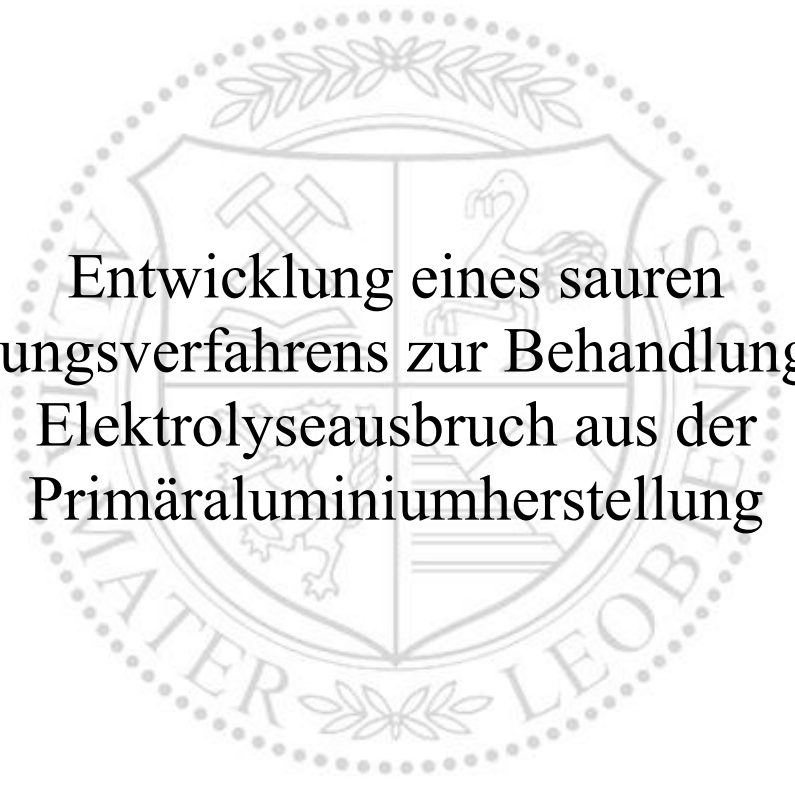




Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie

Masterarbeit



Entwicklung eines sauren
Laugungsverfahrens zur Behandlung von
Elektrolyseausbruch aus der
Primäraluminiumherstellung

Florian Hametner, BSc

Juni 2022

Abstract

The processing of hazardous spent potlining (SPL) from the aluminium production process is attracting more and more attention among diverse stakeholders due to steadily increasing production rates of aluminium and associated waste quantities. This leads to major challenges for waste management. This thesis gives an introduction to the production process of primary and secondary aluminium with special focus on thereby produced SPL waste. The properties of SPL are characterized and state of the art technologies for treatment and recycling processes are described. Furthermore, the difficulties in dealing with the fluoride and cyanide contaminated waste are pointed out.

The theoretical research is followed by the development of an acidic leaching process on laboratory scale. All experiments performed as well as the results and the conclusions are documented in this master thesis. On the basis of the tests a proposal for a possible industrial plant is made. Therefore, all material flows, tank sizes as well as the size of pumps and decanter centrifuges are calculated. A process and instrumentation diagram and a CAD drawing offer a first impression of an industrial plant.

Kurzfassung

Die Verwertung und Behandlung des in der Schmelzflusselektrolyse anfallenden Abfalls Spent Potlining (SPL) rückt aufgrund steigender Produktionsmengen von Aluminium und damit verbundenen Abfallmengen an SPL immer mehr in den Fokus der Aluminiumproduzenten und der Abfallwirtschaft. Die Masterarbeit gibt eine Einführung in den Erzeugungsprozess von primärem und sekundärem Aluminium mit besonderem Fokus auf das Elektrolyseausbruchmaterial. Einer Charakterisierung des Materials folgt ein Überblick über den Stand der Technik bei bestehenden und stillgelegten Behandlungs- und Verwertungsverfahren. Weiters werden die Schwierigkeiten im Umgang mit dem Fluorid- und Cyanid-belasteten Abfall beschrieben.

Der durchgeführten Literaturrecherche folgt die Methodenentwicklung eines sauren Laugungsverfahrens von SPL. Die einzelnen Versuche sowie die daraus resultierenden Ergebnisse, Schlussfolgerungen und Weiterentwicklungen sind im experimentellen Teil dieser Arbeit dokumentiert und liefern einen Behandlungsvorschlag für den anfallenden Abfallstrom. Auf Basis der Experimente erfolgt zudem die Erstellung eines Rohrleitungs- und Instrumentenfließschemas, die Berechnung aller Flüssigkeits- und Feststoffströme sowie das Anfertigen einer 3D-CAD Zeichnung für eine mögliche Behandlungsanlage.



EIDESSTÄTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 03.06.2022

Unterschrift Verfasser/in
Florian Hametner

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	GRUNDLEGENDE BETRACHTUNGEN	2
2.1	Historische Entwicklung der Aluminiumproduktion	2
2.2	Bedeutung von Aluminium	3
2.3	Aluminiumherstellung.....	3
2.3.1	Erzabbau	4
2.3.2	Bayer-Verfahren.....	5
2.3.3	Schmelzflusselektrolyse.....	6
2.3.4	Sekundäraluminium	8
2.4	Spent Potlining (SPL).....	10
2.5	Toxizität	13
2.5.1	Fluor und Fluorverbindungen	13
2.5.2	Cyanide.....	13
2.6	Stand der Technik.....	14
2.6.1	Ablagerung	15
2.6.2	Industrielle Nutzung	17
2.6.3	Verwertungs- und Behandlungsverfahren	18
2.7	Untersuchtes Aufbereitungsverfahren mittels schwefelsaurer-Laugung	23
3	EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN	26
3.1	Probencharakterisierung	26
3.2	Gasbildungspotential.....	30
3.2.1	Bestimmung der Trockensubstanz.....	30
3.2.2	Versuchsaufbau Gasbildungspotential	31
3.2.3	Versuchsdurchführung	32
3.2.4	Auswirkungen auf den Hauptversuch	35
3.3	Hauptversuch.....	35
3.3.1	Versuchsaufbau	35
3.3.2	Versuchsdurchführung Versuch 01	36
3.3.3	Zentrifugieren.....	43
3.3.4	Versuchsdurchführung Versuch 02	45
3.3.5	Versuchsdurchführung Versuch 03	50
3.3.6	Versuchsdurchführung Versuch 04	52
3.3.7	Versuchsdurchführung Versuch 05	54
3.3.8	Versuchsdurchführung Versuch 06	57
4	ERGEBNISSE	60
4.1	Rohrleitungs- und Instrumentenfließschema	60
4.2	Berechnungstabelle	62
4.3	CAD Zeichnung.....	63
5	DISKUSSION	64
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	65
7	LITERATURVERZEICHNIS	66

8	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	69
9	TABELLENVERZEICHNIS	71
10	ANHANG A	73
10.1	Anlagenkennzeichnungssystem	73
10.2	Berechnungstabelle	79

1 Einleitung

Aluminium besticht durch eine Vielzahl von Werkstoffeigenschaften. Die einzigartige Charakteristik des Metalls bewirkt eine hohe Nachfrage an das wichtigste Nichteisenmetall, wodurch die weltweiten Produktionszahlen jährlich neue Rekorde brechen. Mit der Menge an produziertem Primäraluminium korreliert die Menge an anfallendem Produktionsabfall wie z.B. Spent Potlining (SPL), dem Ofenausbruch aus der Schmelzflusselektrolyse.

Während die Verfahren zum Recycling von metallischem Aluminiumschrott weit verbreitet und optimiert sind, steht die Abfallwirtschaft vor dem Problem der Entsorgung und Verwertung von SPL, einem Abfallstrom, der hauptsächlich aus Kohlenstoff und Feuerfestmaterial besteht. Vor allem durch die hohen Gehalte an Fluorid (F^-) und Cyanid (CN^-) im Feststoff sowie im potentiell entstehenden Eluat des Abfalls ist eine umweltschonende Deponierung des unbehandelten Materials nicht möglich. Die hohen Schadstoffgehalte stehen außerdem in Konflikt mit den strengen gesetzlichen Vorgaben für die industrielle Verwertung und stellen hohe technische Anforderungen an Prozesse zur Erzeugung von Recyclingprodukten und dem damit verbundenen Schließen von Stoffkreisläufen. Trotz des technischen Fortschrittes und der hohen Effizienz im primären Aluminiumherstellungsprozesses ist es nicht möglich den Anfall von SPL zu verhindern. Das Problem der SPL-Entsorgung wird die Abfallwirtschaft bedingt durch das erhöhte prognostizierte Aufkommen noch viele Jahre beschäftigen. Somit steht die Abfallwirtschaft vor der Herausforderung eine effiziente Nutzung des Abfalls zu ermöglichen.

Ziel dieser Arbeit ist es deshalb, im Zuge einer Literaturrecherche eine Einführung in die Aluminiumproduktion und einen Überblick über vorhandene Prozesse zur Behandlung, Verwertung und Entsorgung von SPL zu geben. Im experimentellen Teil steht die Entwicklung einer technisch und ökonomisch realisierbaren Behandlungsmethode von SPL im Fokus. Die theoretischen Hintergründe eines sauren Laugungsverfahrens sollen überprüft und der Prozess hinsichtlich der Fluor- und Cyanidentfrachtung optimiert werden.

2 Grundlegende Betrachtungen

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen der primären und sekundären Aluminiumproduktion erläutert. Einer Charakterisierung des anfallenden Elektrolyseausbruchmaterials folgt die Beschreibung des Standes der Technik von vorhandenen Prozessen zur Verwertung und Entsorgung dieses Abfalls.

2.1 Historische Entwicklung der Aluminiumproduktion

Die Entdeckung von Aluminium fand im Vergleich zu anderen Metallen sehr spät statt. Während z.B. Eisen seit über 5.000 Jahren von der Menschheit genutzt und bearbeitet wird, erfolgt die industrielle Produktion von Aluminium erst seit Ende des 19. Jahrhunderts. Metalle wie Kupfer, Zink, Eisen, Blei und Zinn können seit langer Zeit über karbothermische Reduktionsverfahren hergestellt werden. Doch dieses Verfahren war bei der Reduktion von Aluminium aufgrund seiner hohen Affinität zu Sauerstoff lange Zeit technisch nicht möglich und ist auch heute nicht kostendeckend realisierbar. In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die Standardelektrodenpotentiale unterschiedlicher Redox-Paare aufgelistet. Es kann herausgelesen werden, dass das Al^{3+}/Al -Redox-Paar mit einem Standardelektrodenpotential von -1,662 V jenes Paar mit der reduzierendsten Wirkung ist. Aluminium gilt gemäß der Spannungsreihe als ein sehr unedles Metall und kommt in der Natur hauptsächlich in Verbindungen mit Nichtmetallen als Al_2O_3 oder $AlCl_3$ vor [1].

Tabelle 1: Elektrochemische Spannungsreihe [2]

Halbreaktion	E^0 [V]
$3e^- + Al^{3+} \leftrightarrow Al$	-1,662
$2e^- + Zn^{2+} \leftrightarrow Zn$	-0,762
$2e^- + Fe^{2+} \leftrightarrow Fe$	-0,440
$2e^- + Sn^{2+} \leftrightarrow Sn$	-0,138
$2e^- + Pb^{2+} \leftrightarrow Pb$	-0,126

In der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts gelang dem dänischen Chemiker Hans Christian Ørsted, durch die Reaktion von Aluminiumchlorid mit Kaliumamalgam und anschließender Destillation des entstandenen Aluminiumamalgams, die erstmalige Gewinnung von reinem metallischem Aluminium. Dieses Verfahren wurde in den folgenden Jahren vom deutschen Chemiker Wöhler weiterentwickelt ehe 1859 Sante-Claire Deville ein Verfahren zur Aluminiumgewinnung durch Elektrolyse von geschmolzenem Kryolith Na_3AlF_6 beschrieb, welches er im Labormaßstab erforschte. Etwa ein Jahrzehnt später war es durch die mittlerweile erfundene Dynamomaschine zur Stromerzeugung möglich das Elektrolyseverfahren im Industriemaßstab zu realisieren. Im Jahr 1866 verfassten Heroult in

Frankreich und Hall in Amerika Patentschriften, welche den Prozess der heutigen Aluminium-Schmelzflusselektrolyse beschreiben. Im gleichen Zeitraum erhielt der Österreicher Bayer Patente in Deutschland zur Gewinnung von Aluminiumoxid aus Bauxit. Reines Aluminiumoxid wird für die elektrolytische Herstellung von Aluminium benötigt [1, 3].

2.2 Bedeutung von Aluminium

Aluminium gilt heute mit einer Weltjahresproduktion von etwa 70 Mio.t als das am häufigsten verwendete Metall nach Stahl [4].

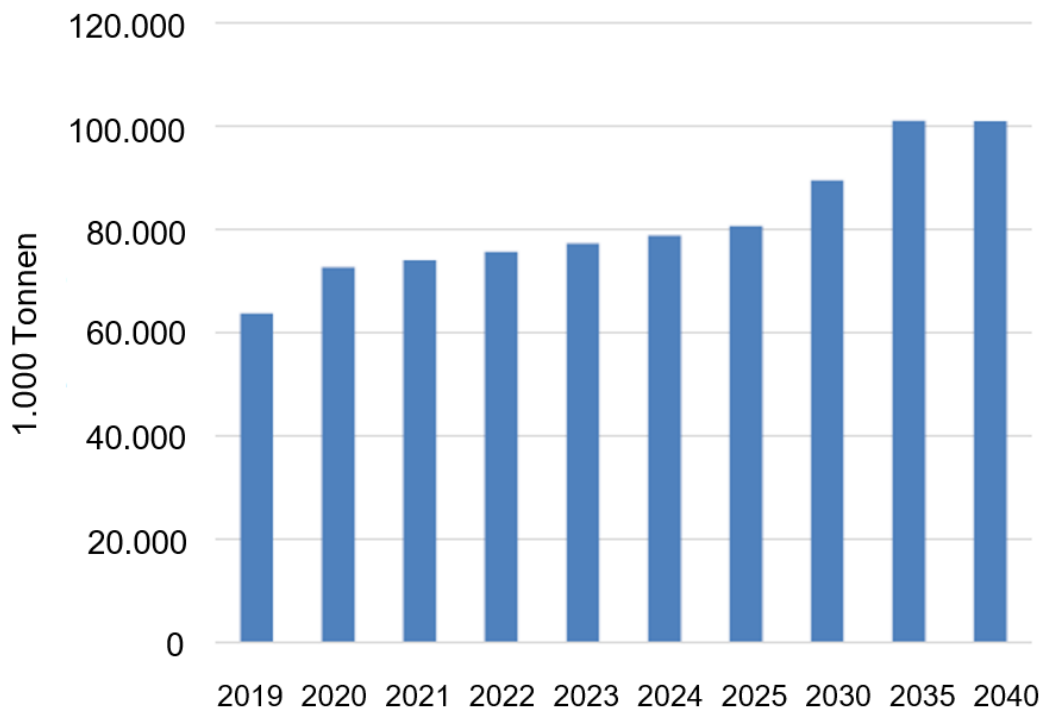


Abbildung 1: Prognostizierte Entwicklung der jährlichen Aluminiumproduktion bis 2040 [4]

Bezogen auf die Prognosedaten in Abbildung 1 steigt der Bedarf an Aluminium künftig weiter, was bis ins Jahr 2035 zu einer Überschreitung der jährlichen Produktionsmenge von 100 Mio.t führen kann.

2.3 Aluminiumherstellung

Die Ende des 19. Jahrhunderts angemeldeten Patente bilden die Grundlage für die heutige immer noch sehr energieintensive Primäraluminium-Produktion. In Abbildung 2 sind sowohl die Hauptprozesse der Aluminiumproduktion, der Bayer-Prozess und die Elektrolyse, als auch die benötigten Einsatzstoffe und der Energiebedarf dargestellt [1].

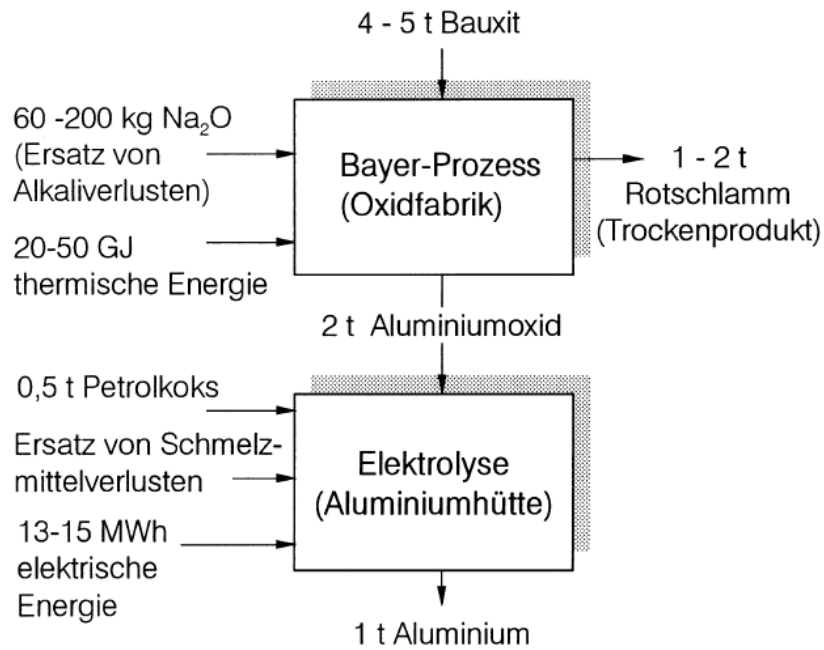


Abbildung 2: Prozessschema, Stoff- und Energieströme der Aluminiumgewinnung [1]

2.3.1 Erzabbau

Vor dem Bayer-Prozess zur Herstellung von Aluminiumoxid erfolgt der Erzabbau zur Gewinnung von Bauxit. Aluminium ist mit 8,1 Gew.-% das am dritthäufigsten vorkommende Element in der Erdkruste. Nur die Elemente Silizium mit 27,6 Gew.-% und Sauerstoff mit 46,5 Gew.-% kommen noch häufiger vor [5]. Als Rohstoff für die Produktion von metallischem Aluminium wird das Mineral Bauxit vor allem im Tagebau abgebaut. Bauxit ist ein Verwitterungsprodukt aus Kalk- Silikatgestein dessen Zusammensetzung in Tabelle 2 dargestellt ist. Die abbauwürdigsten Erze haben einen Anteil von bis zu 60 Gew.-% Al_2O_3 und einen Anteil von 20-30 Gew.-% Aluminium [1]. Aluminiumsilikate mit 10-20 Gew.-% Aluminium stellen eine potentielle Alternative zu Bauxit dar. Die Gewinnung von Aluminiumoxid aus diesen Armerzen ist durch ein Säureaufschluss möglich. Dieser Prozess ist jedoch mit einem unwirtschaftlich hohen Energieverbrauch verbunden [6].

Tabelle 2: Zusammensetzung von abbauwürdigem Bauxit [6, 7]

Bestandteil	Gew.-%
Aluminiumoxid Al_2O_3	≤ 60
Eisenoxid Fe_2O_3	≤ 30
Siliziumoxid SiO_2	≤ 5
Titandioxid TiO_2	≤ 3
Aluminiumgehalt	≤ 30

Die weltweiten Bauxitvorkommen von ca. 140 Mrd. Tonnen liegen zu einem großen Teil entlang des Tropengürtels und befinden sich in Ländern wie Brasilien, Australien, Afrika und der Karibik. In diesen Ländern ist aufgrund der Kombination aus niedrigen Energiepreisen und der hohen Erzverfügbarkeit das größte Wachstum der Aluminiumhüttenproduktion der nächsten Jahrzehnte zu erwarten [6].

2.3.2 Bayer-Verfahren

Das Bayer-Verfahren dient zur Herstellung von Aluminiumoxid durch die Aufbereitung von Bauxit und ist in Abbildung 3 schematisch dargestellt.

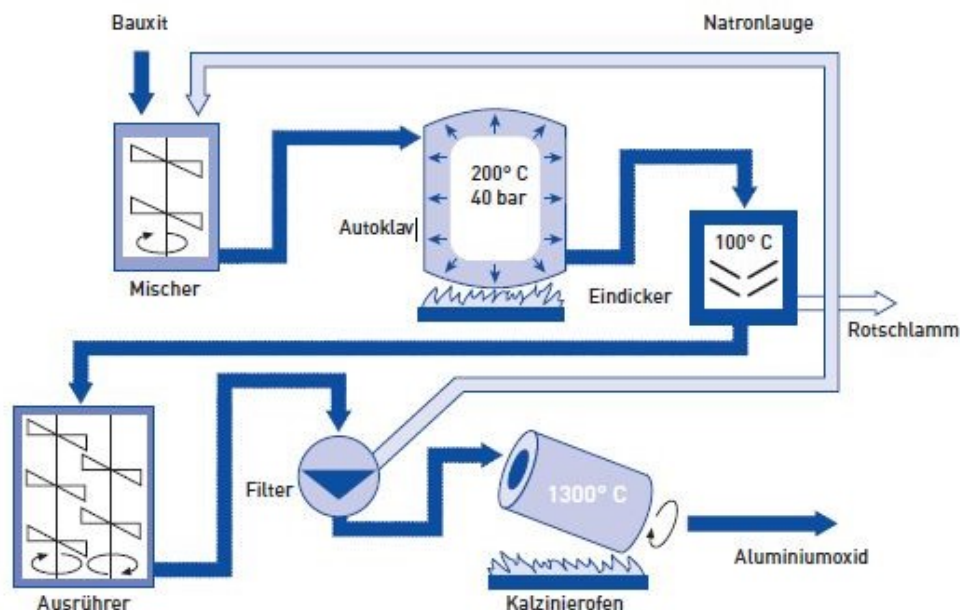


Abbildung 3: Schema des Bayer-Prozesses zur Gewinnung von Al_2O_3 [7]

Der erste Schritt beinhaltet das Mahlen von Bauxit unter Zugabe von NaOH als Aufschlusslauge. Zur Herstellung der Natronlauge kommen 200-350 g $\text{Na}_2\text{O}/\text{l}$ zum Einsatz, die mit Wasser nach Gleichung (1) zu NaOH reagieren [8].



In einem Autoklav erfolgt der kontinuierliche Aufschluss des Erzes bei 120-230 °C und 4 MPa. Unter diesen Bedingungen gehen die Aluminiumoxide als Natriumaluminat in Lösung. Weitere Bestandteile wie SiO_2 , Eisen(III)-oxid (Fe_2O_3) und Titandioxid (TiO_2) fallen als Na-Al-Silikate aus oder verbleiben ohnedies im Laugungsrückstand. Die genauen Prozessparameter wie Temperatur, Aufschlussdauer und Konzentration der Lauge sind von der Qualität des Einsatzmaterials abhängig. Die Ausschleusung der festen Rückstände als Rotschlamm erfolgt nach einem Waschvorgang im Gegenstrom nach dem Eindicker. Pro Tonne Aluminium entstehen, wie in Abbildung 2 dargestellt, 1-2 Tonnen Rotschlamm, der deponiert werden

muss da bei zu geringen Titangehalten keine wirtschaftlich sinnvolle Verwertungsmethode vorhanden ist. Die Deponien stehen ständig unter Beobachtung und verfügen über mehrere Abdichtungsschichten sowie eine Deponiesickerwassererfassung für das anfallende Abwasser. Als nächster Schritt in der Aluminiumoxidproduktion folgt die Verdünnung der Natriumaluminatlauge mit einer im Kreislauf geführten Waschlauge auf eine Laugenkonzentration von 100-170 g Na₂O/l. Durch Abkühlung der über eine Klarfiltration gereinigten Lösung und durch Zugabe von Aluminiumhydroxidkeimen aus der eigenen Produktion fällt ein Großteil des gelösten Aluminiums als Aluminiumhydroxid aus. Die Abscheidung passiert in einem weiteren Schritt über Vakuum-Trommelfilter. Zurück bleibt eine Lauge mit Resten von gelöstem Aluminium die in einem Verdampfer aufkonzentriert und als Aufschlusslauge rückgeführt werden kann. Das abgeschiedene Aluminiumhydroxid wird in einem Waschvorgang gereinigt, anschließend der Kalzination zugeführt und zu Aluminiumoxid (Al₂O₃) gebrannt. Die thermische Dehydratisierung erfolgt nach Gleichung (2) bei 1200-1300 °C in Drehrohöfen oder im Wirbelschichtverfahren unter Beheizung mit Gas oder Öl [1, 6, 7].



Aluminiumoxid findet verschiedene Anwendungen in der chemischen Industrie oder der Herstellung von Keramik. Ein Großteil des Oxids wird jedoch in Aluminiumhütten zu metallischem Aluminium weiterverarbeitet [6, 7].

2.3.3 Schmelzflusselektrolyse

Das gewonnene Aluminiumoxid wird großtechnisch ausschließlich durch eine kontinuierliche Schmelzflusselektrolyse zu Aluminium reduziert. Der Schmelzpunkt von Aluminiumoxid beträgt 2050 °C kann jedoch durch Zugabe von geeigneten Salzen, wie das Halogenid Kryolith (Aluminium-Natriumfluorid, Na₃[AlF₆]), gesenkt werden [6]. Der Elektrolyt im elektrischen Reduktionsverfahren besteht aus geschmolzenem Kryolith und 5-7 Gew.-% Al₂O₃. Wie in Abbildung 4 zu sehen ist, findet der Übergang vom festen Aggregatzustand des Oxids zur Schmelze mit einem Gehalt von 10,5 Gew.-% Al₂O₃ durch Zugabe von Kryolith bei 962,5 °C statt [1].

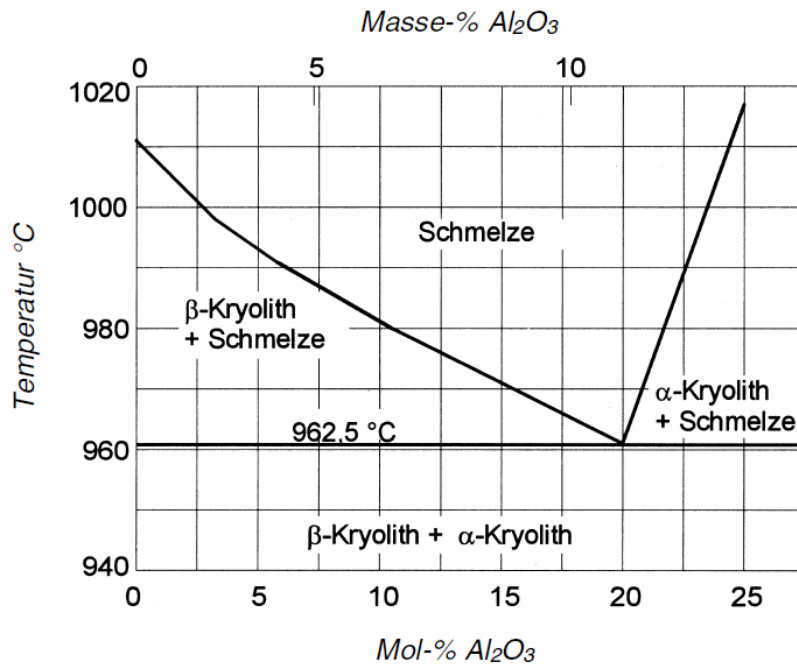


Abbildung 4: Phasendiagramm Kryolith-Aluminiumoxid [1]

Bedingt durch die hohe Löslichkeit des Oxids und durch weitere Zugabe von Flussmitteln ist es möglich die Elektrolyse in einem Temperaturbereich von 950-970 °C zu betreiben [7]. Den Aufbau einer Schmelzfluss-Elektrolysezelle zeigt Abbildung 5.

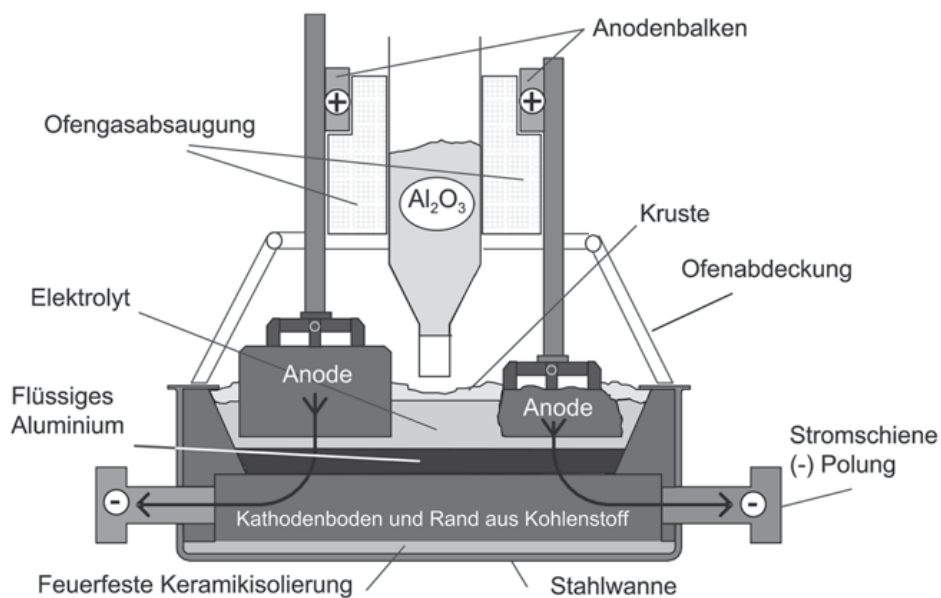


Abbildung 5: Aufbau der Elektrolysezelle zur Aluminiumgewinnung [6]

Die Zelle besteht aus einer mit Feuerfestmaterial ausgemauerten Stahlwanne, die mit Kohlenstoff ausgekleidet ist. Der Boden bildet die negative Kathode, wobei darunterliegende Schienen die Stromzufuhr ermöglichen. Den Pluspol stellen die Anoden dar, die ebenfalls aus Kohlenstoff bestehen und von oben in den Elektrolyten eintauchen. Der Kohlenstoff der

Anoden wird durch den vom Aluminiumoxid freiwerdenden Sauerstoff gemäß der nachstehenden Reaktion (3) unter Bildung von CO und CO₂ oxidiert [7].



Die Anode wird dadurch verbraucht und muss daher im laufenden Betrieb regelmäßig ersetzt werden. An der Kathode findet die Reduktion von Aluminium statt, die nach folgender Reaktion (4) abläuft [1].



Am Kohlenstoffboden sammelt sich das reduzierte flüssige Metall. Darüber bildet sich eine Mischung aus überschüssigem Kryolith, AlF₃ und CaF₂. Diese Kruste muss regelmäßig mechanisch aufgebrochen werden damit das von oben kontinuierlich chargierte Aluminiumoxid in die Schmelze gelangen kann. Nach der Reduktion erfolgt die periodische Absaugung des metallischen Aluminiums. Die Zellen in den Elektrolysehallen der Aluminiumhütten sind in großer Anzahl in zu Systemen zusammengeschaltet. Mit Hilfe der Gleichrichtertechnik werden Systemspannungen bis 1200 V erreicht. Mit dieser Spannung ist es möglich 160-260 Elektrolysezellen zu versorgen. In modernen Elektrolysen beträgt der Stromverbrauch 12,5-15 kWh/kg Aluminium. Somit macht die Elektrolyse 30-40 % der Erzeugungskosten von Primäraluminium aus. Dies führt zu einem hohen Bestreben die Energiekosten nicht nur aus umwelttechnischen sondern auch aus wirtschaftlichen Gründen gering zu halten, den Prozess stetig zu verbessern und energieeffizienter zu gestalten [6]. Die Ofenabsaugung (siehe Abbildung 5), die der Erfassung des mit Staub und gasförmigem Fluorwasserstoff beladenen Abgases dient, ermöglicht den Betrieb einer nachgeschalteten trockenen Abgasreinigung. Dabei wird Aluminiumhydroxid in den Abgasstrom eingebracht bzw. das Abgas wird durch eine Aluminiumhydroxid-Wirbelschicht geleitet. Das Hydroxid bindet den Fluorwasserstoff sowie Teile des Staubes. Die Abscheidung geschieht mit Tuchfiltern oder in einer Elektrogasreinigung. Der Staub kann entweder den Zellen zugeführt oder, um eine Anreicherung der Schadstoffe zu vermeiden, ausgeschleust werden [1].

2.3.4 Sekundäraluminium

Am Ende eines Produktlebenszyklus muss entschieden werden ob ein Produkt weiter genutzt oder entsorgt werden soll. Der hohen Nachfrage und dem damit verbundenen wirtschaftlichen Wert des Aluminiums stehen die begrenzten Ressourcen an Energie, Deponievolumen und Rohstoffen gegenüber. Durch diesen Konflikt und aufgrund des immer wichtiger werdenden Umweltgedankens spielt das Recycling von Aluminium eine große Rolle.

Als Einsatzmaterialien für das Recycling dienen vor allem [6]:

- Altschrotte: Kreislaumaterial unterschiedlichen Ursprungs mit organischen oder metallischen Verunreinigungen
- Neuschrotte: Intern anfallende Fabrikationsschrotte
- Krätzen: Gemisch aus metallischen und als Oxid gebundenem Aluminium

Die traditionelle Aufbereitung der getrennt gesammelten Schrotte ist in Abbildung 6 dargestellt. Das Verfahren zur Aufbereitung der Altschrotte besteht aus einer Shredder Anlage, einem Magnetscheider zum Ausschleusen von Eisen sowie anderen magnetischen Metallen und einer Schwimm-Sink-Anlage zum Separieren von Zn, Cu und CrNi-Stahl. Die Aluminiumfraktion aus der Aufbereitung kommt zusammen mit den Neuschrotten, der Krätze und einem Schmelzsatz in den Salztrommelofen, in dem die Erzeugung von Sekundäraluminium erfolgt [6]. Das Schmelzsatz besteht aus NaCl, KCl und dem Flussmittel NaF. Es hat die Aufgabe, Verunreinigungen der Schmelze aufzunehmen. Weiters dient es als Schutz vor Oxidation und löst die sich bildende Oxidschicht, wodurch das Aluminium beim Schmelzen besser akkumulieren kann. Bedingt durch die hohen Deponierungskosten erfolgt eine industrielle Aufbereitung der Salzschlacke. Die Ablagerung der anfallenden Filterstäube erfolgt als gefährlicher Abfall auf entsprechenden Deponien [6].

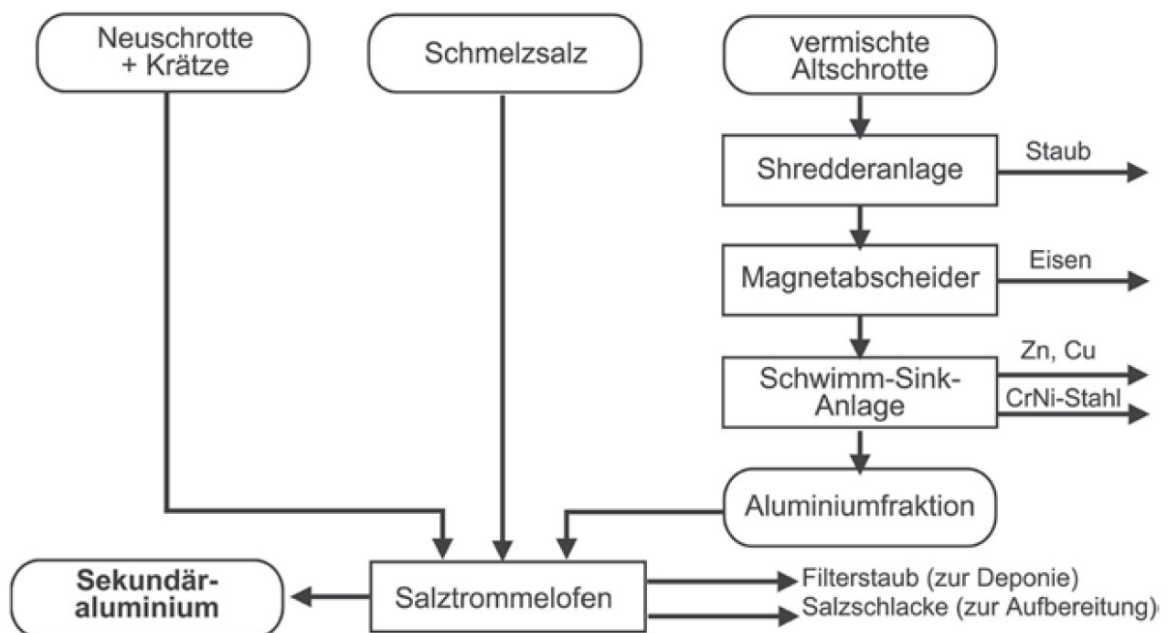


Abbildung 6: Recyclingschema für Alt- und Neuschrotte [6]

Der Energiebedarf von durchschnittlich 12,5-15 kWh/kg Al in der Primärproduktion steht dem weitaus geringeren Energiebedarf von durchschnittlich 0,75 kWh/kg Al im Recycling gegenüber. Die Senkung der Energiekosten um bis zu 95 % bietet somit entscheidende

ökologische und ökonomische Vorteile gegenüber der Primärproduktion. Die Kostenersparnisse aus dem geringeren Energieverbrauch und dem hohen Verkaufswert des recycelten Aluminiums dienen zur Deckung der Logistik- und Aufbereitungskosten [6]. In modernen Recyclingverfahren erfolgt die Behandlung der verunreinigten Altschrotte separat von den Neuschrotten. Während Neuschrotte mit bekannter Zusammensetzung zu hochwertigen Knetlegierungen verarbeitet werden können entstehen aus den Altschrotten und den Neuschrotten mit unbekannter Zusammensetzung, Sekundärlegierungen mit geringerer Qualität, die als Gusslegierungen bezeichnet werden. Hochreine Schrotte die beispielsweise im Betrieb von Gießereien anfallen werden üblicherweise direkt in Schmelzöfen eingesetzt [9].

2.4 Spent Potlining (SPL)

Als Spent Potlining wird der Ofenausbruch, der aus den Zellen der Schmelzflusselektrolyse stammt, bezeichnet. Bedingt durch die stark reduzierenden Bedingungen bei der Elektrolyse und die hohe thermische Belastung muss die Ofenausmauerung, die wie in Abbildung 5 ersichtlich aus Kohlenstoffblöcken (Carbon Lining), der Isolierung und Schamottesteinen (Refractory Lining) besteht, nach einer durchschnittlichen Nutzungsdauer von 5-8 Jahren ausgetauscht werden. Der Austausch ist notwendig, da die Stromausbeute des Ofens sinkt und Schmelze bei Beschädigungen in die Ausmauerung eindringen kann [4, 8]. Die tatsächliche Verweilzeit der Ausmauerung in der Elektrolysezelle ist von der Konstruktion der Zelle und den Betriebsbedingungen abhängig [10]. Ist die Nutzungsdauer der Ausmauerung überschritten, erfolgt die Separation von der Stahlwanne, die Pot genannt wird [8]. Übrig bleibt Spent Potlining, ein als gefährlicher Abfall eingestuft Reststoff. Die anfallende Menge SPL pro Tonne Aluminium ist aufgrund unterschiedlicher Zelltypen, variabler Nutzungsdauer und schwankender Qualitäten der Ausmauerung schwer abzuschätzen. In verschiedenen Quellen sind jedoch Mengenangaben von durchschnittlich 22-25 kg SPL/t Al zu finden [4, 10]. Somit stellt SPL nach der großen Menge an Rotschlamm (1-2 t/t Al [1]), die zweitgrößte Abfallfraktion der primären Aluminiumherstellung dar. Grundsätzlich kann SPL in zwei Kategorien eingeteilt werden die beim Ausbau der Ausmauerung vermischt werden.

- First cut: besteht aus der Kohlenstoffkathode und somit aus verschiedenen Arten von Graphit (55 Gew.-%)
- Second cut: besteht aus der Isolierung und den Steinen der Feuerfestausmauerung (45 Gew.-%) [11]

Der Umgang mit dem Elektrolyseausbruch stellt die Aluminiumindustrie seit vielen Jahren vor eine große Herausforderung. Aufgrund der Einstufung von Spent Potlining als gefährlicher Abfall und der Tatsache, dass sich bis zum heutigen Zeitpunkt keine Behandlungsmethode zur Entgiftung, Entsorgung oder Wiederverwertung des Materials flächendeckend

durchgesetzt hat, besteht seitens der Industrie und deren Stakeholdern großes Interesse an der Entwicklung eines technisch und wirtschaftlich umsetzbaren Behandlungsverfahrens. Weiters ist anzumerken, dass in den kommenden Jahren die Menge an anfallendem SPL trotz immer effizienter werdender Prozesse und einer längeren Nutzungsdauer der Ausmauerung steigen wird. In Abbildung 7 sind Prognosen zu sehen, die für das Jahr 2040 eine Steigerung der Menge von heute 1,75 Mio.t auf 2,3 Mio.t SPL vorhersagen [4, 10].

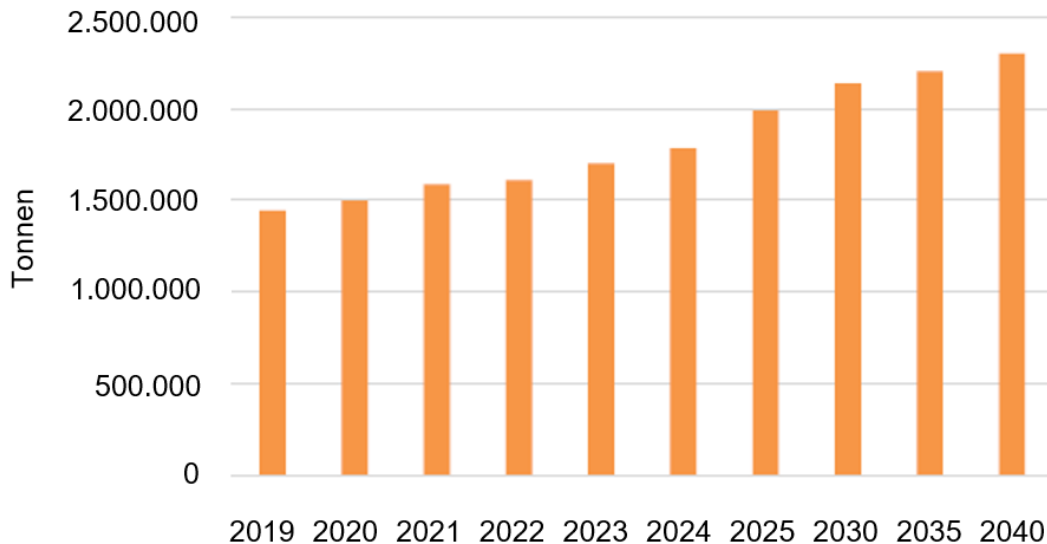


Abbildung 7: Entwicklung der weltweiten Aluminiumproduktion [4]

Während kleinere Aluminiumhütten das Problem der SPL-Behandlung und Entsorgung in Kooperation mit anderen Unternehmen regeln, arbeiten die großen Betriebe an der Etablierung eigener Verfahren. Entscheidend für die Verfahrensentwicklung ist die Zusammensetzung des anfallenden Materials. Diese ist abhängig von den Mengen an zurückbleibendem Aluminium und Elektrolyten, die nach Abschalten der Zelle im Innenraum des Ofens verbleiben. Weitere Abweichungen der Schadstoffkonzentrationen werden durch das unterschiedliche Mischungsverhältnis von „first cut“ und „second cut“ hervorgerufen. Die Konzentration von CN^- und F^- korreliert mit der Menge an „first cut“ Material. Weitere Bestandteile wie Al, Li, Na und reaktive Oxide wie Na_2O , Nitride oder Carbide sind ebenfalls bei einer Behandlung des Abfalls zu beachten. Die Komponenten reagieren mit Feuchtigkeit und produzieren NaOH , H_2 , C_2H_4 und NH_3 . In Tabelle 3 ist eine typische Zusammensetzung der ausgebrochenen Ofenausmauerung angegeben [10, 12].

Tabelle 3: Zusammensetzung von Spent Potlining [10]

Bestandteil	Gew.-%	Verbindung
Kohlenstoff	44,7	Graphit
Fluoride	14,8	Na ₃ AlF ₆ , NaF, CaF ₂
Natrium	14,4	Na ₃ AlF ₆ , NaF
Aluminium gesamt	12,4	Al ₂ O ₃ , NaAl ₁₁ O ₁₇
Eisen	3,4	Fe ₂ O ₃
Aluminium metallisch	3,3	Al
Titan	0,2	TiB ₂
Magnesium	0,17	Mg
Lithium	0,04	Li ₃ AlF ₆ , LiF
Bestandteil	ppm	Verbindung
Cyanide	2067	NaCN, NaFe(CN) ₆

Das größte Problem stellen die hohen Konzentrationen an Cyaniden (CN⁻) von > 2000 ppm und der hohe Anteil an Fluoriden (F⁻) von 14,8 Gew.-% dar. Abhängig davon, wie lange und unter welchen Bedingungen die Ofenausmauerung im Einsatz war, können die Schadstoffkonzentrationen im Abfall stark schwanken. Die Cyanide entstehen durch eine Reaktion von Na mit dem Kohlenstoff der Kathode und dem Stickstoff (N₂) aus der Umgebungsluft, während die Fluoride, die, wie in Abbildung 8 zu sehen ist, in die Ausmauerung diffundieren, aus dem Flussmittel Kryolith stammen. Die hohe Porosität des Kohlenstoffblocks ermöglicht ein tiefes Eindringen der Schadstoffe in die Auskleidung des Ofens [11].

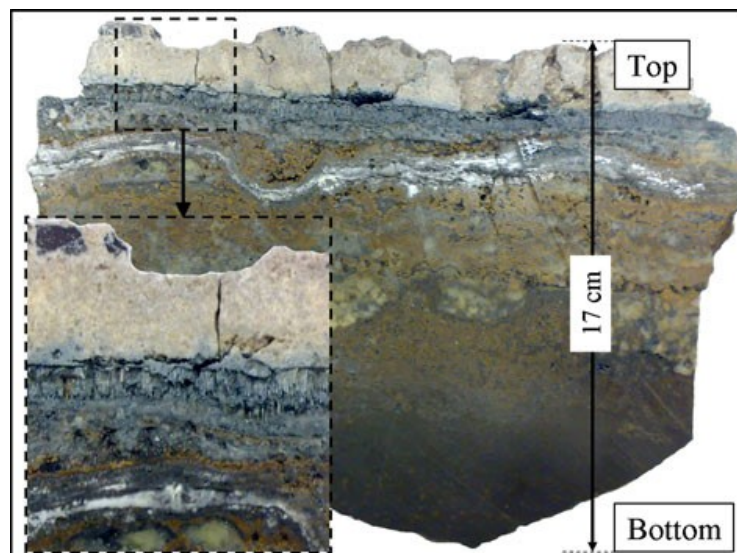


Abbildung 8: Schichten aus in die Ofenausmauerung diffundiertem Elektrolyt [13]

Der hohe Anteil an Schadstoffen, deren Schwankungen und die strengen Grenzwerte bei der Verbringung des Materials auf eine Deponie, machen alle Behandlungsprozesse zu einer herausfordernden Aufgabe.

Der Ofenausbruch hat zusammenfassend folgende Eigenschaften, die sich auf die Lagerung, den Transport und die Materialauswahl einer möglichen Behandlungsanlage auswirken:

- Toxisch: Fluoride und Cyanide liegen in wasserlöslichen Verbindungen vor
- Korrosiv: hoher pH-Wert, Alkalimetalle und Oxide
- Reagiert mit Wasser: Produktion von leicht entzündlichem, explosivem Wasserstoff [10]

2.5 Toxizität

Die Toxizität des Elektrolyseofenausbruchmaterials geht auf die hohen Fluorid- und Cyanid-Gehalte zurück, deren Wirkung in den folgenden Absätzen beschrieben wird.

2.5.1 Fluor und Fluorverbindungen

Fluor ist ein toxisches und oxidierendes Gas und als Verbindung mit Wasserstoff hoch ätzend. Flusssäure (HF), Hexafluorokieselsäure (H_2SiF_6) sowie alle wasserlöslichen Fluoride führen bei Kontakt zu lokalen Haut- oder Schleimhautverätzungen. Durch eine Vergiftung mit Fluor oder Fluoriden kann es aufgrund von Wechselwirkungen des Schadstoffes mit Enzymen zu hyperglykämischen Zuständen kommen. Dies macht sich in Schädigungen des Herzmuskels, der Leber, der Nieren und des Zentralnervensystems bemerkbar. Eine chronische Fluorid-Vergiftung resultiert in der Einlagerung von Fluoriden in Knochen und Zähnen. Das Knochengewebe wird zum weiteren Wachstum angeregt, wodurch Knochenverdickungen und eine Versteifung der Gelenke auftreten [14].

2.5.2 Cyanide

Cyanide der (Erd-)Alkalimetalle sind wasserlöslich und hochgiftig, was sie zu wassergefährdenden Stoffen macht (Wassergefährdungsklasse 3 – stark wassergefährdend). Bedingt durch den niedrigen Siedepunkt von Cyanwasserstoff (HCN), der bei 26 °C liegt, kann es ebenfalls zu einer Vergiftung durch das Einatmen der nach Mandel riechenden Dämpfe kommen. Bei Hautkontakt besteht die Gefahr der Resorption durch das Vorhandensein von Schweiß, was aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit von HCN begünstigt wird. Schon geringe Mengen an Blausäure können beim Menschen tödlich wirken. Cyanid hemmt die Aufnahme von Sauerstoff durch Bindung mit dem Eisen(III)-Ion des Hämoglobins. Die Energiegewinnung der Zelle aus Sauerstoff wird verhindert, was zum „inneren Ersticken“ führt [15].

2.6 Stand der Technik

Seit den 1970er Jahren ist es das Ziel der Aluminiumindustrie einen wirtschaftlich rentablen und technisch realisierbaren Recyclingprozess für SPL zu etablieren. Die Komplexität der Verfahren ändert sich mit den Anforderungen an den Prozess und dessen Ziel. Die Behandlungstechniken für die vorliegenden Reststoffe können folgende Ziele verfolgen:

- Komplettes Recycling: Separation von Kohle, Schamotte und Fluoriden
- partielles Recycling: teilweise Rückgewinnung einzelner Fraktionen
- kein Recycling: Ziel ist die Deponierung, welche eine Stabilisierung der wasserlöslichen Fluoride und Cyanide, beziehungsweise ein vorhergehendes Auslaugen oder Zerstören (Oxidieren) der Schadstoffe voraussetzt

Weiters können die Verfahren in pyrometallurgische Hochtemperaturprozesse und hydrometallurgische saure oder basische Laugungsprozesse eingeteilt werden. Bis in die 1980er Jahre war SPL als Industrie- oder Bergwerksabfall deklariert und ohne große Probleme zu deponieren. In dieser Zeit kamen SPL-Abfälle ebenfalls häufig in der Zementindustrie zum Einsatz. Heute müssen jedoch viele der Deponien inklusive des verschmutzten Erdreiches und dem kontaminierten Grundwasser in situ oder ex situ saniert werden. Seit den 1980er Jahren ist SPL als gefährlicher Abfall eingestuft (USA). Die Ablagerung muss somit in geschlossenen Gebäuden oder auf Deponien für gefährliche Abfälle erfolgen, was mit hohen Kosten verbunden ist. Die Einstufung als gefährlicher Abfall macht die Verwendung von SPL auch für die Zement und Stahlindustrie schwieriger. Strengere behördliche Auflagen gehen mit einer notwendigen teilweisen oder vollständigen Entgiftung des Materials und/oder mit einer Limitierung der Einsatzmenge einher [8, 10]. Es existieren unterschiedliche Ansätze zur Problembehandlung, deren Einteilung in den nächsten Kapiteln folgendermaßen erfolgt:

- Ablagerung (Beseitigung)
- Industrielle Nutzung (sonstige Verwertung)
- Verwertungs- und Behandlungsverfahren (sonstige Verwertung/Recycling)

Anhand der 5-stufigen Abfallhierarchie, die in Abbildung 9 dargestellt ist und auf den Grundsätzen der Abfallwirtschaft basiert, kann erkannt werden, dass die Möglichkeiten im Umgang mit dem anfallenden Elektrolyseausbruchabfalls den unteren Stufen dieser Pyramide zuzuordnen sind [16].



Abbildung 9: Umgekehrte Pyramide der 5-stufigen Abfallhierarchie [16]

2.6.1 Ablagerung

Abhängig davon wie der Elektrolyseausbruch in den einzelnen Ländern klassifiziert ist, und welche gesetzlichen Auswirkungen dies auf die Verbringung und die damit verbundenen Grenzwerte hat, kommt es zu unterschiedlichen Arten der Ablagerung. Es ist davon auszugehen, dass derzeit > 50 Gew.-% des SPL-Abfalls, wartend auf eine Behandlung, in Gebäuden oder auf Deponien beziehungsweise auf Halden ohne Bodenabdichtung gelagert werden. Aufgrund der mangelhaften Datenverfügbarkeit wird bei diesem Wert die SPL-Verbringung in China nicht miteinbezogen. Schätzungen gehen davon aus, dass bei der Berücksichtigung Chinas die Menge von unbehandelt abgelagertem SPL auf > 75 Gew.-% steigt. Die Übersicht in Tabelle 4 gibt Auskunft darüber wie ausgewählte Aluminiumhütten ihren SPL-Abfall lagern.

Tabelle 4: Beispiele für die Ablagerung von unbehandeltem SPL [10]

Art der Verbringung	Unternehmen	Standort
Abgedichtete Deponien	RTA	Kitimat, British Columbia, Kanada
	RUSAL	Sayanogorsk, Russland
	Alba	Bahrain
	Aluar	Puerto Maryn, Argentinien
	Elkem	Norwegen
	Vendant	Jharsguda, Indien
Halden (nicht abgedichtet)	Egyptalum	Nag Hammadi, Ägypten
	RUSAL	Novokuznetsk, Russland
	RUSAL	Volgograd, Russland
	Hydro	Kurri Kurri, NSW, Australien
	RTA	Isal, Island
Lagerung in Gebäuden	RTA	Arvida, Saguenay-Lac-Saint-Jean, Quebec, Kanada
	RUSAL	Taishet, Khakass, Russland
Lagerung auf Deponien für gefährliche Abfälle	Dubal	Dubai, Vereinigte Arabische Emirate
	NALCO	Angul, Indien
	Hindalco	Aditya, Indien
Lagerung auf Deponien für Industrieabfälle	Hydro Aluminium	Noah Langøya, Norwegen

Besonders kritisch zu betrachten ist die Ablagerung auf Deponien für Industrieabfälle und auf Halden ohne Basisabdichtung, die unweigerlich mit einer nicht zu vernachlässigbaren Verschmutzung der unmittelbaren Umgebung einhergeht. Von der Ablagerung auf abgedichteten Deponien, in Gebäuden und auf Deponien für gefährliche Abfälle geht aufgrund der vorherrschenden gesetzlichen Vorschriften und den existierenden technischen Barrieren zum Schutz des Erdreiches und des Grundwassers signifikant weniger Gefahr aus. In Norwegen und Island kommt ein passives Behandlungsverfahren zum Einsatz, das ebenfalls der Kategorie der Ablagerung zuzuschreiben ist. Im Norden Europas wird SPL an der Küste gelagert, wobei die löslichen Komponenten durch Meerwasser ausgelaugt werden. Die im Meerwasser enthaltenen Kalziumionen (Ca^{2+}) reagieren mit dem gelösten Fluorid (F^-) und bilden den in Wasser stabilen Feststoff Kalziumfluorid (CaF_2). Gemäß einer Studie der University of Iceland hat diese Ablagerung keinerlei negative Auswirkungen auf die unmittelbare Küstenumgebung [8, 10]. Der Umgang mit den enthaltenen Cyanid-Verbindungen ist nicht bekannt.

2.6.2 Industrielle Nutzung

Der Einsatz von SPL in der Industrie ist der „sonstigen Verwertung“ und somit der zweiten Stufe der 5-stufigen Abfallhierarchie zuzuordnen [16]. Tabelle 5 gibt einen Einblick in die industriellen Verwertungsmöglichkeiten von unbehandeltem SPL [10].

Tabelle 5: Nutzung von unbehandeltem SPL [10]

Unternehmen	Industrie	Standort
Albras-Aluar	Zement	Brasilien
SELCA Tomago	Stahl	Italien
Inespal, Hydro	Steinwolle	Deutschland
RUSAL	Stahl, Zement	Bratsk, Novokuznetsk, Irkutsk
BHP Hillside, Bayside	Zement	Südafrika
Sterlite Industries	Zement	Korba
Shandong, Guizhou aluminium smelter	Aluminium	China

- Zement Industrie:

Wie in Tabelle 5 zu sehen gibt es einige erfolgreiche Anwendungsfälle für die Verwertung von unbehandeltem SPL in der Zementindustrie. Da SPL als gefährlicher Abfall deklariert ist, muss das Unternehmen dazu berechtigt sein gefährlichen Abfall anzunehmen und zu behandeln. Dies ist mit strengen umwelttechnischen Auflagen und somit größeren finanziellen Aufwänden verbunden. Die hohen Gehalte an Natrium und Fluorid limitieren den Einsatz von SPL auf eine geringe Menge [10].

- Stahlindustrie:

Das in Mailand ansässige Unternehmen SELCA Tomago nutzt den Fluoridgehalt des Elektrolyseausbruchs und setzt diesen in kleinen Mengen im Prozess zu. Somit kann CaF_2 substituiert werden, das als Flussmittel für die Schlacke eingesetzt wird [10].

- Mineralwolle

Mineralwolle wird industriell aus Kohle und Hüttensand hergestellt, während Glaswolle aus Sand und Kohle produziert wird. Länder wie Norwegen und Frankreich testen den Einsatz von first cut-SPL in der Mineralwollproduktion. In Deutschland erfolgt bereits eine industrielle Nutzung von SPL als Additiv oder Substitut für die im Prozess notwendige Kohle. Der Einsatz von SPL ist auch hier auf eine geringe Menge limitiert [10].

- Fe-Legierungen

Untersuchungen zum Einsatz von SPL als Zusatzstoff für die Eisenlegierungsproduktion von Ferrochrom und Ferromagnesium finden in Russland, Kasachstan und Brasilien statt [10].

2.6.3 Verwertungs- und Behandlungsverfahren

Die Forschung der Aluminiumindustrie führte in den letzten Jahrzehnten zur Entwicklung von hydrometallurgischen und pyrometallurgischen Verfahren zur Verwertung und Behandlung von SPL [10]. Bei den betriebenen thermischen Anlagen bleibt am Ende des Prozesses industrieller Abfall und ein fluorhaltiges Gas, das als Rohstoff für die Gewinnung von Fluorsalzen zum Einsatz kommt, über. Das vom Yichun Smelter eingesetzte Flotationsverfahren bietet als Alleinstellungsmerkmal die Aufbereitung der Kathodenkohle [8]. Bereits entwickelte Verfahren werden nachfolgend beschrieben und sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Verwertungs- und Behandlungsverfahren [10]

Besitzer	Prozess	Produkt	Entwicklungsstufe	Status
RTA (Penchiney)	SPLIT	Industrieabfall	Pilotanlage	eingestellt
Outotec (Lurgi)	Vergasung	AlF ₃ , Industrieabfall	Pilotanlage	eingestellt
Alcoa (Reynolds)	Drehrohrofen	Industrieabfall	Pilotanlage, Industrieanlage	in Betrieb
Nova PB	Drehrohrofen	Industrieabfall	Pilotanlage	eingestellt
Regain	Drehrohrofen	teilentgifteter SPL	Industrieanlage	unbekannt
Chalco Zhengzhou	Drehrohrofen	Industrieabfall	Pilotanlage	unbekannt
Chalco Pingguo	Drehrohrofen	Industrieabfall	Industrieanlage	in Betrieb
Alcoa of Australia	Ausmelt	AlF ₃ , Industrieabfall	Pilotanlage	eingestellt
Talum	Plasma	Industrieabfall	Industrieanlage	In Betrieb
RT (Comalco)	COMTOR	Bayer liquor, Industrieabfall	Industrieanlage	in Betrieb
Ormet/Alcoa	VORTEC	AlF ₃ , Industrieabfall	Pilotanlage	eingestellt
Yichun Smelter	Flotation	Industrieabfall, Kohlekonzentrat	Pilotanlage	Unbekannt
RTA	LCL&L	Bayer liquor, CaF ₂ , Industrieabfall	Pilotanlage, Industrieanlage	in Betrieb
BEFESA	Hydrometallurgie, Salzschlacken- aufbereitung	Industrieabfall	Industrieanlage	in Betrieb

Industrieabfälle werden entweder deponiert oder in der Zementindustrie verarbeitet

- SPLIT

Die Immobilisierung von Schadstoffen erfolgt im „Spent Potlining Insolubilization Technology“-Verfahren über die Mischung von zerkleinertem SPL mit Kalziumsulfat (CaSO_4) und anschließendem Eindüsen in ein Wirbelrohr. Bei 1.000 °C bis 1.800 °C zirkuliert die Luft im Wirbelrohr mit Überschallgeschwindigkeit. Die Verweilzeit im Wirbelrohr beträgt etwa fünf Sekunden. In dieser Zeit reagiert das Material, das danach das Wirbelrohr mit einer Temperatur von mindestens 750 °C verlässt, ohne zu schmelzen. Trotz der geringen Investitionskosten lässt sich das Verfahren aufgrund der hohen Prozesskosten derzeit nicht wirtschaftlich betreiben [8, 10, 17].

- Drehrohrofen

Für den Einsatz im Reynoldsprozess der Alcoa Gum Springs muss SPL zerkleinert und mit Kalziumsilikat-Sand, der als Nebenprodukt des Bayer-Prozesses anfällt und zur Immobilisierung der Fluoride dient, versetzt werden. Zusätzlich müssen weitere Additive hinzugefügt werden welche die Agglomeration des Materials verhindern. In diesem Verfahren können bis zu 95 % Fluoride gebunden werden. Durch die hohen Temperaturen von 1.000 °C erfolgt eine Zerstörung von 98,5 % der Cyanide. Die Schadstoffgehalte im Eluat können durch diesen Prozess signifikant gesenkt werden, was eine Einstufung als ungiftigen, deponiefähigen Abfall möglich macht [8].

Das Verfahren der Nova Pb verwendet einen Drehrohrofen aus der Bleiherstellung. Nach dem Brechen und Mahlen des Elektrolyseausbruchs und einer Behandlung im Drehrohr bei wiederum 1.000 °C bleiben zwei potentiell recycelbare Abfallfraktionen über:

- Calcifrit: hohe Konzentrationen an Fluoriden und Aluminiumsilikaten
- Calcicoke: hohe Kohlenstoffkonzentration

Derzeit findet keine kommerzielle Nutzung des Prozesses statt [10].

Der Regain Niedrigtemperaturprozess zielt auf eine Deaktivierung der Cyanide ab um die Reaktivität des SPL-Abfalls zu minimieren. Die deaktivierten Materialien sind einfacher zu transportieren, allerdings immer noch gefährlicher Abfall [10].

Chalco's Zehngzhou nutzt einen Prozess, ähnlich dem Reynoldsprozess mit einem anschließenden Spülschritt zur Entfernung von Natrium aus dem Produkt. Der aktuelle Betriebsstatus ist nicht bekannt [10].

- AUSMELT

Bei der AUSMELT Technologie kommt eine Lanze zum Einblasen von Gasen und Feststoffen zum Einsatz. Zerkleinertes und klassiertes SPL reagiert bei 1.300 °C mit Sauerstoff und Erdgas. Als Produkte erzeugt dieser Prozess ein mit Flusssäure belastetes Synthesegas, aus dem durch den Zusatz von Aluminiumhydroxid, wie in Reaktion (5) angegeben, Aluminiumfluorid und eine natriumhaltige Schlacke [10] entsteht.



Die Qualität der Schlacke erlaubt die Verwendung im Straßenbau. Die Einstellung des bereits kommerzialisierten Verfahrens ist auf die schwer kontrollierbare Verbrennung zurückzuführen [8, 10].

- Plasmaofen

Die Temperaturen bei der thermischen Behandlung von SPL in einem Plasmaofen bewegen sich zwischen 1.200-1.600 °C. Nach der Zerkleinerung des Ofenausbruchs erfolgt die Vermischung mit Kalziumoxid zur Bindung der Fluoride, Siliziumoxid als Schlackebildner und Wasser als Oxidationsmittel. Dieses Verfahren ist derzeit in der Talum Aluminium in Slowenien aktiv im Einsatz [8, 18].

- COMTOR

Das COMTOR, Comalco Torbed Calciner Verfahren ist aktuell in Australien in Betrieb. Beim Prozess kommt ein Kalzinator zur thermischen Vorbehandlung vom Elektrolyseausbruch bei 700 °C zum Einsatz. Die hohe Temperatur führt zur Zerstörung der Cyanide. Im zweiten Behandlungsschritt erfolgt eine Laugung des Reststoffes mit Kalkmilch (Ca(OH)₂). Der entstehende Flussspat (CaF₂) findet in der Zementindustrie Verwendung, während die kohlenstoffhaltigen Rückstände entweder im Straßenbau eingesetzt oder deponiert werden [8, 10, 17].

- VORTEC

Ziel des VORTEC Verfahrens ist es mit Hilfe eines CMS (Cyclone Melting System) SPL zur Herstellung von Glasfaserprodukten zu nutzen. Eine Mischung aus 40 Gew.-% Spent Potlining und 60 Gew.-% Silikaten wird in einen Zyklon eingedüst und geschmolzen. Durch diesen Prozess ist es möglich 75 Gew.-% des Fluorids als Flusssäure ins Abgas zu überführen und daraus in einer Behandlungsstufe Aluminiumfluorid zu gewinnen. Nach dem Auslaufen des amerikanischen Förderprogramms ist dieses Verfahren nicht mehr aktiv [8, 19].

- Flotation

Die Flotation, wie in Abbildung 10 zu sehen, ist ein Trennverfahren mit dem Ziel Kohlenstoffpulver von den Fluoriden zu separieren und die beiden Stoffgruppen getrennt voneinander zu recyceln.

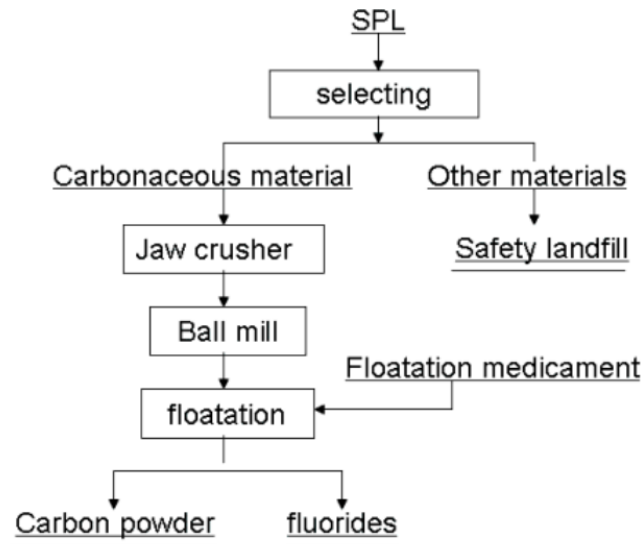


Abbildung 10: Schema des Flotationsprozesses des Yichun Smelters in China [20]

Im ersten Schritt erfolgt eine Trennung des SPL in eine kohlenstoffreiche und eine kohlenstoffarme Fraktion. Diese lässt sich nach Möglichkeit ohne weitere Behandlung deponieren. Nach der Zerkleinerung der kohlenstoffreichen Fraktion durch Brecher und Mühlen kann das Material gemeinsam mit Additiven zur Verbesserung der hydrophoben Eigenschaften in das Flotationsbecken eingebracht werden, in dem die Trennung von Fluoriden und Kohlenstoffpulver erfolgt. Durch die Reaktion von Spent Potlining mit Wasser entsteht Wasserstoff (H_2), Ammoniak (NH_3), Methan (CH_4) und Blausäure (HCN). Trotz des hohen Recyclingpotentials bringt dieser Prozess folgende Nachteile mit sich:

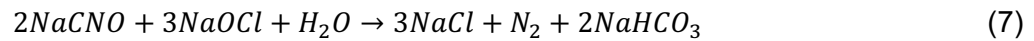
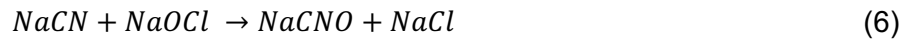
- Abwasser: Durch die hohen Fluorid- und Cyanid-Gehalte im Abwasser aus der Flotation ist eine separate Abwasserbehandlung notwendig.
- Fluoride: Die gewonnenen Fluoride enthalten Kohlenstoff, wodurch eine direkte Verarbeitung nicht möglich ist.
- Kohlenstoff: Zur Abtrennung der im Kohlenstoff verbleibenden Fluoride ist eine weitere Aufbereitungsstufe notwendig.

Der Betriebsstatus der auf 1.000 t/Jahr ausgelegten Pilotanlage ist derzeit unbekannt [20, 21].

- Schlackenaufbereitung

In einem Schlackenaufbereitungsprozess der Firma BEFESA erfolgt die Verwendung von SPL in Kombination mit Salzschlacke im Verhältnis 1:3. Nach einer mechanischen

Aufbereitungsstufe zur Zerkleinerung des Materials kommt es zum Auslaugen der Mischung in Wasser bei 90-95 °C und einem stark basischen pH-Wert von 11-12. Nach der Sedimentation der Feststoffe, die nach einem weiteren Spülschritt deponiert oder teilweise rückgewonnen werden können, passiert die Zerstörung der Cyanide durch Zugabe des Oxidationsmittels Natriumhypochlorid nach folgenden Gleichungen (6) und (7) [22].



Zur Rückgewinnung der löslichen Salze kommt es zu einer Kristallisation der Lösung durch die Verwendung eines Verdampfers [22].

- LCL&L Prozess

Der in den 1990er Jahren entwickelte LCL&L (low-caustic leaching and liming) Prozess zur SPL Aufbereitung ist seit 2008 bei der Firma Rio Tinto in Quebec aktiv und auf einen Durchsatz von 80.000 t/Jahr ausgelegt. In Abbildung 11 ist ein vereinfachtes Schema der Industrieanlage skizziert.

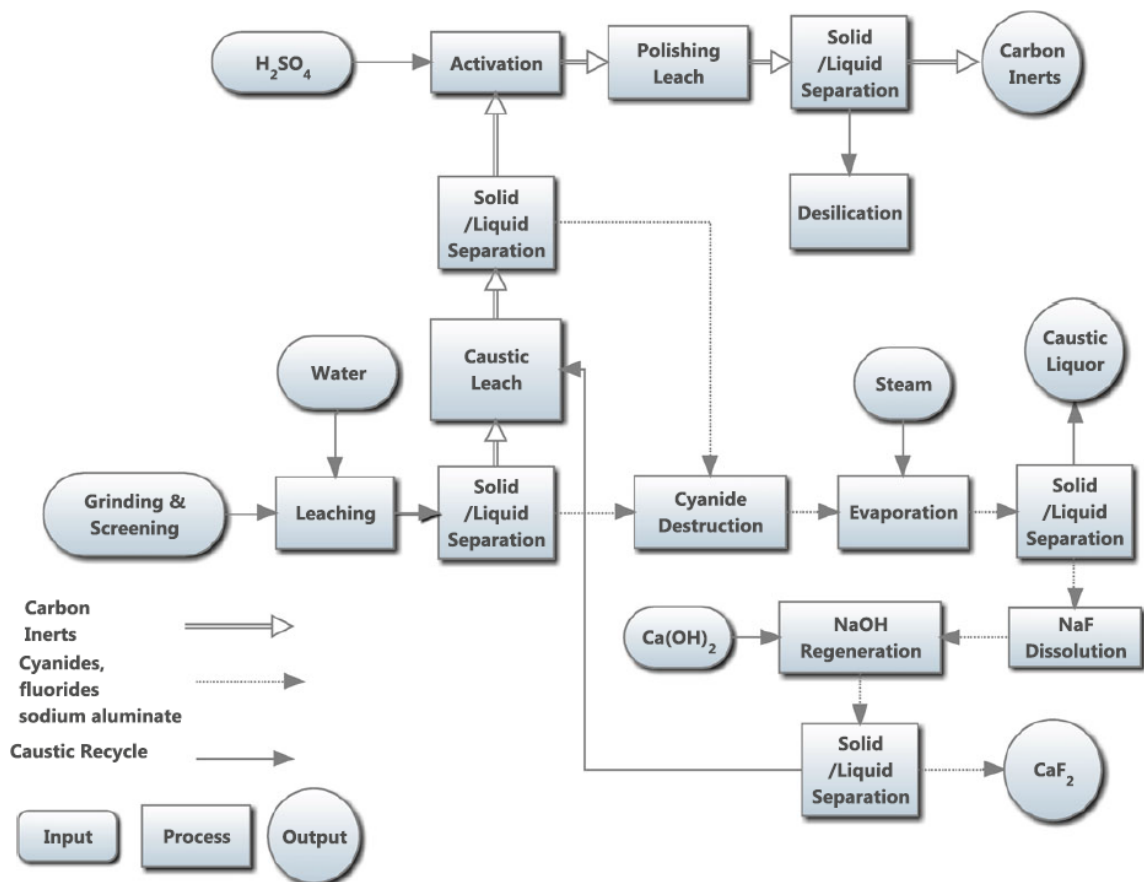


Abbildung 11: Graphische Darstellung des LCL&L Schemas [10]

Um Kosten für Chemikalien und Energie zu sparen, erfolgt der erste Laugungsschritt des gemahlene Materials mit Wasser. Dabei kann ein signifikanter Teil der Cyanide und Fluoride entfernt und in einem weiteren Schritt gemeinsam mit der Flüssigphase vom Feststoff abgetrennt werden. Zur Zerstörung der Cyanide kommt ein Hochtemperaturprozess zum Einsatz, während sich die Fluoride durch Zugabe von 250 g/L NaOH als Natriumfluorid (NaF) stabilisieren lassen. Zur Abscheidung des Natriumfluorids kommt ein Verdampfer zum Einsatz. Die wieder kondensierte Lauge findet im Bayer-Verfahren Verwendung. Um ein verkaufsfähiges Produkt zu erlangen, folgt durch Zugabe von Kalziumhydroxid (Ca(OH)_2) eine Reaktion von NaF zu Kalziumfluorid (CaF_2) und eine anschließende Umwandlung von CaF_2 zu Aluminiumfluorid (AlF_3). Aluminiumfluorid dient als Einsatzstoff in der primären Aluminiumproduktion und ergänzt dort das Flussmittel Kryolith. Die Laugung des Feststoffes erfolgt mit Natriumhydroxid und einer nachfolgenden fest-flüssig Trennung. Nach einem Laugungsschritt mit Schwefelsäure (H_2SO_4) können die Feststoffe durch Flotation in eine kohlenstoffhaltige und eine siliziumhaltige Fraktion getrennt werden. Nach derzeitigem Wissensstand wird getestet ob die siliziumreiche Fraktion in der Zementindustrie zum Einsatz kommen kann. Durch die schwefelsaure Laugung ist es möglich den Feststoff auch ohne Auftrennung auf einer Deponie abzulagern [10].

2.7 Untersuchtes Aufbereitungsverfahren mittels schwefelsaurer-Laugung

Im Zuge dieser Masterarbeit finden Versuche zur Testung eines sauren Laugungsverfahrens von Spent Potlining mit Schwefelsäure statt. Es wird untersucht ob durch die saure Laugung verkaufsfähige Produkte und deponiefähige Reststoffe erzeugbar sind. Entscheidend für die Deponierung sind die Grenzwerte im Eluat für die Verbringung des Abfalls auf Reststoff oder Massenabfalldeponien. Die drei relevantesten Parameter für die Ablagerung von Spent Potlining sind der pH-Wert, der Fluoridgehalt und der Gehalt an leicht freisetzbaren Cyaniden im Eluat. Grenzwerte für diese Parameter sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Grenzwerte für die Gehalte im Eluat für die Annahme auf Reststoff- und Massenabfalldeponien [23]

Deponieklasse	Parameter	Grenzwert*
Reststoffdeponie	pH-Wert	6-12
	Fluorid	150
	Cyanide, leicht freisetzbar	1
Massenabfalldeponie	pH-Wert	6-13
	Fluorid	500
	Cyanide, leicht freisetzbar	20

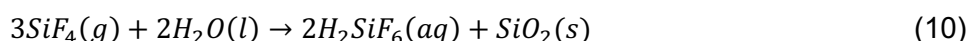
*Einheit der Grenzwerte: [mg/kg TS], ausgenommen pH-Wert

Die Eluatherstellung erfolgt nach der ÖNORM S2117 von einem akkreditierten Labor. Zu Beginn der Bestimmung ist eine Trocknung der vorliegenden Probe durchzuführen, um den Gehalt an Trockensubstanz zu bestimmen. Es ist eine entsprechende Menge an Laugungsmittel zur Probe hinzuzufügen, sodass sich ein Flüssigkeits/Feststoffverhältnis von 10:1 [l/kg] ergibt. Die Auslaugung ist bei einer Temperatur von 15-25 °C und einer Versuchsdauer von 23,5-24,5 Std. in einem Schüttler oder auf einem Walzentisch durchzuführen. Vor der Bestimmung der Schadstoffgehalte werden feste und flüssige Phase über einen Filter oder mit Hilfe einer Zentrifuge getrennt. Für die Bestimmung der ökotoxikologischen Eigenschaften erfolgt nun die Analyse der flüssigen Phase [24].

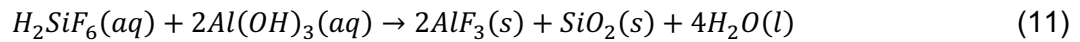
Für die Durchführung des Laugungsverfahrens ist das Herstellen einer Suspension durch Brechen und nasses Mahlen des trockenen Elektrolyseausbruchs notwendig. Die Behandlung der Suspension erfolgt in einem Rührkessel unter kontinuierlicher Zugabe von Schwefelsäure (80 Gew.-%). Natriumfluorid (NaF) ist, gemäß Tabelle 9 die vorherrschende Fluorverbindung in der Suspension und reagiert durch Zugabe von hochkonzentrierter Schwefelsäure nach den Gleichungen (8) und (9) [25, 26].



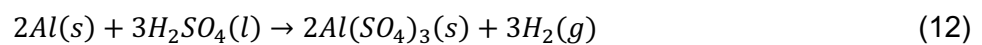
Es entsteht Fluorwasserstoff, der mit den in der Suspension vorhandenen Silikaten zu gasförmigem Siliciumtetrafluorid (SiF_4) reagiert. Dabei handelt es sich um ein farbloses, giftiges und nicht brennbares Gas mit einem Siedepunkt von -95,2 °C. Siliciumtetrafluorid ist wasserlöslich, hat einen stechenden Geruch und ist bei Feuchtigkeit stark rauchend [27]. Der Pfad des Abgases führt in einen Wäscher, in dem SiF_4 , wie in Gleichung (10) angegeben, zu Hexafluorokieselsäure (H_2SiF_6) reagiert, welche dissoziiert vorliegt [28].



Durch Zusatz von Aluminiumhydroxid kommt es im Wäscher zu einer Fällung von Aluminiumfluorid gemäß Gleichung (11). Die Verbindung ist ein farbloser Feststoff, in Wasser kaum löslich und kann als Flussmittel in den Prozess der primären Aluminiumherstellung rückgeführt werden [29].



Bedingt durch das enthaltene Restaluminium kommt es bei der Laugung, wie in Gleichung (12) dargestellt, zu starker Wasserstoffbildung und einer damit verbundenen Autoflotation der Kohle. Die Kohle kann abgezogen und je nach Schadstoffgehalt einer weiteren Behandlung oder einem Recyclingverfahren zugeführt werden.



Die ebenfalls als kritische Parameter zu betrachtenden Cyanide reagieren mit Schwefelsäure zu Cyanwasserstoff (HCN) der bei der Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure unmittelbar oxidiert wird [15].



Unter anderem durch die Wärmeentwicklung bei der Reaktion von Schwefelsäure mit dem Wasser der Suspension bedingt, liegt HCN, dessen Siedepunkt 26 °C beträgt, gasförmig vor und kann den Reaktor über eine Absaugung in den Wäscher verlassen. Restgehalte von CN⁻ können durch Zugabe von Wasserstoffperoxid (H₂O₂) oxidiert werden. Am Ende des Verfahrens sollen 3 Fraktionen entstehen:

- AlF₃ als Produkt
- Kohle als Produkt oder deponiefähiger Abfall
- Deponiefähiger Abfall bestehend aus Second Cut Material und Resten der Kohlenstoffauskleidung

3 Experimentelle Untersuchungen

Im Mittelpunkt des experimentellen Teils der Masterarbeit steht die Methodenentwicklung des sauren Laugungsverfahrens mit Schwefelsäure. Die beschriebenen theoretischen Hintergründen sollen überprüft und der Prozess hinsichtlich der technischen und ökonomischen Machbarkeit kontrolliert und verbessert werden.

3.1 Probencharakterisierung

Um die geeigneten Zerkleinerungsaggregate auszuwählen und um die Lagerungsbedingungen festzulegen ist es notwendig erste materialspezifische Parameter zu bestimmen. Das Schüttgewicht kann bestimmt werden indem ein definiertes Volumen an Schüttgut gewogen wird. Die Bestimmung der Reindichte erfolgt durch die Verdrängungsmethode bei der ein Teil des Feststoffes in einen mit Flüssigkeit befüllten Behälter gegeben wird, der auf einer Waage steht. Durch die Bestimmung des verdrängten Flüssigkeitsvolumens und der gemessenen Gewichtszunahme kann auf die Reindichte geschlossen werden. Zur Bestimmung der Aufgabefeuchte ist es notwendig die Probe zu trocknen, wobei das Gewicht vor und nach dem Trockenvorgang bestimmt wird. Die angelieferte Probe besitzt folgende Schüttguteigenschaften:

- Schüttgewicht: 1.600 kg/m³
- Reindichte: 2.650 kg/m³
- Aufgabefeuchte: 3 Gew.-%

Wie in Tabelle 8 angegeben, sind im zu untersuchenden Material Ausmauerungsstücke mit einer Korngröße < 0,22 m enthalten. Die Korngrößenverteilung variiert je nach Probenahme und Lieferung, wobei Elektrolyseausbruchsstücke mit einem Durchmesser > 1 m vorhanden sein können.

Tabelle 8: Korngrößenverteilung der angelieferten Probe

Maschenweite [mm]	Durchgang [Massen-%]
220	100,0
100	59,5
50	50,3
31,5	45,7
22,4	41,7
16	39,7
11,2	36,8
8	34,3
6,3	32,6
4	29,4
2	23,2
1	18,1

Besonders auffällig ist der starke Geruch nach Ammoniak sowie die mit freiem Auge erkennbaren Mineralphasen des Ausbruchmaterials. Die Größe, der in Abbildung 12 zu sehenden Ausbruchsstücke, ist maßgeblich für die Auswahl der Aufbereitungsaggregate der Primärzerkleinerung verantwortlich.



Abbildung 12: Aufnahme eines typischen Ausbruchsstückes < 0,22 m

Die im Zuge der ersten Probenanlieferung durchgeführte quantitative Röntgendiffraktometrie liefert die in Tabelle 9 dargestellten Ergebnisse.

Tabelle 9: Ergebnis der Analyse zur Ermittlung des Mineralienbestandes

Bestandteil	[Gew.-%]	Verbindung
Graphit	47	C
Villiaumit	16	NaF
Diaoyudaoit	14	NaAl ₁₁ O ₁₇
Nephelin	10	(Na, K)AlSiO ₄
Quarz	5	SiO ₂
Kalifeldspat	2	KAlSi ₃ O ₈
Kryolith	1	Na ₃ AlF ₆
Chiolith	1	Na ₅ Al ₃ F ₁₄
Kalziumfluorit	1	CaF ₂
Muskovit	1	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH, F) ₂
Sillimanit	1	Al ₂ SiO ₅
Apatit	1	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH, F, Cl)

Bei dieser Analyse im Auftrag der Molaris Minerals GmbH ist keine Cyanid-Verbindung angegeben, was an dem auf die Masse bezogenen sehr niedrigen Gehalt dieser Verbindungen zurückzuführen ist. Durch die hohe Löslichkeit der Cyanide in Wasser haben diese jedoch entscheidende Auswirkungen auf die für die Deponierung des Materials notwendigen Eluatanalysen. Die trockenen Eingangsprouben zeigen bei den vom Umweltlabor AGROLAB GmbH normgerecht durchgeführten Eluatversuchen die in Tabelle 10 dargestellten Ergebnisse.

Tabelle 10: Analysenergebnisse des Eluatversuchs

Parameter	[mg/kg]	Norm
Fluorid	16.000	DIN 10304
Cyanid	20	DIN 14403

Zur Aufbereitung des Materials kommt ein Laborbackenbrecher mit einem Kreislaufsieb 8 mm x 15 mm zum Einsatz. Nach der Zerkleinerung ergibt sich folgende in Tabelle 11 dargestellt Korngrößenverteilung.

Tabelle 11: Korngrößenverteilung der Probe nach dem Backenbrecher

Maschenweite [mm]	Durchgang [Massen-%]
16	100,0
13	97,6
5	58,4
3,15	49,7
1	32,0

Die Mahlung erfolgt in einer Kugelmühle mit einem Innendurchmesser von 0,5 m und einer Mahlbahnlänge von 0,4 m. Das Aggregat ist in Abbildung 13 dargestellt.



Abbildung 13: Kugelmühle zur Zerkleinerung des Ausbruchmaterials

Um eine Suspension mit einem Feststoffgehalt von 50 Massen-% zu erhalten werden 54 kg Feststoff mit 54 kg H_2O gemischt. Das enthaltene Natriumoxid führt beim Mahlvorgang mit Wasser zur Bildung von Natronlauge und einem pH-Wert der Suspension von 12. Die Korngrößenverteilungen der angelieferten Probe, der Probe nach dem Brechen und der Probe nach dem Mahlvorgang sind in Abbildung 14 dargestellt.

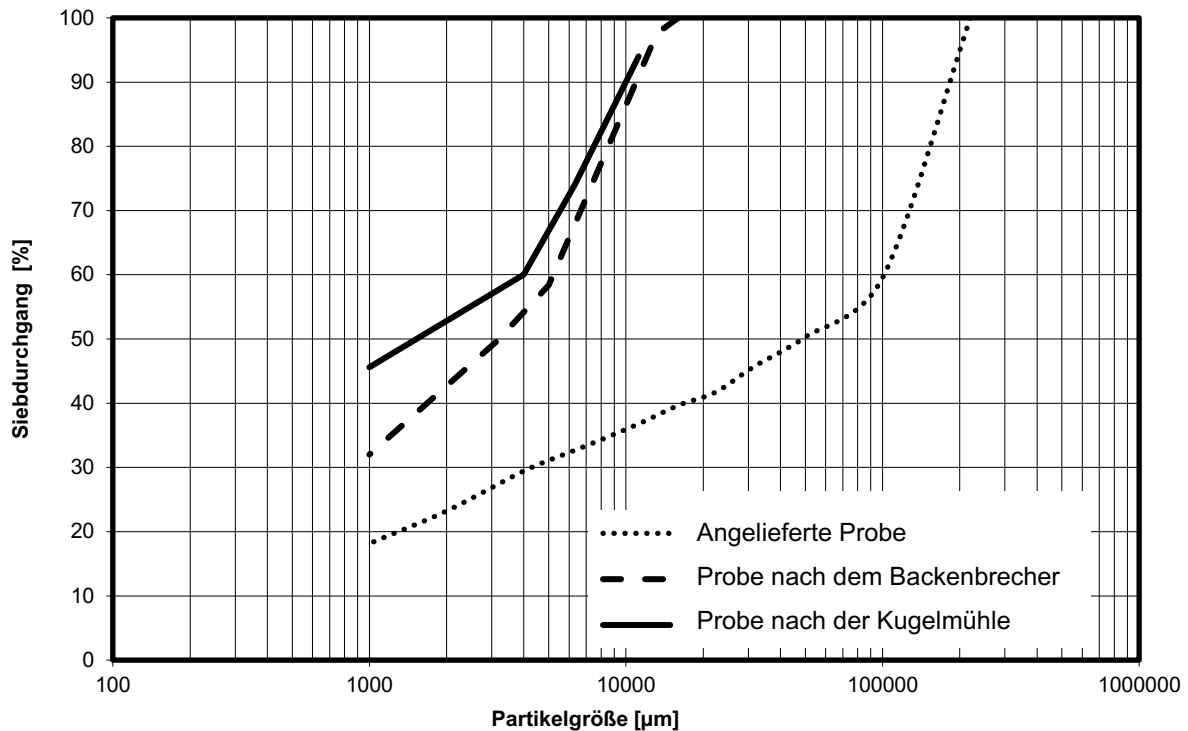


Abbildung 14: Korngrößenverteilungen der angelieferten Probe, der Proben nach den Zerkleinerungsschritten

Bei der Zerkleinerung kommt es aufgrund der Duktilität des Metalls zur Anreicherung von metallischem Aluminium beim Mahlvorgang. Reste von Aluminium bleiben jedoch in der Suspension, wodurch es zu Ausgasungsreaktionen kommt. Die Probe sollte daher nicht in geschlossenen Behältern gelagert werden.

3.2 Gasbildungspotential

Da bei der Behandlung der SPL-Suspension mit hochkonzentrierter Schwefelsäure von einer erhöhten Gasbildung auszugehen ist, finden vor der Durchführung der Hauptversuche orientierende Experimente zur Untersuchung der Gasbildungsrate im Technikum der ferroDECONT GmbH statt. Die Versuche dienen ebenfalls zur Ermittlung der für die Laugung benötigten Säuremenge.

3.2.1 Bestimmung der Trockensubstanz

Bevor die ersten Messungen beginnen können, ist die Trockensubstanz der vorliegenden SPL-Suspension zu bestimmen. Dazu werden zwei nummerierte Schalen abgewogen, mit der feuchten Probe befüllt und wieder gewogen. Zur Trocknung kommen die Schalen bei $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 24 h in den Trockenschrank. In Abbildung 15 sind die Proben vor und nach dem Trockenvorgang zu sehen.

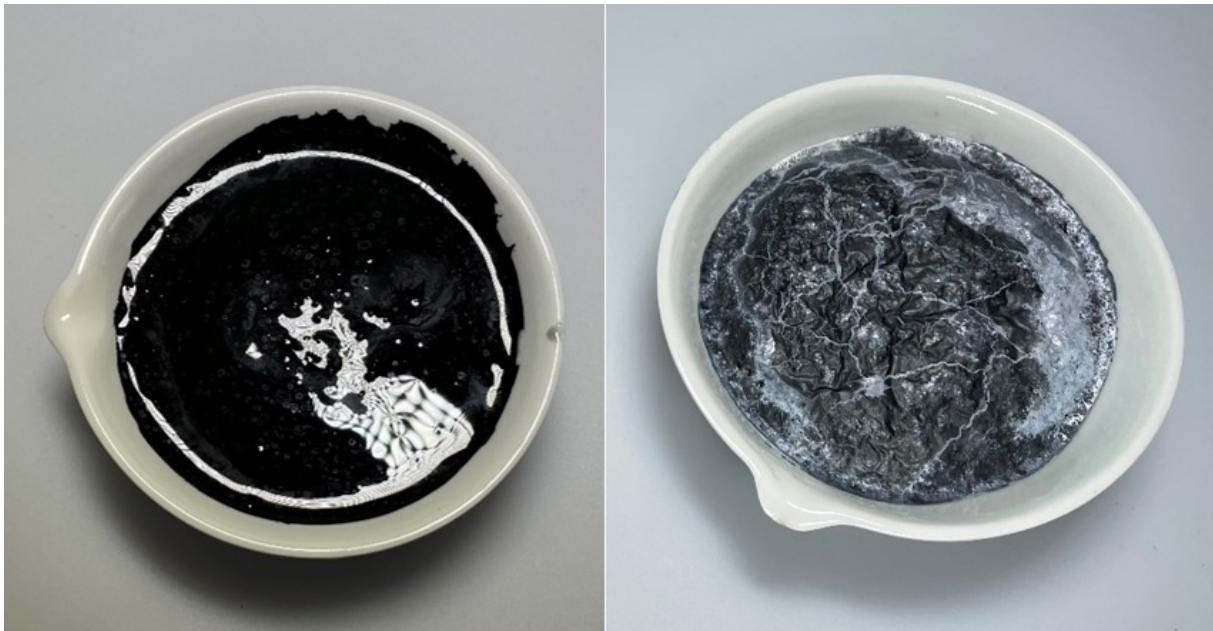


Abbildung 15: SPL vor der Trocknung (links) und nach der Trocknung (rechts)

Nach dem Auskühlen der Proben im Exsikkator erfolgt ein erneutes Abwiegen der Schalen mit dem trockenen Material. Durch Auswertung der Messungen ergeben sich für die Bestimmung der Trockensubstanz folgende, in Tabelle 12 berechnete, Ergebnisse.

Tabelle 12: Bestimmung der Trockensubstanz

Schale Nr.	m_{Schale} [g]	$m_{\text{feucht + Schale}}$ [g]	$m_{\text{trocken + Schale}}$ [g]	TS [Massen-%]	TS [Massen-%]
1	58,984	136,143	98,190	50,81	50,89
2	60,116	129,652	95,560	50,97	

3.2.2 Versuchsaufbau Gasbildungspotential

Zur Ermittlung des Gasbildungspotentials kommt eine selbstgebaute Messvorrichtung zum Einsatz. Es werden folgenden Komponenten verwendet:

- Verschließbarer Reaktor
- Gefäß mit deionisiertem Wasser
- Messzylinder 1.000 mL
- Kunststoffspritze
- Ventil
- Magnetrührer
- Stativ und Klammer
- Diverse Schläuche

In Abbildung 16 ist der Versuchsaufbau dargestellt. Der verschließbare Reaktor ist in der Mitte der Abbildung zu sehen während sich auf der linken Seite das Gefäß mit deionisiertem Wasser und auf der rechten Seite der Messzylinder befindet.

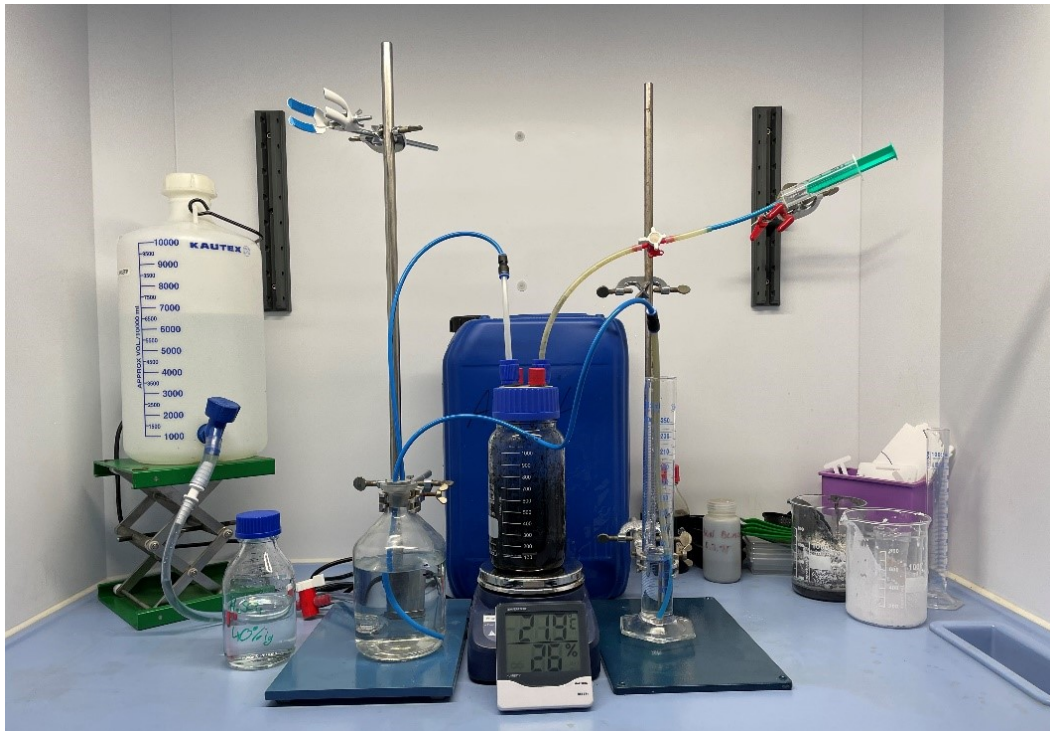


Abbildung 16: Versuchsaufbau zur Ermittlung des Gasbildungspotentials

3.2.3 Versuchsdurchführung

Für die Bestimmung des entstehenden Gasvolumens bei der Reaktion von Spent Potlining mit Schwefelsäure werden je 98,25 g SPL feucht im verschließbaren Reaktor eingewogen, was 50 g SPL trocken entspricht. Das Reaktionsgefäß ist dicht zu verschließen, auf dem Magnetrührer zu positionieren und mit dem wassergefüllten Gefäß zu verbinden. Dieses wiederum ist mit dem Messzylinder, in dem sich ca. 50 mL Wasser befinden, über eine Schlauchleitung verbunden. Dabei ist darauf zu achten, dass sich die Endstücke der Leitung unter Wasser befinden und dass die Leitung mit Flüssigkeit gefüllt ist. Die Zudosierung der Schwefelsäure erfolgt mit Hilfe einer Kunststoffspritze über eine weitere Leitung in den Reaktor. Die Dichtheit des Systems ist Voraussetzung für das Durchführen des Versuches. Da die Verbindung zwischen der Spritze und dem Schlauch Undichtigkeiten aufweist, wird ein Ventil in die Schlauchleitung eingebaut. Insgesamt werden wie in Tabelle 13 zu sehen je 4 Versuche mit 80 Massen-%iger Schwefelsäure und 40 Massen-%iger Schwefelsäure durchgeführt, wobei zwischen langsamer (3 mL Säure/5 min) und schneller (12 mL Säure/5 min) Säurezudosierung unterschieden wird.

Tabelle 13: Auflistung der durchgeführten Versuche zur Bestimmung des Gasbildungspotentials

Versuch	Säurekonzentration	Zusdosierung
V01	80 Massen %	langsam
V02	80 Massen %	langsam
V03	80 Massen %	schnell
V04	80 Massen %	schnell
V05	40 Massen %	langsam
V06	40 Massen %	langsam
V07	40 Massen %	schnell
V08	40 Massen %	schnell

Zur Säurezudosierung ist das Ventil zu öffnen, wodurch über die Kunststoffspritze die Zugabe der gewünschten Menge an Säure in den Reaktor erfolgen kann. Danach ist das Ventil ehestmöglich zu schließen, um das entstehende Gas über die Schlauchleitung in das Wassergefäß zu befördern und um das Entweichen des Gases über die Säureleitung zu verhindern. Durch den steigenden Druck im Wasserbehälter wird Flüssigkeit über den Schlauch in den Messkolben transportiert. Der Ausgleich des hydrostatischen Druckes erfolgt über das Heben bzw. Senken des Wassergefäßes und des Messzylinders entlang des Stativs, bis das gleiche Niveau des Wasserspiegels erreicht wird. Nun kann auf der Skala des fixierten Messkolbens das entstandene Gasvolumen abgelesen werden. Das Volumen des Wassers im Messkolben abzüglich des offset-Volumens im Kolben und des Volumens an zudosierter Schwefelsäure ist dem Volumen des erzeugten Gases gleichzusetzen. Die Zugabe der Säure ist so oft zu wiederholen, bis keine Gasbildung mehr messbar ist. Danach wird der p-Wert gemessen. Eine Auswertung der Versuche ist in Abbildung 17 zu sehen.

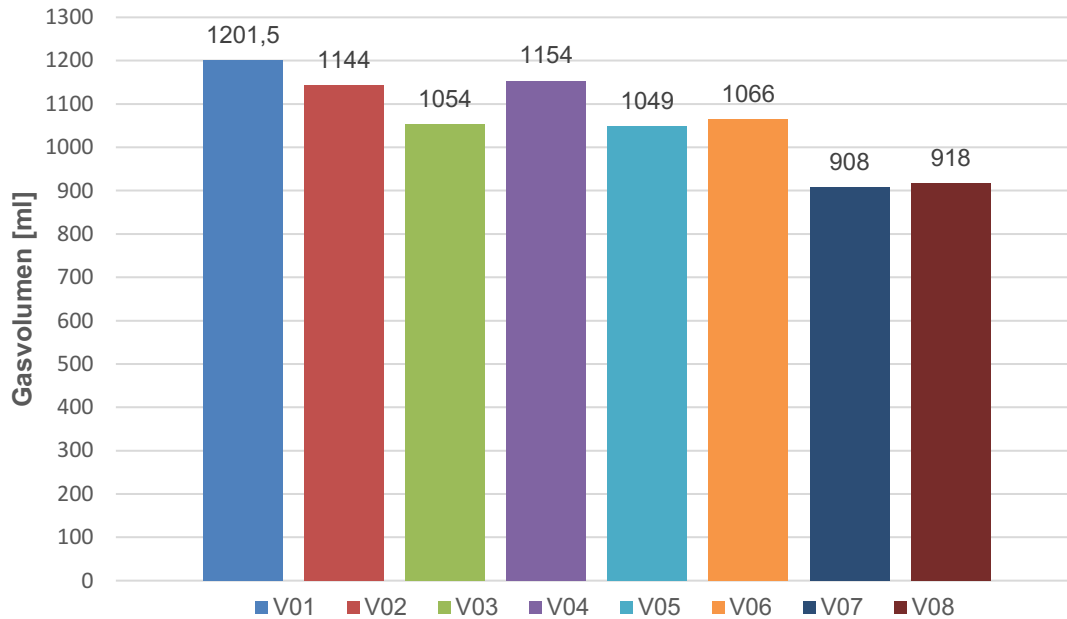
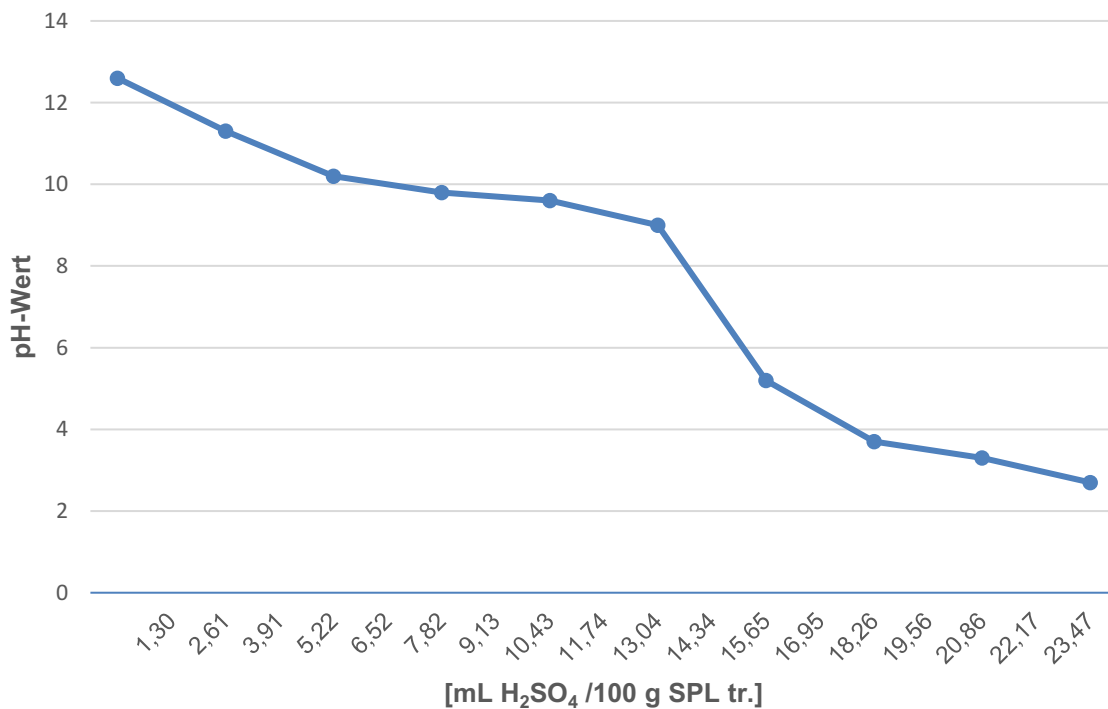


Abbildung 17: Darstellung des summierten Gasvolumens pro Versuch

Bei der sauren Laugung der SPL-Suspension entstehen im Durchschnitt 1.062 mL Gas pro 50 g SPL trocken wobei die Reaktion bei einem pH-Wert zwischen 3,4-3,6 zum Erliegen kommt. Die Bestimmung des pH-Wert-Verlaufes wird extra durchgeführt und ist in Abbildung 18 dargestellt.

Abbildung 18: pH-Wert Verlauf der SPL-Suspension bei Zugabe von 80 Massen-%iger H₂SO₄

Da minimale Undichtigkeiten im System nicht ausgeschlossen werden können, keine Temperatur- und Druckmessung installiert ist, dient die Bestimmung des Gaspotentials mit Hilfe dieses Versuchsaufbaus als Orientierung und erste Abschätzung für die zu erwartende Gasmenge.

3.2.4 Auswirkungen auf den Hauptversuch

Für die Durchführung der Hauptversuche wird die Verwendung von 80 Massen-%iger H_2SO_4 als sinnvoll erachtet um das nicht notwendige Einbringen von Wasser mit niedriger konzentrierten Säuren zu vermindern. Die Heftigkeit der Reaktion und die damit verbundene Flotation des Kohlenstoffes ist bei der langsamen Zudosierung der Säure besser kontrollierbar. Daher erfolgt die Säurezudosierung in den folgenden Versuchen tropfenweise bis zu einem pH-Wert von 3.

3.3 Hauptversuch

Unter Berücksichtigung der ersten Ergebnisse kann der Versuchsaufbau und der Ablauf der Hauptversuche festgelegt werden.

3.3.1 Versuchsaufbau

Zur Durchführung der Hauptversuche kommt ein 10 Liter Glasreaktor als Kernaggregat zum Einsatz. Der gesamte Versuchsaufbau ist in Abbildung 19 zu sehen und beinhaltet folgende Bestandteile:

- I ... Reaktor
- II ... Rührer
- III ... Tropftrichter (Schwefelsäurevorlage)
- IV ... Gaswäscher
- V ... Vorlagebehälter
- VI ... Schlauchpumpe

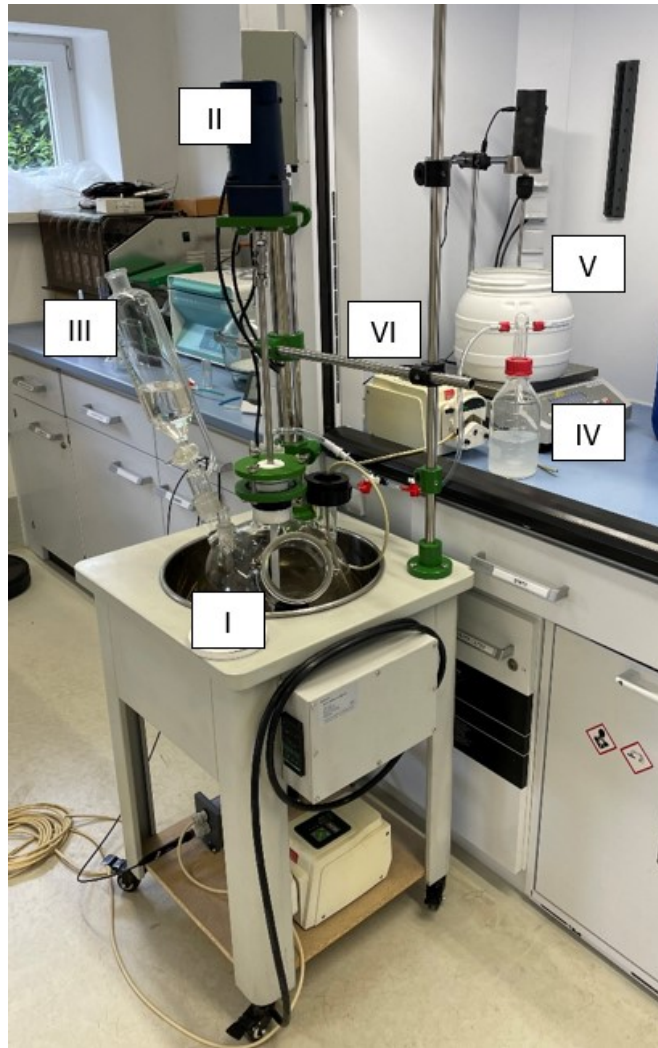


Abbildung 19: Versuchsaufbau für die Hauptversuche

Die Befüllung des Glasreaktors (I) mit SPL-Suspension kann entweder über die große Öffnung des Rührkessels oder aus dem Vorlagebehälter (V) mit Hilfe einer Schlauchpumpe (VI) erfolgen. Zur kontinuierlichen Dosierung der Säure, die durch den installierten Rührer mit der SPL-Suspension vermischt wird, dient ein Tropftrichter (III). Das bei der Reaktion entstehende Gas wird über eine Schlauchleitung zum Gaswäscher (IV) geleitet und dort gereinigt. Im Sinne der Arbeitssicherheit finden die Versuche unter eingeschaltetem Laborabzug statt. Zur persönlichen Sicherheit werden außerdem Schutzbrillen und Labormäntel getragen

3.3.2 Versuchsdurchführung Versuch 01

Für den ersten Versuch erfolgt die Zugabe der SPL-Suspension über die Einfüllöffnung des Glasreaktors. Basierend auf dem zuvor bestimmten pH-Wert-Verlauf wird die entsprechende Menge an 80 Massen-%iger H_2SO_4 in den Tropftrichter gefüllt.

Einwaage SPL feucht $m_{\text{SPL feucht}}$
Masse SPL trocken $m_{\text{SPL trocken}}$
Vorlage H_2SO_4 80 Massen-%ig $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$
pH-Wert nach der Behandlung pH_{nB}

- $m_{\text{SPL feucht}} = 2.168 \text{ g}$
- $m_{\text{SPL trocken}} = 1.103 \text{ g}$
- $V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 240 \text{ mL}$
- $\text{pH}_{\text{nB}} = 3,1$

Die Wäscherlösung besteht aus:

- HCl
- 500,8 g H_2O deionisiert
- 5,04 g $\text{Al}(\text{OH})_3$

Zur Vorbereitung des zur Abgasreinigung dienenden Wäschers ist das deionisierte Wasser mit wenigen Tropfen HCl bis zu einem pH-Wert von 3,5 anzusäuern, um die Lösung des zugesetzten $\text{Al}(\text{OH})_3$ in der Flüssigkeit zu gewährleisten. Sind alle Vorbereitungen getroffen, kann der Rührer mit 100 Umdrehungen pro Minute (rpm) gestartet und mit der langsamen Säurezudosierung begonnen werden. Beginnend mit dem ersten Säuretropfen füllt sich der Reaktor, wie in Abbildung 20 zu sehen, mit dem rauchenden Gas SiF_4 . Die Bildung von Siliziumtetrafluorid ist auch im Wäscher durch aufsteigende Gasbläschen erkennbar.



Abbildung 20: Glasreaktor gefüllt mit SiF_4

Nach einer Versuchsdauer von 30 Minuten sind 50 mL Säure verbraucht. Es kommt zu einer erhöhten Flotation des Kohlenstoffs und dadurch zu einer geringeren Gasbildung. Die Säure kann aufgrund der Kohlenstoffschaumschicht an der Oberfläche nicht mit der darunterliegenden Suspension in Kontakt treten. In Abbildung 21 ist die Flotation des Kohlenstoffes in einem Becherglas zu sehen.



Abbildung 21: Flotation des Kohlenstoffes in einem Becherglas

Durch Erhöhung der Rührergeschwindigkeit auf 200 rpm wird der Schaum zerstört, wodurch es zu einer besseren Durchmischung kommt. Die Bildung von rauchendem SiF_4 ist wieder deutlich zu erkennen. Der Einsatz einer Vakuumpumpe und der daraus resultierende Unterdruck im System sorgt dafür, dass das Gas kontinuierlich aus dem Glasreaktor gesaugt und durch den Wäscher geleitet wird. Der Anschluss der Vakuumpumpe an den Gaswäscher ist in Abbildung 22 zu sehen.

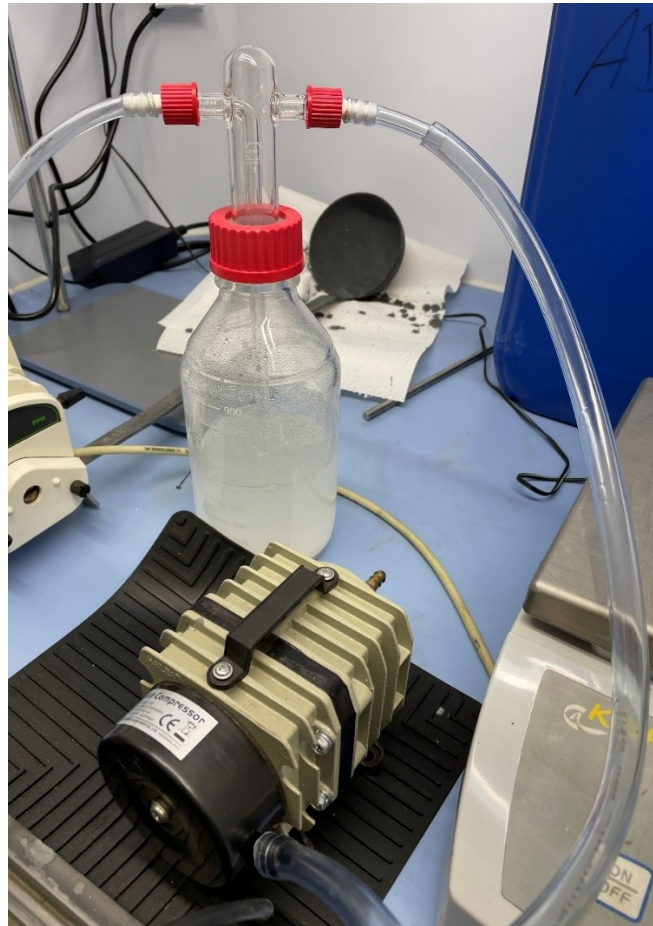


Abbildung 22: Gaswäscher mit Vakuumpumpe zur Unterdruckerzeugung

Nach einer Versuchsdauer von 3 h ist die Säure verbraucht und der pH-Wert der Suspension liegt bei 3,1. Es ist keine Reaktion der Suspension mit der Säure mehr erkennbar. Der Reaktor bleibt für weitere 30 min in Betrieb, danach wird der Versuch beendet und die Suspension über ein Auslassventil am Boden des Glasreaktor abgelassen. In Abbildung 23 und Abbildung 24 ist die deutliche Veränderung der SPL-Beschaffenheit vor und nach der Säurebehandlung sichtbar.

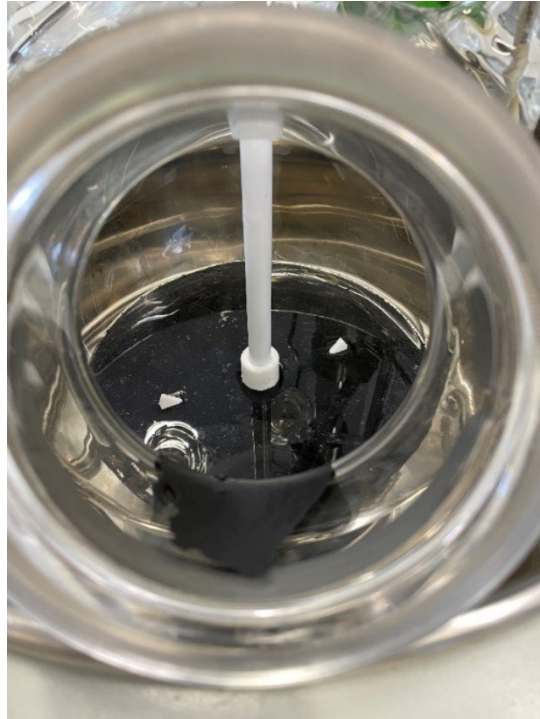


Abbildung 23: SPL-Suspension vor der Säurebehandlung



Abbildung 24: SPL-Suspension nach der Säurebehandlung

Bei der gründlichen Reinigung der Laborgeräte ist an der Kontaktstelle von H_2SO_4 und SPL-Suspension im Rührkessel zu erkennen, dass das Glas aufgrund der entstehenden Flusssäure (HF) korrodiert. Die Schädigung des Materials ist minimal und stellt keine Einschränkung für den weiteren gefahrlosen Betrieb des Reaktors dar. Zur Auswertung des

Versuches werden zwei in Tabelle 14 angeführte Proben an das Labor gesendet und analysiert.

Tabelle 14: Auflistung der eingeschickten Proben

Probe	Beschreibung	Analyse	Parameter
V01-P0 Feststoff	SPL unbehandelt	Eluat	Fluoride, Cyanide, leicht freisetzbar
V01-P1 Feststoff	SPL behandelt	Eluat	Fluoride, Cyanide, leicht freisetzbar

Die Analysenergebnisse der Eluatversuche sind in Tabelle 15 aufgelistet.

Tabelle 15: Analysenergebnisse des ersten Versuches

Probe	Parameter	Messwert	Einheit
V01-P0	pH-Wert	11,8	[-]
	Fluorid	69.600	[mg/kg TS]
	Cyanide, leicht freisetzbar	1.200	[mg/kg TS]
V01-P1	pH-Wert	4,8	[-]
	Fluorid	9.690	[mg/kg TS]
	Cyanide, leicht freisetzbar	50	[mg/kg TS]

Im Gaswäscher ist, wie in Abbildung 25 ersichtlich, eine geringe Menge des gelösten Gases als Feststoff ausgefallen. Durch die schwere Zugänglichkeit und die kleine Menge an Fällungsprodukt in der Fritte des Gaswäschers ist eine gravimetrische Erfassung nicht möglich.



Abbildung 25: Niederschlag in der Fritte des Gaswäschers

Die Berechnung der möglichen AlF_3 Masse im Wäscher erfolgt mit Hilfe folgender Daten und Formeln.

Für die Berechnung notwendige Molmassen:

$$M_{\text{Fluor}} = 18,998 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$M_{\text{AlF}_3} = 83,977 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Fluorid im Eluat bezogen auf die eingewogene Trockensubstanz (1103,4 g SPL trocken):

$$m_{\text{F}^-, \text{P0 Eluat}} = 76,797 \text{ g}$$

$$n_{\text{F}^-, \text{P0 Eluat}} = 4,042 \text{ mol}$$

$$m_{\text{F}^-, \text{P1 Eluat}} = 10,692 \text{ g}$$

$$n_{\text{F}^-, \text{P1 Eluat}} = 0,563 \text{ mol}$$

Die Differenz der Schadstoffkonzentrationen im Eluat ist gasförmig entwichen und ergibt nach Gleichung (14) die zur AlF_3 Produktion zur Verfügung stehende Stoffmenge.

$$m_{\text{F}^-, \text{gasförmig}} = m_{\text{F}^-, \text{P0 Eluat}} - m_{\text{F}^-, \text{P1 Eluat}} \quad (14)$$

$$m_{\text{F}^-, \text{gasförmig}} = 4,042 \text{ mol} - 0,563 \text{ mol} = 3,480 \text{ mol}$$

Durch Anwendung der Reaktionsgleichung (15) ergibt sich eine zu erwartende Menge an AlF_3 von 97,4 g



$$n_{\text{AlF}_3} = 1,160 \text{ mol}$$

$$m_{\text{AlF}_3} = 97,4 \text{ g}$$

Ergebnisse Versuch 01

Unter Berücksichtigung der Abnahme der Fluorid Konzentration im Eluat von V01-P0 zu V01-P1 kann festgestellt werden, dass die Menge an ausgefälltem Feststoff im Wäscher nicht der berechneten AlF_3 Masse entspricht. Die Funktion des Wäschers ist in dieser Betriebsweise nicht gewährleistet. Bei der Eluat-Analyse des ersten Versuches ist eine deutliche Reduktion der relevanten Schadstoffparameter Fluorid und Cyanid gesamt bemerkbar. Der Fluoridgehalt im Eluat kann von 69.600 mg/kg auf 9.600 mg/kg reduziert werden. Dies entspricht einer prozentuellen Abnahme von 86,1 Massen-%. Die Cyanide können auf 50 mg/kg reduziert

werden. Die prozentuelle Abnahme der Fluoride ist in Abbildung 26 zu sehen. Auf eine Abbildung der hohen prozentuellen Abnahme der Cyanide wird aufgrund der schlechten Darstellungsmöglichkeit verzichtet.

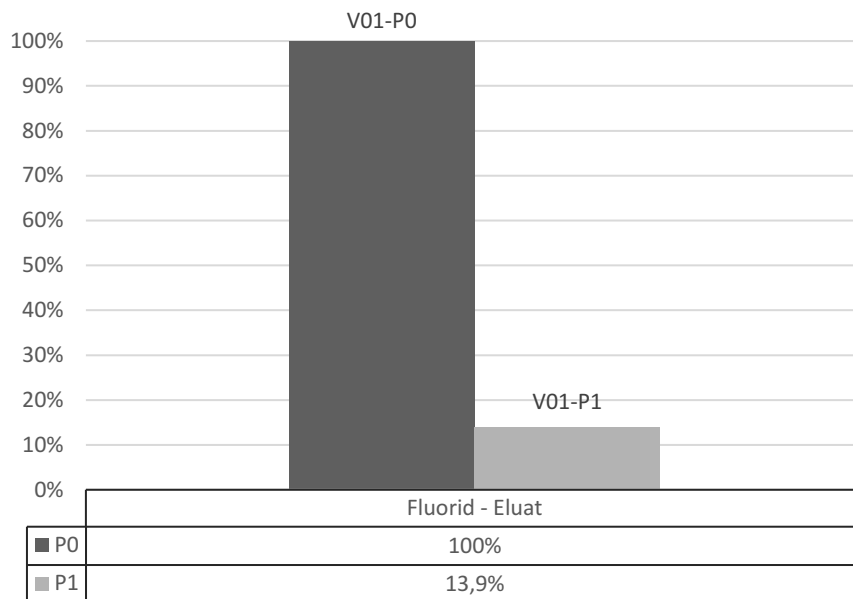


Abbildung 26: Schadstoffkonzentration von V01-P1 bezogen auf die Ausgangsprobe (Versuch 01)

Trotz der sehr hohen Schadstoffreduktion werden die Grenzwerte für die Deponierung sowohl auf der Massenabfalldeponie als auch auf der Reststoffdeponie um ein Vielfaches überschritten. Es ist davon auszugehen, dass ein Teil der Schadstoffe durch die Säurebehandlung zwar aus dem Feststoff gelöst, jedoch nicht in die Gasphase übergehen oder zerstört werden kann. Aus diesem Grund wird für die folgenden Versuche eine Trennung der festen und flüssigen Phase vor der Eluat-Herstellung angedacht.

3.3.3 Zentrifugieren

Durch Abzentrifugieren des Überstandes vor der Eluat-Herstellung wird von einer weiteren Reduktion der Schadstoffe im Eluat ausgegangen. Der unbehandelte Feststoff lässt sich, wie in Abbildung 27 und Abbildung 28 zu erkennen, mithilfe einer Laborzentrifuge bei 4.000 rpm und einer Betriebsdauer von 120 s von der Flüssigphase trennen. Ein Teil des Kohlenstoffs schwimmt auf der Flüssigkeit auf während sich der restliche Feststoff am Boden des Zentrifugenröhrchens befindet.



Abbildung 27: Feststoff und Flüssigphase nach dem Zentrifugieren



Abbildung 28: SPL Feststoff nach dem Zentrifugieren und Abziehen des Überstandes

Wie in Tabelle 16 zu sehen, kann durch die Verwendung der Laborzentrifuge die Trockensubstanz der Suspension von 50,36 Massen-% auf 63,82 Massen-% gesteigert werden.

Tabelle 16: Trockensubstanzbestimmung der Probe V01-P0, vor und nach der Laborzentrifuge

Schale Nr.	m_{Schale} [g]	$m_{\text{feucht + Schale}}$ [g]	$m_{\text{trocken + Schale}}$ [g]	TS [Massen-%]	TS [Massen-%]
1	58,54	123,84	91,47	50,43	50,36
2	57,67	136,00	97,04	50,26	
3	59,64	139,19	110,40	63,86	63,82
4	52,09	126,47	99,53	63,78	

3.3.4 Versuchsdurchführung Versuch 02

Für die Durchführung des zweiten Versuchs erfolgt die Vorbereitung des Reaktors analog zum ersten Versuch:

- $m_{\text{SPL feucht}} = 1.971,4 \text{ g}$
- $m_{\text{SPL trocken}} = 1.003,2 \text{ g}$
- $V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 220 \text{ mL}$
- $\text{pH}_{\text{NB}} = 3,2$

Bei der Befüllung des Wäschers wird auf die Zugabe von $\text{Al}(\text{OH})_3$ verzichtet. Ziel ist es, nach der Gleichung (10) Hexafluorokieselsäure zu erzeugen, diese im Wäscher zu lösen und in einem weiteren Schritt AlF_3 aus der Wäscherflüssigkeit auszuscheiden. Bei der kontinuierlichen Säurezugabe kommt es wie beim ersten Experiment zu einer Kohlenstoffflotation und der damit verbundenen Schaumbildung. Aufgrund der bereits gesammelten Erfahrungen im Umgang mit der durch die hochkonzentrierte Säure hervorgerufenen Reaktion, kann die Versuchsdauer auf 2 h begrenzt werden. Der pH-Wert liegt am Ende der Behandlung bei 3,2. Zur Trennung von Feststoff und Fluid in V02-P0 (vor der Behandlung) und V02-P1 (nach der Behandlung) erfolgt eine Phasentrennung in der Laborzentrifuge. Zur Quantifizierung des Ergebnisses ist eine Trockensubstanzbestimmung durchzuführen, deren Ergebnisse für V02-P1 in der Tabelle 17 dargestellt sind.

Tabelle 17: Trockensubstanzbestimmung der Probe V01-P1, vor und nach dem Zentrifugieren

Schale Nr.	m_{Schale} [g]	$m_{\text{feucht + Schale}}$ [g]	$m_{\text{trocken + Schale}}$ [g]	TS [Massen-%]	TS [Massen-%]
1	58,54	146,90	103,21	50,55	50,46
2	57,68	148,40	103,37	50,36	
3	59,64	108,82	88,82	59,33	59,50
4	52,10	104,49	83,36	59,66	

Aus der Bestimmung der Trockensubstanz geht hervor, dass sich immer noch > 40 Massen-% Flüssigkeit und somit potentiell gelöste Schadstoffe in der zentrifugierten Probe befinden. Es folgt ein 30-minütiger Spüldurchgang des entwässerten und behandelten SPL-Schlammes mit Wasser bevor die Suspension einer erneuten Entwässerung in der Zentrifuge unterzogen wird, um die Schadstoffe vom Feststoff zu trennen. Das Verhältnis von SPL-Feststoff (trocken) zu Wasser, bezogen auf die Masse, beträgt beim Spüldurchgang 1:10. Zur Durchführung der geforderten Analysen erfolgt die Übermittlung folgender in Tabelle 18 aufgelisteten Proben an das Labor.

Tabelle 18: Auflistung der eingeschickten Proben

Probe	Beschreibung	Analyse	Parameter
V02-P0 Feststoff	Feststoff nach der Zentrifuge, SPL unbehandelt	Eluat	Fluoride, Cyanide, leicht freisetzbar
V02-P0 Flüssig	Zentrifugenüberstand, SPL behandelt	Abwasser	Fluoride, Cyanide, leicht freisetzbar
V02-P1 Feststoff	Feststoff nach der Zentrifuge, SPL behandelt	Eluat	Fluoride, Cyanide, leicht freisetzbar
V02-P1 Flüssig	Zentrifugenüberstand, SPL behandelt	Abwasser	Fluoride, Cyanide, leicht freisetzbar
V02-P2 Feststoff	Feststoff nach der Zentrifuge, SPL behandelt, gespült	Eluat	Fluoride, Cyanide, leicht freisetzbar
V02-P2 Flüssig	Zentrifugenüberstand, SPL behandelt, gespült	Abwasser	Fluoride, Cyanide, leicht freisetzbar
V02 Wäscher	Flüssigkeit aus dem Gaswäscher	Abwasser	Fluoride, Cyanide, leicht freisetzbar

Die Analyse zeigt die in Tabelle 19 dargestellten Ergebnisse.

Tabelle 19: Analysenergebnisse des zweiten Versuches

Probe	Parameter	Messwert	Einheit
V02-P0 Feststoff	pH-Wert	11,6	[-]
	Fluorid	47.700	[mg/kg TS]
	Cyanide, leicht freisetzbar	5,1	[mg/kg TS]
V02-P0 Flüssig	Fluorid	1700	[mg/l]
	Cyanide, leicht freisetzbar	3,9	[mg/l]
V02-P1 Feststoff	pH-Wert	5,1	[-]
	Fluorid	8920	[mg/kg TS]
	Cyanide, leicht freisetzbar	8,7	[mg/kg TS]
P1 Flüssig	Fluorid	14.000	[mg/l]
	Cyanide, leicht freisetzbar	56	[mg/l]
V02-P2 Feststoff	pH-Wert	6,0	[-]
	Fluorid	1560	[mg/kg TS]
	Cyanide, leicht freisetzbar	0,16	[mg/kg TS]
V02-P2 Flüssig	Fluorid	1.700	[mg/l]
	Cyanide, leicht freisetzbar	3,9	[mg/l]
V02 Wäscher	Fluorid	5,4	[mg/l]
	Cyanide, leicht freisetzbar	20	[mg/l]

Ergebnisse Versuch 02

Die Analyse der Zentrifugenüberstände beweist die nach Versuch 01 aufgestellte These, dass die Schadstoffe nicht wie in der Literatur zu finden vollständig in die Gasphase übergehen. Ein Teil der Schadstoffe bleibt gelöst in der Flüssigkeit zurück. Die geringe Fluoridkonzentration

im Wäscher deutet auf geringe Löslichkeit des entstehenden Siliziumtetrafluorids im Waschwasser hin. Unter diesen Versuchsbedingungen kann keine relevante Menge an Aluminiumfluorid aus dem Abgas erzeugt werden. Des Weiteren ergibt sich aus Berechnungen unter Miteinbeziehung des Trockensubstanzgehaltes und der Fluoridkonzentration im Zentrifugenüberstand, dass beim Eluatversuch im Labor weitere Schadstoffe gelöst werden.

$$TS_{P2} = 61 \text{ Massen-\%}$$

$$[F^-]_{\text{Zentrifugenüberstand } P2} = 1700 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$$

Für den Eluatversuch ist ein Feststoff zu Flüssigkeitsverhältnis von 1:10, bezogen auf die Masse, einzuhalten. Daraus ergibt sich, dass 1693,3 g SPL feucht für den Versuch einzuwiegen sind.

$$m_{\text{SPL feucht}} = \frac{m_{\text{SPL trocken}}}{TS_{P2}} \quad (16)$$

$$m_{\text{SPL feucht}} = \frac{1000 \text{ g}}{0,61} = 1639,3 \text{ g}$$

Es befinden sich 639,3 g Flüssigkeit in der feuchten Probe.

$$m_{\text{Flüssigkeit}} = m_{\text{SPL feucht}} - m_{\text{SPL trocken}} \quad (17)$$

$$m_{\text{Flüssigkeit}} = 1639,3 \text{ g} - 1000 \text{ g} = 639,3 \text{ g}$$

Bei einer Fluoridkonzentration von 1.700 mg/l und einer für die Flüssigkeit angenommenen Dichte von 1.000 kg/m³ sollten im Analyseergebnis des Eluatversuchs nur 1.087 mg/kg Fluorid zu detektieren sein. Der tatsächlich gemessene Wert liegt jedoch bei 1.560 mg/kg.

$$[F^-]_{\text{Eluat } P2} = [F^-]_{\text{Zentrifugenüberstand } P2} * V_{\text{Flüssigkeit}} \quad (18)$$

$$[F^-]_{\text{Eluat } P2} = 1700 \frac{\text{mg}}{\text{l}} * 0,6393 \frac{\text{l}}{\text{kg}} = 1,087 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$$

Positiv anzumerken ist die Reduktion der leicht freisetzbaren Cyanide, die mit 0,16 mg/kg den geforderten Grenzwert für die Reststoffdeponie von 1 mg/kg unterschreiten. Auch die Konzentration der Fluoride im Eluat kann durch den Spüldurchgang weiter gesenkt werden. Trotz des deutlich besseren Ergebnisses von Versuch 02 (1.560 mg Fluorid/kg) im Vergleich zu Versuch 01 (9.690 mg Fluorid/kg) können die Grenzwerte zur Ablagerung auf der Massenabfall- oder der Reststoffdeponie nicht eingehalten werden. Der niedrige Gehalt an leicht freisetzbaren Cyaniden von 0,16 mg/kg unterschreiten hingegen die

Deponiegrenzwerte. Die graphische Darstellung der Analysenergebnisse in Abbildung 29 zeigt die erreichte prozentuelle Schadstoffabnahme der Fluoride.

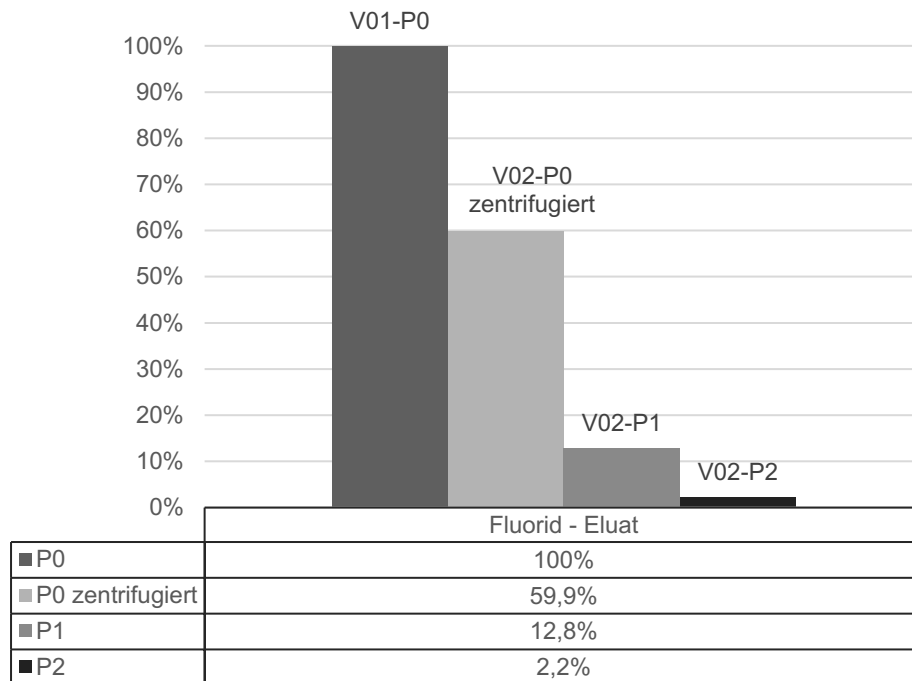


Abbildung 29: Schadstoffkonzentration der einzelnen Behandlungsstufen bezogen auf die Ausgangsprobe (Versuch 02)

Bei der Aufbewahrung der Rückstellproben ist auffällig, dass sich im Zentrifugenüberstand der behandelten Probe („V02-P1 Flüssig“) kristalline Feststoffe bilden. Abbildung 30 zeigt einen dieser Kristalle, der als separate Probe an ein Labor geschickt und mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) analysiert wird.



Abbildung 30: Kristall im Zentrifugenüberstand der behandelten Probe

Bei der Analyse stellt sich, wie in Abbildung 31 zu sehen, heraus, dass es sich um einen Natriumsulfathydrat-Kristall handelt.

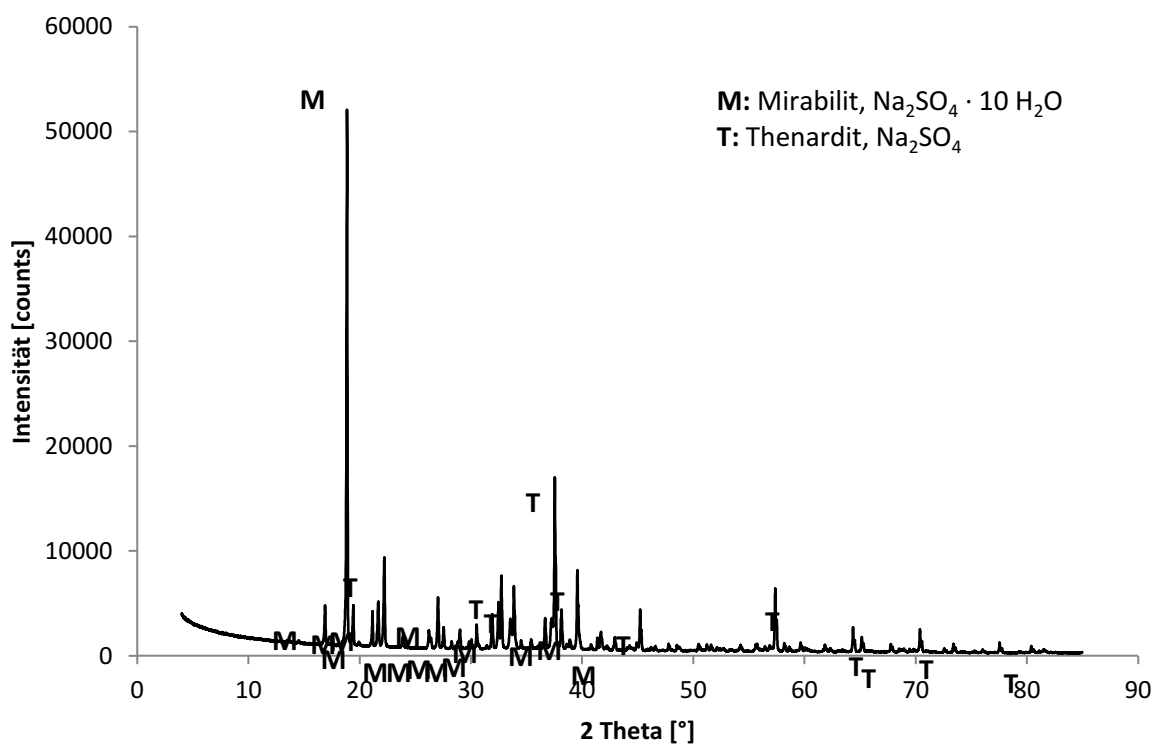


Abbildung 31: XRD Analyse des gebildeten Feststoffes

Natriumsulfat ist ein Natriumsalz der Schwefelsäure, das in Verbindung mit Wasser häufig als Glaubersalz bezeichnet wird. Der Feststoff schmilzt bei 32°C in seinem eigenen Kristallwasser [30].

3.3.5 Versuchsdurchführung Versuch 03

Im Vergleich zu Versuch 02 erfolgt eine Verlängerung der Spüldauer von 0,5 h auf 1 h. Die weitere Versuchsdurchführung bleibt unverändert.

- $m_{\text{SPL feucht}} = 2.072,0 \text{ g}$
- $m_{\text{SPL trocken}} = 1.054,4 \text{ g}$
- $V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 230 \text{ mL}$
- $\text{pH}_{\text{nB}} = 3,2$

Aufgrund der unveränderten Beschaffenheit der Ausgangsprobe und wegen der unzureichenden Funktion des Gaswäschers wird bei Versuch 03 auf eine Analyse dieser Proben verzichtet. Stattdessen erfolgt eine Übermittlung der in Tabelle 20 angegebenen Proben an das Labor.

Tabelle 20: Auflistung der eingeschickten Proben

Probe	Beschreibung	Analyse	Parameter
V03-P1 Feststoff	Feststoff nach der Zentrifuge, SPL behandelt	Eluat	Fluoride, Cyanide, leicht freisetzbar
V03-P1 Flüssig	Zentrifugenüberstand, SPL behandelt	Abwasser	Fluoride, Cyanide, leicht freisetzbar
V03-P2 Feststoff	Feststoff nach der Zentrifuge, SPL behandelt, gespült	Eluat	Fluoride, Cyanide, leicht freisetzbar
V03-P2 Flüssig	Zentrifugenüberstand, SPL behandelt, gespült	Abwasser	Fluoride, Cyanide, leicht freisetzbar

Die im Labor durchgeführten Analysen zeigen folgende in Tabelle 21 dargestellten Ergebnisse.

Tabelle 21: Analysenergebnisse des dritten Versuches

Probe	Parameter	Messwert	Einheit
V03-P1 Feststoff	pH-Wert	5,1	[-]
	Fluorid	9.060	[mg/kg TS]
	Cyanide, leicht freisetzbar	1,8	[mg/kg TS]
V03-P1 Flüssig	Fluorid	34.000	[mg/l]
	Cyanide, leicht freisetzbar	91,0	[mg/l]
V03-P2 Feststoff	pH-Wert	6,4	[-]
	Fluorid	1.410	[mg/kg TS]
	Cyanide, leicht freisetzbar	0,14	[mg/kg TS]
V03-P2 Flüssig	Fluorid	1.900	[mg/l]
	Cyanide, leicht freisetzbar	6,1	[mg/l]

Ergebnisse Versuch 03

Die entscheidende Eluatanalyse der Probe „V03-P2 Feststoff“ unterscheidet sich kaum von den Ergebnissen des zweiten Versuches. Trotz der in Abbildung 32 dargestellten Abnahme der Fluorid-Konzentration von V01-P0 zu V02-P2 von 98 Massen-%, ist eine Deponierung des Abfalls unter diesen Voraussetzungen nicht möglich. Der Gehalt an leicht freisetzbaren Cyaniden kann erneut unter den Grenzwerten gehalten werden.

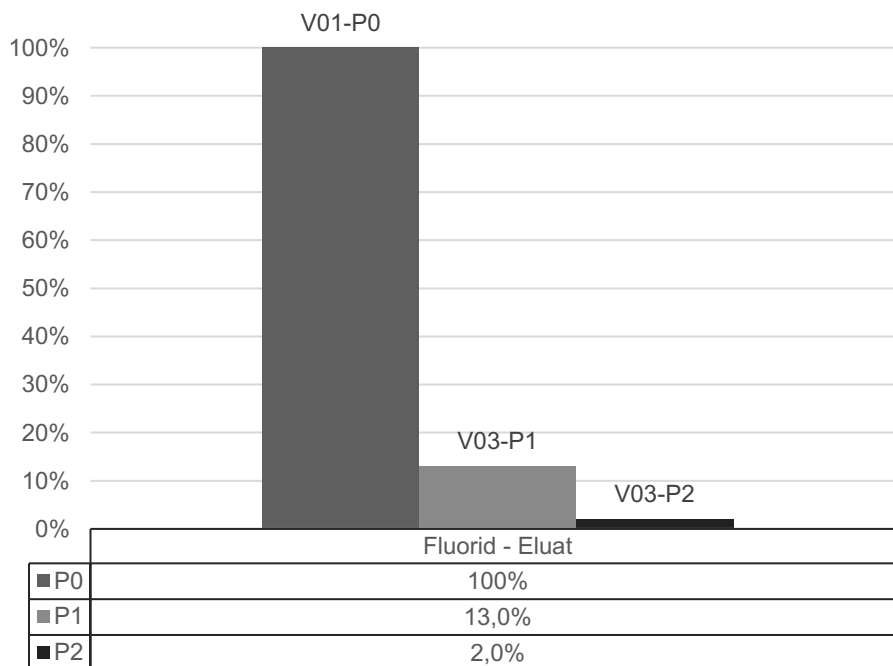


Abbildung 32: Schadstoffkonzentration der einzelnen Behandlungsstufen bezogen auf die Ausgangsprobe (Versuch 03)

Eine rationale Erklärung für den auffällig hohen Wert der Fluoridkonzentration in der Probe „V03-P1 Flüssig“ liegt nicht vor. In der Probe „V03-P2 Flüssig“ ist die Fluoridkonzentration im Vergleich zu Versuch 02 um 200 mg/l höher, was auf die längere Spüldauer zurückzuführen ist. Unter Berücksichtigung der Formeln (16), (17) und (18) kann der Rückschluss erfolgen, dass mit 1.410 mg/kg mehr als die berechneten 1.215 mg/kg Fluorid im Eluat nachgewiesen werden. Es lösen sich laut dieser Berechnung < 200 mg Fluorid/kg im Eluatversuch. Das bedeutet, dass bei einer vollständigen Entfernung der Flüssigkeit aus dem Feststoff vor dem Eluatversuch der Fluorid-Grenzwert für die Massenabfalldeponie unterschritten und der Grenzwert für die Reststoffdeponie um < 50 mg Fluorid/kg überschritten werden kann. Ebenfalls positiv anzumerken ist die erneut niedrige Cyanid-Konzentration und die gute Reproduzierbarkeit des Versuches.

3.3.6 Versuchsdurchführung Versuch 04

Im vierten Versuch soll die Auswirkung eines niedrigeren pH-Wertes während der Laugung untersucht werden. Zu diesem Zweck ist die Menge an zugegebener Schwefelsäure zu erhöhen. Die weitere Vorgehensweise bleibt wie bei Versuch 03 unverändert.

- $m_{\text{SPL feucht}} = 2.182,0 \text{ g}$
- $m_{\text{SPL trocken}} = 1.110,4 \text{ g}$
- $V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 310 \text{ mL}$
- $\text{pH}_{\text{nB}} = 1,6$

Folgende in Tabelle 22 ersichtlichen Proben sind vom Labor zu analysieren.

Tabelle 22: Auflistung der eingeschickten Proben

Probe	Beschreibung	Analyse	Parameter
V04-P1 Feststoff	Feststoff nach der Zentrifuge, SPL behandelt	Eluat	Fluoride, Cyanide, leicht freisetzbar
V04-P1 Flüssig	Zentrifugenüberstand, SPL behandelt	Abwasser	Fluoride, Cyanide, leicht freisetzbar
V04-P2 Feststoff	Feststoff nach der Zentrifuge, SPL behandelt, gespült	Eluat	Fluoride, Cyanide, leicht freisetzbar
V04-P2 Flüssig	Zentrifugenüberstand, SPL behandelt, gespült	Abwasser	Fluoride, Cyanide, leicht freisetzbar

Die Laboranalysen zeigen die in Tabelle 23 angeführten Ergebnisse.

Tabelle 23: Analysenergebnisse des vierten Versuches

Probe	Parameter	Messwert	Einheit
V04-P1 Feststoff	pH-Wert	4,6	[-]
	Fluorid	23.200	[mg/kg TS]
	Cyanide, leicht freisetzbar	2,0	[mg/kg TS]
V04-P1 Flüssig	Fluorid	8.900	[mg/l]
	Cyanide, leicht freisetzbar	7,5	[mg/l]
V04-P2 Feststoff	pH-Wert	4,9	[-]
	Fluorid	9.830	[mg/kg TS]
	Cyanide, leicht freisetzbar	0,17	[mg/kg TS]
V04-P2 Flüssig	Fluorid	4,600	[mg/l]
	Cyanide, leicht freisetzbar	3,9	[mg/l]

Ergebnisse Versuch 04

Während in der Probe „V04-P2 Feststoff“ die Cyanid-Konzentration erneut unter dem Grenzwert der Massen- und auch der Reststoffdeponie liegt, werden die Fluorid Grenzwerte in beiden Feststoffproben um ein Vielfaches überschritten. Die Eluate der Proben „V04-P1 Feststoff“ und „V04-P2 Feststoff“ und auch die Zentrifugenüberstände „V04-P1 Flüssig“ und „V04-P2 Flüssig“ weisen deutlich höhere Fluoridwerte als die vergleichbaren Proben aus Versuch 02 und Versuch 03 auf. Im Vergleich zum Versuch 03 können nur 85,9 Massen-% der Fluoride statt 98 Massen-% entfernt werden. Abbildung 33 zeigt die prozentuelle Abnahme der Fluorid Konzentration.

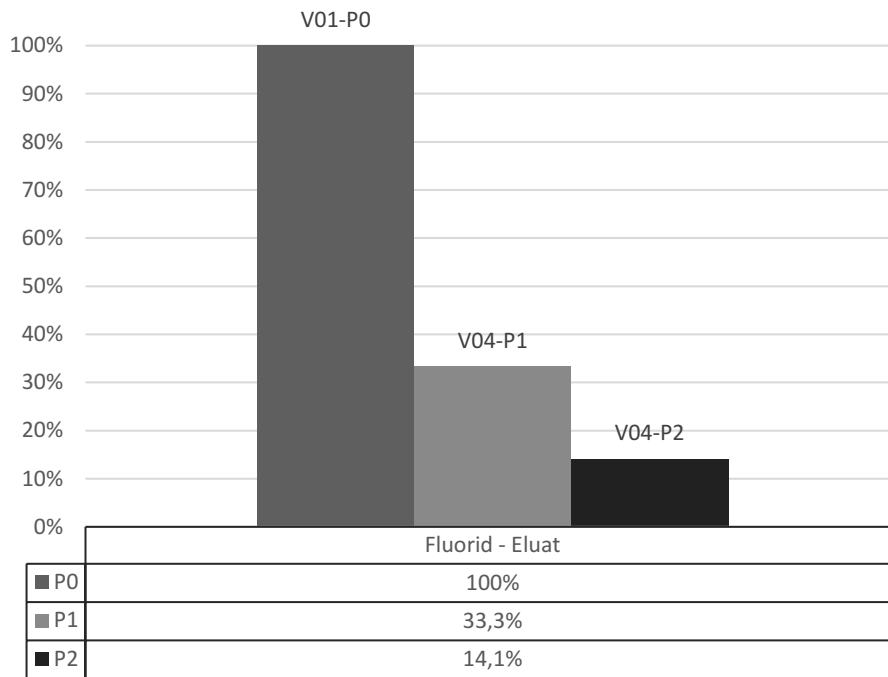


Abbildung 33: Schadstoffkonzentration der einzelnen Behandlungsstufen bezogen auf die Ausgangsprobe (Versuch 04)

Mit 0,17 mg/kg unterschreitet der gemessene Wert der leicht freisetzbaren Cyanide die Grenzwerte für die Massen- und auch für die Reststoffdeponie. Nach der Auswertung über die Gleichungen (16), (17) und (18) ist ersichtlich, dass sich während des Eluatversuchs 14.450 mg Fluorid/kg bei „V04-P1 Feststoff“ und 5.300 mg Fluorid/kg bei „V04-P2 Feststoff“ lösen. Aufgrund der nicht zufriedenstellenden Ergebnisse wird bei den nachfolgenden Versuchen auf eine Senkung des pH-Wertes auf unter 3 verzichtet.

3.3.7 Versuchsdurchführung Versuch 05

Zur weiteren Reduzierung der Fluorid-Konzentration in der Probe „V05-P2 Feststoff“ ist angedacht, den Spülvorgang nach der Säurebehandlung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung durchzuführen. Durch das zugesetzte Kalziumhydroxid wird eine Fällung von schwer löslichem CaF_2 erwartet, das sich in weiterer Folge beim Eluatversuch nicht lösen kann. Zur qualitativen Überprüfung der Fällungsreaktion erfolgt die Zugabe von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in die Rückstellprobe „V04-P1 Flüssig“ aus Versuch 04. Das Ergebnis nach der Feststoffabscheidung in der Laborzentrifuge ist in Abbildung 34 zu sehen.

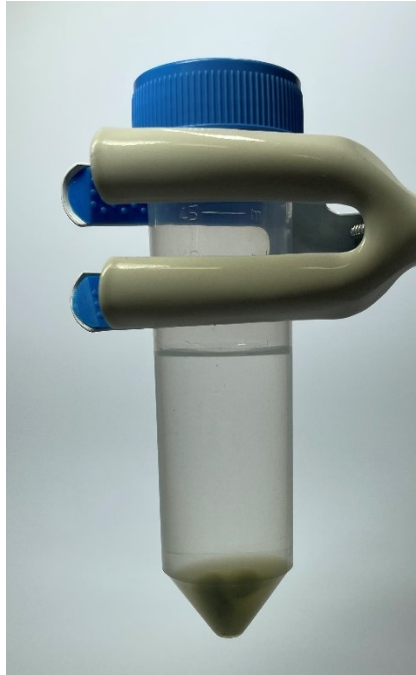


Abbildung 34: Abgeschiedenes CaF_2 und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aus dem Zentrifugenüberstand

Die Durchführung des Versuches bis zum Spülvorgang bleibt unverändert und verläuft ohne besondere Auffälligkeiten.

- $m_{\text{SPL feucht}} = 1.953,0 \text{ g}$
- $m_{\text{SPL trocken}} = 994,0 \text{ g}$
- $V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 215 \text{ mL}$
- $\text{pH}_{\text{nB}} = 3,2$

Für den Spülvorgang wird nur ein Teil der behandelten SPL-Suspension verwendet und im Verhältnis 1:10, bezogen auf die Masse, mit Kalziumhydroxidlösung für 30 Minuten gespült.

- $m_{\text{SPL feucht}} = 300 \text{ g}$
- $m_{\text{SPL trocken}} = 180 \text{ g}$
- $m_{\text{H}_2\text{O}} = 1.670 \text{ g}$
- $m_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 10,5 \text{ g}$

Nach der Phasentrennung in der Laborzentrifuge erfolgt die Übermittlung der in Tabelle 24 angeführten Proben an das Labor zur weiteren Analyse.

Tabelle 24: Auflistung der eingeschickten Proben

Probe	Beschreibung	Analyse	Parameter
V05-P2 Feststoff	Feststoff nach der Zentrifuge, SPL behandelt, mit Ca(OH) ₂ gespült	Eluat	Fluoride, Cyanide, leicht freisetzbar
V05-P2 Flüssig	Zentrifugenüberstand, SPL behandelt, mit Ca(OH) ₂ gespült	Abwasser	Fluoride, Cyanide, leicht freisetzbar

Die Ergebnisse der Laboranalysen sind in Tabelle 25 ersichtlich.

Tabelle 25: Analysenergebnisse des fünften Versuches

Probe	Parameter	Messwert	Einheit
V05-P2 Feststoff	pH-Wert	13,0	[-]
	Fluorid	304	[mg/kg TS]
	Cyanide, leicht freisetzbar	0,11	[mg/kg TS]
V05-P2 Flüssig	Fluorid	229	[mg/l]
	Cyanide, leicht freisetzbar	3,3	[mg/l]

Ergebnisse Versuch 05

Die Analysenergebnisse des fünften Versuches zeigen die erhoffte Reduzierung der Fluorid Konzentrationen im Eluat und im Zentrifugenüberstand. Durch den Spülvorgang mit Kalziumhydroxid können die Grenzwerte der Fluoride und leicht freisetzbaren Cyanide für die Verbringung des Abfalls auf der Massenabfalldeponie unterschritten werden. Die prozentuelle Abnahme der Fluoride kann, wie in Abbildung 35 ersichtlich, mit 99,6 Massen-% beziffert werden.

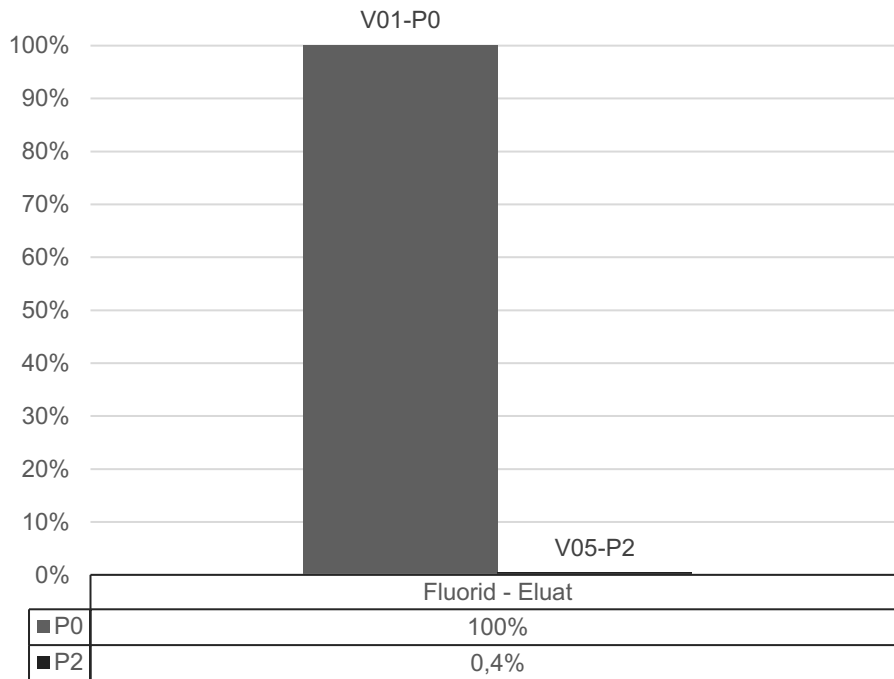


Abbildung 35: Schadstoffkonzentration der Probe V05-P2 bezogen auf die Ausgangsprobe (Versuch 05)

Der pH-Wert von 13,0 liegt genau am oberen Limit des Grenzwertes. Die Berechnung mit den Formeln (16), (17) und (18) zeigt, dass sich beim Eluatversuch lediglich 75 mg Fluorid/kg lösen. Für die Ablagerung des Elektrolyseausbruchmaterials auf der Reststoffdeponie muss der pH-Wert sowie die Fluorid-Konzentration im Eluat auf < 12 beziehungsweise < 150 mg/kg gesenkt werden.

3.3.8 Versuchsdurchführung Versuch 06

Für die Säurebehandlung der Suspension kommen folgende Mengen zum Einsatz.

- $m_{\text{SPL feucht}} = 3.200,0$ g
- $m_{\text{SPL trocken}} = 1.628,0$ g
- $V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 350$ mL
- $\text{pH}_{\text{nB}} = 3,2$

Durch die Erhöhung der Anzahl an Spülvorgängen wird versucht die Fluoridkonzentration im Eluat des Feststoffes weiter zu verringern. Nach der Trennung von fester und flüssiger Phase der behandelten Suspension erfolgt ein 30-minütiger Spülvorgang mit H_2O im Verhältnis 1:10, bezogen auf die Masse, gefolgt von einer erneuten Phasentrennung. Zur Bildung des schwerlöslichen Feststoffes CaF_2 wird der Feststoff wiederum im Verhältnis 1:10 für 30 Minuten mit Kalziumhydroxidlösung gespült (V06-P3). Als letzter Schritt ist ein Spülen mit Wasser im bekannten Verhältnis angedacht (V06-P4). Die Analyse der in Tabelle 26

angeführten Proben erfolgt im Labor. Alle Proben werden zentrifugiert und teilen sich in Feststoff und Zentrifugenüberstand auf.

Tabelle 26: Auflistung der eingeschickten Proben

Probe	Beschreibung	Analyse	Parameter
V06-P3 Feststoff	Feststoff nach der Zentrifuge, SPL behandelt, mit Ca(OH) ₂ gespült	Eluat	Fluoride, Cyanide, leicht freisetzbar
V06-P3 Flüssig	Zentrifugenüberstand, SPL behandelt, mit Ca(OH) ₂ gespült	Abwasser	Fluoride, Cyanide, leicht freisetzbar
V06-P4 Feststoff	Feststoff nach der Zentrifuge, SPL behandelt, P3 gespült	Eluat	Fluoride, Cyanide, leicht freisetzbar
V06-P4 Flüssig	Zentrifugenüberstand, SPL behandelt, P3 gespült	Abwasser	Fluoride, Cyanide, leicht freisetzbar

Die Laboranalysen liefern die in Tabelle 27 angeführten Ergebnisse.

Tabelle 27: Analysenergebnisse des sechsten Versuches

Probe	Parameter	Messwert	Einheit
V06-P3 Feststoff	pH-Wert	12,4	[-]
	Fluorid	530	[mg/kg TS]
	Cyanide, leicht freisetzbar	0,90	[mg/kg TS]
V06-P3 Flüssig	Fluorid	173	[mg/l]
	Cyanide, leicht freisetzbar	0,2	[mg/l]
V06-P4 Feststoff	pH-Wert	11,7	[-]
	Fluorid	261	[mg/kg TS]
	Cyanide, leicht freisetzbar	0,49	[mg/kg TS]
V06-P4 Flüssig	Fluorid	37	[mg/l]
	Cyanide, leicht freisetzbar	0,48	[mg/l]

Ergebnisse Versuch 06

Die Analysen des sechsten Versuches zeigen mit 261 mg Fluorid/kg und 0,49 mg Cyanid/kg bei einem pH-Wert von 11,7 erneut ein verbessertes Ergebnis verglichen zu den Versuchen 1 bis 4. Bereits bei der Probe „V06-P3 Feststoff“ kann die Schadstoffkonzentration um 99,2 Massen-% gesenkt werden. Durch den weiteren Spülvorgang kann der Fluorid-Gehalt von V06-P3 zu V06-P4 wie in Abbildung 36 zu sehen weiter gesenkt werden. Die prozentuelle Gesamtabnahme von Fluorid beträgt 99,6 Massen-%. Der Gehalt an leicht freisetzbaren Cyaniden ist im Vergleich zu den vorhergegangenen Versuchen leicht erhöht, unterschreitet mit 0,47 mg/kg dennoch die Deponiegrenzwerte.

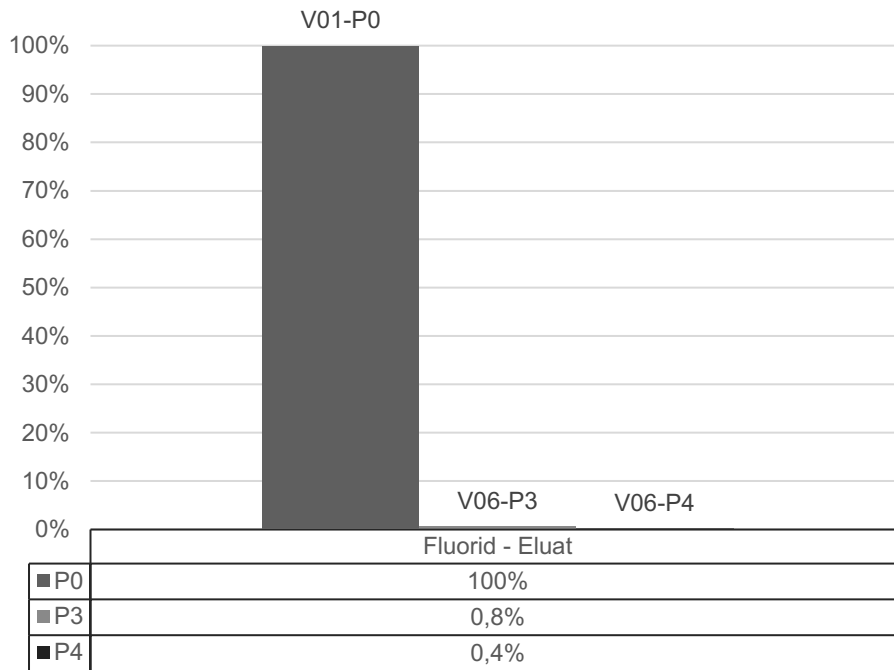


Abbildung 36: Schadstoffkonzentration der Proben P3 und P4 bezogen auf die Ausgangsprobe (Versuch 06)

Der Feststoff kann unter diesen Voraussetzungen auf der Massenabfalldéponie, jedoch nicht auf der Reststoffdeponie gelagert werden. Grund dafür ist die um 91 mg/kg zu hohe Fluorid-Konzentration im Eluat des Abfalls. Die Verwendung der Formeln (16), (17) und (18) zeigt, dass sich beim Eluatversuch 360 mg Fluorid/kg bei V06-P3 und 225 mg Fluorid/kg bei V06-P4 lösen.

4 Ergebnisse

Auf Basis der Ergebnisse aus den Versuchen können erste Planungsschritte für eine mögliche Behandlungsanlage für SPL-Abfall gesetzt werden. Dazu ist es nötig, das Verfahren in Form eines Rohrleitungs- und Instrumentenfließschemas abzubilden sowie sämtliche Feststoff- und Flüssigkeitsströme zu berechnen, um die Aggregate dimensionieren zu können.

4.1 Rohrleitungs- und Instrumentenfließschema

In Abbildung 37 sind die einzelnen Verfahrensschritte, angelehnt an den Ablauf der durchgeführten Versuche, ohne die Aufbereitungsaggregate Brecher und Mühle dargestellt. Dazu erfolgt eine Aufteilung des Verfahrens in folgende Bereiche:

- Bereich 1: Lagerung und Vorbereitung
- Bereich 2: Säurebehandlung und Puffer
- Bereich 3: Spülschritte
- Bereich 4: Abwasserbehandlung
- Bereich 5: Austrag

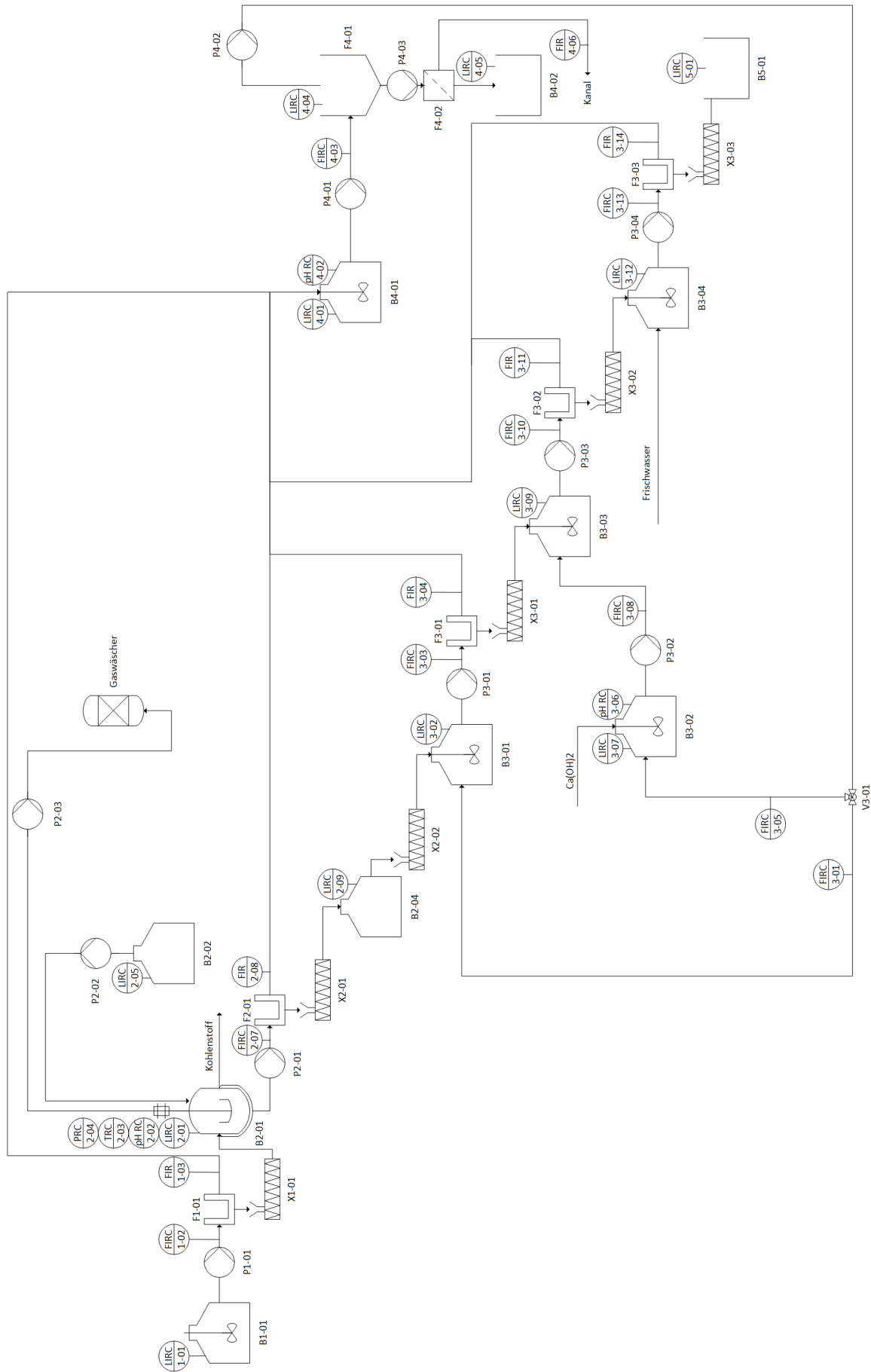


Abbildung 37: Fließschema einer möglichen Industrieanlage

Eine genaue Beschreibung der Behälter, Pumpen, Dekantierzentrifugen, Förderschnecken und Sensoren, sowie eine Erklärung des Kennzeichnungssystems kann Tabelle 28 bis Tabelle 37 im Anhang entnommen werden. Zur Entfernung bereits in der Suspension gelöster Schadstoffe erfolgt eine Entwässerung des Materials mithilfe der Dekantierzentrifuge F1-01, bevor der Feststoff im Reaktor B2-01 mit Säure behandelt wird. Um Schwankungen des Massenstromes auszugleichen und einen kontinuierlichen Betrieb zu ermöglichen, ist die Installation eines Pufferbehälters B2-04 zur Zwischenspeicherung von behandeltem und entwässertem Spent Potlining geplant. Aus diesem Behälter erfolgt der Transport über die Förderschnecke X2-02 zu Bereich 3. Dieser Bereich teilt sich in folgende Behandlungsschritte auf:

- B3-01 Spülen mit gereinigtem Abwasser aus Bereich 4
- B3-03 Spülen mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung, die in Behälter B3-02 mit gereinigtem Abwasser angesetzt werden soll
- B3-04 Spülen mit Frischwasser, um ein möglichst reines, deponiefähiges Produkt zu erhalten

Zwischen den Spülschritten hat stets eine Entwässerung zu erfolgen. Die Reinigung des Abwassers soll in Bereich 4 durch bewährte Abwasserbehandlungsmethoden erfolgen. Im Schrägklärer F4-01 trennt sich die gereinigte Flüssigkeit von den als CaF_2 abgeschiedenen Fluoriden. Zur Entwässerung des Kalziumfluorid-Dünnschlammes aus dem Schrägklärer ist die Installation einer Kammerfilterpresse angedacht. Das Produkt CaF_2 kann im Behälter B4-02 aufgefangen werden. Zusätzlich kann eine Reduktion der noch vorhandenen Cyanide durch Zugabe von H_2O_2 als Reduktionsmittel erfolgen. Ziel ist es, die Schadstoffgehalte im Abwasser möglichst gering zu halten, um einen großen Teil des gereinigten Prozesswassers zum Spülen verwenden zu können und somit Wasser zu sparen. Das überschüssige Abwasser soll nach Möglichkeit indirekt eingeleitet und durch Frischwasser im dritten Spülschritt ersetzt werden. B5-01 dient als Auffangbehälter für das deponiefähige Material.

4.2 Berechnungstabelle

Mithilfe der Versuchsdaten kann eine erste Dimensionierung der Behälter und der Aggregate erfolgen. Über eine Berechnungstabelle werden sämtlichen Stoffströme erfasst und quantifiziert. Die Daten der Tabelle sind so miteinander verknüpft, dass durch Eingabe der zu behandelnden Menge an SPL pro Jahr, der gewünschten Anzahl an Behandlungszyklen und deren Dauer alle Stoffströme und Behältergrößen automatisch angepasst werden. Weitere notwendige Parameter sind der Feststoffgehalt der Suspension, das Volumen an benötigter Schwefelsäure, das gewünschte Volumen an Spülwasser, die Anzahl und Dauer der Spülvorgänge sowie der erreichte Entwässerungsgrad durch die Dekantierzentrifugen. Alle

Behälter sind so dimensioniert, dass Schwankungen der Feststoff- und Flüssigkeitsströme kompensiert werden können. Die in Excel erstellte Berechnungstabelle ist im Anhang als Abbildung 39 ersichtlich.

4.3 CAD Zeichnung

Zur Visualisierung des geplanten Prozesses wird eine 3D-CAD Zeichnung im Programm Solid Edge angefertigt, die in Abbildung 38 zu sehen ist.



Abbildung 38: 3D-CAD Zeichnung des geplanten Prozesses

Alle Behälter und Aggregate in dieser Zeichnung sind maßstabsgetreu gezeichnet, sollen einen ersten Eindruck einer möglichen Industrieanlage sowie eine Abschätzung des Platzbedarfs ermöglichen.

5 Diskussion

Die Ergebnisse der durchgeführten Versuche unterstreichen die Schwierigkeit und Komplexität, die eine Behandlung des heterogenen Elektrolyseausbruchs mit sich bringt. Die theoretischen Hintergründe aus Kapitel 2.4 können nur teilweise bewiesen werden. Eine Schadstoffreduktion durch die Behandlung mit hochkonzentrierter Schwefelsäure ist möglich, jedoch gehen die Schadstoffe unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht vollständig in die Gasphase über. Daher ist es notwendig die Suspension in mehreren Schritten zu Spülen und zu entwässern um deponiefähiges Material zu erhalten. Auf eine Erwärmung des Materials wird aus wirtschaftlichen Gründen für den Betrieb einer möglichen Industrieanlage verzichtet. Weiters ist anzumerken, dass der Gaswäscher im Labormaßstab keine zufriedenstellenden Ergebnisse liefert. Die Menge an gelöstem Fluorid im Waschwasser entspricht nicht der Menge an den über das entstehende Gas aus dem Feststoff entwichenen Fluoride. Durch die geringe Löslichkeit von SiF_4 im Waschwasser und aufgrund der Tatsache, dass ein großer Teil der Fluoride gelöst in der flüssigen Phase der Suspension vorliegt, kann keine zufriedenstellende Menge an AlF_3 als Produkt erzeugt werden. Durch die Spülvorgänge und der damit notwendigen Abwasserbehandlung entsteht hingegen CaF_2 . Je nach Qualität und der Reinheit des Kalziumfluorids findet der Feststoff Anwendung als Produkt in z.B. der Zementindustrie. Positiv anzumerken ist die Reduktion der leicht freisetzbaren Cyanide, die nach der Behandlung kein Problem für die Deponierung des Feststoffes darstellen. Trotz der Probleme, hervorgerufen durch die herausfordernde Reduktion der Fluoride, ist festzustellen, dass durch die erfolgte Weiterentwicklung des Verfahrens deponiefähiges Material erzeugt werden kann.

Dem deponiefähigen Material und CaF_2 als Produkt stehen die hohen Investitionskosten für die verschiedenen Aggregate, der hohe Säurebedarf und der große Bedarf an Ca(OH)_2 für den Spülvorgang und für die Abwasserbehandlung gegenüber. Pro Tonne SPL trocken werden 220 Liter 80 Massen-%ige Schwefelsäure und 110 kg Ca(OH)_2 inklusive der Abwasserbehandlung benötigt. Ein weiterer in Betracht zuziehender Faktor ist der Unterschied zwischen den Kosten für die Ablagerung (Altlastenbeitrag) des SPL-Abfalls auf der Reststoffdeponie von 20,60 €/t und der Massenabfalldeponie von 29,80 €/t in Österreich. Weitere Verbesserungen des Prozesses können eine Deponierung auf der Reststoffdeponie ermöglichen, diese sind hingegen wieder mit erhöhten Entwicklungs-, Investitions- und Betriebskosten verbunden. Ein wirtschaftlicher Betrieb des entworfenen Prozesses ist abhängig von den Einkaufspreisen für die Chemikalien H_2SO_4 und Ca(OH)_2 sowie der Höhe an der erhaltenen Entschädigung für die Übernahme und Behandlung des Abfalls und der potentiellen Möglichkeit, das Kalziumfluorid industriell weiter zu verwenden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Gemäß der Aufgabenstellung wurde im Rahmen dieser Masterarbeit eine Literaturrecherche zur Erzeugung von metallischem Aluminium durchgeführt. Auf Basis diverser Fachbücher und verschiedenen wissenschaftlichen Veröffentlichungen erfolgte eine Beschreibung der einzelnen Prozessschritte der primären Aluminiumerzeugung, beginnend beim Erzabbau und dem Bayer Prozess bis hin zur Schmelzflusselektrolyse. Weiters wurde das Verfahren zur Erzeugung von sekundärem Aluminium erklärt. Besonderer Fokus lag auf der Charakterisierung des in der Elektrolyse anfallenden gefährlichen Abfalls, Spent Potlining (SPL) und den damit verbundenen Problemen bei der Entsorgung und Verwertung des Materials. Die Betrachtung bestehender Behandlungs- und Verwertungsverfahren zeigte, dass selbst nach vielen Jahren an Forschung und großem Interesse, vor allem seitens der großen Aluminiumhütten und der Abfallwirtschaft bis zum heutigen Zeitpunkt kein Prozess entwickelt werden konnte, der sich flächendeckend durchgesetzt hat. Zudem sind viele der erforschten Methoden nach der Inbetriebnahme nicht mehr aktiv oder konnten nach dem Probetrieb einer Pilotanlage nie den Status einer Industrieanlage erreichen.

Im experimentellen Teil lag der Schwerpunkt auf der Methodenentwicklung eines sauren Laugungsprozesses. Die in der Literatur gefundenen Theorien dazu konnten nur bedingt nachgewiesen werden. Dennoch gelang es durch die Erarbeitung eines mehrstufigen Prozesses, deponiefähiges Material und CaF_2 als Produkt zu erzeugen. Nachteilig zu beurteilen ist der große Bedarf an hochkonzentrierter Schwefelsäure und an Kalziumhydroxid, die dem wirtschaftlichen Betrieb der Anlage im Weg stehen könnten. Dennoch liefern die im Technikumsmaßstab durchgeführten Versuche eine fundierte Grundlage für die weitere Entwicklung und Verbesserung des erforschten Verfahrens. Um die teure Schwefelsäure zu substituieren, sollen im nächsten Schritt Versuche mit Abfallsäure erfolgen. Dafür notwendig ist eine Säure mit einem pH-Wert < 3 . Darüber hinaus sollte diese möglichst frei von Schadstoffen sein, um mögliche Grenzwertüberschreitungen bei einer Deponierung zu vermeiden und um die Abwasserbehandlungsstufe nicht zusätzlich zu belasten. Untersucht werden soll eine vollständige oder teilweise Substitution der Schwefelsäure durch Abfallsäure. Dazu sind Versuche mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen von H_2SO_4 und Abfallsäure notwendig. Weiters bedarf es einer Verbesserung des Wäscherdesigns um die gasförmigen Fluoride in Form von AlF_3 auszufällen, einer genaueren Betrachtung der Abwasserbehandlung abhängig von der Zusammensetzung der Abfallsäure sowie einer möglichen Abtrennung und Verwertung des im Reaktor flotierten Kohlenstoffs.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Aluminium - Bedeutung und Gewinnung.
- [2] Mortimer C. E. und U. Müller (Hg.): Chemie. Thieme, Stuttgart (2019).
- [3] Lumley R.: Fundamentals of Aluminium Metallurgy. In: Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering Ser. Elsevier Science & Technology, Cambridge (2011).
- [4] Nunez P.: Developing Guidance to Support Sustainable Spent Pot Lining (SPL) Management Across the Aluminum Industry. JOM, 72 (2020), 3334–3340.
- [5] Budd Geoff: Resources and Production of Aluminium. TALAT Lecture 1101 (1999) online proceedings.
- [6] Ostermann F.: Anwendungstechnologie Aluminium. In: VDI-Buch. Springer Vieweg, Berlin u. a. (2014).
- [7] Gesamtverband der Aluminiumindustrie e.V. (Hg.): Der Werkstoff Aluminium.
- [8] Karl J. Thome-Kozmiensky, Daniel Goldmann (Hg.): Recycling und Rohstoffe. TK Verlag Karl Thome_Kozmiensky, Neuruppin (2015).
- [9] Umweltbundesamt Deutschland: Aluminium - Hinweise zum Recycling. Internet: <https://www.umweltbundesamt.de/aluminium-0#hinweise-zum-recycling>.
- [10] Holywell G. und R. Breault: An Overview of Useful Methods to Treat, Recover, or Recycle Spent Potlining. JOM, 65 (2013), 1441–1451.
- [11] Samec N., D. Miksa und F. Kokalj: Recycling possibilities of spent potlining from the aluminium industry. Waste Management and the Environment II, 78 (2004) online proceedings.
- [12] Abu-Eishah S. I. et al.: A Zero-Waste Process for the Treatment of Spent Potliner (SPL) Waste. IntechOPEN, 2021 (2021), 1–24.
- [13] Tschöpe K. et al.: Chemical Degradation of Cathode Linings in Hall-Héroult Cells—An Autopsy Study of Three Spent Pot Linings. Metallurgical and Materials Transactions B, 43 (2012), 290–301.
- [14] CHEMIE.DE Information Service GmbH: Fluor und Fluorverbindungen. Internet: https://www.chemie.de/lexikon/Fluor.html#Toxikologie_von_Fluor_und_Fluorverbindungen (Zugriff: 15.04.2022).
- [15] CHEMIE.DE Information Service GmbH: Cyanwasserstoff. Internet: <https://www.chemie.de/lexikon/Cyanwasserstoff.html> (Zugriff: 15.04.2022).

- [16] Bundesministerium Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation und Technologie: Grundsätze der Abfallwirtschaft. Internet:
https://www.bmk.gv.at/themen/klima_umwelt/abfall/aws/awsgrundsaeetze.html.
- [17] Personnet P. B. (Hg.): Treatment and Reuse of Spent Pot Lining, an Industrial Application in a Cement Kiln (1999).
- [18] Chapman C., H. Ly und D. Deean – METHOD FOR TREATING SPENT POT LINER (Anmeldung: 02.10.).
- [19] Malte P.: R&D of a Cyclone Melting Technology for Converting SPL to Useful Glass Fiber Products (2002).
- [20] Wangxing L. und C. Xiping: Development Status of Processing Technology for Spent Potlining in China. Light Metals, 2010, 1064–1069.
- [21] Schubert H. (Hg.): Handbuch der mechanischen Verfahrenstechnik // Handbuch der Mechanischen Verfahrenstechnik. Wiley-VCH, Weinheim (20XX- // 2012).
- [22] Ruiz de Veye C. und I. Alfaro Abreu: European Patent Office EP2083092 A1 – Process for recycling spent pot linings (SPL) from primary aluminium production.
- [23] Rechtsinformation des Bundes: Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über Deponien. Internet:
<https://www.ris.bka.gv.at/GeltendeFassung.wxe?Abfrage=Bundesnormen&Gesetzesnummer=20005653> (Zugriff: 15.04.2022).
- [24] Austrian Standards International 2018. ÖNORM S 2117:2018-02 (2018).
- [25] Siliciumtetrafluorid – Chemie-Schule. Internet: <https://www.chemie-schule.de/KnowHow/Siliciumtetrafluorid> (Zugriff: 02.05.2022).
- [26] Natriumfluorid. Internet: <https://www.chemie.de/lexikon/Natriumfluorid.html> (Zugriff: 02.05.2022).
- [27] CHEMIE.DE Information Service GmbH: Siliciumtetrafluorid. Internet:
[https://www.chemie.de/lexikon/Siliciumtetrafluorid.html#:~:text=Siliciumtetrafluorid%20\(SiF4\)%2C%20eine,Druck%20von%2050%20at%20verfl%C3%BCssigbar](https://www.chemie.de/lexikon/Siliciumtetrafluorid.html#:~:text=Siliciumtetrafluorid%20(SiF4)%2C%20eine,Druck%20von%2050%20at%20verfl%C3%BCssigbar.). (Zugriff: 15.04.2022).
- [28] Fluorokieselsäure. Internet:
<https://www.spektrum.de/lexikon/chemie/fluorokieselsaeure/3410> (Zugriff: 02.05.2022).
- [29] CHEMIE.DE Information Service GmbH: Aluminiumfluorid. Internet:
<https://www.chemie.de/lexikon/Aluminiumfluorid.html> (Zugriff: 15.04.2022).

- [30] CHEMIE.DE Information Service GmbH: Natriumsulfat. Internet:
<https://www.chemie.de/lexikon/Natriumsulfat.html> (Zugriff: 25.04.2022).

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Prognostizierte Entwicklung der jährlichen Aluminiumproduktion bis 2040 [4].....	3
Abbildung 2:	Prozessschema, Stoff- und Energieströme der Aluminiumgewinnung [1]	4
Abbildung 3:	Schema des Bayer-Prozesses zur Gewinnung von Al_2O_3 [7]	5
Abbildung 4:	Phasendiagramm Kryolith-Aluminiumoxid [1]	7
Abbildung 5:	Aufbau der Elektrolysezelle zur Aluminiumgewinnung [6].....	7
Abbildung 6:	Recyclingschema für Alt- und Neuschrotte [6]	9
Abbildung 7:	Entwicklung der weltweiten Aluminiumproduktion [4].....	11
Abbildung 8:	Schichten aus in die Ofenausmauerung diffundiertem Elektrolyt [13]	12
Abbildung 9:	Umgekehrte Pyramide der 5-stufigen Abfallhierarchie [16]	15
Abbildung 10:	Schema des Flotationsprozesses des Yichun Smelters in China [20].....	21
Abbildung 11:	Graphische Darstellung des LCL&L Schemas [10].....	22
Abbildung 12:	Aufnahme eines typischen Ausbruchsstückes < 0,22 m	27
Abbildung 13:	Kugelmühle zur Zerkleinerung des Ausbruchmaterials	29
Abbildung 14:	Korngrößenverteilungen der angelieferten Probe, der Proben nach den Zerkleinerungsschritten	30
Abbildung 15:	SPL vor der Trocknung (links) und nach der Trocknung (rechts).....	31
Abbildung 16:	Versuchsaufbau zur Ermittlung des Gasbildungspotentials	32
Abbildung 17:	Darstellung des summierten Gasvolumens pro Versuch	34
Abbildung 18:	pH-Wert Verlauf der SPL-Suspension bei Zugabe von 80 Massen-%iger H_2SO_4	34
Abbildung 19:	Versuchsaufbau für die Hauptversuche.....	36
Abbildung 20:	Glasreaktor gefüllt mit SiF_4	38
Abbildung 21:	Flotation des Kohlenstoffes in einem Becherglas	38
Abbildung 22:	Gaswäscher mit Vakuumpumpe zur Unterdruckerzeugung	39
Abbildung 23:	SPL-Suspension vor der Säurebehandlung.....	40
Abbildung 24:	SPL-Suspension nach der Säurebehandlung.....	40
Abbildung 25:	Niederschlag in der Fritte des Gaswäschers	41
Abbildung 26:	Schadstoffkonzentration von V01-P1 bezogen auf die Ausgangsprobe (Versuch 01).....	43
Abbildung 27:	Feststoff und Flüssigphase nach dem Zentrifugieren	44
Abbildung 28:	SPL Feststoff nach dem Zentrifugieren und Abziehen des Überstandes	44
Abbildung 29:	Schadstoffkonzentration der einzelnen Behandlungsstufen bezogen auf die Ausgangsprobe (Versuch 02)	48
Abbildung 30:	Kristall im Zentrifugenüberstand der behandelten Probe	49

Abbildung 31:	XRD Analyse des gebildeten Feststoffes.....	49
Abbildung 32:	Schadstoffkonzentration der einzelnen Behandlungsstufen bezogen auf die Ausgangsprobe (Versuch 03)	51
Abbildung 33:	Schadstoffkonzentration der einzelnen Behandlungsstufen bezogen auf die Ausgangsprobe (Versuch 04)	54
Abbildung 34:	Abgeschiedenes CaF_2 und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aus dem Zentrifugenüberstand	55
Abbildung 35:	Schadstoffkonzentration der Probe V05-P2 bezogen auf die Ausgangsprobe (Versuch 05)	57
Abbildung 36:	Schadstoffkonzentration der Proben P3 und P4 bezogen auf die Ausgangsprobe (Versuch 06)	59
Abbildung 37:	Fließschema einer möglichen Industrieanlage.....	61
Abbildung 38:	3D-CAD Zeichnung des geplanten Prozesses.....	63
Abbildung 39:	Graphische Darstellung der Berechnungstabelle.....	79

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Elektrochemische Spannungsreihe [2]	2
Tabelle 2:	Zusammensetzung von abbauwürdigem Bauxit [6, 7].....	4
Tabelle 3:	Zusammensetzung von Spent Potlining [10].....	12
Tabelle 4:	Beispiele für die Ablagerung von unbehandeltem SPL [10]	16
Tabelle 5:	Nutzung von unbehandeltem SPL [10]	17
Tabelle 6:	Verwertungs- und Behandlungsverfahren [10].....	18
Tabelle 7:	Grenzwerte für die Gehalte im Eluat für die Annahme auf Reststoff- und Massenabfalldeponien [23].....	24
Tabelle 8:	Korngrößenverteilung der angelieferten Probe	27
Tabelle 9:	Ergebnis der Analyse zur Ermittlung des Mineralienbestandes	28
Tabelle 10:	Analysenergebnisse des Eluatversuchs	28
Tabelle 11:	Korngrößenverteilung der Probe nach dem Backenbrecher	28
Tabelle 12:	Bestimmung der Trockensubstanz	31
Tabelle 13:	Auflistung der durchgeführten Versuche zur Bestimmung des Gasbildungspotentials	33
Tabelle 14:	Auflistung der eingeschickten Proben.....	41
Tabelle 15:	Analysenergebnisse des ersten Versuches	41
Tabelle 16:	Trockensubstanzbestimmung der Probe V01-P0, vor und nach der Laborzentrifuge	44
Tabelle 17:	Trockensubstanzbestimmung der Probe V01-P1, vor und nach dem Zentrifugieren	45
Tabelle 18:	Auflistung der eingeschickten Proben.....	46
Tabelle 19:	Analysenergebnisse des zweiten Versuches.....	46
Tabelle 20:	Auflistung der eingeschickten Proben.....	50
Tabelle 21:	Analysenergebnisse des dritten Versuches	51
Tabelle 22:	Auflistung der eingeschickten Proben.....	52
Tabelle 23:	Analysenergebnisse des vierten Versuches	53
Tabelle 24:	Auflistung der eingeschickten Proben.....	56
Tabelle 25:	Analysenergebnisse des fünften Versuches	56
Tabelle 26:	Auflistung der eingeschickten Proben.....	58
Tabelle 27:	Analysenergebnisse des sechsten Versuches.....	58
Tabelle 28:	Benennung der Anlagenbereiche	73
Tabelle 29:	Benennung von Apparaten, Maschinen, Armaturen und Geräten.....	73
Tabelle 30:	Benennung von Sensoren	73
Tabelle 31:	Sensorenliste zum Rohrleitungs- und Instrumentenfließschema	74

Tabelle 32:	Fortsetzung Sensorenliste zum Rohrleitungs- und Instrumentenfließschema	75
Tabelle 33:	Fortsetzung Sensorenliste zum Rohrleitungs- und Instrumentenfließschema	76
Tabelle 34:	Behälterliste zum Rohrleitungs- und Instrumentenfließschema	76
Tabelle 35:	Pumpenliste zum Rohrleitungs- und Instrumentenfließschema	77
Tabelle 36:	Liste der Trennaggregate zum Rohrleitungs- und Instrumentenfließschema	78
Tabelle 37:	Liste der Schneckenförderer zum Rohrleitungs- und Instrumentenfließschema.....	78

10 Anhang A

10.1 Anlagenkennzeichnungssystem

Tabelle 28: Benennung der Anlagenbereiche

Ziffer	Bezeichnung
1	Lagerung und Vorbereitung
2	Säurebehandlung und Puffer
3	Spülschritte
4	Abwasserbehandlung
5	Austrag

Tabelle 29: Benennung von Apparaten, Maschinen, Armaturen und Geräten

Kennbuchstabe	Benennung
B	Behälter
F	Dekanter, Kammerfilterpresse, Schrägklärer
M	Frequenzumrichter, Stellantrieb
P	Pumpe
X	Schneckenförderer
V	Ventil

Tabelle 30: Benennung von Sensoren

Kennbuchstabe	Gruppe 1: Messgröße	Gruppe 2: Verarbeitung
C	-	Selbsttätige Regelung
F	Durchfluss	-
I	-	Anzeige
L	Füllstand	-
P	Druck	-
R	-	Registrierung
T	Temperatur	-

Tabelle 31: Sensorenliste zum Rohrleitungs- und Instrumentenfließschema

	ID	Beschreibung	Messbereich	Einheit	Art	Temperatur	pH
LIRC	1-01	Füllstandsmessung des Behälters B1-01 und Steuerung der Pumpe P1-01	0-3,3	[mWassersäule]	SPL-Suspension	10-30	9-12
FIRC	1-02	Durchflussmessung zur Steuerung der Pumpe P1-01 und des Dekanters F1-01	0-500	[l/h]	SPL-Suspension	10-30	9-12
FIR	1-03	Durchflussmessung zur Erfassung des Abwasserteilstromes	0-500	[l/h]	Abwasser	10-30	9-12
LIRC	2-01	Füllstandsmessung zur Steuerung der Pumpen P2-01, P2-02 & P2-03 und der Förderschnecke X1-01	0-5	[mWassersäule]	SPL-Suspension	10-50	1-14
pH RC	2-02	pH Messung zur Steuerung der Pumpen P2-02 und P2-03	1-14	[-]	SPL-Suspension	10-50	1-14
TRC	2-03	Temperaturmessung zur Steuerung der Pumpen P2-02 und P2-03	10-50	[°C]	SPL-Suspension	10-50	1-14
PRC	2-04	Druckmessung zur Steuerung der Pumpen P2-02, P2-03 und des Gebläses P2-04	0-2	[bar]	SPL-Suspension	10-50	1-14
LIRC	2-05	Füllstandsmessung zur Steuerung der Pumpe P2-02	0-3,3	[mWassersäule]	HCl	10-30	1-7
LIRC	2-06	Füllstandsmessung zur Steuerung der Pumpe P2-03	4	[L/s]	H2SO4	10-30	1-7
FIRC	2-07	Durchflussmessung zur Steuerung der Pumpe P2-01 und des Dekanters F2-01	0-500	[l/h]	SPL-Suspension	10-50	1-7
FIRC	2-08	Durchflussmessung zur Erfassung des Abwasserteilstromes	0-500	[l/h]	Abwasser	10-50	1-7
LIRC	2-09	Füllstandsmessung zur Steuerung der Förderschnecken X2-01 und X2-02	0-3,3	[mWassersäule]	SPL entwässert	10-30	1-7
FIRC	3-01	Durchflussmessung zur Erfassung des Zulaufes für B3-01	0-6500	[l/h]	gereinigtes Abwasser	10-30	7-12

Tabelle 32: Fortsetzung Sensorenliste zum Rohrleitungs- und Instrumentenfließschema

	ID	Beschreibung	Messbereich	Einheit	Art	Temperatur	pH
LIRC	3-02	Füllstandsmessung zur Steuerung der Pumpe P3-01, der Förderschnecke X2-02 und des Regelventils V3-01	0-3,3	[mWassersäule]	SPL-Suspension	10-30	4-12
FIRC	3-03	Durchflussmessung zur Steuerung der Pumpe P3-01 und des Dekanters F3-01	0-6500	[l/h]	SPL-Suspension	10-30	4-10
FIR	3-04	Durchflussmessung zur Erfassung des Abwasserteilstromes	0-6500	[l/h]	Abwasser	10-30	4-10
FIRC	3-05	Durchflussmessung zur Erfassung des Zulaufes für B3-02	0-6500	[l/h]	gereinigtes Abwasser	10-30	7-12
LIRC	3-06	Füllstandsmessung zur Steuerung des Regelventils V3-01, der Ca(OH) ₂ Zufuhr und der Pumpe P3-02	0-3,3	[mWassersäule]	Ca(OH) ₂ Lösung	10-30	7-14
pH RC	3-07	pH Messung zur Steuerung der Ca(OH) ₂ Zufuhr	7-14	[-]	Ca(OH) ₂ Lösung	10-30	7-14
FIRC	3-08	Durchflussmessung zur Steuerung der Pumpe P3-02	0-6500	[l/h]	Ca(OH) ₂ Lösung	10-30	7-14
LIRC	3-09	Füllstandsmessung zur Steuerung der Pumpe P3-02, P3-02 und der Förderschnecke X3-01	0-3,3	[mWassersäule]	SPL-Suspension	10-30	7-12
FIRC	3-10	Durchflussmessung zur Steuerung der Pumpe P3-03 und des Dekanters F3-02	0-6500	[l/h]	SPL-Suspension	10-30	7-12
FIR	3-11	Durchflussmessung zur Erfassung des Abwasserteilstromes	0-6500	[l/h]	Abwasser	10-30	7-12
LIRC	3-12	Füllstandsmessung zur Steuerung der Pumpe P3-04 und der Förderschnecke X3-02	0-3,3	[mWassersäule]	SPL-Suspension	10-30	7-12
FIRC	3-13	Durchflussmessung zur Steuerung der Pumpe P3-04 und des Dekanters F3-03	0-6500	[l/h]	SPL-Suspension	10-30	7-12
FIR	3-14	Durchflussmessung zur Erfassung des Abwasserteilstromes	0-6500	[l/h]	Abwasser	10-30	7-12
LIRC	4-01	Füllstandsmessung im Abwasserbehälter zur Steuerung der Ca(OH) ₂ Zugabe	0-3,3	[mWassersäule]	Abwasser	10-30	7-12

Tabelle 33: Fortsetzung Sensorenliste zum Rohrleitungs- und Instrumentenfließschema

	ID	Beschreibung	Messbereich	Einheit	Art	Temperatur	pH
pH RC	4-02	pH Messung zur Steuerung der Ca(OH) ₂ Zufuhr	3-14	[-]	Abwasser	10-30	3-14
FIRC	4-03	Durchflussmessung zur Steuerung der Pumpe P4-01	0-20000	[l/h]	Abwasser	10-30	7-14
LIRC	4-04	Füllstandsmessung zur Steuerung der Pumpen P4-01, P4-02 und P4-03	0-5	[m _{Wassersäule}]	Abwasser	10-30	7-14
LIRC	4-05	Füllstandsmessung im Feststoffbehälter CaF ₂	0-1,5	[m] oder [kg]	CaF ₂ entwässert	10-30	5-12
LIRC	5-01	Füllstandsmessung im Feststoffbehälter, SPL Deponie	0-2	[m] oder [kg]	SPL entwässert	10-30	5-12

Tabelle 34: Behälterliste zum Rohrleitungs- und Instrumentenfließschema

ID	Typ	Funktion	Volumen [m ³]	Art	Temperatur	pH
B1-01	Tank	Pufferbehälter mit SPL Suspension	10,00	SPL Suspension	10-30	9-14
B2-01	Reaktor	Säurelaugung	2,00	Säurelaugung SPL	10-50	2-14
B2-02	Tank	Vorratsbehälter für Säure (chemisch beständig)	5,00	H ₂ SO ₄ (bis 80%)	10-30	1-7
B2-03	Tank	Pufferbehälter	5,00	SPL entwässert	10-50	1-7
B3-01	Tank	Spültank 1	5,00	SPL + Spülwasser	10-30	4-12
B3-02	Tank	Ca(OH) ₂ Ansetzbecken	5,00	Ca(OH) ₂ + Abwasser	10-30	7-14
B3-03	Tank	Ca(OH) ₂ Spültank 2	5,00	Ca(OH) ₂ Suspension	10-30	7-14
B3-04	Tank	Spültank 3	5,00	Spülen mit Frischwasser	10-30	7-12
B4-01	Tank	Pufferbehälter Abwasserbehandlung	10,00	Abwassertank mit Fällung und H ₂ O ₂	10-30	7-12
B4-02	Mulde	CaF ₂ Mulde	4,00	Lagerbehälter für festes CaF ₂	10-30	5-12
B5-01	Mulde	SPL Mulde	10,00	Lagerbehälter für deponiefähigen SPL	10-30	5-12

Tabelle 35: Pumpenliste zum Rohrleitungs- und Instrumentenfließschema

ID	Beschreibung	Art	Medium	Volumenstrom [m³/h]	pH-Wert
P1-01	von B1-01 zu F1-01	Schlauchpumpe	SPL Suspension	0,55	9-14
P2-01	von B2-01 zu F2-01	Schlauchpumpe	behandelte SPL Suspension	0,57	2-14
P2-02	von B2-02 zu B2-01	Kreiselpumpe	H ₂ SO ₄	0,08	1-7
P2-04	von B2-01 zum Gaswäscher	Gebälse	SiF ₄ , Abgase	8	3-12
P3-01	von B3-01 zu F3-01	Kreiselpumpe	behandelte & gespülte SPL Suspension	6,5	4-12
P3-02	von B3-02 zu B3-03	Kreiselpumpe	gesättigte Ca(OH) ₂ Lösung	6,5	7-14
P3-03	von B3-03 zu F3-02	Kreiselpumpe	Spülwasser mit Ca(OH) ₂	6,5	7-14
P3-04	von B3-04 zu F3-03	Kreiselpumpe	Spülwasser basisch	6,5	7-12
P4-01	von B4-01 zu F4-01	Kreiselpumpe	Abwasserbehandlung	18,5	7-12
P4-02	von B4-02 zu B3-01 und B3-02	Kreiselpumpe	Abwasser zum Spülen	12	5-12
P4-03	von F4-01 zu F4-02	Schlauchpumpe	Befüllung der Kammerfilterpresse	-	5-12

Tabelle 36: Liste der Trennaggregate zum Rohrleitungs- und Instrumentenfließschema

ID	Bezeichnung	Funktion	Eintritt			Austritt		Art
			[kg/h]	[%TS]	[m ³ /h]	[kg/h]	[%TS]	
F1-01	Dekanter	SPL Entwässerung vor der Säurebehandlung	744	50	0,124	620	60	SPL
F2-01	Dekanter	SPL Entwässerung nach der Säurebehandlung	725	50	0,124	601	60	SPL behandelt
F3-01	Dekanter	SPL Entwässerung nach dem 1. Spülschritt	6.531	6	5.929	601	60	SPL gespült
F3-02	Dekanter	SPL Entwässerung nach dem 2. Spülschritt	6.531	6	5.929	601	60	SPL gespült
F3-03	Dekanter	SPL Entwässerung nach dem 3. Spülschritt	6.531	6	5.929	601	60	SPL gespült
F4-01	Schräglklärer	Trennen des gefällten CaF ₂ von der flüssigen Phase	18.140	0,2	-	-	-	CaF ₂ Schlamm
F4-02	Kammerfilterpresse	Entwässerung des CaF ₂ Dünnschlammes	-	-	-	-	-	CaF ₂ entwässert

Tabelle 37: Liste der Schneckenförderer zum Rohrleitungs- und Instrumentenfließschema

ID	Bezeichnung	Funktion	Massenstrom [kg/h]
X1-01	Schneckenförderer	von F1-01 zu B2-01	620
X2-01	Schneckenförderer	von F2-01 zu B2-04	600
X2-02	Schneckenförderer	von B2-04 zu B3-01	600
X3-01	Schneckenförderer	von F3-01 zu B3-03	600
X3-02	Schneckenförderer	von F3-02 zu B3-04	600
X3-03	Schneckenförderer	von F3-03 zu B5-01	600

10.2 Berechnungstabelle

<table border="1"> <thead> <tr> <th>Chargen pro Jahr</th> <th>Wochen</th> <th>Arbeitstage</th> <th>Stunden</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>2</td> <td>8</td> <td>7</td> <td>24</td> </tr> </tbody> </table> <table border="1"> <tr> <td>Betriebsstunden [h]</td> <td>2688</td> </tr> </table>	Chargen pro Jahr	Wochen	Arbeitstage	Stunden	2	8	7	24	Betriebsstunden [h]	2688	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Einsatzmaterial [t]</th> <th>Suspension [%]</th> <th>Suspension [t]</th> <th>Dichte [kg/m3]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1000</td> <td>50%</td> <td>2000</td> <td>1400,00</td> </tr> </tbody> </table> <table border="1"> <tr> <td>Massenstrom [kg/h]</td> <td>744,05</td> <td>0,53</td> </tr> <tr> <td>Volumenstrom [m³/h]</td> <td>0,53</td> <td></td> </tr> </table>	Einsatzmaterial [t]	Suspension [%]	Suspension [t]	Dichte [kg/m3]	1000	50%	2000	1400,00	Massenstrom [kg/h]	744,05	0,53	Volumenstrom [m³/h]	0,53		<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Suspensionsströme</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>TS</td> <td>60%</td> </tr> <tr> <td>SPL Suspension [kg/h]</td> <td>620</td> </tr> <tr> <td>SPL Suspension [m3/h]</td> <td>0,44</td> </tr> <tr> <td>SPL abzüglich Kohlenstoff [kg/h]</td> <td>601</td> </tr> <tr> <td>Kohlenstoff [kg/h]</td> <td>19</td> </tr> </tbody> </table> <table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Abwasserströme</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Entwässerung #1 [L/h]</td> <td>124 basisch</td> </tr> <tr> <td>Entwässerung #2 [L/h]</td> <td>124 sauer</td> </tr> <tr> <td>Entwässerung #3 [L/h]</td> <td>5.929 sauer</td> </tr> <tr> <td>Entwässerung #4 [L/h]</td> <td>5.929 basisch</td> </tr> <tr> <td>Entwässerung #5 [L/h]</td> <td>5.929 basisch</td> </tr> <tr> <td>Gesamtmenge [L/h]</td> <td>18.035 ?</td> </tr> </tbody> </table>	Suspensionsströme		TS	60%	SPL Suspension [kg/h]	620	SPL Suspension [m3/h]	0,44	SPL abzüglich Kohlenstoff [kg/h]	601	Kohlenstoff [kg/h]	19	Abwasserströme		Entwässerung #1 [L/h]	124 basisch	Entwässerung #2 [L/h]	124 sauer	Entwässerung #3 [L/h]	5.929 sauer	Entwässerung #4 [L/h]	5.929 basisch	Entwässerung #5 [L/h]	5.929 basisch	Gesamtmenge [L/h]	18.035 ?	<table border="1"> <tr> <td>MM Ca(OH)2</td> <td>74,093</td> </tr> <tr> <td>MM Fluor</td> <td>18,99</td> </tr> </table> <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>[mg/L] Fluorid</th> <th>[mg/h] Fluorid</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Entwässerung #1</td> <td>12.000</td> <td>1488095,2</td> </tr> <tr> <td>Entwässerung #2</td> <td>15.000</td> <td>1860119,0</td> </tr> <tr> <td>Entwässerung #3</td> <td>2.300</td> <td>13636997,8</td> </tr> <tr> <td>Entwässerung #4</td> <td>250</td> <td>1482282,4</td> </tr> <tr> <td>Entwässerung #5</td> <td>170</td> <td>1007952,0</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>19475446,43 [mg/h] Fluorid gesamt</td> </tr> </tbody> </table> <table border="1"> <tr> <td></td> <td>19475,4 [g/h] Fluorid gesamt</td> </tr> <tr> <td></td> <td>19,48 [kg/h] Fluorid gesamt</td> </tr> <tr> <td></td> <td>1025,6 mol Fluorid</td> </tr> </table> <table border="1"> <tr> <td></td> <td>512,8 mol Ca(OH)2</td> </tr> <tr> <td></td> <td>37993,5 g Ca(OH)2</td> </tr> <tr> <td></td> <td>38,0 kg Ca(OH)2</td> </tr> </table> <table border="1"> <tr> <td></td> <td>102126,6 t Ca(OH)2</td> </tr> <tr> <td></td> <td>102,1 t Ca(OH)2</td> </tr> </table> <table border="1"> <tr> <td></td> <td>361 [kg/h] TS</td> </tr> <tr> <td></td> <td>241 [kg/h] Flüssigkeit</td> </tr> </table> <table border="1"> <tr> <td></td> <td>553323,4 [mg/h] Fluorid</td> </tr> <tr> <td></td> <td>553,3 [g/h] Fluorid</td> </tr> <tr> <td></td> <td>29,1 mol Fluorid</td> </tr> </table> <table border="1"> <tr> <td></td> <td>14,6 mol Ca(OH)2</td> </tr> <tr> <td></td> <td>1079,4 g Ca(OH)2</td> </tr> <tr> <td></td> <td>1,1 kg/h Ca(OH)2</td> </tr> </table> <table border="1"> <tr> <td></td> <td>2901,6 kg ges. Ca(OH)2</td> </tr> </table> <table border="1"> <tr> <td></td> <td>105,0 t Ca(OH)2 pro Jahr</td> </tr> </table> <table border="1"> <tr> <td></td> <td>0,0 t CaF2 pro Jahr</td> </tr> </table>	MM Ca(OH)2	74,093	MM Fluor	18,99		[mg/L] Fluorid	[mg/h] Fluorid	Entwässerung #1	12.000	1488095,2	Entwässerung #2	15.000	1860119,0	Entwässerung #3	2.300	13636997,8	Entwässerung #4	250	1482282,4	Entwässerung #5	170	1007952,0			19475446,43 [mg/h] Fluorid gesamt		19475,4 [g/h] Fluorid gesamt		19,48 [kg/h] Fluorid gesamt		1025,6 mol Fluorid		512,8 mol Ca(OH)2		37993,5 g Ca(OH)2		38,0 kg Ca(OH)2		102126,6 t Ca(OH)2		102,1 t Ca(OH)2		361 [kg/h] TS		241 [kg/h] Flüssigkeit		553323,4 [mg/h] Fluorid		553,3 [g/h] Fluorid		29,1 mol Fluorid		14,6 mol Ca(OH)2		1079,4 g Ca(OH)2		1,1 kg/h Ca(OH)2		2901,6 kg ges. Ca(OH)2		105,0 t Ca(OH)2 pro Jahr		0,0 t CaF2 pro Jahr
Chargen pro Jahr	Wochen	Arbeitstage	Stunden																																																																																																																	
2	8	7	24																																																																																																																	
Betriebsstunden [h]	2688																																																																																																																			
Einsatzmaterial [t]	Suspension [%]	Suspension [t]	Dichte [kg/m3]																																																																																																																	
1000	50%	2000	1400,00																																																																																																																	
Massenstrom [kg/h]	744,05	0,53																																																																																																																		
Volumenstrom [m³/h]	0,53																																																																																																																			
Suspensionsströme																																																																																																																				
TS	60%																																																																																																																			
SPL Suspension [kg/h]	620																																																																																																																			
SPL Suspension [m3/h]	0,44																																																																																																																			
SPL abzüglich Kohlenstoff [kg/h]	601																																																																																																																			
Kohlenstoff [kg/h]	19																																																																																																																			
Abwasserströme																																																																																																																				
Entwässerung #1 [L/h]	124 basisch																																																																																																																			
Entwässerung #2 [L/h]	124 sauer																																																																																																																			
Entwässerung #3 [L/h]	5.929 sauer																																																																																																																			
Entwässerung #4 [L/h]	5.929 basisch																																																																																																																			
Entwässerung #5 [L/h]	5.929 basisch																																																																																																																			
Gesamtmenge [L/h]	18.035 ?																																																																																																																			
MM Ca(OH)2	74,093																																																																																																																			
MM Fluor	18,99																																																																																																																			
	[mg/L] Fluorid	[mg/h] Fluorid																																																																																																																		
Entwässerung #1	12.000	1488095,2																																																																																																																		
Entwässerung #2	15.000	1860119,0																																																																																																																		
Entwässerung #3	2.300	13636997,8																																																																																																																		
Entwässerung #4	250	1482282,4																																																																																																																		
Entwässerung #5	170	1007952,0																																																																																																																		
		19475446,43 [mg/h] Fluorid gesamt																																																																																																																		
	19475,4 [g/h] Fluorid gesamt																																																																																																																			
	19,48 [kg/h] Fluorid gesamt																																																																																																																			
	1025,6 mol Fluorid																																																																																																																			
	512,8 mol Ca(OH)2																																																																																																																			
	37993,5 g Ca(OH)2																																																																																																																			
	38,0 kg Ca(OH)2																																																																																																																			
	102126,6 t Ca(OH)2																																																																																																																			
	102,1 t Ca(OH)2																																																																																																																			
	361 [kg/h] TS																																																																																																																			
	241 [kg/h] Flüssigkeit																																																																																																																			
	553323,4 [mg/h] Fluorid																																																																																																																			
	553,3 [g/h] Fluorid																																																																																																																			
	29,1 mol Fluorid																																																																																																																			
	14,6 mol Ca(OH)2																																																																																																																			
	1079,4 g Ca(OH)2																																																																																																																			
	1,1 kg/h Ca(OH)2																																																																																																																			
	2901,6 kg ges. Ca(OH)2																																																																																																																			
	105,0 t Ca(OH)2 pro Jahr																																																																																																																			
	0,0 t CaF2 pro Jahr																																																																																																																			
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Säure [Liter]</th> <th>Aufgabe (Susp.) [kg]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0,35</td> <td>3,2</td> </tr> </tbody> </table> <table border="1"> <tr> <td>Säure [L/kg Suspension]</td> <td>0,11</td> </tr> <tr> <td>Säureverbrauch [Liter]</td> <td>175.000,00</td> </tr> <tr> <td>Säureverbrauch [m³]</td> <td>175,00</td> </tr> <tr> <td>Säureverbrauch [L/h]</td> <td>65,10</td> </tr> <tr> <td>Säureverbrauch [m3/h]</td> <td>0,07</td> </tr> </table>	Säure [Liter]	Aufgabe (Susp.) [kg]	0,35	3,2	Säure [L/kg Suspension]	0,11	Säureverbrauch [Liter]	175.000,00	Säureverbrauch [m³]	175,00	Säureverbrauch [L/h]	65,10	Säureverbrauch [m3/h]	0,07	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Massenströme Dekanter</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Bezeichnung</td> <td>[kg/h]</td> <td>TS</td> </tr> <tr> <td>Dekanter 1</td> <td>725</td> <td>0,51</td> </tr> <tr> <td>Dekanter 2</td> <td>725</td> <td>0,51</td> </tr> <tr> <td>Dekanter 3</td> <td>6.531</td> <td>0,06</td> </tr> <tr> <td>Dekanter 4</td> <td>6.531</td> <td>0,06</td> </tr> <tr> <td>Dekanter 5</td> <td>6.531</td> <td>0,06</td> </tr> </tbody> </table>	Massenströme Dekanter		Bezeichnung	[kg/h]	TS	Dekanter 1	725	0,51	Dekanter 2	725	0,51	Dekanter 3	6.531	0,06	Dekanter 4	6.531	0,06	Dekanter 5	6.531	0,06																																																																																	
Säure [Liter]	Aufgabe (Susp.) [kg]																																																																																																																			
0,35	3,2																																																																																																																			
Säure [L/kg Suspension]	0,11																																																																																																																			
Säureverbrauch [Liter]	175.000,00																																																																																																																			
Säureverbrauch [m³]	175,00																																																																																																																			
Säureverbrauch [L/h]	65,10																																																																																																																			
Säureverbrauch [m3/h]	0,07																																																																																																																			
Massenströme Dekanter																																																																																																																				
Bezeichnung	[kg/h]	TS																																																																																																																		
Dekanter 1	725	0,51																																																																																																																		
Dekanter 2	725	0,51																																																																																																																		
Dekanter 3	6.531	0,06																																																																																																																		
Dekanter 4	6.531	0,06																																																																																																																		
Dekanter 5	6.531	0,06																																																																																																																		
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Wasser [Liter]</th> <th>Probe [kg]</th> <th>Spülvorgänge</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>8,5</td> <td>3,2</td> <td>3</td> </tr> </tbody> </table> <table border="1"> <tr> <td>Wasserverbrauch [L/kg]</td> <td>7,97</td> <td rowspan="2">beim Spülen</td> </tr> <tr> <td>Wasserverbrauch [L/h*Stufe]</td> <td>5929</td> </tr> <tr> <td>Wasserverbrauch [m3/h*Stufe]</td> <td>5,93</td> <td rowspan="2">ohne Kreislaufführung</td> </tr> <tr> <td>Wasserverbrauch [Liter]</td> <td>47812500</td> </tr> <tr> <td>Wasserverbrauch [m³]</td> <td>47812,50</td> <td rowspan="2">mit Kreislaufführung</td> </tr> <tr> <td>Wasserverbrauch [m3]</td> <td>11858,26</td> </tr> <tr> <td>Wasserverbrauch [L/h]</td> <td>5929</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Differenz Entwässerung #1 [L/h]</td> <td>58,90</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Wasserverbrauch ges. [L/h]</td> <td>5988,03</td> <td></td> </tr> </table>	Wasser [Liter]	Probe [kg]	Spülvorgänge	8,5	3,2	3	Wasserverbrauch [L/kg]	7,97	beim Spülen	Wasserverbrauch [L/h*Stufe]	5929	Wasserverbrauch [m3/h*Stufe]	5,93	ohne Kreislaufführung	Wasserverbrauch [Liter]	47812500	Wasserverbrauch [m³]	47812,50	mit Kreislaufführung	Wasserverbrauch [m3]	11858,26	Wasserverbrauch [L/h]	5929		Differenz Entwässerung #1 [L/h]	58,90		Wasserverbrauch ges. [L/h]	5988,03		<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="3">Verweilzeit</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Bezeichnung</td> <td>Funktion</td> <td>h</td> </tr> <tr> <td>Rührkessel 1</td> <td>Säurelaugung</td> <td>1,00</td> </tr> <tr> <td>Rührkessel 2</td> <td>Spülen H2O</td> <td>0,50</td> </tr> <tr> <td>Rührkessel 3</td> <td>Spülen Ca(OH)2</td> <td>0,50</td> </tr> <tr> <td>Rührkessel 4</td> <td>Spülen H2O</td> <td>0,50</td> </tr> </tbody> </table> <table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="4">Behälterdimensionierung</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Bezeichnung</td> <td>Funktion</td> <td></td> <td>Volumen [m3]</td> </tr> <tr> <td>Rührkessel 1 [m³] für 60 min</td> <td>Säurelaugung</td> <td>0,60</td> <td>2,00</td> </tr> <tr> <td>Rührkessel 2 [m³] für 30 min</td> <td>Spülen H2O</td> <td>3,19</td> <td>5,00</td> </tr> <tr> <td>Rührkessel 3 [m³] für 30 min</td> <td>Spülen Ca(OH)2</td> <td>3,19</td> <td>5,00</td> </tr> <tr> <td>Rührkessel 4 [m³] für 30 min</td> <td>Spülen H2O</td> <td>3,19</td> <td>5,00</td> </tr> </tbody> </table>	Verweilzeit			Bezeichnung	Funktion	h	Rührkessel 1	Säurelaugung	1,00	Rührkessel 2	Spülen H2O	0,50	Rührkessel 3	Spülen Ca(OH)2	0,50	Rührkessel 4	Spülen H2O	0,50	Behälterdimensionierung				Bezeichnung	Funktion		Volumen [m3]	Rührkessel 1 [m³] für 60 min	Säurelaugung	0,60	2,00	Rührkessel 2 [m³] für 30 min	Spülen H2O	3,19	5,00	Rührkessel 3 [m³] für 30 min	Spülen Ca(OH)2	3,19	5,00	Rührkessel 4 [m³] für 30 min	Spülen H2O	3,19	5,00																																											
Wasser [Liter]	Probe [kg]	Spülvorgänge																																																																																																																		
8,5	3,2	3																																																																																																																		
Wasserverbrauch [L/kg]	7,97	beim Spülen																																																																																																																		
Wasserverbrauch [L/h*Stufe]	5929																																																																																																																			
Wasserverbrauch [m3/h*Stufe]	5,93	ohne Kreislaufführung																																																																																																																		
Wasserverbrauch [Liter]	47812500																																																																																																																			
Wasserverbrauch [m³]	47812,50	mit Kreislaufführung																																																																																																																		
Wasserverbrauch [m3]	11858,26																																																																																																																			
Wasserverbrauch [L/h]	5929																																																																																																																			
Differenz Entwässerung #1 [L/h]	58,90																																																																																																																			
Wasserverbrauch ges. [L/h]	5988,03																																																																																																																			
Verweilzeit																																																																																																																				
Bezeichnung	Funktion	h																																																																																																																		
Rührkessel 1	Säurelaugung	1,00																																																																																																																		
Rührkessel 2	Spülen H2O	0,50																																																																																																																		
Rührkessel 3	Spülen Ca(OH)2	0,50																																																																																																																		
Rührkessel 4	Spülen H2O	0,50																																																																																																																		
Behälterdimensionierung																																																																																																																				
Bezeichnung	Funktion		Volumen [m3]																																																																																																																	
Rührkessel 1 [m³] für 60 min	Säurelaugung	0,60	2,00																																																																																																																	
Rührkessel 2 [m³] für 30 min	Spülen H2O	3,19	5,00																																																																																																																	
Rührkessel 3 [m³] für 30 min	Spülen Ca(OH)2	3,19	5,00																																																																																																																	
Rührkessel 4 [m³] für 30 min	Spülen H2O	3,19	5,00																																																																																																																	
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Gasbildung</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Gasbildungsrate [Liter/kg Susp.]</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>Gasbildung [Liter/h]</td> <td>7440,5</td> </tr> <tr> <td>Gasbildung [m3/h]</td> <td>7,4</td> </tr> </tbody> </table>	Gasbildung		Gasbildungsrate [Liter/kg Susp.]	10	Gasbildung [Liter/h]	7440,5	Gasbildung [m3/h]	7,4																																																																																																												
Gasbildung																																																																																																																				
Gasbildungsrate [Liter/kg Susp.]	10																																																																																																																			
Gasbildung [Liter/h]	7440,5																																																																																																																			
Gasbildung [m3/h]	7,4																																																																																																																			

Abbildung 39: Graphische Darstellung der Berechnungstabelle