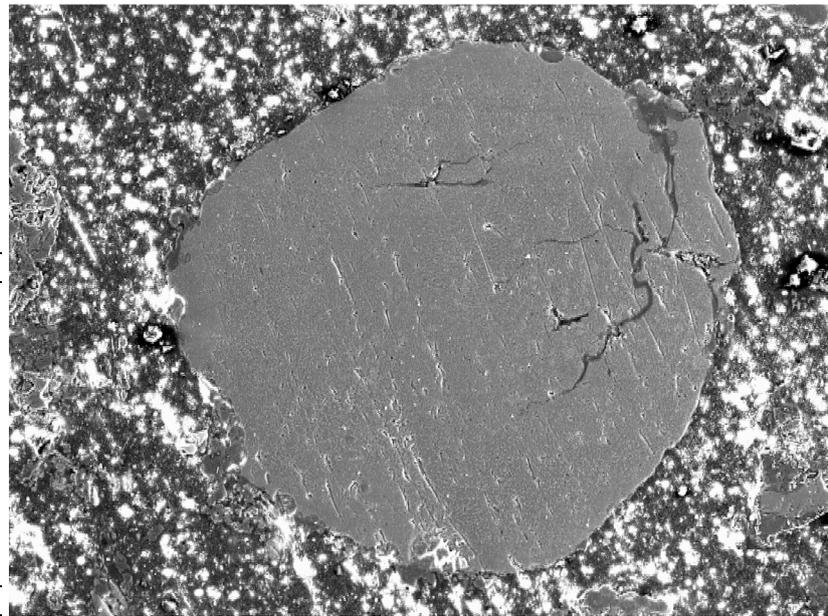


Abbildung 13-62: Elementverteilung von Probe 3 des gelaugten Materials

Projekt: Projekt 1
Besitzer: INCA Operator
Bereich: Arbeitsbereich 2

Probe 3: 4 Tage Ruhezeit der behandelten Probe vor
der Analyse
Partikel 2

Element	Massen.-%	Atom.-%
O	13,49	22,10
Mg	0,48	0,52
Al	71,48	69,47
Si	3,45	3,22
Cl	0,33	0,24
K	0,49	0,33
Ca	0,44	0,29
Mn	0,34	0,16
Fe	1,18	0,56
Cu	6,45	2,66
Ag	1,87	0,45
Insgesamt	100,00	



500µm

Elektronenbild 1

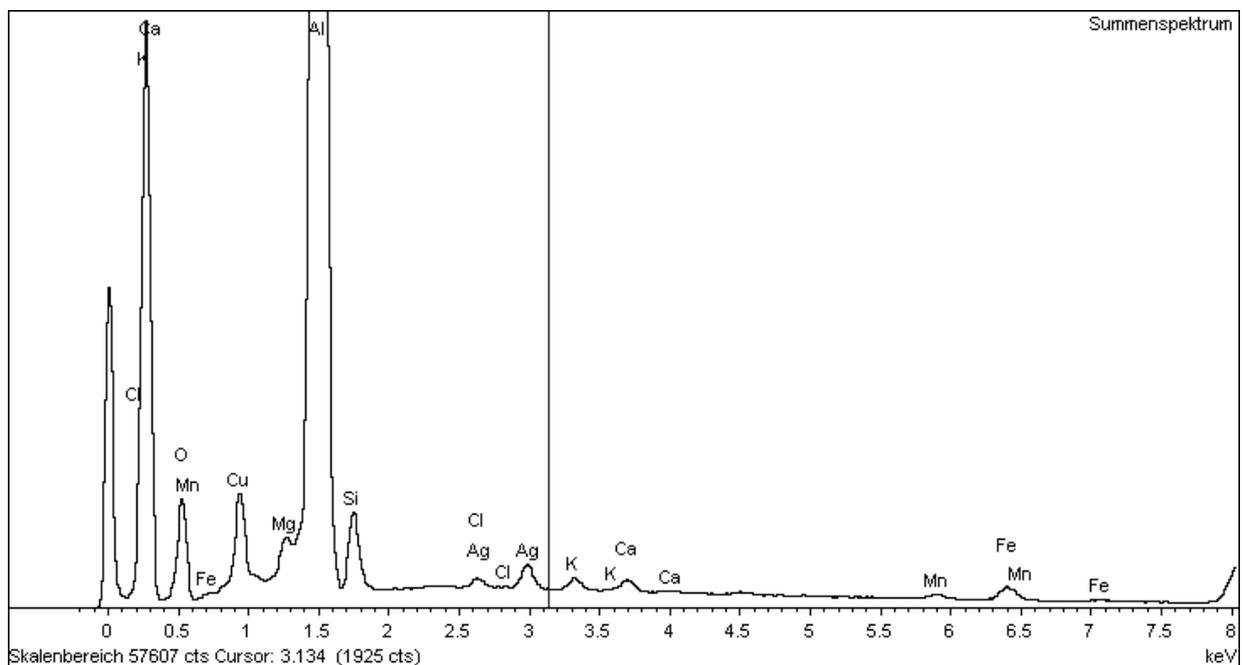


Abbildung 13-63: EDX-Analyse von Partikel 2 der Probe 3 des gelaugten Materials

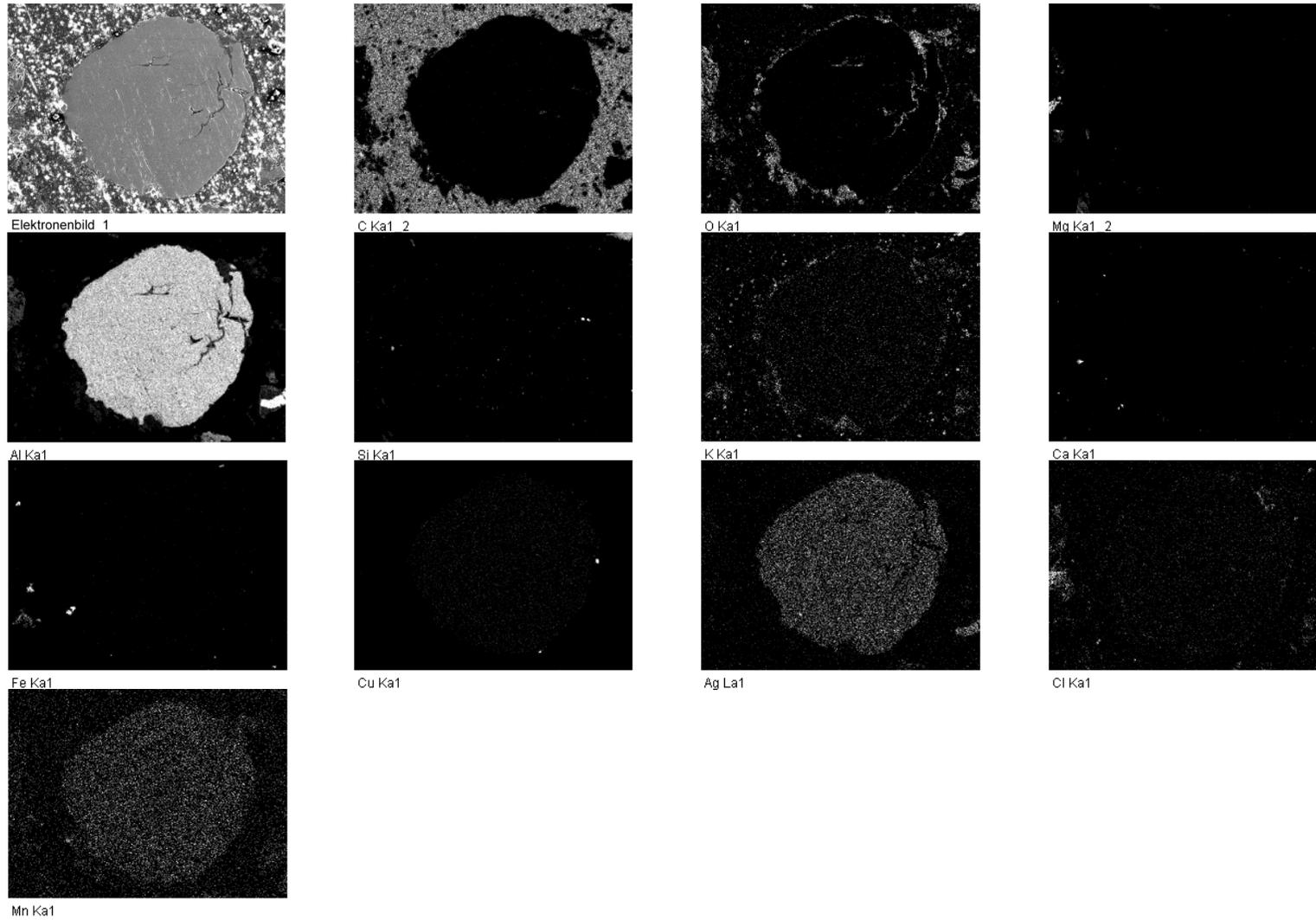


Abbildung 13-64: Elementverteilung am Partikel 2 der Probe 3 des gelaugten Materials

Projekt: Projekt 1
Besitzer: INCA Operator
Bereich: Arbeitsbereich 4

Probe 3: 4 Tage Ruhezeit der behandelten Probe vor
der Analyse
Partikel 1

Element	Massen.-%	Atom.-%
O	9,87	15,68
Al	86,47	81,49
Si	2,36	2,13
Cl	0,22	0,15
K	0,43	0,28
Zn	0,66	0,26
Insgesamt	100,00	

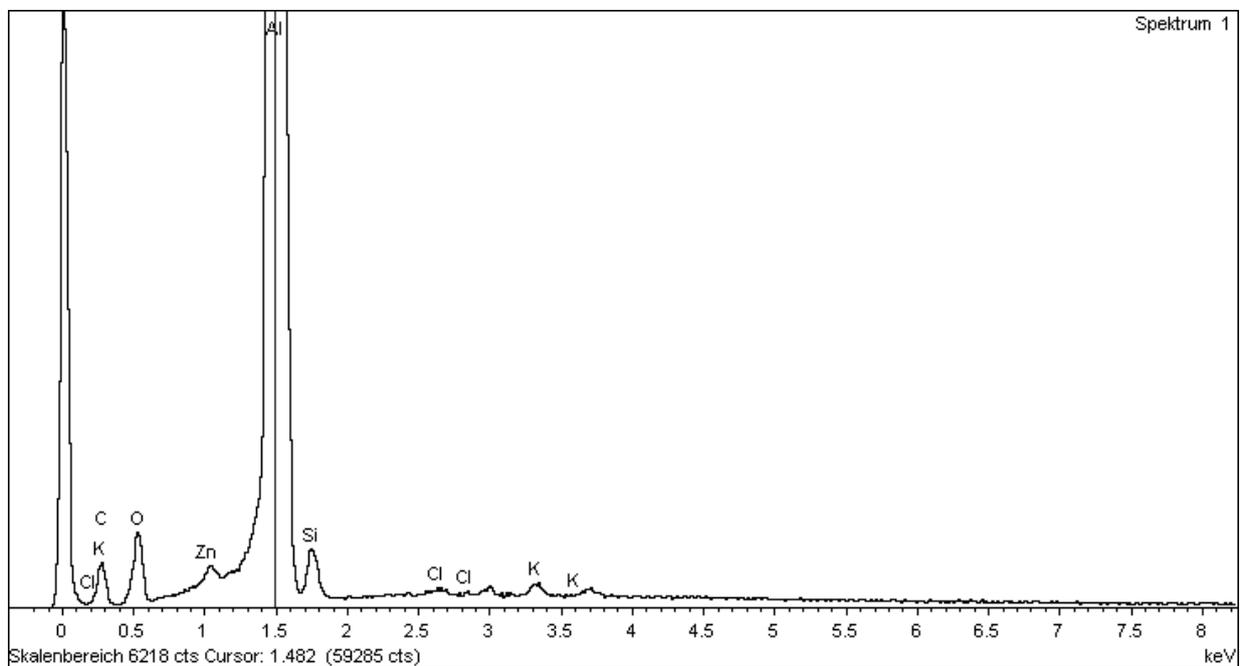
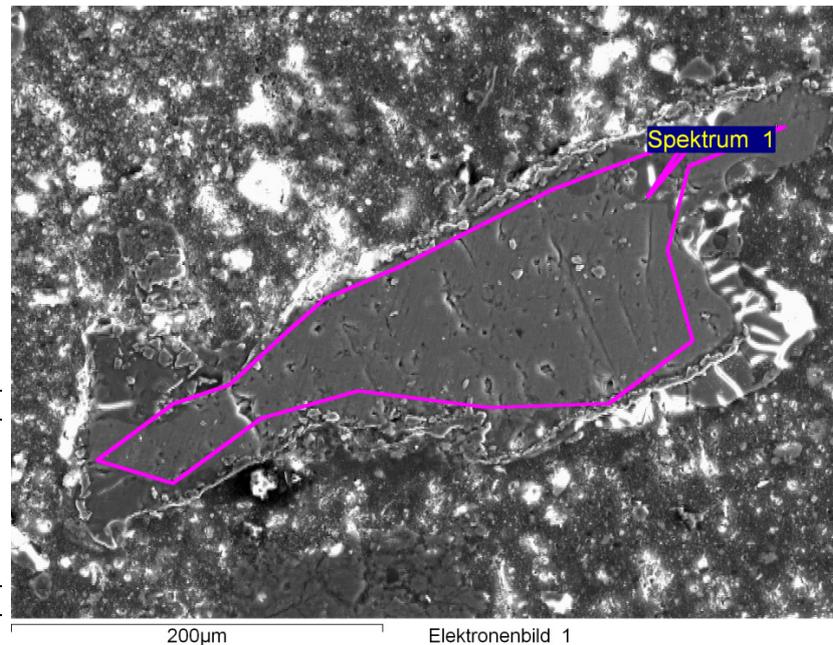


Abbildung 13-65: EDX-Analyse von Partikel 1 der Probe 3 des gelaugten Materials

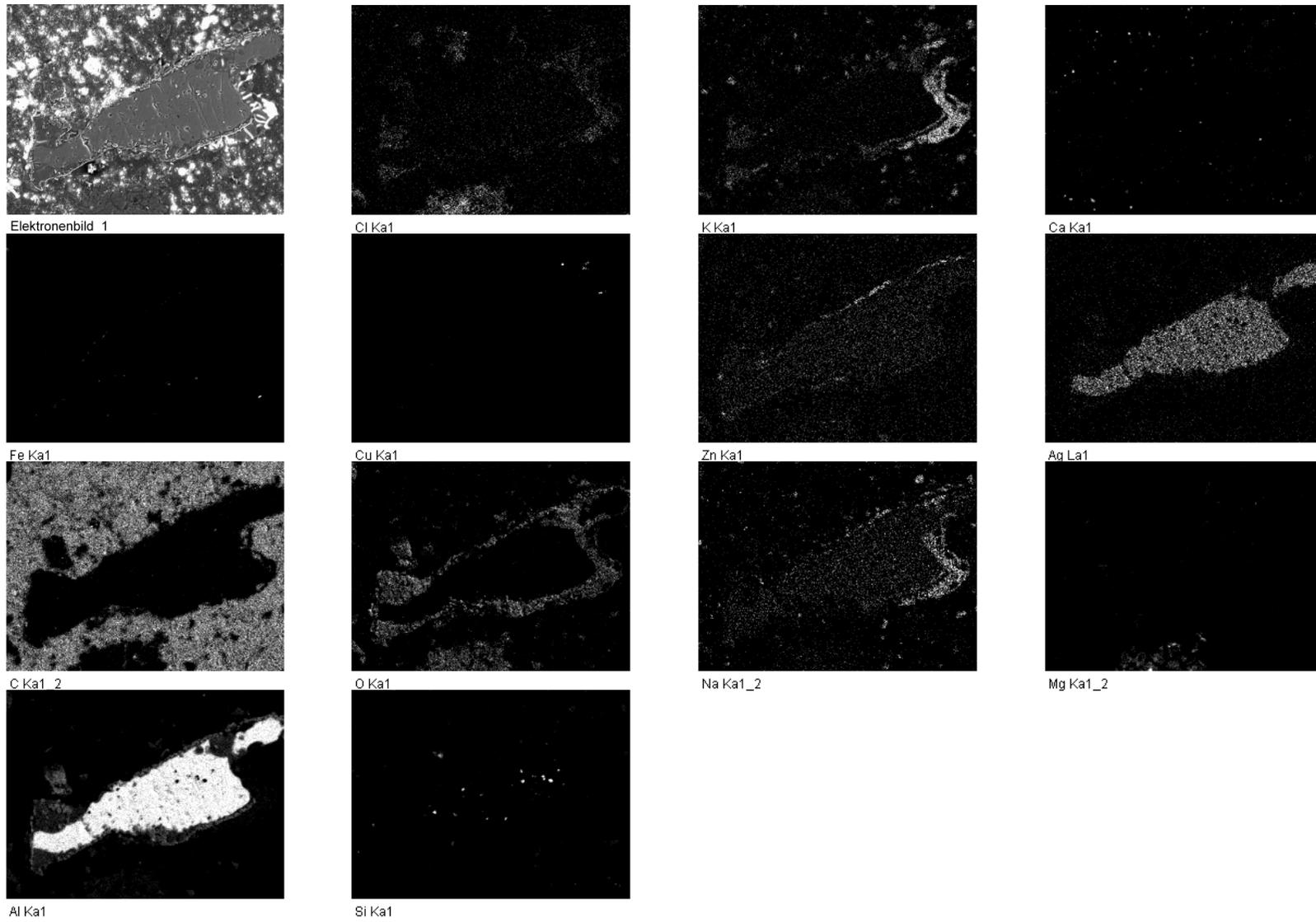


Abbildung 13-66: Elementverteilung am Partikel 1 der Probe 3 des gelaugten Materials

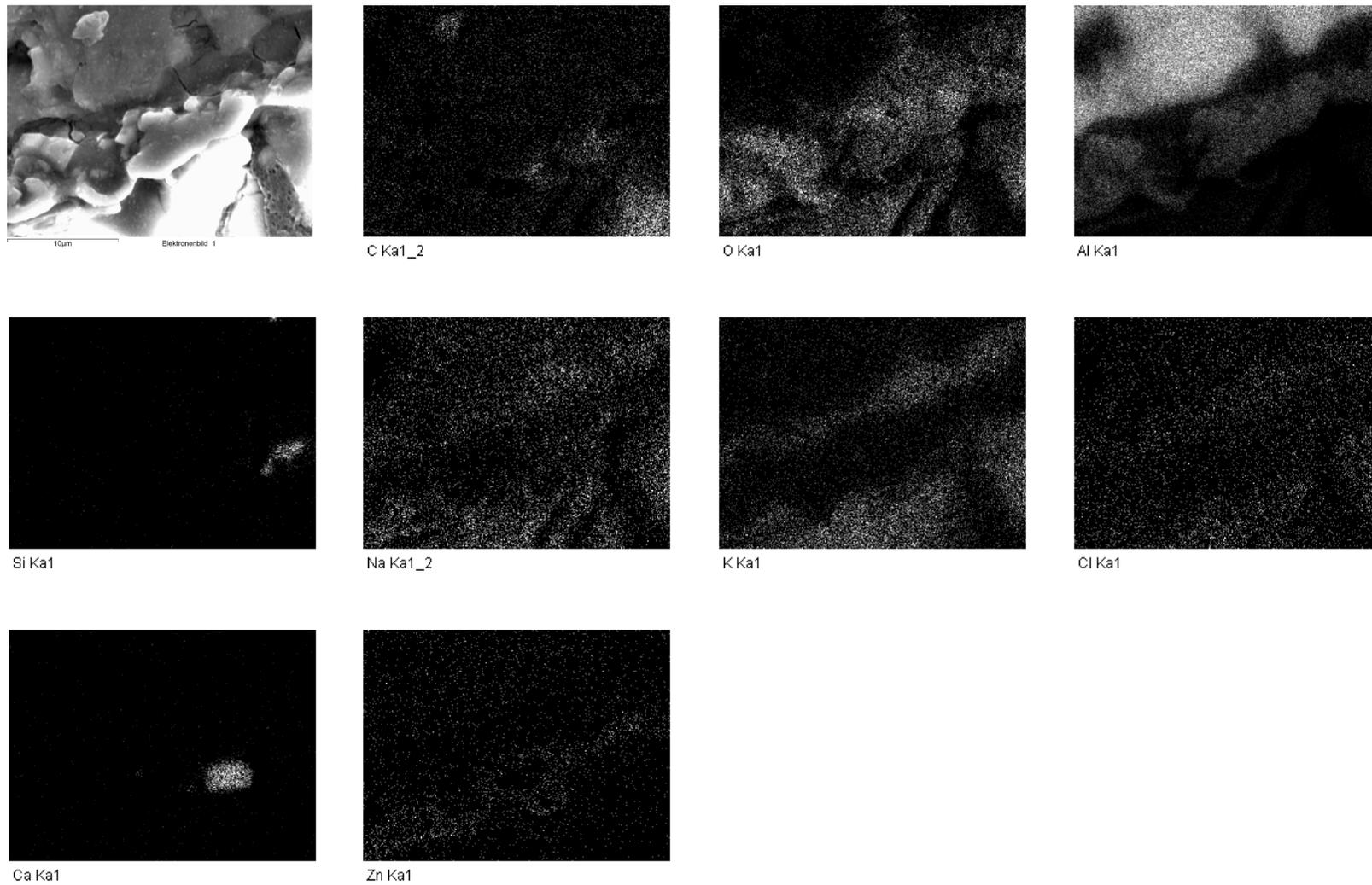


Abbildung 13-67: Elementverteilung an der Oxidschicht von Partikel 1 der Probe 3 des gelaugten Materials

Tabelle 13-14: Zusammensetzung der einzelnen Krätzestaubproben (Mappings)

Elemente	Zusammensetzung in Massen-%				
	Ausgangsmaterial	Probe 1a	Probe 1b	Probe 2	Probe 3
O	37,78	37,80	25,65	35,57	35,47
Na	1,29	1,17	0,63	0,61	0,86
Mg	2,15	2,46	1,71	2,22	1,92
Al	31,28	28,96	22,40	30,38	33,12
Si	14,14	15,31	24,85	13,02	13,63
S	0,57	-	-	-	-
Cl	3,18	1,89	1,22	1,69	1,22
K	1,99	1,71	0,91	1,28	1,18
Ca	2,83	2,69	1,34	8,46	2,55
Fe	4,79	7,24	15,17	3,63	4,79
Cu	-	0,78	0,75	-	2,78
Cr	-	-	4,45	-	-
Mn	-	-	0,38	-	-
Zn	-	-	0,53	0,97	1,24
Ti	-	-	-	2,18	-
F	-	-	-	-	1,24

Projekt: Projekt 1
Besitzer: INCA Operator
Bereich: Arbeitsbereich 2

Probe 1a: unmittelbar nach der Laugung analysiert
Zweites Mapping

Element	Massen.-%	Atom.-%
O	25,65	41,20
Na	0,63	0,70
Mg	1,71	1,81
Al	22,40	21,33
Si	24,85	22,74
Cl	1,22	0,89
K	0,91	0,60
Ca	1,34	0,86
Cr	4,45	2,20
Mn	0,38	0,18
Fe	15,17	6,98
Cu	0,75	0,30
Zn	0,53	0,21
Insgesamt	100,00	

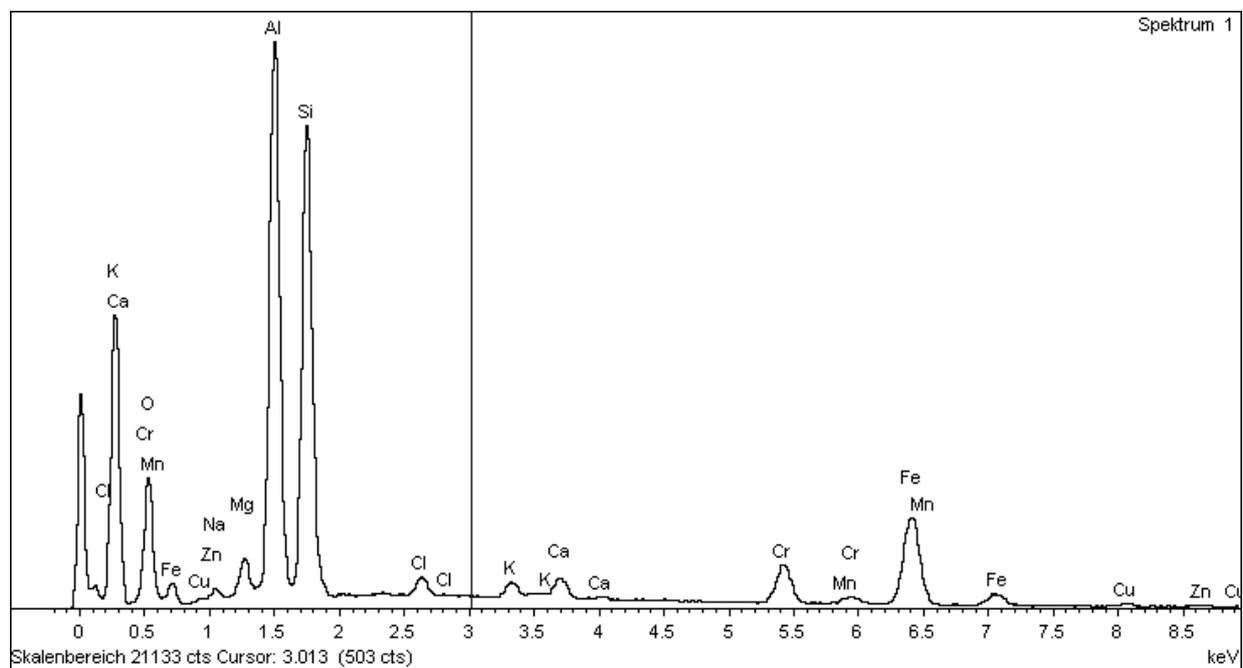
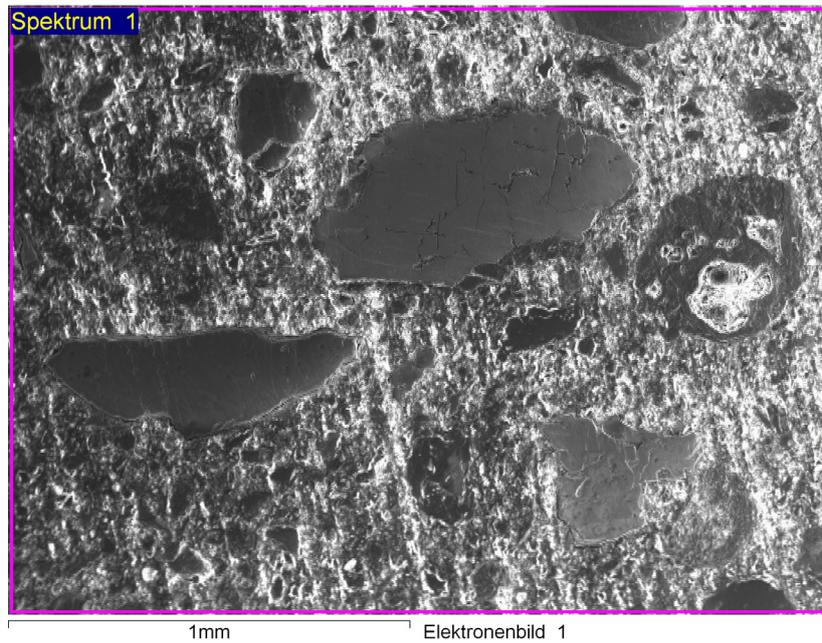


Abbildung 13-68: EDX-Analyse von Probe 1a (zweites Mapping) des gelaugten Materials

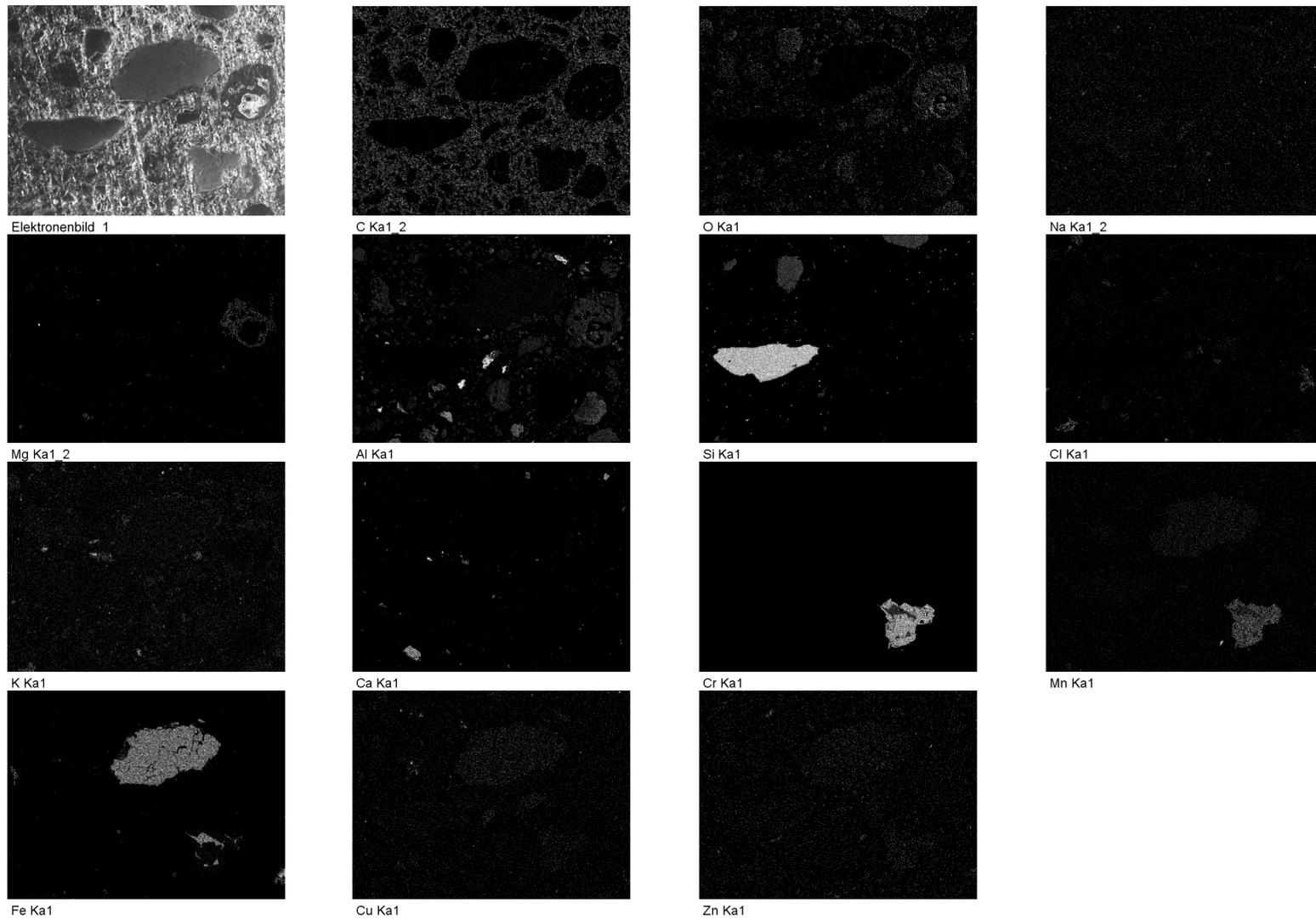
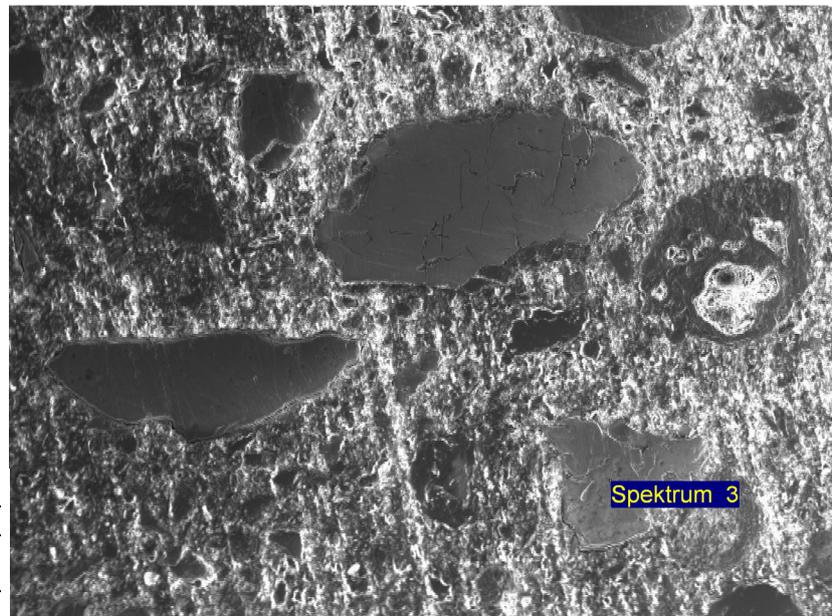


Abbildung 13-69: Elementverteilung von Probe 1a des gelaugten Materials

Projekt: Projekt 1
Besitzer: INCA Operator
Bereich: Arbeitsbereich 4

Probe 1: unmittelbar nach der Laugung analysiert
Chrompartikel

Element	Massen.-%	Atom.-%
Cr	86,38	87,20
Fe	13,62	12,80
Insgesamt	100,00	



1mm

Elektronenbild 1

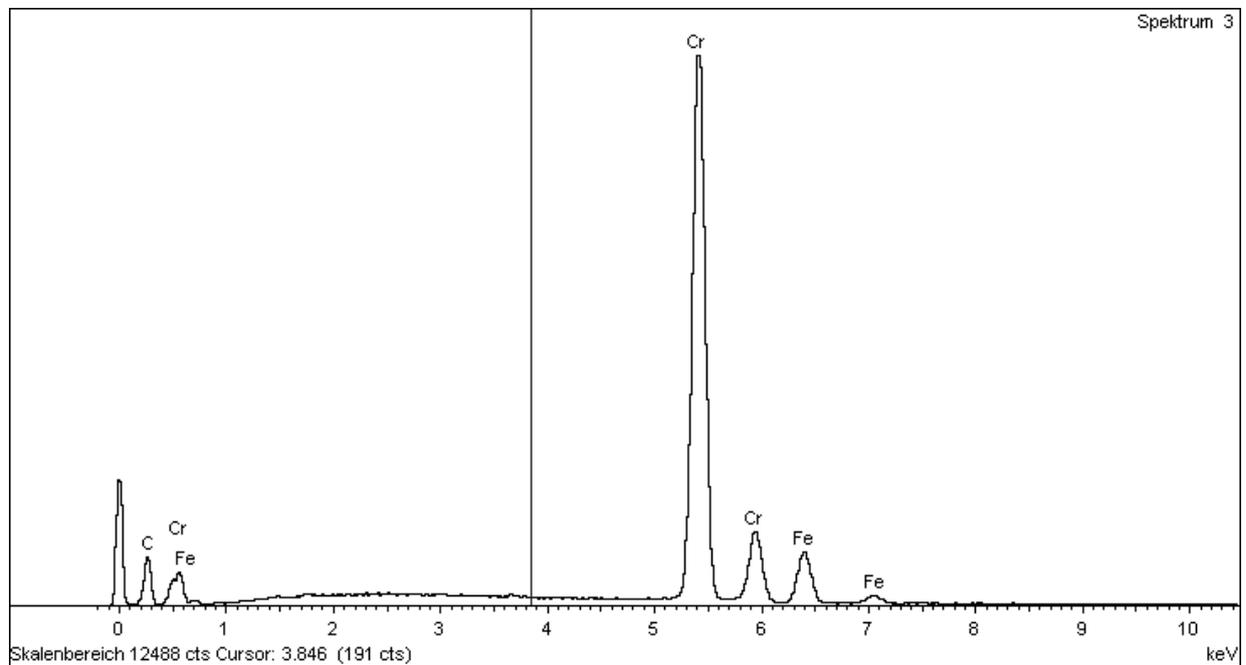
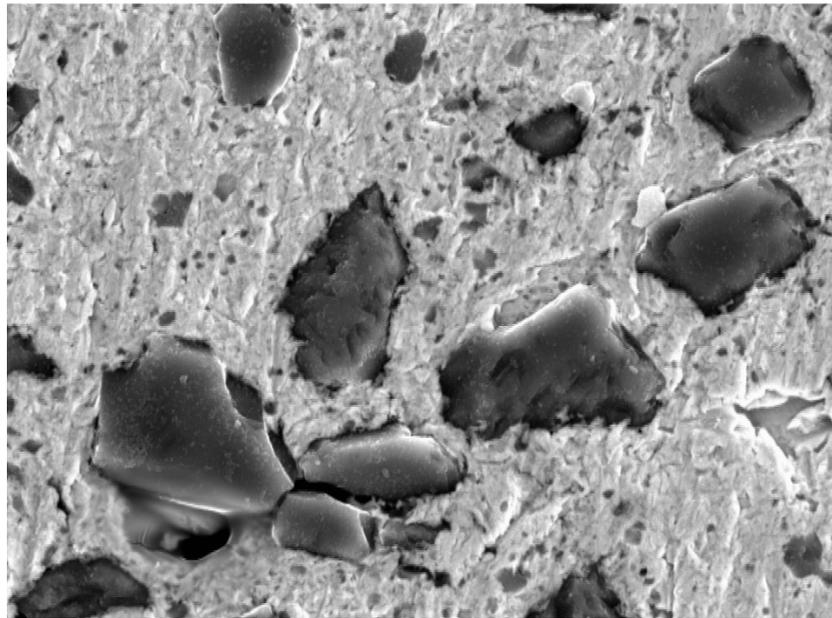


Abbildung 13-70: EDX-Analyse des Chrompartikels der Probe 1 des gelaugten Materials

Projekt: Projekt 1
Besitzer: INCA Operator
Bereich: Arbeitsbereich 2

Probe 3: 4 Tage Ruhezeit der behandelten Probe vor
der Analyse
Bleipartikel

Element	Massen.-%	Atom.-%
O	2,25	10,54
Al	0,38	1,07
Si	22,68	60,62
Ca	0,46	0,86
Pb	74,23	26,90
Insgesamt	100,00	



20µm

Elektronenbild 1

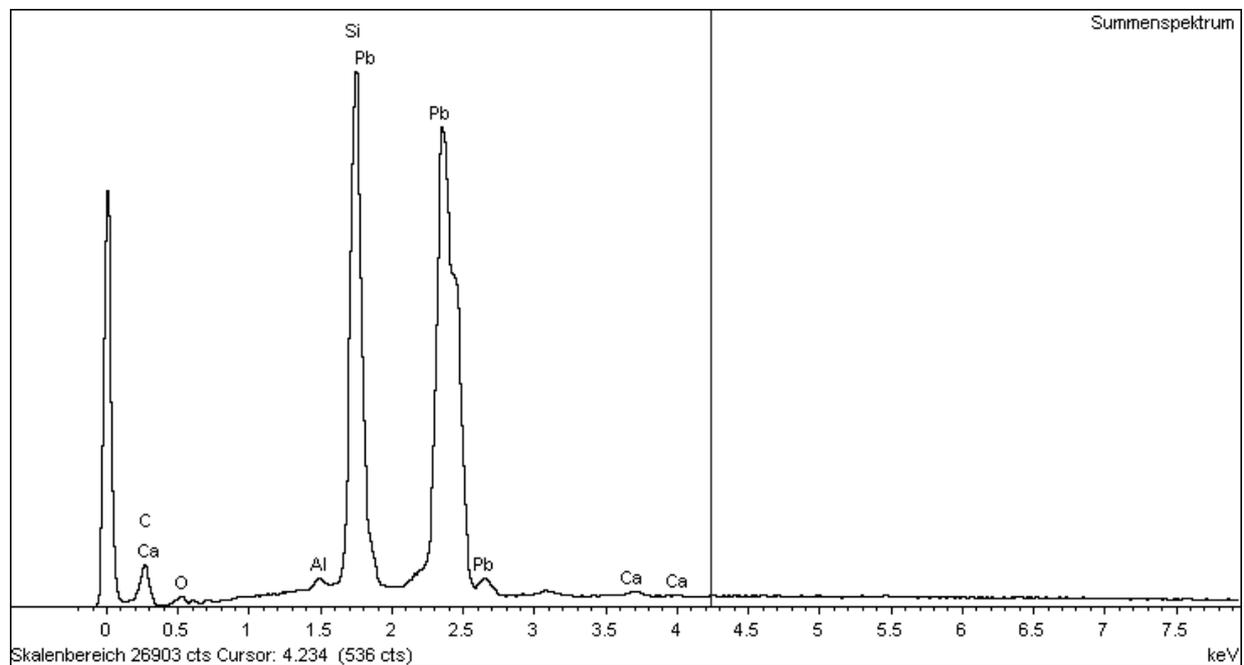
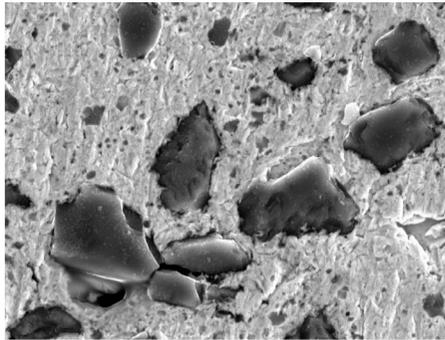
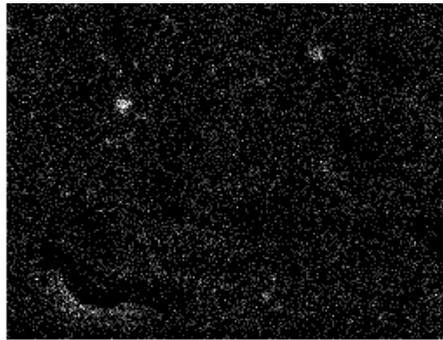


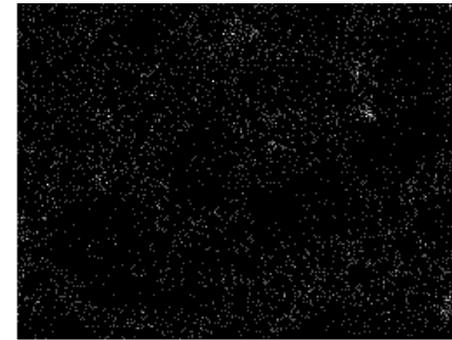
Abbildung 13-71: EDX-Analyse des Bleipartikels der Probe 3 des gelaugten Materials



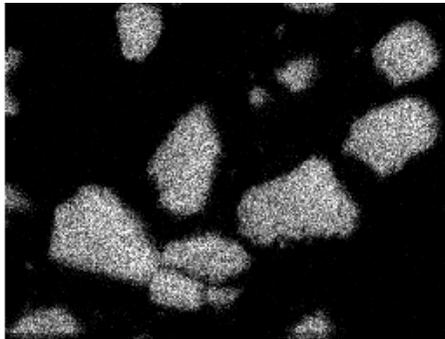
Elektronenbild 1



C Ka1_2



O Ka1



Si Ka1

Abbildung 13-72: Elementverteilung am Bleipartikel der Probe 3 des gelaugten Materials

Tabelle 13-15: Darstellung ausgewählter Elementgehalte der Filterkuchen (1. Versuchsserie)

Gesamtgehalte						Grenzwerte Deponie- VO (Reststoffdeponie) ^[174]
Labornummer		1104 1866	1104 1867	1104 1868	1104 1869	
Probenbezeichnung	Dim.	Versuch 1 f:l=1:1 Filterkuchen 10:45	Versuch 2 f:l=1:1 Filterkuchen 11:35	Versuch 3 f:l=1:1 Filterkuchen 15:35	Versuch 4 f:l=1:2 Filterkuchen 13:55	
Trockenmasse (105°C)	%	84,8	80,5	81,7	78,5	
Blei	mg/kgTM	1.700	2.300	1.700	1.900	
Cadmium	mg/kgTM	13	13	12	12	5.000
Kupfer	mg/kgTM	8.600	8.400	7.900	22.000	
Zink	mg/kgTM	9.200	9.200	9.400	8.600	
TOC	mg/kgTM	13.000	18.000	15.000	14.000	50.000

Tabelle 13-16: Tabellarische Auflistung der Eluat-Werte der 1. Versuchsserie

Eluate							Grenzwerte Deponie-VO (Reststoffdeponie) ^[174]
Analysezeit		Eluat 1 am Tag des Probeneingangs	Eluat 2 nach 4 Tagen	Eluat 1 am Tag des Probeneingangs	Eluat 1 am Tag des Probeneingangs	Eluat 1 am Tag des Probeneingangs	
Probenbezeichnung		Versuch 1 f:l=1:1 Filterkuchen 10:45	Versuch 1 f:l=1:1 Filterkuchen 10:45	Versuch 2 f:l=1:1 Filterkuchen 11:35	Versuch 3 f:l=1:1 Filterkuchen 15:35	Versuch 4 f:l=1:2 Filterkuchen 13:55	
pH-Wert	-	9,6	8,7	9,6	9,6	9,6	
Leitfähigkeit	mS/m	170	170	200	160	140	
Abdampfrückstand	mg/kgTM	8.300	7.700	10.000	8.200	6.900	60.000
Aluminium	mg/kgTM	110	-	110	100	100	100 ¹⁾
Blei	mg/kgTM	0,0041	-	0,0027	0,0052	0,0041	10
Kadmium	mg/kgTM	< 0.0010	-	< 0.0010	< 0.0010	< 0.0010	1
Kupfer	mg/kgTM	0,44	-	0,5	0,49	0,59	50
Nickel	mg/kgTM	0,014	-	0,0046	0,017	0,0046	10
Zink	mg/kgTM	0,12	-	0,11	0,087	0,066	50
Ammonium-Stickstoff	mg/kgTM	580	190	690	610	670	300
Fluorid	mg/kgTM	300	89	310	300	290	150
Nitrit-Stickstoff	mg/kgTM	0,22	-	0,21	1,4	0,27	15
TOC	mg/kgTM	83	-	84	84	86	500

¹⁾... nur gültig für mit hydraulischen Bindemitteln stabilisierte Abfälle

Tabelle 13-17: Auflistung der Analyseergebnisse der Prozesswasser der ersten Versuchsserie

Prozesswasser						Grenzwerte Allg. AEV (Abfallbehandlung) ^[22]
Labornummer	Dim.	1104 1870	1104 1871	1104 1872	1104 1873	
Probenbezeichnung		Versuch 1 f:l=1:1 Flüssigkeit 10:45	Versuch 2 f:l=1:1 Flüssigkeit 11:35	Versuch 3 f:l=1:1 Flüssigkeit 15:35	Versuch 4 f:l=1:2 Flüssigkeit 13:55	
pH-Wert	-	9,7	9,7	9,7	9,7	6,5–10
Arsen	mg/l	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	0,1
Barium	mg/l	0,32	0,31	0,32	0,33	5
Blei	mg/l	0,025	0,026	0,036	0,0082	0,5
Kadmium	mg/l	0,029	0,029	0,025	0,0097	0,1
Chrom	mg/l	0,002	0,0022	0,0046	0,0014	0,5
Kobalt	mg/l	0,0063	0,004	0,0026	0,0016	1,0
Kupfer	mg/l	23	21	13	55	0,5
Nickel	mg/l	0,14	0,13	0,12	0,036	1,0
Quecksilber	mg/l	< 0,00020	n.n.	n.n.	n.n.	0,01
Silber	mg/l	0,00062	0,0006	0,00063	0,0015	0,1
Zink	mg/l	3,6	3,2	3,0	0,76	2,0
Zinn	mg/l	0,0027	0,0036	0,0046	< 0,0010	2,0
Ammonium-Stickstoff	mg/l	1.500	1.600	1.500	900	-
Fluorid	mg/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	20
Nitrit-Stickstoff	mg/l	0,21	0,21	0,21	0,11	10
Sulfat	mg/l	420	410	400	240	-
Chlor, gesamt als Cl ₂	mg/l	2,96	2,88	3,6	3,68	0,4
Chlor, freies als Cl ₂	mg/l	2,96	2,88	3,6	3,68	-

Tabelle 13-18: Darstellung ausgewählter Elementgehalte der Filterkuchen (2. Versuchsserie) sowie vom unbehandelten Rohmaterial

Gesamtgehalte								Grenzwerte Deponie-VO (Reststoffdeponie) ^[174]
Labornummer		1105 2466	1105 2467	1105 2468	1105 2469	1105 2470	1105 2471	
Probenbezeichnung	Dim.	Versuch 1 Rühdauer 60 min., Abgefüllt 17:40	Versuch 2 Rühdauer 60 min., Abgefüllt 12:05	Versuch 3 Rühdauer 60 min., Abgefüllt 14:10	Versuch 4 Rühdauer 40 min., Abgefüllt 15:12	Versuch 5 Rühdauer 20 min., Abgefüllt 18:14	Rohmaterial unbehandelt	
Trockenmasse (105°C) am Tag des Probeneingangs	%	82,6	80,8	85,2	81,9	82,2	95,5	
Trockenmasse (105°C) nach 4 Tagen	%	92,0	94,9	94,8	-	-	-	
Trockenmasse (105°C) nach 10 Tagen	%	95,5	94,1	93,4	-	-	-	
Aluminium (metallisch)	mg/kgTM	70.000	99.000	88.000	83.000	81.000	100.000	-
Blei	mg/kgTM	1.800	2.000	1.900	3.100	1.600	2.200	
Eisen	mg/kgTM	-	-	-	-	-	28.000	-
Quecksilber	mg/kgTM	-	-	-	-	-	0,17	20
Kalium	mg/kgTM	-	-	-	-	-	18.000	-
Natrium	mg/kgTM	-	-	-	-	-	12.000	-
Kadmium	mg/kgTM	12	14	12	23	12	12	5.000
Kupfer	mg/kgTM	7.600	8.800	12.000	14.000	6.800	7.500	
Zink	mg/kgTM	8.600	8.300	8.500	16.000	8.400	8.600	
TOC	mg/kgTM	13.000	11.000	12.000	18.000	13.000	15.000	50.000

Tabelle 13-19: Tabellarische Auflistung der Eluat-Werte der 2. Versuchsserie

Eluate														Grenzwerte Deponie-VO (Reststoffdeponie) ¹⁷ ₄
	Dim.	Eluat 1	Eluat 2	Eluat 3	Eluat 1	Eluat 2	Eluat 3	Eluat 1	Eluat 2	Eluat 3	Eluat 1	Eluat 1	Eluat 1	
Analysezeit		am Tag des Probeneingangs	nach 4 Tagen	nach 10 Tagen	am Tag des Probeneingangs	nach 4 Tagen	nach 10 Tagen	am Tag des Probeneingangs	nach 4 Tagen	nach 10 Tagen	am Tag des Probeneingangs	am Tag des Probeneingangs	am Tag des Probeneingangs	
Probenbezeichnung		Versuch 1 Rühdauer 60 min., Abgefüllt 17:40	Versuch 1 Rühdauer 60 min., Abgefüllt 17:40	Versuch 1 Rühdauer 60 min., Abgefüllt 17:40	Versuch 2 Rühdauer 60 min., Abgefüllt 12:05	Versuch 2 Rühdauer 60 min., Abgefüllt 12:05	Versuch 2 Rühdauer 60 min., Abgefüllt 12:05	Versuch 3 Rühdauer 60 min., Abgefüllt 14:10	Versuch 3 Rühdauer 60 min., Abgefüllt 14:10	Versuch 3 Rühdauer 60 min., Abgefüllt 14:10	Versuch 4 Rühdauer 40 min., Abgefüllt 15:12	Versuch 5 Rühdauer 20 min., Abgefüllt 18:14	Rohmaterial unbehandelt	
pH-Wert	-	9,4	8,6	8,5	9,4	8,6	8,5	9,5	8,6	8,5	9,5	9,5	9,4	6,0–12,0
Leitfähigkeit	mS/m	420	410	410	500	400	450	400	410	410	310	440	1400	
Abdampfrückstand	mg/kgTM	22.000	21.000	22.000	26.000	21.000	24.000	20.000	21.000	21.000	16.000	22.000	78.000	60.000
Aluminium	mg/kgTM	88	21	15	82	20	14	81	21	15	90	78	78	100 ¹⁾
Blei	mg/kgTM	0,0022	-	-	0,0074	-	-	0,0049	-	-	0,0032	0,0057	0,012	10
Cadmium	mg/kgTM	< 0,0010	-	-	< 0,0010	-	-	< 0,0010	-	-	< 0,0010	< 0,0010	0,0029	1
Eisen	mg/kgTM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	n.n.	20 ¹⁾
Kalium	mg/kgTM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Kupfer	mg/kgTM	1,2	-	-	2,2	-	-	1,2	-	-	1,1	2	5,3	50
Natrium	mg/kgTM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14.000	-
Nickel	mg/kgTM	0,038	-	-	0,022	-	-	0,0052	-	-	0,0067	0,043	0,021	10
Zink	mg/kgTM	0,076	-	-	0,088	-	-	0,063	-	-	0,066	0,052	0,13	50
Ammonium-Stickstoff	mg/kgTM	770	240	130	1.100	240	160	760	270	150	670	1.200	2.300	300
Chlorid	mg/kgTM	11.000	11.000	11.000	14.000	11.000	13.000	11.000	11.000	11.000	8.000	12.000	42.000	-
Fluorid	mg/kgTM	220	67	59	240	66	58	220	65	58	270	200	220	150
Sulfat	mg/kgTM	460	-	-	530	-	-	430	-	-	440	470	730	
Nitrit-Stickstoff	mg/kgTM	0,24	-	-	0,3	-	-	0,49	-	-	0,43	0,36	0,17	15
Nitrat-Stickstoff	mg/kgTM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	< 11	-
TOC	mg/kgTM	120	-	-	140	-	-	120	-	-	100	130	250	500

¹⁾... nur gültig für mit hydraulischen Bindemitteln stabilisierte Abfälle

Tabelle 13-20: Auflistung der Analyseergebnisse der Prozesswasser der zweiten Versuchsserie

Prozesswasser							Grenzwerte Allg. AEV (Abfallbehandlung) ^[22]
Labornummer	Dim.	1105 2472	1105 2473	1105 2474	1105 2475	1105 2476	
Probenbezeichnung		Versuch 1 Rühdauer 60 min., Abgefüllt 17:35	Versuch 2 Rühdauer 60 min., Abgefüllt 12:11	Versuch 3 Rühdauer 60 min., Abgefüllt 14:07	Versuch 4 Rühdauer 40 min., Abgefüllt 15:20	Versuch 5 Rühdauer 20 min., Abgefüllt 18:11	
pH-Wert	-	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	6,5–10
Leitfähigkeit	mS/m	10.000	9.900	10.000	10.000	9.300	
Aluminium	mg/l	13	12	12	12	11	
Arsen	mg/l	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	0,1
Barium	mg/l	0,4	0,42	0,41	0,4	0,35	5
Blei	mg/l	0,03	0,02	0,024	0,02	0,02	0,5
Cadmium	mg/l	0,029	0,026	0,027	0,031	0,032	0,1
Chrom	mg/l	0,0017	0,0014	0,001	0,0017	0,011	0,5
Kobalt	mg/l	0,002	0,0023	0,0019	0,002	0,0073	1,0
Kupfer	mg/l	22	32	20	35	130	0,5
Nickel	mg/l	0,13	0,1	0,11	0,12	0,16	1,0
Quecksilber	mg/l	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< 0,00020	0,01
Silber	mg/l	0,00071	0,0013	0,0008	0,0012	0,0078	0,1
Zink	mg/l	3,9	3	3,2	3,6	3,9	2,0
Zinn	mg/l	0,0018	0,0018	0,0028	0,0022	0,0017	2,0
Ammonium- Stickstoff	mg/l	1.400	1.200	1.400	1.400	1.400	-
Fluorid	mg/l	9,9	n.a.	8,8	11	10	20
Nitrit-Stickstoff	mg/l	0,23	0,23	0,24	0,23	0,24	10
Sulfat	mg/l	450	430	450	440	400	-
Chlorid	mg/l	37.000	35.000	36.000	36.000	33.000	
Chlor, gesamt als Cl ₂	mg/l	3,1	5,8	6,4	7,4	10	0,4
Chlor, freies als Cl ₂	mg/l	3,1	5,8	5,8	7,2	6	

Tabelle 13-21: Gegenüberstellung der Analysewerte der Filterkuchen der heißen Prozesse mit den Deponiegrenzwerten^[136]

		Gehalte im Feststoff in mg/kgTM												
		Al	Al met.	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	Cl	F	N _{ges}	NH ₄ (als N)	TOC
Versuch	40/0/0	371.875	89.890	616	3.078	41.497	493	1.231	7.511	17.978	123	11.944	7.511	13.545
	40/0/16	379.264	107.130	616	3.940	32.755	493	985	6.896	20.441	123	11.452	8.127	14.777
	40/2/8	257.705	58.904	316	7.679	27.979	841	1.788	6.311	16.304	< 105	8.204	6.732	11.570
	40/4/0	241.256	46.355	316	6.953	26.654	843	1.686	5.900	8.217	< 105	9.587	6.110	12.642
	40/4/16	231.940	43.622	426	6.916	30.748	851	1.596	5.639	17.236	< 106	7.235	6.596	11.703
	60/0/8	309.075	88.659	493	9.605	44.453	1.970	3.078	7.019	19.086	< 123	13.053	8.250	14.777
	60/2/0	245.695	65.099	315	7.140	27.929	840	2.520	8.190	16.065	< 105	10.290	6.825	11.550
	60/2/8 (15)	250.866	57.731	315	7.243	26.556	735	1.260	6.823	18.159	< 105	6.928	6.823	12.596
	60/2/8 (16)	247.096	64.414	422	6.864	33.474	845	2.218	5.385	13.516	< 106	9.715	7.814	10.560
	60/2/8 (17)	254.999	60.311	317	7.407	28.145	741	1.693	5.819	15.342	< 106	8.253	8.041	11.639
	60/4/8	261.390	62.986	420	6.928	30.758	840	1.575	5.984	13.017	< 105	8.083	7.453	11.547
	60/2/16	257.069	54.627	428	7.712	30.313	964	1.928	11.675	19.602	< 107	6.855	6.855	13.925
	80/0/0	325.083	96.047	493	9.112	35.833	985	3.694	7.881	15.515	< 123	12.314	8.004	12.314
	80/0/16	310.829	99.153	446	7.799	33.645	1.003	2.451	6.573	23.173	< 111	7.576	7.576	11.141
	80/2/8	259.228	46.938	320	7.147	29.870	853	1.493	6.294	18.989	< 107	11.521	7.041	12.801
80/4/0	259.767	64.942	419	7.227	30.586	838	1.676	5.970	13.617	< 105	8.589	7.227	10.474	
80/4/16	251.214	60.165	422	6.755	28.499	844	1.478	6.544	19.844	< 106	7.178	7.178	11.611	
Deponie-VO	Reststoffdeponie	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50.000
	Massenabfalldeponie	-	-	8.000	5.000	-	2.000	5.000	5.000	-	-	-	-	50.000

Tabelle 13-22: Gegenüberstellung der Analysewerte der Eluate der heißen Prozesse mit den Deponiegrenzwerten^[136]

		Gehalte im Eluat in mg/kgTM													
		Al	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	Cl	F	N _{ges}	NH ₄ (als N)	TOC	pH_Wert	
Versuch	0/0/0	84,4	< 0,0980	5,59	0,2939	0,098	< 0,098	12,64	46.934	235	2.655	2.518	284	9,56	
	40/0/0	55,0	< 0,0975	0,39	0,0975	< 0,0975	< 0,097	8,87	14.329	136	682	546	127	9,30	
	40/0/16	12,4	< 0,0989	0,59	0,1979	0,0989	< 0,099	10,39	16.817	79	960	811	89	8,53	
	40/2/8	14,1	< 0,0974	0,49	0,2923	< 0,0974	0,097	11,11	14.616	58	721	633	58	8,40	
	40/4/0	21,7	< 0,0977	0,49	0,1954	< 0,0977	< 0,098	10,55	11.383	78	371	332	68	8,69	
	40/4/16	8,5	< 0,0969	0,29	0,1939	0,0969	< 0,097	10,08	14.007	39	1.027	543	68	8,24	
	60/0/8	19,0	< 0,0973	0,39	0,0973	< 0,0973	0,097	8,66	17.513	58	992	652	78	8,76	
	60/2/0	19,3	< 0,0973	0,49	0,1946	< 0,0973	0,097	9,54	14.063	58	409	341	68	8,52	
	60/2/8 (15)	11,9	< 0,0979	0,29	< 0,0979	< 0,0979	0,196	6,17	13.995	39	499	450	88	8,28	
	60/2/8 (16)	12,8	< 0,0978	0,39	< 0,0978	< 0,0978	< 0,098	3,91	14.176	49	557	479	49	8,37	
	60/2/8 (17)	12,3	< 0,0979	0,39	< 0,0979	< 0,0979	< 0,098	5,39	13.614	49	539	470	49	8,36	
	60/4/8	11,0	< 0,0979	0,39	< 0,0979	< 0,0979	0,196	< 0,98	13.950	49	489	421	49	8,39	
	60/2/16	9,2	< 0,0980	0,29	< 0,0980	< 0,0980	0,098	1,08	15.480	39	676	588	69	8,18	
	80/0/0	40,6	< 0,0983	0,39	< 0,0983	< 0,0983	< 0,098	< 0,98	15.532	59	462	393	79	9,13	
	80/0/16	11,9	< 0,0972	0,19	< 0,0972	< 0,0972	0,097	< 0,97	18.654	49	573	573	97	8,53	
	80/2/8	10,1	< 0,0972	0,39	< 0,0972	< 0,0972	< 0,097	0,97	15.848	49	535	438	68	8,25	
80/4/0	15,9	< 0,0973	0,39	< 0,0973	< 0,0973	< 0,097	< 0,97	13.376	49	340	263	58	8,57		
80/4/16	6,4	< 0,0969	0,19	< 0,0969	< 0,0969	< 0,097	< 0,97	16.962	39	523	446	39	8,13		
Deponie-VO	Reststoffdeponie	100	10	50	20	10	10	50	-	150	-	300	500	6-12	
	Massenabfalldeponie	-	70	100	-	40	50	200	-	500	-	10.000	2.500	6-13	

Tabelle 13-23: Darstellung der Parameter der Laugeversuche mit Natriumhydroxid, Schwefel- und Salzsäure

Nr.	Laugungs- mittel	Zugabemenge Lauge- medium in ml	Einwaage Krätze- staub in g	Temperatur in °C	Eindampfrückstand in Gew.-% (Wasserlaugung)	pH- Wert	ΔT_{\max} in °C	Menge Lösung in ml
1	NaOH	20	50,04	20	5,74	13,03	7,3	58
2	NaOH	20	50,03	40	6,12	13,05	4,2	55
3	NaOH	20	50,37	80	7,19	13,00	3,0	57
4	H ₂ SO ₄	10	50,54	20	7,20	0,29	9,3	27
5	H ₂ SO ₄	10	50,00	40	7,88	2,00	6,0	26
6	H ₂ SO ₄	10	50,01	80	7,10	3,03	3,0	15
7	HCl	20	50,05	20	7,27	2,30	4,5	19
8	HCl	20	50,10	40	7,25	2,61	1,2	22
9	HCl	20	49,93	80	7,21	3,00	4,0	9

Tabelle 13-24: Zusammensetzung der beim sauren bzw. basischen Laugen erhaltenen Lösungen

Laugemedium		NaOH			HCl			H ₂ SO ₄			Prüfmethode
Laugungstemp- eratur in °C		20	40	80	20	40	80	20	40	80	
Gehalte in mg/l	Cu	0,27	0,09	0,11	1,9	0,38	9,3	0,9	1,9	2,6	DIN EN ISO 11885
	Fe	0,51	0,13	0,05	3.300	3.000	4.300	6.960	8.700	5.520	DIN EN ISO 11885
	Zn	201	5,5	8,1	2.400	2.200	1.600	2.790	3.180	1.660	DIN EN ISO 11885
	Al	32.400	28.700	41.400	20.900	19.700	27.000	35.000	29.200	24.500	DIN EN ISO 11885

Tabelle 13-25: Zusammensetzung der beim sauren bzw. basischen Laugen erhaltenen Filterkuchen

	Laugemedium	NaOH			HCl			H ₂ SO ₄			Prüfmethode
	Laugungstemp- eratur in °C	20	40	80	20	40	80	20	40	80	
Gehalte in Gew.-%	Al _{ges}	26,8	25,4	24,7	32,6	32,6	31,7	27,5	28,2	27,3	DIN EN ISO 11885
	Cu	1,0	0,8	0,9	0,8	0,9	0,8	1,5	0,9	0,85	DIN EN ISO 11885
	Fe	2,0	2,2	2,4	1,6	1,6	1,8	1,2	1,4	1,5	DIN EN ISO 11885
	Zn	0,5	0,5	0,5	0,2	0,3	0,2	0,18	0,17	0,16	DIN EN ISO 11885
	Al _{met}	3,2	2,5	< 0,1	14,6	11,1	0,5	8,4	9,5	1,5	AM_NL.gasvolu

Tabelle 13-26: Eingestellte Parameter und erhaltene Massen bei der Langzeit- bzw- Drucklaugung

	Laugungsmedium	Temperatur in °C	Masse Krätze in g	Zugabemenge Wasser in ml	Zugabemenge Laugungs- medium in ml	Lösung in ml
Drucklaugung	H ₂ O	100	24,99	25	10	30
	NaOH (32%ig)	100	25,05	25	10	28
	H ₂ SO ₄ (96%ig)	100	25,03	25	5	17
	HCl (32%ig)	100	25,05	25	10	12
	H ₂ O	200	25,12	25	10	29
	NaOH (32%ig)	200	25,00	25	10	25
	H ₂ SO ₄ (96%ig)	200	25,08	25	5	5
	HCl (32%ig)	200	25,00	25	10	9
Langzeit- laugung	NaOH (32%ig)	80	50,07	50	20	44
	H ₂ SO ₄ (96%ig)	80	50,02	50	10	2
	HCl (32%ig)	80	50,44	50	20	6
	H ₂ O	80	50,09	50	20	64

Tabelle 13-27: Tabellarische Erfassung einiger Adsorptions- und Ionentauscherreagenzien^[148]

Verfahren	Reagenz	abgetrennter Stoff und Lösungsmedium
Adsorption	Zeolith	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ ; Wasser
	Aktivkohle	Au(CN) ₂ ⁻ , Ag(CN) ₂ ⁻ ; basisch
fester Ionenaustausch	Kationenaustauscher: - Sulfonsäure - Carbonsäure	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ ; Wasser
	Anionenaustauscher: - Amin - Ammoniumsalz	HCO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ ; Wasser
flüssiger Ionenaustausch (Solventextraktion)	Kationenaustauscher: - D2EHPA (Phosphorsäure) - Versatic 911 (Carbonsäure) - LIX 64 (Oxim) - Kelex 100 (Chinolin)	Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , SE ³⁺ , Fe ³⁺ ; schwach sauer Fe ³⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ ; schwach sauer Cu ²⁺ , Ni ²⁺ ; sauer Cu ²⁺ , Zn ²⁺ ; sauer
	Anionenaustauscher: - Alamin 336 (Amin) - Aliquat 336 (Ammoniumsalz)	MoO ₄ ²⁻ , WO ₄ ²⁻ , VO ₄ ³⁻ , FeCl ₆ ³⁻ , ZnCl ₄ ²⁻ ; sauer bzw. hohe Konz. an Cl ⁻ MoO ₄ ²⁻ , WO ₄ ²⁻ , VO ₄ ³⁻ , FeCl ₆ ³⁻ , ZnCl ₄ ²⁻ ; sauer bzw. hohe Konz. an Cl ⁻
	Solvatbildner: - TBP (Phosphat) - TOPO (Phosphinoxid) - MIBK (Keton)	UO ₂ (NO ₃) ₂ , MoO ₂ Cl ₂ , H ₂ NbF ₇ , H ₂ TaF ₇ ; hohe Konz. an NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ bzw. F ⁻ Th(NO ₃) ₄ , SnCl ₄ , H ₂ NbF ₇ , H ₂ TaF ₇ ; hohe Konz. an NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ bzw. F ⁻ H ₃ FeCl ₆ , H ₂ NbF ₇ , H ₂ TaF ₇ ; hohe Konz. an Cl ⁻ bzw. F ⁻

Tabelle 13-28: Auflistung unterschiedlicher Fällungsreagenzien^[148]

Verfahren	Reagenz	gefällter Stoff
Kristallisation, Fraktionierung	- H ₂ O, - T	Metallsulfate, -chloride, -nitrate
	- H ₂ O, - T	NaCl + KCl
Fällung durch Reagenzzusatz	H ₂ O	TiO ₂
	NaOH, Na ₂ CO ₃	Fe(OH) ₃ , CdCO ₃
	H ₂ SO ₄	WO ₃
	H ₂ S, H ₂ SO ₄	PbS, As ₂ S ₃ , BaSO ₄ , CaSO ₄
Fällung durch Oxidation/Reduktion	O ₂	Fe ₂ O ₃
	H ₂	Ni, Co,
	Zn, Fe	Cu, Ag, Au
	e ⁻	Cu, Zn
Fällung durch Komplexzerstörung	OH ⁻	Nb ₂ O ₅
	- NH ₃	NiCO ₃
	Zn	Au
	e ⁻	Au

Tabelle 13-29: Zusammensetzung des Kondensats

Kondensat		
Element/Parameter	Einheit	Wert
pH-Wert	-	9,60
Leitfähigkeit	mS/m	460,00
Aluminium	mg/l	0,076
Arsen	mg/l	0,0059
Barium	mg/l	0,028
Blei	mg/l	0,0027
Kadmium	mg/l	0,00036
Chrom	mg/l	0,00076
Kobalt	mg/l	0,00038
Kupfer	mg/l	3,70
Nickel	mg/l	0,0037
Quecksilber	mg/l	0,0001
Silber	mg/l	< 0,0001
Zink	mg/l	0,29
Zinn	mg/l	0,0015
Ammonium-Stickstoff	mg/l	610,00
Fluorid	mg/l	< 1,00
Nitrit-Stickstoff	mg/l	0,049
Sulfat	mg/l	31,00
Chlorid	mg/l	1.200,0
Chlor, gesamt als Cl ₂	mg/l	0,54
Chlor, freies als Cl ₂	mg/l	0,54

Tabelle 13-30: Tabellarische Erfassung der Gasbildungspotenzial-Untersuchungen

Gasbildung								Grenzwerte Deponie-VO (Reststoffdeponie) bzw. H3A- Kriterium ^[174]
Labornummer		1105 2466	1105 2467	1105 2468	1105 2469	1105 2470	1105 2471	
Probenbezeichnung	Dim.	Versuch 1 Rühdauer 60 min., Abgefüllt 17:40	Versuch 2 Rühdauer 60 min., Abgefüllt 12:05	Versuch 3 Rühdauer 60 min., Abgefüllt 14:10	Versuch 4 Rühdauer 40 min., Abgefüllt 15:12	Versuch 5 Rühdauer 20 min., Abgefüllt 18:14	Rohmaterial unbehandelt	
Gasbildungspotenzial direkt nach Laugung	ml/kg/h OP	260	85	160	20	26,4	i.M. 1.000	1.000
Gasbildungspotenzial nach 5 Monaten (verschlossener Behälter)	ml/kg/h OP	110	-	150	-	-	-	-
Gasbildungspotenzial nach 5 Monaten (bei offener Lagerung)	ml/kg/h OP	55	-	240	-	-	-	-

Feuerfestzustellungen ausgewählter Aggregate

Häufig werden in den Aluminiumrecyclingöfen Stampfmassen (60 % Mullit und 40 % Zirkon) für den heißen Bereich sowie tonerdereiche Erzeugnisse (60 % Al_2O_3) für die Ofenfassung verwendet^[173].

Einige der in der Aluminiumindustrie verwendeten Schmelzaggregate weisen eine monolithische Auskleidung (Tonerdegießmassen) auf. Diese Art der Feuerfestzustellung entspricht nach Bugajski^[175] der in Tabelle 13-31 angeführten Zusammensetzung.

Tabelle 13-31: Zusammensetzung von freifließenden Gießmassen (COMPAC® FLO)^[175]

Al_2O_3 in %	Zusatz in %	H_2O in %	Anwendung (Neuzustellung und Reparatur)
72	Infiltrationsschutz	5,8–6,6	Gasraum und Gewölbe der Warmhalte- und Raffinieröfen
86	Infiltrationsschutz	5,5–6,3	Transporttiegel, Rinnen, Al-Gießöfen, Gasbereich und Gewölbe, Herdschmelzöfen

Je nach Anwendungs- und Anspruchsbereich kommen ganz verschiedene Materialien für die Feuerfestzustellung zum Einsatz. Es werden Spritz- und Stampfmassen sowie Steine unterschiedlicher Zusammensetzung sowie Fasermaterialien und Kitte verwendet.

Dreh- und Kipptrommelöfen

Die feuerfeste Zustellung von Salzbadtrommelöfen hat eine Lebensdauer von durchschnittlich zwei Jahren. Die Schamottesteine (< 45 % Al) sind mit Salzschlacke und metallischem Aluminium getränkt. Nach dem Stand der Technik existieren keine geeigneten Aufarbeitungsverfahren, wodurch eine Deponierung erforderlich ist.^[11,176]

Das Feuerfestmaterial eines Dreh- bzw. Kipptrommelofens setzt sich aus einem wärmeisolierenden Dauerfutter aus Feuerleichtsteinen auf Schamottebasis, einer keramischen Filzschicht und einem Verschleißfutter (hochaluminiumoxidhaltige Schamotte: > 60 % Al_2O_3) mit niedrigem Eisengehalt zusammen, welches entweder gespritzt oder gemauert wird^[11]. Ein mögliche Zusammenstellung für einen Drehtrommelofen ist in Abbildung 13-73 ersichtlich.

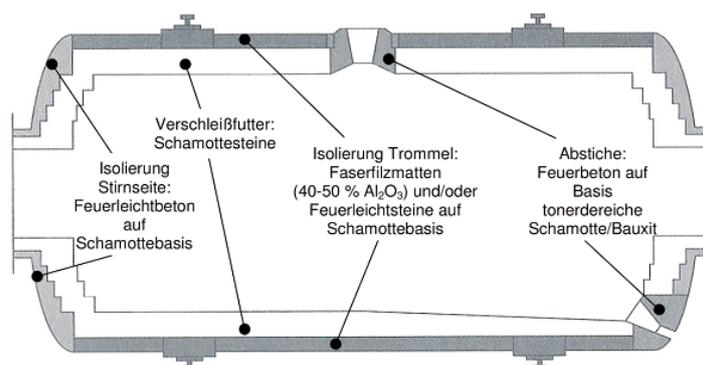


Abbildung 13-73: Zusammenstellung der Feuerfestzustellung eines Drehtrommelofens^[11,136]

Warmhalteöfen

Der kippbare Warmhalteofen setzt sich im Badbereich aus feuerfesten Steinen auf Tonerdebasis zusammen. Diese beinhalten Zusätze, welche infiltrationshemmend wirken. Weiters sind im Schmelzbereich noch feuerfeste Kitten angewandt, welche aus Korund bestehen. Kleinere Aggregate können auch mit Hilfe von Spirtzmassen gefertigt sein. Hinter dieser Ausmauerungsschicht befindet sich ein zweilagiges Sicherheitsfutter aus Schamottesteinen inklusive wärmeisolierender Fasermatten. Jene Bereiche im Warmhalteofen, welche nicht mit dem flüssigen Metall im Kontakt stehen, sind aus tonerdereichen Schamottesteinen und Feuerkitt (Quarz- und Schamottebasis) ausgekleidet. Die Decke des Ofens setzt sich aus einem monolithisch zugestellten eisenarmen Schamotte-Feuerbeton zusammen. Zur Fertigung der Abstichöffnung werden SiC-Steine verwendet. Die Ofentür setzt sich aus Feuerleichtbeton zusammen.^[11]

In Abbildung 13-74 ist der Aufbau eines kippbaren Warmhalteofens angeführt.

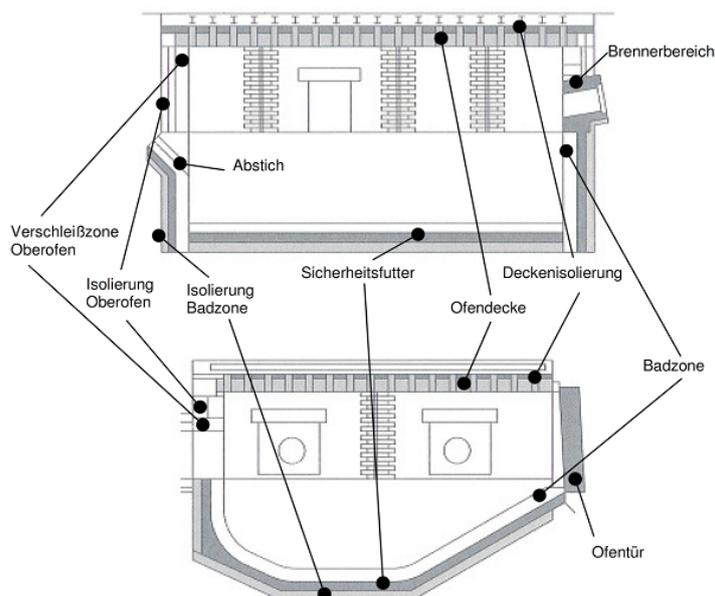


Abbildung 13-74: Ausmauerung eines kippbaren Warmhalteofens^[11,136]

Herdöfen

Im Schmelzbereich von Herdöfen kommen je nach Temperatur Steine auf Schamotte- oder Korundbasis zur Anwendung. Zur Verringerung der Infiltration sind auch feuerfeste Kitten im Einsatz. Das Sicherheitsfutter besteht aus einer feuerfesten Masse. Besonders massiv erosionsbeanspruchte Komponenten sind aus SiC-Steinen (Si_3N_4 -gebunden) gefertigt. Jene Bestandteile der Herdöfen, welche nicht mit dem Flüssigmaterial im Kontakt stehen, bestehen aus hochwertiger Schamotte und Feuerbeton auf derselben Basis. Das Dauerfutter setzt sich aus Feuerleichtsteinen, Feuerbetonen und Fasermatten zusammen.^[11]

Zu den Herdöfen gibt es bereits Untersuchungen, welche beispielsweise von Smith und andere^[173] erfolgten. In dieser Studie wurde der Auswirkung der Einsatzstoffe auf das Feuerfestmaterial untersucht, was wiederum das Recycling beeinflusst.

Tiegel- und Rinneninduktionsöfen

Die feuerfesten Zustellung bei Tiegelinduktionsöfen setzt sich aus gestampften, keramischen Massen zusammen, welche hauptsächlich aus Mullit bestehen. Zur Verringerung der Infiltration können benetzungssenkende Substanzen hinzugefügt werden. Der Ofendeckel besteht aus Feuerleichtbeton auf Schamottebasis. Das Verschleißfutter sowie der Ofenunterbau setzen sich aus Schamottesteinen oder einer Rammmasse zusammen.^[11]

In Abbildung 13-75 ist eine Zustellung für einen Induktionstiegelofen angeführt, wobei selbst bei großen Aggregaten Steine eher selten zur Anwendung kommen.

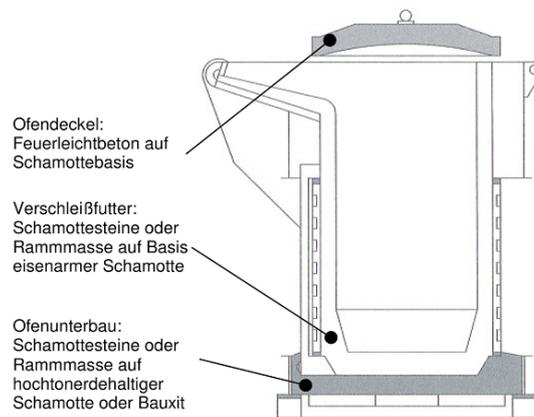


Abbildung 13-75: Zustellungskonzept für einen Induktionstiegelofen^[11,136]

Flüssigmetallbehälter

Der Flüssigmetallbehälter besteht aus drei feuerfesten Lagen, welche nachfolgend angeführt sind^[11]:

- Verschleißfutter (Schamottesteine)
- Isolierende Schicht (Feuerleichtsteine)
- Isoliermatten (keramische Fasern)

Die Zusammensetzungen dieser Materialien sind in Tabelle 13-32 angeführt.

Tabelle 13-32: Zusammensetzungen der einzelnen in der Feuerfestauskleidung zum Transport von Flüssigaluminium verwendeten Materialien^[136]

Zustellungsmaterial	Al ₂ O ₃ in %	SiO ₂ in %
Isoliermatte	47–50	49–52
Feuerleichtstein	37	45
Schamottestein	30–40	60–65