

Abschlussbericht zum BMBF Forschungsprojekt

# Integration des Elektrolyseausbruchs der Primäraluminium-Gewinnung in die Aluminiumrecycling-Technologie

## IEPALT

**Auftragnehmer:** Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und  
Geomechanik (IFAD)

**Autor:** Dr.-Ing. Ingo Schönfelder

**Laufzeit des Vorhabens:** 01.06.2012 – 30.06.2015

**Berichtszeitraum:** 01.06.2012 – 30.06.2015

**Förderkennzeichen:** 033R072B

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung



**FONA**

Forschung für Nachhaltige  
Entwicklungen

BMBF

I.1 Aufgabenstellung.....	4
I.2 Voraussetzungen .....	5
I.3 Planung und Ablauf des Verfahrens .....	5
I.4 Stand der Wissenschaft und Technik .....	5
I.4.1. Entwicklungsbedarf .....	11
I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen: .....	12
II.1. Verwendung der Zuwendungen und die erzielten Ergebnisse im Einzelnen: .....	13
II.1.1. Versuche zur mechanischen Verfahrensentwicklung .....	13
II.1.1.1.2 Aufschluss-Zerkleinerung .....	14
II.1.1.1.3. Sortierende Klassierung .....	17
II.1.1.1.4. Kornverteilung, Brennstoffgehalt und Metallausbringen .....	20
II.1.2. Chemische Aufbereitung – Basisches Verfahren .....	25
II.1.2.1. Aluminiumgranulatgewinnung aus SPL.....	25
II.1.2.2. Laugung und Autoflotation .....	28
II.1.2.3. Einfluss der Aluminiumkonzentration .....	28
II.1.2.4. Chemie der Aluminiumlaugung .....	31
II.1.2.5. Bestimmung des Aluminiumbedarfs zur Autoflotation .....	32
II.1.2.6. Reinigung des Kohlekonzentrates .....	34
II.1.2.7. Kinetik der Laugung.....	36
II.1.2.8. Grundlagen der Laugungskinetik .....	38
II.1.2.9. Einfluss der Laugungsdauer .....	40
II.1.2.10. Einfluss der Natronlaugekonzentration .....	47
II.1.2.11. Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten .....	49
II.1.2.12. Berechnung der Aktivierungsenergien .....	51
II.1.2.12.1 Aktivierungsenergie der SPL-Laugung mit Wasser .....	52
II.1.2.12.2 Aktivierungsenergie der SPL-Laugung mit Natronlauge.....	55
II.1.2.13 Charakterisierung der Laugungsrückstände .....	57
II.1.3. Chemikalien-Flotation .....	60
II.1.3.1. Flotationshilfsmittel EKOF 452.....	60
II.1.3.1. Laugungsprozess .....	62
II.1.3.2. Versuchsdurchführung.....	64
II.1.3.3. Variation der Flotationsparameter.....	65
II.1.3.3.1 Untersuchung des Einflusses der Natronlaugekonzentration auf die Flotation .....	66
II.1.3.3.2 Untersuchung des Einflusses der Laugungstemperatur auf die Flotation.....	73
II.1.3.3.3 Untersuchung des Einflusses der Aufschlussmahlung auf die Flotation.....	79

II.1.3.4	Verfahrensvorschlag für die basische Laugung von SPL .....	86
II.1.3.5	Rückgewinnung der Fluorsalze aus SPL .....	90
II.1.3.5.1	Ausfällung von Natriumfluorid .....	90
II.1.3.5.2	Kristallisationsprodukte der Wasserlaugung .....	91
II.1.3.5.3	Kristallisationsprodukte der Laugung mit Natronlauge .....	96
II.1.3.5.4	Kristallisationsprodukte der Laugung mit Natronlauge bei anschließender Neutralisierung mit Schwefelsäure .....	99
II.1.3.6.	Darstellung von Aluminiumfluorid.....	108
II.1.3.6.1	Verwendung und Herstellung in der Industrie.....	110
II.1.3.6.2	Herstellung im Laborversuch .....	110
II.1.3.6.3	Versuchsdurchführung.....	112
II.1.3.6.5	Interpretation der Kristallisationsversuche .....	117
II.1.4	Saure Laugung von SPL.....	119
II.1.4.1	Charakterisierung des Versuchsmaterials.....	120
II.1.4.2	Chemische Grundlagen .....	124
II.1.4.3	Versuchsaufbau.....	127
II.1.4.4	Versuchsdurchführung.....	129
II.1.4.5	Versuchsergebnisse und Diskussion .....	130
II.1.4.6	Variation der Schwefelsäurekonzentration.....	130
II.1.4.7	Vergleich der durchschnittlichen Reaktionsgeschwindigkeiten.....	135
II.1.4.8	Variation der Natriumfluoridkonzentration .....	137
II.1.4.9	Vergleich der durchschnittlichen Reaktions-geschwindigkeiten .....	139
II.1.4.10	Variation der Temperatur .....	143
II.1.4.11	Vergleich der durchschnittlichen Reaktions- geschwindigkeiten.....	145
II.1.4.12	Bestimmung der kinetischen Parameter .....	147
II.1.4.13	Berechnung der Halbwertszeit und der Reaktionskonstante [Atkins13].....	147
II.1.4.14	Berechnung der Aktivierungsenergie [Atkins13].....	150
II.1.4.15	Bestimmung der Kinetik zur Zersetzung von synthetischem Siliciumdioxid aus SPL .....	151
II.1.4.16	Bestimmung der Kinetik zur Zersetzung von Schamotte (Second Cut) aus SPL...	156
II.1.4.17	Zusammenfassung der kinetischen Untersuchungen.....	160
II.1.5	Ergebnisse des Vorhabens.....	162
	Literaturverzeichnis .....	169
II.2.	Wichtige Positionen und zahlenmäßiger Nachweis.....	182
II.3.	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit .....	182
II.4.	Darstellung des voraussichtlichen Nutzens, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans.....	183

II.5. Darstellung des während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen .....	183
II.6. Vorträge und Veröffentlichungen .....	183

## I.1 Aufgabenstellung

Dem Partnerland Brasilien mit einer Jahresproduktion von etwa 1,44 Millionen t/a Primäraluminium (2012) [USGS 14] kommt dabei eine besondere Rolle zu. Bei einem Anfall von 20 bis 30 kg [Miksa03] Kathodenkohle pro Tonne Aluminium werden 28.800 bis 43.200 t/a SPL – Ausbruch abgelagert, die bisher keiner Verwertung zugeführt werden konnten. In Deutschland sank die Jahresproduktion von Primäraluminium mit 432.500 t/a im Jahr 2011 auf 410.000 t/a im Jahr 2012 [Alumin14] [USGS 14]. Das Aufkommen von SPL liegt bei 8.200 bis 12.300 Tonnen pro Jahr, wobei ein Teil der selektiv abgetrennten Kathodenkohle als Energieträger genutzt wird [Norsk 13]. Die Primäraluminiumgewinnung erfolgt durch Schmelzflusselektrolyse bei Temperaturen von etwa 960 °C in Gegenwart des Schmelzsalzes Aluminiumfluorid. Die Elektrolyse-Schmelze erfolgt in einer Stahlwanne (Pot) mit einer Ausmauerung aus Schamottesteinen (Refractory Lining), auf denen Kohleblöcke (Carbon Lining) verbunden mit Stampfmasse aufgebracht sind. Nach einer Standzeit von 6 bis 8 Jahren müssen die Kohlekathode und die Feuerfestschicht erneuert werden, da diese durch die thermische Belastung so sehr beschädigt sind, dass entweder die Stromausbeute des Ofens absinkt oder die flüssige Schmelze in die Wannenauskleidung eindringt. In diesem Fall wird die Wannenauskleidung ausgeschlagen, (Bild 1) und mit einer neuen Ausmauerung bestückt. Der Abfall, der als Elektrolyseausbruch oder Spent Pot Lining (SPL) bezeichnet wird, enthält neben Aluminiummetall zusätzlich Nitride, Carbide, Cyanide und Fluoride. Die beiden letztgenannten sind als Natriumcyanid und Natriumfluorid im SPL vorhanden. Von diesen Verbindungen geht aufgrund ihrer Toxizität verbunden mit einer guten Wasserlöslichkeit eine erhebliche Umweltgefährdung aus, wenn SPL ohne Untersgrundsicherung im natürlichen Raum abgelagert wird.

## I.2 Voraussetzungen

Vor Beginn des Vorhabens wurden bereits zahlreiche Laborversuche zur Laugung von SPL durchgeführt die ergaben, dass SPL in der Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Standzeit der Aluminium-Elektrolysezellen schwankte. Somit musste ein Verfahren entwickelt werden, dass unabhängig von den Inhaltsstoffen im Material eine stoffliche Verwertung zulässt. Dazu wurde zunächst eine basische Variante untersucht, da die Gefahr der Emission von giftigen Gasen bei der Laugung von Kathodenkohle besteht. Aufgrund der besonderen Materiallagerung im Partnerland Brasilien, wurde anschließend ein saures Verfahren entwickelt.

## I.3 Planung und Ablauf des Verfahrens

Zur Erforschung der Materialzusammensetzung wurde zunächst die mechanische Verfahrenstechnik entwickelt, die die Grundlage zur chemischen Verfahrenstechnik bildete. Danach konnte ein Verfahrensvorschlag erstellt werden, der von der CUTEC Institut GmbH zur Konstruktion und zum Betrieb einer Technikumsanlage genutzt werden konnte. Schließlich sollen die daraus gewonnenen Erkenntnisse den brasilianischen und deutschen Primäraluminiumhütten als komplettes Verfahren zur Verfügung gestellt werden.

## I.4 Stand der Wissenschaft und Technik

Seit den 30iger Jahren des letzten Jahrhunderts wird an SPL-Recyclingverfahren geforscht [Morrow32]. Jedoch wurden nur wenige Verfahren (**Tabelle 1**) industriell umgesetzt.

Die Verfahren gliedern sich in:

- thermische Vorbehandlungsverfahren zur Entgiftung,
- Hochtemperaturverfahren,
- Hochtemperaturverfahren gekoppelt mit hydrometallurgischer Aufbereitung.

Wegen des Cyanidgehalts der Kathodenkohle werden Hochtemperaturverfahren bevorzugt. Daneben gibt es eine kleine Anzahl hydrometallurgischer Verfahrensvarianten, da die Cyanide durch Drucklaugung oder Oxidation zerstört werden müssen. Die Drucklaugung verlangt hohen operativen und technischen Aufwand und für die chemische Oxidation sind kostenintensive Oxidationsmittel erforderlich.

**Tabelle 1:** Übersicht über die für die Aluminiumindustrie entwickelten SPL Recycling-Verfahren sowie deren betrieblicher Status im Jahr 2013 (Orange: thermische Verfahren / Blau: hydrometallurgische Verfahren)

Verfahren	Technik	Produkte	Temperatur	Standort	Status (2013)
Spent Potlining Insolubilization Technology (SPLIT) [Bontron93]	Wirbelrohr	Industrieller Abfall	1100- 1800°C	Aluminium Pelchiney Research Center, Saint-Jean-de-Maurienne, Frankreich	eingestellt
Ausmelt [Hollywell13]	Ofen mit Tauchlanze der australischen Firma Ausmelt Ltd	AlF <sub>3</sub> / Industrieller Abfall	1300°C	Portland, Australien	eingestellt
Reynolds [Felling96, Jenkins92]	Drehrohrofen	Industrieller Abfall	1000°C	ALCOA, Gum Springs, USA, VR China	In Betrieb
Comalco torbed calciner (COMTOR) [Gyrna80] [Kidd93]	Wirbelschichtofen mit Torbed –Technologie der Firma Torftech Group Ltd.	CaF <sub>2</sub> / Industrieller Abfall	1200 – 1600°C	Boyne Smelters Limited, Boyne Island, Australien	In Betrieb
VORTEC Cyclone Melting System (CMS) [Early99, Office99, VORTEC02]	Zyklonschmelzkammer	AlF <sub>3</sub> / Industrieller Abfall	≤ 1482°C	Hamarville, PA, USA	eingestellt
Plasma [Chapman08]	Plasmaofen	Gas(40% CO/ 5% CO <sub>2</sub> ) industrieller Abfall	1.500 – 1.600 °C	Talum, Kidricevo, Slowenien	In Betrieb
Flotation [Wang13][Nan14]	Flotation mit Einsatz von Reagenzien	Kohlekonzentrat		Yichun Aluminiumhütte in Jiangxi, VR China	In Betrieb
Low Caustic Leaching and Liming LCL&L [ALCOA]	Laugung und Cyanidentgiftung im Autoklaven	CaF <sub>2</sub> / Industrieller Abfall	Laugung: 85°C Autoklav: 180°C bei 11 bar	Jonquiere, Quebec, Kanada	In Betrieb
BEFESA [Befesa09]	Salzschlackenaufbereitung	Verschnitt mit Salzschlacke/Industrieller Abfall	95 – 105°C	Whitchurch, UK	In Betrieb

Die in Betrieb befindlichen thermischen Anlagen erzeugen als Endprodukte industriellen Abfall. Daneben wird ein fluorhaltiges Gas als Rohstoff für Fluorsalze gewonnen. Nur das Flotationsverfahren führt zur Aufbereitung der Kathodenkohle.

Da in Tabelle 1 nur die wichtigsten Kennwerte der Recyclingverfahren zusammengefasst sind, werden die Prozesse nachfolgend beschrieben.

### SPLIT Prozess [Bontron93]

Die Spent Potlining Insolubilization Technology (SPLIT) immobilisiert die Schadstoffe, indem das zerkleinerte SPL mit Calciumsulfat ( $\text{CaSO}_4$ ) gemischt und in ein Wirbelrohr eingedüst wird [Kim84]. Im Wirbelrohr zirkuliert Luft mit Überschallgeschwindigkeit bei 1100 - 1800°C. Bei einer Kontaktzeit von ca. 5 Sekunden werden die Minerale zur Reaktion gebracht ohne dass sie schmelzen. Die Reaktion wird anhand des Materialaustrags überprüft, der mit mindestens 750°C das Wirbelrohr verlässt. Am Ende des Reaktors wird das Material vom Gasstrom getrennt und abgekühlt. Das Verfahren wurde in Frankreich in den Pilotmaßstab überführt und zeichnete sich durch geringe Investitionskosten, einen geringen Platzbedarf und einen vollautomatischen Betrieb aus. Es wurde aufgrund der Prozesskosten eingestellt.

### Ausmelt [Hollywell13]

Dieser Hochtemperaturprozess nutzt die Ofentechnologie der australischen Firma Ausmelt Ltd, die von der finnischen Outotec AG übernommen wurde. Dabei handelt es sich um einen Ofen, der mit einer Lanze zum Einblasen von Gasen ausgerüstet ist. Bei dem Verfahren wird zerkleinertes und klassiertes SPL mit Sauerstoff und Erdgas bei 1300°C zur Reaktion gebracht. Dabei entsteht Flusssäure als Synthesegas, das mit Aluminiumhydroxid zu Aluminiumfluorid umgesetzt wird. Es wird eine natriumhaltige Schlacke als Abfall produziert, die für den Straßenbau verwendet werden kann. Der Prozess wurde kommerzialisiert jedoch später eingestellt, da die Verbrennung schwer kontrollierbar war.



### Reynolds [Felling96, Jenkins92]

Zentrale Prozessstufe ist ein Drehrohrofen in dem SPL bei 1000°C behandelt wird. Zunächst wird zerkleinertes SPL mit Kalkstein und Calciumsilikat-Sand, einem Nebenprodukt des Bayer-Prozesses und weiteren Additiven, die Agglomerationen verhindern, verschnitten. Nach der Behandlung im Ofen wird das heiße Material mit Kalkmilch abgeschreckt. Dadurch werden die löslichen Fluoride zu unlöslichem Calciumfluorid umgewandelt. Das Verfahren zerstört 98,5% der Cyanide und immobilisiert 94,3-96,4% der Fluoride. Es entsteht ein ungiftiger Abfall, der deponiert werden kann. Der Prozess wird an den Standorten Zhengzhou und Pingguo in China, sowie in Gum Springs, USA betrieben.

### COMTOR [Gyrna80, Kidd93]

Der Comalco Torbed Calciner (COMTOR) Prozess wurde von der australischen Firma Comalco entwickelt und nutzt einen speziellen Kalzinator zur thermischen Vorbehandlung von zerkleinertem SPL bei 700°C. Es handelt sich um einen dreistufigen Prozess, der die mechanische Zerkleinerung, die Kalzinierung und die Rückgewinnung von Fluor als Flussspat vorsieht. Durch die thermische Vorbehandlung werden die Cyanide zerstört und der Rückstand mit Kalkmilch gelaugt. Während der Flussspat als Rohstoff in der Zementindustrie verwendet wird, wurde vorgeschlagen, die kohlenstoffhaltigen Rückstände im Straßenbau zu verwenden. Zurzeit werden die Rückstände jedoch deponiert. Das Verfahren befindet sich in Australien in Betrieb.

### VORTEC [Early99, VORTEC02]

Der Cyclone Melting System (CMS)-Prozess sieht die Produktion von Glaswolle in einem Schmelzofen, der als Zyklon ausgeführt ist, vor. Dazu werden 40% SPL mit 60 % Silikaten als Rohstoff vermischt und als Suspension in die Zyklonschmelzkammer eingedüst. Die entstehenden fluoridhaltigen Gase dienen der Herstellung von Aluminiumfluorid. Nach finanzieller Förderung des Verfahrens durch die amerikanische Regierung wurde das Verfahren eingestellt.

### PLASMA [Chapman08]

Die Firma Tetronics Limited sieht vor, SPL in einem Plasmaofen bei Temperaturen von 1200 – 1600°C in einer Mulde, die nicht elektrisch leitfähig ist, thermisch zu behandeln. Zur Behandlung wird das SPL auf eine Korngröße von weniger als 5 mm zerkleinert und mit Calciumoxid, Siliciumoxid und Wasser als Oxidationsmittel vermischt. Das Calciumoxid bindet die Fluoride als Flusspat und das Siliciumoxid sorgt für die Verschlackung. Als Abgas entsteht Dampf, der 40% Kohlenmonoxid und 5% Kohlendioxid enthält. Das Verfahren wird bei der Talum Aluminiumhütte in Kidricevo, Slowenien betrieben.

### FLOTATION [Wang13, Nan14]

In China wird eine Flotationsanlage zur Aufbereitung von Kathodenkohle für 1000 t/a von der Yichun Aluminiumhütte in Jiangxi betrieben. Der betriebliche Status und der genaue Prozess ist unbekannt. Zurzeit wird in China an der Laugung und an der Flotation von SPL mit geringem Kohlegehalt geforscht.

### LCL&L Prozess [ALCOA]

Bei dem Low Caustic Leaching and Liming Prozess handelt es sich um einen Prozess der insgesamt 19 Prozessstufen umfasst. Dabei wird das SPL zerkleinert und einem dreistufigen Laugeprozess zunächst mit Wasser, dann mit Natronlauge bei Temperaturen bis zu 85°C und schließlich mit Schwefelsäure gelaugt. Die Cyanidentgiftung erfolgt durch Hydrolyse im Autoklaven bei einer Temperatur von 180°C und einem Druck von 11 bar. Als Produkt entsteht aluminiumhaltige Lauge zur Verwendung im Bayer Prozess und Flusspat. Die Verwendung der anfallenden Kohle ist nicht vorgesehen. Die Firma ALCOA betreibt eine Anlage für 80.000 t/a.

## BEFESA [Befesa09]

Die Firma BEFESA betreibt einen Salzschlackenaufbereitungsprozess in dem SPL im Verhältnis 3:1 in Salzschlacke integriert wird. Aus dem verschnittenen Material wird metallisches Aluminium durch mechanische Aufbereitung abgetrennt. Die zerkleinerte Mischung wird gelöst und die Cyanide durch Oxidation mit Natriumhypochlorid zerstört. Der während des Verfahrens extrahierte Kohlenstoff wird nicht weiterverwendet. Die Anlage wird in Whitchurch, UK betrieben.

### **I.4.1. Entwicklungsbedarf**

Wie aus dem Stand der Kenntnis hervorgeht, befasst sich keines der beschriebenen Verfahren mit der Verwertung der Kathodenkohle. Speziell die hydrometallurgischen Verfahren sehen keine Verfahrensstufe für das Recycling von Aluminiumfluorid vor. Hintergrund sind die thermodynamischen Bedingungen in den anfallenden Laugen, die nur Kryolith als Fällungsprodukt ermöglichen [Morrow32, Francis14, Wendt55]. Aufgrund von Verunreinigungen ist der gewonnene Kryolith für den Elektrolysekreislauf ungeeignet [WendtErz55]. Es besteht also Entwicklungsbedarf für das Recycling der Fluoride in Form von Aluminiumfluorid. In modernen Aluminiumelektrolysen hat das Aluminiumfluorid das Kryolith als Schmelzsalz weitestgehend substituiert [Müller59, Bertau04]. Ein weiterer Entwicklungsbedarf besteht für die kollektive Aufbereitung von SPL. Während in Deutschland eine selektive Trennung von Kathodenkohle und Schamotteausmauerung vorgenommen wird, wird darauf im Ausland im Allgemeinen verzichtet. Speziell in Brasilien hat sich abgelagertes unsortiertes SPL zum Umweltproblem entwickelt. Unter tropischen Bedingungen kommt es zur Auslaugung der Fluoride und zur Beeinträchtigung des Grundwassers. Von den brasilianischen Umweltbehörden wurde jetzt gefordert, entweder das Material aufzubereiten oder zum Schutz vor Verwitterung zu überdachen.

Aus unserer Sicht wird in der Entwicklung einer sauren hydrometallurgischen Aufbereitungstechnologie die Chance gesehen, neben einem verwertbaren

Kathodenkohlekonzentrat auch ein Aluminiumfluoridsalz bereitzustellen, das direkt für die Aluminiumgewinnung einsetzbar ist. Ein weiterer Vorteil der sauren Technologie ist, weitgehend fluoridfreie silikatische Abgänge, die deponiefähig sind, zu erzeugen. Wie bei Probenahmekampagnen bei der ALCOA Aluminio SA und der Companhia Brasileira de Aluminio SA (CBA) festgestellt werden konnte, liegt in Brasilien in der Aluminiumgehalt deutlich über dem der in Europa abgelagerten SPL-Abfälle, so dass die Chance besteht, die SPL-Aufbereitung kostendeckend zu betreiben.

## **I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen:**

### **Kooperationspartner**

- Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH (CUTEC), Clausthal-Zellerfeld
- TU Clausthal, Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik (IFAD), Clausthal-Zellerfeld
- Evol GmbH (EVOL), Hilden
- LSL GmbH (LSL), Lünen
- RCE GmbH (RCE), Lünen
- Hydro Aluminium Rolled Products GmbH (HYDRO), Bonn
- Recicla Alumínio Ltda. (REAL), Aracariguama, Brasilien
- Universidade Luterana do Brasil (ULBRA), Canoas, Brasilien

## **Assoziierte Partner**

- Trimet Aluminium AG (TRIMET), Essen
- Albras Alumínio Brasileiro S/A (ALBRAS), Barcarena, Para, Brasilien
- Alcoa Alumínio SA (ALCOA), Pocos de Caldas, Minas Gerais, Brasilien
- Valesul Alumínio SA (VALESUL), Rio de Janeiro, Brasilien
- Companhia. Brasileira de Alumínio SA (CBA), Sao Paulo, Brasilien

Weiterhin wurden Proben von der Aluminiumhütte Talum, Kidricevo aus Slowenien bezogen.

## **II.1. Verwendung der Zuwendungen und die erzielten Ergebnisse im Einzelnen:**

### **II.1.1. Versuche zur mechanischen Verfahrensentwicklung**

In Rahmen der mechanischen Verfahrensentwicklung wurde Probenmaterial aus den Aluminiumhütten Hydro Aluminium Deutschland GmbH und Trimet Aluminium AG untersucht. Die Proben bestehen aus einer Feinkornfraktion und einer Grobkornfraktion. Während die Feinkornfraktion eine Korngröße von maximal 3 mm aufweist, besteht die Grobkornfraktion aus einem Material mit einer Korngröße von 5 - 20 cm. Die Grobkornfraktion muss aufgrund der Größe zunächst mit Hilfe eines Brechers auf eine homogene Korngröße von maximal 5 cm gebrochen werden.

Es fiel beim Vergleich der Proben auf, dass das SPL der Hydro GmbH eine deutlich dunklere Farbe (fast schwarz) besitzt im Vergleich zum SPL der Trimet AG (grau). Anhand der Probenanalysen (**Tabelle 2**), die von den beiden Firmen zur Verfügung

gestellt wurde, ist in den Proben 9,2 - 14,4 Ma% Aluminium und 33,3 - 58,5 Ma% Kohlenstoff enthalten.

**Tabelle 2:** Auszug der Analysendarstellung Kathodenausbruch/SPL (Analysen der Hydro GmbH und Trimet AG)

<b>Parameter</b>	<b>Einheit</b>	<b>Min</b>	<b>Mittel</b>	<b>Max</b>
Al	Ma%	9,2	11,8	14,4
C	Ma%	33,3	47,0	58,5
Fluoride	Ma%	9,6	10,9	11,9
CN I. Fr.	Ma%	0,010	0,034	0,058

Aufgrund des hohen Gehalts an Aluminium sowie Kohlenstoff besitzt SPL ein hohes Recyclingpotential.

### **II.1.1.2 Aufschluss-Zerkleinerung**

Zunächst wurde nach Möglichkeiten gesucht, SPL mechanisch auf handhabbare Korngrößen zu zerkleinern. Weiterhin ist das vorzerkleinerte Material ausreichend aufzuschließen.

Durch nähere Betrachtung der Proben ist zu erkennen, dass sich zwischen der Kathodenkohle glänzende Metallstückchen befinden. In **Abbildung 1** ist ein Kathodenkohlestück mit erkennbaren Metalleinschlüssen dargestellt. Durch mechanischen Aufschluss, der zunächst im Brecher und zur weiteren Reduzierung

der Korngröße in der Prallmühle erfolgte, konnten bereits größere Metallstücke, die Kohleanhaftungen besaßen, aus der Kathodenkohle separiert werden.



**Abbildung 1:** Kathodenkohlestück mit Metalleinschlüssen

Um die Kohleanhaftung mechanisch zu entfernen, wurde ein weiterer Zerkleinerungsschritt in der Hammermühle ausgeführt. Hier konnte beobachtet werden, dass eine Verkugelung der zuvor freigelegten Metallstücke erfolgte, während gleichzeitig die anhaftende Kathodenkohle von der Oberfläche der Kugeln zunehmend entfernt wurde. Aufgrund der Duktilität des Aluminiums ist analog zur Salzschlacken-Aufbereitung zu erwarten, dass das Metall später als Überkorn in der Siebung abgetrennt werden kann. Dazu wird das Metall so verformt, dass eine möglichst große Oberfläche entsteht. Es ist deshalb notwendig, auf die Metallstücke einen gerichteten, gleichmäßigen Druck auszuüben. Die in der anschließenden Stufe verwendete Walzenmühle bildet ein Überkorn aus den verkugelten Aluminiumstücken. Die Walzenmühle wurde dazu mehrere Male mit den vorzerkleinerten Proben beschickt, wobei der Spaltabstand von 4 mm bis zu 1 mm

reduziert wurde. Beim letzten Mahldurchgang wurden die Walzen möglichst fest aneinander gedrückt, wodurch aus dem Aluminium hauchdünne Metallflakes entstehen. In **Abbildung 2** ist die metallhaltige Fraktion nach der Mahlung in der Walzenmühle dargestellt:

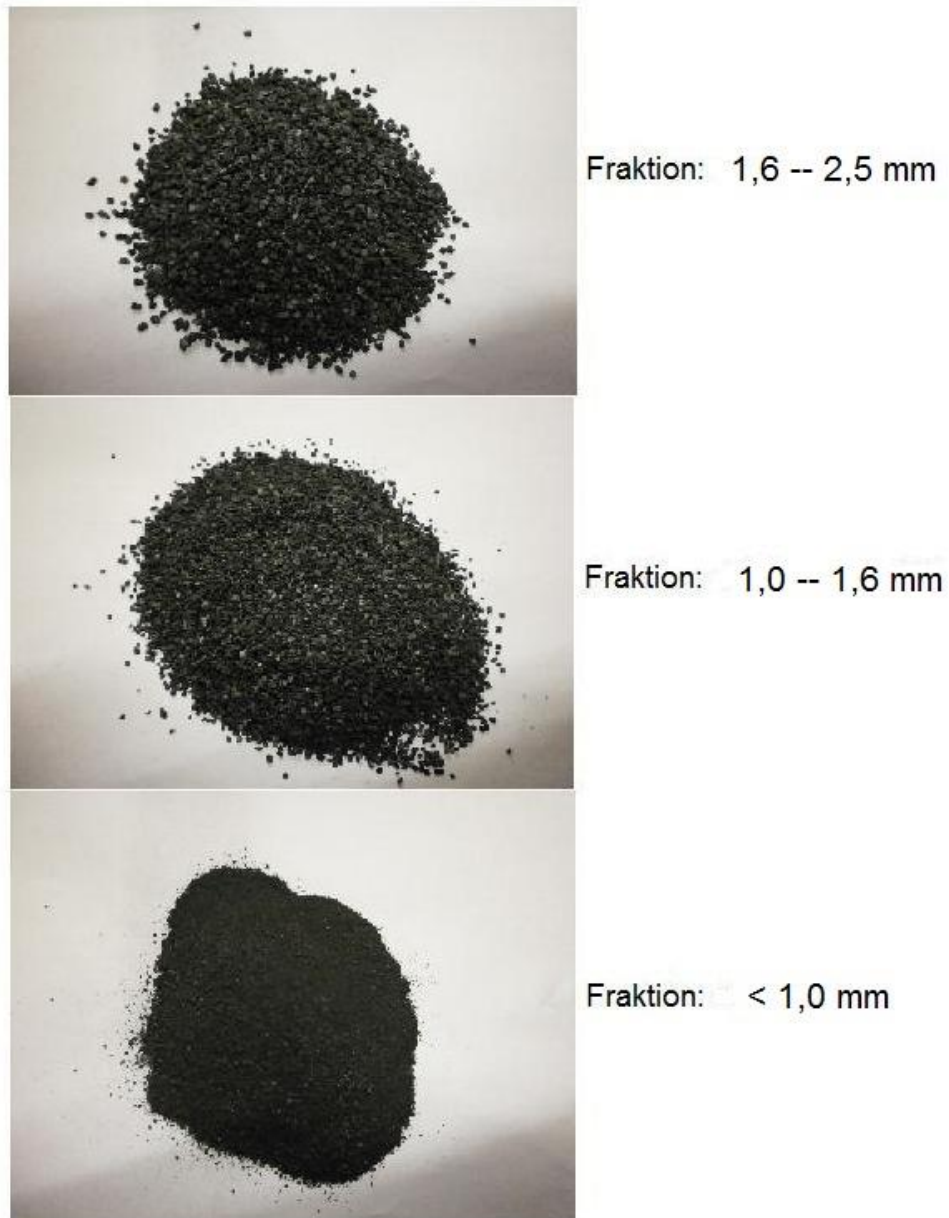


**Abbildung 2:** Metallhaltige Fraktion nach der Mahlung in der Walzenmühle



### II.1.1.3. Sortierende Klassierung

Schließlich wurden die Proben durch Sieben trocken klassiert. Es wurden drei Siebe mit Maschenweiten von 2,5 mm, 1,6 mm und 1,0 mm benutzt. In **Abbildung 3** werden die unterschiedlichen Fraktionen nach der Klassierung dargestellt:



**Abbildung 3:** Unterschiedliche Fraktionen nach der Klassierung

In der Fraktion 1,6 – 2,5 mm (Abbildung 3) sind, dass viele Salzstückchen und kleine Salzplättchen (helle Farbe) zu erkennen. In der Fraktion 1,0 – 1,6 mm werden auch feine Salzstückchen erkannt. Dagegen wird in der Fraktion < 1,0 mm kein Salz gesehen. Diese Fraktion ist salzlos.

Es ist zu erkennen, dass in der Walzenmühle nicht nur Metallstücke, sondern auch feine Kohle- und Salzkörner die Überkornfraktion bilden. Unter der Auswirkung des zielgerichteten konstanten Drucks in der Walzenmühle wurde ein Anteil von Kohlekörnern mit den Salzkörnern fest aneinander kompaktiert und bildete dann schließlich Plättchen. Um eine saubere Metallfraktion zu bekommen, muss die Plättchenbildung von Kohle- und Salzkörnern vermieden werden. Verglichen mit der Walzenmühle, in der die zwei Walzen nahezu starr gelagert sind, hat die Gutbett-Walzenmühle eine fest stehende Walze (Festwalze) und eine seitlich verschiebbare Walze (Loswalze). Dadurch ist die Gutbett-Walzenmühle in der Lage, beim Mahlvorgang statt einem konstanten Druck einen dynamischen Druck zwischen den Walzen auszuüben. Die Mahlkraft ist einstellbar. Ist das aufgegebene SPL-Mahlgut zu hart, so öffnet sich der Spalt zwischen den Walzen, indem die Loswalze sich verschiebt [Patzelt93]. Durch den sich ständig ändernden Druck wird eine Kornbewegung innerhalb des Mahlgutes erzeugt. Dabei entstehende Reibungskräfte brechen die gebildeten Kohle- und Salzplättchen während des Mahlvorgangs. Weiterhin ist die Gefahr des Einschusses von anhaftendem SPL-Material im duktilen Aluminium geringer, da der Mahldruck variant werden kann. In **Abbildung 4** ist eine Aufnahme von der metallhaltigen Fraktion nach der Mahlung in der Gutbett-Walzenmühle gezeigt:



**Abbildung 4:** Metallhaltige Fraktion nach der Mahlung in der Gutbett-Walzenmühle

Im Vergleich zu der metallhaltigen Fraktion nach der Mahlung in der Walzenmühle ist deutlich zu erkennen, dass die metallhaltige Fraktion nach der Mahlung in der Gutbett-Walzenmühle viel sauberer und fast frei von ungewünschten Kohle- und Salzplättchen ist.

In den anderen Fraktionen befinden sich nach der Klassierung ebenfalls glänzende Metallstückchen. Um diese sehr feinen Metallkörner von der Kathodenkohle abzutrennen, wurden Dichtentrennungsverfahren eingesetzt, da das Aluminium eine größere Dichte als Kohle hat. Dazu wurden Versuche mit den Proben aus den Fraktionen 1,6 – 2,5 mm, 1,0 – 1,6 mm und < 1,0 mm im Zick-Zack-Sichter und dem Superpanner durchgeführt. Jedoch waren die Ergebnisse nicht zufriedenstellend genug, da der Dichteunterschied zwischen dem Metall und den Reststoffen nicht groß genug ist.

#### II.1.1.4. Kornverteilung, Brennstoffgehalt und Metallausbringen

Mit den aus den Versuchen gesammelten Daten wurde die Kornverteilung der Probe nach der mechanischen Aufbereitung untersucht und das Metallausbringen ausgerechnet. Um den Kohlenstoffabtrennungseffekt beurteilen zu können, wurden für die erhaltenen Fraktionen die Aschegehalte bestimmt.

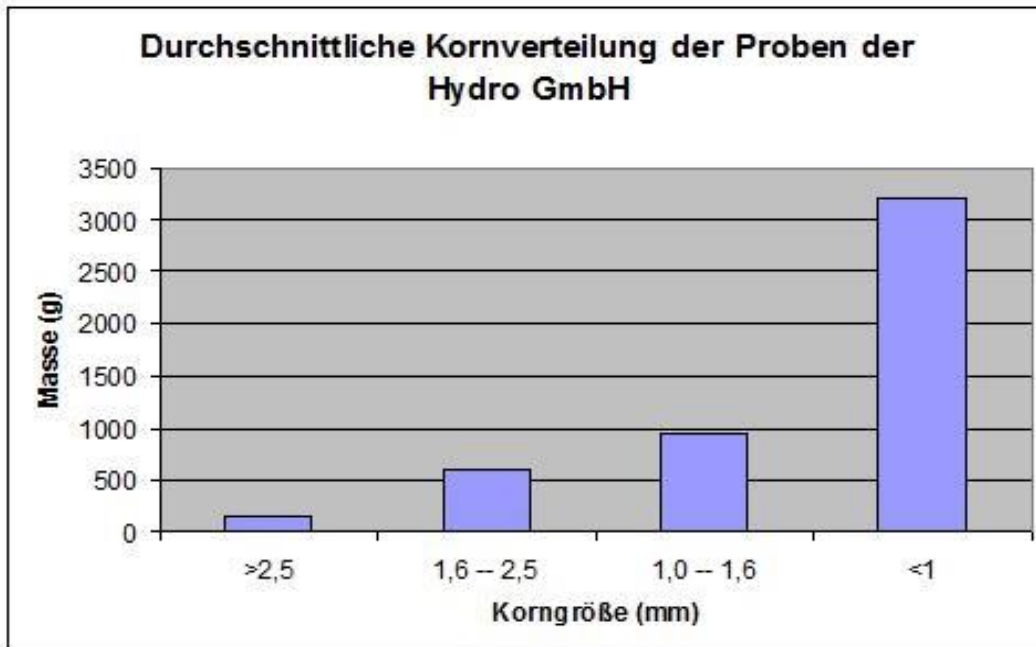
##### Kornverteilung

Für die Untersuchung der Kornverteilung wurden jeweils 5 Proben von dem SPL aus Hydro GmbH (H1, H2, H3, H4, H5) und Trimet AG (T1, T2, T3, T4, T5) genommen. Nach der Siebung bei < 5 mm wurden die Massen von den verschiedenen Fraktionen gemessen, und daraus die Kornverteilungen der gemahlten Proben graphisch bestimmt (**Abbildung 1** bis zum **Abbildung 10** im Anhang Mechanische Aufbereitung). Aus den Daten der Proben (**Tabelle 1** und **Tabelle 2** im Anhang I) wurden die durchschnittlichen Werte für die Kornverteilung der Proben aus Hydro GmbH und Trimet AG berechnet. In **Tabelle 3** werden die durchschnittlichen Massen der Fraktionen der Proben der Hydro GmbH und Trimet AG nach der Mahlung dargestellt:

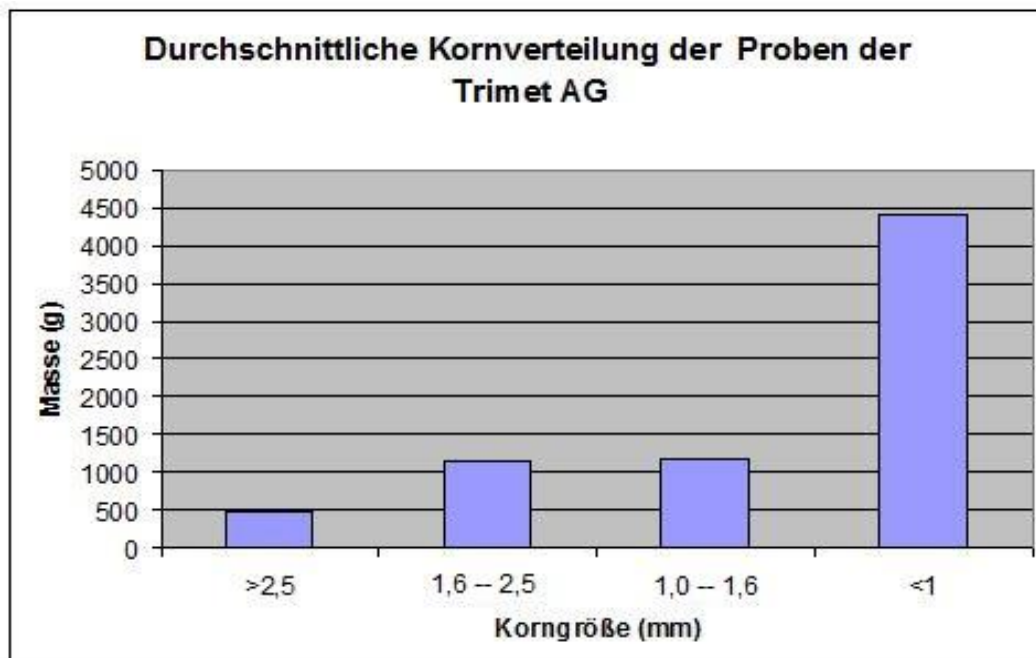
**Tabelle 3:** Durchschnittliche Massen der Fraktionen von Proben der Hydro GmbH und Trimet AG

Fraktionen	Durchschnittliche Masse (g)	
	Proben der Hydro GmbH	Proben der Trimet AG
< 1 mm	3203,1	4407,1
1,0 – 1,6 mm	947,6	1168,9
1,6 – 2,5 mm	596,3	1144,6
> 2,5 mm	149,6	474,9

In **Abbildung 5** und **Abbildung 6** werden die durchschnittlichen Kornverteilungen der beiden gemahlten Proben graphisch dargestellt:



**Abbildung 5:** Durchschnittliche Kornverteilung der Proben der Hydro GmbH



**Abbildung 6:** Durchschnittliche Kornverteilung der Proben der Trimet AG

In den Bildern ist zu erkennen, dass die meisten Partikeln der gemahlene Proben kleiner als 1 mm sind. Nur sehr wenige Partikeln haben eine Korngröße größer als 2,5 mm. Die Massen der Fraktionen 1,6 – 2,5 mm und 1,0 – 1,6 mm sind auch deutlich geringer als die Masse der Fraktion < 1,0 mm. In den Bildern ist auch zu erkennen, dass mit zunehmender Korngröße die Menge der Partikeln sinkt. Aber bei der durchschnittlichen Kornverteilung der Proben der Trimet AG ist zu erkennen, dass die Massen der Fraktionen 1,6 – 2,5 mm und 1,0 – 1,6 mm ähnliche Werte aufweisen. Im Vergleich zu dem SPL der Hydro GmbH befindet sich mehr Salz im SPL der Trimet AG. Die relativ große Menge der Salzkörner beeinflusst die Kornverteilung der Probe der Trimet AG nach dem Mahlen.

### **Brennstoffgehalt**

Mit der Bestimmung des Aschegehaltes wird der Gehalt des Brennstoffs in der Probe berechnet [DIN51719]. Um den Brennstoffgehalt (Kohle) in den verschiedenen Fraktionen grob zu bestimmen, wurden alle Fraktionen in einem Muffelofen bei 815°C 2 Stunden verascht und danach der Aschegehalt bestimmt. Mit nachfolgender Formel wurde der Brennstoffgehalt der Probe berechnet:

$$\text{Brennstoffgehalt} = 1 - \text{Aschegehalt} \quad (1)$$

In der **Tabelle 4** werden die Ergebnisse dargestellt.

**Tabelle 4:** Brennstoffgehalt der Mahlprodukte

<b>Probe</b>	<b>Kornverteilung (mm)</b>	<b>Menge (g)</b>	<b>Brennstoffgehalt</b>
Trimet AG	< 1	1722,4	14,2%
	1,0 – 1,6	576,1	22,9%
	1,6 – 2,5	310,6	24,5%
	> 2,5	157,3	7,7%
Hydro GmbH	< 1	1300,7	31,9%
	1,0 – 1,6	614,8	29,1%
	1,6 – 2,5	414,7	26,3%
	> 2,5	170,9	27,7%

Die Ergebnisse des Brennstoffgehaltes aller Fraktionen der Proben der Trimet AG zeigen, dass sich in der Fraktion > 2,5 mm weniger Kohle als in den anderen Fraktionen befindet. Die Unterschiede zwischen den Werten des Brennstoffgehaltes der anderen drei Fraktionen sind dagegen gering. In der Probe der Trimet AG für den Aschegehalt-Test wurden relativ viele Metallstücke gefunden. Nach dem Mahlen und der Klassierung befinden sich mehr Metallstückchen und Salzkörner in der Fraktion > 2,5 mm als in den anderen Fraktionen. Das ist der Grund für den geringen Brennstoffgehalt der Fraktion > 2,5 mm in der Probe der Trimet AG. Die Unterschiede der Ergebnisse des Brennstoffgehaltes der Proben von der Hydro GmbH zwischen allen Fraktionen sind klein. Dies bedeutet, dass die Kohle im SPL nicht durch das Mahlen in einer bestimmten Fraktion angereichert, sondern zwischen den Fraktionen verteilt wird. In der Probe der Hydro GmbH für den Aschegehalt-Test wurden auch weniger Metallstücke gefunden verglichen mit der Probe der Trimet AG.

## Metall-Ausbringen

Die Masse der gesammelten Metallplättchen wurde auch gemessen und damit das Ausbringen des Metalls ausgerechnet

$$\text{Ausbringen des Metalls}(\%) = \frac{\text{Masse Metall}(g) - \text{Ausgebrachte Plättchen}(g)}{\text{Gesamtmasse der Probe}(g)} \cdot 100 \quad (2)$$

Die Metallfraktion bildet das Überkorn. Gleichzeitig reichert sich die Kohle, Salz- und Oxidmatrix im Feinkorn an. Durch Klassierung wird das metallische Aluminium von den Reststoffen abgetrennt. Die Laboranalyseergebnisse zeigen, dass es in dieser Fraktion weniger als 3% metallisches Aluminium gibt. Für die mechanische Aufbereitung ist das metallische Aluminium in dieser Fraktion zu fein verteilt, wobei der Dichteunterschied gegenüber der Kohle gering ist. Die Versuchsergebnisse zeigen, dass nur sehr wenig metallisches Aluminium am Ende als Aluminiumgranulat vom Reststoff abgetrennt werden kann. Das durchschnittliche Metallausbringen der Proben der Hydro GmbH ist **0,73%** und das durchschnittliche Metallausbringen der Proben der Trimet AG ist nur **0,12%**. Es wird vermutet, dass das metallische Aluminium sich in den SPL-Proben vorwiegend als feine Partikel befindet oder dass das Aluminium in einer Matrix aus Kohle und Salz im SPL eingeschlossen ist, sodass es bei der Zerkleinerung in der Hammermühle keine Metallkugeln bildet, sondern mitgebrochen wird. Außerdem ist das Ausbringen von Aluminium stark schwankend, weil die SPL-Proben nicht homogen sind. Trotz des niedrigen Ausbringens von metallischem Aluminium aus den vorhandenen SPL-Proben konnte nachgewiesen werden, dass mit dem vorgeschlagenen mechanischen Verfahren ein Aluminiumgranulat aus SPL abgetrennt werden kann.

Aufgrund der Vermischung des SPLs während der Lagerung mit Ofenausbruch aus verschiedenen Schichten der abgenutzten Elektrolysezellen und langer Lagerzeit an der Luft ist der Gehalt des metallischen Aluminiums durch Oxidation in den SPL-



Proben möglicherweise beeinträchtigt. Deshalb soll eine neue Probenahme aus frisch ausgebrochenen und genutzten Elektrolysewannen zukünftig durchgeführt werden, um zu bestimmen, in welcher Schicht der Schmelzzellenauskleidung das metallische Aluminium vorrangig vorkommt. Sollte es möglich sein, das Aluminium zu lokalisieren, könnte ein Verfahren für das SPL-Ausbrechen und die SPL-Lagerung in der Aluminiumhütte entwickelt werden, sodass das in dieser Arbeit entwickelte Aluminiumabtrennungsverfahren erleichtert wird.

## **II.1.2. Chemische Aufbereitung – Basisches Verfahren**

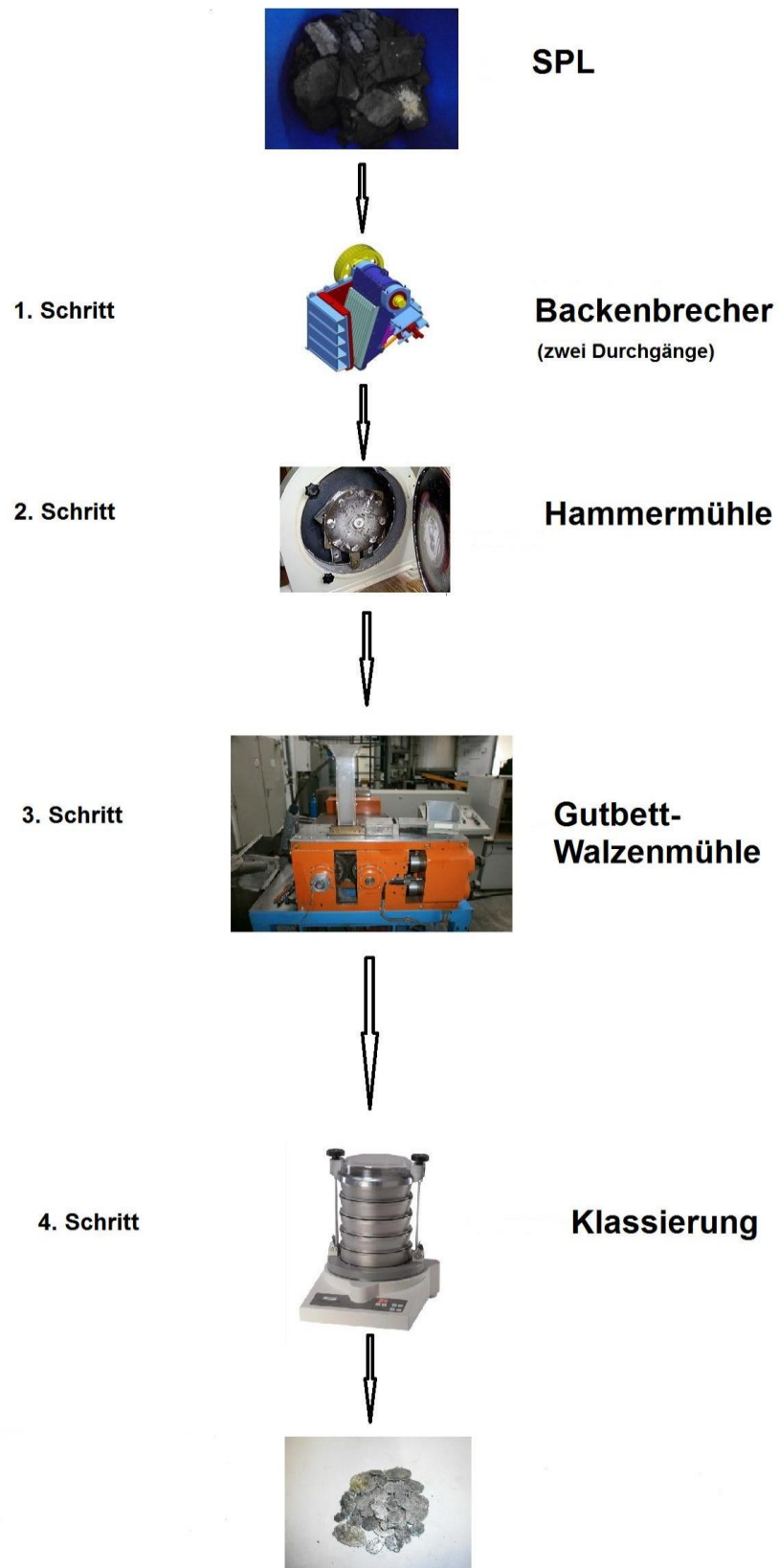
### **II.1.2.1. Aluminiumgranulatgewinnung aus SPL**

Die Erfahrungen aus den Versuchen zeigen, dass die Hammermühle und die Gutbett-Walzenmühle zur Metall-Abtrennung aus SPL geeignet ist. Da SPL-Ausbruch zunächst in Korngrößen von bis zu 800 mm und größer vorliegt, muss das Material weiter gebrochen werden. Dafür wurde ein Backenbrecher ausgewählt. Die Bestandteile des Verfahrens zur Metall-Abtrennung sind in **Abbildung 7** dargestellt. Das Verfahren besteht aus vier Stufen:

- 1) Brechen,
- 2) Vorzerkleinern,
- 3) Mahlen und
- 4) Klassieren.

Die im Backenbrecher aufgeschlossene SPL-Probe wird zu einer durchschnittlichen Korngröße von 50 mm zerkleinert. Zerkleinerte SPL-Proben werden im zweiten Schritt in der Hammermühle gemahlen. In der Hammermühle wird das Metall im SPL freigelegt und verkugelt. Der letzte Aufschluss erfolgt in der Gutbett-Walzenmühle. Die Metall-Kügelchen werden in der Walzenmühle zu hauchdünnen Plättchen

gewalzt. Im letzten Schritt wird das Material in einer Siebmaschine mit der Maschenweite 2,5 mm, 1,6 mm und 1,0 mm klassiert und das Aluminium als Überkornfraktion > 2,5 mm abgetrennt.



**Abbildung 7:** Verfahrenskonzept für die Metall-Abtrennung

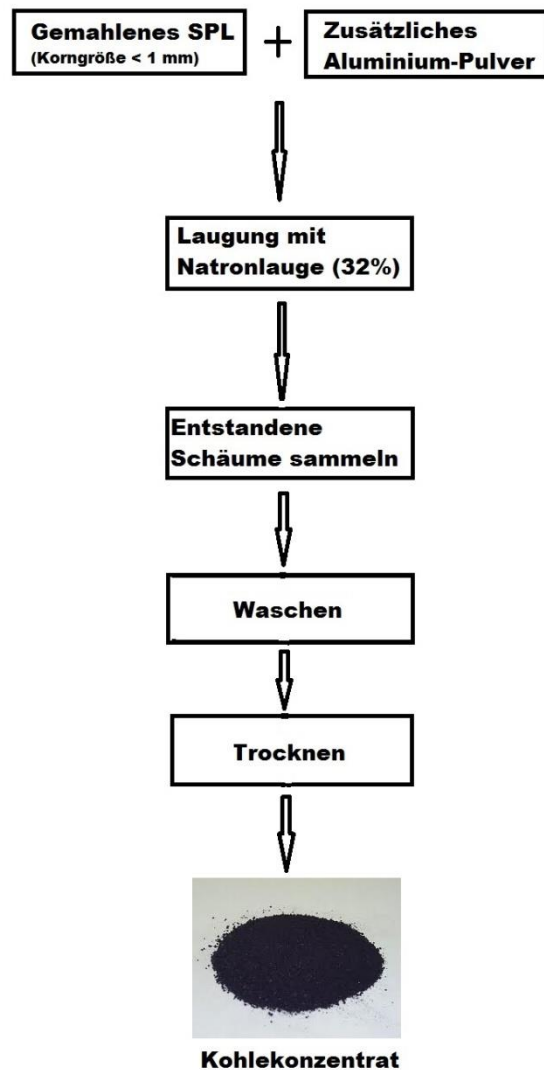
### **II.1.2.2. Laugung und Autoflotation**

Da Kohle zur Autoflotation neigt und das Rohmaterial feinste Aluminiumpartikeln enthält, wurde versucht, das Aluminium durch Laugung mit Natronlauge zu entfernen und gleichzeitig die Wasserstoffentwicklung für die Autoflotation der Kohle zu nutzen.

Die Laugungsreaktion war hier deutlich intensiver im Vergleich zur Laugung mit Wasser. Und bei der Laugung mit Natronlauge ist eine relativ starke Autoflotation zu beobachten. Das ist auch eine Möglichkeit für die Kohleabtrennung. Der Grund der Autoflotation ist das durch Reaktionen der Stoffe im SPL mit Natronlauge erzeugte Gas und der mögliche Abbau und Umbau der Verbundstoffe mit Kohle in SPL durch Reaktionen mit Natronlauge. Dadurch wird Kohle von den Verbundstoffen aufgeschlossen, und von Wasserstoffblasen, die durch Reaktion von Aluminium und Natronlauge erzeugt werden, zur Oberfläche der Lösung transportiert. Beim Laugen von SPL unter Zusatz von Aluminium ist darauf zu achten, dass sich der entstehende Wasserstoff stetig bildet. Bei einer Zugabe von größeren Mengen an Aluminium kann die Reaktion so heftig sein, dass zwar Wasserstoffbläschen entstehen, diese jedoch wenig Kohle ausbringen, da die Adsorptionszeit zu gering ist.

### **II.1.2.3. Einfluss der Aluminiumkonzentration**

Beim Laugen von SPL wird Wasserstoff durch Auflösung von metallischem Aluminium in Situ freigesetzt. An der Oberfläche der dabei entstehenden Wasserstoffbläschen kann der Kohlenstoff adsorbieren, so dass ein Autoflotationseffekt entsteht. Die Vorgehensweise ist in **Abbildung 8** dargestellt:



**Abbildung 8:** Verfahrenskonzept für die Kohle-Abtrennung

Zunächst wird 100 g gemahlene und anschließend klassiertes SPL mit einer Korngröße < 1 mm mit 32%iger Natronlauge gelaugt. Der entstehende Schaum wird abgetrennt, gewaschen und schließlich getrocknet. Um die Kohle-Autoflotation optimieren zu können, wurde der Aluminiumgehalt im SPL durch Aluminiumpulver erhöht. Den Versuchsaufbau zur Quantifizierung des Autoflotationseffektes zeigt **Abbildung 9:**



**Abbildung 9:** Versuchsaufbau der Laugung

Die Versuche zur SPL-Laugung wurden auf einer Magnetheizplatte bei Raumtemperatur unter Rühren durchgeführt. Mit einem Thermometer wurde dabei die Laugungstemperatur kontrolliert. Der entstehende Schaum wurde gesammelt bis zu dem Zeitpunkt, zu dem kein weiterer Schaum entstand. Danach wurde die Lösung auf 80°C erhitzt und weitere 15 Minuten gelaugt, um sicherzustellen, dass der Auflösungsprozess des Aluminiums vollständig ist. Der in dieser Phase entstehende Schaum wird auch gesammelt. In **Abbildung 10** ist der gesammelte, nasse Schaum dargestellt:

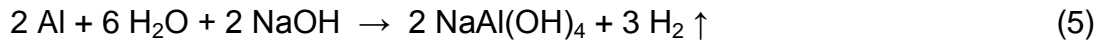
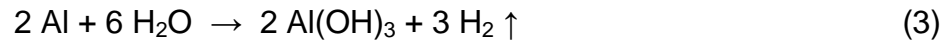


**Abbildung 10:** Gesammelter, nasser Schaum aus der Laugung

Nach vollständigem Abschluss der Autoflotation wurde der Schaum getrocknet und die Masse bestimmt. Um die optimale Einsatzmenge des Aluminiumpulvers bis zur Vollständigkeit des Autoflotationseffektes zu bestimmen, wurden die Laugungen mit der steigenden Einsatzmenge von Aluminiumpulver durchgeführt.

#### **II.1.2.4. Chemie der Aluminiumlaugung**

Das entwickelte nasschemische Verfahren für die Kohleabtrennung benutzt den Autoflotationseffekt, der durch die gaserzeugende Reaktion von Aluminium und Wasser entsteht:

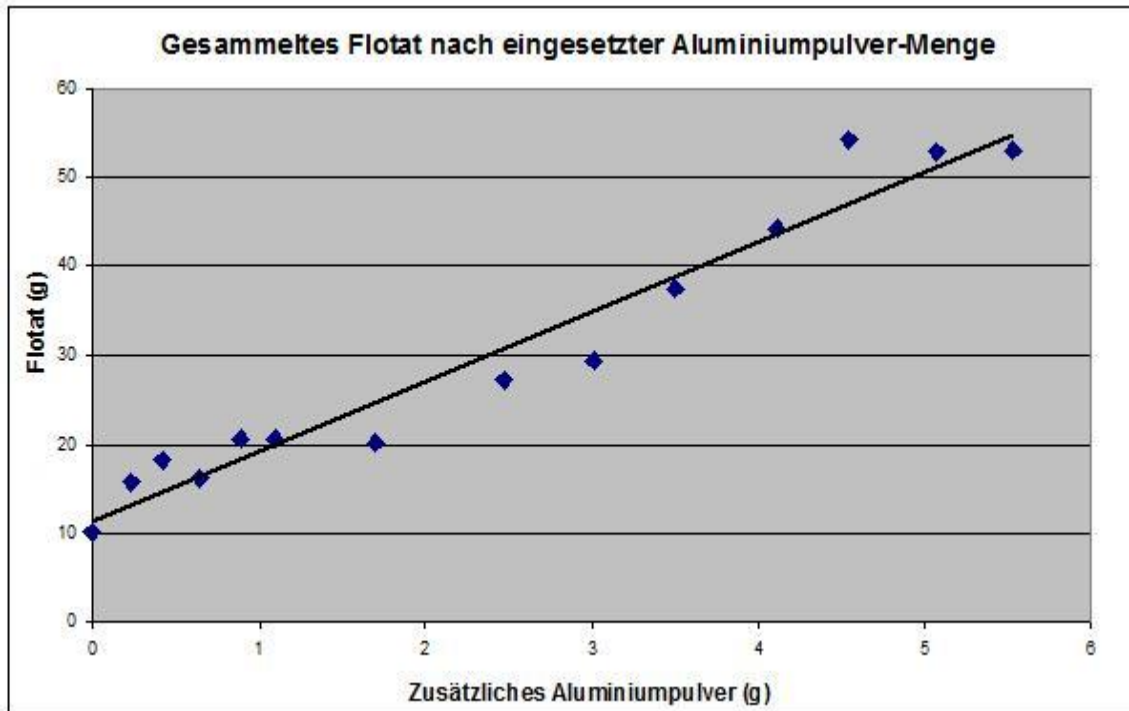


Diese Reaktion erzeugt Wasserstoffgas. Die Lösung hat einen pH-Wert von 13,8. Die Kohle in der Probe wird während dieses Vorgangs mit Hilfe des Autoflotationseffektes von den Wasserstoffgasblasen zu der Oberfläche der Laugungslösung transportiert. In Anwesenheit von Natronlauge und mehr Aluminium wird der Autoflotationseffekt verbessert. Aber es ist auch schon bekannt, dass sich mit zu viel zusätzlichem Aluminium dieser Effekt wieder verschlechtert. Um die optimalen Bedingungen für das entwickelte nasschemische Verfahren zur Kohleabtrennung zu bestimmen, wurde die Einsatzmenge des zusätzlichen Aluminiumpulvers bestimmt.

#### **II.1.2.5. Bestimmung des Aluminiumbedarfs zur Autoflotation**

In **Abbildung 11** wird der Zusammenhang zwischen der Einsatzmenge von Aluminiumpulver und der Menge des gesammelten Autoflotates graphisch dargestellt:





**Abbildung 11:** Zusammenhang zwischen der Menge des zusätzlichen Aluminiumpulvers und des gesammelten Autoflotates bei Laugung mit 32%iger Natronlauge (pH = 14,0)

Aus den Ergebnissen ist zu erkennen, dass die Menge des entstandenen Kohleschaums mit steigender Einsatzmenge des Aluminiumpulvers zunimmt. Trotz der Inhomogenität der SPL-Proben ist die Menge des gesammelten Kohleschaums nur wenig schwankend. Das Ergebnis zeigt den Zusammenhang zwischen der Menge des im SPL enthaltenen Aluminiums und der Menge des gesammelten Flotats.

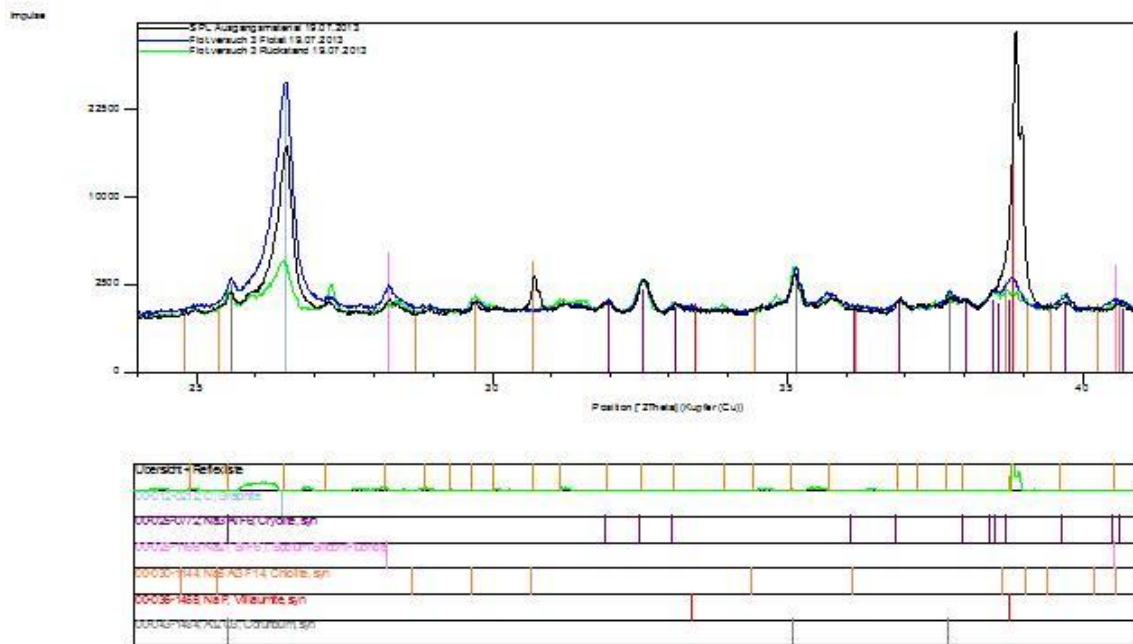
Es ist auch zu erkennen, dass es eine Grenze des Ausbringens der Kohle während der Autoflotation gibt. Die Menge des gesammelten Flotats bleibt bei ungefähr 52 g bis zu etwa 54 g bei einer Einsatzmenge von 100 g SPL konstant. Dazu wird 4,5 – 5,5 g Aluminium im SPL benötigt, das während der Auflösung Wasserstoffbläschen freisetzt, an deren Oberfläche der Kohlenstoff adsorbiert. Besitzt der Ofenausbruch einen höheren Anteil an Aluminium, so besteht die Gefahr, dass die Reaktion zu heftig verläuft. Dadurch entstehen plötzlich viele Wasserstoffbläschen, die sehr schnell an die Oberfläche gelangen, sodass die

Adsorptionszeit für die Kohle im SPL zu gering ist. Dadurch enthält das Autoflotat wenig Kohle. Außerdem ist eine solche sehr intensive Reaktion schwer zu kontrollieren. Die optimale Einsatzmenge von zusätzlichem Aluminium-Pulver liegt bei ca. 4,5 g pro 100 g SPL.

## **II.1. 2. 6. Reinigung des Kohlekonzentrates**

Der Kohlegehalt in dem gesammelten Flotat beträgt durchschnittlich 36,0 Ma%. Um den Kohlegehalt zu erhöhen muss das Flotat gewaschen werden, da im Flotat viel Natronlauge und andere Salze enthalten sind. Dazu wird der Schaum vor der Trocknung mit Wasser gewaschen und so die löslichen Komponenten im Flotat entfernt.

Die Labor-Analysenergebnisse des Kohlekonzentrates aus der Wasserlaugung zeigen einen hohen Kohlegehalt von 63,4 Ma%. Mit diesem Kohlegehalt ist das Kohlekonzentrat als Ersatzbrennstoff in vielen Industriebereichen einsetzbar. **Abbildung 12** zeigt die Röntgenspektren des SPL (Anfangsmaterial), des Flotates und der Rückstände aus einer Wasserlaugung des SPL:



**Abbildung 12:** Röntgenspektren des SPL, des Flotates und der Rückstände aus einem Flotationsversuch mit Wasser

Anhand der Röntgenspektren ist die Anreicherung der Kohle im Flotat zu erkennen: An Position 2Theta  $26,5^\circ$  des Röntgenspektrums des Flotates (die blaue Kurve) erkennt man den höchsten Peak im Spektrum, was den Kohlenstoff in der Probe darstellt. An der gleichen Position des Röntgenspektrums des SPL (die schwarze Kurve) ist der Peak für Kohlenstoff deutlich niedriger als der Peak vom Röntgenspektrum des Flotates. Und der Peak für Kohlenstoff vom Röntgenspektrum der Rückstände (die rote Kurve) ist dagegen sehr niedrig. Im Röntgenspektrum des SPL ist noch ein weiterer hoher Peak an der Position 2Theta  $38,8^\circ$  zu erkennen, der das Natriumfluorid in der Probe darstellt. Dagegen sind die Peaks an der gleichen Position der Röntgenspektren des Flotates und der Rückstände wesentlich niedriger. Das bedeutet, dass das Natriumfluorid im SPL während der Wasserlaugung hauptsächlich in der Lösung bleibt. An der Position 2Theta  $30,7^\circ$  ist noch ein kleiner Peak für das Chiolit im Röntgenspektrum des SPL zu erkennen. Dagegen an dieser Position in den anderen zwei Spektren befindet sich kein Peak. So wie Natriumfluorid wird Chiolit während der Wasserlaugung herausgelöst und ist in Lösung gegangen. Außerdem erkennt man noch die Peaks für das Kryolith in den Röntgenspektren an

der Position 2Theta 33,6° und die Peaks für Korund an der Position 2Theta 35,2°. In allen drei Spektren sind die Peaks an diesen Positionen gleich. Das heißt, dass Kryolith und Korund während der Wasserlaugung des SPL nicht abgebaut werden und auch nicht in einer bestimmten Fraktion angereichert werden.

Die Wasserlaugung von SPL läuft bei Raumtemperatur sehr langsam, dadurch kann wenig Kohleflotat während der Laugung erzeugt und gesammelt werden. Als ein effektives Verfahren für den Aufschluss der Kohle in SPL ist die Wasserlaugung nicht geeignet. Dagegen verläuft die Laugung von SPL mit Natronlauge bei Raumtemperatur wesentlich schneller, sodass aufgrund der intensiveren Reaktion mehr Autoflotat entsteht. Der Kohlegehalt des Autoflotates kann bis auf 60 – 70 Ma% angereichert werden. Aufgrund der höheren Laugungsgeschwindigkeit und der höheren Kohleanreicherung eignet sich nur das Autoflotationsverfahren mit Natronlauge zur effektiven Kohleabtrennung aus SPL.

### **II.1.2.7. Kinetik der Laugung**

Um den Laugungsvorgang besser verstehen zu können, ist eine Messung der Laugungskinetik notwendig. Mit den Daten der Messung wird die Reaktionsgeschwindigkeit sowie die Aktivierungsenergie der Reaktion ausgerechnet. Hierfür wurde eine SPL-Probe der Hydro GmbH mit einem konstanten Aluminiumgehalt mit verschiedenen konzentrierter Natronlauge (0%, 5%, 10%, 20% und 30%) und bei verschiedenen Laugungstemperaturen (von 5°C bis zu 50°C) gelaugt. Der Versuchsaufbau zur Kinetikmessung ist in **Abbildung 13** dargestellt:



**Abbildung 13:** Versuchsaufbau der Kinetikmessung

Das bei der SPL-Laugung entstehende Wasserstoffvolumen wurde mit Hilfe eines Kolbenprobers bestimmt, der an einen Erlenmeyerkolben angeschlossen ist, in dem das Probenmaterial gelaugt wird. Die gesamte Apparatur ist gasdicht, so dass der Wasserstoff in den Kolbenprober einströmt. Der Kolben wurde durch den Gasdruck herausgedrückt, und das Gasvolumen konnte abgelesen werden.

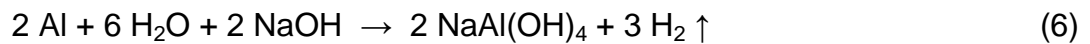
Der Glasbehälter außerhalb des Erlenmeyerkolbens wurde mit Wasser gefüllt, damit die Laugungstemperatur während des Laugungsvorgangs möglichst konstant bleibt. Die Laugungstemperatur wurde mit einem Thermometer kontrolliert. Das Volumen des entstehenden Wasserstoffgases und die Reaktionszeiten wurden während der Laugung gemessen bis keine Steigerung des Gasvolumens mehr feststellbar war.

Die Laugung mit Wasser ist bei niedriger Temperatur sehr langsam, während die Laugung durch Zugabe von Natronlauge bei Raumtemperatur beschleunigt wird. Um die Kinetik untersuchen zu können, wurde die Laugung mit 5%, 10%, 20% und

30%iger Natronlauge bei Laugungstemperaturen von 5°C, 10°C, 15°C und 20°C ausgewählt. Und für die Wasserlaugung wurde eine Laugungstemperatur von 20°C, 30°C, 40°C und 50°C ausgewählt. Für jeden Versuch wurde 5,25 g der Probe in 15 mL Laugungslösung eingesetzt. Ziel der Untersuchung ist die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und der Aktivierungsenergie.

## II. 1. 2. 8. Grundlagen der Laugungskinetik

Die gaserzeugende Reaktion der Laugung mit Natronlauge während der Auflösung von Aluminium lautet:



Das erzeugte Gas wird als ideales Gas betrachtet. Aus dem gemessenen Wasserstoffgasvolumen  $V_{\text{gemessen}}$  kann die Stoffmenge in Mol des erzeugten Wasserstoffgases  $n_{\text{H}_2}$  ausgerechnet werden. Nach dem Gesetz des idealen Gases:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (7)$$

ist abzuleiten:

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2} \quad (8)$$

Unter Normalbedingungen ( $p = 101325 \text{ Pa}$ ,  $T = 273,15 \text{ K}$ ) gibt es einen Zusammenhang zwischen der Stoffmenge und dem Gasvolumen:

$$n = \frac{V}{22,41 \text{ L/mol}} \quad (9)$$

Deswegen können zur Berechnung der Stoffmenge des gesammelten Wasserstoffgases die folgenden Formeln benutzt werden:

$$n_{H_2} = \frac{V_{H_2 \text{ normal}}}{22,41 \text{ L/mol}} \quad (10)$$

$$V_{H_2 \text{ normal}} = \frac{p_{\text{gemessen}} \cdot V_{\text{gemessen}} \cdot T}{T_{\text{gemessen}} \cdot p} \quad (11)$$

$$n_{H_2} = \frac{p_{\text{gemessen}} \cdot V_{\text{gemessen}} \cdot T}{22,41 \cdot p \cdot T_{\text{gemessen}}} \quad (12)$$

Einheiten:

Luftdruck  $p$  : Pa; Volumen  $V$  : L; Temperatur  $T$  : K; Stoffmenge  $n$  : Mol.

Mit der Stoffmenge des Wasserstoffgases und der obigen Reaktionsgleichung 12 kann die Stoffmenge des abgebauten Aluminiums  $n_{Al}$  ausgerechnet werden:

$$n_{Al} = \frac{3}{2} n_{H_2} \quad (13)$$

Einheiten:

Stoffmenge  $n$  : Mol.

Die Konzentration des abgebauten Aluminiums in der Lösung wird mit der folgenden Formel berechnet:

$$C_{Al} = \frac{n_{Al\ max} - n_{Al}}{V_{Lösung}} \quad (14)$$

Einheiten:

Konzentration  $C$  : Mol/L; Stoffmenge  $n$  : Mol; Volumen  $V$  : L

Mit der Stoffmenge des abgebauten Aluminiums und der molaren Masse des Aluminiums  $M_{Al} = 27$  g/Mol kann die Masse des abgebauten Aluminiums folgendermaßen bestimmt werden:

$$m_{Al} = n_{Al} \cdot M_{Al} = \frac{3}{2} \cdot n_{H_2} \cdot 27 = 40,5 \cdot n_{H_2} \quad (15)$$

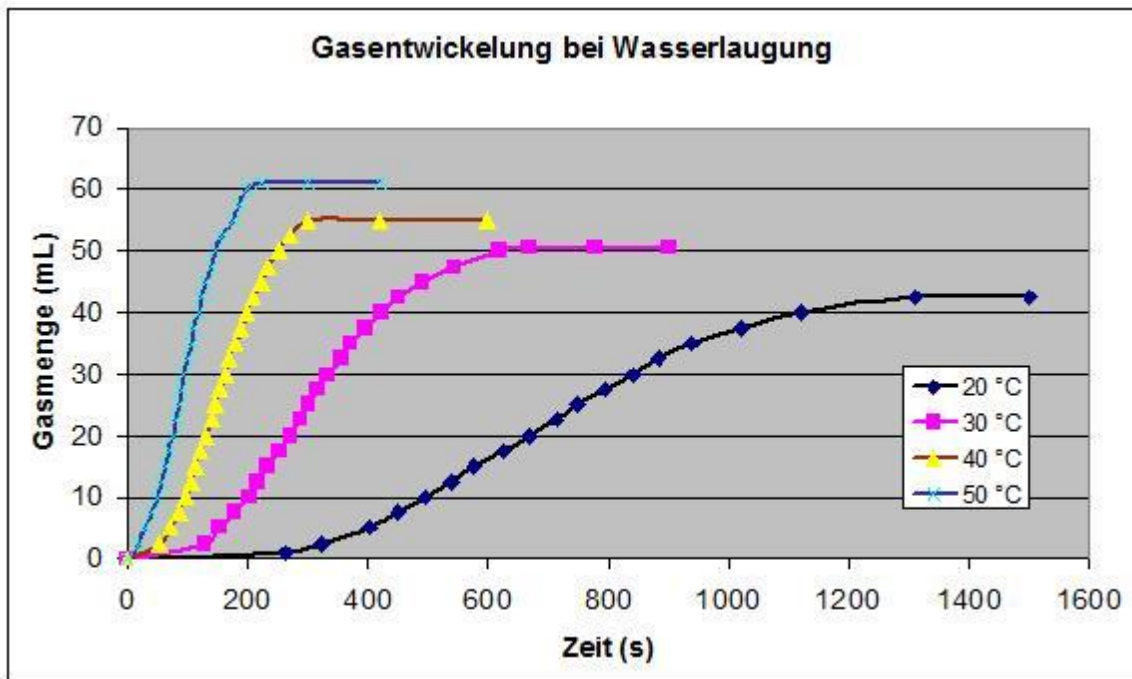
Einheiten:

Masse  $m$  : g; Stoffmenge  $n$  : Mol; molare Masse  $M$  : g/Mol.

## II. 1. 2. 9. Einfluss der Laugungsdauer

Aus den Daten wurde die Abhängigkeit des Gasvolumens von der Laugungszeit, sowie der Aluminiumkonzentrationsänderung in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt:

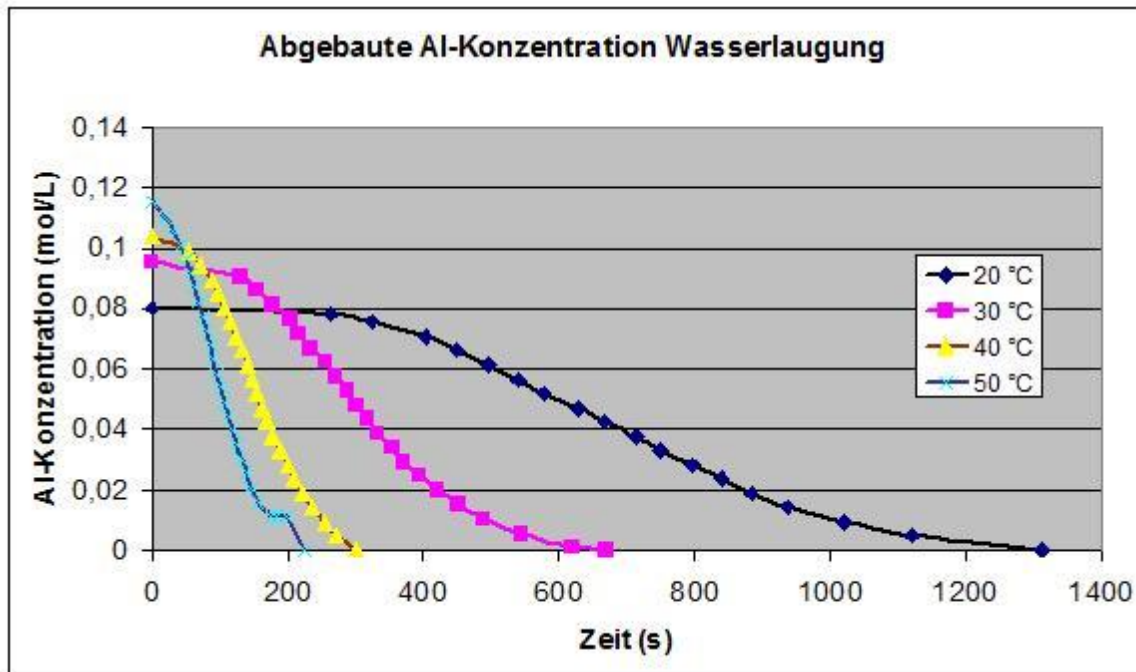




**Abbildung 14:** Verlauf der Wasserstoffentwicklung während der Wasserlaugung des SPL der Hydro GmbH

In **Abbildung 14** ist zu erkennen, dass die Wasserstoffentwicklung der Wasserlaugung bei 20°C (Raumtemperatur) sehr langsam war. Erst bei einer Laugungsdauer von über 1500 s war die Wasserstoffentwicklung beendet. Auch ist die Menge des entstehenden Wasserstoffgases während der Wasserlaugung bei 20°C am geringsten. Ferner ist im Bild zu erkennen, dass die Kurven unterschiedliche Steigungen haben. Die Steigung der Kurve wird mit zunehmender Temperatur immer steiler. Das bedeutet, dass sich die Wasserstoffentwicklung der Wasserlaugung mit steigender Laugungstemperatur beschleunigt. Und die Menge des entstehenden Wasserstoffgases nimmt auch mit steigender Laugungstemperatur zu. Das bedeutet, dass die Reaktion (c) in der Wasserlaugung des SPL bei Raumtemperatur sehr langsam verläuft. Die Laugungslösung wird bei Raumtemperatur auch schneller an  $\text{NaAl(OH)}_4$  gesättigt, so dass die Reaktion (c) zum Erliegen kommt.

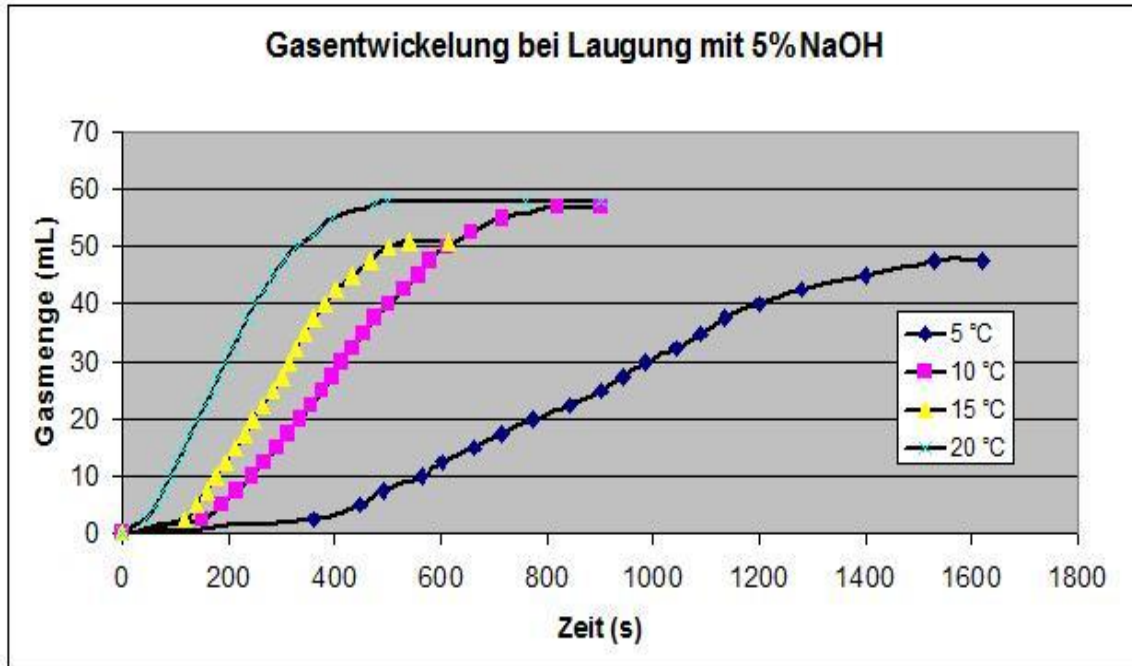
Mit Hilfe der Reaktionsgleichung (c) und der obengenannten Formeln (6) bis (10) wurden die Konzentrationen des zurückbleibenden Aluminiums aus den Volumina des Wasserstoffgases berechnet. In **Abbildung 15** wird der Verlauf der Konzentration des nicht abgebauten Aluminiums dargestellt:



**Abbildung 15:** Verlauf der Konzentration des nicht abgebauten Aluminiums während der Wasserlaugung des SPL der Hydro GmbH

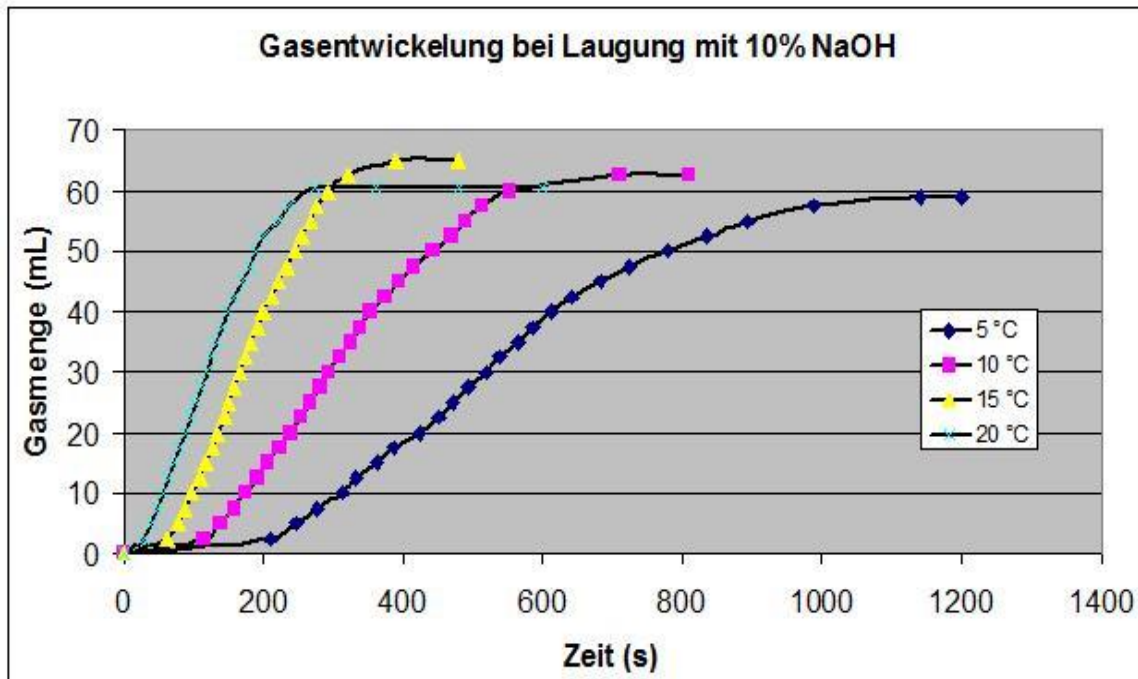
In **Abbildung 15** ist zu erkennen, dass der Verlauf der Aluminiumkonzentration analog zu der Wasserstoffentwicklung in **Abbildung 14** ist. Die Kurven sind nur umgekehrt.

In **Abbildung 16** bis zu **Abbildung 17** werden die Wasserstoffentwicklungen während der Laugungen mit Natronlauge dargestellt:



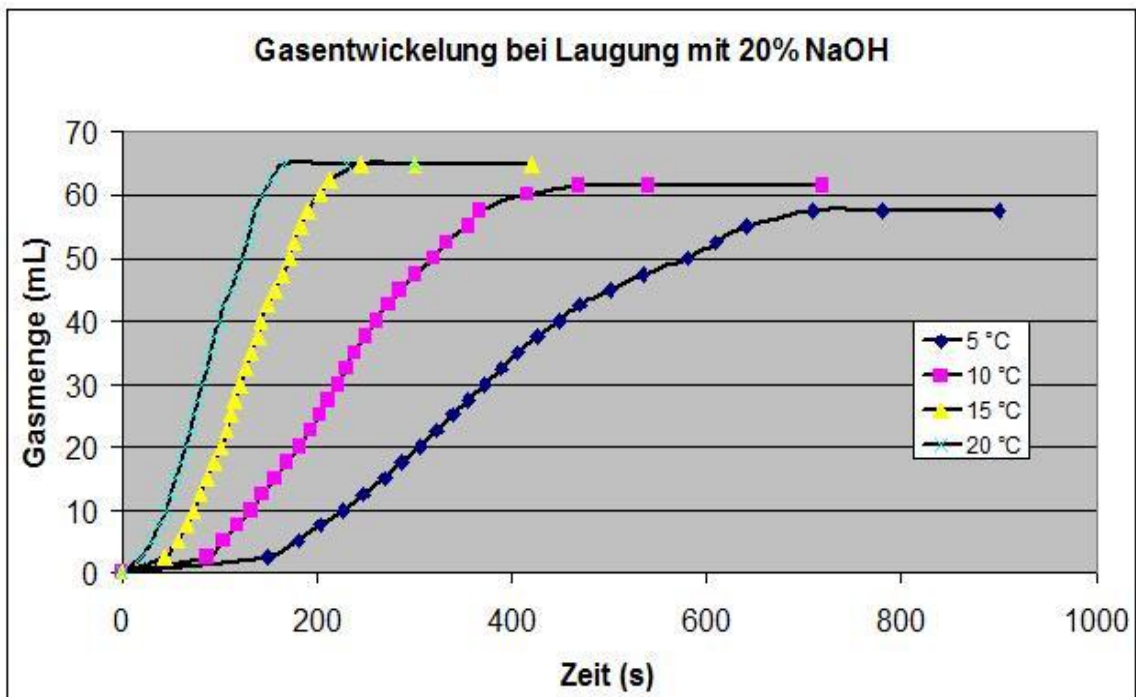
**Abbildung 16:** Verlauf der Wasserstoffentwicklung während der Laugung des SPL der Hydro GmbH mit 5%iger NaOH.

In Abbildung 16 ist zu erkennen, dass die Steigung der Kurve mit zunehmender Temperatur immer steiler wird. Das bedeutet, dass die Wasserstoffentwicklung während der Laugung des SPL mit 5%iger Natronlauge mit steigender Laugungstemperatur beschleunigt wird. Bei Raumtemperatur (20°C) endete die Wasserstoffentwicklung schon nach ungefähr 500 s, schneller als die Wasserstoffentwicklung während der Wasserlaugung des SPL. Es ist auch zu erkennen, dass die maximale Menge des entstehenden Wasserstoffgases nicht immer mit steigender Laugungstemperatur zunimmt. Bei 15°C entstand während der Laugung weniger Wasserstoffgas als bei 10°C. Und der Unterschied zwischen den maximalen Mengen des Wasserstoffgases bei 20°C und 10°C ist sehr gering, sowie der Unterschied zwischen den maximalen Mengen des Wasserstoffgases bei 15°C und 5°C ist auch gering.



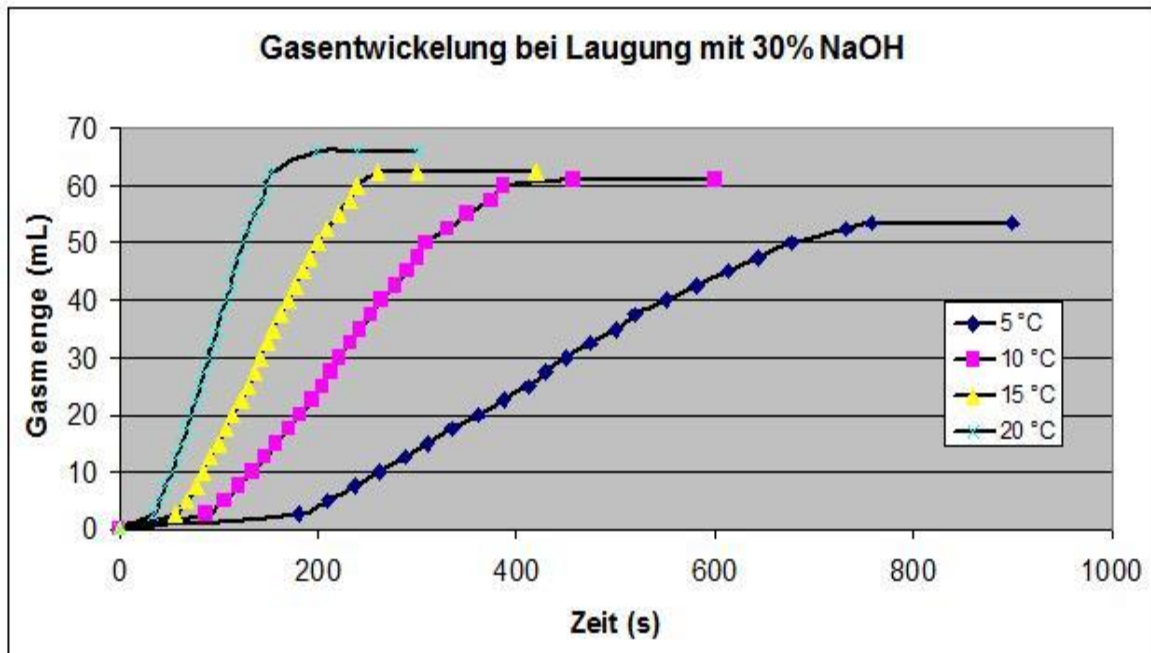
**Abbildung 17:** Verlauf der Wasserstoffentwicklung während der Laugung des SPL der Hydro GmbH mit 10%iger NaOH.

Analog zur Laugung des SPLs mit 5%iger Natronlauge erkennt man in **Abbildung 17** auch, dass die Kurven mit steigender Temperatur immer steiler werden. Das heißt, dass die Wasserstoffentwicklung während der Laugung des SPL mit 10%iger Natronlauge mit zunehmender Laugungstemperatur immer schneller verläuft. Bei Raumtemperatur (20°C) endete die Wasserstoffentwicklung schon nach ungefähr 220 s, schneller als die Wasserstoffentwicklung während der Laugung mit 5%iger Natronlauge. Aber die maximale Menge des entstehenden Wasserstoffgases bei 20°C ist am geringsten. Für die anderen drei Laugungstemperaturen ist die maximale Menge des Wasserstoffgases mit steigender Laugungstemperatur zunehmend. Aber der Unterschied zwischen diesen Gasmengen bei allen vier Laugungstemperaturen ist nicht groß.



**Abbildung 18:** Verlauf der Wasserstoffentwicklung während der Laugung des SPL der Hydro GmbH mit 20%iger NaOH.

Ähnlich wie in den vorherigen Bildern sind die Kurven in **Abbildung 18** auch mit zunehmender Temperatur immer steiler. Dadurch ist zu erkennen, dass die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung während der Laugung des SPL mit 20%iger Natronlauge mit steigender Laugungstemperatur zunimmt. Und es ist auch zu erkennen, dass die maximale Menge des entstehenden Wasserstoffgases mit steigender Laugungstemperatur zunimmt. Aber die maximale Gasmenge bei 20°C ist gleich wie die maximale Gasmenge bei 15°C. Bei Raumtemperatur (20°C) endete die Wasserstoffentwicklung schon nach ungefähr 180 s, schneller als die Wasserstoffentwicklungen während der Laugung mit 10%iger Natronlauge.



**Abbildung 19:** Verlauf der Wasserstoffentwicklung während der Laugung des SPL der Hydro GmbH mit 30%iger NaOH.

In **Abbildung 19** ist auch zu erkennen, dass die Steigung der Kurven mit zunehmender Temperatur immer größer wird. Das heißt, dass die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung während der Laugung des SPL mit 30%iger Natronlauge mit steigender Laugungstemperatur zunimmt. Und die maximale Menge des entstehenden Wasserstoffgases wird auch mit zunehmender Temperatur immer größer, so wie bei der Wasserlaugung des SPL. Nach ungefähr 200 s endete die Wasserstoffentwicklung bei Raumtemperatur (20°C), schneller als die Wasserstoffentwicklungen während der Wasserlaugung und der Laugung mit 5%iger oder 10%iger Natronlauge, aber langsamer als die Wasserstoffentwicklung während der Laugung mit 20%iger Natronlauge.

## II. 1. 2. 10. Einfluss der Natronlaugekonzentration

Um die Ergebnisse der Laugungen besser vergleichen zu können, wurden die Halbwertzeit der Laugungen, Endzeit der Laugungen und die durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit als Parameter ausgewählt.

Die Endzeiten der Laugungen können direkt in den sich im Anhang befindenden Tabellen ausgelesen werden. Die durchschnittlichen Reaktionsgeschwindigkeiten können mit den maximalen Konzentrationen des abgebauten Aluminiums in den Laugungen und den Endzeiten der relevanten Laugungen ausgerechnet werden:

$$\bar{v} = \frac{C_{Al\ max}}{t_{max}} \quad (16)$$

mit

$\bar{v}$  = durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit

$C_{Al\ max}$  = Maximale Konzentration des abgebauten Aluminiums

$t_{max}$  = Endzeit der Laugung

Die Halbwertzeit ist die Zeit, bei der sich die Menge des Eduktes halbiert, also die Zeit, bei der sich die maximale Konzentration des abgebauten Aluminiums halbiert. Mit dem ausgerechneten Wert aus der maximalen Konzentration des abgebauten Aluminiums, dividiert durch 2, können die Halbwertzeiten der Laugungen in den sich im Anhang befindenden Tabellen ausgelesen werden. Wenn die Halbwertzeiten nicht direkt in den Tabellen auslesbar sind, dann wurden die Halbwertzeiten berechnet:

Die Halbwertzeit:



$$t_{\frac{1}{2}} = t \cdot \frac{C_{1/2}}{C} \quad (17)$$

C ist hier die Konzentration, welche der halbierten maximalen Konzentration des abgebauten Aluminiums am nächsten liegt. t ist der zu C gehörige Zeitpunkt.

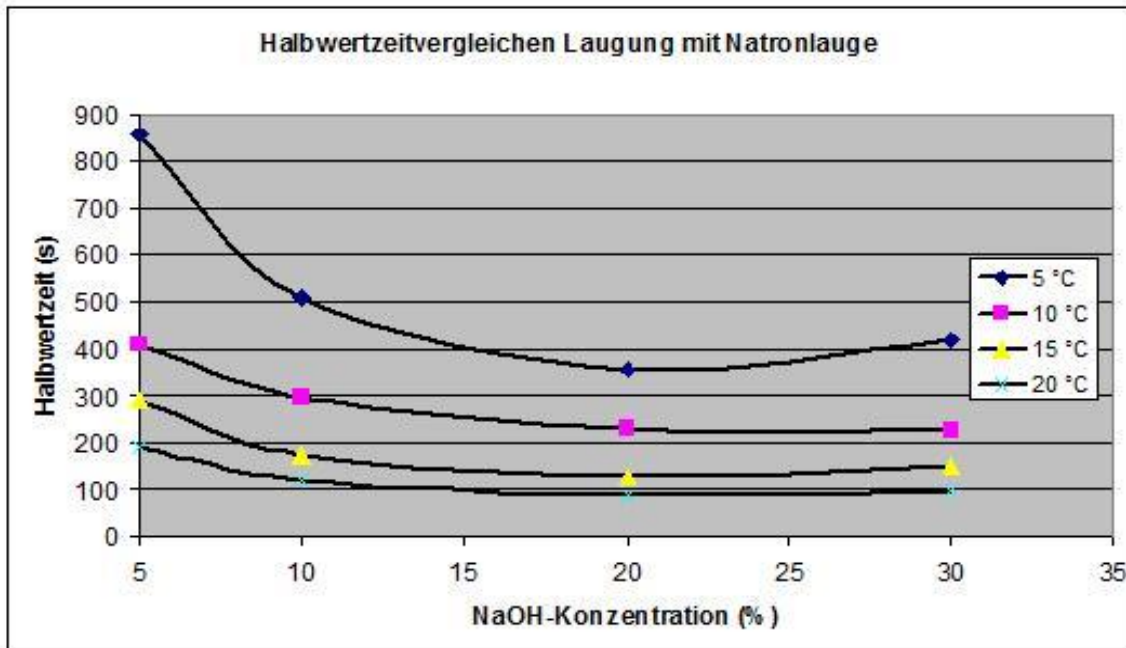
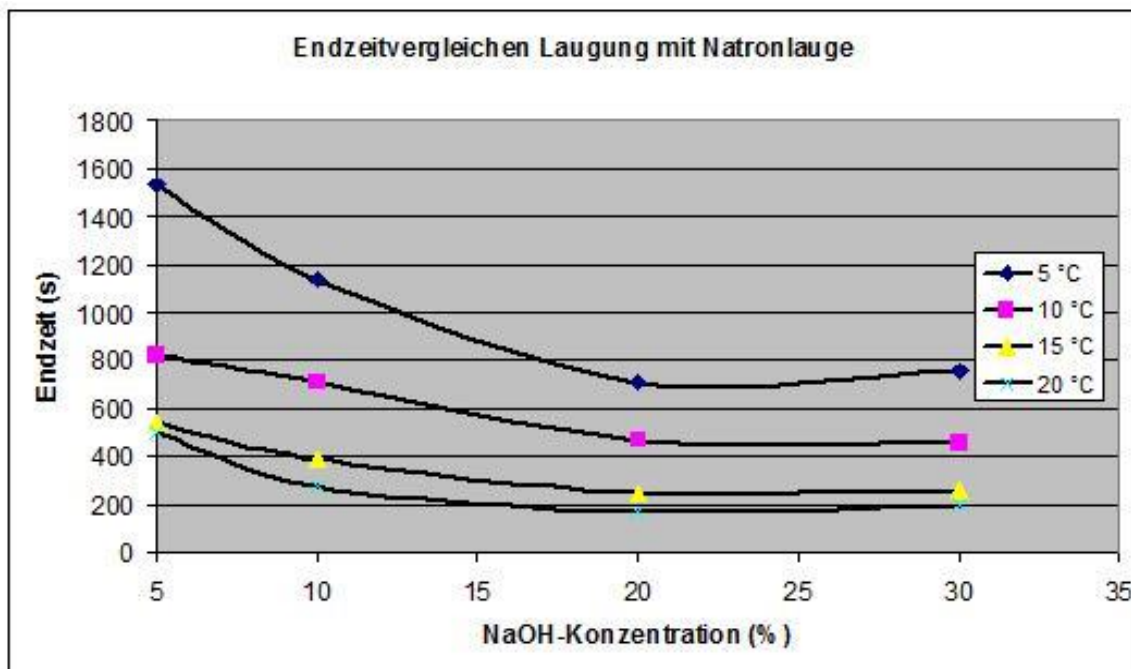


Abbildung 20: Halbwertzeitvergleich der Laugungen mit Natronlauge

In **Abbildung 20** ist zu erkennen, dass jede Kurve mit zunehmender Natronlaugekonzentration zuerst abfällt, bis der minimale Wert bei der Natronlaugekonzentration von 20% erreicht ist, und dann wieder steigt. Das bedeutet, dass für jede Laugungstemperatur die Laugung des SPL mit 20%iger Natronlauge die kürzeste Halbwertzeit hat. Es ist auch zu erkennen, dass mit gleicher Natronlaugekonzentration die Laugung des SPL bei höherer Laugungstemperatur die geringere Halbwertzeit hat.



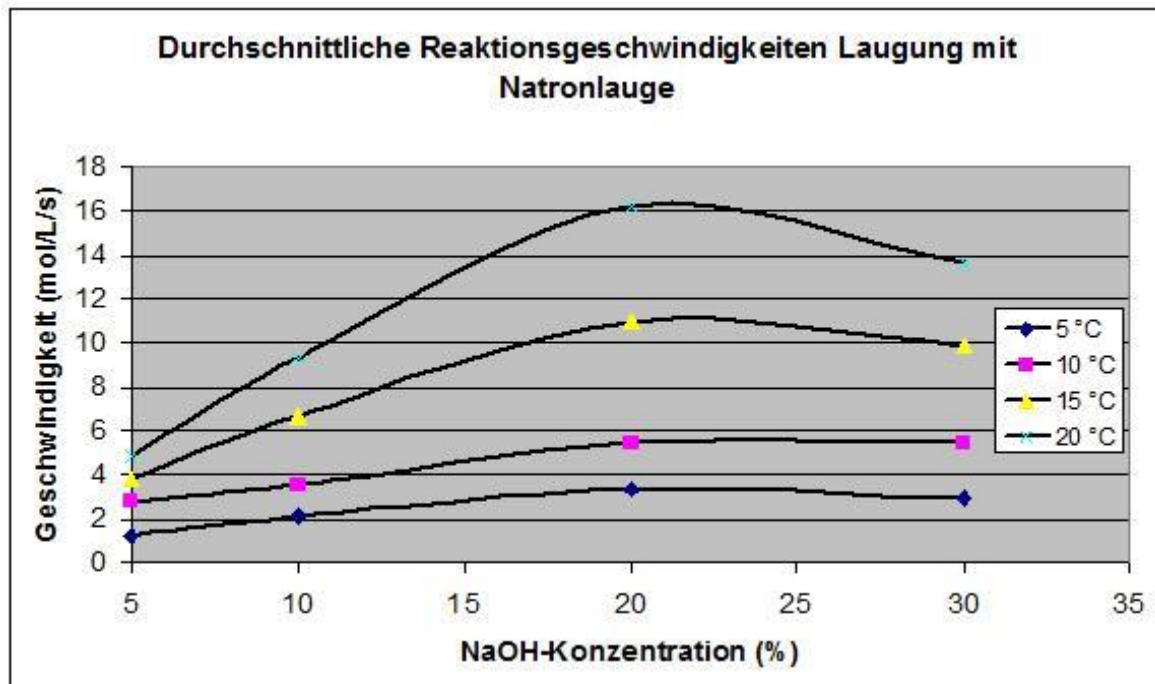


**Abbildung 21:** Endzeitvergleich der Laugungen mit Natronlauge

In **Abbildung 21** werden die Endzeiten der Laugungen mit Natronlauge verglichen. Der Verlauf der Kurven ist analog zu dem Vergleich der Halbwertzeiten in **Abbildung 20**. Es ist zu erkennen, dass der Unterschied zwischen den Endzeiten der Laugungen mit gleicher Natronlauge-Konzentration bei 15°C und 20°C gering ist, besonders bei den Laugungen mit 5%iger Natronlauge.

### II.1.2.11. Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten

In **Abbildung 22** werden die durchschnittlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der Laugungen mit Natronlauge verglichen:



**Abbildung 22:** Vergleich der durchschnittlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der Laugungen mit Natronlauge

In Abbildung 22 ist zu erkennen, dass die Kurven mit zunehmender Natronlaugekonzentration zuerst bis zu einem maximalen Wert der Natronlaugekonzentration von 20% steigen, dann wieder abfallen. Das heißt, dass die Laugung des SPL mit 20%iger Natronlauge die größte durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit hat. Die Reaktion während der Laugung mit 20%iger Natronlauge verläuft am schnellsten. Im Bild ist auch zu erkennen, dass mit gleicher Natronlaugekonzentration die Laugung bei höherer Temperatur eine größere durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit hat.

Anhand der Vergleichsergebnisse ist zu erkennen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei gleicher Laugungstemperatur nicht grundsätzlich mit steigender Natronlaugekonzentration schneller verläuft. Während die Reaktionsgeschwindigkeit zunächst mit steigender Natronlaugekonzentration linear zunimmt, erreicht die Laugungsgeschwindigkeit bei einer Natronlaugekonzentration von 20% ihr Maximum. Erhöht man dagegen die Natronlaugekonzentration weiter, so

verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit. Ein Grund dafür ist, dass die Übersättigung der Lösung bei der Verwendung einer 30%igen Natronlauge schnell erreicht ist. Nach dem Massenwirkungsgesetz können dann keine weiteren Komponenten aus dem SPL in Lösung gehen. Bei der näheren Betrachtung der Laugungsreste sind manchmal weiße Sedimente zu erkennen. Möglicherweise sind diese Sedimente durch Übersättigung der Lösung von den abgeschiedenen Salzen gebildet worden.

### II.1.2.12. Berechnung der Aktivierungsenergien

Die Aktivierungsenergie, geprägt 1889 von Svante Arrhenius, ist eine energetische Barriere, die bei einer chemischen Reaktion von den Reaktionspartnern überwunden werden muss [Arrhenius1889]. Durch die Berechnung der Aktivierungsenergie kann die SPL-Laugungsreaktion energetisch klassifiziert werden.

Durch die Arrhenius-Gleichung wird der Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante  $k$ , der Temperatur  $T$  und der Aktivierungsenergie  $E_A$  beschrieben :

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad [\text{Arrhenius1889}] \quad (18)$$

Logarithmiert man die Gleichung, so ergibt sich:

$$\ln(k) = \frac{-E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln(A) \quad (19)$$

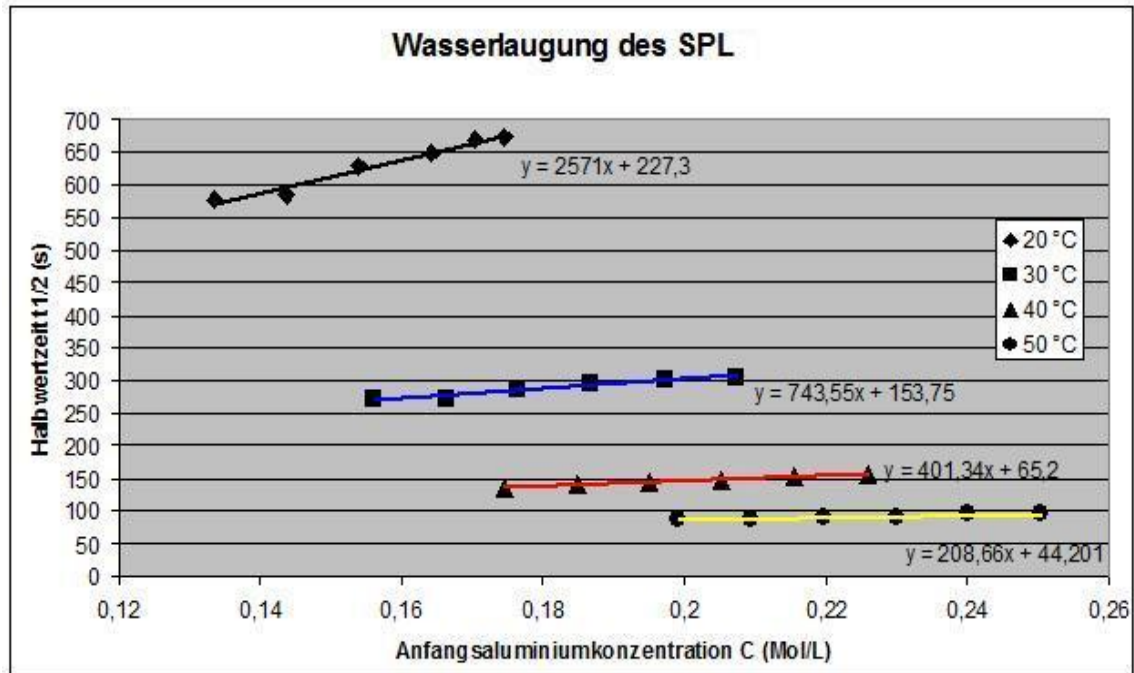
Da der präexponentielle Faktor A meist unabhängig von der Temperatur ist, gilt:

$$\ln(k) = \frac{-E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{Konst.} \quad (20)$$

Gelingt die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der irreversiblen SPL-Laugungsreaktion bei unterschiedlichen Temperaturen, kann  $\ln(k)$  gegen  $1/T$  aufgetragen werden und  $E_A$  aus der Steigung der Geraden bestimmt werden.

### II.1.2.12.1 Aktivierungsenergie der SPL-Laugung mit Wasser

Um die Aktivierungsenergie der SPL-Wasserlaugung zu berechnen, muss zunächst die Geschwindigkeitskonstante  $k$  bestimmt werden. Hierfür wurde die Halbwertzeit-Methode eingesetzt. Dazu wurden die Halbwertzeiten der Laugungsreaktion bei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen des Aluminiums ermittelt. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden aus der Steigung der Geraden, die aus den Halbwertzeiten und den Anfangskonzentrationen des Aluminiums ausgerechnet. In der folgenden **Abbildung 23** werden die Zusammenhänge zwischen den Halbwertzeiten und den Anfangskonzentrationen des Aluminiums graphisch dargestellt:



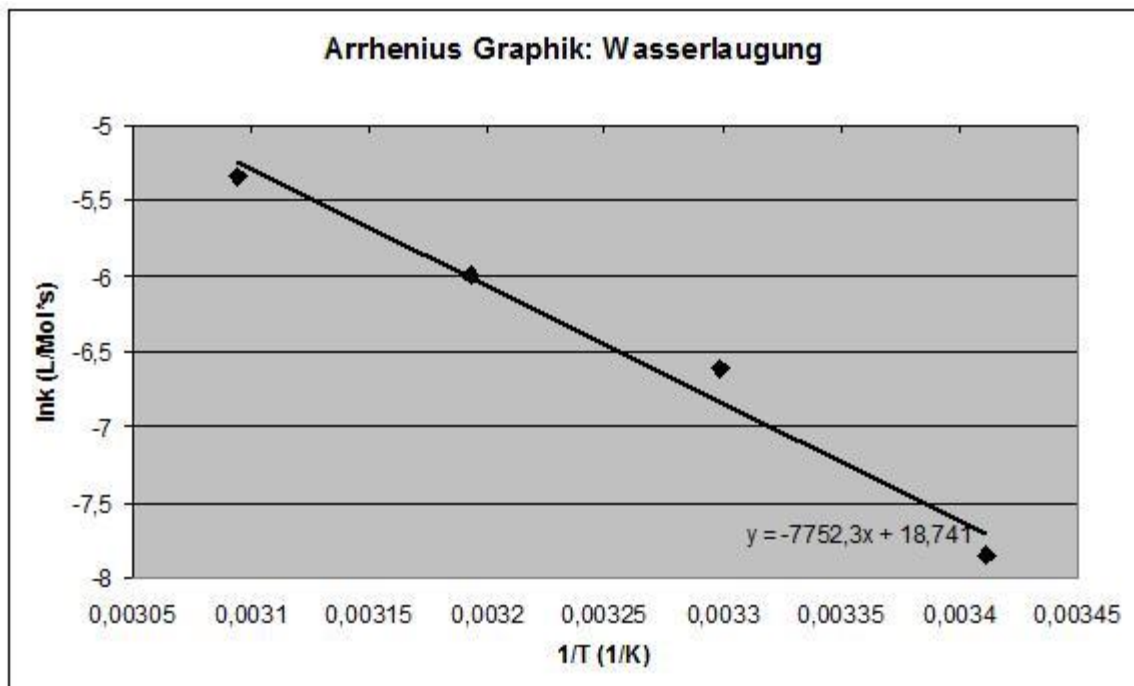
**Abbildung 23:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  aus den Anfangskonzentrationen des Aluminiums gegenübergestellten Reaktionshalbwertszeiten während der Wasserlaugungen

Abbildung 23 zeigt, dass die Halbwertszeit  $t_{1/2}$  gegen die Anfangskonzentration  $C$  des Aluminiums linear verläuft. Die Reaktion der Wasserlaugung kann als Reaktion mit der Ordnungszahl „0“ betrachtet werden.

Mit der Steigung aus den Ausgleichsgeraden kann die Geschwindigkeitskonstante  $k$  berechnet werden:

$$k = \frac{1}{\text{Steigung der Ausgleichsgerade}} \quad (21)$$

Aus der Auftragung  $1/T$  und  $\ln k$  wurde die Arrhenius-Graphik ermittelt (**Abbildung 24**):



**Abbildung 24:** Arrhenius-Graphik für die Wasserlaugung

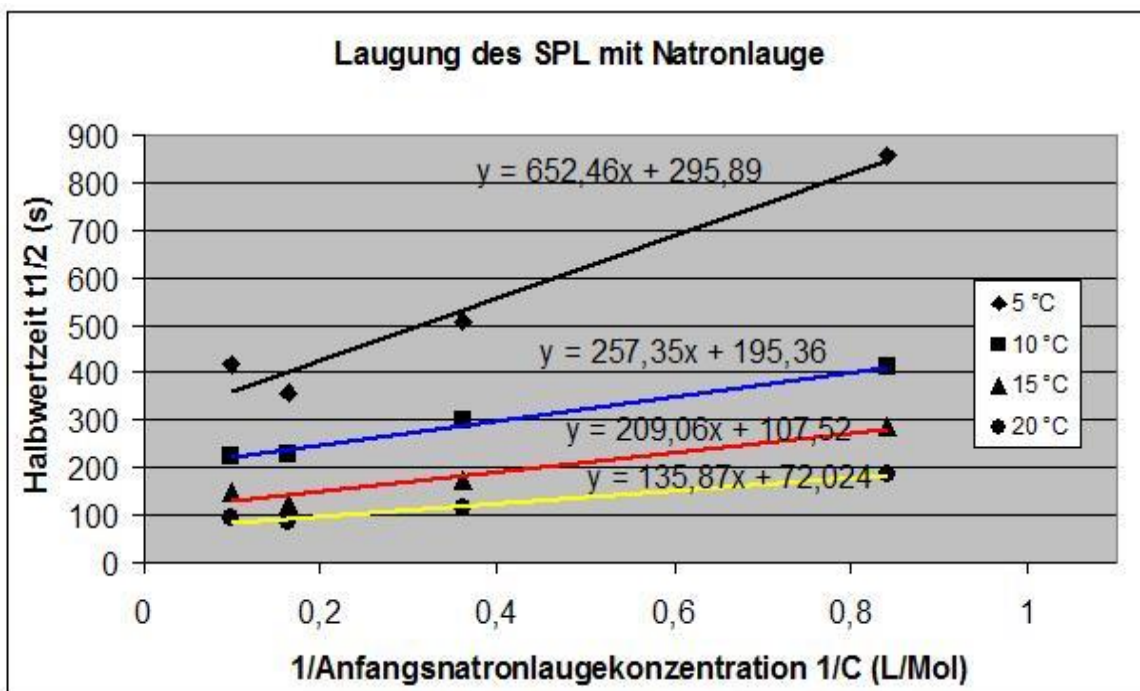
So wie Formel (16) zeigt, kann die Aktivierungsenergie  $E_A$  aus der Steigung der Ausgleichsgerade der Kurve der Arrhenius-Graphik berechnet werden:

$$E_A = - R \cdot \text{Steigung der Ausgleichsgerade der Arrhenius- Graphik} \quad (22)$$

$$E_A = - 8,314 \text{ J/mol/K} \cdot (- 7752,3) \text{ K} = 64452,62 \text{ J/mol} \approx 64,45 \text{ kJ/mol}$$

### II.1.2.12.2 Aktivierungsenergie der SPL-Laugung mit Natronlauge

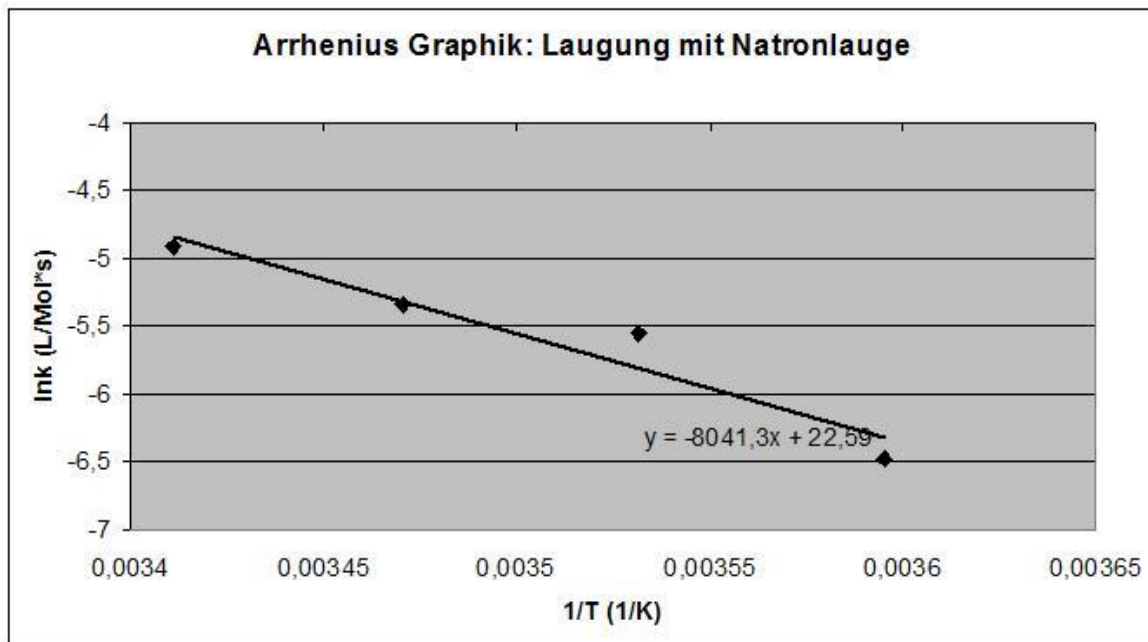
Die Berechnung der Aktivierungsenergie der Laugung mit Natronlauge verläuft analog zur vorherigen Berechnung der Aktivierungsenergie der Wasserlaugung. Die Anfangskonzentration des Aluminiums bleibt bei den Versuchen konstant, wobei die Anfangskonzentrationen der Natronlauge variiert wird. Die Geschwindigkeitskonstanten werden aus den Halbwertszeiten und den Anfangskonzentrationen der Natronlauge berechnet. In **Abbildung 25** ist die Abhängigkeit zwischen den Halbwertszeiten und den Kehrwerten der Natronlaugekonzentration dargestellt:



**Abbildung 25:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  aus den Halbwertszeiten und den Kehrwerten der Natronlaugekonzentration während der Laugung mit Natronlauge.

Aufgrund des linearen Zusammenhangs zwischen den Halbwertszeiten  $t_{1/2}$  gegen  $1/C$ , kann die Reaktion während Laugung mit Natronlauge als Reaktion zweiter Ordnung identifiziert werden.

Analog zur Wasserlaugung werden aus den Steigungen der Ausgleichsgeraden die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  ausgerechnet. Aus der Auftragung von  $1/T$  gegen  $\ln(k)$  wird die Arrhenius-Graphik erstellt (**Abbildung 26**). Die Aktivierungsenergie  $E_A$  ergibt sich mit Hilfe der Gleichung (22) aus der Steigung der Ausgleichsgerade der Arrhenius-Graphik und der Gas-Konstante  $R$  :



**Abbildung 26:** Arrhenius-Graphik für die Laugung mit Natronlauge

$$E_A = -8,314 \text{ J/mol/K} \cdot (-8041,3) \text{ K} = 66855,37 \text{ J/mol} \approx 66,86 \text{ kJ/mol}$$

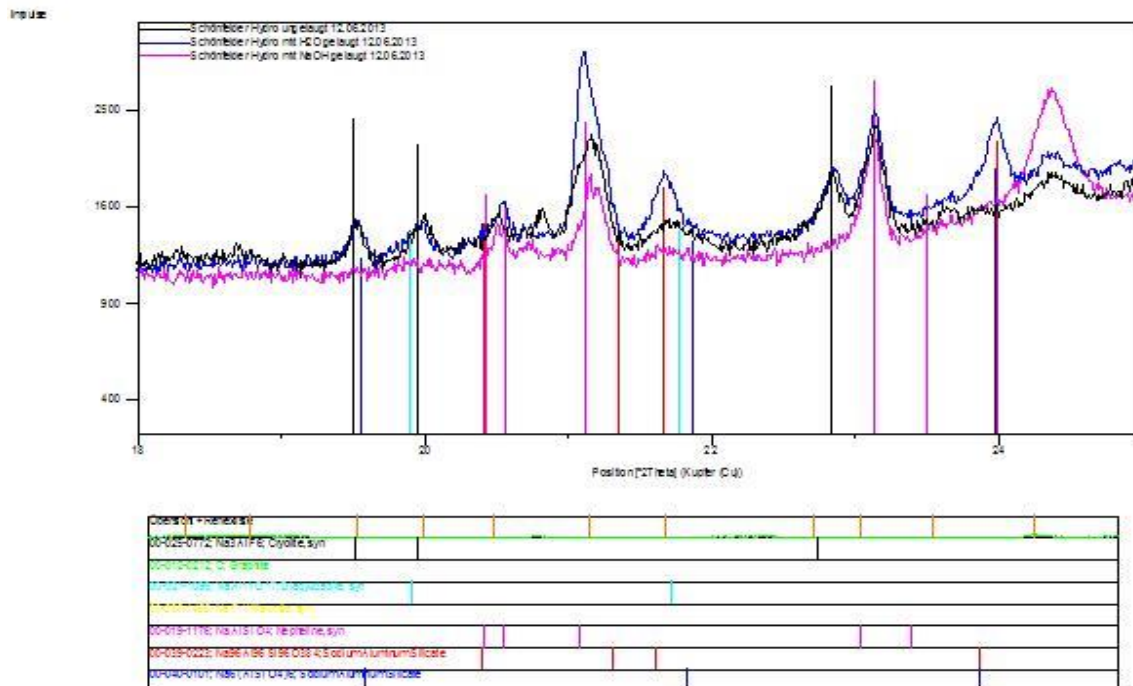
Sowohl die Aktivierungsenergie der SPL-Wasserlaugung als auch die Aktivierungsenergie der Reaktion während der Laugung mit Natronlauge ist gering. Durch die geringen Aktivierungsenergien sind die beiden Laugungsmethoden für SPL energiesparend. Unter Normalbedingungen ( $25^\circ\text{C}$ ,  $101325 \text{ Pa}$ ) lässt sich SPL ohne zusätzliche Energiezufuhr laugen. An den berechneten Ergebnissen ist zu erkennen, dass die Aktivierungsenergie bei der Wasserlaugung minimal geringer ist als die Aktivierungsenergie bei der Laugung mit Natronlauge. Der mögliche Grund



dafür ist, dass während der Laugung mit Natronlauge weiterführende Reaktionen ablaufen als bei den Reaktionen mit Wasser möglich sind. Auf den Röntgenspektren der Laugungsrückstände (**Abbildung 27** und **Abbildung 28**) wird der Unterschied der Laugungsreaktionen deutlich. Durch die Laugung mit Natronlauge wurde Kryolith abgebaut. Dagegen blieb der Kryolith nach der Wasserlaugung so gut wie unverändert. Der Unterschied zwischen den beiden Aktivierungsenergien von 64,5 kJ/Mol und 66,9 kJ/Mol ist jedoch sehr klein. Weiterhin verläuft die Reaktion bei der Laugung mit Natronlauge deutlich schneller als die SPL-Laugungsreaktion bei der Wasserlaugung. Sollte dieses Verfahren in der Industrie eingesetzt werden, so ist gegenüber einer langen Laugungsdauer mit Wasser ein wesentlich schnellerer Laugungsvorgang mit günstiger Natronlauge zu bevorzugen.

### **II.1.2.13 Charakterisierung der Laugungsrückstände**

Von den SPL-Laugungsrückständen wurden Röntgenspektren gemacht. Dadurch wurde der Unterschied der Reaktionen zwischen Wasserlaugung, Laugung mit Natronlauge und Laugung mit Natronlauge plus Extra-Aluminium erkannt. In folgenden Bildern sind die Röntgenspektren ungelaufter Proben und der Laugungsrückstände dargestellt:



**Abbildung 27:** Röntgenspektren des ungelauten SPLs und der Laugungsrückstände nach der Wasserlaugung und Laugung mit Natronlauge

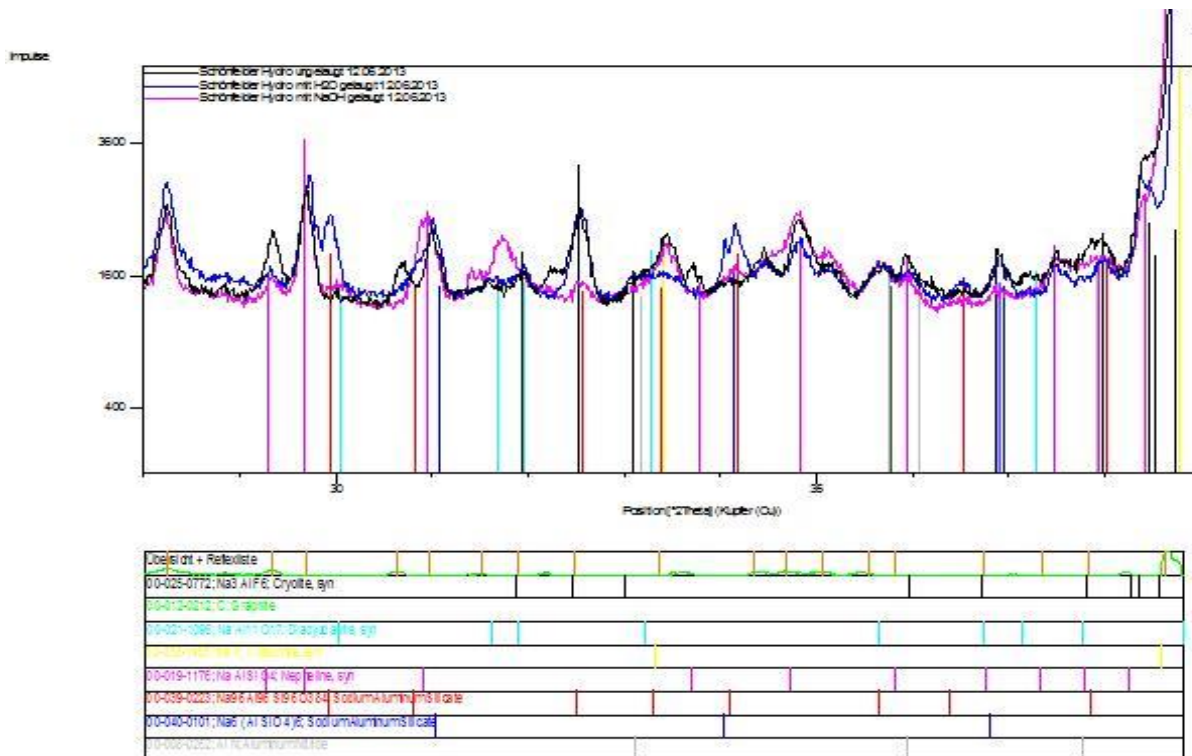
In Abbildung 27 zeigt die schwarze Kurve das ungelagte, die blaue Kurve das mit Wasser gelagte und die rote Kurve schließlich den SPL-Laugungsrückstand nach der Laugung mit 30%iger Natronlauge. Es ist zu erkennen, dass der Kryolith aus dem SPL vollständig mit Natronlauge ausgebracht wurde. Gegenüber der ungelagten SPL-Vergleichsprobe ist der Peak an der Position bei 2Theta 19,5° und der Peak an der Position 2Theta 19,9°, die beide Kryolith anzeigen, nach der Behandlung mit Natronlauge verschwunden, da durch die Natronlauge Kryolith im SPL abgebaut wird. Folgende Reaktion beschreibt den Kryolithabbau:



Die Aluminiumsilikate dagegen wurden nach der Laugung mit Natronlauge teilweise abgebaut. Der Abbau der Silikate durch die Natronlauge wird durch die geringere Peakhöhe bei einem Winkel 2Theta 21,2° und dem nahezu verschwundenen Peak bei 2Theta 21,7° angezeigt. In dem Laugungsrückstand aus der Wasserlaugung bleibt Kryolith dagegen erhalten, und der Peak des Aluminiumsilikates bei 2Theta

21,2° nimmt zu. Vermutlich wird durch die Wasserlaugung das Aluminiumsilikat hydratisiert, und es bildet sich Kristallwasser.

In Abbildung 28 werden die Röntgenspektren der Proben SPL (unbehandelt), ihrer Laugungsrückstände aus der Wasserlaugung und der Laugung mit Natronlauge gezeigt:



**Abbildung 28:** Röntgenspektren der Laugungsrückstände aus der Wasserlaugung und der Laugung mit Natronlauge der Probe (SPL + Extra-Aluminium)

Abbildung 28 zeigt wieder drei überlagerte Röntgenspektren. Die schwarze Kurve zeigt das ungelagte, die blaue Kurve das mit Wasser und die rosa Kurve das mit 30%iger Natronlauge gelagte SPL. Auch anhand dieses Spektrums ist zu erkennen, dass das Kryolith mit dem Peak an Position 2Theta 32,5° durch die Laugung mit Natronlauge vollständig aus dem SPL entfernt wurde. Dagegen wird das Natrium-

Aluminium-Silikat mit den Peaks an den Positionen 29,7° und 31,0° weder durch Wasser noch durch Natronlauge abgebaut.

### **II.1.3. Chemikalien-Flotation**

Da die Autoflotation von der Konzentration des metallischen Aluminiums im SPL abhängig und in Abhängigkeit von der Standzeit der Zelle variiert, muss eine sichere Alternative zur Gewinnung der Kathodenkohle gefunden werden. Deshalb wird die Flotation mit Hilfe von Flotationschemikalien untersucht.

#### **II.1.3.1. Flotationshilfsmittel EKOF 452**

Durch die unterschiedlichen physikalisch – chemischen Oberflächeneigenschaften der Partikel werden die wertvollen Materialien im Flotationsprozess als Konzentrat gewonnen. Nach der Behandlung mit Reagenzien wird die Abtrennungsleistung aufgrund der Veränderung der Partikeloberflächeneigenschaften deutlich verbessert.

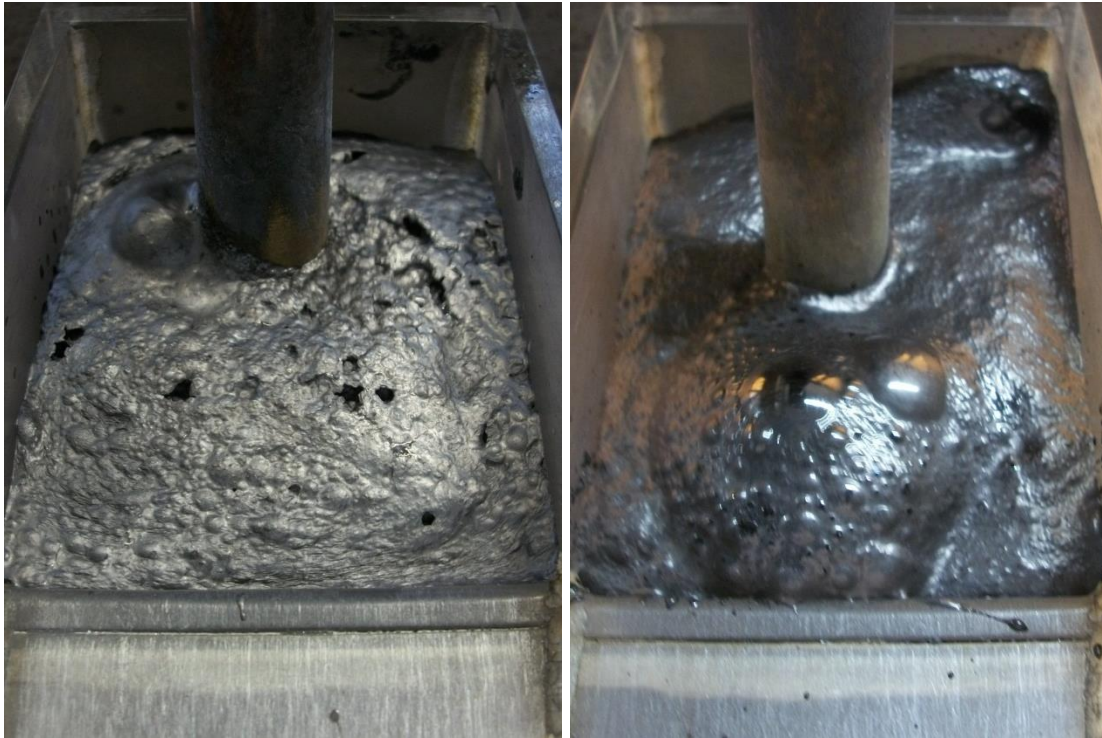
Für die Flotation sind die Sammler als Reagenzien von besonderer Bedeutung. Sammler sind organische Reagenzien und verleihen den Partikeloberflächen mittels Adsorption die erforderliche Hydrophobie. Als primäre Sammler sind nur Stoffe mit polarem – unpolarem Aufbau zu betrachten. Im Flotationsprozess werden weiterhin Flotationsschäumer eingesetzt. Der Schäumer sollte keine primäre Sammlerwirkung hervorbringen. Durch Verwendung der Schäume wird eine Anreicherung der Schaumstruktur und Schaumstabilität erreicht. Nach den Wirkungen der Reagenzien für die Trennbedingungen gliedern sich die weiteren wichtigen Flotationsreagenzien

hauptsächlich in aktivierende (Beleber) und drückende Reagenzien (Drücker). Die aktivierenden Reagenzien aktivieren die Sammlerwirkung. Gegenüber den aktivierenden Reagenzien beeinträchtigen Drücker die Sammlerwirkung, in dem sie die Sammleradsorption erschweren oder verhindern [Schubert96].

Die EKOFOLE sind Sammler – Schäumer Kombinationen, die sich besonders in der Steinkohlenflotation bewährt haben. Sie bestehen aus Tensiden und Kombinationen aliphatischer Alkohole im C-6 bis C-10 Bereich. Vom Äußeren her handelt es sich um homogene, klare hell bis dunkelbraun gefärbte Flüssigkeiten. Bei 20°C beträgt die Dichte ca. 0,9 – 1,0 g/cm<sup>3</sup>. Der Siedebereich reicht von 160 bis 350°C, und der Flammpunkt ist größer als 61°C. Es kann mit Alkoholen, Glykolen, Terpenalkoholen, Kohlenwasserstoffen, Phenolen sowie deren Derivaten und Fettsäuren vollkommen vermischt werden. Es ist nicht mischbar mit Wasser und stark wasserhaltigen Substanzen. Einatmen konzentrierter Dämpfe kann zur Reizung der Atemwege führen und bei längerer Zeit im Kontakt mit Haut zu Rötungen führen [EKOF14].

Für verschiedene Anwendungen sind mehrere Typen des Flotationsmittels EKOF verfügbar. Neben guten kollektiven Eigenschaften zeigen sie auch eine hohen Grad an Selektivität. Für Kohlen, die extrem feinkörnig sind, ist EKOF 452 geeignet [Commodas10]. Auf Erfahrungswerten beruhend wird eine Einsatzmenge von 200 bis 500 Gramm EKOF 452 pro Tonne Feststoff benötigt [EKOF14].

Durch Zugabe von 1 mL 5 %iger Sammler – Schäumer Kombination EKOF 452 pro 100 Gramm Probe lassen sich die Haftkräfte zwischen Kohlenstoffpartikeln und Blasen verstärken, so dass eine stabile schwarze Schaumschicht entsteht. Die hydrophoben Kohlenstoffpartikeln werden im Schaum festgehalten und die hydrophilen Partikeln sinken durch die Schaumschicht hindurch in die Trübe. In **Abbildung 29** ist die Schaumschicht in der Flotationszelle dargestellt:

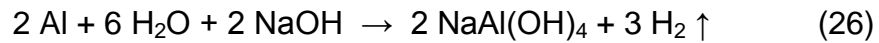
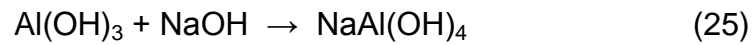
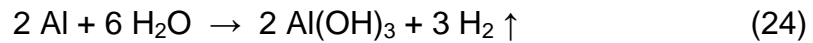


**Abbildung 29:** Schaumschicht in der Flotationszelle (mit EKOF 452 / ohne EKOF)

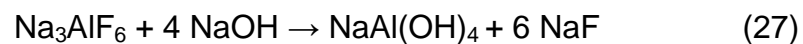
Die Abbildung 29 zeigt den Unterschied der Schaumschicht. Im linken Bild ist die Schaumschicht, die die Trübe mit EKOF 452 als Flotationsmittel unter Luftzufuhr in der Flotationszelle erzeugt dargestellt. Die Kohlenstoffschaumschicht ist dick, schwerflüssig und die Schaumstruktur stabil. Die rechte Seite zeigt der Schaumschicht der Flotation ohne Einsatz jeglicher Flotationsmittel. Die Schäume sind relativ feucht und gut fließfähig. Die aufsteigenden Blasen werden schneller zerstört.

### **II.1.3.1. Laugungsprozess**

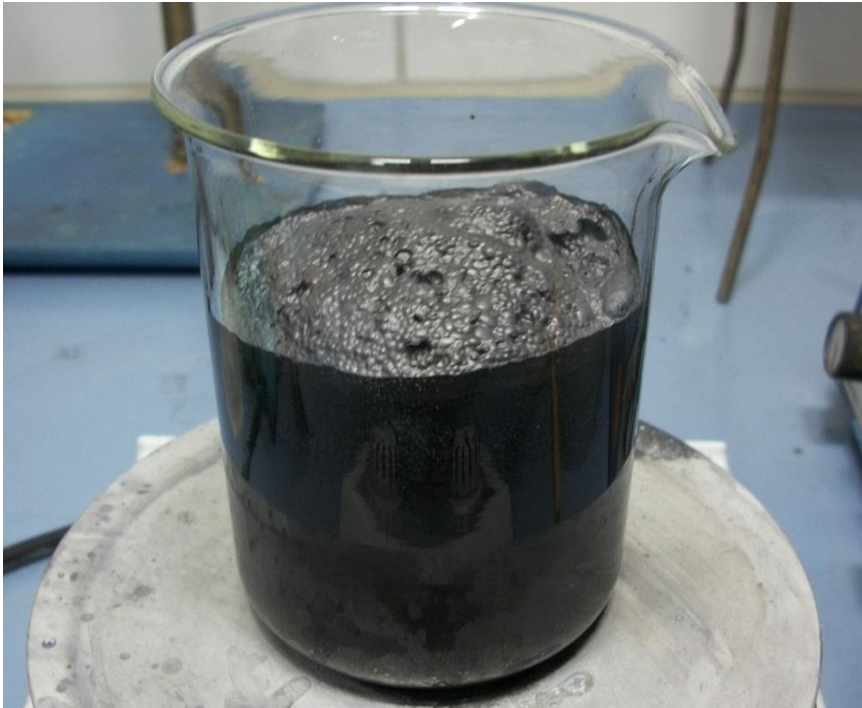
Das SPL-Material wird zunächst mit Natronlauge gelaugt. In der Laugungsreaktion reagiert das Aluminium mit der Natronlauge, wobei gleichzeitig Wasserstoff entsteht.



Durch die Laugung mit Natronlauge wird Kryolith im SPL abgebaut. Folgende Reaktionen beschreiben den Abbauprozess:



Durch dem Abbau von Kryolith wird die Kohle in der Trübe freigesetzt. Durch die entstehenden Wasserstoffgasbläschen wird die Kohle flotiert und steigt als Schaum an die Oberfläche der Trübe. Der im Laugungsprozess entstehende Schaum wird in **Abbildung 30** gezeigt:



**Abbildung 30:** Laugungsprozess mit 32 %iger NaOH bei 25°C

### **II.1.3.2. Versuchsdurchführung**

Jeweils 100 g des auf eine Korngröße von weniger als 1 mm gemahlene SPL – Materials wird mit 100 mL Natronlauge 6 min lang unter Rühren gelaugt. Danach wird das gelaugte Material in eine mechanische Flotationszelle mit einem Fassungsvermögen von 200 mL überführt. Die Flotation erfolgt bei Einstellung des Rührers von 3000 Umdrehungen pro Minute. Der Luftdurchsatz wurde auf 0.92 L/h eingestellt. Die Flotationsdauer beträgt 35 Minuten, um eine vollständige Flotation und die Vergleichbarkeit der Versuche gewährleisten zu können. Das Flotat wird gesammelt und durch Filtration weitgehend entwässert. Schließlich wird das Flotat im Trockenschrank getrocknet.

Der Rückstand wurde ebenfalls durch Filtration und anschließende Trocknung im Trockenschrank entwässert. Beide Fraktionen wurden anschließend gewogen und



der Kohlenstoffgehalt mit dem Spektrometer EA 4000 der Firma Analytik Jena AG analysiert.

Um den Kohlenstoffaustrag vergleichen zu können, muss die Masse des Kohlenstoffs in der Probe nach der folgenden Formel berechnet werden:

$$\text{Kohlenstoffmasse [g]} = \text{Kohlenstoffanteil [\%]} \cdot \text{Masse der Fraktion [g]} \quad (28)$$

Der Kohlenstoffgehalt in Gramm pro Kilogramm Rückstand wurde mit Hilfe der folgenden Formel berechnet:

$$\text{Kohlenstoffgehalt [g / kg]} = 1000 \cdot \frac{\text{Kohlenstoffmasse [g]}}{\text{Masse der Fraktionen [g]}} \quad (29)$$

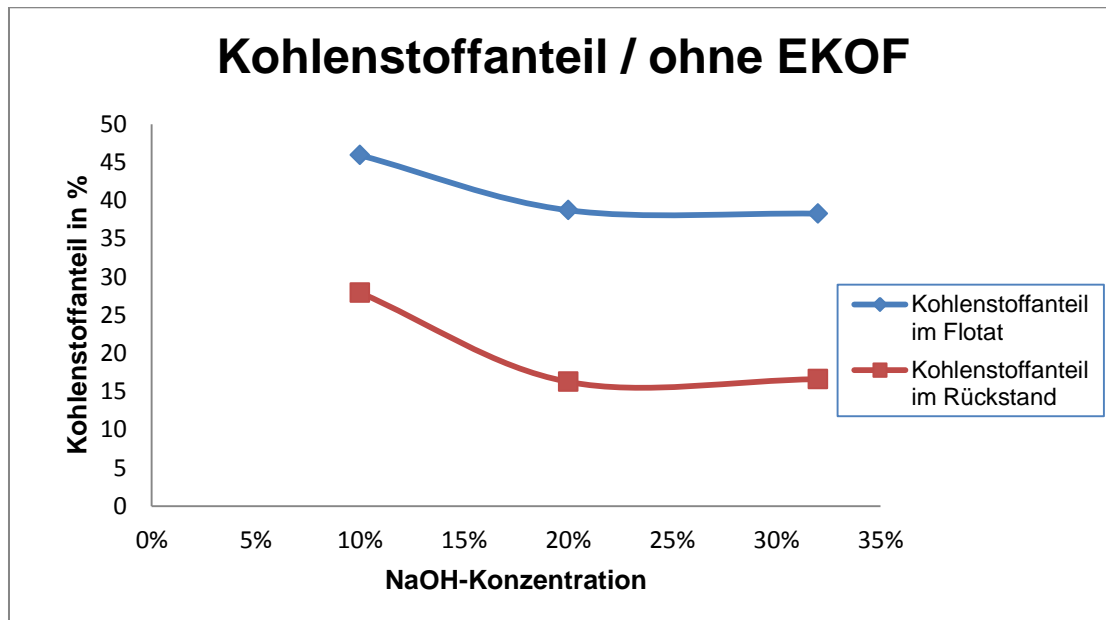
Die Kohlenstoffgehalte wurden jeweils aus vier voneinander unabhängigen Versuchen bestimmt.

### **II.1.3.3. Variation der Flotationsparameter**

Im Folgenden wird der Einfluss von vier Parametern der Laugung, die die Kathodenkohle freisetzt und damit die anschließende Kohlenstoffanreicherung durch die Flotation bestimmt, untersucht.

### II.1.3.3.1 Untersuchung des Einflusses der Natronlaugekonzentration auf die Flotation

Um den Einfluss der Natronlaugekonzentration nach der Laugung auf die Flotation untersuchen zu können, wurde das SPL-Material mit Natronlauge von 10 %- , 20 %- und 32 %iger Natronlauge bei Raumtemperatur gelaugt und anschließend sofort flотиert. Als Flotationsmittel wurde sowohl EKOF 452 verwendet als auch auf jegliche Flotationshilfsmittel verzichtet. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 31** dargestellt.



**Abbildung 31:** Verlauf des Kohlenstoffanteils in % im Rückstand / Flotat in Abhängigkeit von der Natronlaugekonzentration. (Laugetemperatur: 25°C; Laugedauer: 6 min; Flotationszeit: 35 min; ohne Flotationshilfsmittel)

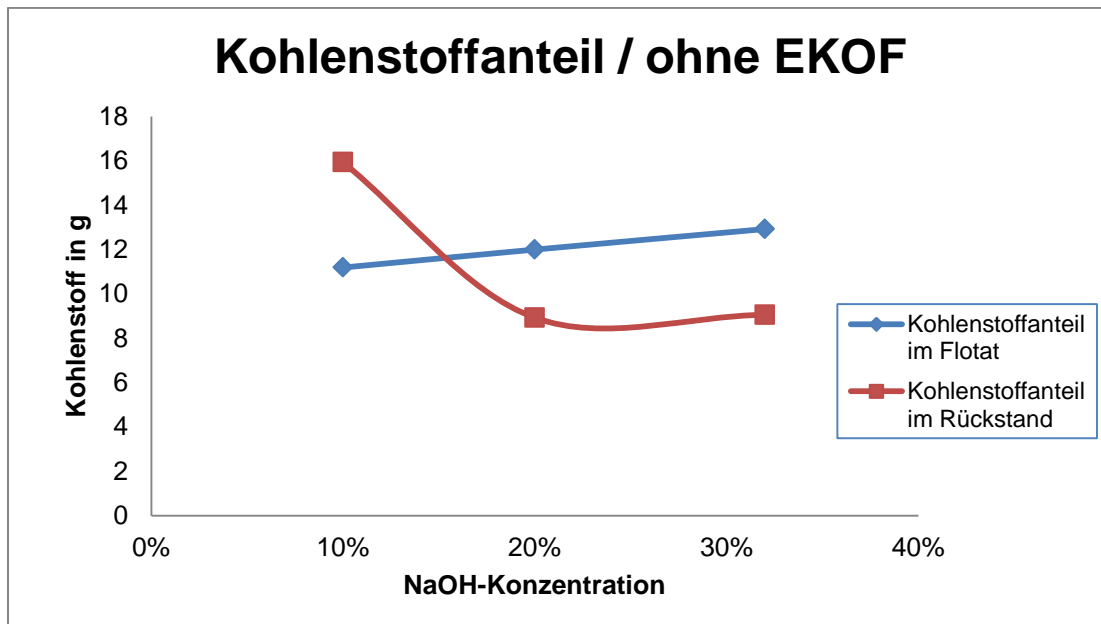
Die Abbildung 31 zeigt, dass mit zunehmender Natronlaugekonzentration die Kohlenstoffkonzentration sowohl im Flotat als auch im Rückstand abnimmt. Vergleicht man den Abstand der einzelnen Messpunkte der Kurven miteinander, so verbleibt nach der Laugung mit einer 10%igen Natronlauge und der anschließenden Flotation ohne EKOF 452 eine Kohlenstoffkonzentration im Rückstand von 28 %. Die Kohlenstoffkonzentration im Flotat dagegen ist mit 46 % um 18 % höher. Somit

wurde durch die Flotation ohne den Einsatz jeglicher Flotationschemikalien bereits eine Trennung erzielt. Betrachtet man die Trennung durch Flotation bei einer Natronlaugekonzentration von 20 %iger und 32 %iger Natronlauge, so ist die Differenz zwischen dem verbleibenden Kohlenstoff im Rückstand von jeweils 16 % und im Flotat von jeweils 42 % mit 26 % deutlich höher. Somit ist der Trennungserfolg bei der vorherigen Laugung mit 20 %iger und 32 %iger Natronlauge um 8 % Kohlenstoffgehalt höher.

Somit wird durch die Laugung mit 20 %iger Natronlauge die optimale Vorbereitung des SPL-Materials für die nachfolgende Flotation bereits erreicht, da beide Kurven sowohl vom Rückstand, als auch vom Flotat ein Plateau beschreiben.

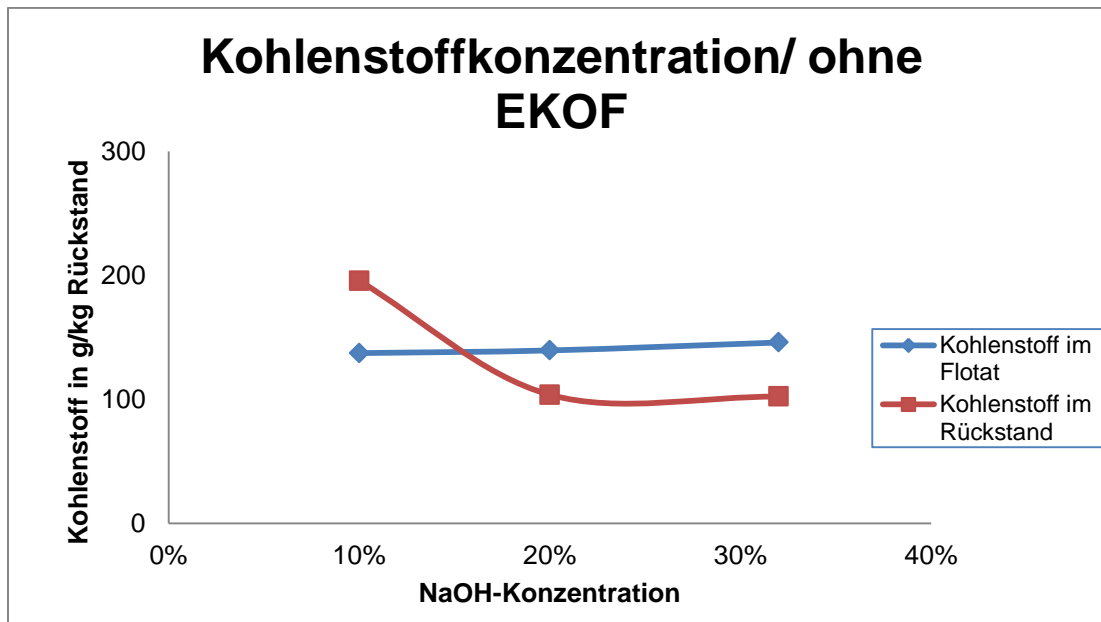
Um jedoch den Kohlenstoffaustrag betrachten zu können, muss aus der Rückwägung des getrockneten Rückstands und des Flotats mit dem jeweiligen Kohlenstoffanteil die Masse des Kohlenstoffs der Probe berechnet werden.

Die Ergebnisse der Berechnung in Abhängigkeit von der Konzentration der Lauge sind in **Abbildung 32** dargestellt.



**Abbildung 32:** Verlauf des Kohlenstoffanteils in g im Rückstand / Flotat in Abhängigkeit von der Natronlaugekonzentration. (Laugetemperatur: 25°C; Laugedauer: 6 min; Flotationszeit: 35 min; ohne Flotationshilfsmittel)

Der Abbildung 32 ist zu entnehmen, dass mit höherer Natronlaugekonzentration der Massenanteil an Kohlenstoff, der im Rückstand nach der Flotation zurückbleibt, geringer wird. Dagegen steigt als Folge der Trennung durch die Flotation der Kohlenstoffanteil im Flotat an. Beide Kurven durchlaufen jedoch, wie bereits in Abbildung 31 beobachtet, bei Verwendung von 20 %iger und 32 %iger Natronlauge ihr Kohlenstoffanteil-Minimum beim Rückstand und ihr Maximum beim Flotat. Somit wird bestätigt, dass die Verwendung von 20 %iger Natronlauge zur SPL-Laugung als Vorbereitung für die Flotation optimal ist. Um zu verdeutlichen, dass die Flotation nach der Laugung mit 20 %iger Natronlauge am effektivsten ist, wurde in **Abbildung 33** die Kohlenstoffkonzentration in Gramm pro Kilogramm sowohl im Rückstand selber, als auch im Flotat berechnet:

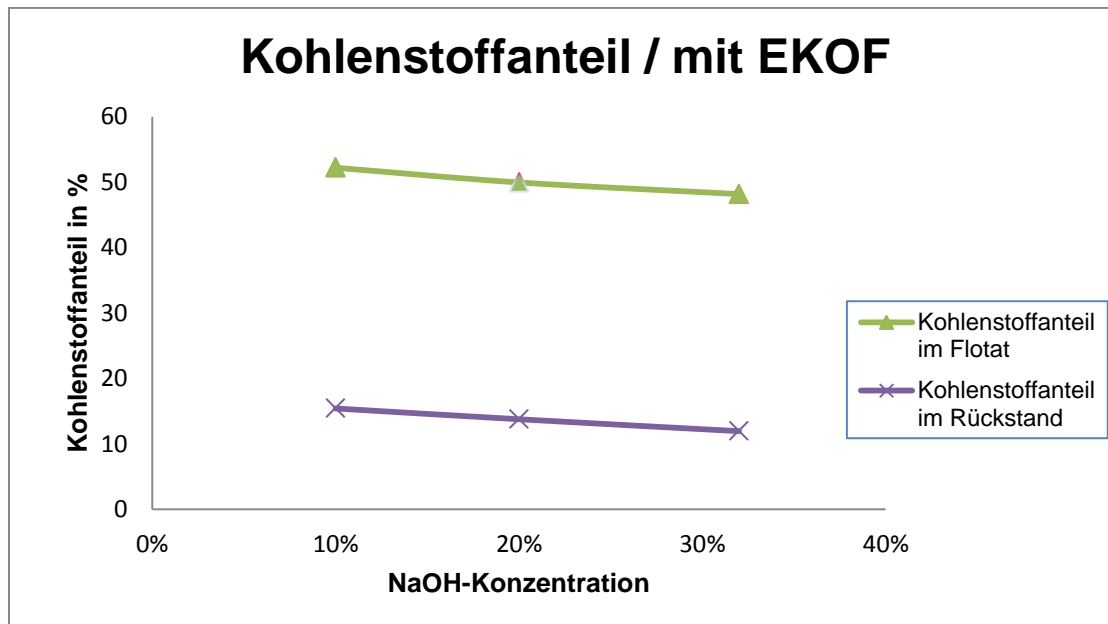


**Abbildung 33:** Verlauf der Kohlenstoffkonzentration in g / kg unlöslichen SPL Materials im Rückstand / Flotat in Abhängigkeit von der Natronlaugekonzentration. (Laugetemperatur: 25°C; Laugedauer: 6 min; Flotationszeit: 35 min; ohne Flotationshilfsmittel)

Deutlich erkennt man, dass die Kohlenstoffkonzentration ausgehend von 10 %iger Natronlauge bei 20 %iger Lauge sinkt. Jedoch ist die negative Steigung der Rückstandskurve größer als die der Flotatkurve, so dass die Differenz und damit die Trennungsleistung der Flotation bei 20 %iger Natronlauge größer ist. Bei der Verwendung von 32 %iger Natronlauge ist keine Veränderung der Kurven erkennbar, da die Rückstandsfunktion ein Minimum beschreibt.

Um die Separation von Kohlenstoff aus SPL zu optimieren, wurde das Flotationsmittel EKOF452 eingesetzt, während die Natronlaugekonzentration, die zur Laugung der Kathodenkohle eingesetzt wurde, wiederum variiert wird.

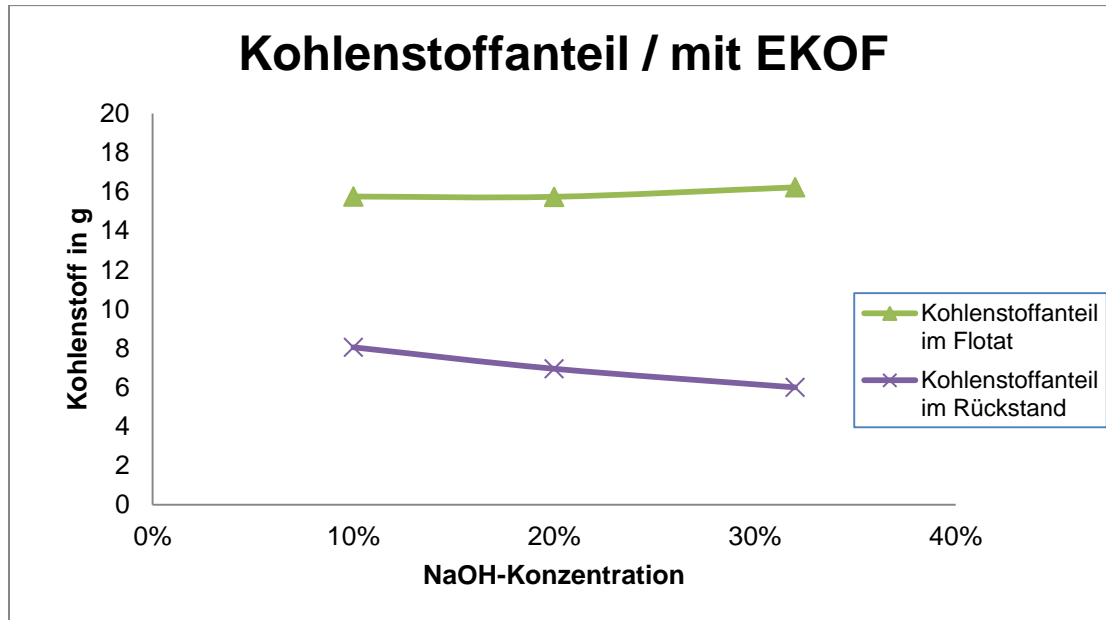
Der Trennungserfolg der Kathodenkohleflotation mit EKOF 452 ist in **Abbildung 34** dargestellt.



**Abbildung 34:** Verlauf des Kohlenstoffanteils in % im Rückstand / Flotat in Abhängigkeit von der Natronlaugekonzentration. (Laugetemperatur: 25°C; Laugedauer: 6 min; Flotationszeit: 35 min; Flotationschemikalie: EKOF 452)

Anhand der Abbildung 34 ist zu erkennen, dass die Kohlenstoffkonzentrationen im Rückstand und im Flotat mit zunehmender Natronlaugekonzentration abnehmen. Dabei erfolgt die Konzentrationsabnahme des Kohlenstoffs im Flotat und im Rückstand jeweils linear und proportional zueinander. Die Differenz zwischen den beiden Geraden, die den Trennungserfolg der Flotation wiedergibt, beträgt konstant 36 %. Deshalb ist es nicht möglich, ein Optimum bezüglich der Natronlaugekonzentration aus den Kurven vorherzusagen. Widersprüchlich sind die Ergebnisse jedoch, wenn man die Messpunkte bei einer Natronlaugekonzentration von 10 %iger und 20 %iger Natronlauge betrachtet. Bei der 10 %igen Natronlauge ist im Rückstand der Kohlenstoffanteil mit 15 % am höchsten, wobei der Kohlenstoffanteil im Flotat jedoch gleichzeitig nicht abnimmt. Dagegen verbleibt nach der Laugung mit 32 %iger Natronlauge mit 12 % sehr wenig Kohlenstoff im Rückstand, wodurch sich der Anteil des Kohlenstoffs im Flotat erhöhen sollte, jedoch sinkt der Kohlenstoffanteil im Flotat auf 48 % ab. Aus dem proportionalen Verlauf der Geraden ergibt sich ein Widerspruch, da der Kohlenstoffanteil im Rückstand linear abnimmt, jedoch die Kohlenstoffkonzentration im Flotat nicht zunimmt. Die Versuche

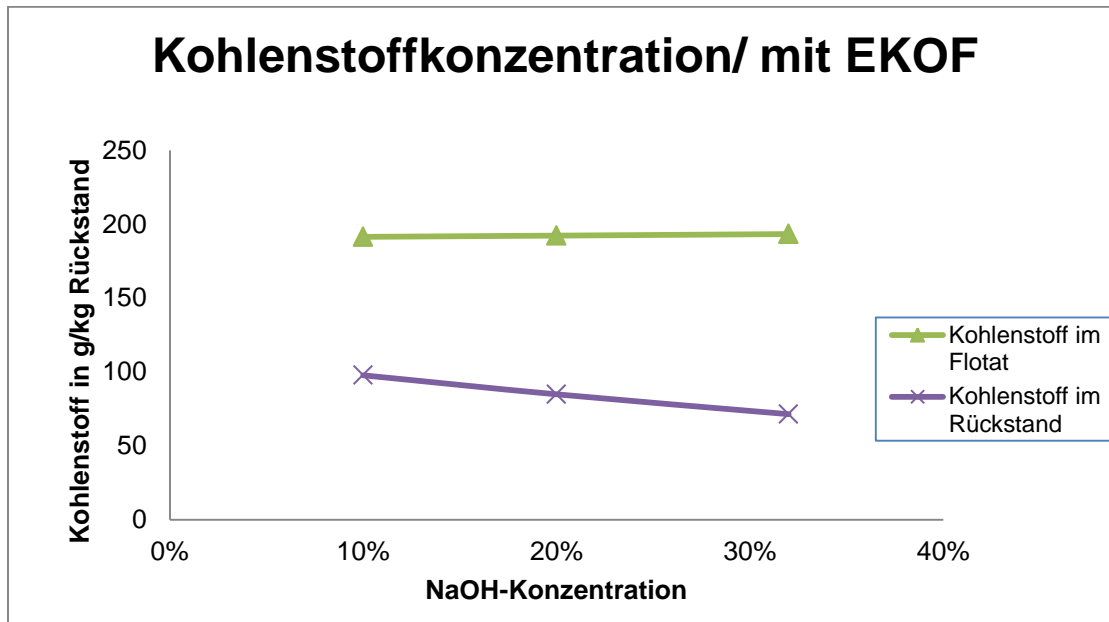
berücksichtigen jedoch nicht die Masse von Rückstand und Flotat. Deshalb ist es notwendig, die Kohlenstoffmasse aus dem Kohlenstoffanteil im Rückstand und im Flotat zu berechnen. Das Ergebnis ist in der folgenden **Abbildung 35** dargestellt.



**Abbildung 35:** Verlauf des Kohlenstoffanteils in g im Rückstand / Flotat in Abhängigkeit von der Natronlaugekonzentration. (Laugetemperatur: 25°C; Laugedauer: 6 min; Flotationszeit: 35 min; Flotationschemikalie: EKOF 452)

Anhand der Abbildung erkennt man, dass die Geraden des Kohlenstoffanteils von Rückstand und Flotat nun antiproportional verlaufen. Da beide Geraden weiterhin nahezu linear und stetig verlaufen, ist erkennbar, dass bei der Verwendung von 32 %iger Natronlauge die Kohlenstoffabtrennung durch die Flotation am größten ist. Dieses Ergebnis ist wahrscheinlich durch Messfehler beeinträchtigt, da der Kohlenstoffanteil im Rückstand zwar abfällt, aber gleichzeitig eine vernachlässigbare Zunahme des Kohlenstoffs im Flotat erkennbar ist.

In **Abbildung 36** ist die Kohlenstoffkonzentration im Rückstand und im Flotat dargestellt.



**Abbildung 36:** Verlauf der Kohlenstoffkonzentration in g / kg unlöslichen SPL Materials im Rückstand / Flotat in Abhängigkeit von der Natronlaugekonzentration. (Laugetemperatur: 25°C; Laugedauer: 6 min; Flotationszeit: 35 min; Flotationschemikalie: EKOF 452)

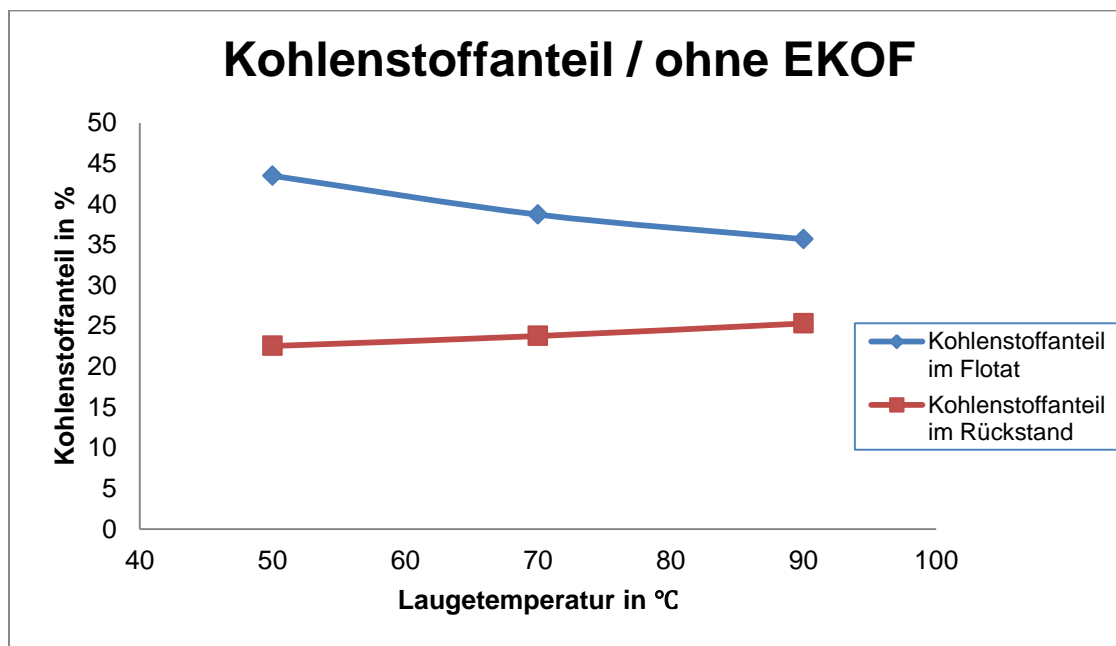
In der Abbildung 36 ist zu erkennen, dass sowohl die Kohlenstoffkonzentration im Flotat als auch die Konzentration im Rückstand mit zunehmender Natronlaugekonzentration linear und antiproportional zueinander verlaufen. Dabei nimmt die Kohlenstoffkonzentration im Rückstand mit zunehmender Natronlaugekonzentration ab, während die Konzentration im Flotat jedoch kaum ansteigt. Da die Einsatzmenge jedoch konstant gehalten wurde, ist davon auszugehen, dass es sich hier um eine Messungenauigkeit handelt, die auf die schwankenden Kohlenstoffkonzentrationen im Ausgangsmaterial zurückzuführen sind. Es ist jedoch bei Betrachtung des Ergebnisses aus Abbildung 5.5 davon auszugehen, dass eine Laugung des SPL-Materials mit 32 %iger Natronlauge als Vorbereitung für die anschließende Flotation am günstigsten ist.



## II.1.3.3.2 Untersuchung des Einflusses der Laugungstemperatur auf die Flotation

Um den Einfluss der Laugetemperatur des SPL – Materials auf die Flotation untersuchen zu können, wurde die Probe jeweils mit 5 %iger Natronlauge bei Temperaturen von 50°C, 70°C und 90°C mit einer Laugedauer von 6 Minuten gelaugt und anschließend heiß flотиert. Die Abkühlung der SPL-Suspension während der Flotationszeit von 35 Minuten wurde nicht berücksichtigt.

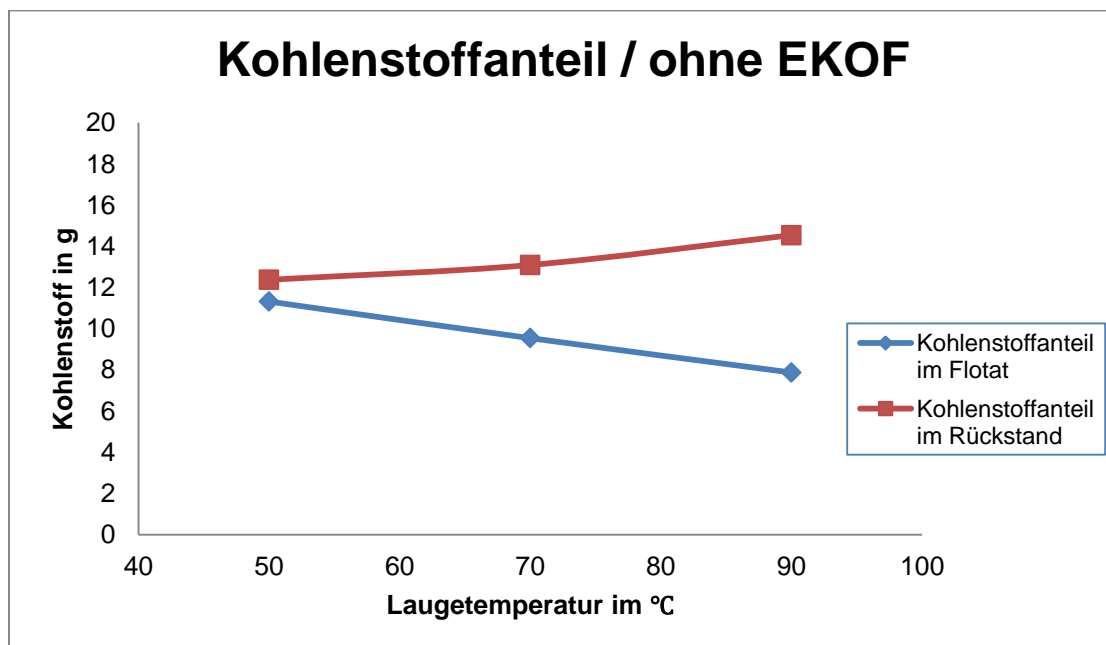
Der Verlauf des Kohlenstoffanteils in % während der Flotation ist in **Abbildung 37** dargestellt.



**Abbildung 37:** Verlauf der Kohlenstoffanteils in % im Rückstand / Flotat in Abhängigkeit von der Laugetemperatur. (Lauge: 5 % Natronlauge; Laugedauer: 6 min; Flotationszeit: 35 min; ohne Flotationshilfsmittel)

Sowohl der Kohlenstoffanteil in % im Flotat als auch im Rückstand verlaufen linear. Der Kohlenstoffanteil im Rückstand nimmt dabei mit steigender Temperatur der Lauge zu, während der Kohlenstoffanteil im Flotat proportional sinkt. Anhand des

Ergebnisses ist davon auszugehen, dass mit steigender Laugetemperatur der Kohleanteil im Flotat abnimmt. Deshalb sollte die Flotation bei niedrigeren Temperaturen mehr Kohle aus dem SPL separieren als bei hohen Temperaturen. Um ein genaueres Urteil über den Einfluss der Laugetemperatur auf die Flotation von SPL ohne den Einsatz von Flotationschemikalien fällen zu können, muss die Gesamtmenge von Flotat und Rückstand berücksichtigt werden, um daraus den Kohlenstoffanteil berechnen zu können. Das Ergebnis der Berechnung des Kohlenstoffanteils in Gramm in der Gesamtmenge von Flotat und Rückstand ist in **Abbildung 38** dargestellt.

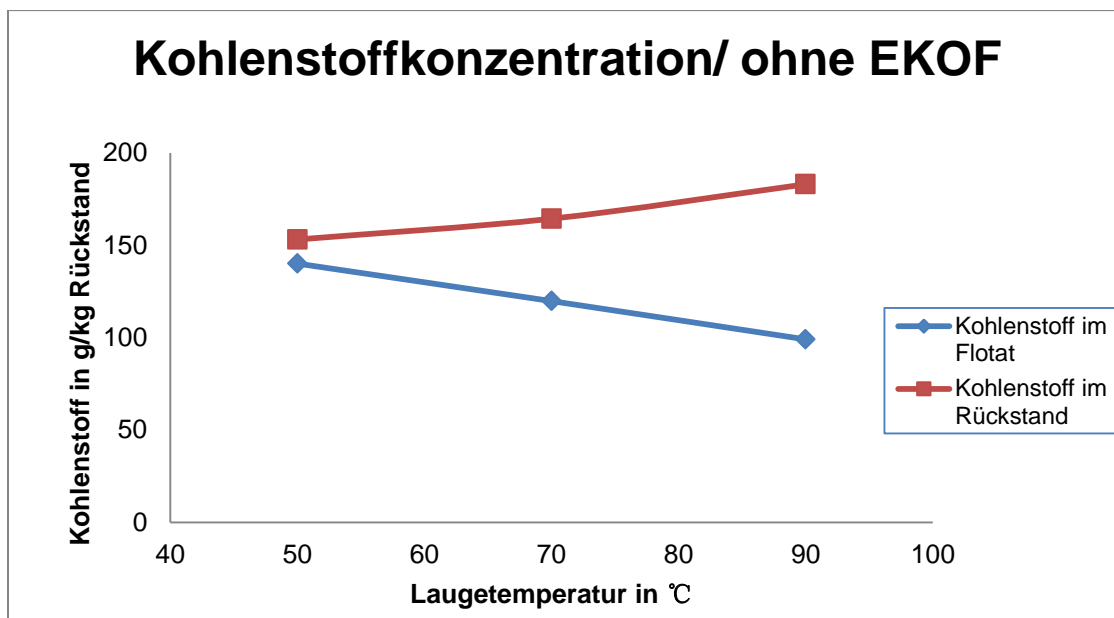


**Abbildung 38:** Verlauf der Kohlenstoffanteils in g im Rückstand / Flotat in Abhängigkeit von der Laugetemperatur. (Lauge: 5 % Natronlauge; Laugedauer: 6 min; Flotationszeit: 35 min; ohne Flotationshilfsmittel)

Der Verlauf des Kohlenstoffanteils in Gramm im Flotat und im Rückstand ist nahezu linear. Jedoch verläuft die Rückstandsgerade über der Gerade, die den Kohlenstoffanteil im Flotat mit zunehmender Laugetemperatur beschreibt. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die Trennwirkung der Flotation für die Abtrennung von Kathodenkohle aus dem SPL ohne den Einsatz von

Flotationschemikalien gering ist. Die Trennleistung der Flotation verringert sich dabei mit ansteigender Temperatur deutlich. Während sich bei einer Laugetemperatur von 50°C noch 11 g Kohlenstoff im Flotat befinden, ist bei einer Laugetemperatur von 90°C eine Verringerung des Kohlenstoffanteils im Flotat auf 8 g zu beobachten. Währenddessen nimmt der Kohlenstoffanteil im Rückstand im gleichen Temperaturintervall von 12 g auf 15 g zu.

Unter Berücksichtigung des nicht laugbaren Rückstands im SPL-Einsatzmaterial kann die Kohlenstoffkonzentration berechnet werden. Das Ergebnis ist in **Abbildung 39** dargestellt.

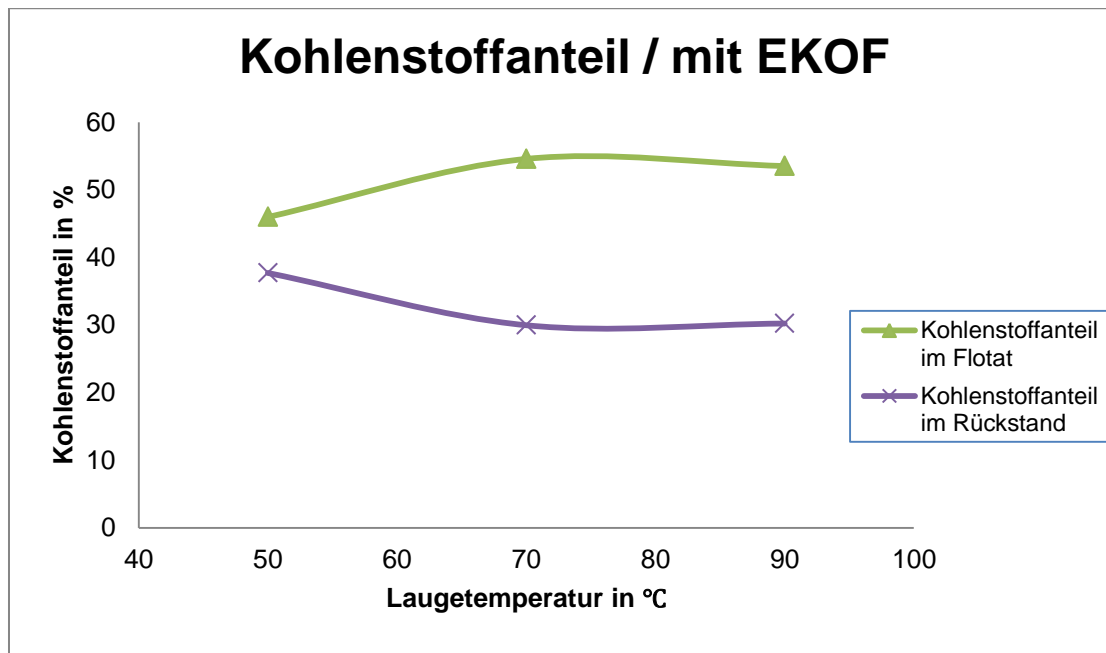


**Abbildung 39:** Verlauf der Kohlenstoffkonzentration in g / kg unlöslichen SPL Materials im Rückstand / Flotat in Abhängigkeit von der Laugetemperatur. (Lauge: 5 % Natronlauge; Laugedauer: 6 min; Flotationszeit: 35 min; ohne Flotationshilfsmittel)

Der Verlauf der Kohlenstoffkonzentration im Flotat als auch im Rückstand bestätigen das Ergebnis, dass sich eine Laugung bei höheren Temperaturen und anschließende Flotation ohne Abkühlung der Lösung negativ auf die Kohleseparation auswirkt.

Während mit steigender Laugetemperatur die Kohlenstoffkonzentration im Flotat abnimmt, nimmt die Kohlenstoffkonzentration im Rückstand zu.

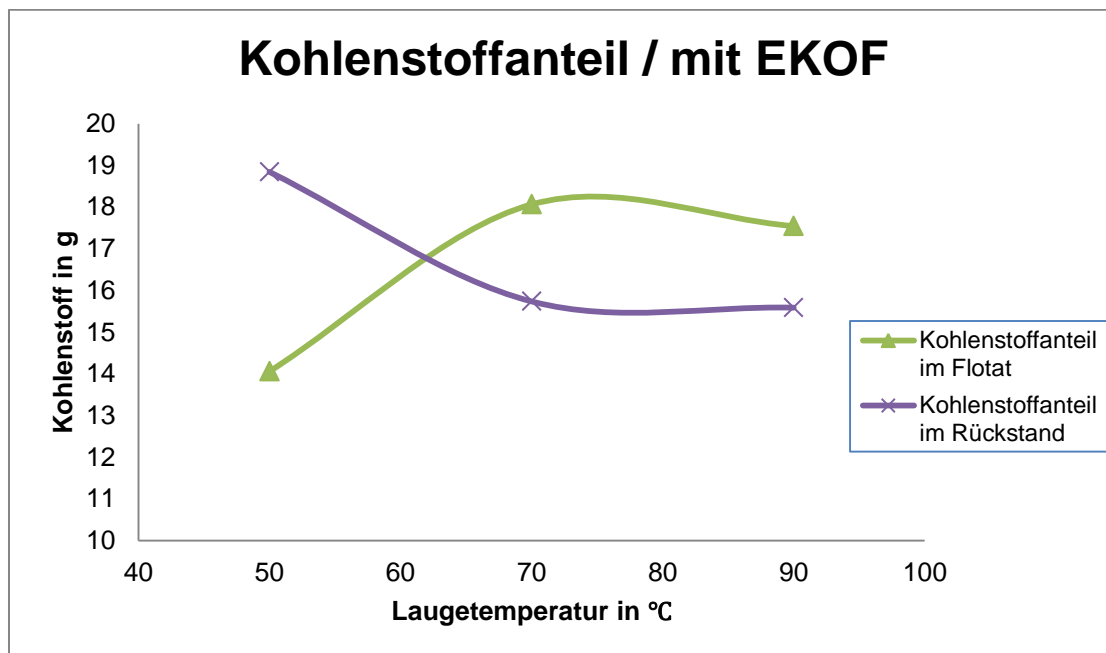
Um die Separation zu verbessern, wurde wiederum EKOF 452 als Flotationschemikalie eingesetzt. Die Abhängigkeit des Kohlenstoffanteils von der Laugetemperatur ist in **Abbildung 40** dargestellt.



**Abbildung 40:** Verlauf der Kohlenstoffanteil in % im Rückstand / Flotat in Abhängigkeit von der Laugetemperatur. (Lauge: 5 % Natronlauge; Laugedauer: 6 min; Flotationszeit: 35 min; Flotationschemikalie: EKOF 452)

In der Graphik ist zu erkennen, dass sowohl der Kohlenstoffanteil in % im Flotat als auch im Rückstand einen Kurvenverlauf beschreiben. Der Kohlenstoffanteil im Flotat nimmt zunächst mit Zunahme der Laugetemperatur von 50°C auf 70°C von 46 % auf 55 % zu. Deshalb nimmt der Kohlenstoffanteil im Rückstand im gleichen Temperaturintervall von 38 % auf 30 % im vergleichbaren Verhältnis ab. Mit weiterer Temperaturerhöhung auf 90°C nimmt der Kohlenstoffanteil im Flotat geringfügig um 1 % ab von 55 % bei einer Temperatur von 70°C gegenüber 54 % bei einer Temperatur von 90°C. Dagegen verändert sich der Kohlenstoffanteil im Rückstand

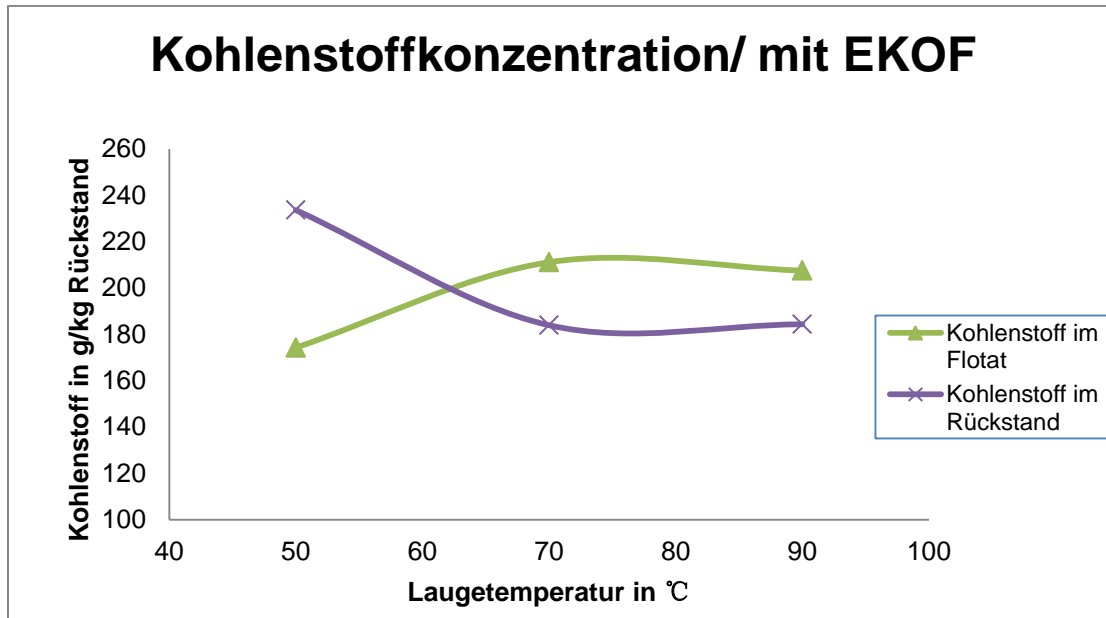
beim Anstieg der Temperatur von 70°C auf 90°C nicht. Es ist davon auszugehen, dass die optimale Temperatur, bei der die Laugung erfolgen sollte, 70°C beträgt, da eine weitere Temperaturerhöhung zu keiner weiteren Aufkonzentrierung von Kohle im Flotat führt. Aus dem Kohlenstoffanteil in % lässt sich mit Hilfe des Gesamtgewichts von Flotat und Rückstand der Kohlenstoffanteil in Gramm berechnen. Das Ergebnis ist in **Abbildung 41** dargestellt.



**Abbildung 41:** Verlauf der Kohlenstoffanteil in % im Rückstand / Flotat in Abhängigkeit von der Laugetemperatur. (Lauge: 5 % Natronlauge; Laugedauer: 6 min; Flotationszeit: 35 min; Flotationschemikalie: EKOF 452)

Anhand des Kurvenverlaufs vom Kohlenstoffanteil im Flotat und im Rückstand ist zu erkennen, dass bei einer Temperatur von 50°C sich mehr Kohlenstoff im Rückstand als im Flotat befindet. Wird die Laugetemperatur von 50°C auf 70°C erhöht, so nimmt der Kohlenstoffanteil von 14 g auf 18 g im Flotat zu. Dagegen sinkt der Kohlenstoffanteil im Rückstand bei Zunahme der Laugetemperatur im gleichen Temperaturintervall von 19 g auf 16 g. Erhöht man die Temperatur um weitere 20°C auf 90°C, beobachtet man keine weitere Anreicherung von Kohlenstoff im Flotat. Auch der Anteil der Kathodenkohle im Rückstand bleibt unverändert bei 16 g.

In **Abbildung 42** ist die Kohlenstoffkonzentration im Flotat und im Rückstand dargestellt.



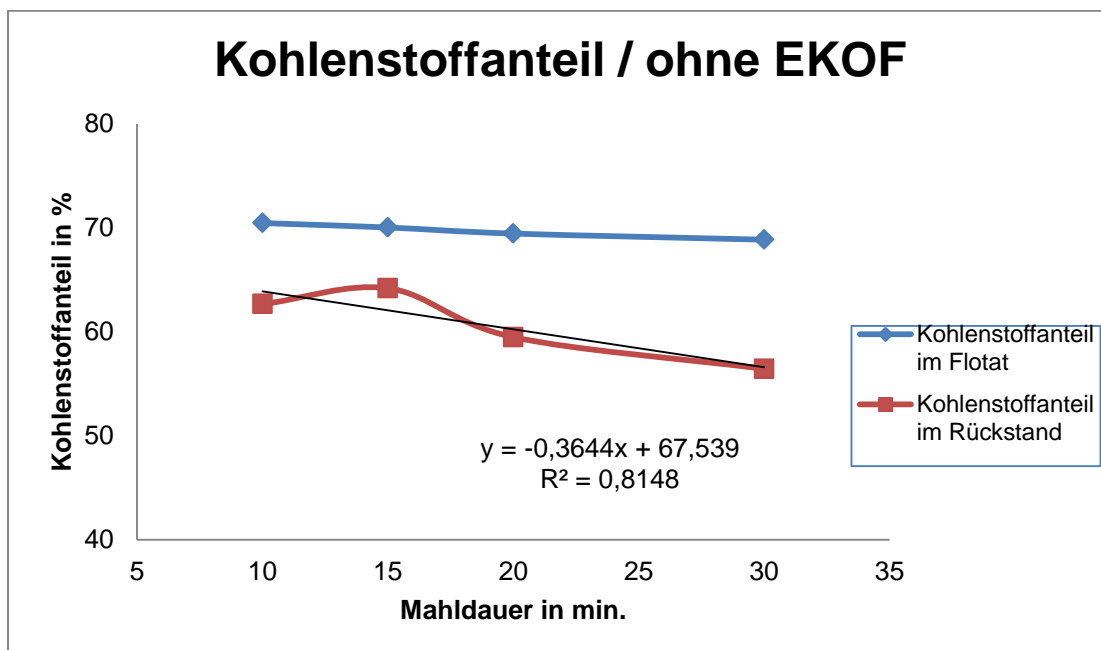
**Abbildung 42:** Verlauf der Kohlenstoffkonzentration in g / kg unlöslichen SPL Materials im Rückstand / Flotat in Abhängigkeit von der Laugetemperatur. (Lauge: 5 % Natronlauge; Laugedauer: 6 min; Flotationszeit: 35 min; Flotationschemikalie: EKOF 452)

Der Kurvenverlauf der Kohlenstoffkonzentration verhält sich analog zu Abbildung 41. Bei einer Temperatur von 50°C ist die Kohlenstoffkonzentration im Rückstand höher als im Flotat. Erst bei einer Temperaturerhöhung auf 70°C nimmt die Kohlenstoffkonzentration im Flotat von 174 g / kg unlöslichen Rückstand auf 211 g / kg zu. Dagegen nimmt die Kathodenkohlekonzentration im Rückstand von 234 g / kg auf 184 g / kg ab. Wird die Laugetemperatur auf 90°C erhöht bleibt die Kohlekonzentration im Rückstand unverändert, während die Konzentration der Kathodenkohle im Flotat um 4 g / kg unlöslichen Rückstand von 211 g / kg auf 207 g / kg leicht abnimmt.

### II.1.3.3 Untersuchung des Einflusses der Aufschlussmahlung auf die Flotation

Während der Flotationsversuche konnte beobachtet werden, dass ein Anteil des eingesetzten SPL-Ausgangsmaterials am Boden der Flotationszelle sedimentierte. Das Material ist somit für die Flotation nicht mehr zugänglich. Weiterhin war es unmöglich, die Sedimentation durch eine höhere Rührgeschwindigkeit zu verhindern. Deshalb ist es notwendig, den Einfluss einer Aufschlussmahlung auf die Flotation zu untersuchen, um durch eine weitere Reduzierung der Korngröße eine Sedimentation des SPL-Materials zu verhindern.

In **Abbildung 43** ist der Kohlenstoffanteil im Flotat und im Rückstand in Abhängigkeit von der Mahldauer dargestellt.

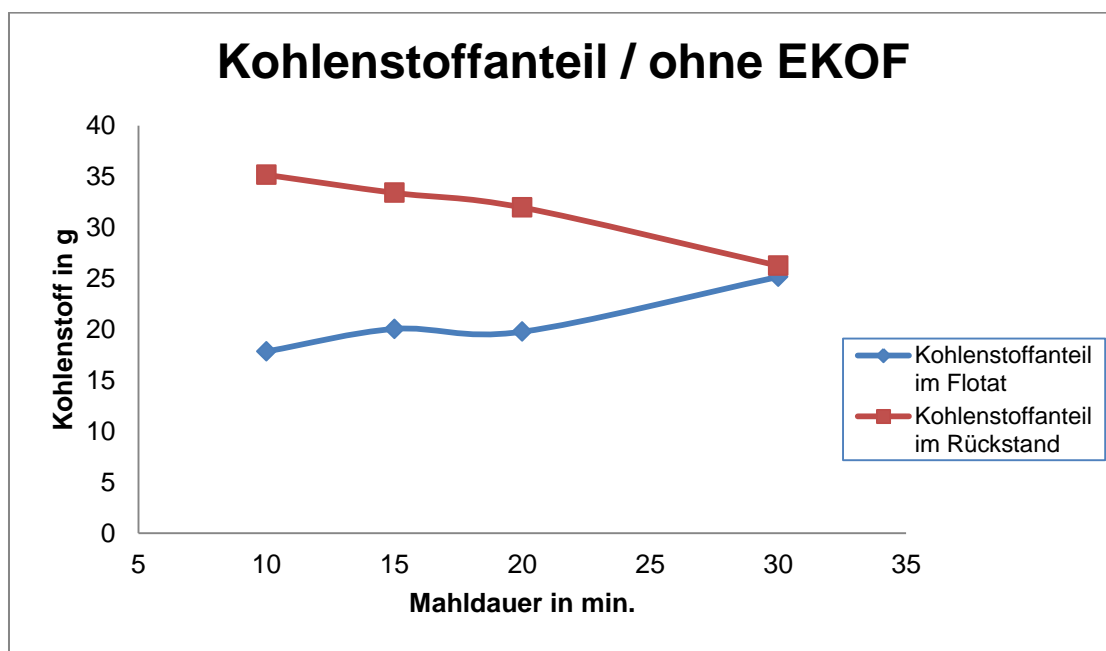


**Abbildung 43:** Verlauf der Kohlenstoffanteils in % im Rückstand / Flotat in Abhängigkeit von der Mahldauer. (Lauge: 10 % Natronlauge; Laugedauer: 6 min; Flotationszeit: 35 min; ohne Flotationshilfsmittel)

Sowohl der Kohlenstoffanteil im Flotat als auch im Rückstand verlaufen nahezu linear. Lediglich in der Auswertung des Kohlenstoffanteils im Rückstand ist eine geringe Abweichung der Stetigkeit bei einer Mahldauer von 15 Minuten zu

beobachten. Anhand der eingefügten Regressionsgerade mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,82 ist zu erkennen, dass es sich bei der Rückstandskurve ebenfalls um eine nahezu lineare Funktion handelt. Anhand der negativen Steigung der Rückstandsfunktion und der Flotationsfunktion ist zu entnehmen, dass durch eine längere Mahldauer der Kohlenstoffanteil in beiden Fraktionen nach der Flotation sinkt. Der Kohlenstoffanteil sinkt jedoch im Rückstand stärker, während der Kohlenstoffanteil im Flotat vernachlässigbar absinkt. Somit ergibt sich ein Widerspruch, denn wenn der Kohlenstoffanteil im Rückstand sinkt, muss der Kohlenstoffanteil im Flotat proportional ansteigen. Deshalb ist es notwendig, den Kohlenstoffanteil in Gramm im Flotat und im Rückstand aus der jeweiligen Auswaage zu bestimmen, um eine Aussage über die Auswirkungen der Mahlung auf die Flotation treffen zu können.

Der Kohlenstoffanteil in Gramm im Flotat und im Rückstand ist in **Abbildung 44** dargestellt.



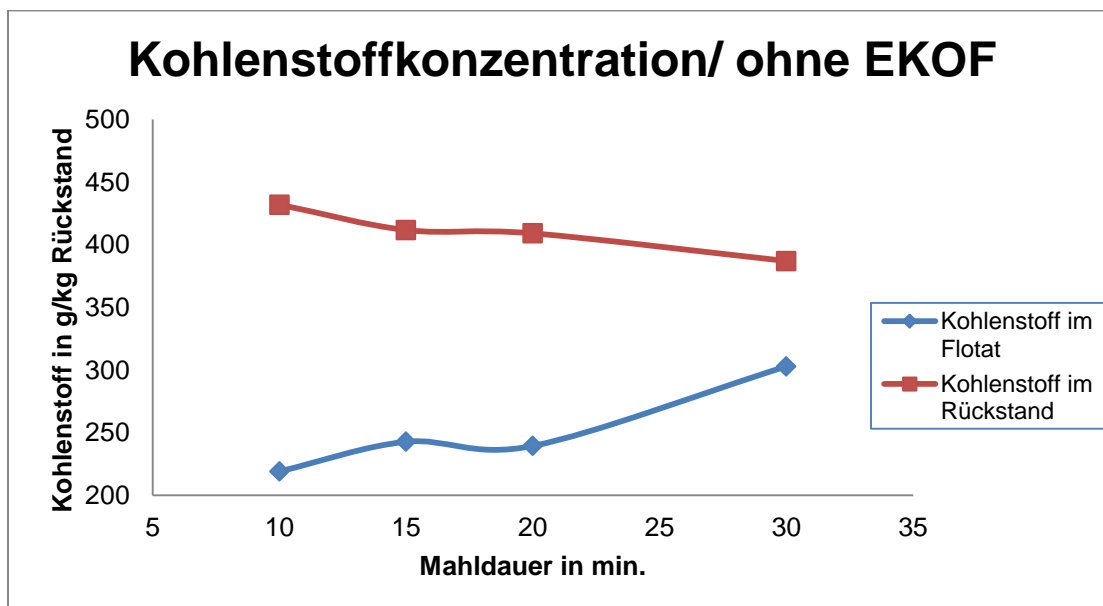
**Abbildung 44:** Verlauf der Kohlenstoffanteils in g im Rückstand / Flotat in Abhängigkeit von der Mahldauer. (Lauge: 10 % Natronlauge; Laugedauer: 6 min; Flotationszeit: 35 min; ohne Flotationshilfsmittel)

Der Verlauf des Kohlenstoffanteils im Flotat und im Rückstand in Abbildung 44 erfolgt nicht linear, da beide Kurven sich bei der Verlängerung der Mahldauer von 15 Minuten auf 20 Minuten nicht verändern. Während der Durchführung der



Flotationsversuche befindet sich durchgängig mehr Kohlenstoff im Rückstand als im Flotat, da die rote Rückstandskurve über der blauen Kurve, die den Verlauf des Kohlenstoffanteils im Flotat in Abhängigkeit von der Mahldauer beschreibt, verläuft. Durch Verlängerung der Mahldauer der Aufschlussmahlung von 10 Minuten auf 15 Minuten steigt der Kohlenstoffanteil im Flotat von 18 g auf 20 g an, während der Kohlenstoffanteil im Rückstand von 35 g auf 33 g proportional absinkt. Erst bei einer Verlängerung der Mahldauer von 20 Minuten auf 30 Minuten erhöht sich der Kohlenstoffanteil des Flotats von 20 g auf 26 g und der Kohlenstoffanteil im Rückstand sinkt von 32 g auf 26 g proportional um 6 g ab.

In **Abbildung 45** ist die Kohlenstoffkonzentration aus dem unlöslichen Anteil des eingesetzten SPL- Materials berechnet worden.

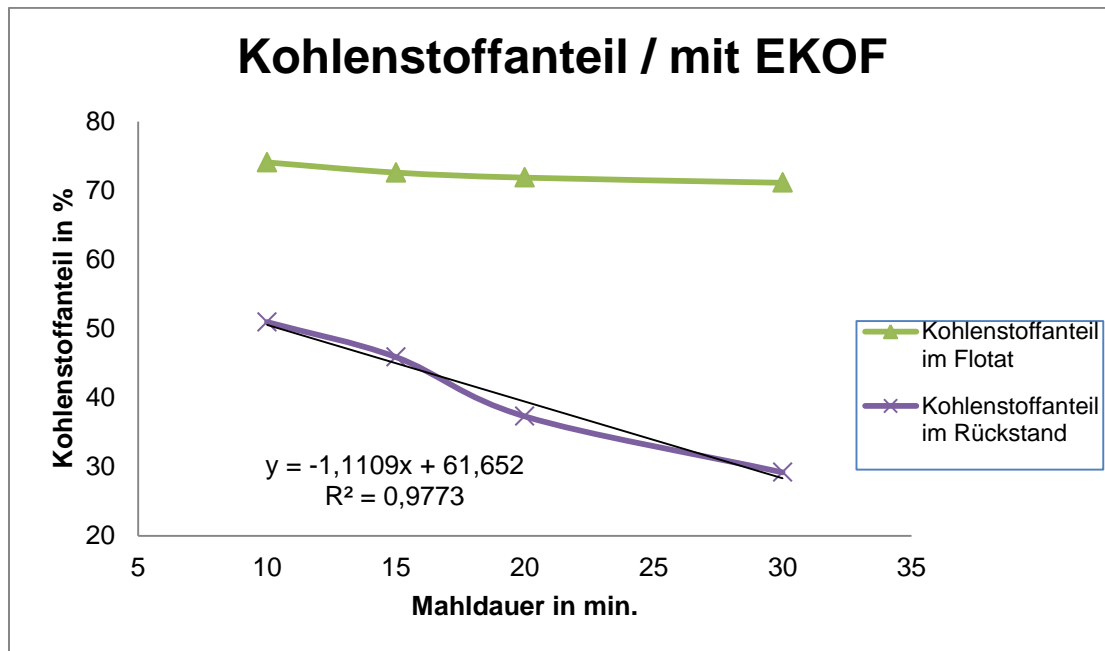


**Abbildung 45:** Verlauf der Kohlenstoffkonzentration in g / kg unlöslichen SPL Materials im Rückstand / Flotat in Abhängigkeit von der Mahldauer. (Lauge: 10 % Natronlauge; Laugedauer: 6 min; Flotationszeit: 35 min; ohne Flotationshilfsmittel)

Betrachtet man die beiden Kurvenverläufe, so erkennt man wiederum die gleiche Stagnation zwischen einer Mahldauer von 15 Minuten und 20 Minuten, die bereits

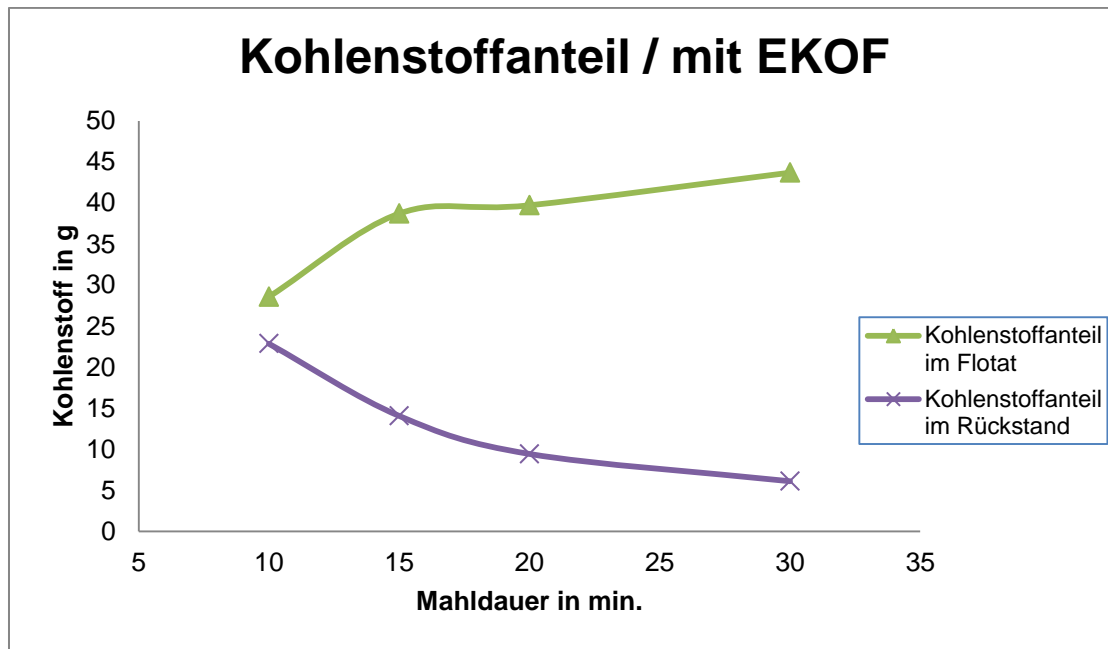
der Abbildung 44 entnommen werden konnte. Aufgrund dessen kann es sich hier mit großer Wahrscheinlichkeit um keinen Messfehler handeln. Aufgrund des Kurvenverlaufs der Kohlenstoffkonzentration der Rückstandskurve, die oberhalb von der Flotatkurve verläuft, befindet sich während der Versuchsdurchführung mehr Kohlenstoff im Rückstand als im Flotat. Mit zunehmender Mahldauer von 10 Minuten auf 15 Minuten steigt die Konzentration der Kathodenkohle im Flotat von 219 g / kg auf 243 g / kg an. Nach einer Stagnation im Kurvenverlauf, ist erst ab einer Mahldauer von über 20 Minuten ein weiterer Anstieg der Kohlenstoffkonzentration im Rückstand zu beobachten. Dabei steigt die Kohlenstoffkonzentration bei Verlängerung der Mahldauer von 20 Minuten auf 30 Minuten von 239 g / kg auf 303 g / kg Kohlenstoff pro kg unlösliches SPL-Material an. Die Kohlenstoffkonzentration im Rückstand sinkt antiproportional zur Kohlenstoffkonzentration im Flotat im gleichen Mahldauerintervall ab. Bei einer Verlängerung der Mahldauer von 10 Minuten auf 15 Minuten sinkt die Kohlenstoffkonzentration im Rückstand von 432 g / kg auf 412 g / kg ab. Danach ist wiederum zwischen einer Mahldauer von 15 Minuten und 20 Minuten eine Stagnation innerhalb des Konzentrationskurvenverlaufs zu beobachten, wobei ab einer Mahldauer von über 20 Minuten auf 30 Minuten die Kohlenstoffkonzentration von 409 g / kg auf 387 g / kg wiederum absinkt.

Da die Separation durch die Flotation unter Variation der Mahldauer ohne Flotationschemikalien gering ist, ist in **Abbildung 46** der Verlauf des Kohlenstoffanteils dargestellt, der unter gleichen Bedingungen ermittelt wurde, jedoch unter Verwendung der Flotationschemikalie EKOF 452.



**Abbildung 46:** Verlauf der Kohlenstoffanteils in % im Rückstand / Flotat in Abhängigkeit von der Mahldauer. (Lauge: 10 % Natronlauge; Laugedauer: 6 min; Flotationszeit: 35 min; Flotationsmittel: EKOF 452)

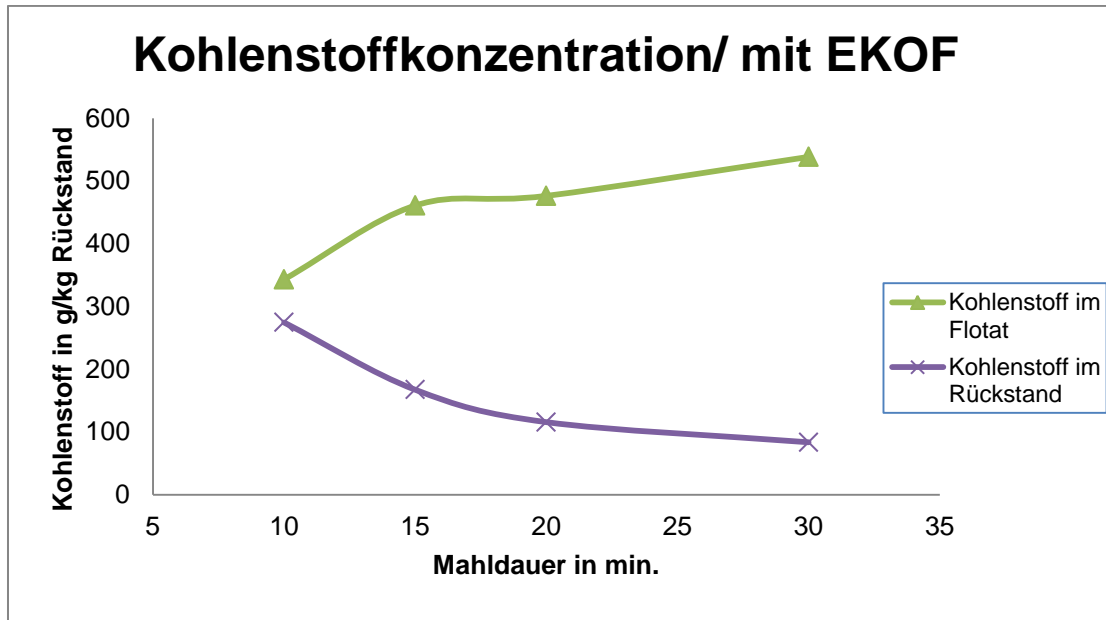
Der Kohlenstoffanteil im Flotat als auch im Rückstand verlaufen nahezu linear. Während der Kohlenstoffanteil im Flotat bei einer Verlängerung der Mahldauer von 10 Minuten auf 30 Minuten nur wenig von 74 % Kohlenstoff auf 71 % sinkt, fällt der Kohlenstoffanteil innerhalb der Rückstandskurve im gleichen Mahldauerintervall von 51 % auf 29 %. Hieraus ergibt sich ein Widerspruch, da mit sinkendem Kohlenstoffanteil im Rückstand der Kohlenstoffanteil im Flotat proportional zunehmen muss. Deshalb ist es notwendig, aus dem Gewicht der Fraktionen den Kohlenstoffanteil in Gramm zu berechnen, um genaue Aussagen über den Einfluss der Mahldauer auf die Flotation mit EKOF treffen zu können. Die entsprechende Auswertung ist in **Abbildung 47** dargestellt.



**Abbildung 47:** Verlauf der Kohlenstoffanteils in g im Rückstand / Flotat in Abhängigkeit von der Mahldauer. (Lauge: 10 % Natronlauge; Laugedauer: 6 min; Flotationszeit: 35 min; Flotationsmittel: EKOF 452)

Anhand der Kurvenverläufe ist zu erkennen, dass mit Verlängerung der Mahldauer der Kohlenstoffanteil im Rückstand stetig abnimmt. Dagegen ist innerhalb der Flotatkurve wiederum ein Plateau zwischen einer Mahldauer von 15 Minuten bis 20 Minuten zu erkennen. Besonders deutlich ist der Anstieg des Kohlenstoffanteils innerhalb des Flotats während der Verlängerung der Mahldauer von 10 Minuten auf 15 Minuten von 29 g auf 39 g Kohlenstoff zu erkennen. Nach dem Durchlaufen eines Maximums steigt der Kohlenstoffanteil erst bei einer Mahldauer von über 20 Minuten auf 30 Minuten von 40 g bis 44 g Kohlenstoff an. Gleichermäßen sinkt der Kohlenstoffanteil im Rückstand bei einer Mahldauer von 10 Minuten bis 15 Minuten von 23 g auf 14 g Kohlenstoff ab. Bei einer Mahldauer von über 15 Minuten auf 20 Minuten sinkt der Kohlenstoffgehalt wesentlich geringer ab von 14 g auf 9 g Kohlenstoff. Schließlich ist bei einer Verlängerung der Mahldauer um 10 Minuten auf 30 Minuten nur noch ein geringer Verlust von Kohlenstoff im Rückstand von 9 g auf 6 g zu beobachten.

Einen analogen Verlauf zeigt die aus dem unlöslichen SPL-Materials berechnete Kohlenstoffkonzentrationskurve, die in **Abbildung 48** dargestellt ist.



**Abbildung 48:** Verlauf der Kohlenstoffkonzentration in g / kg unlöslichen SPL Materials im Rückstand / Flotat in Abhängigkeit von der Mahldauer. (Lauge: 10 % Natronlauge; Laugedauer: 6 min; Flotationszeit: 35 min; Flotationsmittel: EKOF 452)

Im Kurvenverlauf der Kohlenstoffkonzentration im Flotat ist wiederum eine Unstetigkeit zu erkennen, während die Kohlenstoffkonzentration im Rückstand stetig sinkt. Wiederum ist der Anstieg der Kohlenstoffkonzentration im Flotat bei einer Mahldauer von 10 Minuten bis 15 Minuten von 343 g / kg auf 461 g / kg unlöslichem SPL am größten. Demnach durchläuft die Kurve ein Maximum. Erst ab einer Mahldauer von über 20 Minuten steigt die Kohlenstoffkonzentration von 476 g / kg unlöslichem SPL auf eine Kohlenstoffkonzentration von 538 g / kg bei einer Mahldauer von 30 Minuten wiederum an. Währenddessen sinkt die Kohlenstoffkonzentration analog am stärksten im Mahldauerintervall von 10 Minuten bis 15 Minuten von 274 g / kg auf 167 g / kg. Im anschließenden Kurvenverlauf erfolgt das Sinken der Kohlenstoffkonzentration immer sanfter. Bei einer Mahldauer von 20 Minuten beträgt die Kohlenstoffkonzentration 116 g / kg im Rückstand und bei

einer Mahldauer von 30 Minuten befinden sich nur noch 84 g Kohlenstoff pro Kilogramm unlösliches SPL im Rückstand.

#### **II.1.3.4 Verfahrensvorschlag für die basische Laugung von SPL**

Aus Versuchsergebnissen der vorherigen Arbeit und den in der Literatur beschriebenen SPL-Recycling-Verfahren lässt sich ein vorläufiges Verfahrensbild erstellen. Das Verfahren besteht aus drei Stufen:

1) Mechanische Aufbereitung:

Zerkleinerung und Klassierung (Abtrennung des metallischen Aluminiums);

2) Laugung (Abtrennung der Kohle und Entgiftung des SPL);

3) Herstellung des Kryoliths aus der Laugungslösung.

Zur Abtrennung des metallischen Aluminiums werden Backenbrecher, Hammermühle, Guttbett-Walzenmühle und eine Siebmaschine eingesetzt. Im Backenbrecher wird SPL-Grobkorn gebrochen, um die Korngröße zur Mahlung in der Hammermühle zu reduzieren. In der Hammermühle werden die groben SPL-Stücke fein gemahlen, wobei sich aus den duktilen metallischen Aluminiumstückchen kleine Kügelchen formen. Die Metall-Kugeln werden in der Guttbett-Walzenmühle zu den Aluminiumplättchen gepresst und bilden so das Überkorn. Schließlich werden die Aluminiumplättchen mit Hilfe einer Siebmaschine von den Reststoffen abgetrennt.

Die kohlereichen Reststoffe werden mit Natronlauge gelaugt, um die Kohle von den Schmelzsalzen zu befreien. Dabei werden sämtliche Fluorsalze mit Natriumfluorid

und Kryolith ausgewaschen. Der Kryolith wird gegenüber dem gut löslichen Natriumfluorid nach folgender Formel abgebaut:



Das bei dieser Reaktion entstandene Natriumfluorid reichert sich neben Aluminium sowohl in ionischer Form als auch durch Auflösung von metallischem Aluminium in der Lösung an. In **Tabelle 5** sind die Analysenergebnisse der Autoflotation von zwei Versuchen mit einer Einsatzmenge von 100 g SPL dargestellt:

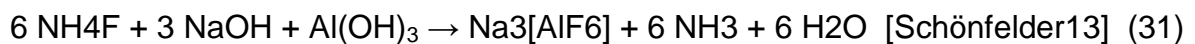
**Tabelle 5:** Analysenergebnisse von zwei Flotationsversuchen (Einsatzmaterial: 100 g SPL)

Versuch	Komponent	Al (g/L)	As (mg/L)	CN (g/L)	F (g/L)	S (mg/L)
1	Flotat	1,03	2,70	0,74	5,52	36,70
	Lösung	1,96	6,10	6,46	7,20	97,20
2	Flotat	1,03	2,60	0,77	5,99	36,40
	Lösung	2,00	6,30	5,76	7,16	89,60

In der Tabelle 5 ist zu erkennen, dass sich alle analysierten Ionen in der Lauge anreichern. Besonders hohe Werte weisen die Cyanide in der Lauge auf. Ihr Anteil beträgt in der Lauge 6,5 bzw. 5,76 Ma% des eingesetzten SPL. Leider verbleiben ebenso 5,5 bzw. 6 Ma% des Fluors, meist als Natriumfluorid bei der Autoflotation im Flotat. In der Lauge reichert sich das Fluorid jedoch nur auf jeweils 7,2 Ma% an. Für die weitere Verwendung des Flotates sollte das Flotat vom Fluor möglichst vollständig befreit werden. Dieses gelang durch Auswaschen des hochgradig löslichen Natriumfluorids aus dem Flotat mit Wasser. Das Waschwasser wird danach

mit der Lösung aus der Filtration vereinigt. Die meist löslichen Cyanide reichern sich nahezu vollständig in der Lösung an.

Da der Kryolith nur unter Verwendung von Natronlauge abgebaut wird, muss basisch gelaugt werden. Direkt nach der Laugung wird unter Luftzufuhr flотиert, damit die Oberfläche keinen oxidativen Veränderungen unterliegt. Das Flotat wird schließlich noch mit Wasser gewaschen und dann getrocknet. Die in der Trübe verbleibenden Verbindungen sind vorwiegend Aluminat mit Natriumfluorid. Nach folgender Reaktion ist es möglich, aus den in Lösung verbleibenden Ionen Kryolith herzustellen:



Mit dem vorgestellten Verfahren werden die Wertstoffe im SPL wie metallisches Aluminium und Kohle wiedergewonnen und aus der Lösung synthetischer Kryolith hergestellt. Das zurückgewonnene Aluminium kann in der Sekundäraluminiumherstellung eingesetzt werden. Die Kohle kann als Ersatzbrennstoff in vielen Bereichen genutzt werden. Und der aus dem SPL hergestellte Kryolith kann wieder in der Primäraluminiumherstellung als Schmelzsalz verwendet werden.

In der folgenden **Abbildung 49** wird das Verfahren für die SPL-Behandlung graphisch dargestellt:



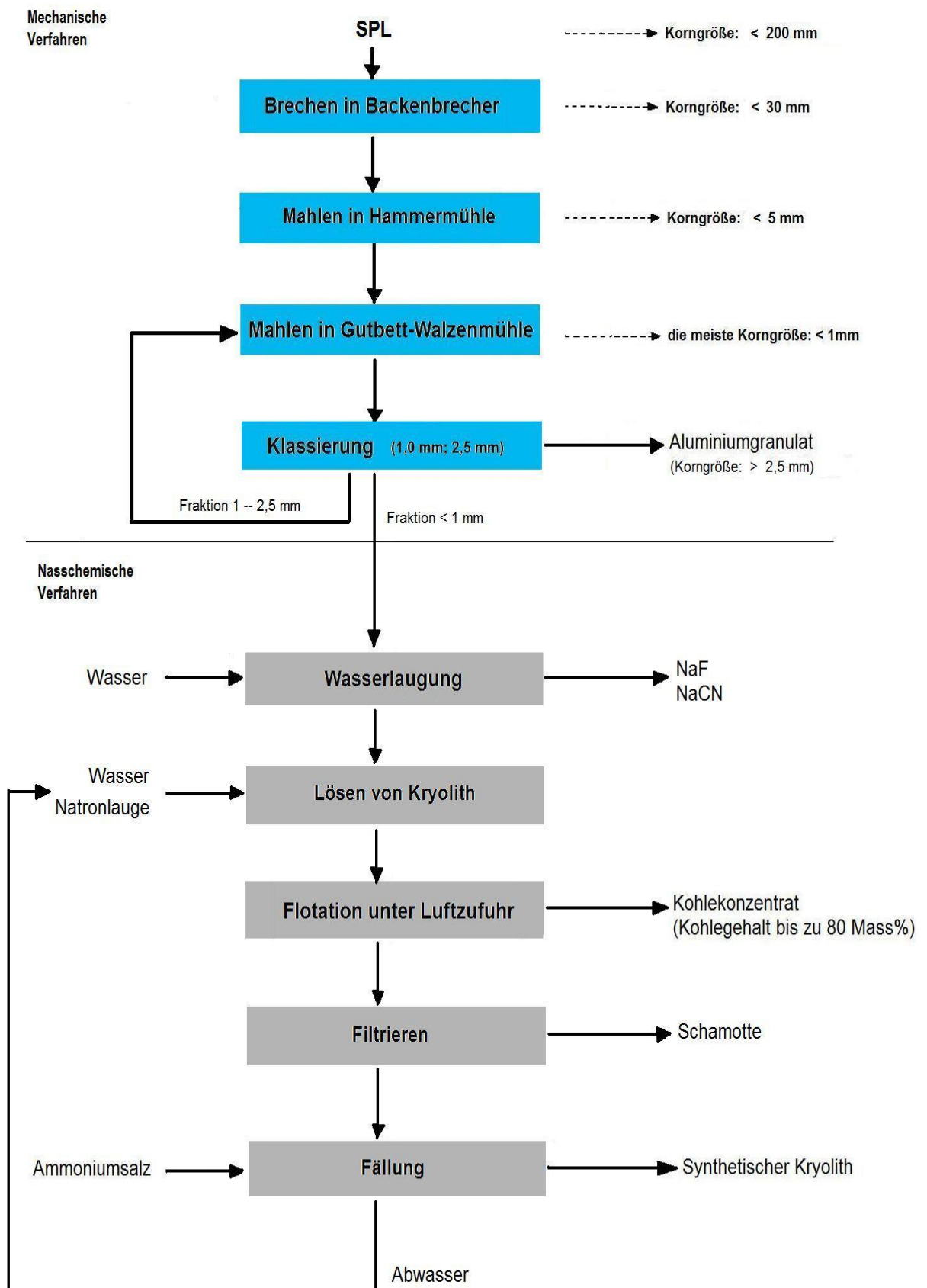


Abbildung 49: Verfahrensvorschlag für die SPL-Behandlung

### II.1.3.5 Rückgewinnung der Fluorsalze aus SPL

Der Verfahrensvorschlag aus Abbildung 49 zeigt die Abtrennung der fluoridhaltigen Salze als Natriumfluorid und Kryolith. Natriumfluorid ist ein wichtiger Rohstoff für die chemische Industrie. Jährlich werden mehrere Millionen Tonnen Natriumfluorid Weltweit benötigt. SPL enthält ca. 10-18 % Fluoridverbindung. Während der Aluminiumelektrolyse wird Natrium reduziert und verdampft aus dem Schmelzsatz. Durch seine hohe Affinität zum Fluor reagiert das Natrium zu Natriumfluorid. Dagegen diffundiert Kryolith aus der Schmelze in die poröse Kathodenkohle und reichert sich somit im SPL an. Um das Fluorid wiedergewinnen zu können, muss das Fluorid aus der Kathodenkohle separiert werden und als ökonomisch verwertbare Salzverbindung vermarktet werden. Deshalb ist die Wiederverwendbarkeit der Fluoridverbindungen Aluminiumfluorid, Kryolith und Natriumfluorid als Rohstoff in der Primäraluminiumindustrie und der chemischen Industrie zu fokussieren.

#### II.1.3.5.1 Ausfällung von Natriumfluorid

Der Anteil an Fluoridsalzen im SPL beträgt bis zu 18%. Der Hauptanteil der Fluorsalze besteht aus wasserlöslichem Natriumfluorid. Somit lässt sich das Natriumfluorid durch Laugung mit Wasser aus dem SPL separieren. Natriumfluorid ist in der chemischen Industrie ein begehrter Rohstoff unter anderem wird das Fluorsalz aufgrund seiner Löslichkeit zur Fluorierung von Trinkwasser eingesetzt [Holleman95]. Die in geringerer Menge vorhandene Fluorverbindung ist Kryolith die mit einer Löslichkeit im Wasser von 400 – 1200 ppm im Wasser nahezu unlöslich ist. Ist Kryolith sowohl in Schwefelsäure nach **Gleichung 32** sowie in Natronlauge nach folgender Reaktionsgleichung löslich:



Aus **Gleichung 32** und **Gleichung 30** ist zu entnehmen, dass sich das Kryolith dabei in Natriumfluorid bzw. Flusssäure umgewandelt. Laugt man mit Schwefelsäure, so bilden sich neben der äußerst giftigen Flusssäure zwar relativ gut lösliche Sulfate, jedoch besitzen diese Verbindungen eine geringere Löslichkeit als das Aluminat, das sich bei der Kryolithlaugung von SPL nach Gleichung 32 mit Natronlauge bildet. Aus diesem Grund ist die Laugung von SPL mit Natronlauge ein etabliertes Verfahren, dass durch das LCLL (Low Caustic Leaching and Liming) der Firma ALCOA Inc. [Schönfelder0913] Verwendung findet.

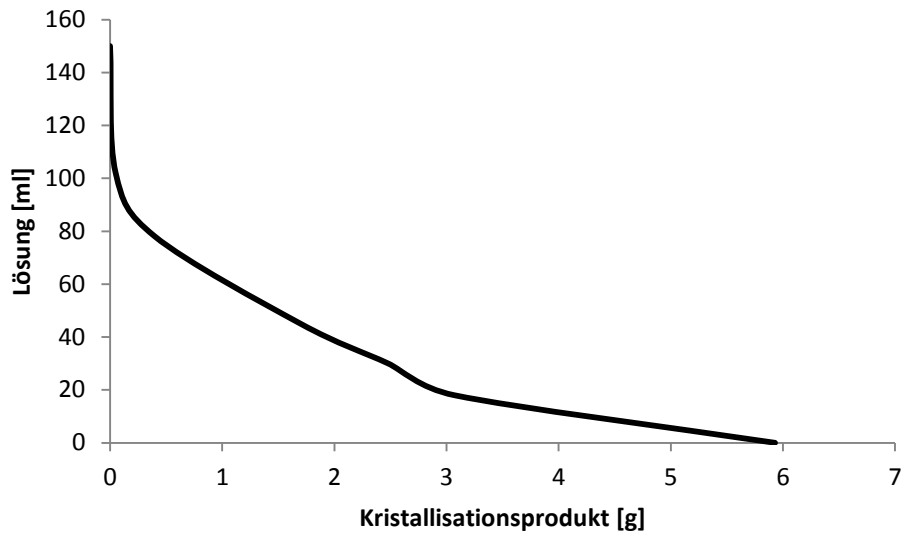
Um die Fluoridsalze im SPL nutzen zu können, soll in der vorliegenden Arbeit versucht werden, möglichst reines Natriumfluorid aus SPL durch Kristallisation zu gewinnen.

### **II.1.3.5.2 Kristallisationsprodukte der Wasserlaugung**

Da ist SPL lediglich Natriumfluorid als Wertstoff in Wasser in einer nennenswerten Volumen löslich ist, kann die Wasserlaugung für die Gewinnung von reinem Natriumfluorid durch Kristallisation besonders interessant sein. Deshalb wurde die Kristallisation von Natriumfluorid weitergehend untersucht.

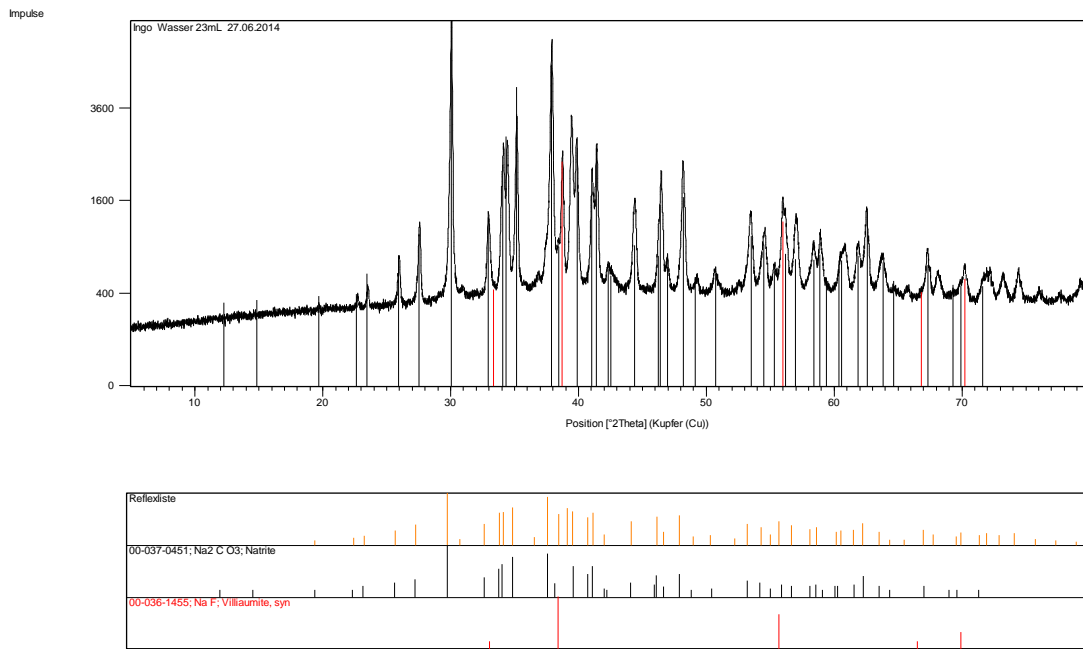
#### **Versuchsdurchführung**

Es wurden 500g des gemahlene SPL (Korngröße < 1 mm) mit 300 ml Wasser in einem großen Kunststoffbecher unter Rühren bei Raumtemperatur gelaugt. Die Laugungsdauer betrug 24h. Danach wird das Kohlematerial abfiltriert. Das Filtrat wird schließlich durch Verdampfen des Wassers einreduziert. Nach dem Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur werden die sich bildenden Kristalle abfiltriert getrocknet und schließlich durch Pulverdiffraktometrie analysiert. Dieser Vorgang wird mit der abfiltrierten Lösung mehrfach wiederholt, bis ausschließlich Kristalle vorhanden sind. Die aus den Messpunkten aufgenommene Kristallisationskurve ist in **Abbildung 50** dargestellt.



**Abbildung 50:** Kristallisationskurve der Laugung von 500g SPL mit 300ml Wasser

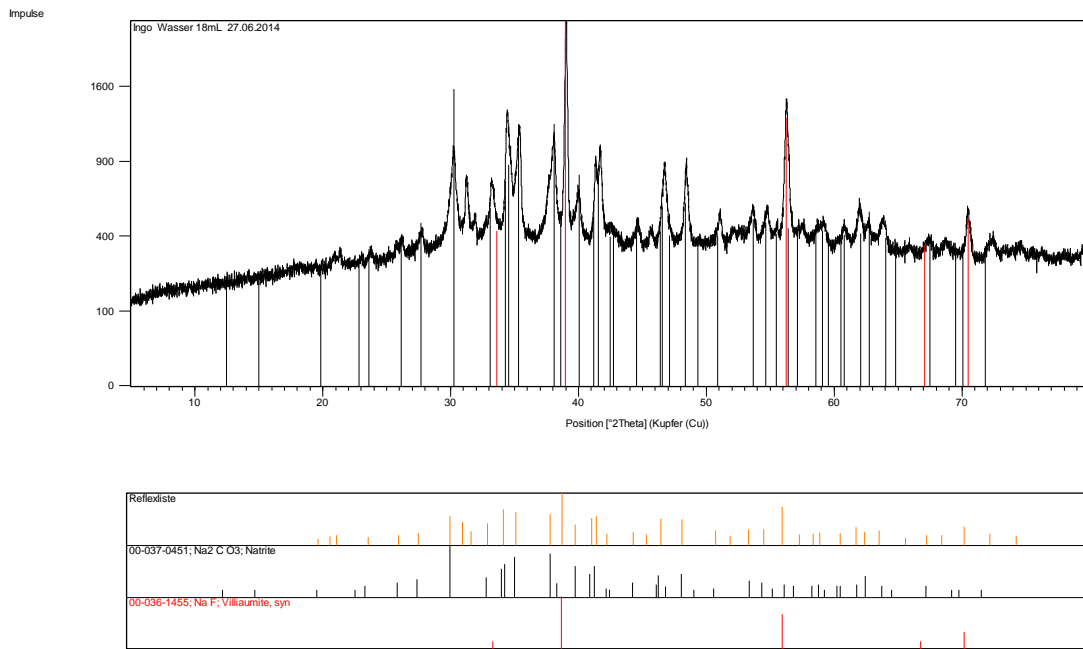
Ausgehend von 150 ml wässriger Lauge führt eine Reduktion auf ein Laugevolumen von 110 ml zu keiner messbaren Ausfällung von Salzen, sodass es sich bei der gewonnenen Lauge um eine ungesättigte Salzlösung handeln muss. Erst eine Reduktion von 110 ml auf 78 ml führt zur Gewinnung von 0,4 g Kristallisationsprodukt. Danach fällt die Kristallisationskurve linear mit einer konstanten Steigung ab. Bei einem Laugevolumen von 23 ml durchläuft die Kurve einen Wendepunkt um schließlich mit einer kleinen Steigung weiter abzufallen. Das Röntgendiffraktogramm der Kristallzusammensetzung am Wendepunkt ist in **Abbildung 51** dargestellt.



**Abbildung 51:** Röntgendiffraktometriespektrum des Kristallisationsproduktes am Wendepunkt der Titrationskurve aus Abbildung 6 bei der auf ein Volumen von 23 ml reduzierten Lauge

Aus dem Diffraktometriespektrum in **Abbildung 51** kann eine Kristallzusammensetzung aus Natriumcarbonat und Natriumfluorid am Wendepunkt der Kristallisationskurve entnommen werden. Die charakteristischen Peaks von Natriumcarbonat befinden sich bei einem Winkel  $^{\circ}2\text{Theta}$  von  $30,1^{\circ}$  und  $37,9^{\circ}$  mit einer Impulszahl von 4000 und 3800. Natriumfluorid wird durch die charakteristischen Peaks bei einem Winkel von  $38,7^{\circ}$  und  $56^{\circ}$   $^{\circ}2\text{Theta}$  gekennzeichnet.

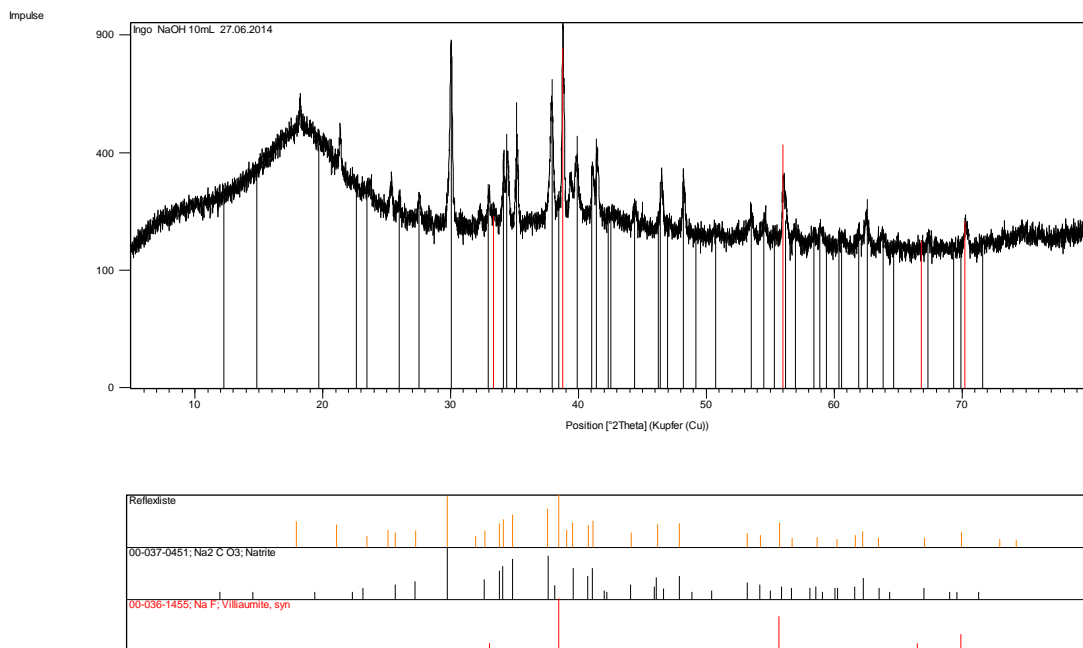
Wird die Lauge von 23 ml auf ein Volumen von 18 ml reduziert, so kann die Kristallzusammensetzung aus dem in **Abbildung 52** dargestellten Spektrum entnommen werden.



**Abbildung 52:** Röntgendiffraktometriespektrum des Kristallisationsproduktes aus der Titrationskurve aus **Abbildung 6** der auf ein Volumen von 18 ml reduzierten Lauge

Werden die charakteristischen Peaks von Natriumcarbonat befinden die sich bei einem Winkel  $^{\circ}2\text{Theta}$  von  $30,1^{\circ}$  und  $37,9^{\circ}$  befinden betrachtet so ist erkennbar, dass im Gegensatz zum Spektrum aus **Abbildung 52** die Impulszahl von 4000 auf 1000 bei einem Winkel von  $^{\circ}2\text{Theta}$  von  $30,1$  und bei einem Winkel von  $37,0^{\circ}2\text{Theta}$  von 3800 Impulsen auf 2000 Impulse gesunken ist. Somit ist anhand der Impulszahl zu entnehmen, dass nachdem die Titrationskurve aus **Abbildung 51** ihren Wendepunkt durchlaufen hat, der Großteil des Natriumcarbonates bereits auskristallisiert ist. Die Impulszahlen der charakteristischen Peaks des Natriumfluorides bei den Winkeln  $38,7^{\circ}$  und  $56^{\circ}2\text{Theta}$  ändern sich dagegen nicht. Es fällt bereits bei geringer Eindampfung der Wasserlauge eine kristalline Mischfraktion aus die sowohl Natriumfluorid, als auch Natriumcarbonat enthält, wobei anfänglich die Zusammensetzung vom Natriumfluorid dominiert wird. Danach fällt bis zum Wendepunkt der Titrationskurve immer mehr Natriumcarbonat aus. Nachdem die Titrationskurve den Wendepunkt durchlaufen hat, bleibt die Natriumfluoridkonzentration im Kristallisationsprodukt konstant und der Anteil des Natriumcarbonats vermindert sich. Erst kurz vor der vollständigen Eindampfung der Säure bei einem Restvolumen von 10 ml nimmt die Kristallisationsrate beider Salze ab.

In **Abbildung 53** ist das Röntgendiffraktogramm des Kristallisationsproduktes dargestellt:



**Abbildung 53:** Röntgendiffraktometriespektrum des Kristallisationsproduktes aus der Titrationskurve aus Abbildung 6 der auf ein Volumen von 10 ml reduzierten Lauge

Anhand des Spektrums in **Abbildung 53** ist zu erkennen, dass die Impulszahlen des Natriumcarbonats bei einem Winkel  $^{\circ}2\text{Theta}$  von  $30,1^{\circ}$  auf 900 und bei einem Winkel von  $37,0^{\circ}$   $^{\circ}2\text{Theta}$  auf lediglich 700 Impulse gesunken sind. Ebenso sinken die Impulszahlen der charakteristischen Peaks des Natriumfluorides bei den Winkeln  $38,7^{\circ}$   $^{\circ}2\text{Theta}$  von 2000 in Abbildung 9 und 10 auf 1000 in Abbildung 11. Beim Winkel von  $56^{\circ}$   $^{\circ}2\text{Theta}$  sinkt die Impulszahl des Natriumfluorides von 1600 in Abbildung 10 auf Abbildung 9 und 10 auf 400 in Abbildung 11.

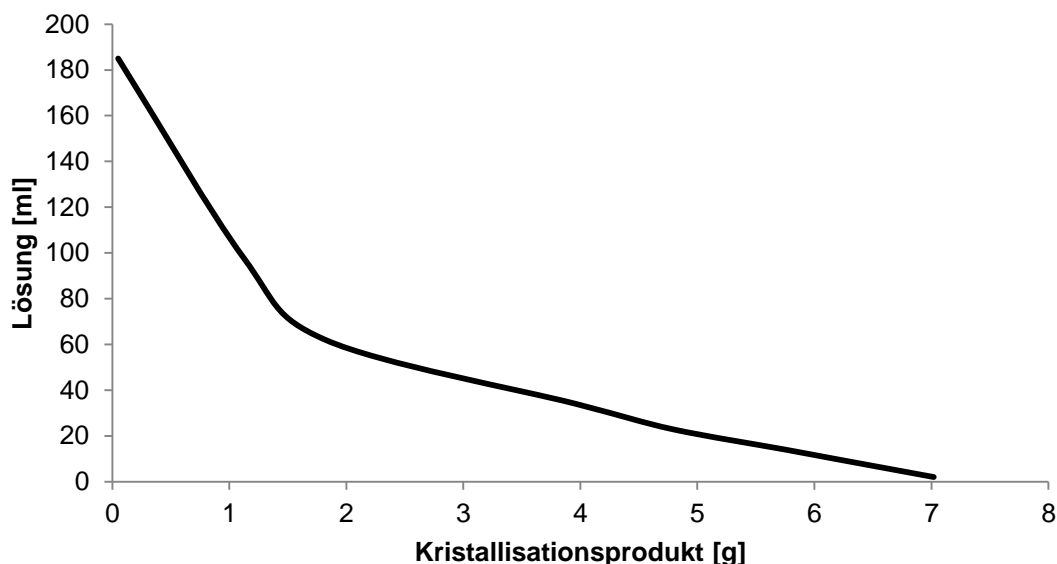
Es ist somit nicht möglich durch Wasserlaugung aus dem Abfall SPL gezielt das Natriumfluorid zu kristallisieren. Nachteilig ist ebenfalls, dass ein Teil des Fluorides in Form von Kryolith im SPL verbleibt, sodass Kryolith kaum in Wasser löslich ist und ohne die Einwirkung von Säuren oder Basen nicht zu Natriumfluorid zersetzt wird.

### II.1.3.5.3 Kristallisationsprodukte der Laugung mit Natronlauge

Die Laugung von SPL mit Natronlauge wurde 1932 von John E. Morrow zum Patent angemeldet [Morrow32] und als Verfahren von Günther Wendt bei den Vereinigten Aluminiumwerken zur Herstellung von synthetischem Kryolith [Wendt57] umgesetzt. Deshalb ist eine weitergehende Untersuchung der Kristallisationsprodukte der Laugungsvariante interessant.

#### Versuchsdurchführung

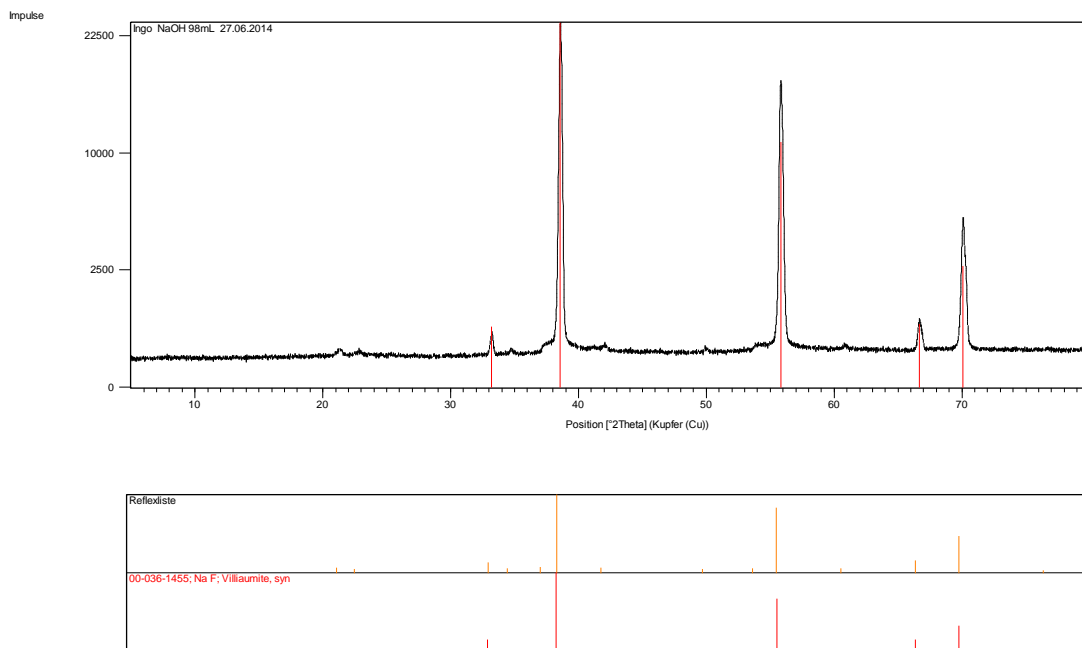
Es wurden 500g des gemahlten Elektrolyseausbrüchs (SPL) (Korngröße < 1 mm) mit 300 ml 10%iger Natronlauge in einem großen Kunststoffbecher unter Rühren bei Raumtemperatur gelaugt. Die Laugungsdauer betrug 24h. Danach wird das Kohlematerial abfiltriert. Das Filtrat wird durch Verdampfen des Wassers einreduziert. Nach dem Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur werden die sich bildenden Kristalle abfiltriert, getrocknet und schließlich durch Pulverdiffraktometrie analysiert. Dieser Vorgang wird mit der abfiltrierten Lösung mehrfach wiederholt, bis ausschließlich Kristalle vorhanden sind. Die Kristallisationsraten der auf verschiedene Volumina eingedampften Lauge sind in **Abbildung 54** dargestellt.



**Abbildung 54:** Aufnahme der Kristallisationskurve nach der Laugung von SPL mit Natronlauge (10%)



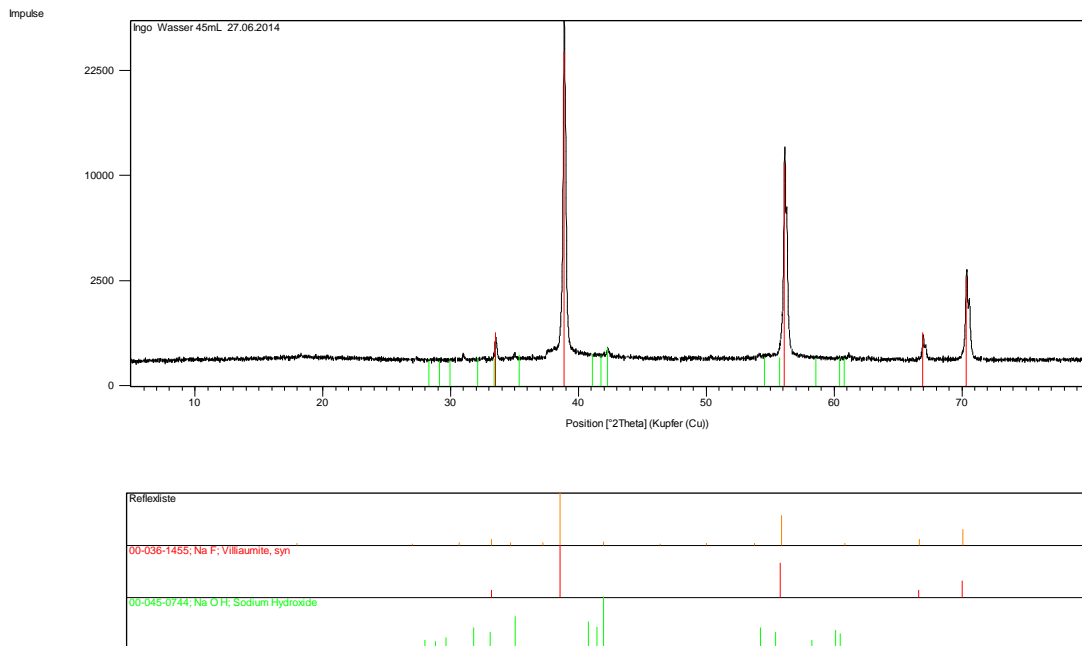
Anhand der Abbildung 54 ist erkennbar, dass die Kurve bis auf einen Wendepunkt bei einem Laugevolumen von 65ml und einem Kristallisationsprodukt von 1,5 g linear verläuft und keine anderen charakteristischen Punkte in Ihrem Verlauf aufweist. Es ist zu vermuten, dass sich die Zusammensetzung des Kristallisationsproduktes bei den Volumina von 182 ml – 80 ml vor dem Wendepunkt von der Zusammensetzung des Kristallisationsproduktes nach dem Durchlaufen des Wendepunktes bei den Volumina von 60 ml – 0 ml unterscheidet. Die **Abbildung 55** zeigt das Röntgenspektrum des Kristallisationsproduktes, dass bei einem Volumen von 96 ml aufgenommen wurde.



**Abbildung 55:** Röntgendiffraktometriespektrum des Kristallisationsproduktes nach der Laugung von SPL mit Natronlauge (10%) bei einem Volumen von 96 ml

Es ist anhand des Röntgenspektrums erkennbar, dass als Kristallisationsprodukt lediglich Natriumfluorid gewonnen werden konnte. Die charakteristischen Peaks des Natriumfluorides befinden sich bei einem Winkel von 35° und 59° 2 Theta im Röntgenspektrum.

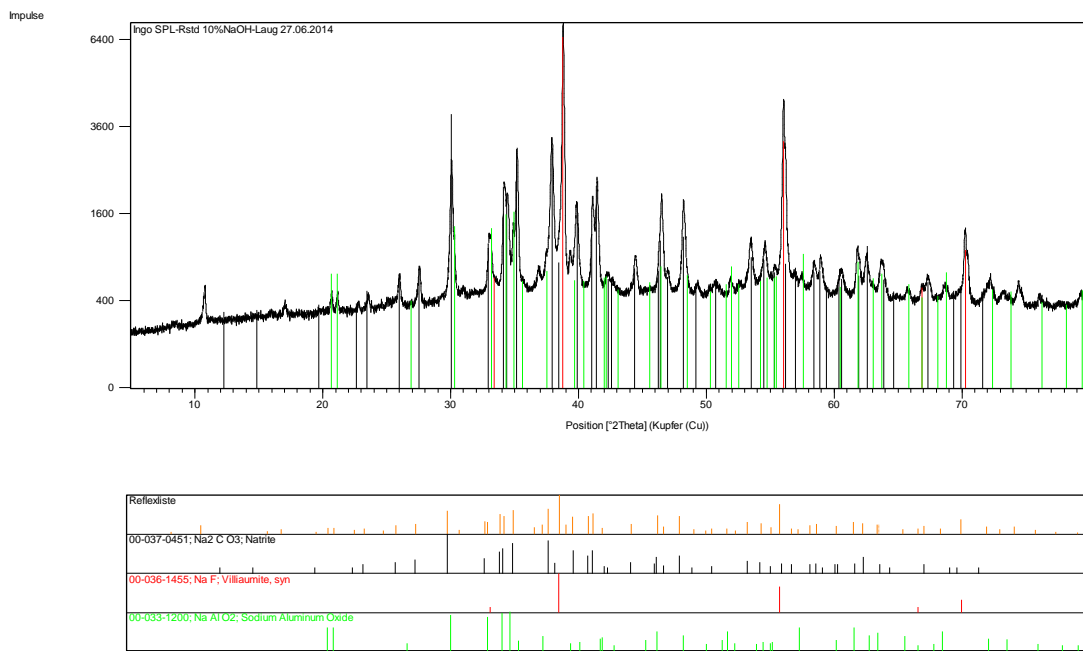
Wird das Volumen durch Eindampfen weiter auf ein Volumen von 45 ml reduziert, ergibt sich eine Kristallzusammensetzung die im Röntgenspektrum in **Abbildung 56** dargestellt ist.



**Abbildung 56:** Röntgendiffraktometriespektrum des Kristallisationsproduktes nach der Laugung von SPL mit Natronlauge (10%) bei einem Volumen von 45 ml

Das Röntgenspektrum weist neben dem Natriumfluorid das bereits im vorherigen Röntgenspektrum (Abbildung 55) analysiert werden konnte, ebenfalls Spuren von Natriumhydroxid auf. Aufgrund der Auflösung des Röntgendiffraktometers ist davon auszugehen, dass es sich hierbei um einen Natriumhydroxidanteil von wenigstens 3% handeln muss.

Durch die Laugung mit Natriumhydroxid bleibt das Natriumcarbonat welches im Kristallisationsprodukt der Wasserlaugung festgestellt wurde (**Kapitel II.1.3.5.2**) erhalten. Somit ist zu erwarten, dass bei weiterem Eindampfen der Lauge auch Natriumcarbonat auskristallisiert wird. Das Röntgendiffraktogramm der Zusammensetzung des Rückstandes nach vollständiger Auskristallisierung der Lauge ist in **Abbildung 57** dargestellt.



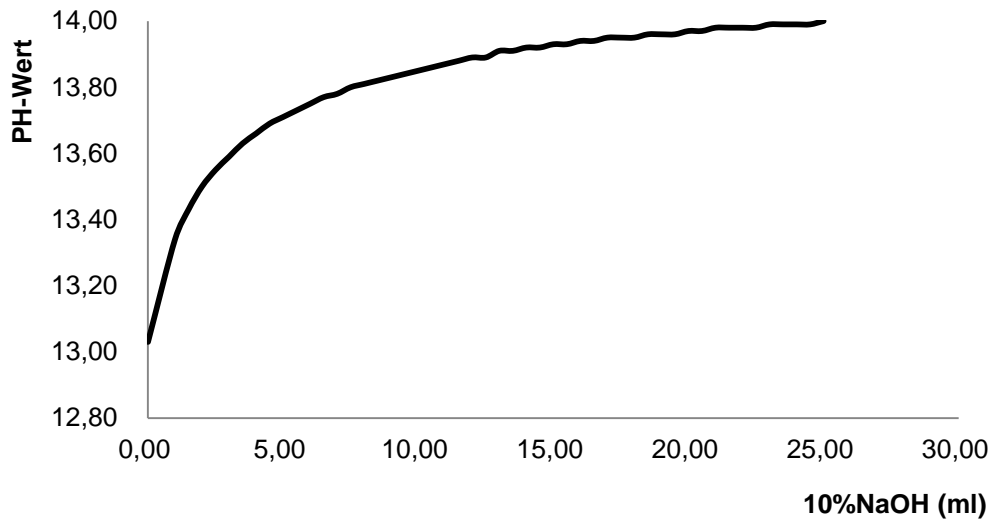
**Abbildung 57:** Röntgendiffraktogramm der Zusammensetzung des Rückstandes nach vollständiger Auskristallisierung der Lauge

Dem Röntgenspektrum in Abbildung 57 ist zu entnehmen, dass neben Natriumfluorid letztendlich auch das gelöste Natriumcarbonat ausfällt. Die charakteristischen Peaks des Natriumcarbonats liegen bei 30,1° und 38° 2 Theta im Röntgenspektrum. Daneben ist eine Kristallisation von Natrium-Aluminiumoxid zu beobachten. Natrium-Aluminiumoxid besitzt die idealisierte Formel  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$  [Riedel08] und ist damit ein Verbindung aus den Salzen Natriumoxid und dem zur Aluminiumelektrolyse als Rohstoff eingesetztem Bauxit. Das Natriumoxid zerfällt in Wasser und Säuren zu Natronlauge [RÖMPP96], Natriumoxid ist jedoch in alkalischer Lösung stabil, da es aufgrund des Löslichkeitsgleichgewichtes nicht dissoziieren kann. Es sorgt unter anderem dafür, dass SPL in Wasser alkalisch reagiert. Die charakteristischen Peaks des Natrium-Aluminiumoxides liegen bei 30,3° und 34,2° 2 Theta.

#### II.1.3.5.4 Kristallisationsprodukte der Laugung mit Natronlauge bei anschließender Neutralisierung mit Schwefelsäure

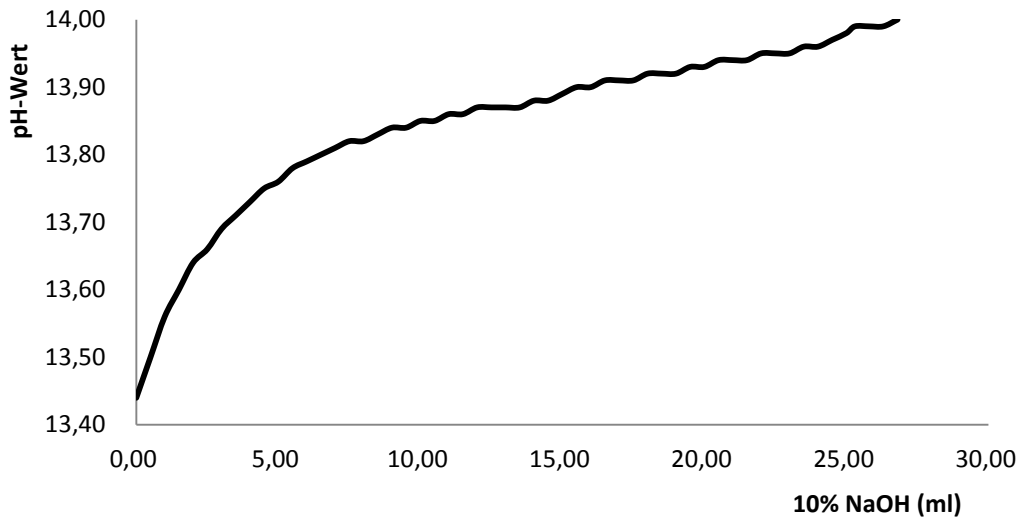
Um das Kryolith aufschließen zu können und um die Vorgänge bei der SPL-Laugung mit Natronlauge besser verstehen zu können, wurden 50 g SPL mit 50 ml Wasser vermischt und

unter Rühren bei Raumtemperatur mit 10% Natronlauge titriert. Während der Titration wurde der pH-Wert der Lösung gemessen. Die Messkurve ist in **Abbildung 58** dargestellt:



**Abbildung 58:** Aufnahme der NaOH (10%) -Titrationskurve von 50g SPL in 50ml Wasser

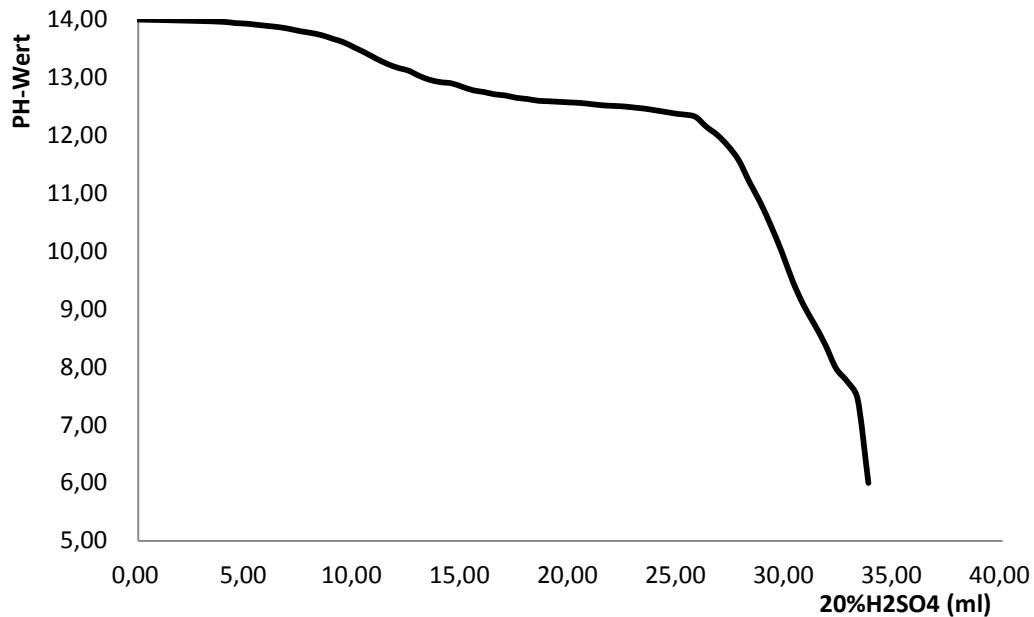
Der pH-Wert der Titrationskurve in Abbildung 58 steigt ausgehend vom pH-Wert von 13,3 zunächst linear an. Nach Zugabe von mehr als 2 ml 10%iger Natronlauge nimmt die Steigung der Kurve zunehmend ab. Während am Anfang die Zugabe von 5 ml der Natronlauge eine Erhöhung des pH-Wertes von 13,3 auf 13,7 bewirkt, steigt der pH-Wert bei Zugabe von weiteren 5 ml um 0,15 auf einen pH-Wert von 13,75 an. Im weiteren Verlauf der Titrationskurve nimmt die Steigung immer weiter ab. Es ist anzunehmen, dass das Kryolith bei einem pH-Wert von 13,4 durch Reaktion mit Natronlauge nach **Gleichung 15** in Natriumfluorid und Aluminat umwandelt und so zunehmend Natronlauge verbraucht wird. Aufgrund der weiter abfallenden Steigung der Kurve ist davon auszugehen, dass bei Raumtemperatur die Reaktion sehr langsam verläuft. Die Titration wurde jedoch bei Raumtemperatur durchgeführt, um die Reaktion absichtlich zu verlangsamen mit der Erwartung, dass sich die Umsetzung des Kryolithes anhand einer Stufe im Verlauf der Titrationskurve bemerkbar macht. Zur Absicherung des Ergebnisses wurde deshalb der Versuch unter gleichen Bedingungen wiederholt. Die Titrationskurve ist in **Abbildung 59** dargestellt:



**Abbildung 59:** Wiederholung für Aufnahme der NaOH (10%) -Titrationskurve von 50g SPL in 50ml Wasser

Der Titrationskurve aus Abbildung 59 ist im Gegensatz zur Titrationskurve aus Abbildung 58 zu entnehmen, dass die Erhöhung des pH-Wertes stufenförmig verläuft. Nach Zugabe von 11 ml Natronlauge bei einem pH-Wert von 13,86 erhöht sich der pH-Wert bei Zugabe von weiteren 3 ml Natronlauge nicht. Erst bei einer Zugabe von mehr als 15 ml steigt der pH-Wert allmählich wiederin. Nachdem 24 ml der Natronlauge zugegeben wurden steigt der pH-Wert auf PH 14 an. Es ist davon auszugehen, dass die Zersetzung des Kryolithes bei einem pH-Wert von 13,8 und 25°C die maximale Umsetzungsgeschwindigkeit erreicht und die zugegebene Natronlauge vollständig verbraucht wird. Der Beginn der Kryolithzersetzung wird durch den Übergang des linearen Verlaufs der Titration in eine Kurve markiert. Die Kryolithlaugung setzt sich nachdem 14 ml der Natronlauge zugegeben wurden langsam bis zu einer Zugabe von 25 ml fort dadurch gekennzeichnet, dass sich der pH Wert einer mit konstanter Steigung erhöht. Nachdem 25 ml zugegeben wurden, erhöht sich der pH-Wert plötzlich und erreicht das Maximum von pH 14. Dieser Punkt markiert das Reaktionsende, an dem das Kryolith vollständig umgesetzt ist und die zusätzlich hinzugefügte Natronlauge lediglich zu einem sprunghaften Anstieg des pH-Wertes führt.

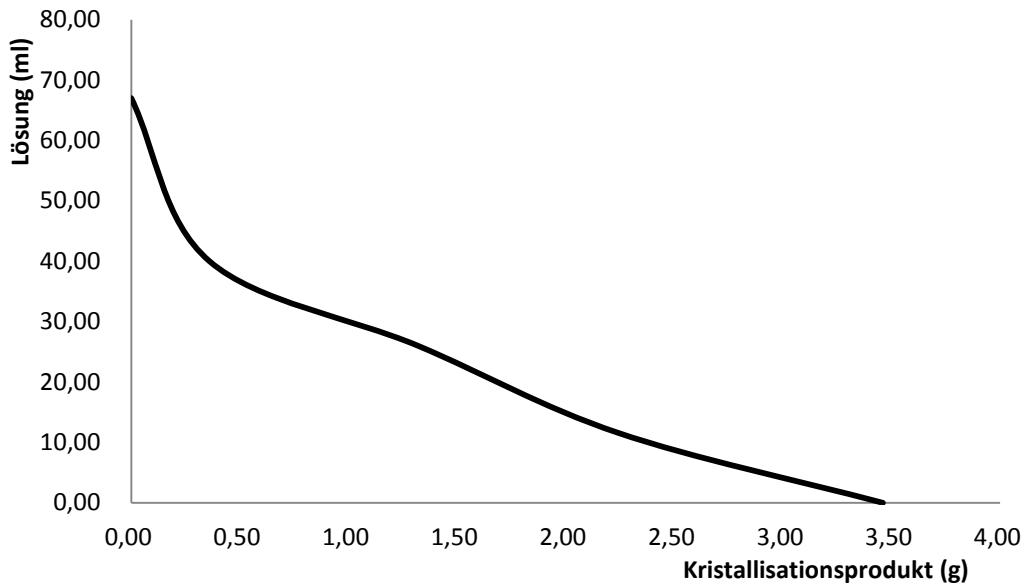
Um zu verhindern, dass Carbonate das Kristallisationsprodukt verunreinigen, wurde abschließend mit 20%iger Schwefelsäure unter Aufnahme des pH-Wertes titriert. Die Titration ist dabei mit einem Laugevorgang vergleichbar, die durch Überwachung des pH-Wertes den chemischen Vorgang der Decarbonatisierung überwacht. Die Titrationskurve ist in **Abbildung 60** dargestellt:



**Abbildung 60:** Aufnahme der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20%) -Titrationskurve von 50 g SPL in 50 ml Wasser

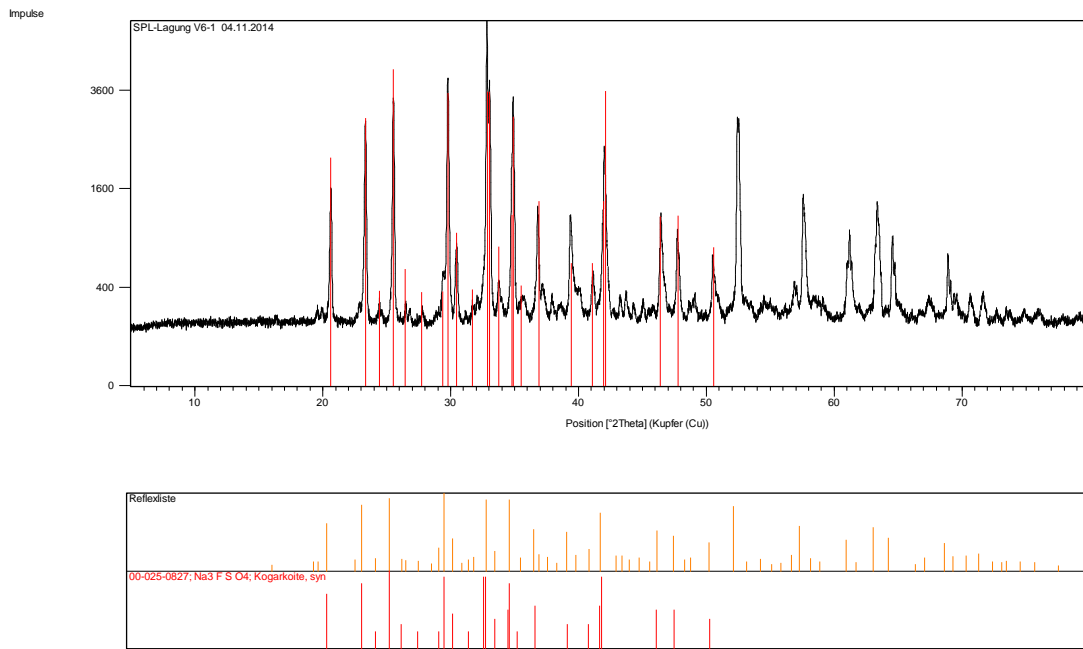
Ausgehend von einem pH-Wert von 14 verändert sich der pH-Wert bei Zugabe von 6,5 ml Schwefelsäure nur um 0,13 auf einen pH-Wert von 13,87. Erst nach weiterer Zugabe von 7 ml verdünnter Schwefelsäure sinkt der pH-Wert bis zu einem Wendepunkt bei pH 12,96. Danach verbleibt der pH-Wert nahezu konstant bis die Titrationskurve einen weiteren Wendepunkt bei einem pH-Wert von 12,37 nach Zugabe von 25 ml Schwefelsäure durchläuft. Schließlich sinkt der pH-Wert bei Zugabe weiterer 20%iger Schwefelsäure stark ab.

Um die Vorgänge am Wendepunkt der Titrationskurve bei einem pH-Wert von 12,37 untersuchen zu können, wurde der Vorgang wiederholt und die Lösung bei einem eingestellten pH-Wert von 12 bezüglich ihres Kristallisationsproduktes untersucht. Die dazu aufgenommene Kristallisationskurve ist in **Abbildung 61** dargestellt:



**Abbildung 61:** Aufnahme der Kristallisationskurve bei einem pH-Wert von 12

Beim Eindampfen der Lauge ausgehend von einem Volumen von 67 ml nimmt die Kristallisation des Salzes zunächst linear zu und durchläuft bei einem Volumen von 40 ml einen Wendepunkt. Bei weiterer Verminderung des Laugevolumens fällt die Kurve mit geringerer Steigung linear ab und markiert damit den Übergangspunkt von einer anfänglich geringen zur maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit. Das Röntgendiffraktometriespektrum des Kristallisationsproduktes am Wendepunkt ist in **Abbildung 62** dargestellt.

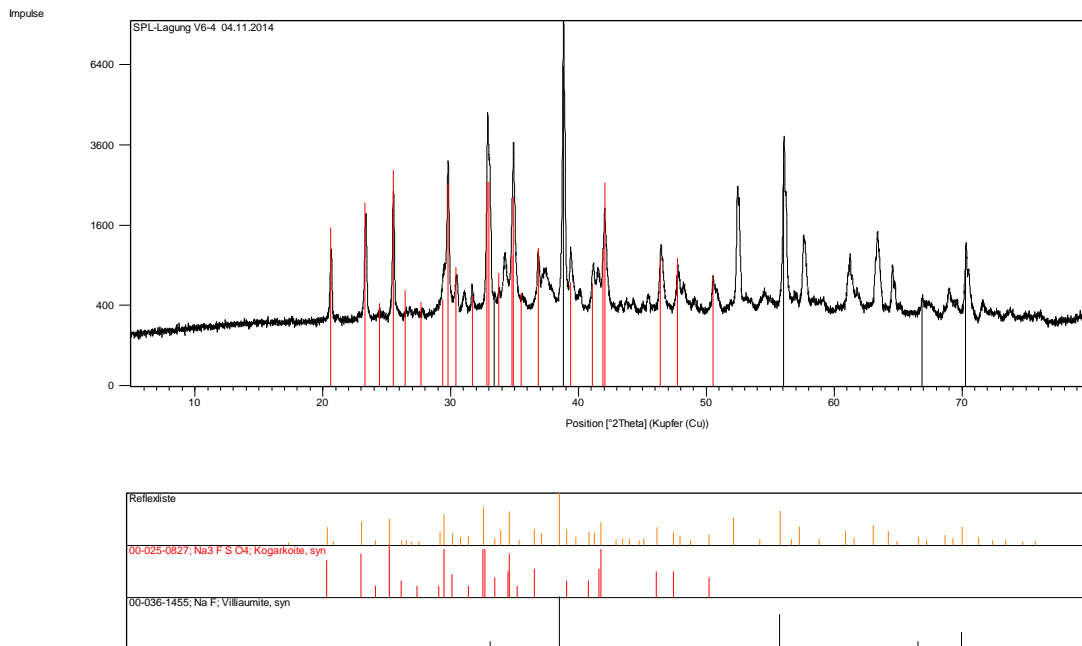


**Abbildung 62:** Röntgendiffraktometriespektrum des Kristallisationsproduktes aus der Kristallisationskurve bei einem Laugevolumen von 40ml.

Anhand des Spektrums in Abbildung 62 ist zu erkennen, dass ausschließlich Natriumfluoridsulfat als Kristallisationsprodukt ausgefallen ist. Der Mischkristall bildet sich durch einen Überschuss von Sulfatanionen der Schwefelsäure und dem in der Lauge gelösten Natriumfluorid. Die charakteristischen Peaks des Natriumfluoridsulfates liegen bei einem Winkel von  $33^\circ$  mit einer Impulszahl von 4000 und bei  $29,8^\circ 2\theta$  mit einer Impulszahl von 3700.

Wird die Lösung weiter eingedampft, so verändert sich die Zusammensetzung des Kristallisationsproduktes nur unwesentlich. In **Abbildung 63** ist das Röntgendiffraktometriespektrum des Kristallisationsproduktes nach vollständiger Verdampfung der Lauge dargestellt.

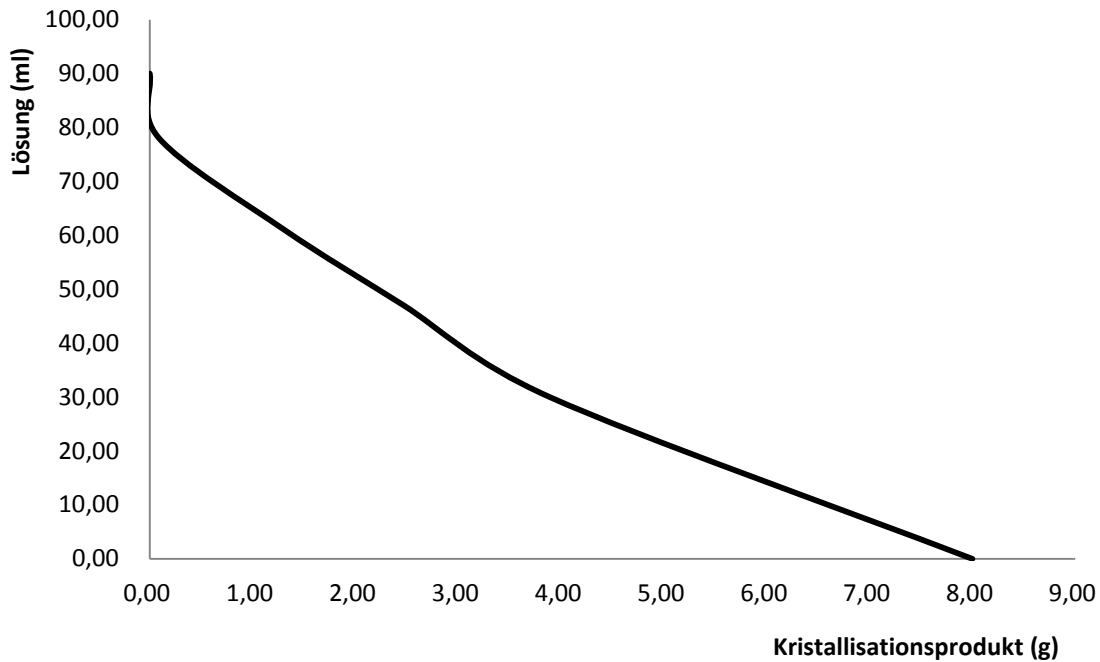




**Abbildung 63:** Röntgendiffraktometriespektrum des Kristallisationsproduktes nach vollständiger Verdampfung der Lauge

Im Röntgenspektrum in Abbildung 63 ist zu erkennen, dass neben Natriumfluoridsulfat auch Natriumfluorid auskristallisiert ist. Am Spektrum in Abbildung 62 gesunkenen Impulszahlen des Natriumfluoridsulfates ist erkennbar, dass erst mit vollständiger Verdampfung das gewünschte Produkt Natriumfluorid ausgefällt werden kann. Die ebenfalls untersuchten Kristallisationsprodukte bei einem Laugevolumen von 26 ml und 11,6 ml enthielten, ebenfalls nur Natriumfluoridsulfat als Kristallisationsprodukt. Die Röntgenspektren sind im **Anhang IV** dargestellt. In einem Wiederholungsversuch wurde beim vollständigen Eindampfen der Lauge zusätzlich Natriumaluminiumsulfat durch Röntgenspektroskopie analysiert. Die Röntgenspektren der Kristallisationsprodukte des Wiederholungsversuches sind ebenfalls im Anhang IV dargestellt.

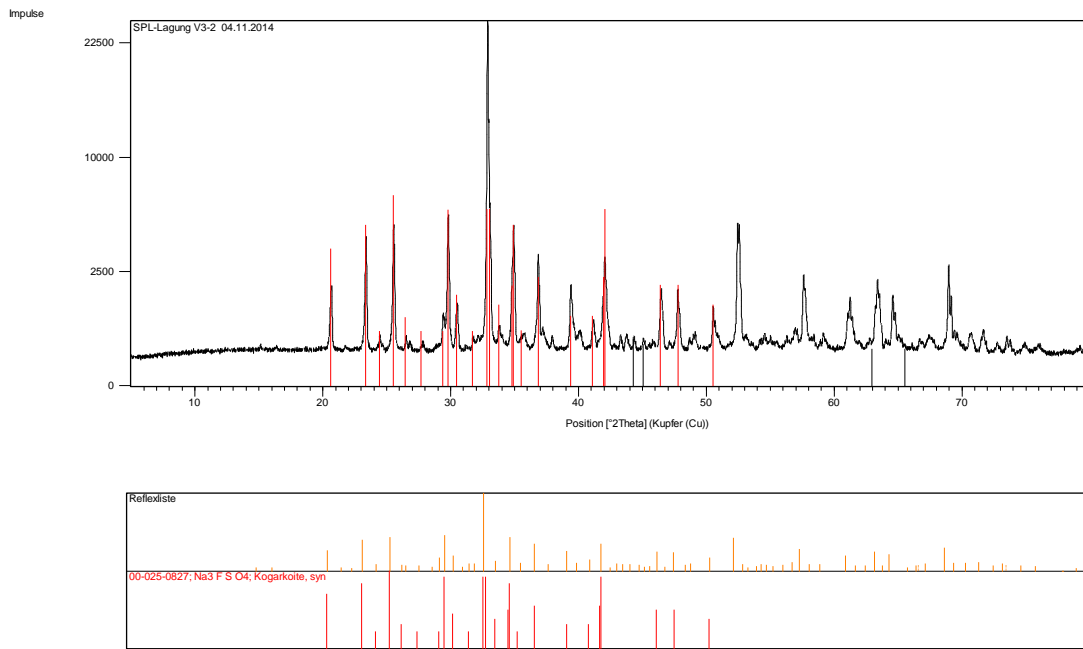
Weiterhin wurde das Kristallisationsverhalten der Lauge bei einem pH-Wert von 6 untersucht. Die zugehörige Kristallisationskurve ist in **Abbildung 64** dargestellt.



**Abbildung 64:** Aufnahme der Kristallisationskurve bei einem pH-Wert von 6,5

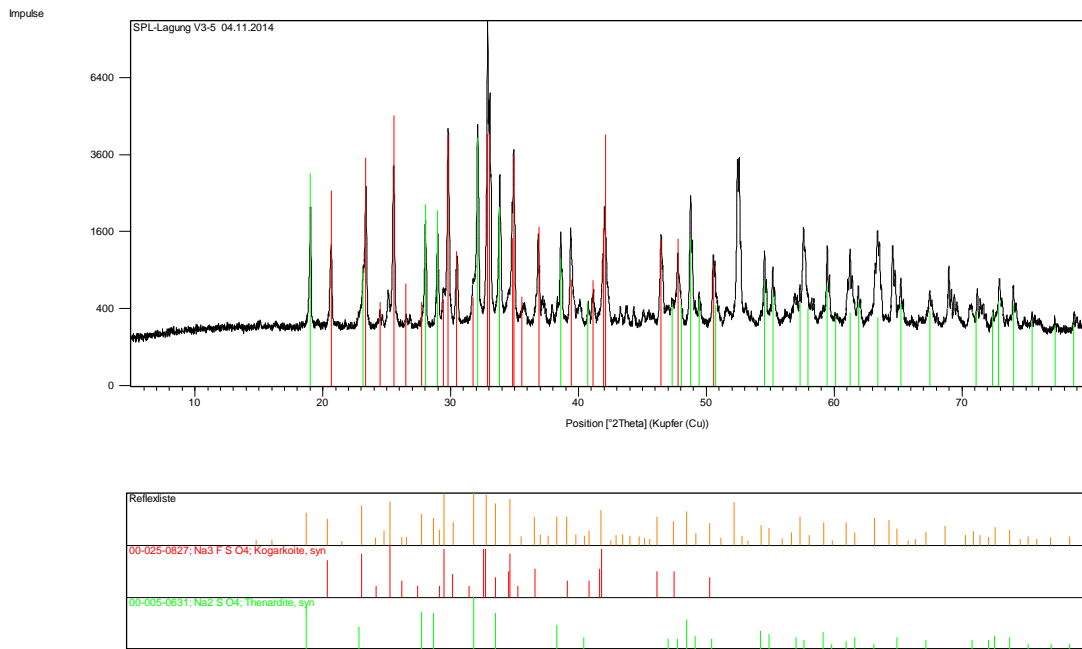
Ausgehend von 90ml Laugevolumen ist beim Eindampfen der Lauge auf ein Volumen von 78 ml keine Kristallisation festzustellen. Erst mit Erreichen eines Volumens von 61 ml kann 1,3g des Kristallisationsproduktes gewonnen werden. Danach sinkt die Kurve mit konstanter Kristallisationsgeschwindigkeit nahezu linear ab.

Nachdem das Volumen der Lauge nach dem Eindampfen von 90 ml auf 61 ml vermindert wurde, konnte das Kristallisationsprodukt untersucht werden. Das Röntgenspektrum ist in **Abbildung 65** dargestellt.



**Abbildung 65:** Röntgendiffraktometriespektrum des Kristallisationsproduktes der auf ein Volumen von 29 ml reduzierten Lauge.

Im Spektrum in Abbildung 65 ist zu erkennen, dass vergleichbar mit der Kristallisation bei einem pH-Wert von 12 in Abbildung 61 lediglich Natriumfluoridsulfat (Kogarkoit) ausfällt. Somit sind die Peaks der Spektren identisch. Anhand der deutlich höheren Impulszahlen im Spektrum in Abbildung 65 gegenüber dem Spektrum in Abbildung 61 ist erkennbar, dass die Kristallisation von Natriumfluoridsulfat bei einem pH-Wert von 6,5 deutlich schneller erfolgt, da sich durch die höhere Konzentration der Schwefelsäure mehr Sulfationen in der Lösung befinden. Besonders deutlich ist dieses Verhalten anhand des in **Abbildung 66** dargestellten Spektrums.



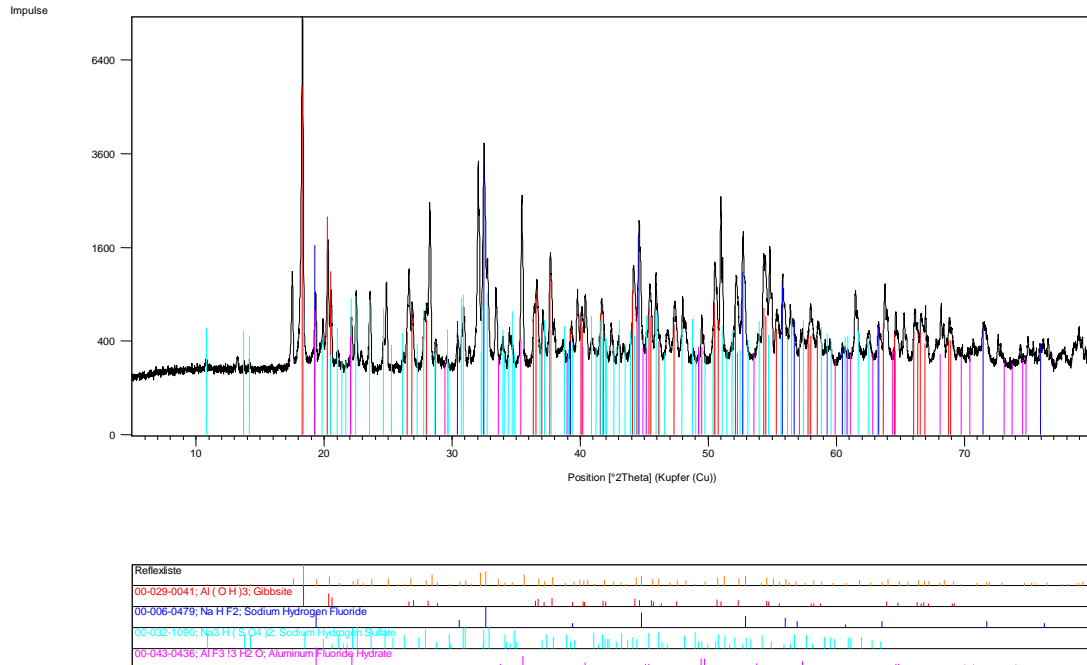
**Abbildung 66:** Röntgendiffraktometriespektrum des Kristallisationsproduktes nach vollständiger Verdampfung der Lauge

Im Röntgenspektrum aus Abbildung 66 ist zu erkennen, dass nach vollständiger Kristallisation der Lauge bei einem pH-Wert von 6,5 sich neben Natriumfluoridsulfat auch Natriumsulfat im Kristallisationsprodukt befindet. Das Natriumsulfat fällt somit erst aus, nachdem die Sulfationenkonzentration erhöht wurde. Die charakteristischen Peaks des Natriumsulfats liegen bei  $32,1^\circ 2\theta$  und  $19^\circ 2\theta$ . Bei geringerer Schwefelsäurekonzentration und einem pH-Wert von 12 (Abbildung 61) ist dagegen zu erkennen, dass als Nebenprodukt Natriumfluorid kristallisiert.

### II.1.3.6. Darstellung von Aluminiumfluorid

Aluminiumfluorid besitzt die Summenformel  $\text{AlF}_3$ . Es ist ein in Wasser und organischen Lösungsmitteln schwer lösliches, farbloses und triklines Kristallpulver [Resch60]. In Vorversuchen konnte bereits Aluminiumfluorid aus einer Reaktionsmischung von 2,7 g Natriumfluorid und 5g Aluminiumhydroxid mit 10 ml konzentrierter Schwefelsäure und 20 ml Wasser bei einer Reaktionsdauer von 24h dargestellt werden. Das Röntgenspektrum des

von der Reaktionslösung abfiltrierten und getrockneten Reaktionsproduktes ist in **Abbildung 67** dargestellt:



**Abbildung 67:** Röntgendiffraktometriespektrum der Umsetzung von Aluminiumhydroxid mit Natriumfluorid in konzentrierter Schwefelsäure ( Reaktionsdauer 24h )

Im Pulver-Diffraktometriespektrum in **Abbildung 67** ist zu erkennen, dass eine Umsetzung des Aluminiumhydroxids zu Aluminiumfluorid erfolgt ist. Bei einer Position  $2\theta$  von  $19,2^\circ$  befindet sich der charakteristische Peak des Aluminiumfluorids. Aufgrund der Anwesenheit von verdünnter Schwefelsäure und des während der Reaktion nach **Gleichung (35)** gebildeten Wassers, ist im Aluminiumfluorid Kristallwasser eingelagert. Als weiteres Produkt wurde ebenfalls gemäß der Reaktionsgleichung Natriumsulfat gebildet, den jedoch durch die Anwesenheit freier Protonen aus der Schwefelsäure Natriumhydrogensulfat bildet. Die charakteristischen Peaks des Salzes treten bei einer Position  $2\theta$  von  $22,5^\circ$  und  $23,6^\circ$  auf. Aufgrund der Anwesenheit der Edukte Aluminiumhydroxid und Natriumfluorid, welches ebenfalls durch Protonenüberschuss als Natriumhydrogenfluorid im Spektrum erscheint, ist davon auszugehen, dass die Umsetzung trotz einer Reaktionszeit von 24 Stunden nicht vollständig erfolgt ist. Die charakteristische Reflexion des Natriumhydrogensulfats befinden sich im Spektrum bei einem Winkel  $2\theta$  von  $32,5^\circ$  und die des Aluminiumhydroxids bei einem Winkel von  $18,2^\circ$ .

### II.1.3.6.1 Verwendung und Herstellung in der Industrie

Aluminiumfluorid ist ein anorganischer Feststoff, der eine sehr wichtige Rolle für Metallurgie spielt. Aluminiumfluorid wird häufig als Flussmittel bei der Aluminiumherstellung oder in der Metallurgie eingesetzt. Dadurch Fluorsalz kann die Schmelztemperatur von Metalloxid deutlich gesenkt werden. Außerdem wird es bei der Zahnpflege in Zahnpasten zur Kariesprophylaxe eingesetzt.

Beim Aufschluß von Phosphat-Mineralien in der Düngemittelindustrie, wird Aluminiumfluorid häufig als Nebenprodukt gewonnen. Das literaturbekannte Verfahren zur Herstellung von Aluminiumfluorid ist Fluorierung von Aluminiumoxid mit wasserfreier Fluorwasserstoffsäure:

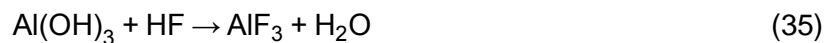


Die Darstellung von Aluminiumfluorid erfolgt durch Leiten von Fluorwasserstoffgas über rotglühendes Aluminiumoxid. Die Zersetzung von Ammoniumhexafluoraluminat (bei ungefähr 500-800°C) ist ebenfalls ein Verfahren zur Gewinnung von reinem wasserfreiem Aluminiumfluorid [Cuzzato06]:

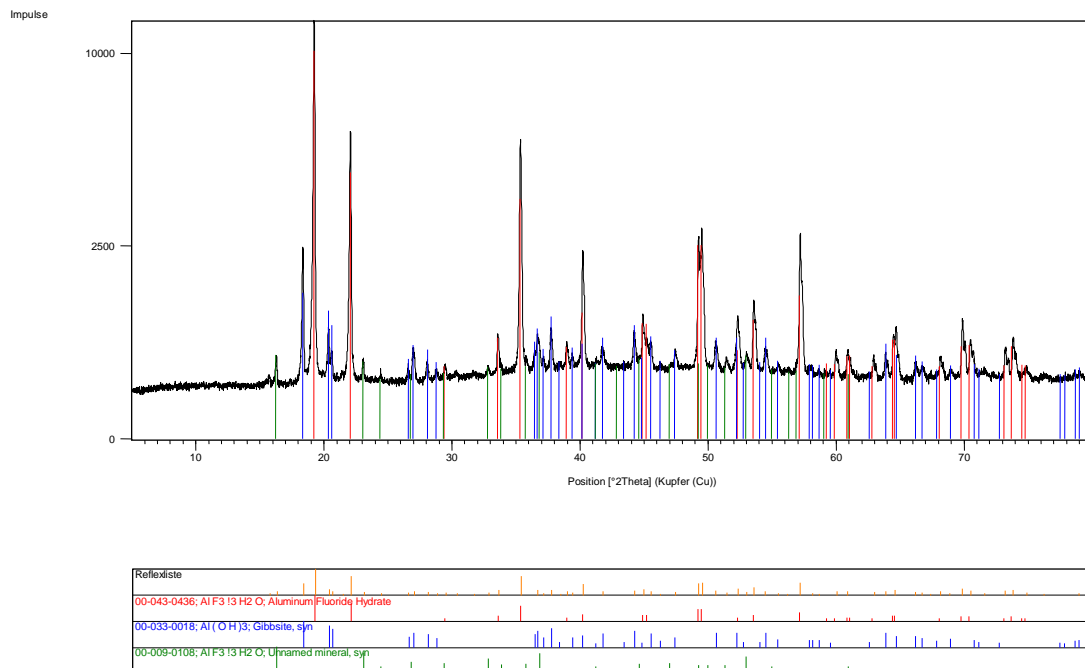


### II.1.3.6.2 Herstellung im Laborversuch

Um Aluminiumfluorid herzustellen wurde Fluorwasserstoffsäure mit Aluminiumhydroxid nach Gleichung 6 umgesetzt.



Die Umsetzung erfolgt bei einer Temperatur von 60°C sehr heftig und vollständig. Bei stöchiometrischer Umsetzung entsteht dabei Aluminiumfluorid.



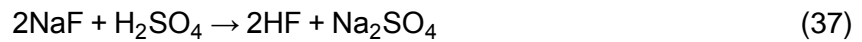
**Abbildung 68:** Röntgendiffraktometriespektrum des Reaktionsproduktes der Umsetzung von Aluminiumhydroxid mit 40% Flusssäure

Im Röntgendiffraktometriespektrum der Reaktionsprodukte in **Abbildung 68** ist zu erkennen, dass die Umsetzung von Aluminiumhydroxid mit Flusssäure zu Aluminiumfluorid erfolgreich verläuft. Dabei liegt Aluminiumfluorid in zwei unterschiedlichen Strukturen als Reaktionsprodukt vor. Die charakteristischen Peaks des Aluminiumfluorids befinden sich bei einer Position  $^{\circ}2\text{Theta}$  von  $19,2^{\circ}$  und  $22,1^{\circ}$  für die erste im Spektrum rot markierte Struktur. Die Winkel für die zweite im Spektrum grün markierte Struktur liegen bei  $16,2^{\circ}$  und  $23,1^{\circ}$ . Daneben befindet sich das Edukt Aluminiumhydroxid im Produkt und ist ein Kennzeichen dafür, dass die Umsetzung nicht vollständig erfolgt ist. Die charakteristischen Peaks des Aluminiumhydroxids befinden sich im Spektrum bei einem Winkel  $^{\circ}2\text{Theta}$  von  $18,3^{\circ}$  und  $20,5^{\circ}$ .

Um Aluminiumhydroxid mit den Fluoriden im SPL zu Aluminiumfluorid umsetzen zu können, muss die dazu notwendige Flusssäure während der Reaktion intermediär hergestellt werden. Ein industriell angewendetes Verfahren zur Herstellung von Flusssäure ist die Umsetzung von Flussspat  $\text{CaF}_2$  mit konzentrierter Schwefelsäure [PREVOR] bei  $300^{\circ}\text{C}$ :



Im SPL liegen die Fluoride jedoch als Natriumfluorid und Kryolith vor. Die Umsetzung von Natriumfluorid mit Schwefelsäure verläuft analog zu **Reaktionsgleichung (36)** :

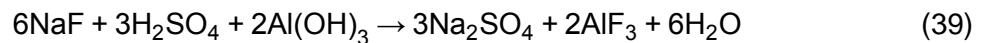


Sowohl bei der Umsetzung von Kalziumfluorid, als auch bei der Umsetzung von Natriumfluorid spaltet die Schwefelsäure durch vollständige Dissoziation bei einer ausreichenden Menge Wasser ein Proton  $\text{H}^+$  ab [Holleman95]:

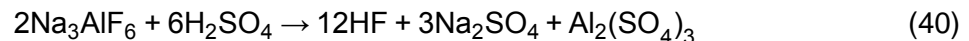


Das Proton bildet mit dem Fluorid aus dem Natriumfluorid die Flusssäure, während das Natriumkation mit dem Sulfatanion der Schwefelsäure das Natriumsulfat bildet (**Reaktionsgleichung 38**).

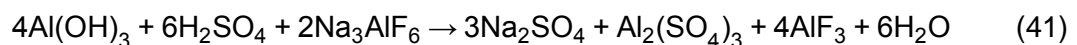
Schließlich erfolgt die Umsetzung der entstandenen Flusssäure mit dem eingesetzten Aluminiumhydroxid nach **Gleichung 39**, sodass sich folgende Gesamtreaktion ergibt:



Ebenso reagiert Kryolith mit Schwefelsäure unter Bildung von Flusssäure:



Die gebildete Flusssäure setzt sich ebenfalls nach **Reaktionsgleichung 41** mit Aluminiumhydroxid zu Aluminiumfluorid um. Als Gesamtreaktion ergibt sich:



### II.1.3.6.3 Versuchsdurchführung

Gemäß **Reaktionsgleichung 39** wurden 2,7g Natriumfluorid mit je 5g Aluminiumhydroxid in einem Kunststoffbecher unter Rühren mit Schwefelsäure versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 3 h wurde die Lösung filtriert und der kristalline Rückstand im Trockenschrank getrocknet. Anschließend wurde das Reaktionsprodukt durch Pulver-Röntgendiffraktometrie analysiert.



## Ergebnisse

Durch die Lösungsenthalpie der Schwefelsäure war zu beobachten, dass sich die Reaktionstemperatur auf 80 – 90°C erhöhte. Deshalb wurde auf eine externe Erwärmung der Reaktionslösung verzichtet. Um die Abhängigkeit der Reaktion von den Konzentrationen der Reaktanten evaluieren zu können, wurde zunächst die Konzentration der Schwefelsäure variiert.

In **Tabelle 6** sind die Ergebnisse des Versuchs dargestellt:

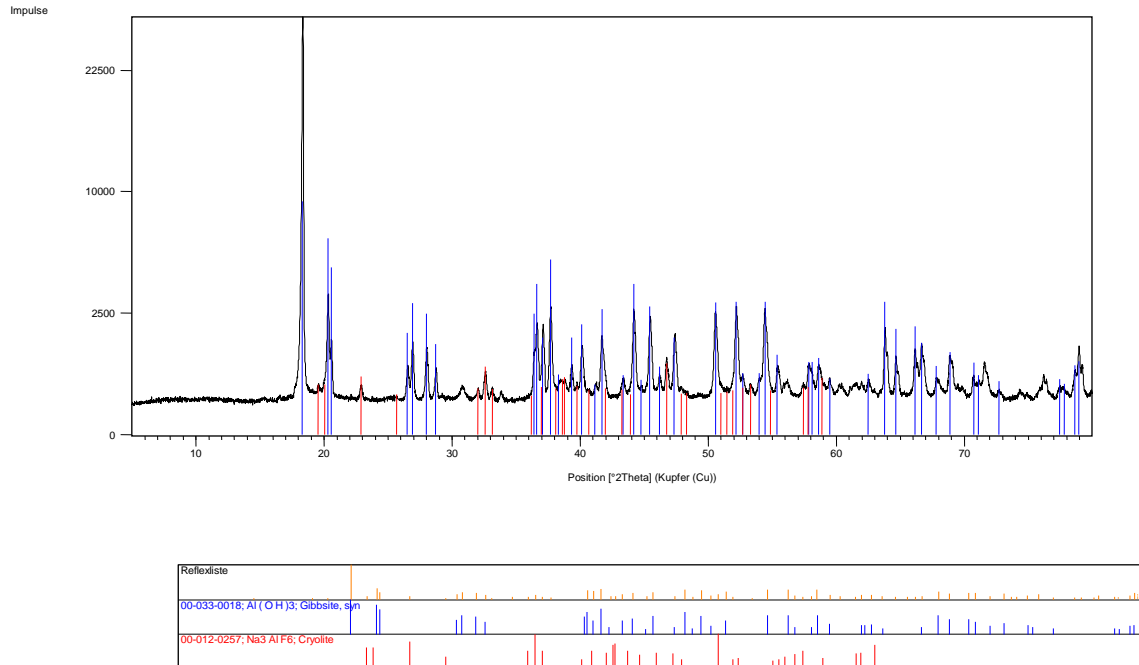
**Tabelle 6:** Analyse-Ergebnisse mit verschiedene Konzentration von Schwefelsäure

Versuche	5g Aluminiumhydroxid, 2.7g Natriumfluorid			Reaktionsprodukt
	Schwefelsäure 95% [ml]	Wasser [ml]	Schwefelsäure- konzentration [%]	
1	10,6	19,4	50,1	-
2	10,0	62,0	22,9	-
3	10,0	44,0	29,5	-
4	5,0	22,0	29,5	-
5	6,0	37,0	23,0	-
6	10,0	60,0	23,5	Kryolith ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )
7	5,0	82,8	10,0	-

Um eine Umsetzung der Reaktanden mit Schwefelsäure erreichen zu können, muss innerhalb der Reaktion freies Wasser als Lösungsmittel vorliegen. Anhand der Tabelle 6 ist zu erkennen, dass lediglich in Versuch 6 eine Umsetzung zu Kryolith stattfindet. Weder bei höheren, noch bei niedrigeren Schwefelsäurekonzentrationen ist eine Umsetzung zu beobachten. Es ist anzunehmen, dass bei Verwendung niedrigerer Schwefelsäurekonzentrationen die Reaktanden in sehr verdünnter Form vorliegen, sodass die Konzentration nicht ausreicht das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte zu verschieben. Verwendet man dagegen Säure zu hoher Konzentration, so kann die aus dem Natriumfluorid entstandene Flusssäure nicht in der Reaktionslösung dissoziieren und entweicht als Gas. Dieser Umstand wird durch die Hygroskopie der Flusssäure begünstigt. Andererseits hat Schwefelsäure den Vorteil dass nach **Reaktionsgleichung 39** und **40** das in Schwefelsäure mit höherer Konzentration schwerlösliche Natriumsulfat [170g/L in Wasser] gebildet wird. In anderen Säuren, wie beispielsweise Salzsäure entsteht das wesentlich leichter lösliche Natriumchlorid [359g/L in Wasser].

Somit dokumentieren die Versuche aus Tabelle 2, dass mit einem Lösemittel bestehend aus 60ml Wasser und 10ml 95% Schwefelsäure ein Optimum aus der Löslichkeit der Reaktanden und ihrer Konzentration gefunden wurde.

Das Pulver-Röntgendiffraktometrie-Spektrum des Reaktionsproduktes aus Versuch 6 in Tabelle 2 ist in **Abbildung 69** dargestellt:



**Abbildung 69:** Röntgendiffraktometriespektrum des Reaktionsproduktes der Reaktion von 5g Aluminiumhydroxid mit 2,7g Natriumfluorid im 23,5% Schwefelsäure.

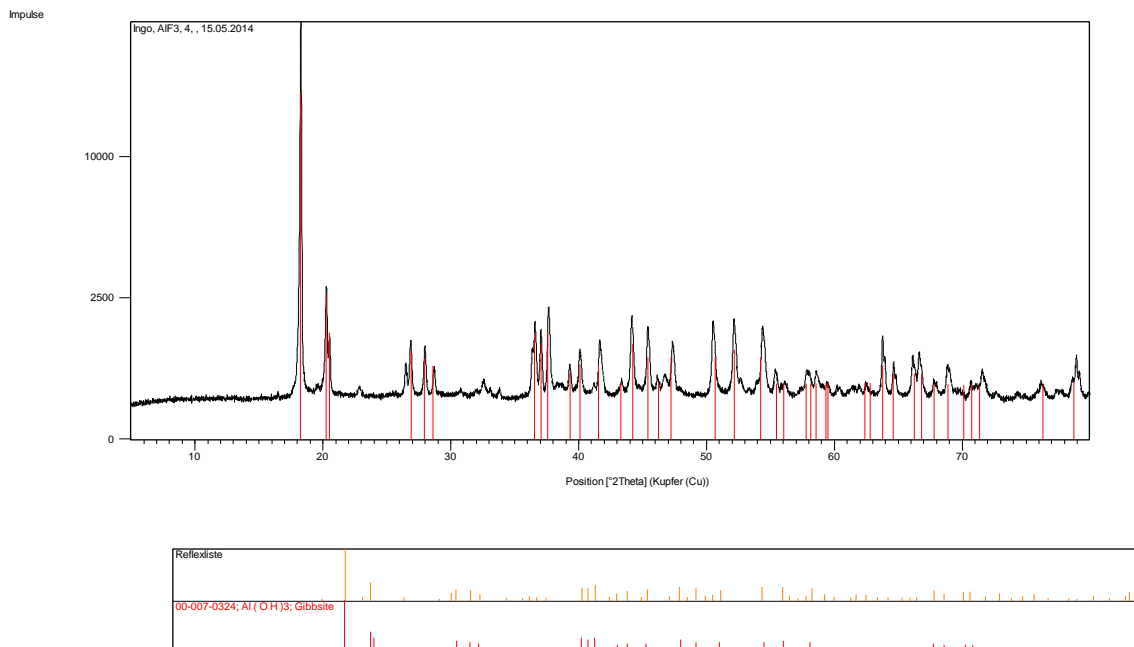
Im obigen Spektrum ist im getrockneten Produkt sowohl als Produkt Kryolith zu erkennen, als auch das Edukt Aluminiumhydroxid. Die charakteristischen Peaks des Kryolithes befinden sich an einer Position  $^{\circ}2\text{Theta}$  von  $32,5^{\circ}$  und  $47,5^{\circ}$  und die des Eduktes Aluminiumhydroxid bei  $18,2^{\circ}$  und  $20,2^{\circ}$ . Somit ist aus dem Spektrum zu entnehmen, dass die Umsetzung von Aluminiumhydroxid mit der aus dem Natriumfluorid entstandenen Flusssäure nach **Gleichung (41)** nicht vollständig erfolgt.

Nach optimierter Schwefelsäurekonzentration wurde der Einfluss der Konzentration der Reaktanden Aluminiumhydroxid und Natriumfluorid auf das Reaktionsgleichgewicht untersucht. In **Tabelle 7** sind die Versuche zusammengefasst.

**Tabelle 7:** Analyse-Ergebnisse der Umsetzung mit verschiedenen Eduktkonzentrationen von Aluminiumhydroxid und Natriumfluorid

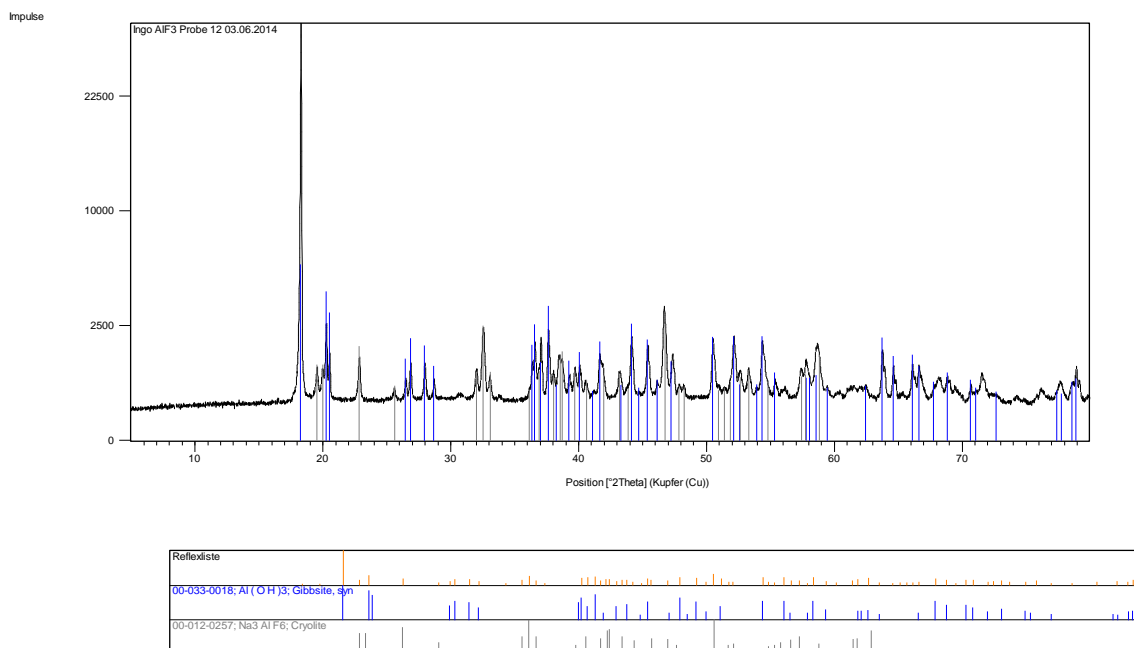
Versuch	23.47% Massen.% Schwefelsäure (60ml Wasser, 10ml 95% Schwefelsäure)			
	Aluminiumhydroxid g	Natriumfluorid g	Proportion Al(OH) <sub>3</sub> :NaF	Reaktionsprodukt
1	5,0	2,7	1,9 : 1	Kryolith (Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> )
2	5,0	2,1	2,4 : 1	-
3	5,0	3,7	1,4 : 1	Kryolith (Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> )
4	5,2	5,2	1,0 : 1	Kryolith (Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> )

Anhand der Tabelle 7 ist zu erkennen, dass im **Versuch 1**. Die Reaktanden stöchiometrisch zur Herstellung von Aluminiumfluorid eingesetzt wurden. In **Versuch 2** dagegen wird die Menge an Natriumfluorid zur Synthese von Aluminiumfluorid verringert. Dementsprechend erhöht sich im Vergleich zum Natriumfluorid die Menge an Aluminiumhydroxid. In der anschließenden Analyse des abfiltrierten Rückstands ist erkennbar, dass keine Umsetzung des Aluminiumhydroxids erfolgte. In **Abbildung 70** ist das Röntgenspektrum des Produkts dargestellt:

**Abbildung 70:** Röntgendiffraktometriespektrum des Reaktionsproduktes der Reaktion von 5g Aluminiumhydroxid mit 2,7g Natriumfluorid in 70 ml 23,5% Schwefelsäure.

Aus dem Spektrum ist zu erkennen, dass lediglich nicht umgesetztes Aluminiumhydroxid aus der Reaktionslösung zurückgewonnen werden konnte. Sollte sich dennoch Aluminiumfluorid oder Kryolith gebildet haben, so liegt der Anteil mit weniger als 3% unter der Nachweisgrenze der Pulverdiffraktometrie.

Im **Versuch 3** wurde die Einsatzmenge von Natriumfluorid von 2,7g auf 3,7g erhöht. Nach **Reaktionsgleichung 39** sollte sich durch den Überschuss von Natriumfluorid das Reaktionsgleichgewicht zugunsten der Reaktionsprodukte verschieben. Da anzunehmen ist, dass dadurch während der Reaktion intermediär mehr Flusssäure entsteht. Dennoch entsteht als Reaktionsprodukt Kryolith entgegen dem angestrebten Ziel Aluminiumfluorid herzustellen. In **Versuch 4** wurde eine noch höhere Menge an Natriumfluorid mit Aluminiumhydroxid umgesetzt um eine Umsetzung zu Aluminiumfluorid zu forcieren. Jedoch erfolgte wiederum keine Umsetzung zu Aluminiumfluorid, sondern es bildete sich wiederum Kryolith. Das Spektrum des Reaktionsprodukts ist in **Abbildung 71** dargestellt.



**Abbildung 71:** Röntgendiffraktometriespektrum des Reaktionsproduktes der Reaktion von 5g Aluminiumhydroxid mit 5,2g Natriumfluorid in 70ml 23,5% Schwefelsäure

Anhand des Spektrums ist lediglich die Umsetzung zu Kryolith zu erkennen. Vergleicht man die Spektren aus **Abbildung 69, 70** und **71** miteinander, vermisst man als Reaktionsprodukt schwerlösliches Natriumsulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Vergleicht man die drei Spektren mit dem Spektrum aus **Abbildung 67**, das die erfolgreiche Umsetzung von Natriumfluorid mit

Aluminiumhydroxid in 48%iger, verdünnter Schwefelsäure zu Aluminiumfluorid darstellt, so vermisst als Reaktionsprodukt Natriumsulfat bzw. Natriumhydrogensulfat. Somit verbindet sich Natrium nicht mit dem Sulfat, sondern reagiert weiter mit dem gebildeten Aluminiumfluoriden zu Kryolith.

Die Reaktionsgleichung für die Synthese von Kryolith lautet:



Aufgrund der **Gleichung 41** ist ein stöchiometrischer Einsatz von Natriumfluorid zu Aluminiumhydroxid von 0,31:1 zu wählen um das Aluminiumhydroxid vollständig umzusetzen. Da es jedoch das Ziel der vorliegenden Arbeit ist Aluminiumfluorid darzustellen, wurde der Weg der stöchiometrischen Umsetzung von Aluminiumhydroxid zu Kryolith nicht weiter verfolgt.

### II.1.3.6.5 Interpretation der Kristallisationsversuche

Aluminiumhydroxid ist ein in Wasser schwerlösliches Salz, das amphoteren Charakter besitzt. Deshalb ist die Reaktivität von Aluminiumhydroxid in Wasser so gering, dass Flusssäure benötigt wird, um die Löslichkeit und damit die Reaktionsfähigkeit des Salzes zu erhöhen.

Die Flusssäure steht jedoch nicht direkt zur Verfügung, sondern wird intermediär aus der Reaktion von Natriumfluorid mit Schwefelsäure während der Reaktion hergestellt.

Durch die Anwesenheit von Natriumionen in der Lösung, die vom Natriumfluorid freigesetzt werden und der großen Affinität von Natrium zu Fluorid, entwickelt sich eine Konkurrenzreaktion. Dabei reagiert das Reaktionsprodukt Aluminiumfluorid weiter zu Kryolith. Nach dem **Hard and Soft Acid and Base ( HSAB )** Prinzip, das auf der Grundlage der Säuredefinition nach Lewis basiert, bilden harte Säuren und Basen sowie weiche Säuren und Basen die stabilsten Verbindungen.

Dabei werden nach Lewis als Säure elektrophile Elektronenpaarakzeptoren eingestuft, während es sich bei Basen um Elektronenpaardonoren handelt. Die Eigenschaft hart bezeichnet dabei Ionen mit kleinem Radius und geringer Polarisierbarkeit, während weiche Ionen einen größeren Radius besitzen der die Polarisierbarkeit erhöht.

Aufgrund des HSAB-Prinzips ist davon auszugehen, dass die Säure Aluminium, die relativ weich gegenüber der härtesten Basen des Periodensystems Fluorid ist, nur eine wenig beständige Verbindung bildet. Ist jedoch Natrium vorhanden, das eine wesentlich härtere Säure ist als Aluminium so ist verständlich, dass sich ein Natriumion an das Aluminiumfluorid

anlagert um Kryolith zu bilden. Durch Bildung von Kryolith erhöht sich die Elektronegativität des Aluminiums und damit seine Härte. Somit wird durch die Anwesenheit von Natrium eine Umsetzung zu stabilen Kryolith forciert. Die Konzentration der in Lösung befindlichen Natriumionen kann jedoch während der Reaktion durch die Bildung von Natriumsulfat mit der Schwefelsäure reduziert werden, sodass die Reaktion zu Aluminiumfluorid möglich wird.

Die direkte Umsetzung der Fluoride mit Schwefelsäure unter Zugabe von Aluminiumhydroxid gelangt jedoch nur ansatzweise, da das Natrium eine hohe Affinität zum entstehenden Aluminiumfluorid besitzt und somit nach dem HSAB-Prinzip vorwiegend Kryolith entsteht. Besteht jedoch die Möglichkeit während der Reaktion das Natrium als schwerlösliches Natriumsulfat zu binden, so erfolgt eine Umsetzung zu Aluminiumfluorid. Die Reaktion konnte jedoch trotz des Einsatzes unterschiedlicher Eduktkonzentrationen nur einmal erfolgreich durchgeführt werden. Die Reaktion ist damit für den industriellen Einsatz zu labil.

Deshalb wurden die Kristallisationseigenschaften der gelaugten Fluoride untersucht. Zunächst wurde durch Laugung mit Wasser versucht reines Natriumfluorid für einen Einsatz in der Rohstoffindustrie zu gewinnen. Durch Untersuchung des Kristallisationsproduktes mit Röntgenspektroskopie konnte allerdings nachgewiesen werden, dass sich neben Natriumfluorid ebenfalls große Mengen an Natriumcarbonat im Kristallisationsprodukt befinden. Durch Aufnahme der Kristallisationskurve und Untersuchung der Fällungsprodukte nach Eindampfen der Lauge, sollte eine Abtrennung des Natriumcarbonats aufgrund der Löslichkeit vom Natriumfluorid erfolgen. Es wurde jedoch festgestellt, dass die gewonnenen Kristallisationsprodukte alle Natriumcarbonat enthielten. Ebenfalls wurde die Laugung von SPL mit Natronlauge durchgeführt. Hier konnte zunächst reines Natriumfluorid auskristallisiert werden, jedoch fallen beim weiteren Eindampfen der Lösung als weitere Kristallisationsprodukte Natrium – Aluminiumoxid und die Natronlauge selber aus. Die Kristallisation von Natriumcarbonat lässt sich jedoch durch Optimierung der Kristallisationsbedingungen verhindern, sodass unter idealen Bedingungen aus SPL-Laugen reines Natriumfluorid gewonnen werden kann.

Um das Natriumcarbonat aus der Lösung zu entfernen, wurde nach der Laugung mit Natronlauge der pH-Wert durch Zugabe von Schwefelsäure eingestellt. Um das Verhalten der Lauge zu beobachten wurde die Titrationskurve bei Zugabe von Natronlauge und anschließender Zugabe von Schwefelsäure aufgenommen. Während die Titrationskurve die mit Natronlauge aufgenommen wurde nur eine Unterbrechung in ihrer Stetigkeit aufwies, waren innerhalb der Schwefelsäure-Titrationskurve zwei Wendepunkte erkennbar. Daraufhin

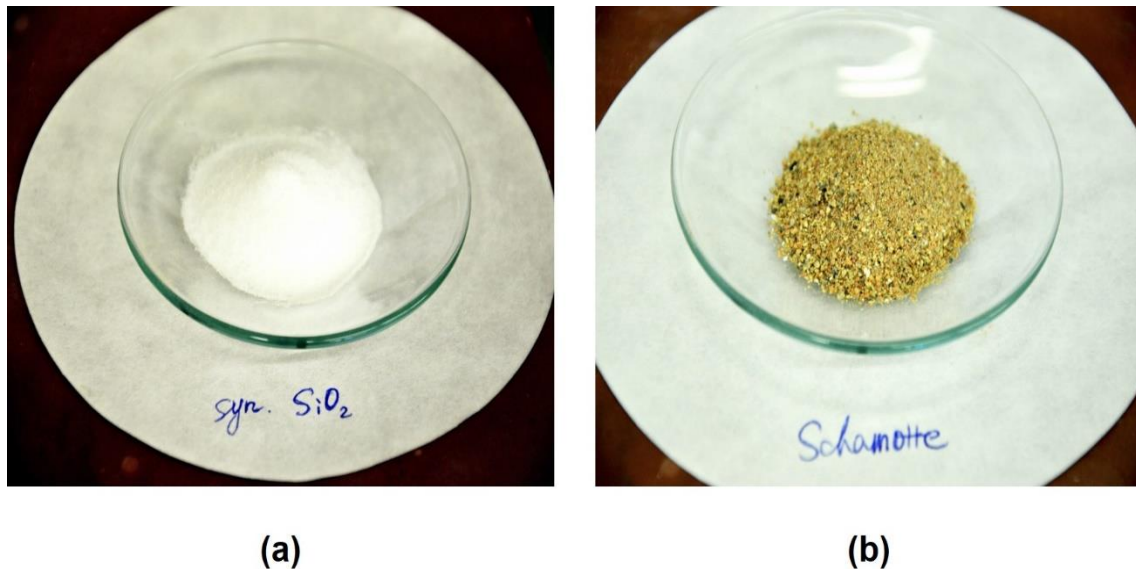
wurden die Kristallisationsprodukte beim pH-Wert der beiden Wendepunkte (pH 6,5 und pH 12) näher untersucht. Es konnte dabei festgestellt werden, dass nach Einstellung der pH-Werte das Kristallisationsprodukt kein Natriumcarbonat mehr aufwies. Dabei konnte als Kristallisationsprodukt lediglich Natriumfluoridsulfat isoliert werden. Natriumfluoridsulfat (Kogarkoit) besitzt jedoch keine wirtschaftliche Bedeutung, sodass für das Produkt Absatzmärkte evaluiert werden müssten.

#### **II.1.4 Saure Laugung von SPL**

Da SPL neben Kohle zahlreiche Fluoride wie Natriumfluorid (NaF) und Kryolith ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) enthält, muss ein Verfahren gefunden werden, das die Fluoride selektiv aus dem SPL abtrennt. Weiterhin ist die Nutzung von Second-Cut-SPL bei hydrometallurgischen Aufbereitungsverfahren nicht berücksichtigt worden. Die Reinigung des fluorbelasteten Second-Cut-Schamottematerials ist wirtschaftlich bedeutend, da Deponierungskosten von 100 – 150 Euro/t entrichtet werden müssen. Deshalb wurde ein Verfahren entwickelt das SPL sauer laugt und die entstehende Flusssäure zur Umsetzung der Schamottesteine (Second Cut) nutzt. Dadurch entsteht gasförmiges Siliciumtetrafluorid, das in Folgereaktionen wirtschaftlich genutzt werden kann. Die Kinetik der Umsetzung von Siliciumdioxid zu gasförmigen Gemischen aus Flusssäure und Siliciumtetrafluorid wird im folgernden untersucht, ohne auf die Zusammensetzung des Gases einzugehen.

### II.1.4.1 Charakterisierung des Versuchsmaterials

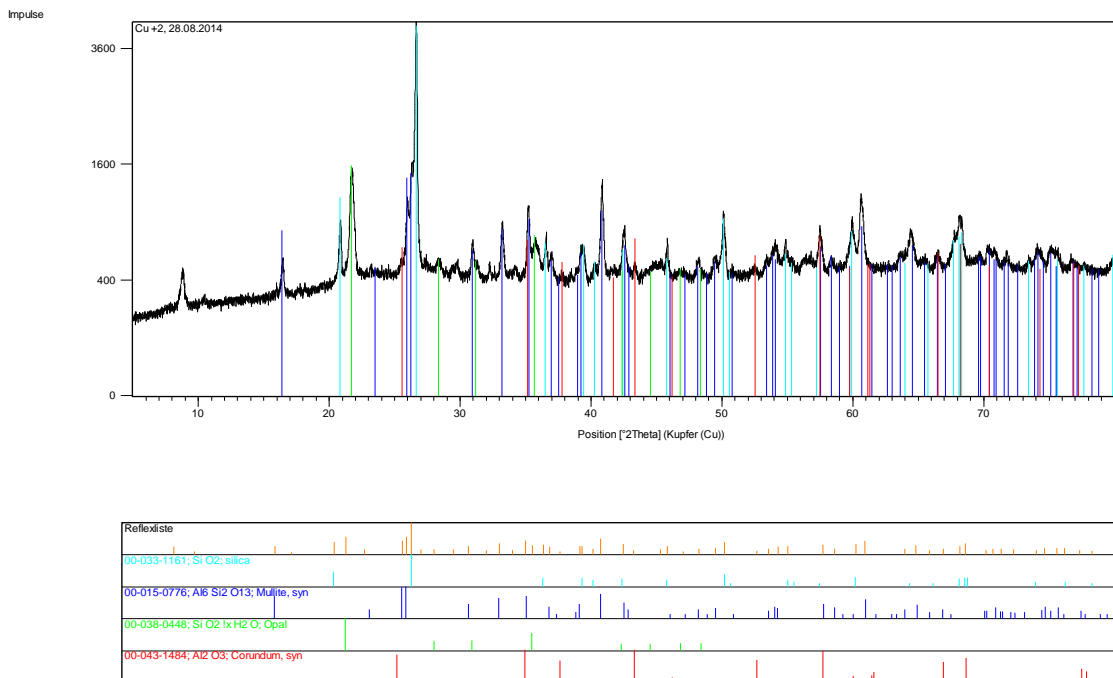
Als Versuchsmaterial wurde einerseits ein synthetisches Siliciumdioxid der Firma Merck eingesetzt (CAS-Nr.: 421 A870836 Art. 7536), andererseits wurde als Silikatquelle aus dem SPL-Abfall das Feuerfestmaterial (Second Cut) aus Probenahmen von der Firma *Hydro Aluminium Rolled Products GmbH, Werk Neuss* eingesetzt. Das eingesetzte Schamottmaterial (Second Cut) wurde zunächst gebrochen, dann in der Hammermühle und schließlich in der Stabmühle auf eine Korngröße von kleiner als 1 mm gemahlen. Eine Abbildung des synthetischen Silikates und des Schamottmaterials zeigt **Abbildung 72**:



**Abbildung 72:** (a) synthetisches Siliciumdioxid, (b) Schamottmaterial

Zur mineralogischen Zusammensetzung der Schamotte wurde eine Röntgenpulverdiffraktometeraufnahme gemacht. Die **Abbildung 73** zeigt das Röntgenspektrum.





**Abbildung 73:** Röntgenspektrum der eingesetzten Schamottesteine

Das abgebildete Röntgenspektrum zeigt, dass das eingesetzte Feuerfestmaterial vorwiegend aus Silikat (SiO<sub>2</sub>) und Opal (SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) besteht. Bei einem Winkel von 2 Theta von 26,8° befindet sich mit 3700 Impulsen der höchste Peak gefolgt von einem Peak von 1600 Impulsen, der bei einem Winkel 2 Theta von 21,8° im Spektrum erscheint und das hydrolysierte Silikat Opal charakterisiert. Als weiteres Metall kommt Aluminium im Schamottmaterial als Mullit (Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>) und Korund (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) vor. Die charakteristischen Peaks für Mullit sind bei einem Winkel 2 Theta von 16,4° und 60,8° und die für Korund bei einem Winkel 2 Theta von 57,5° zu erkennen.

Durch einen chemischen Aufschluss des Materials wurden die in **Tabelle 8** aufgeführten weiteren Elemente gefunden.

**Tabelle 8:** Chemische Analyse der Schamotte

Element	Einheit	Gehalt
Al	[%]	12,66
Fe	[%]	1,80
Na	[%]	1,19
Pb	[ppm]	150
Si	[%]	26,58
F <sup>-</sup>	[%]	0,4

Im **Anhang I** sind die Korngrößenverteilungen von synthetischem Siliciumdioxid und Schamotte angefügt. Die Messungen der Korngröße von 90 % der Teilchen sind in **Tabelle 9** aufgelistet.

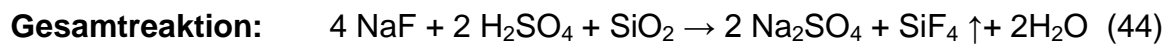
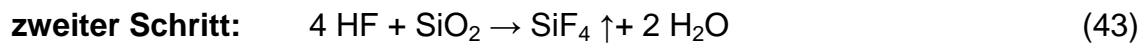
**Tabelle 9:** Korngröße von 90 % der gemessenen Teilchen von synthetischem Siliciumdioxid und gemahlenem SPL

Messung	Synthetisches Siliciumdioxid	Schamotte
	Q <sub>3,90</sub> [µm]	Q <sub>3,90</sub> [µm]
1	430,84	276,02
2	415,59	279,84
3	407,52	271,52
4	331,27	278,70
Durchschnitt	396,305	276,52

Die Verteilungsfunktionen aus dem Anhang zeigen, dass die Korngrößenverteilung von Schamotte wesentlich breiter ist als die schmale Verteilungsfunktion von synthetischem Siliciumdioxid. Es ist deshalb anzunehmen, dass es sich bei Schamotte um ein wesentlich spröderes Material handelt als beim synthetischen Siliciumdioxid. Deshalb platzen durch die Reibung oder das Schlagen der Mahlkörper mehr Partikel vom Material ab, sodass die Verteilungsfunktion der Korngröße breiter wird. Aus diesem Grund besteht ein großer Teil des gemahlene Schamottes aus Feinkorn, wobei bereits 50% der Körner eine Korngröße von im Durchschnitt weniger als 100 µm besitzen. Es sind aber auch Körner der Probe zu entnehmen, die eine Korngröße von ca. 1 mm aufweisen. Diese Grobfraction konnte jedoch durch den Messbereich des Partikelmessgerätes nicht erfasst werden. Es ist somit anzunehmen, dass sich die durchschnittlichen Korngrößen von synthetischem Siliciumdioxid mit 396,3 µm und gemahlene Schamottesteinen (Second Cut) mit 276,5 µm im Mittel nicht maßgeblich unterscheiden.

## II.1.4.2 Chemische Grundlagen

Für die kinetische Untersuchung wurde die SPL-Probe mit Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen bei unterschiedlichen Temperaturen behandelt. Die Kinetik wird durch Messung des entstehenden Gasvolumens erfasst. Diese in der kinetischen Untersuchung eingesetzte Reaktion lautet:



### Hexafluorokieselsäure ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ )

Hexafluorokieselsäure ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) ist nur in wässriger Lösung stabil [Hofman72]. Die Kieselsäure bildet sich, indem Siliciumtetrafluorid in Wasser gelöst wird [Wiberg64]:



Andererseits kann die Kieselsäure direkt aus Flusssäure (HF) und Siliciumdioxid gebildet werden [Wiberg64]:



Kieselsäure ist ausschließlich in wässriger Lösung stabil. In wasserfreier Form zerfällt die Kieselsäure bereits bei Raumtemperatur zu 50% in Flusssäure und

Siliciumtetrafluorid ( $\text{SiF}_4$ ). Hexafluorokieselsäure ist mit Wasser mischbar und besitzt höchste Acidität. Der  $\text{pK}_s$ -Wert des ersten Protons liegt bei -0,6 und des zweiten Protons bei 1,92 [Bauer00]. Das Anion ( $\text{SiF}_6^{2-}$ ) ist jedoch im Gegensatz zu anderen Siliciumfluoriden hydrolysestabil. Deshalb greift die stabile Kieselsäure kein Glas an.

Die Hexafluorokieselsäure ist unter Eindampfen nach folgender Gleichung zersetzbar [Wiberg64]:



Dabei wird sowohl gasförmige Flusssäure als auch gasförmiges Siliciumtetrafluorid frei. Die Gaszusammensetzung ist abhängig von:

- der Konzentration der  $\text{H}^+$ -Ionen der Lösung
- der Konzentration der Hexafluorokieselsäure

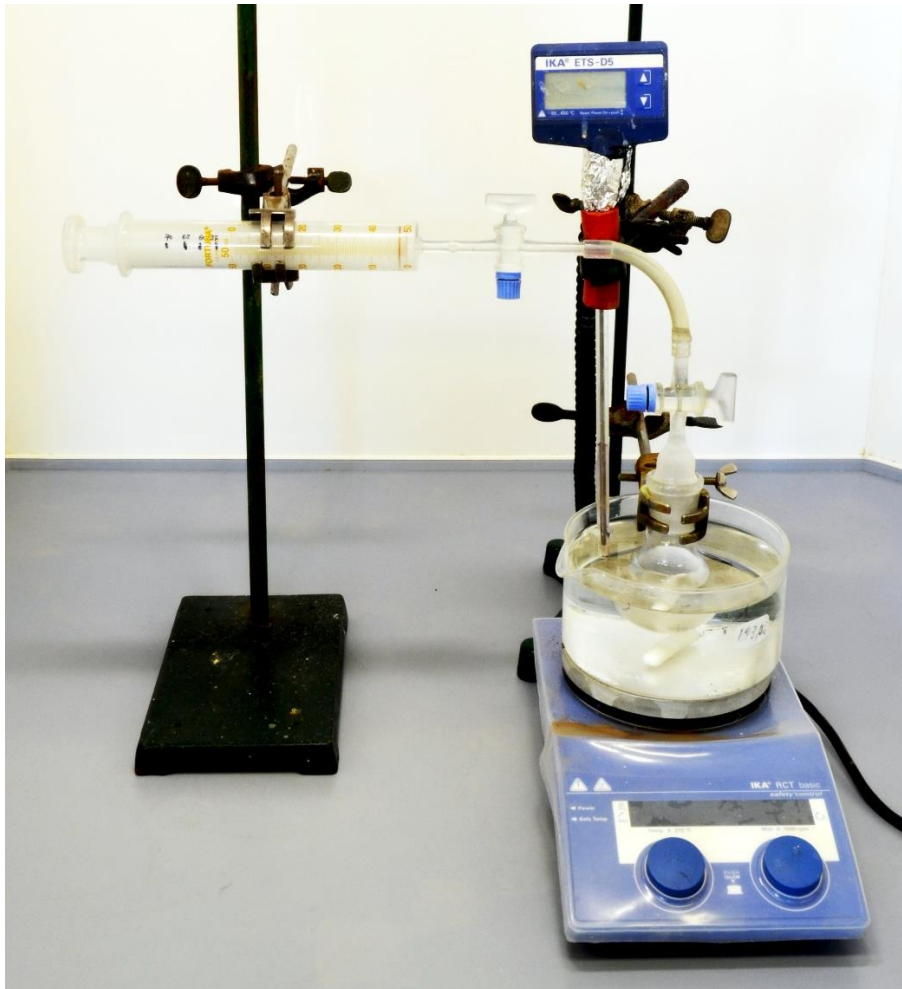
Eine 13,3%ige Kieselsäure zersetzt sich während der Destillation zu 2 Mol Flusssäure und 1 Mol Siliciumtetrafluorid als Dampf. Bei höherer Ausgangskonzentration der Kieselsäure ändert sich die Zusammensetzung des Dampfes zugunsten des Siliciumtetrafluorids. Bei kleineren Konzentrationen unterhalb von 13,3% ist der Flusssäuregehalt des Dampfes gegenüber dem Siliciumtetrafluorid höher [Wiberg64].

Um zu verhindern, dass der Dampf Flusssäure enthält, wird die entstehende Säure mit Siliciumdioxid nach **Gleichung 2** zu Siliciumtetrafluorid umgesetzt. Diese Reaktion ist jedoch im durchgeführten Versuch nur möglich, wenn sich die gasförmige Flusssäure löst und mit den dispergierten Silikaten in der Lösung reagiert. Flusssäure ist ebenfalls mit Wasser mischbar, jedoch handelt es sich mit einem  $\text{pK}_s$ -Wert von 3,14 um eine schwache Säure. Die Flusssäure dissoziiert deshalb in Wasser nur gering, da zwischen Wasserstoff und Fluor eine Atombindung besteht und keine Ionenbindung. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es jedoch, die Kinetik der Umsetzung von Siliciumdioxid zu gasförmigen Gemischen von Flusssäure

und Siliciumtetrafluorid zu untersuchen, ohne auf die Zusammensetzung des Gases einzugehen.

### II.1.4.3 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau zur Untersuchung der Kinetik ist in **Abbildung 74** dargestellt.



**Abbildung 74:** Versuchsaufbau zur Kinetikmessung

Das gesamte Messsystem ist gasdicht. Die Kinetik wird durch Messung des entstehenden Gasvolumens erfasst. Die gasförmigen Gemische von Flusssäure und Siliciumtetrafluorid strömen während der Reaktionen in den Kolben, sodass der Kolben durch den Gasdruck herausgedrückt wird und das Gasvolumen abgelesen werden kann.

Der Glaskolben, in dem die Reaktion durchgeführt wurde, wurde in einem Wasserheizbad erhitzt, damit die erwünschte Reaktionstemperatur während des

Laugungsvorgangs so konstant wie möglich bleibt. Die Temperatur wurde gleichzeitig mit einem Thermometer überwacht und kontrolliert. Das Volumen des entstehenden Gases und die Reaktionszeiten wurden während der Reaktion gemessen bis keine Steigerung des Gasvolumens mehr nachzuweisen war.



### II.1.4.4 Versuchsdurchführung

Um die Kinetik zu untersuchen, wurden die Reaktionen in drei Versuchsreihen durchgeführt (siehe **Tabelle 10**):

**Tabelle 10:** Versuchsreihen

Versuchsreihen	festgelegte Parameter	Varianten
I	<ul style="list-style-type: none"> <li>Reaktionstemperatur: 80°C</li> <li>3 g NaF</li> <li>Synthetisches Siliciumdioxid /Schamotte: 1,05 g</li> <li>Schwefelsäurevolumen: 10 mL</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><b>Schwefelsäurekonzentration:</b> 90%, 80%, 70%, 60%, 50%, 40%, 30%, 20%</li> </ul>
II	<ul style="list-style-type: none"> <li>Reaktionstemperatur: 60°C</li> <li>Synthetisches Siliciumdioxid /Schamotte: 1,05 g</li> <li>Schwefelsäure (98%)-Volumen: 10 mL</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><b>NaF:</b> 1,0 g, 1,5 g, 2,0 g, 2,5 g, 3,0 g</li> </ul>
III	<ul style="list-style-type: none"> <li>3 g NaF</li> <li>Synthetisches Siliciumdioxid /Schamotte: 1,05 g</li> <li>Schwefelsäure (98%)-Volumen: 10 mL</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><b>Reaktionstemperatur:</b> 60°C, 65°C, 70°C, 75°C, 80°C, 85°C</li> </ul>

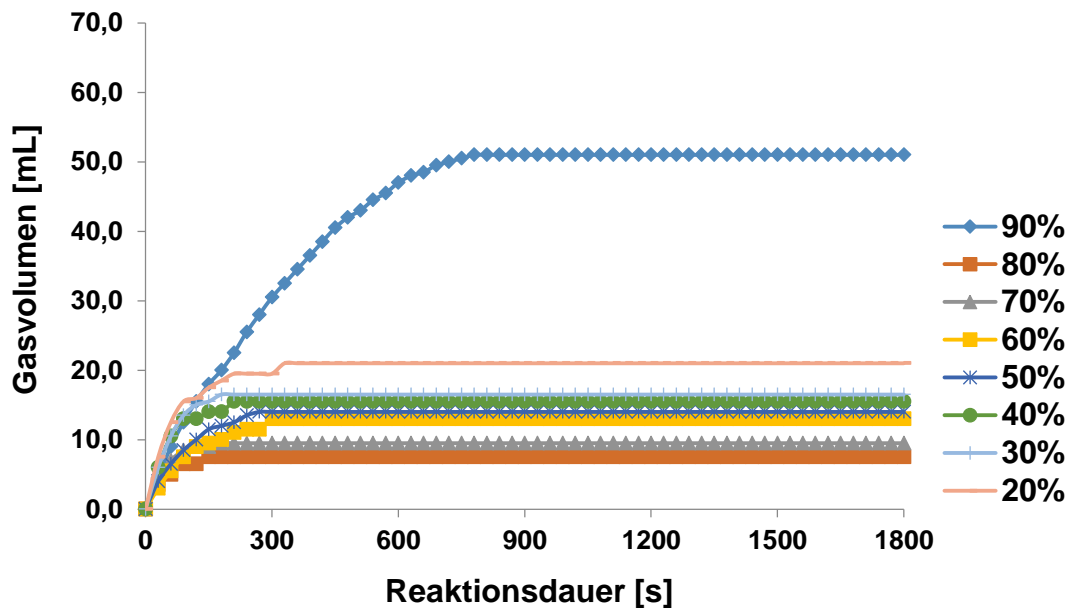
Um die Reaktionsdauer und die Reaktionsgeschwindigkeit zu bestimmen, wurden die Ergebnisse ausgewertet und verglichen, um die optimalen Bedingungen für die Reaktion bestimmen zu können. Darüber hinaus wurden sowohl die Arrheniusparameter als auch die Aktivierungsenergie der Reaktion mit den ausgewerteten Daten der Untersuchung bestimmt.

### **II.1.4.5 Versuchsergebnisse und Diskussion**

Nachfolgend werden die Versuchsergebnisse der in Tabelle 10 aufgelisteten Versuchsreihen beschrieben.

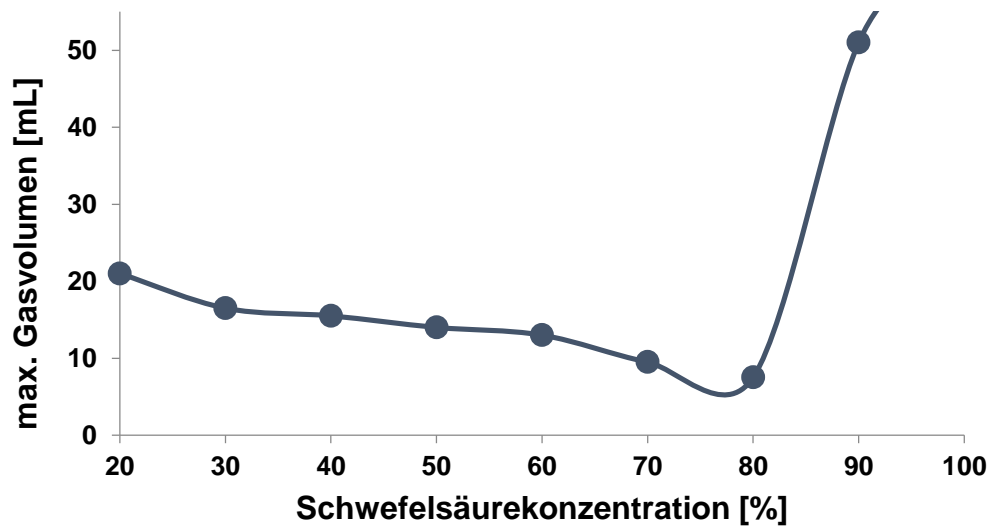
### **II.1.4.6 Variation der Schwefelsäurekonzentration**

Um den Einfluss der Schwefelsäurekonzentration auf die Bildung von Flusssäure aus Natriumfluorid und schließlich auf die Laugung des synthetischen Siliciumdioxides und der Schamotte (Second Cut) aus dem SPL untersuchen zu können, wurde die Laugung bei konstanter Temperatur (80°C), konstanter Natriumfluorideinwaage von 3 g und einer konstanten Silikat-einwaage von 1,05 g unter stöchiometrischen Bedingungen durchgeführt. Die aus der Versuchsreihe resultierende Gasvolumenkurve aus der Umsetzung des synthetischen Siliciumdioxides ist in **Abbildung 75** dargestellt.



**Abbildung 15:** Entstehendes Gasvolumen der Laugung von **synthetischem Siliciumdioxid** in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer bei unterschiedlichen Schwefelsäurekonzentrationen nach Versuchsreihe I (Reaktionstemperatur: 80°C, 3 g NaF, 1,05 g Synthetisches Siliciumdioxid, 10 mL Schwefelsäure)

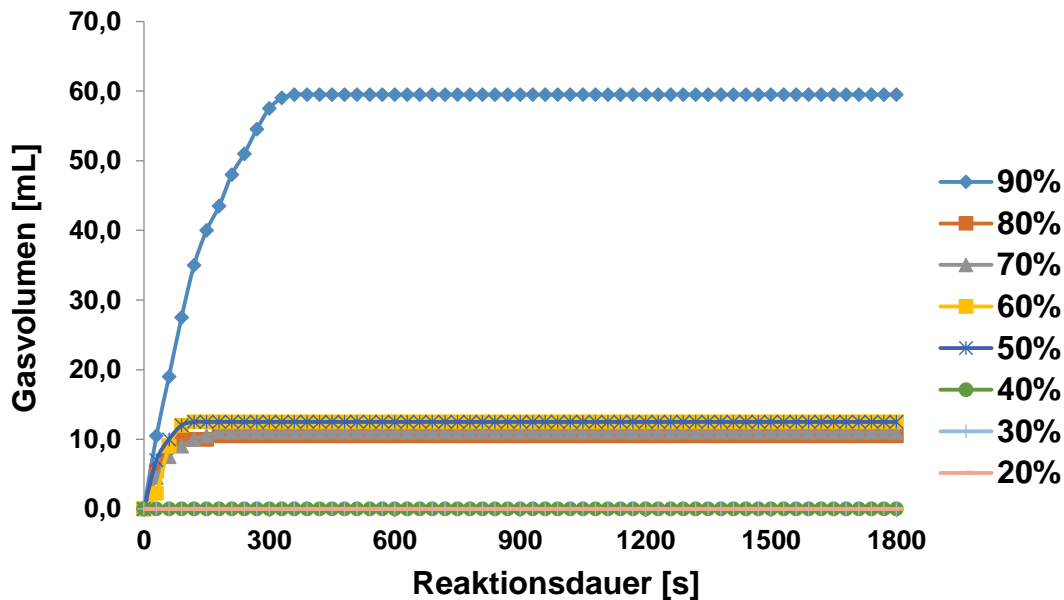
Anhand der Gasvolumenkurve ist zu erkennen, dass das Gasvolumen bei Konzentrationen von weniger als 80 % bei maximal 20 mL liegt. Weiterhin ist zu erkennen, dass sich die Gasvolumina bei Schwefelsäurekonzentrationen unter 80% mit steigender Konzentration entgegengesetzt proportional zum während der Laugung entstehenden Gasvolumen verhalten. Bei einer Säurekonzentration von 20 % beträgt das maximale Gasvolumen 20 mL. Dagegen sinkt das Gasvolumen bei Verdoppelung der Säurekonzentration auf 40 % um 6 mL auf 14 mL. Eine weitere Verdoppelung der Konzentration von 40 % auf 80 % sorgt für ein absinkendes Gasvolumen um die Hälfte auf 7,5 mL. Wird die Schwefelsäurekonzentration auf 90 % erhöht so steigt das Gasvolumen außergewöhnlich stark auf 51 mL an. In **Abbildung 76** ist die Abhängigkeit des maximalen Gasvolumens von der Schwefelsäurekonzentration dargestellt.



**Abbildung 76:** Entstehendes maximales Gasvolumen der Laugung von **synthetischem Siliciumdioxid** in Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration nach Abbildung 75

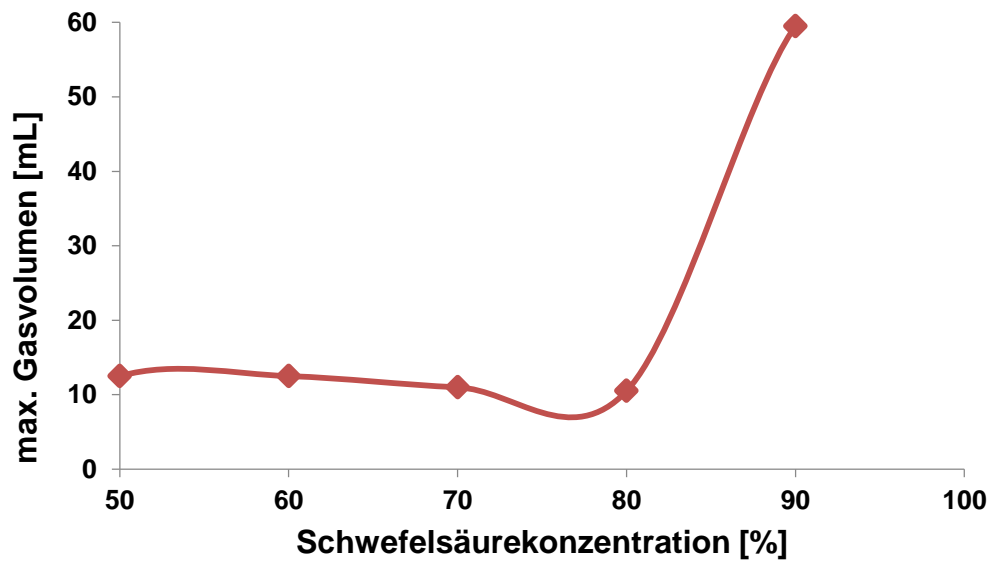
Abbildung 76 zeigt deutlich, dass mit zunehmender Schwefelsäurekonzentration das maximale Gasvolumen der Laugung von synthetischem Siliciumdioxid abnimmt und bei Konzentrationen über 80% deutlich zunimmt. Es ist deshalb anzunehmen, dass die Gaszusammensetzung von der Schwefelsäurekonzentration abhängt. Die Gaszusammensetzung ist dabei abhängig von den Reaktionen, die in Gleichung 1, 2 und 6 erläutert worden sind. Es ist anzunehmen, dass bei Säurekonzentrationen über 80% mehr gasförmige Flusssäure im Gasgemisch enthalten ist. Aufgrund der hohen Konzentration ist wenig freies Wasser als Lösungsmittel in der Lauge enthalten, sodass sich nur wenig entstehende Flusssäure lösen kann, um das Siliciumdioxid nach Gleichung 2 zu Siliciumtetrafluorid umzusetzen. Dafür spricht ebenfalls die Stöchiometrie der Gleichungen 1 und 2. Bei der Umsetzung zu Flusssäure entsteht aus einem Mol Natriumfluorid ein Mol Flusssäure, während zur Bildung von Siliciumtetrafluorid vier Mol Natriumfluorid benötigt werden, um ein Mol Siliciumdioxid freisetzen zu können. Kann sich die entstehende Flusssäure in der hochkonzentrierten Säurelösung nicht lösen, so wird gasförmige Flusssäure frei, die aufgrund der Stöchiometrie bei konstanter Natriumfluoridkonzentration ein höheres Gasvolumen induziert.

Die aus der Versuchsreihe resultierende Gasvolumenkurve aus der Umsetzung von Schamotte (Second Cut), unter stöchiometrischen Bedingungen ist in **Abbildung 77** dargestellt.



**Abbildung 77:** Entstehendes Gasvolumen der Laugung von **Schamotte (Second Cut)** in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer bei unterschiedlichen Schwefelsäurekonzentrationen nach Versuchsreihe I (Reaktionstemperatur: 80°C, 3 g NaF, 1,05 g Schamotte, 10 mL Schwefelsäure)

Im Vergleich zur Gasvolumenkurve aus der Laugung von synthetischem Siliciumdioxid, verläuft die Reaktion mit gemahlene Schamottesteinen deutlich schneller. Während bei einer Schwefelsäurekonzentration von 90 % das maximale Gasvolumen von 51 mL bei der Laugung von synthetischem Siliciumdioxid nach einer Reaktionsdauer von 810 Sekunden erreicht wird, beträgt die Reaktionsdauer zur Erreichung des maximalen Gasvolumens von 59,5 mL bei der Laugung von Schamotte 360 Sekunden. Damit reduziert sich die Reaktionsdauer bei der Laugung von Schamotte gegenüber synthetischem Siliciumdioxid um 450 Sekunden.



**Abbildung 78:** Entstehendes maximales Gasvolumen der Laugung von **Schamotte (Second Cut)** in Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration nach Abbildung 9

**Abbildung 78** zeigt, dass mit zunehmender Schwefelsäurekonzentration das maximale Gasvolumen der Laugung von Schamotte leicht abnimmt und bei Konzentrationen über 80% sehr deutlich zunimmt. Die Kurve zeigt auch, dass die Gaszusammensetzung von der Schwefelsäurekonzentration abhängt. Die Gaszusammensetzung ist dabei, wie bei der Laugung von Siliciumdioxid, abhängig von den Reaktionen, die in Gleichung 1, 2 und 6 erläutert worden sind. Ähnlich wie bei der Laugung von Siliciumdioxid ist davon auszugehen, dass bei Säurekonzentrationen über 80% mehr gasförmige Flusssäure im Gasgemisch enthalten ist. Bei der Laugung von Schamotte und einer Schwefelsäurekonzentration von 90 % lag das maximale Gasvolumen bei 59,5 mL. Dies ist bei gleicher Säurekonzentration deutlich mehr als bei der Laugung von Siliciumdioxid, da die Schamotte sich aus mehreren Mineralien (z.B.: Mulit, Opal, Korund, usw.) zusammensetzt.

## II.1.4.7 Vergleich der durchschnittlichen Reaktionsgeschwindigkeiten

Die durchschnittlichen Reaktionsgeschwindigkeiten können mit den maximalen Gasvolumina bei den Laugungen und den Endzeiten der Laugungen nach folgender Formel ausgerechnet werden:

$$\bar{v} = \frac{C_{Al\ max}}{t_{max}} \quad (48)$$

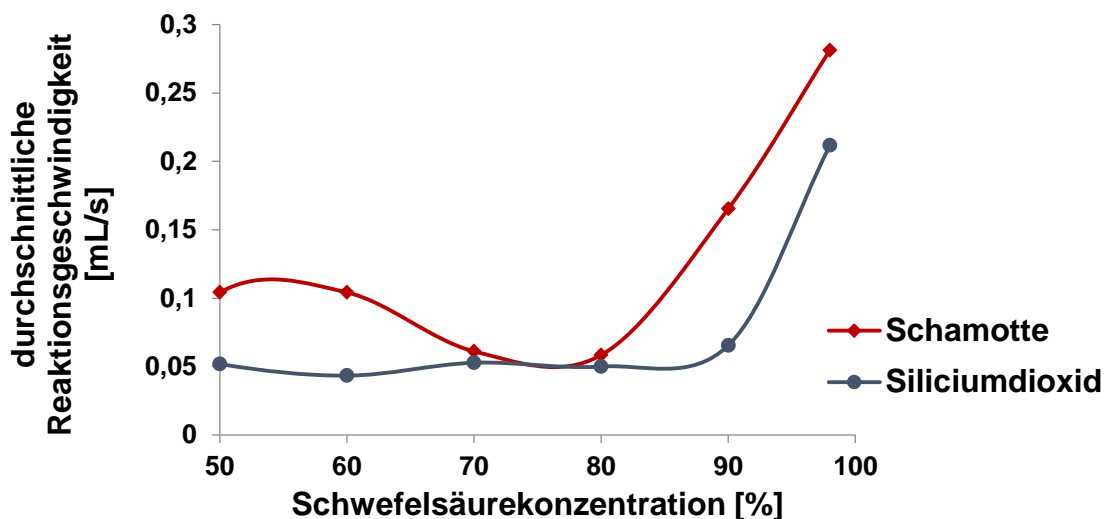
mit

$\bar{v}$  = durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit

$C_{Al\ max}$  = Maximale Konzentration des abgebauten Aluminiums

$t_{max}$  = Endzeit der Laugung

In **Abbildung 79** werden die durchschnittlichen Reaktionsgeschwindigkeiten gezeigt.



**Abbildung 79:** Vergleich der durchschnittlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der Laugungen von synthetischem Siliciumdioxid sowie Schamotte (Second Cut) nach Versuchsreihe I

Abbildung 79 zeigt, dass unter gleichen Bedingungen bei gleicher Schwefelsäurekonzentration die Laugung von Schamotte schneller verläuft, da die Kurve der durchschnittlichen Reaktionsgeschwindigkeit bei der Laugung von

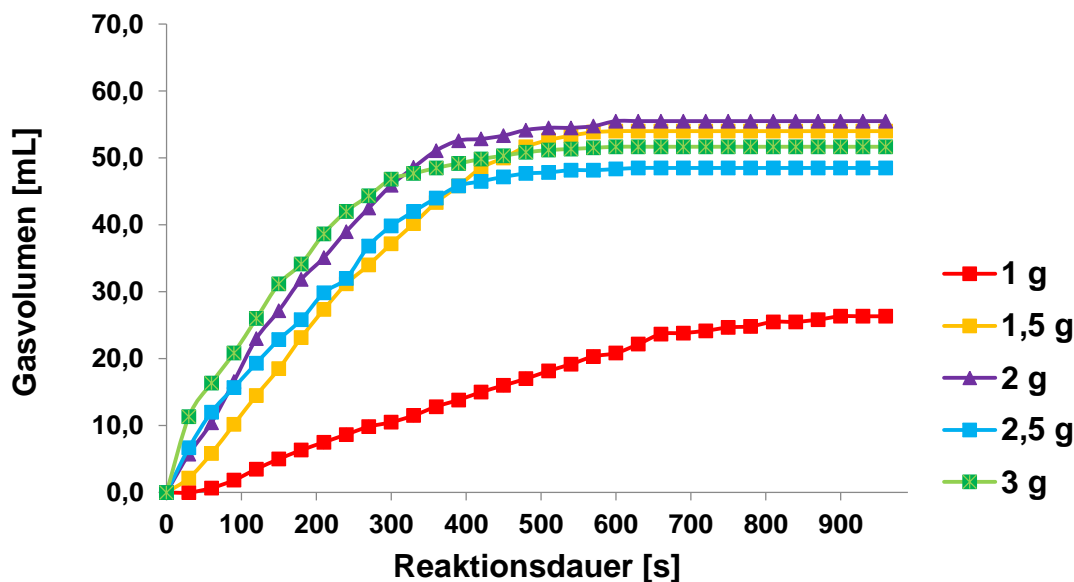
Schamotte längere Zeit ansteigt als die Kurve, die aus der unter gleichen Bedingungen durchgeführten Versuchsreihe bei der Laugung von synthetischem Siliciumdioxid bestimmt wurde.

Anhand der Kurvenverläufe ist zu erkennen, dass erst bei einer Schwefelsäurekonzentration von 98% die maximale durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit von 0,28 mL/s erreicht wird. Dagegen beträgt die maximale durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit während der Laugung von synthetischem Siliciumdioxid 0,21 mL/s. Somit verläuft die Gasentwicklung bei der Laugung von Schamotte um den Faktor 1,32 schneller als bei der Laugung von synthetischem Siliciumdioxid. Weiterhin ist zu erkennen, dass die durchschnittliche Geschwindigkeit bei der Schamotte-Laugung mit zunehmender Konzentration von Schwefelsäure von ihrem Anfangswert mit 0,104 mL/s auf 0,058 mL/s absinkt, während die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Laugung von synthetischem Siliciumdioxid nahezu linear auf einem Wert von 0,05 mL/s bleibt. Mit zunehmender Schwefelsäurekonzentration nimmt die durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit der Laugung von Schamotte zunächst ab, um bei Konzentrationen über 80% deutlich anzusteigen. Anhand der Kurvenverläufe ist zu erkennen, dass die Laugung von Schamotte zunächst kinetisch gehemmt ist und bei höheren Schwefelsäurekonzentrationen sprunghaft beschleunigt wird. Jedoch ist anzunehmen, dass sich die Gaszusammensetzung bei Säurekonzentrationen von über 80% ändert, da das Gasvolumen deutlich zunimmt.



## II.1.4.8 Variation der Natriumfluoridkonzentration

Um den Einfluss der Natriumfluorideinwaage auf die Bildung von Flusssäure, die anschließend die Silikate, synthetisches Siliciumdioxid und Schamotte (Second Cut) zu gasförmigem Siliciumtetrafluorid umwandelt, zu untersuchen, wurde die Laugung bei konstanter Temperatur (60°C), konstantem Schwefelsäurevolumen von 10 mL (98%) und einer konstanten Silikateinwaage von 1,05 g unter stöchiometrischen Bedingungen durchgeführt. Die aus der Versuchsreihe resultierende Gasvolumenkurve aus der Umsetzung des synthetischen Siliciumdioxides ist in **Abbildung 80** dargestellt.

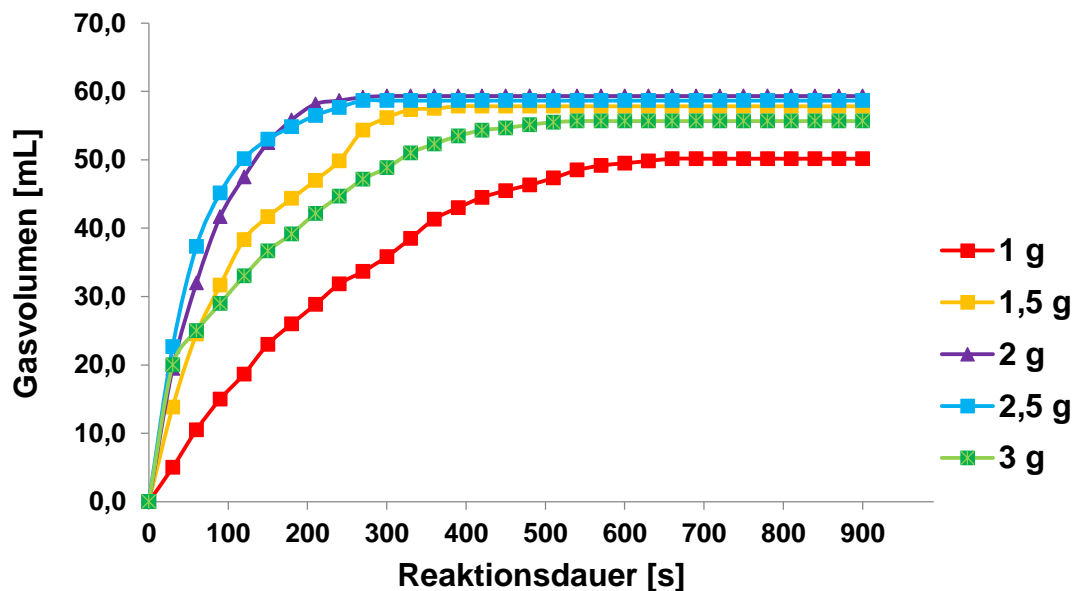


**Abbildung 80:** Entstehendes Gasvolumen der Laugung von **synthetischem Siliciumdioxid** in Abhängigkeit von der Natriumfluorideinwaage nach Versuchsreihe II (Reaktionstemperatur: 60°C, 1,05 g synthetischem Siliciumdioxid, 10 mL Schwefelsäure 98 %)

Anhand der Gasvolumenkurve ist zu erkennen, dass die Kurven unterschiedliche Steigungen haben. Die Steigung der Kurven und somit die Reaktionsgeschwindigkeit der Laugung nimmt mit zunehmender Konzentration von Natriumfluorid zu. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass die Gasvolumina bei höherer Natriumfluoridkonzentration zunächst bis zu einem maximalen Wert von 2 g Natriumfluorid steigen, jedoch dann wieder abfallen. Bei Zugabe von 1 g

Natriumfluorid verläuft die Gasentwicklung der Laugung sehr langsam und die maximale Gasentwicklung ist gering. Nach einer Reaktionsdauer von 900 Sekunden liegt das Gasvolumen bei 26,3 mL. Im Vergleich dazu beträgt das maximale Gasvolumen aus der Laugung mit 2 g Natriumfluorid nach 600 Sekunden 55,5 mL und bei Zugabe von 3 g Natriumfluorid beträgt das maximale Gasvolumen nach 600 Sekunden 51,7 mL.

Die aus der unter gleichen Bedingungen durchgeführten Versuchsreihe resultierende Gasvolumenkurve unter Variation der Natriumkonzentration während der Umsetzung von Schamotte (Second Cut) bei stöchiometrischen Bedingungen ist in **Abbildung 81** dargestellt.



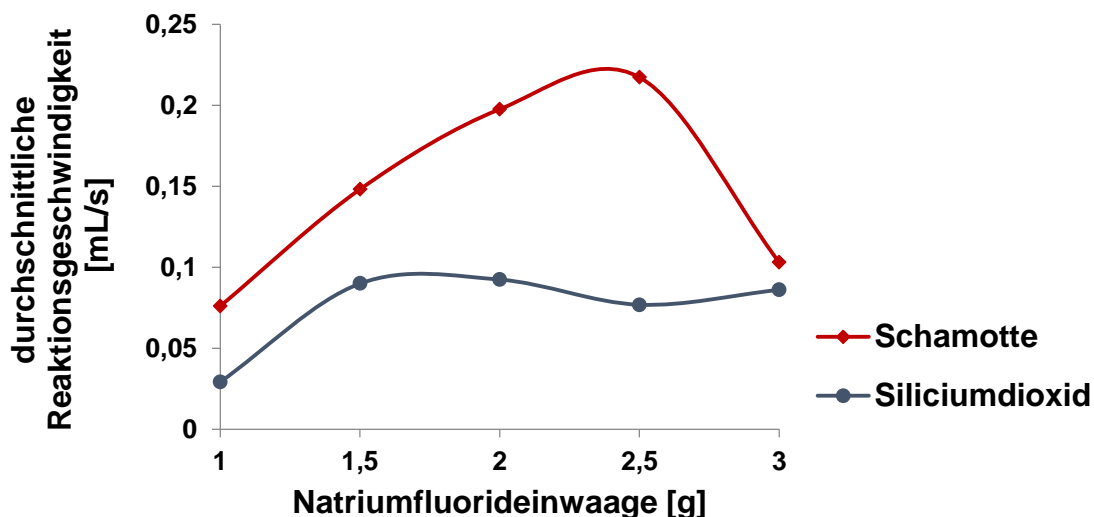
**Abbildung 81:** Entstehendes Gasvolumen der Laugung von **Schamotte (Second Cut)** in Abhängigkeit von der Natriumfluorideinwaage nach Versuchsreihe II (Reaktionstemperatur: 60°C, 1,05 g Schamotte, 10 mL Schwefelsäure 98 %)

Aus den Ergebnissen ergab sich, dass die Steigung der Kurven und somit die Reaktionsgeschwindigkeit der Laugung mit zunehmender Konzentration von Natriumfluorid sowie bei der Laugung von synthetischem Siliciumdioxid zunimmt. Außerdem haben die Gasvolumina bei Zugabe von mehr als 1 g Natriumfluorid bei der Laugung von Schamotte kaum Unterschiede. Besonders ist zu beachten:

Während bei einer Zugabe von 1 g Natriumfluorid das maximale Gasvolumen von 26,3 mL bei der Laugung von synthetischem Siliciumdioxid nach einer Reaktionsdauer von 900 Sekunden erreicht wird, beträgt die Reaktionsdauer zur Erreichung des maximalen Gasvolumens von 50,2 mL bei der Laugung von Schamotte 660 Sekunden. Damit reduziert sich die Reaktionsdauer bei der Laugung von Schamotte gegenüber synthetischem Siliciumdioxid um 240 Sekunden.

### II.1.4.9 Vergleich der durchschnittlichen Reaktionsgeschwindigkeiten

Wie in **Kapitel 4.5.1** erwähnt werden die durchschnittlichen Reaktionsgeschwindigkeiten mit den maximalen Gasvolumina bei den Laugungen und den Endzeiten der Laugungen nach **Gleichung 48** ausgerechnet. In **Abbildung 82** werden die durchschnittlichen Reaktionsgeschwindigkeiten gezeigt.



**Abbildung 82:** Vergleich der durchschnittlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der Laugungen von synthetischem Siliciumdioxid sowie Schamotte (Second Cut) nach Versuchsreihe II

In Abbildung 82 ist zu erkennen, dass unter gleichen Bedingungen bei gleicher Natriumfluoridkonzentration die Laugung von Schamotte deutlich schneller verläuft, da die Kurven der durchschnittlichen Reaktionsgeschwindigkeit bei der Laugung von Schamotte längere Zeit ansteigt als die Kurve, die aus der unter gleichen Bedingungen durchgeführten Versuchsreihe bei der Laugung von synthetischem Siliciumdioxid bestimmt wurde.

Anhand der Kurvenverläufe ist zu erkennen, dass beide Kurven zunächst parallel mit der gleichen Steigung linear ansteigen. Während die durchschnittliche Geschwindigkeit bei der Laugung von synthetischem Siliciumdioxid ihre maximale Geschwindigkeit bei einer Natriumfluoridzugabe von ca. 1,5 g erreicht, steigt die durchschnittliche Geschwindigkeit der Schamotte-Laugung mit weiterer Zugabe von Natriumfluorid weiter an. Erst bei einer Natriumfluoridzugabe 2,5 g ist die maximale durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit von 0,22 mL / s erreicht. Dagegen beträgt die maximale durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit während der Laugung von synthetischem Siliciumdioxid 0,09 mL / s. Somit verläuft die Gasentwicklung bei der Laugung von Schamotte um den Faktor 2,4 schneller als bei der Laugung von synthetischem Siliciumdioxid. Nach Erreichen der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit sinkt die durchschnittliche Geschwindigkeit bei der Schamotte-Laugung nahezu auf ihren Anfangswert mit 0,1 mL / s ab, während die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Laugung von synthetischem Siliciumdioxid nahezu linear und mit geringer negativer Steigung auf einen Wert von 0,086 mL / s absinkt, der nur wenig unter der maximalen durchschnittlichen Geschwindigkeit liegt. Anhand beider Kurvenverläufe ist zu erkennen, dass die Reaktionen kinetisch gehemmt sind.

Da die für die Reaktion benötigte Flusssäure aus der Reaktion von Natriumfluorid mit Schwefelsäure in situ dargestellt wird, ist anzunehmen, dass andere Produkte bei der Umsetzung entstehen, die die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Ein Nebenprodukt der Reaktion ist das Natriumhydrogendifluorid ( $\text{NaHF}_2$ ). Das Natriumhydrogendifluorid entsteht aus dem Natriumfluorid und überschüssiger Flusssäure nach **Gleichung 49** :

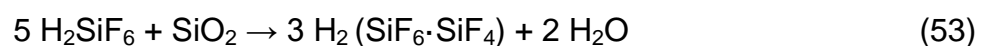
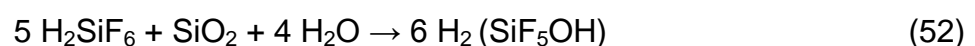
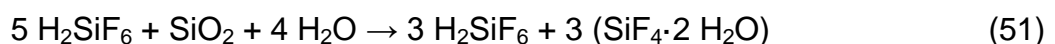


Das Natriumhydrogendifluorid wird bei Anwesenheit von überschüssiger Flusssäure als weiße Kristalle in der Lauge ausgefällt. Die Bildung von Natriumhydrogendifluorid wird durch den Reaktionsverlauf während der Laugung begünstigt. Am Anfang der Reaktion steht viel Natriumfluorid zur Verfügung, das durch die Schwefelsäure zu Flusssäure umgewandelt wird. Mit zunehmender Reaktionsdauer nimmt die Natriumfluoridkonzentration ab, während die Flusssäurekonzentration zunimmt, da der Abbau von Siliciumdioxid gehemmt ist. Dadurch fällt Natriumdihydrogenfluorid aus und bindet als kristallisiertes Salz sowohl Natriumfluorid, als auch die entstandene Flusssäure, sodass diese Edukte nicht mehr zur Verfügung stehen. Es ist nur möglich die Natriumhydrogendifluorid-Kristalle durch Erhöhung der Temperatur auf 160°C nach folgender Gleichung zu zersetzen:



Bei einer Laugungstemperatur von 60°C kann sich das entstehende Natriumhydrogendifluorid in der hochkonzentrierten Säurelösung nicht zersetzen. Deshalb sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion ab.

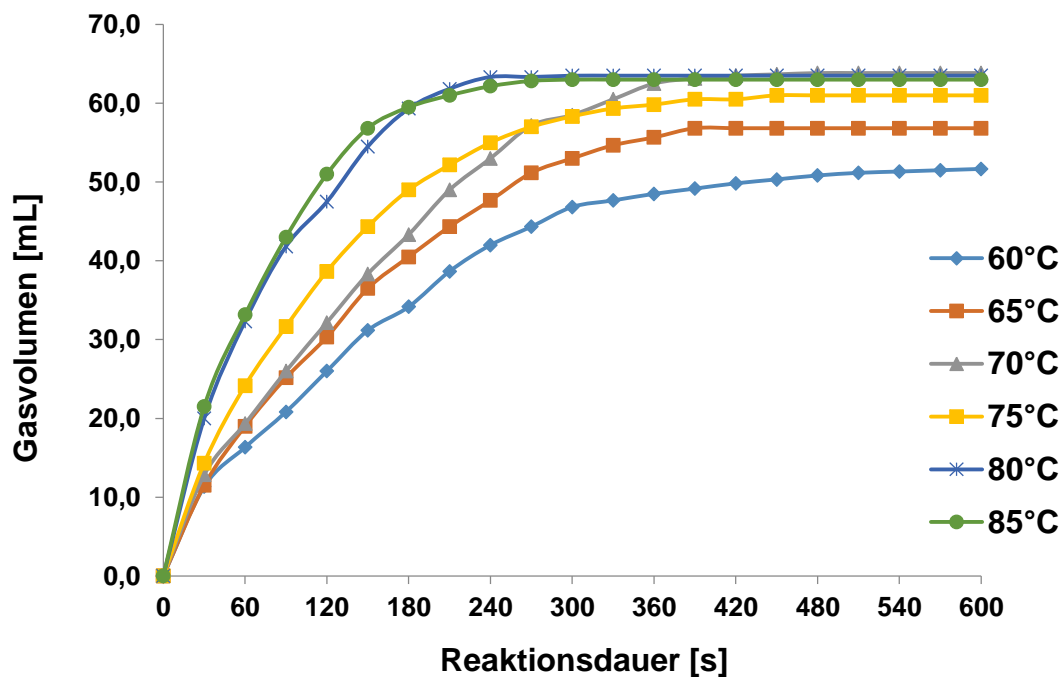
Weiterhin ist anzunehmen, dass sowohl die Flusssäurekonzentration als auch die Nebenreaktion von synthetischem Siliciumdioxid nach Gleichung 4, wodurch Kieselsäure entsteht, die Reaktionsgeschwindigkeit der Laugung von Siliciumdioxid beeinflussen. Siliciumdioxid ist in der Lage sich in saurer Kieselsäure-Lösung nach **Gleichung 51, 52** und **53** zu lösen [Hayek 61].



Es darf deshalb vermutet werden, dass das entstehende  $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , das Hydroxofluorosilicationen  $\text{H}_2(\text{SiF}_5\text{OH})$  und ein Komplex  $\text{H}_2(\text{SiF}_6 \cdot \text{SiF}_4)$  in der Lauge eine Diffusionsschicht um die unlöslichen Silikatpartikel bilden [Hayek 61], zudem sich das zur Bildung von Kieselsäuren benötigte Siliciumdioxid unmittelbar an der Silikatoberfläche bildet. Diese Diffusionsschicht hemmt die Durchdringung von Flusssäure zur Oberfläche des Siliciumdioxids. Die Diffusionsschicht führt zur Hemmung der Reaktion laut **Gleichung 53** und induziert eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit.

### II.1.4.10 Variation der Temperatur

Um den Einfluss der Temperatur auf die Bildung von Flusssäure aus Natriumfluorid und schließlich auf die Laugung des synthetischen Siliciumdioxids und der Schamotte (Second Cut) aus dem SPL untersuchen zu können, wurde die Laugung bei konstantem Schwefelsäurevolumen von 10 mL (98%), konstanter Natriumfluorideinwaage von 3 g und einer konstanten Silikateinwaage von 1,05 g unter stöchiometrischen Bedingungen durchgeführt. Die aus der Versuchsreihe resultierende Gasvolumenkurve aus der Umsetzung des synthetischen Siliciumdioxids ist in **Abbildung 83** dargestellt.

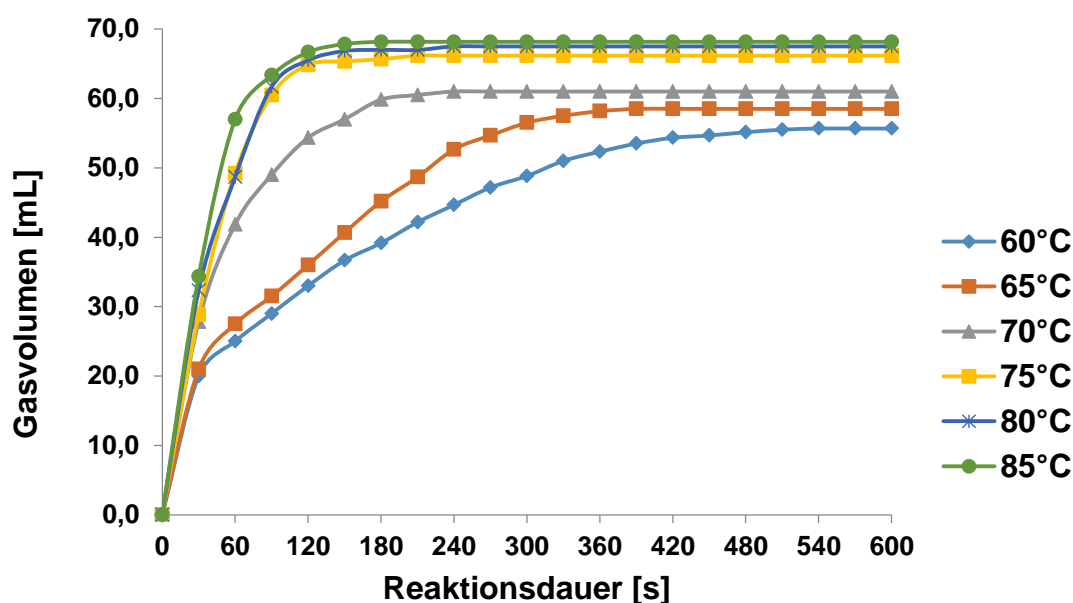


**Abbildung 83:** Entstehendes Gasvolumen der Laugung von **synthetischem Siliciumdioxid** in Abhängigkeit von der Temperatur nach Versuchsreihe III (3 g NaF, 1,05 g synthetischem Siliciumdioxid, 10 mL Schwefelsäure 98 %)

Anhand der Gasvolumenkurve ist zu erkennen, dass die Kurven bei unterschiedlichen Temperaturen unterschiedliche Steigungen haben. Die Steigung der Kurven und somit die Reaktionsgeschwindigkeit der Laugung verhalten sich mit zunehmender Temperatur proportional. Bei 60°C beträgt das maximale Gasvolumen

51,7 mL. Eine weitere Erhöhung der Temperatur bei 60°C auf 70°C sorgt für ein größeres Gasvolumen auf 63,8 mL. Obwohl die Kurven bei der Laugung von synthetischem Siliciumdioxid unterschiedliche Steigungen haben, sind die maximalen Gasvolumina bei den Temperaturen höher als 70°C fast gleich.

In **Abbildung 84** wird die aus der Versuchsreihe resultierende Gasvolumenkurve aus der Umsetzung des Schamottes gezeigt.



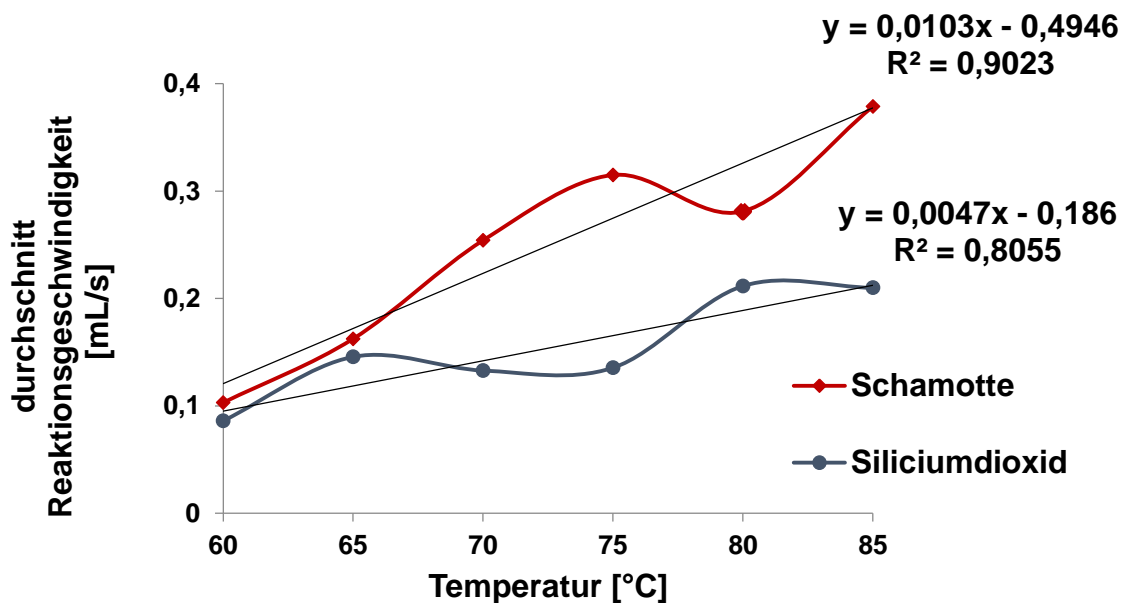
**Abbildung 84:** Entstehendes Gasvolumen der Laugung von **Schamotte (Second Cut)** in Abhängigkeit von der Temperatur nach Versuchsreihe III (3 g NaF, 1,05 g Schamotte, 10 mL Schwefelsäure 98 %)

Die Steigung der Kurven und somit die Reaktionsgeschwindigkeit der Laugung von Schamotte (Second Cut) verhalten sich gleich wie bei der Laugung von synthetischem Siliciumdioxid. Je höher die Laugungstemperatur ist, desto größer sind die Steigungen der Kurven und desto schneller verläuft die Laugung. Bei 60°C beträgt das maximale Gasvolumen 55,7 mL, und bei 70°C liegt es bei 61 mL. Bei den Temperaturen höher als 70°C bleiben die maximalen Gasvolumina bei Endzeiten der Laugungen von Schamotte (Second Cut) fast konstant (67,3 mL).



### II.1.4.11 Vergleich der durchschnittlichen Reaktionsgeschwindigkeiten

Wie im **Unterkapitel 4.5.1** erwähnt, werden die durchschnittlichen Reaktionsgeschwindigkeiten mit den maximalen Gasvolumina bei den Laugungen und den Endzeiten der Laugungen nach **Gleichung 48** ausgerechnet. In **Abbildung 85** werden die durchschnittlichen Reaktionsgeschwindigkeiten gezeigt.



**Abbildung 85:** Vergleich der durchschnittlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der Laugungen von synthetischem Siliciumdioxid sowie Schamotte (Second Cut) nach Versuchsreihe III

In **Abbildung 85** ist zu erkennen, dass die maximale Reaktionsgeschwindigkeit bei der Schamotte-Laugung 0,103 mL / s bei 60°C beträgt, während die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Laugung von synthetischem Siliciumdioxid bei gleicher Temperatur 0,086 mL / s erreicht. Dieser Wert liegt nur wenig unter der durchschnittlichen Geschwindigkeit der Schamotte-Laugung. Weiterhin ist zu erkennen, dass ab 70°C die Laugung von Schamotte unter gleichen Bedingungen bei gleicher Laugungstemperatur deutlich schneller verläuft, da die Kurve der durchschnittlichen Reaktionsgeschwindigkeit bei der Laugung von Schamotte längere Zeit ansteigt als die Kurve, die aus der unter gleichen Bedingungen durchgeführten Versuchsreihe bei der Laugung von synthetischem Siliciumdioxid

bestimmt wurde. Während die durchschnittliche Geschwindigkeit bei der Laugung von synthetischem Siliciumdioxid ihre maximale Geschwindigkeit von 0,21 mL/s bei 85°C erreicht, beträgt die maximale durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit bei der Laugung von Schamotte bei gleicher Temperatur 0,38 mL / s. Somit verläuft die Gasentwicklung bei der Laugung von Schamotte um den Faktor 1,8 schneller als bei der Laugung von synthetischem Siliciumdioxid. Anhand beider Kurvenverläufe ist zu erkennen, dass die Reaktionen mit zunehmender Reaktionstemperatur ab 70°C deutlich beschleunigt werden.

Anhand der berechneten Ergebnisse ist zu erkennen, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten der Laugungen bei zunehmender Temperatur mit großer Wahrscheinlichkeit linear ansteigen. Das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  bei der Laugung von Schamotte beträgt 0,9023, und bei der Laugung von synthetischem Siliciumdioxid beträgt das Bestimmtheitsmaß 0,8055. Unter der Voraussetzung der Linearität der Kurven ist weiterhin zu erkennen, dass die Steigung der Schamotte-Laugung bei Temperaturzunahme alle fünf Grad jeweils um 0,515 mL / s ( $0,0103 \text{ mL / s} \cdot 5$ ) zunimmt, während die Steigung der Laugung von synthetischem Siliciumdioxid bei gleicher Temperaturzunahme um jeweils 0,0235 mL / s ( $0,0047 \text{ mL / s} \cdot 5$ ) zunimmt. Eine mögliche Erklärung, dass die Laugungsgeschwindigkeit mit der Laugungstemperatur ansteigt und nicht gehemmt wird, ist die Brown'sche Teilchenbewegung, die ebenfalls mit der Temperatur ansteigt. Unter der Annahme aus Kapitel 3.5.2, dass die Hemmung durch Bildung einer Diffusionsschicht hervorgerufen wird, nimmt die Entropie des Laugesystems mit steigender Temperatur zu und die Diffusionsschicht um die Silikateilchen wird dünner. Somit wird die Durchdringung von Flusssäure zur Oberfläche des Siliciumdioxids beschleunigt, die gleichzeitig zur Beschleunigung der Reaktion und zu einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit führt.

## II.1.4.12 Bestimmung der kinetischen Parameter

Sowohl zur besseren Erklärung der Ergebnisse als auch zur Verdeutlichung der Reaktionskinetik werden die Halbwertszeit der Laugungen  $t_{1/2}$ , die Reaktionskonstante  $k$  und die Aktivierungsenergie  $E_A$  in den nachfolgenden Kapiteln als kinetische Parameter bestimmt.

## II.1.4.13 Berechnung der Halbwertszeit und der Reaktionskonstante [Atkins13]

Die Halbwertszeit ist die Zeit, in der die Konzentration eines Eduktes (hier: Natriumfluorid) auf die Hälfte seiner Anfangskonzentration abnimmt. Der Zusammenhang der Halbwertszeit mit dem Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion erster Ordnung wird durch die folgenden Gleichungen erläutert:

Für eine Reaktion erster Ordnung gilt das folgende Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{d(C)}{dt} = -k \cdot [C] \quad \text{oder} \quad \frac{d(C)}{(C)} = -k \cdot dt \quad (54)$$

mit  $C$  = Konzentration,  $k$  = Reaktionskonstante,  $t$  = der gehörige Zeitpunkt zu  $C$

Durch Logarithmierung von (13) erhält man:

$$\int_{c_0}^C \frac{d(c)}{(C)} = -k \cdot \int_0^t dt \quad (55)$$

Und in integrierter Form:

$$\ln \left( \frac{C}{C_0} \right) = -k \cdot t \quad (56)$$

$C$  ist die Konzentration eines Eduktes,  $C_0$  ist die Anfangskonzentration von  $C$ ,  $k$  ist die Reaktionskonstante  $k$ .  $t$  ist der gehörige Zeitpunkt zu  $C$ .

Aus der **Gleichung 15** ist zu erkennen, dass die Reaktionskonstante  $k$  nicht von der Reaktionszeit  $t$  abhängt. Den Zusammenhang zwischen der Halbwertskonzentration und der Halbwertszeit bei einer Reaktion, die dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung gehorcht, kann durch die Substitution der Variablen  $t = t_{1/2}$  sowie  $C = \frac{1}{2} C_0$  in **Gleichung 57** formuliert werden:

$$k t_{1/2} = -\ln\left(\frac{\frac{1}{2}C_0}{C_0}\right) = -\ln\left(\frac{1}{2}\right) = \ln 2 \quad (57)$$

und damit ist:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (58)$$

Aus der **Gleichung 58** ist zu erkennen, dass die Halbwertszeit einer Reaktion der ersten Ordnung nicht von der Anfangskonzentration abhängt.

Das Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion zweiter Ordnung wird durch **Gleichung 59** beschrieben:

$$\frac{d(C)}{dt} = -k \cdot [C]^2 \quad (59)$$

Durch Logarithmierung von Gleichung 59 erhält man:

$$\int_{C_0}^C \frac{d(c)}{(c)^2} = -k \cdot \int_0^t dt \quad (60)$$

und in integrierter Form:

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{C_0} = -k \cdot t \quad (61)$$

Den Zusammenhang zwischen der Halbwertskonzentration und der Halbwertszeit bei einer Reaktion, die dem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung gehorcht, kann durch die Substitution der Variablen  $t = t_{1/2}$  sowie  $C = \frac{1}{2} C_0$  in Gleichung 20 formuliert werden:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot C_0} \quad (62)$$

Im Vergleich zur Reaktion erster Ordnung ist die Halbwertszeit bei einer Reaktion zweiter Ordnung abhängig von der Anfangskonzentration.

Nach der **Gleichung 58** für die Reaktion erster Ordnung sowie der **Gleichung 62** für die Reaktion zweiter Ordnung kann die Halbwertszeit der Laugungen  $t_{1/2}$  gegen die Reaktionskonstante  $k$  auftragen und die Reaktionskonstante  $k$  kann ausgerechnet werden:

Für die Reaktion erster Ordnung:

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad (63)$$

Für die Reaktion zweiter Ordnung:

$$k = \frac{1}{t_{1/2} \cdot C_0} \quad (64)$$

Als Alternative kann die Reaktionskonstante  $k$  gegen die Halbwertszeit der Laugungen  $t_{1/2}$  aufgetragen werden. Die beiden Auftragung von einer Reaktion erster Ordnung zeigen eine Gerade.

### II.1.4.14 Berechnung der Aktivierungsenergie [Atkins13]

Im **Kapitel 4.5.3** ist zu erkennen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit abhängig von der Reaktionstemperatur ist. Diese Temperaturabhängigkeit der Laugung ist mit Hilfe der Arrhenius-Beziehung zu erklären. Durch die Arrhenius-Gleichung wird die Arrhenius-Beziehung der Reaktionskonstante  $k$ , der Temperatur  $T$  und der Aktivierungsenergie  $E_A$  nach **Gleichung 65** beschrieben:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (65)$$

Die Aktivierungsenergie, ist dabei die minimale kinetische Energie, die zum erfolgreichen Zusammenstoß zweier Moleküle benötigt wird, damit sie eine Reaktion miteinander eingehen können. Durch die Berechnung der Aktivierungsenergie kann die Laugung energetisch beschrieben werden.

Logarithmiert man die Gleichung, so ergibt sich:

$$\ln(k) = \ln A - \frac{E_A}{R \cdot T} \quad (66)$$

Da der präexponentielle Faktor  $A$  meist unabhängig von der Temperatur ist, kann die Gleichung 25 nach folgenden Gleichungen umgestellt:

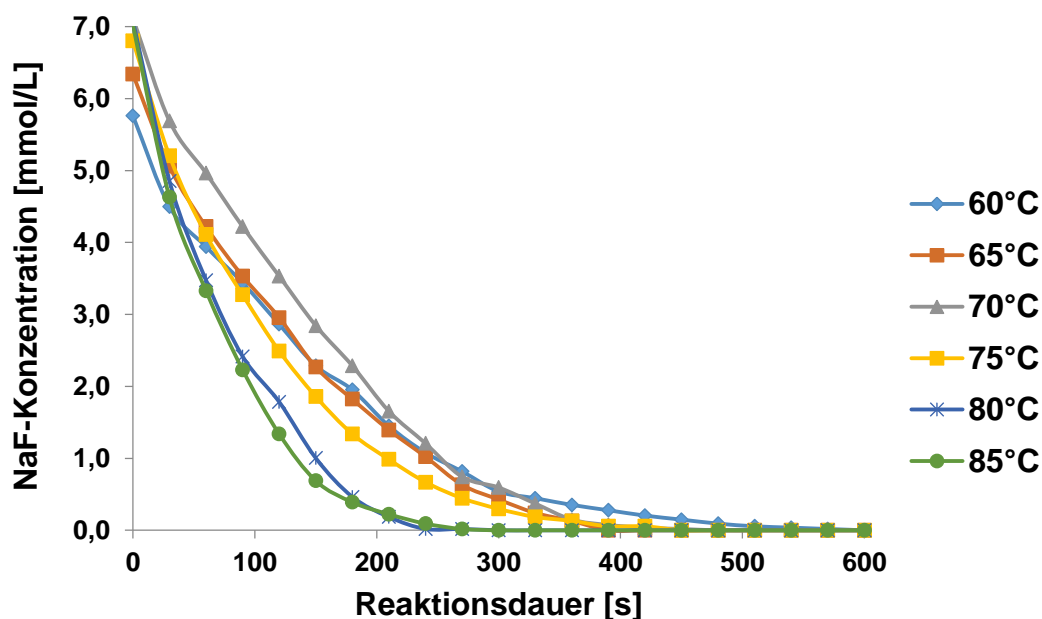
$$\ln(k) = \text{Konst.} - \frac{E_A}{R \cdot T} \quad (67)$$

Durch die Bestimmung der Reaktionskonstante  $k$  der Laugung bei unterschiedlichen Temperaturen kann  $\ln(k)$  gegen  $1/T$  aufgetragen werden und  $E_A$  aus der Steigung der Ausgleichsgerade  $\Delta(\ln(k)) / \Delta(1/T)$  der Kurve der Arrhenius-Gleichung berechnet werden:

$$E_A = -R \cdot \frac{\Delta(\ln(k))}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (68)$$

## II.1.4.15 Bestimmung der Kinetik zur Zersetzung von synthetischem Siliciumdioxid aus SPL

Im **Kapitel 4.5.3** Abbildung 15 ist die Gasvolumenkurve der Laugung von synthetischem Siliciumdioxid in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Schwefelsäurekonzentration von 98 % dargestellt. Unter Berücksichtigung des Abbaus von Natriumfluorid mit Schwefelsäure zu Flusssäure (Gleichung 1) und dem Angriff des Siliciumdioxides durch die Flusssäure zur Bildung von Siliciumtetrafluorid (Gleichung 2) lassen sich beide Teilgleichungen zur Gleichung 3 zusammenfassen. Aus den stöchiometrischen Faktoren kann der Abbau von Natriumfluorid während der Gasentwicklung berechnet werden. In **Abbildung 86** ist die berechnete Kurve in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer für verschiedene Temperaturen dargestellt.



**Abbildung 86:** Aus Abbildung 15 berechnete Kurve des Natriumfluoridabbaus bei der Laugung von **synthetischem Siliciumdioxid** in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer bei verschiedenen Reaktionstemperaturen (3 g NaF, 1,05 g synthetisches Siliciumdioxid, 10 mL Schwefelsäure 98 %)

In Abbildung 86 ist anhand der unterschiedlichen negativen Steigungen zu erkennen, dass bei höherer Temperatur der Abbau des Natriumfluorides beschleunigt wird. Während bei einer Reaktionstemperatur von 60°C nach einer Reaktionsdauer von 600 Sekunden bereits das eingesetzte Natriumfluorid vollständig abgebaut ist,

halbiert sich die Reaktionsdauer des Abbaus von Natriumfluorid bei einer Temperatur von 80°C auf 300 Sekunden. Wird die Temperatur um weitere 5°C auf 85°C erhöht, so kann keine weitere Beschleunigung der Reaktion beobachtet werden, da die Reaktionsdauer weiterhin 300 Sekunden beträgt. Lediglich bei einer Reaktionstemperatur von 65°C wurde mit einer Reaktionsdauer von 390 Sekunden eine ungewöhnlich hohe Reaktionsgeschwindigkeit gemessen. Anhand der Messwerttabelle im **Anhang III - 1**, kann aufgrund des plötzlichen Abfalls der Messwerte gegenüber den anderen Kurven mit hoher Wahrscheinlichkeit von einem Messfehler ausgegangen werden.

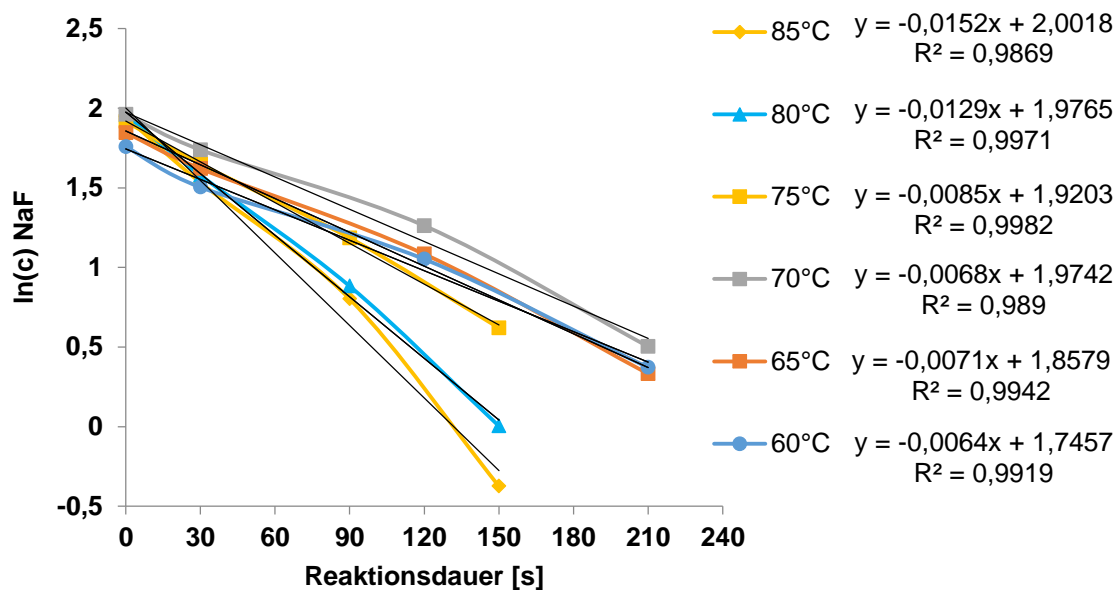
Aufgrund der höheren Werte der Bestimmtheitsmaße bei der Berechnung der Reaktionskonstante  $k$  ist davon auszugehen, dass es sich bei der Reaktion um eine Reaktion erster Ordnung handelt, da die berechneten Werte von  $k$  für eine Reaktion zweiter Ordnung eine höhere Abweichung von der Linearität besitzen. (**Tabelle 11**).

**Tabelle 11:** Vergleich des Bestimmtheitsmaßes der Laugungen von **synthetischem Siliciumdioxid** in Abhängigkeit von Temperatur nach erster und zweiter Ordnung

Temperatur	Bestimmtheitsmaß nach erster Ordnung	Bestimmtheitsmaß nach zweiter Ordnung
[°C]	[-]	[-]
60	0,9919	0,9382
65	0,9942	0,9116
70	0,9890	0,9125
75	0,9982	0,9558
80	0,9971	0,8437
85	0,9869	0,8711

Es darf somit davon ausgegangen werden, dass sowohl die Laugung von synthetischem Siliciumdioxid als auch von Schamotte als Reaktion erster Ordnung angesehen werden können. In **Abbildung 87** ist der natürliche Logarithmus der Natriumfluoridkonzentration in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer aufgetragen.





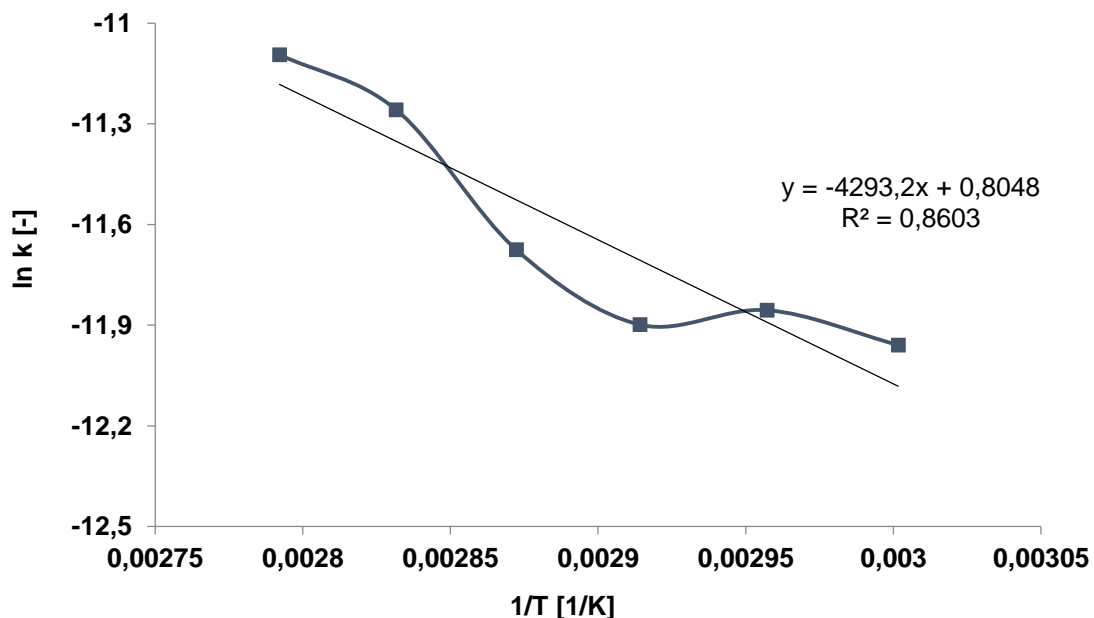
**Abbildung 87:** Bestimmung der Reaktionskonstante  $k$  aus der den Anfangskonzentrationen des Natriumfluorides gegenübergestellten Reaktionsdauern während der Laugung von **synthetischem Siliciumdioxid** nach Reaktionsgleichung 3

In Abbildung 87 ist der natürliche Logarithmus der Natriumfluoridkonzentration in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer dargestellt. Die Reaktionskonstante ergibt sich nach Gleichung 15 aus der Steigung der Geraden. Um die Linearität zu verdeutlichen wurde die zugehörige Regressionsgerade zur jeweiligen Kurve bestimmt. Anhand der zugehörigen Gleichung für die Regressionsgeraden wird die Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstante  $k$  verdeutlicht, da mit zunehmender Temperatur die Steigung der Geraden abnimmt. Durch das Bestimmtheitsmaß, das jeweils einen Wert von 99% erreicht, ist davon auszugehen, dass die Linearität des Kurvenverlaufs sehr hoch ist. Im Kapitel 4.5.4 wurde bereits beschrieben, wie die Reaktionskonstante  $k$  für Reaktionen erster und zweiter Ordnung berechnet wird. Mit dem Ergebnis, dass eine Reaktion erster Ordnung vorliegt, wurden die in **Tabelle 12** aufgelisteten Werte für  $k$  in Abhängigkeit von der Temperatur in Kelvin berechnet.

**Tabelle 12:** Reaktionskonstante  $k$  bei der Laugung von **synthetischem Siliciumdioxid**

Temperatur T	1/ T	Reaktionskonstante $k$	ln k
[K]	[1/K]	[L/(mol*s)]	[-]
333,15	0,0030017	0,0000152	-11,0942
338,15	0,0029573	0,0000129	-11,2583
343,15	0,0029142	0,0000085	-11,6754
348,15	0,0028723	0,0000068	-11,8986
353,15	0,0028317	0,0000071	-11,8554
358,15	0,0027921	0,0000064	-11,9592

Gemäß der Arrhenius-Gleichung wird der natürliche Logarithmus aus der Reaktionskonstante  $\ln(k)$  aus Tabelle 12 in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur  $1/T$  aufgetragen. Die Aktivierungsenergie  $E_A$  ergibt sich aus der Steigung der Ausgleichsgeraden der Kurve. Die Werte sind in **Abbildung 88** dargestellt.



**Abbildung 88:** Arrhenius-Auftrag des natürlichen Logarithmus der Reaktionskonstanten  $\ln(k)$  in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur  $1/T$  der Werte aus Tabelle 12 für die Laugung von **synthetischem Siliciumdioxid** nach Reaktionsgleichung 3

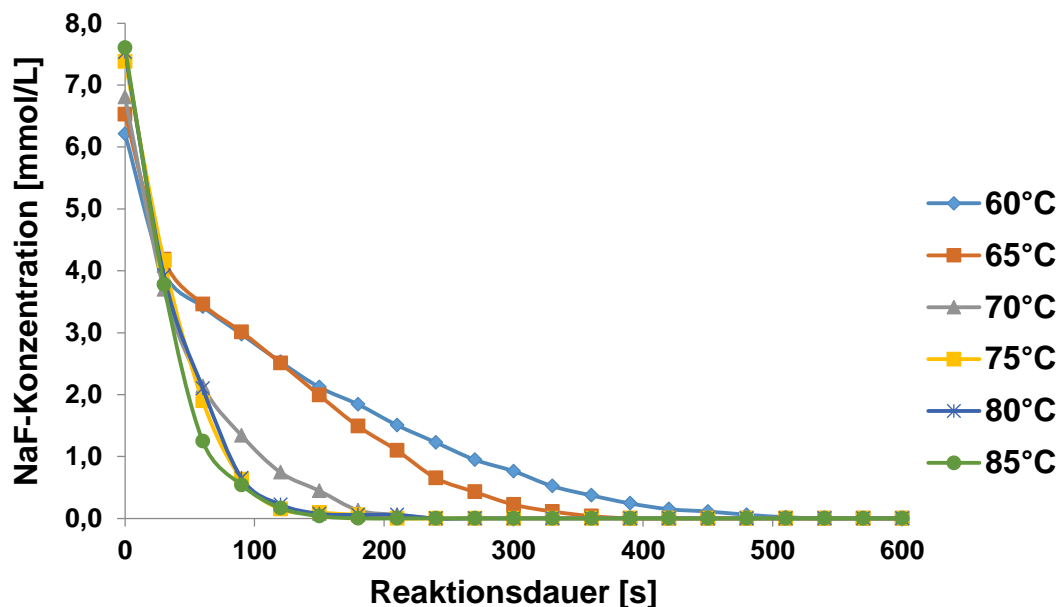
Aus der Steigung der Regressionsgeraden aus Abbildung 88 ergibt sich nach Arrhenius (Gleichung 27 aus Kapitel 4.5.4) eine Aktivierungsenergie von 35,70 kJ/mol für die Laugung von synthetischem Siliciumdioxid:

$$E_A = -R \cdot \frac{\Delta(\ln(k))}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (69)$$

$$E_A = - 8,314 \text{ J/mol/K} \cdot (- 4293,2) \text{ K} \approx 35,70 \text{ kJ/mol}$$

## II.1.4.16 Bestimmung der Kinetik zur Zersetzung von Schamotte (Second Cut) aus SPL

Es wird vorausgesetzt, dass das entstehende Gas bei der Laugung von Schamotte trotz der vorhandenen Verunreinigungen aus reinem Siliciumtetrafluorid besteht. Unter dieser Voraussetzung kann aus den stöchiometrischen Faktoren aus Gleichung 3 somit der Abbau von Natriumfluorid während der Gasentwicklung analog zur Laugung von synthetischem Siliciumdioxid (**Kapitel 4.5.4**) berechnet werden. In **Abbildung 89** ist die berechnete Kurve des Natriumfluoridabbaus in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer für verschiedene Temperaturen dargestellt.



**Abbildung 89:** Aus Abbildung 15 berechnete Kurve des Natriumfluoridabbaus bei der Laugung von **Schamotte (Second Cut)** in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer bei verschiedenen Reaktionstemperaturen (3 g NaF, 1,05 g Schamotte, 10 mL Schwefelsäure 98 %)

In Abbildung 89 ist anhand der unterschiedlichen negativen Steigungen zu erkennen, dass bei höherer Temperatur der Abbau des Natriumfluorides beschleunigt wird. Während bei einer Reaktionstemperatur von 60°C nach einer Reaktionsdauer von 540 Sekunden das eingesetzte Natriumfluorid vollständig abgebaut ist, sinkt die Reaktionsdauer des Abbaus von Natriumfluorid bei einer Temperatur von 70°C um

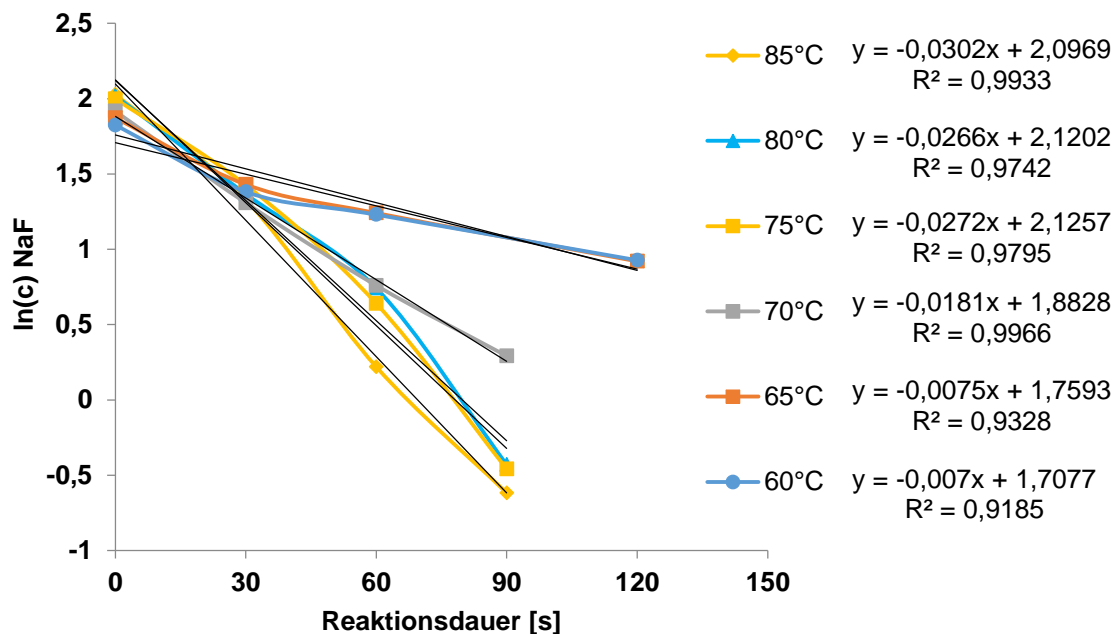
300 Sekunden auf 240 Sekunden. Wird die Temperatur um weitere 5°C auf 75°C erhöht, so kann eine weitere Beschleunigung der Reaktion beobachtet werden, da die Reaktionsdauer 210 Sekunden beträgt. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur auf 85°C sinkt die Reaktionsdauer schließlich auf 180 Sekunden ab.

Aufgrund der höheren Werte der Bestimmtheitsmaße bei der Berechnung der Reaktionskonstante  $k$  ist davon auszugehen, dass es sich bei der Reaktion um eine Reaktion erster Ordnung handelt, da die berechneten Werte von  $k$  für eine Reaktion zweiter Ordnung eine höhere Abweichung von der Linearität besitzen. (**Tabelle 13**).

**Tabelle 13:** Vergleich des Bestimmtheitsmaßes der Laugungen von **Schamotte (Second Cut)** in Abhängigkeit von Temperatur nach erster und zweiter Ordnung

Temperatur	Bestimmtheitsmaß nach erster Ordnung	Bestimmtheitsmaß nach zweiter Ordnung
[°C]	[-]	[-]
60	0,9185	0,9638
65	0,9328	0,9240
70	0,9966	0,9364
75	0,9795	0,8518
80	0,9742	0,8217
85	0,9933	0,8908

Es darf somit davon ausgegangen werden, dass die Laugung von Schamotte als Reaktion erster Ordnung angesehen werden kann. In **Abbildung 90** ist der natürliche Logarithmus der Natriumfluoridkonzentration in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer aufgetragen.



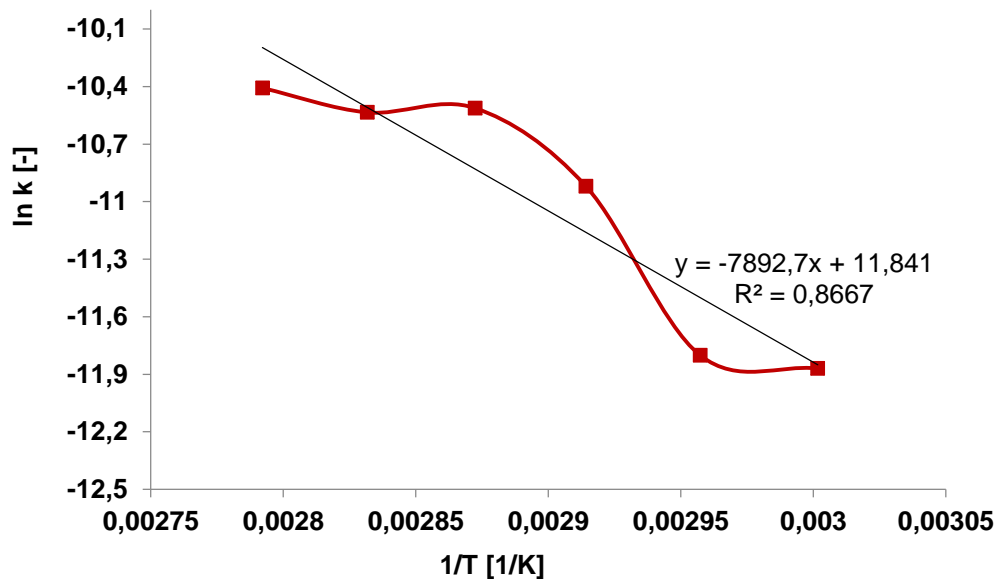
**Abbildung 90:** Bestimmung der Reaktionskonstanten  $k$  aus der den Anfangskonzentrationen des Natriumfluorides gegenübergestellten Reaktionsdauern während der Laugung von **Schamotte (Second Cut)** nach Reaktionsgleichung 3

In Abbildung 90 ist der natürliche Logarithmus der Natriumfluoridkonzentration in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer dargestellt. Die Reaktionskonstante ergibt sich nach Gleichung 69 aus der Steigung der Geraden. Um die Linearität zu verdeutlichen wurde die zugehörige Regressionsgerade zur jeweiligen Kurve bestimmt. Anhand der zugehörigen Gleichung für die Regressionsgeraden wird die Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstante  $k$  verdeutlicht, da mit zunehmender Temperatur die Steigung der Geraden abnimmt. Durch das Bestimmtheitsmaß, das jeweils einen Wert von 99% erreicht ist, davon auszugehen, dass die Linearität des Kurvenverlaufs sehr hoch ist. Im **Kapitel 4.5.4** wurde bereits beschrieben, wie die Reaktionskonstante  $k$  für Reaktionen erster und zweiter Ordnung berechnet wird. Mit dem Ergebnis, dass eine Reaktion erster Ordnung vorliegt, wurden die in **Tabelle 14** aufgelisteten Werte für  $k$  in Abhängigkeit von der Temperatur in Kelvin berechnet.

**Tabelle 14:** Reaktionskonstante  $k$  bei der Laugung vom **Schamotte (Second Cut)**

Temperatur T	1/ T	Reaktionskonstante $k$	ln ( $k$ )
[K]	[1/K]	[L/(mol*s)]	[-]
333,15	0,0030017	0,000007	-11,8696
338,15	0,0029573	0,0000075	-11,8006
343,15	0,0029142	0,0000181	-10,9196
348,15	0,0028723	0,0000272	-10,5123
353,15	0,0028317	0,0000266	-10,5346
358,15	0,0027921	0,0000302	-10,4077

Gemäß der Arrhenius-Gleichung wird der natürliche Logarithmus aus der Reaktionskonstante  $\ln(k)$  aus Tabelle 14 in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur  $1/T$  aufgetragen. Die Aktivierungsenergie  $E_A$  ergibt sich aus der Steigung der Ausgleichsgeraden der Kurve. Die Werte sind in **Abbildung 91** dargestellt.



**Abbildung 91:** Arrhenius-Auftrag des natürlichen Logarithmus der Reaktionskonstanten  $\ln(k)$  in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur  $1/T$  der Werte aus Tabelle 14 für die Laugung von **Schamotte (Second Cut)** nach Reaktionsgleichung 3

Aus der Steigung der Regressionsgeraden aus Abbildung 91 ergibt sich nach Arrhenius eine Aktivierungsenergie von 65,62 kJ/mol für die Laugung von synthetischem Siliciumdioxid:

$$E_A = -8,314 \text{ J/mol/K} \cdot (-7892,7) \text{ K} \approx 65,62 \text{ kJ/mol}$$

### **II.1.4.17 Zusammenfassung der kinetischen Untersuchungen**

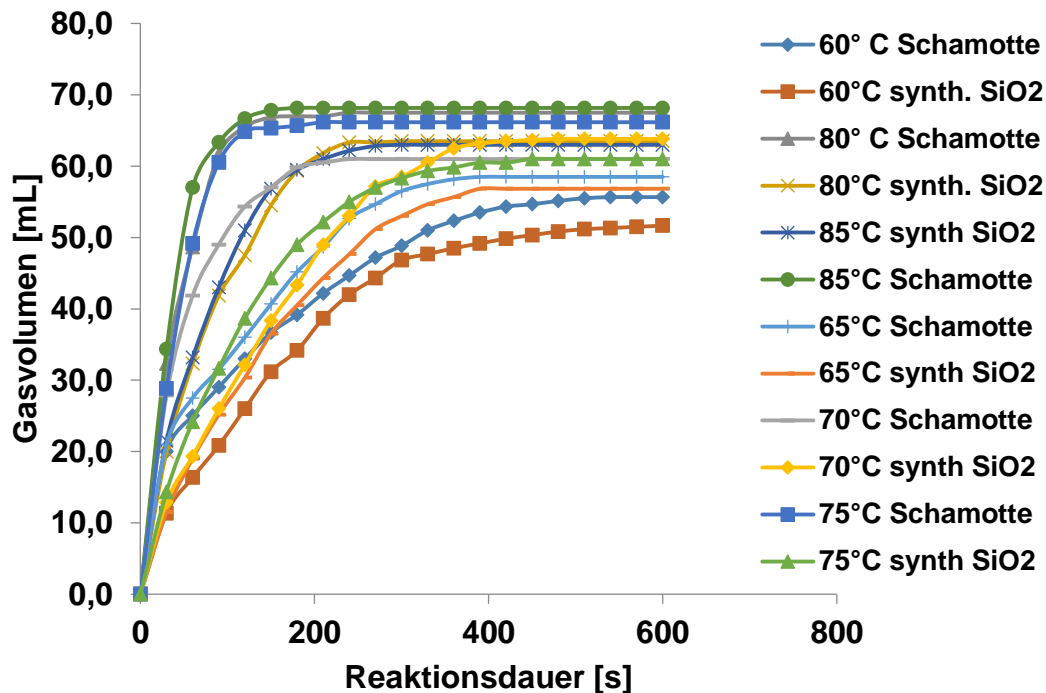
In der vorliegenden Arbeit wurde die Kinetik der Umsetzung von Schamottesteinen (Second Cut) durch Flusssäure bestimmt, die durch die Umsetzung von Natriumfluorid mit Schwefelsäure hergestellt wird. Als Vergleichsmaterial wurde synthetisches Siliciumdioxid benutzt, das der gleichen Laugung unterzogen wurde. Beide Siliciumquellen wurden zunächst röntgenographisch untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass gegenüber dem synthetischen Siliciumdioxid die Schamottesteine neben Siliciumdioxid erhebliche Mengen an Fremdionen enthielten. Darunter sind die Metalle Eisen, Natrium und im ppm-Bereich Spuren von Blei. Als Anion enthielt Schamotte zusätzlich Fluorid. Eine Untersuchung der Korngröße des Einsatzmaterials ergab, dass Korn ( $Q_{3,90}$ ) der gemahlene Schamottesteine mit 276  $\mu\text{m}$  um 120  $\mu\text{m}$  kleiner ist als beim synthetischen Siliciumdioxid mit 396  $\mu\text{m}$ . Aufgrund der Breite der Kornverteilungskurve beim Schamotte und aufgrund von Beobachtungen, dass sich im Probenmaterial Körner mit einer maximalen Korngröße von 1 mm befanden, ist davon auszugehen, dass die mittlere Korngröße des Schamottematerials größer ist als die gemessenen 277  $\mu\text{m}$ .

Zur Untersuchung der chemischen Laugungskinetik, wurden die folgenden Parameter variiert:

- Temperatur,
- Schwefelsäurekonzentration und
- die Natriumfluoridkonzentration.



Die Untersuchungen der Kinetik ergaben, dass die Umsetzung von Schamotte im Vergleich zu synthetischem Siliciumdioxid grundsätzlich schneller erfolgte als beim synthetischen Siliciumdioxid. In **Abbildung 92** ist die Zunahme des Gasvolumens der beiden Siliciumquellen in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.



**Abbildung 92:** Entwicklung des Gasvolumens während der Laugung der untersuchten Siliciumquellen (synthetisches Siliciumdioxid und Schamotte) in Abhängigkeit von der Temperatur

Wird die durchschnittliche Geschwindigkeit der Laugung in Abhängigkeit von der Temperatur betrachtet, so ist ein linearer Zusammenhang zwischen Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit erkennbar. Die Linearität deutet auf eine Reaktion erster Ordnung hin. Aufgrund des Umsatzes des Natriumfluorides mit Schwefelsäure zu Fluorwasserstoffsäure, die sich schließlich die jeweilige Siliciumquelle zu Siliciumtetrafluorid umsetzt, ist die Reaktion von der Schwefelsäurekonzentration abhängig. Bei der Laugung von synthetischem Siliciumdioxid ist bei Schwefelsäurekonzentrationen von 20 – 80% eine konstante durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit von 0,06 mL/s Gasentwicklung zu beobachten. Erst bei einer Säurekonzentration von über 80% steigt die durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit sprunghaft an. Dagegen wird bei der Laugung von Schamotte bei höherer Säurekonzentration zunächst eine

Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet, die bei einer Säurekonzentration von 78% ein Minimum durchläuft und bei Konzentrationen von über 80% analog zur Laugung von synthetischem Siliciumdioxid sprunghaft ansteigt.

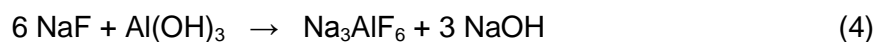
Da die Laugung von der Schwefelsäurekonzentration abhängig ist, muss die Laugung ebenso von der Natriumfluoridkonzentration abhängig sein. Mit steigender Zugabe von Natriumfluorid zur Laugelösung steigt die durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit zunächst linear und bei beiden Siliciumquellen mit gleicher Steigung parallel an. Bei einer Zugabe von 1,5 g NaF erreicht die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Laugung von synthetischem Siliciumdioxid ihr Maximum und bleibt danach konstant. Währenddessen steigt die durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit bei der Laugung von Schamotte weiter an und erreicht ein Maximum bei einer Zugabe von 2,4 g Natriumfluorid. Bei höheren Natriumfluoridkonzentration fällt die Reaktionsgeschwindigkeit abrupt ab. Die weiteren Untersuchungen der Kinetik ergaben, dass es sich bei der Laugung um eine Reaktion erster Ordnung handelt. Die Aktivierungsenergie lag überraschenderweise bei der Laugung von Schamotte mit 65,62 kJ/mol bedeutend höher als bei der Laugung von synthetischem Siliciumdioxid mit 35,70 kJ/mol. Obwohl die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Laugung von Schamotte größer ist, wird mehr Aktivierungsenergie zum Start der Laugungsreaktion benötigt.

## II.1.5 Ergebnisse des Vorhabens

Mit Hilfe des Technikums am Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik (IFAD) der TU-Clausthal konnte ein mechanischer Verfahrensweg zur Aufbereitung von SPL entwickelt werden. Anschließend wurde für die chemische Aufbereitung der Kathodenkohle aufgrund der drohenden Emission von Gefahrstoffen wie Cyaniden und Fluoriden zunächst eine pH-neutrale und basische Laugung durchgeführt. Die kinetische Untersuchung der basischen Laugung ergab jedoch eine ungünstige Konzentrationsabhängigkeit der Laugungsgeschwindigkeit (Abbildung 22). Durch die Laugung soll die Kathodenkohle gereinigt werden, sodass sie anschließend flotiert werden kann und das Kohlekonzentrat den Bestimmungen

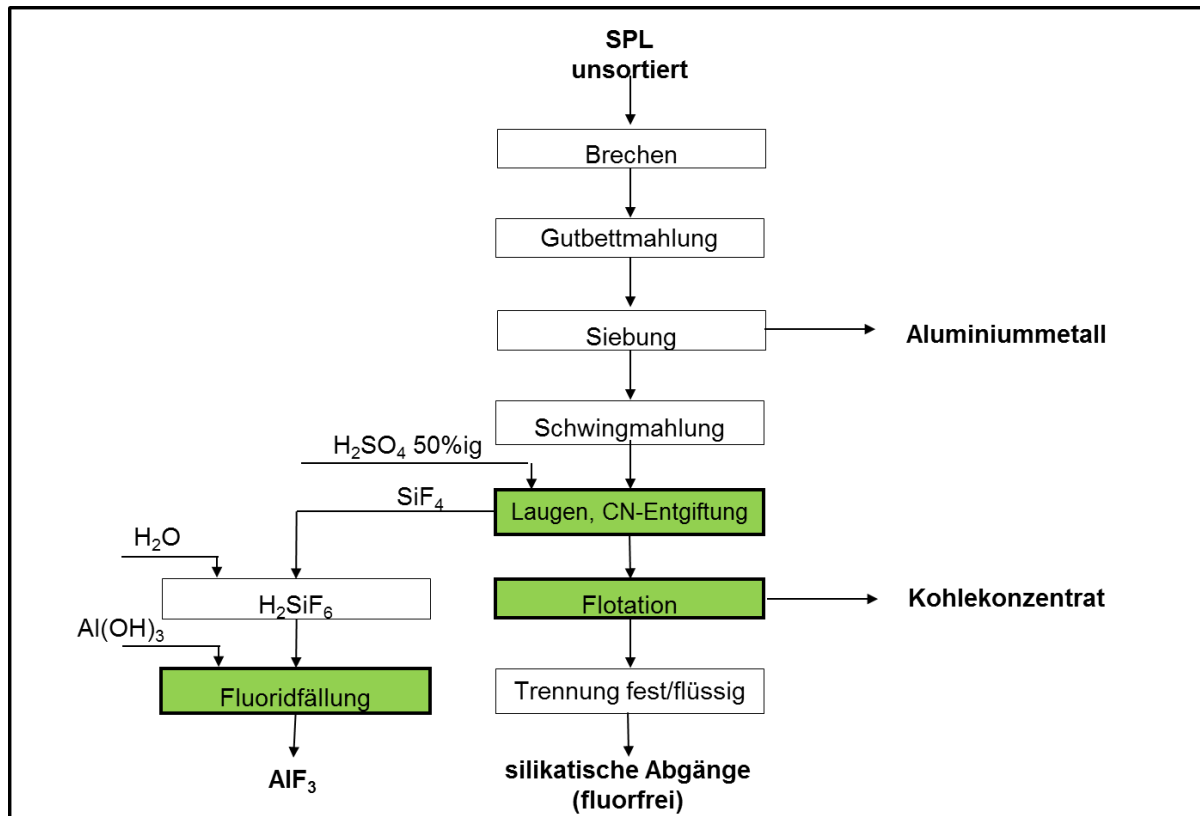
für einen Ersatzbrennstoff entspricht. Da es sich beim SPL-Ausbruch jedoch um ein heterogenes Material handelt, dessen Fluorgehalt unter anderem abhängig von der Standzeit der Elektrolysezelle in der Aluminiumhütte ist [TRIMET, Øye94, Lever88, Wilkening90, Grolman95, LOSSIUS00, Brunk94, Rutlin97, Siljan90, HOP04, Rutlin21] besteht die Gefahr, dass das Ausbringen von Fluor unvollständig ist und das durch Flotation gewonnen Kohlekonzentrat als Ersatzbrennstoff die Fluorgrenzwerte überschreitet. Dieses Problem kann zwar bewältigt werden durch eine mehrstufige basische Laugung bei erhöhtem analytischem Aufwand, jedoch wird ein basisches Verfahren dadurch unwirtschaftlich. Die Unwirtschaftlichkeit wurde ebenfalls von chinesischen Wissenschaftlern erkannt [Wang13]. Deshalb wird in der Aluminiumhütte in Jiangxi, VR China ein wasserbasierendes Laugeverfahren zur Vorbereitung der Kathodenkohle auf die anschließende Flotation angewendet. Das basische LCL&L Verfahren verzichtet vollständig auf die Weiterverwendung der Kathodenkohle.

Eine wirtschaftliche Nutzung der basischen Lauge die neben Fluoriden auch Natriumionen enthält ist nicht möglich, da bei Anwesenheit von Natriumionen die Kristallisation pH-Wert unabhängig stets zum Kryolith führt.



Produkte wie Kryolith [Müller59] und auch Flussspat ( $\text{CaF}_2$ ) sind in den modernen Aluminiumgewinnungsanlagen durch Substitution mit Aluminiumfluorid unbedeutend. Mit einem Verbrauch von 40 kg pro Tonne Primäraluminium [Bertau04] besitzt Aluminiumfluorid bei einem Preis von 900 – 1400 USD (92%ig) eine hohe wirtschaftliche Bedeutung. Denkbar wäre allenfalls eine Verschneidung der Kristallisationsprodukte mit aufbereiteter Salzschlacke als Flussmittel [Befesa09] bei geringem wirtschaftlichen Erlös.

Am Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik (IFAD) wurde deshalb eine neue saure Prozesstechnik entwickelt. **Abbildung 93** stellt das Verfahrenskonzept dar.



**Abbildung 93:** Verfahrenskonzept zur sauren Aufbereitung

Das unsortierte SPL wird einer dreistufigen Zerkleinerung unterzogen. Durch Einsatz der Gutbettwalzenmühle gelingt es mit anschließender Siebung reine Aluminiummetallkonzentrate zu bekommen, die frei von SPL-Resten sind. Das nach der Siebung verbleibende Feinkorn kleiner 3 mm wird durch Schwingmahlung auf Korngrößen kleiner 0,3 mm gemahlen. Die Schwingmühle mit ihrer im Wesentlichen schlagenden Beanspruchung hat einen großen Zerkleinerungsfortschritt. Die anschließende saure Laugung wird mit 50%iger Schwefelsäure durchgeführt, wobei die exotherme Umsetzung zu Temperaturen bis 80°C führt. Unter diesen Bedingungen entwickelt sich Siliciumtetrafluorid, das in einem Parallelschritt in Hexafluorokieselsäure überführt wird. Gleichzeitig findet während der Laugung eine Cyanidentgiftung mit Hilfe von gelösten Eisenionen zu Hexacyanoferraten statt. Aus der nunmehr fluoridfreien Suspension wird die Kathodenkohle flотиert und die

Abgänge stellen einen silikatischen Rest dar, der deponiefähig ist. Die in einem Paralleltank bei der Laugung abgetrennte Kieselsäure wird durch stöchiometrischen Zusatz von Aluminiumhydroxid zu Aluminiumfluorid umgesetzt.

Es ergeben sich mit dieser neuen Strategie aus SPL folgende Produkte:

- metallisches Aluminium,
- Kohlekonzentrat zur thermischen Verwertung,
- Aluminiumfluorid für die Primäraluminiumgewinnung (Kreislauf),
- deponiefähige, silikatische Abgänge.

Aus der Aluminiumhütte der Firma TALUM in Slowenien wurden Proben sauer Aufbereitet und die Produkte gereinigte Kathodenkohle und Aluminiumfluorid untersucht. Die Analyseergebnisse des Talum Instituts zeigen **Abbildung 95** für die Kathodenkohle und **Abbildung 96** für das auskristallisierte Aluminiumfluorid. Beide Produkte entsprechen den Anforderungen der slowenischen Aluminiumhütte.

### REZULTATI ANALIZ

parameter	enota	izražen kot	standard	rezultat	začetek zaključek
<b>ANORGANSKI PARAMETRI</b>					
Vlaga (105°C) (Feuchtigkeit) %			Interna metoda	0.10	30.12.2014 30.12.2014
Hlapne snovi (flüchtige Stoffe) %			ASTM 3175	17.31	30.12.2014 30.12.2014
C-fix %			ASTM 3172/73	50.96	24.11.2014 30.12.2014
Žveplo (Schwefel) %			XRF	2.28	19.11.2014 19.11.2014
Pepel (800°C) (Asche) %			ISO 8005	31.63	30.12.2014 30.12.2014
Fluoridi	mg/kg	F-s.s.	SIST ISO 10359-2	21694	18.11.2014 19.11.2014

Opomba: Sestavni del "Poročila o preskusu" je "Priloga k Poročilu o preskusu".

Vodja laboratorija:

Majda Rola, univ. dipl. inž. kem. tehnol.

Direktor:

dr. Marko Homšak

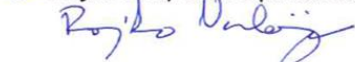
TALUM • INŠTITUT d.o.o.  
K I D R I Č E V O

**Abbildung 95:** Analyse des Flotationsproduktes / Kohlekonzentrat

<b>REZULTATI ANALIZ</b>					
parameter	enota	izražen kot	standard	rezultat	začetek zaključek
<b>ANORGANSKI PARAMETRI</b>					
Žarilna izguba (105-550°C)	%		ISO 3392	40.84	19.11.2014 20.11.2014
Na <sub>2</sub> O	%		ISO 4279	0.41	19.11.2014 19.11.2014
AlF <sub>3</sub>	%		Interna metoda	63.24	19.11.2014 19.11.2014
SiO <sub>2</sub>	%		XRF	0.094	18.11.2014 18.11.2014
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%		XRF	2.353	18.11.2014 18.11.2014
CaO	%		XRF	<0.0100	18.11.2014 26.11.2014
SO <sub>3</sub>	%		XRF	0.999	18.11.2014 18.11.2014
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%		XRF	<0.0010	18.11.2014 21.11.2014
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -prosti	%		Izračun	<0.01	19.11.2014 19.11.2014
<b>FIZIKALNI PARAMETRI</b>					
Realna gostota s helijem	g/cm <sup>3</sup>		DIN 51913	2.166	20.11.2014 24.11.2014

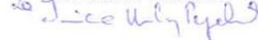
Vodja laboratorija:

Majda Rola, univ. dipl. inž. kem. tehnol.



Direktor:

dr. Marko Homšak



TALUM • INŠTITUT d.o.o.  
K I D R I Č E V O

**Abbildung 96:** Analyse des Aluminiumfluorides

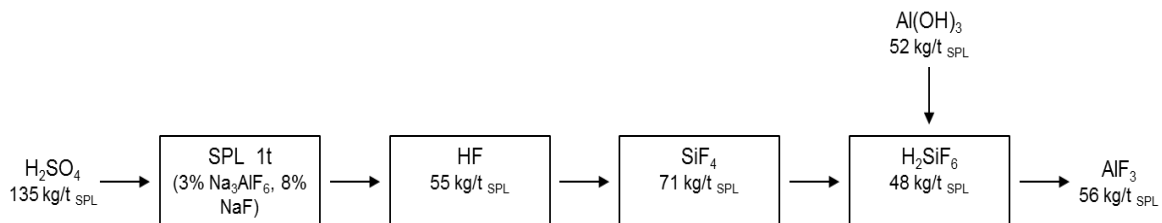
Ein Vergleich der Analysenergebnisse des aus SPL gewonnenen Aluminiumfluorides mit den Anforderungen der Hydro Aluminium Rolled Products GmbH in **Tabelle 15** zeigt, dass das Fluorid ebenfalls den Anforderungen entspricht.

**Tabelle 15:** Analyse eines nach saurer SPL – Laugung ausgefällten Aluminiumfluorides

Verbindung	Analysenmethode	Massenprozent (ist)	Massenprozent (soll)
Na <sub>2</sub> O	ISO 4279	0,41	max. 0,5 %
AlF <sub>3</sub>		63,24 (90% calciniert)	min. 89,0 %
SiO <sub>2</sub>	XRF	0,094	max. 0,2 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	XRF	2,353	max. 0,05 %
CaO	XRF	<0,01	max. 0,07 %
SO <sub>3</sub>	XRF	0,999	max. 1,0 %
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	XRF	<0,001	0,02 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		<0,01	max. 9,0 %

Somit ist anzunehmen, daß das sekundär gewonnene Aluminiumfluorid weltweit eingesetzt werden kann. Eine wirtschaftliche Bilanzierung der Fluorprodukte zeigt

**Abbildung 97.**



**Abbildung 97:** Wirtschaftliche Bilanzierung der Fluorprodukte

Wenn alle verwertbaren Produkte der Aufbereitung von 1 Tonne unsortiertem SPL zugrunde gelegt werden, ergibt sich pro forma folgende Rechnung:

- Aluminium 20 bis 100 kg:	33 bis
164 €	
- gereinigte Kathodenkohle [Fangyi01] (Heizwert > 20.000 kJ/kg) :	30 €
- Aluminiumfluorid (87 bis 93%) 56 kg:	97 €
	<hr/>
	160 – 291 €

Als Reagenzienkosten pro Tonne SPL fallen an:

- Schwefelsäure 135 kg:	31 €
- Flotationsreagenzien:	10 €
- Aluminiumhydroxid:	23 €
	<hr/>
	64 €

Im Vergleich zu allen bekannten Verfahren der Aufbereitung von SPL wird hier erstmalig versucht, die vorhandenen Wertstoffe vollständig zu gewinnen. Wie die Kalkulation der verwertbaren Produkte zeigt, können durch ein stoffliches Recycling aller Wertstoffe zusätzliche Erlöse erzielt werden, sodass das Aluminiummetallkonzentrat nicht der einzige Kostenträger für das Recycling von SPL ist.



## Literaturverzeichnis

- [ALCOA] ALCOA Inc. USA: Overview of SPL Treatment Processes, Präsentation
- [Alumin14] Gesamtverband der Aluminiumindustrie e. V, Internet  
<http://www.aluinfo.de/index.php/produktion.html> , Düsseldorf, 2014
- [Arrhenius1889] Svante Arrhenius, Z. Phys. Chem. 1889, 4, S. 226–248.
- [Atkins13] Peter W. Atkins und Julio De Paula: Physikalische Chemie, 5., Neubearb. Auflage, Weinheim : Wiley-VCH, 2013, Weinheim, Kapitel 21, Seite 831-852
- [Bauer00] Theresia Bauer, Peter Schützbach: Verfahren zur Konzentrationsbestimmung von Säuren in einem Säuregemisch, Patent DE19852242A1  
Wacker Siltronic Gesellschaft für Halbleitermaterialien AG, 84489 Burghausen, DE, 08.06.2000
- [Befesa09] Befesa Aluminio Bilbao, S.L. „Process for Recycling Spent Potlinings (SPL) from Primary Aluminium production (07/2009). WIPO Patent Application WO/2009/092539, 2009
- [Bertau04] M.Bertau , A. Müller, P. Fröhlich, M. Katzberg: Industrielle anorganische Chemie, Wiley –VCH, 2004
- [Bontron93] J.C. Bontron, D.Larozze, P. Personnet: The SPLIT Process: Aluminum Pechiney Method for the Safe Disposal of Spent Potlining, Light Metals, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, 1993, Seite 393 - 398.
- [Brunk94] F. Brunk, “Corrosion and Behaviour of Fireclay Bricks of Varying Chemical Composition Used in Bottom Lining of Reduction Cells”, Light Metals (1994), pp. 477-482
- [Chapman08] C. Chapman, L. Hao: METHOD FOR TREATING SPENT POT LINER, WIPO Patent Application WO2008117044 (A2), 2008
- [Commodas10] CommodasUltrasort, Don't Burn Rocks!, Coal Preparation, International Mining, December 2010
- [Cuzzato06] Paolo Cuzzato, Verfahren zur Herstellung von Aluminiumfluorid, Patent DE69932280
- [DIN51719] DIN 51 719 Bestimmung des Aschegehaltes

- [Early99] K. Early, "Ormet Aluminum installs the first full-scale SPL recycling facility in North America", *Light Metal Age* 57 (1999) 1-2, pp. 88, 90, 91
- [EKOF14] EKOF Flotation GmbH <http://www.ekof.de/kohle.html> (20.03.2014)
- [Fangyi01] Fangyi Li; Qing Li Recovery of Waste Cathode Inner Liner of Cell in Aluminium Electrolyser *Journal: Conservation and Utilization of Mineral Resources; China, 2001*
- [Felling96] G. Felling, P. Webb, D. Strahan, "Spent potlining treatment using the Reynolds Metals' low temperature process". *Light Metals 1996*, eds. M. Avadesian, R. Guilbault and D. Ksinsik (CIM, Montreal, Québec), pp. 107-115
- [Francis14] C. Francis, G. Denis, D. Dany: HIGH-CARBON SPENT POT LINING AND METHODS OF FUELING A FURNACE WITH THE SAME, Patent WO 2014/026138 A1, 2014
- [Grolman95] Robert J. Grolman, George C. Hollywell, Frank M. Kimmerie, Gilles R. Tourcotte: Recycling of Spent Pot Lining, US-Patent 6,596,252 B2, 1995
- [Gyrna80] B. Gyrna, Processing of spent cell lining materials from electrolytic reduction cells for production of aluminium, GB 2056422-A, 1980
- [Hayek 61] E. Hayek und K. Kleboth, Ursachen der Löslichkeit von Siliciumdioxid in Hexafluorokieselsäure, Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität, Innsbruck, 31.07.1961
- [Hofman72] Hofmann, Helmut ; Jander, Gerhart: *Qualitative Analyse*, Walter de Gruyter, Berlin, 1972, Seite 228
- [Holleman95] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage de Gruyter, 1995
- [Hollywell13] G. Hollywell, R. Breault: *An Overview of Useful Methods to Treat, Recover, or Recycle Spent Potlining*, The Minerals, Metals & Materials Society, 2013
- [HOP04] HOP, J., STØRE, A., FOOSNÆS, T., AND ØYE, H.A. Chemical and physical changes of cathode carbon by aluminium electrolysis, VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004
- [Jenkins92] D. H. Jenkins: RECOVERY OF ALUMINIUM AND FLUORIDE VALUES FROM SPENT POT LINING, Patent WO 92/12268, 1992
- [Kidd93] I. L. Kidd, G.D. Dillet, K. Nugent, D. P. Rodda: Further development of the Comtor process for SPL treatment, *LightMetals Light Metals 1993*, S. 389–392

- [Kim84] B. C Kim, E. J. Mezey, D. R. Hopper, A. Wensky, R. Heffelfinger, S. E. Rogers: Laboratory Feasibility Studies for the Fluidized-Bed Combustion of Spent Potlining from Aluminium Reduction, United States Environmental Protection Agency, 1984
- [Lever88] G. Lever: Preparation of aluminium fluoride from scrap aluminium cell potlinings, Europäisches Patent, EP 0117616 B1, 1988
- [LOSSIUS00] L. P. LOSSIUS, H. A. ØYE Melt Penetration and Chemical Reactions in 16 Industrial Aluminum Carbon Cathodes, METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B, 2000, Seite 1213 - 1224
- [Miksa03] Miksa, D., Homsak, M., Samec, N.: Spent Potlining utilisation possibilities, Waste Management Resource 21, p. 467-473, 2003.
- [Morrow32] John E. Morrow: Process for the Recovery of Cylolite, Aluminium Company of America, Pittsburgh Pennsylvania US Pat. Nr. 1.871.732, 1932.
- [Müller59] Müller P. H.: Das Fluorproblem in der Aluminiumindustrie, Z. Erzmetall 12, 1959, S. 400-405
- [Nan14] Li Nan, Li Rongxing, Xie Gang, Hou Yanqing, Yu Xiaohua, Chen Lin, Wang Zuxu: Separating carbon and electrolyte in spent pot linings by floatation, Advanced Materials Research Vols. 881-883, 2014
- [Norsk13] Norsk Hydro ASA Firmeninformationen: Internet <http://www.hydro.com/en/Press-room/News/Archive/2013/From-waste-to-resource/>
- [Office99] Office of Industrial Technologies Energy Efficiency and Renewable Energy U.S. Department of Energy, TECHNOLOGY FOR CONVERTING SPENT POTLINER (SPL) TO USEFUL GLASS FIBER PRODUCTS, Washington D.C., 1999
- [Øye94] H. A. Øye, Treatment of Spent Potlining in Aluminium Electrolysis, a Major Engineering and Environmental Challenge Energeia; Vol. 5, No. 1 CAER-University of Kentucky, 1994
- [Patzelt93] PATZELT, NORBERT, DIPL.-ING, BLASCZYK, GOTTHARDT, DIPL.-ING, MATERIAL BED ROLLER MILL, Europäisches Patent EP0386520 (B1), 1993
- [PREVOR] Produktdokumentation Flusssäure HF, CAS Nr. 7664-39-3, Erstversorgung von Augen und Haut nach Kontamination mit Gefahrstoffen, PREVOR Vorbeugen und Retten, Forschungslabor Toxikologie & Umgang mit chemischen Risiken

- [Resch60] Dipl.-Chem. Karl Resch, Beiträge zur Kenntnis des Zustandes der Salzschnmelzen der Systeme NaF-AlF<sub>3</sub> und NaF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unter den Bedingungen der Aluminium-Elektrolyse, Clausthal, Bergak., F. f. Bergbau u. Hüttenw., Diss., 31. Mai 1960
- [Riedel08] Erwin Riedel, Allgemeine und anorganische Chemie, Walter De Gruyter 8. Auflage, 2008
- [RÖMPP96] RÖMPP Lexikon Chemie, Band 4 M-Pk Herausgegeben von Jürgen Falbe, Manfred Regitz, Thieme Verlag, 1996-1999 (10. Auflage)
- [Rutlin21] J. Rutlin ,T. Grande: Fluoride Attack on Alumino-Silicate Refractories in Aluminium Electrolysis Cells, Light Metals 1997, Seite 295-301
- [Schönfelder13] Dr. -Ing Ingo Schönfelder, Vortrag: Recycling von Elektrolyseausbruch, Clausthal-Zellerfeld, 10. 04. 2013
- [Schönfelder0913] Dr.- Ing. Ingo Schönfelder Vortrag: Recycling von Elektrolyseausbruch & Rückgewinnung von Kathodenkohle Clausthal-Zellerfeld, 12. 09. 2013
- [Schubert96] Heinrich Schubert, Aufbereitung fester Stoffe, Flotation, Band II: Sortierprozesse, 4., völlig neu bearbeitete Auflage, 1996
- [Siljan90] O.-J. Siljan, Sodium Aluminium Fluoride Attack on Alumino- Silicate Refractories, Dr.Ing.thesis, Department of Inorganic Chemistry, Norwegian Institute of Technology (1990)
- [TRIMET] Analysen des Projektpartners TRIMET Aluminium SE, Niederlassung Hamburg
- [USGS14] U.S. Geological Survey, Internet  
<http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/aluminum/mcs-2014-alumi.pdf>, 2014
- [VORTEC02] VORTEC CORPORATION, ,R&D of a Cyclone Melting Technology for Converting SPL to Useful Glass Fiber Products, Final Report, COLLEGEVILLE, Mai 2002
- [Wang13] Wangxing Li, Xiping Chen: Development Status of Processing Technology for Spent Potlining in China, Essential Readings in Light Metals: Electrode Technology for Aluminum Production, Volume 4, Pages: 1064–1069, 2013
- [Wendt55] Wendt, G: Verfahren zur Gewinnung von Kryolith aus Aluminium- und Fluorverbindungen enthaltenden Stoffen, Vereinigte Aluminiumwerke, Berlin und Bonn, Deutsches Patent Nr. 925407, 21 März 1955
- [Wendt57] Process of producing cryolite from washing and waste liquors containing sodium fluoride, Günther Wendt, Patent US2783128(A), Prioritätsnummer: DEX327266 19531029, Vereinigte Aluminium-Werke Aktiengesellschaft ,1957

- [WendtErz55] Wendt, G.: Synthetische Kryolithe in der Aluminiumindustrie, Z. Erzmetall 8 (1955), S. 207-214
- [Wiberg64] Wiberg, Egon, A. F. Holleman: Lehrbuch der anorganischen Chemie : mit einem Anhang Chemiegeschichte und einer Raumbilder-Beilage sowie 177 Figuren und 29 Struktur-Bildern in stereoskopischer Darstellung, Walter de Gruyter, Berlin, 1964, Seite 322-324
- [Wilkening90] S. Wilkening : Verfahren zur Aufarbeitung fluorhaltiger Rückstände, Deutsche Patent DE 4025083 A1, 1990

## **Anhang:**

### **Mechanische Aufbereitung**

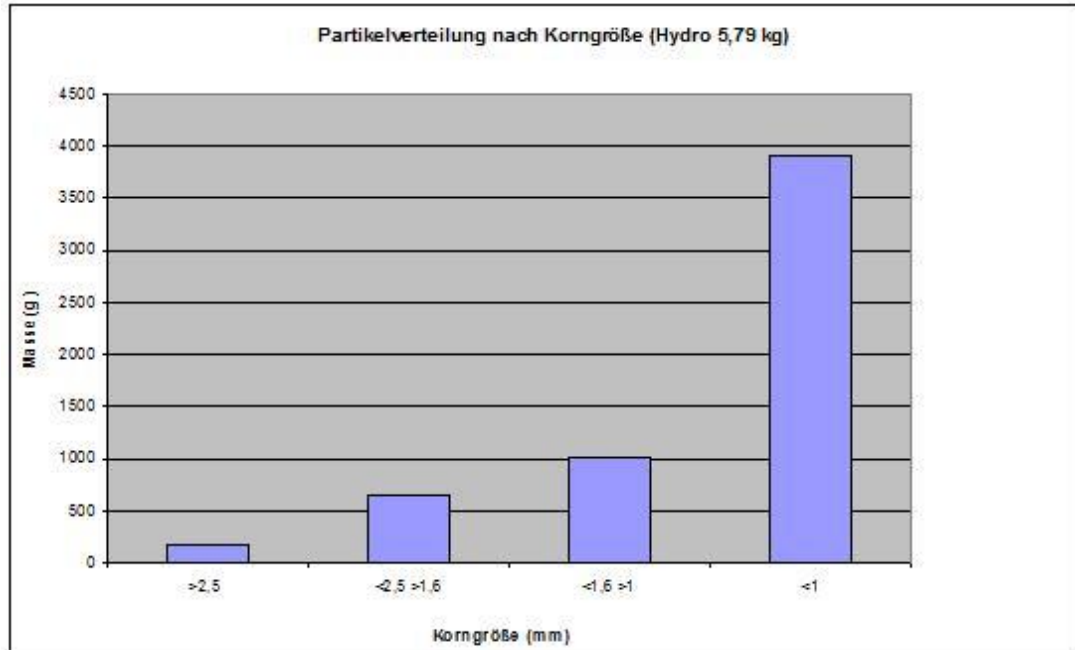


Abbildung 1: Kornverteilung der ersten Probe der Hydro GmbH

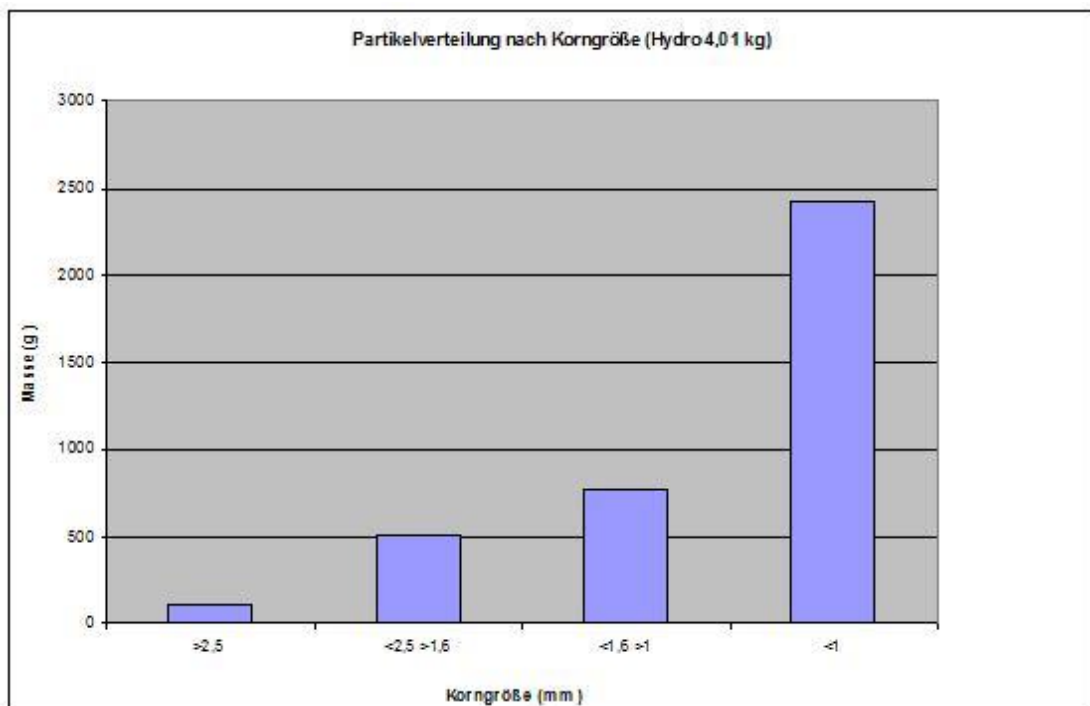


Abbildung 2: Kornverteilung der zweiten Probe der Hydro GmbH

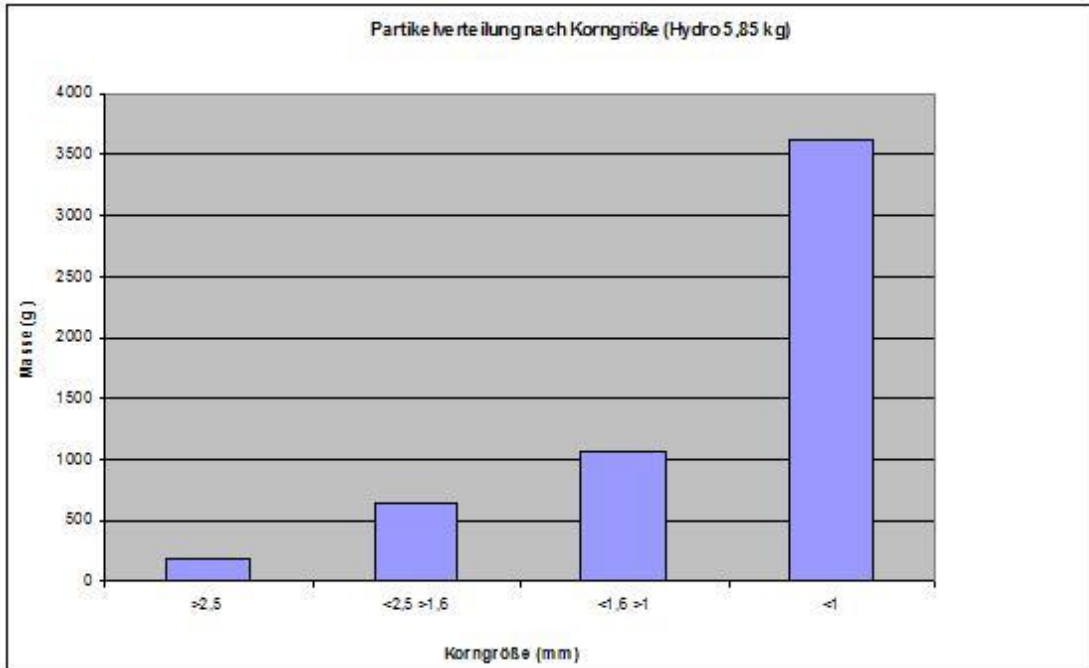


Abbildung 3: Kornverteilung der dritten Probe der Hydro GmbH

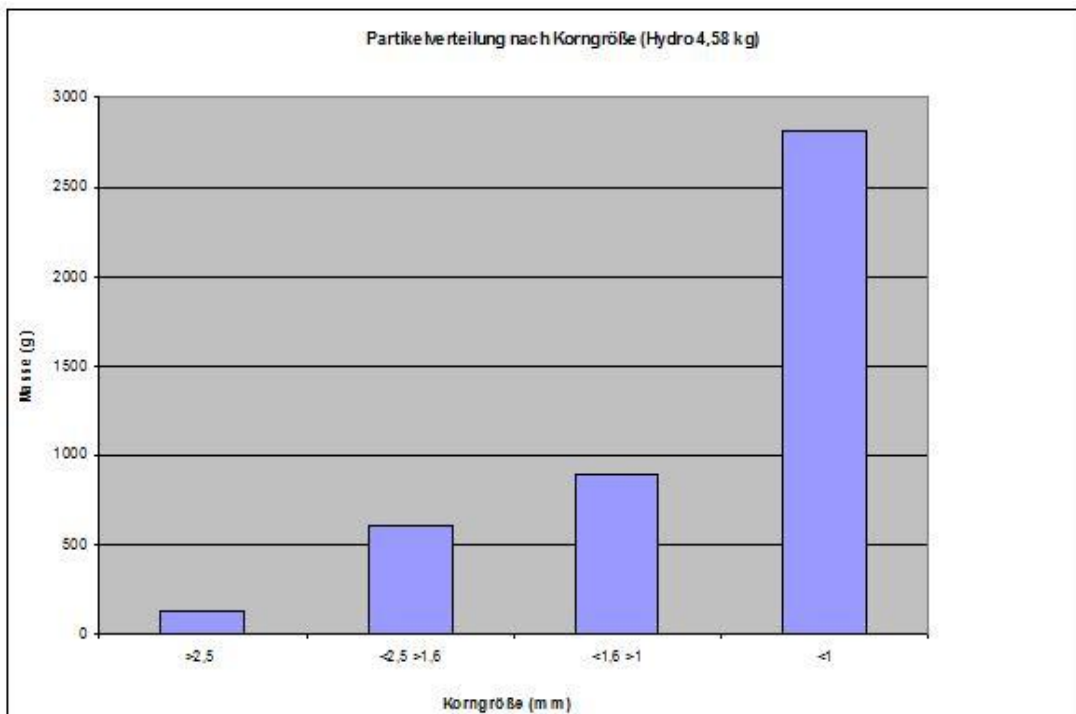


Abbildung 4: Kornverteilung der vierten Probe der Hydro GmbH

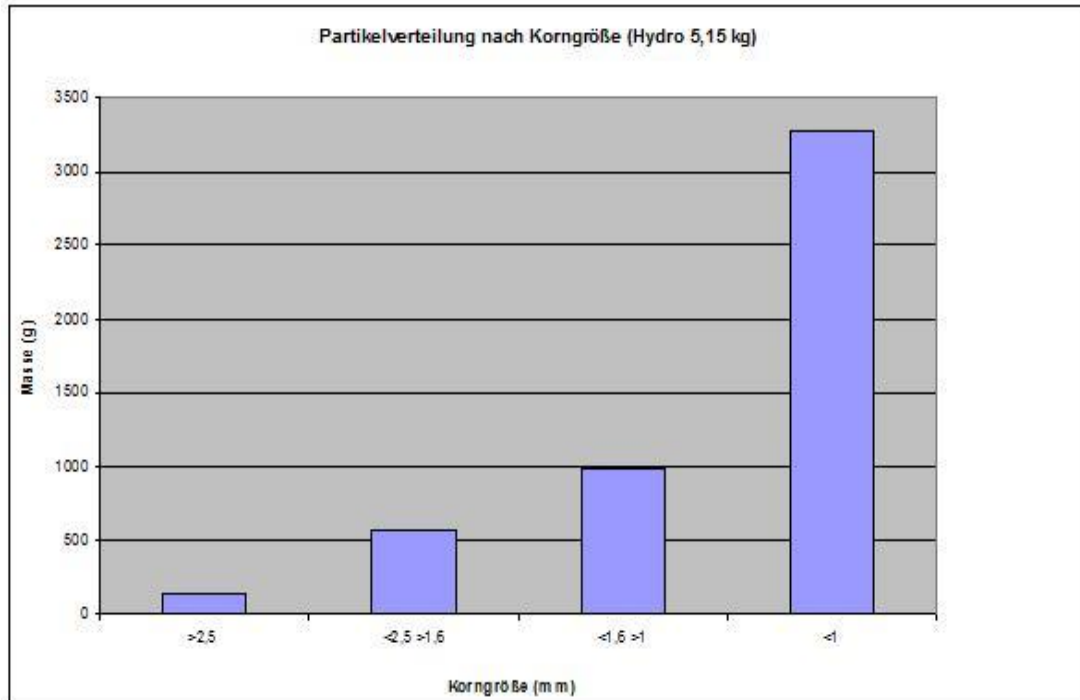


Abbildung 5: Kornverteilung der fünften Probe der Hydro GmbH

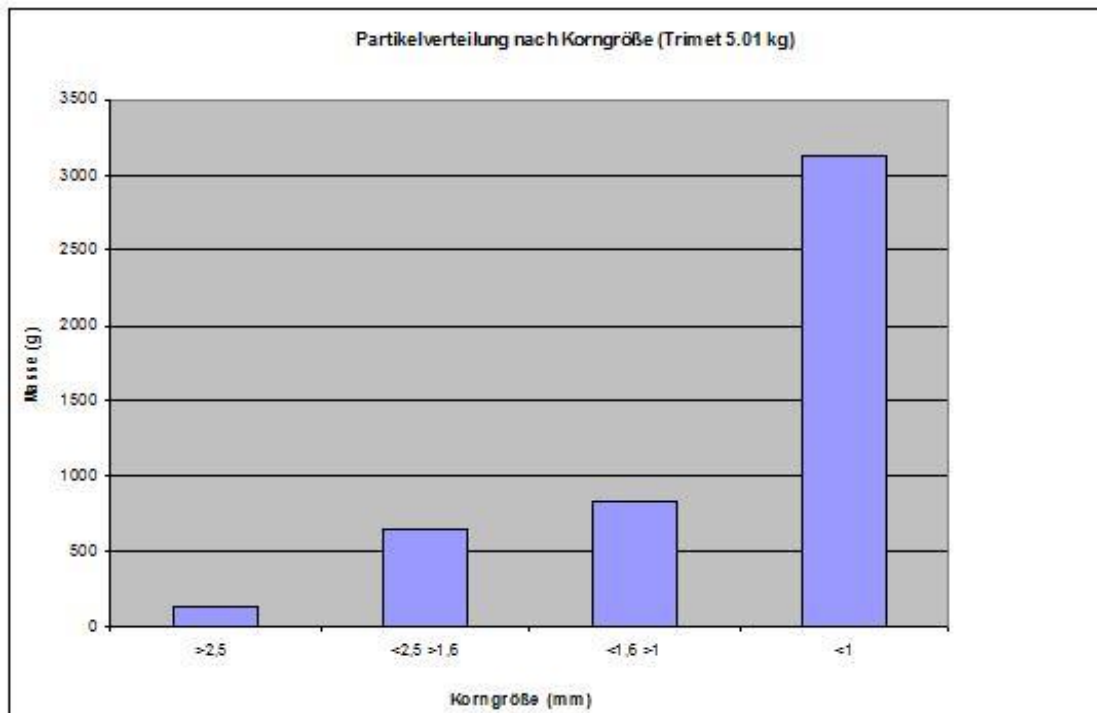


Abbildung 6: Kornverteilung der ersten Probe der Trimet AG



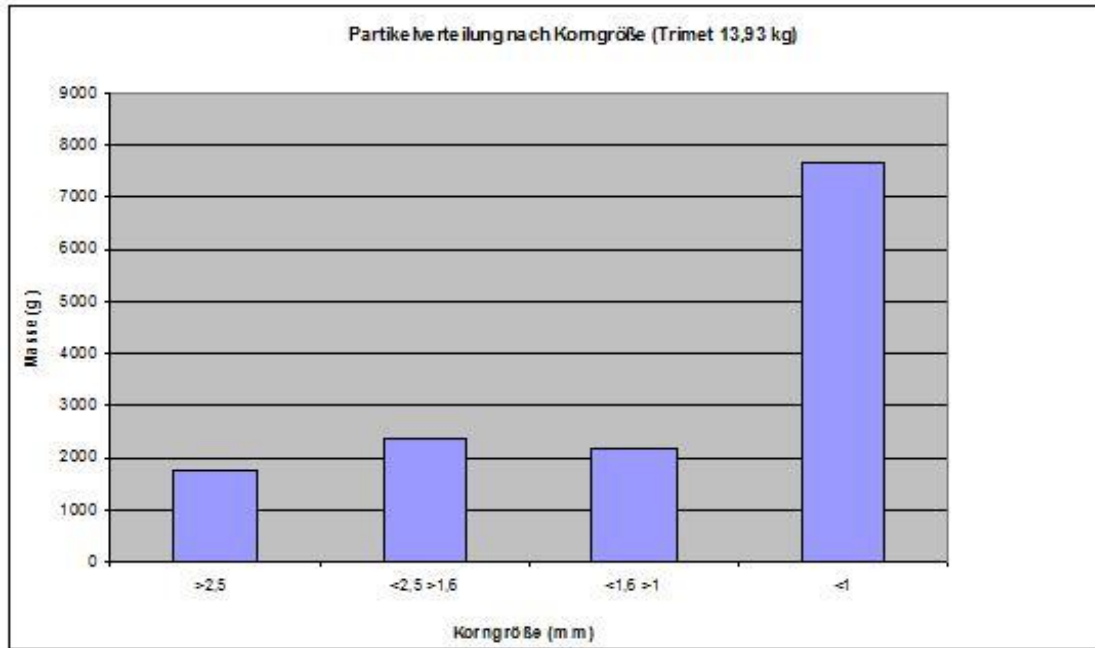


Abbildung 7: Kornverteilung der zweiten Probe der Trimmet AG

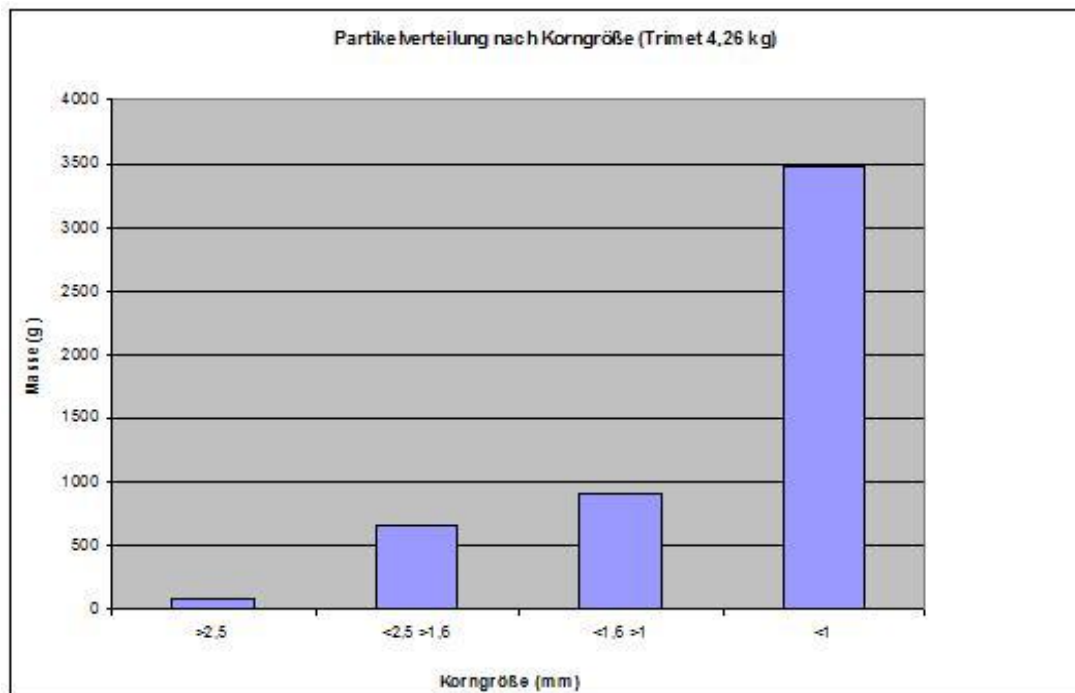


Abbildung 8: Kornverteilung der dritten Probe der Trimmet AG

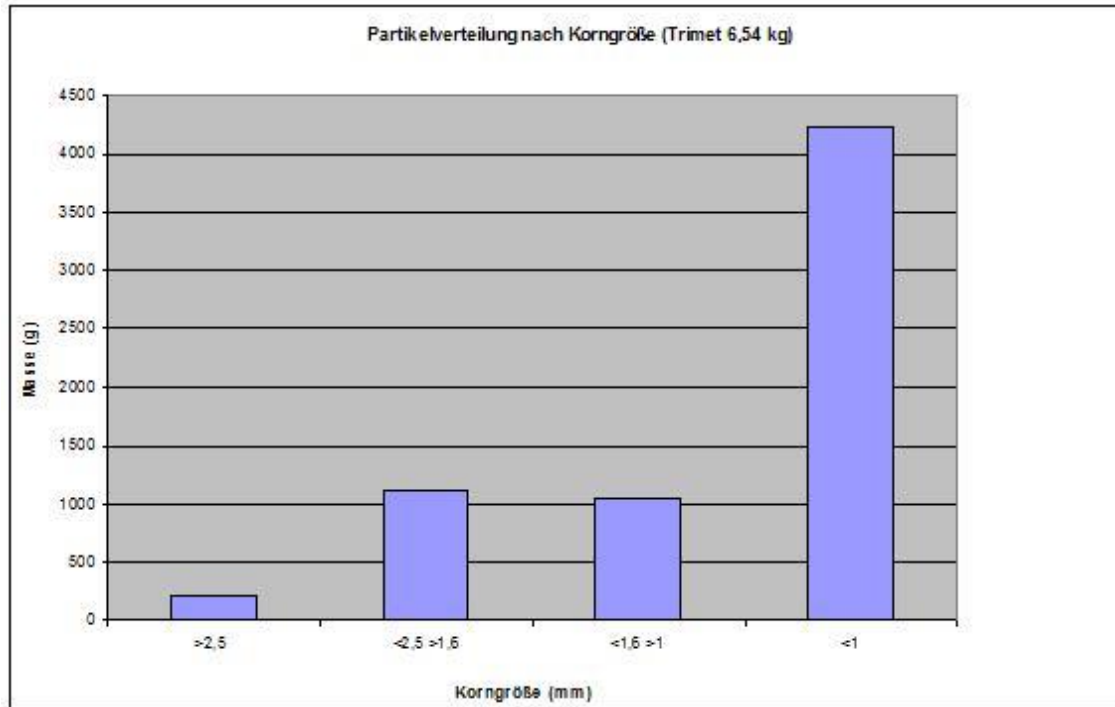


Abbildung 9: Kornverteilung der vierten Probe der Trimet AG

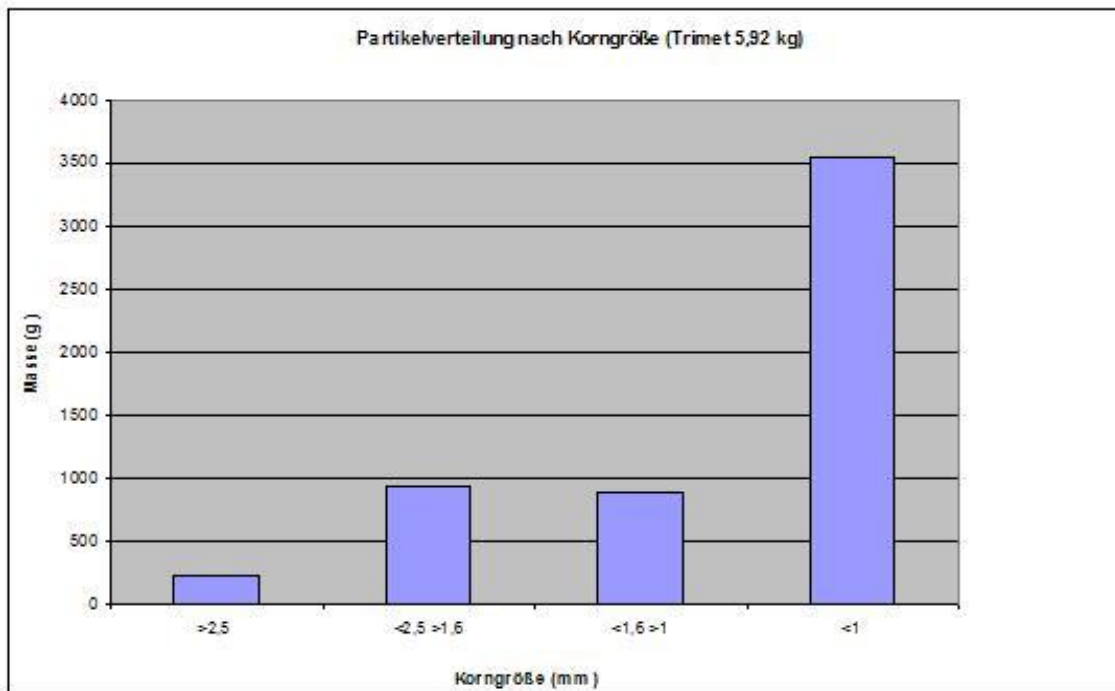


Abbildung 10: Kornverteilung der fünften Probe der Trimet AG

**Tabelle 1:** Versuchsergebnisse der mechanischen Aufbereitung von Proben der Hydro GmbH

Probe-Nr.	Masse (g)	Kornverteilung		Metall- Plättchen (g)	Ausbringen von Metall (%)
		(mm)	(g)		
H1	5790	< 1	3899,2	40,9	0,71
		> 1, < 1,6	1016,4		
		> 1,6, < 2,5	654,3		
		> 2,5	177,0		
H2	4010	< 1	2424,7	33,0	0,82
		> 1, < 1,6	772,4		
		> 1,6, < 2,5	503,8		
		> 2,5	114,2		
H3	5850	< 1	3616,7	45,5	0,78
		> 1, < 1,6	1065,5		
		> 1,6, < 2,5	643,3		
		> 2,5	185,6		
H4	4580	< 1	2810,0	25,6	0,56
		> 1, < 1,6	893,8		
		> 1,6, < 2,5	604,9		
		> 2,5	128,7		
H5	5150	< 1	3265,1	40,2	0,78
		> 1, < 1,6	989,7		
		> 1,6, < 2,5	575,2		
		> 2,5	142,5		

**Tabelle 2:** Versuchsergebnisse der mechanischen Aufbereitung von Proben der Trimet AG

Probe-Nr.	Masse (g)	Kornverteilung		Metall- Plättchen (g)	Ausbringen von Metall (%)
		(mm)	(g)		
T1	5010	< 1	3123,6	6,7	0,13
		> 1, < 1,6	835,4		
		> 1,6, < 2,5	643,2		
		> 2,5	126,2		
T2	13930	< 1	7648,2	18,6	0,13
		> 1, < 1,6	2170,6		
		> 1,6, < 2,5	2372,6		
		> 2,5	1734,1		
T3	4260	< 1	3477,1	2,9	0,07
		> 1, < 1,6	906,6		
		> 1,6, < 2,5	655,6		
		> 2,5	83,6		
T4	6540	< 1	4233,1	14,8	0,23
		> 1, < 1,6	1052,0		
		> 1,6, < 2,5	1108,9		
		> 2,5	200,7		
T5	5920	< 1	3553,2	3,4	0,06
		> 1, < 1,6	879,9		
		> 1,6, < 2,5	942,5		
		> 2,5	230,0		



## **II.2. Wichtige Positionen und zahlenmäßiger Nachweis**

Siehe Schlussverwendungsnachweis vom 28.09.2015.

## **II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**

Das IEPALT Partnerland Brasilien produziert etwa 1,44 Mio. t/a Primäraluminium (2012) [USGS14]. Bei einem Anfall von 20 bis 30 kg [Miksa03] Kathodenkohle pro Tonne Aluminium werden 28.800 bis 43.200 t/a SPL - Ausbruch abgelagert, die bisher keiner Verwertung zugeführt werden konnten. In Deutschland sank die Jahresproduktion von Primäraluminium mit 432.500 t/a im Jahr 2011 auf 410.000 t/a im Jahr 2012 [Alumin14] [USGS14]. Das Aufkommen von SPL liegt bei 8.200 bis 12.300 Tonnen pro Jahr, wobei der Projektpartner Hydro durch die Verträge mit der Firma Rockwool verlängert hat, die SPL-Kathodenkohle als Energieträger für die Herstellung von Isolationsmaterialien [Norsk13] verwendet.

In Brasilien wird SPL offen und ohne Schutz gegen Umwelteinflüsse gelagert. Durch umweltgefährliche, wasserlösliche Verbindungen im SPL wie Natriumcyanid und Natriumfluorid kommt es zu Auswaschungen der Halden und somit zur Verbreitung der Schadstoffe im Ökosystem. Betroffen sind vor allem Böden und Gewässer.

Durch Verschärfung der Umweltauflagen sind die in Brasilien ansässigen Primäraluminiumhütten dazu gezwungen, die vorhandenen Halden gegen Umwelteinflüsse beispielsweise durch Immobilisierung zu schützen oder zu sanieren. Erschwerend kommt hinzu, dass entgegenläufig der deutschen Praxis SPL in first Cut (Kathodenkohle) und second Cut (Schamottesteine) zu trennen, beide SPL-Fraktionen in Brasilien gemischt abgelagert werden. Die Trennung der brasilianischen Halden ist auf wirtschaftliche Weise unmöglich.

Das neu entwickelte schwefelsaure Verfahren ermöglicht erstmalig die Aufbereitung von gemischten SPL-Halden und hat somit ein hohes Umsetzungspotential für die brasilianische Primäraluminiumindustrie.

Ebenso ist die Primäraluminiumhütte Talum in Slowenien an einer energetisch ökonomischen Alternative zu ihrem bisher genutzten Plasmaverfahren interessiert.

## **II.4. Darstellung des voraussichtlichen Nutzens, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans**

Die wirtschaftliche Verwertung der Ergebnisse erfolgt durch die EVOL-GmbH, die in Norwegen eine Anlage zur Aufbereitung von SPL plant.

## **II.5. Darstellung des während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen**

Die EVOL-GmbH arbeitet an der Umsetzung eines basischen Verfahrens in Norwegen.

## **II.6. Vorträge und Veröffentlichungen**

- Schönfelder, I., Gock, E., Tochtrop, E., Schmidt Rieder, E.: Recycling von Elektrolyseausbruch (SPL) aus der Primäraluminiumgewinnung, Berlin 16.-17.03.2015, Veröffentlicht in: Recycling und Rohstoffe, Bd. 8, Hrsg. K.-J. Thomé-Kozmiensky, D. Goldmann, TK-Verlag, S. 385 – 403
- Schönfelder I., Gock E.: Gewinnung von Primäraluminium sowie Recycling von Elektrolyseausbruch (SPL), AKADEMFORUM, 18. November 2013, Hannover

- Schönfelder, I., Gock E., Goldmann, D, Duwe C.: Rückgewinnung von Wertstoffen aus Abfallströmen durch mechanische und chemische Aufbereitung, euro-eco, Hannover, 28.11.2014

#### Patente

- Gock , E., Schönfelder, I., Herstellung von Aluminiumfluorid aus Ausbruch von verbrauchten Aluminiumelektrolysezellen, Aktenzeichen: 10 2015 003 405.7, 2015



## Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel <b>Integration des Elektrolyseausbruchs der Primäraluminium-Gewinnung in die Aluminiumrecycling-Technologie IEPALT</b>	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)]  Dr.-Ing. Schönfelder, Ingo	5. Abschlussdatum des Vorhabens 30.06.2015
	6. Veröffentlichungsdatum 01.01.2016
	7. Form der Publikation Schlussbericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) TU Clausthal Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik (IFAD) Walther-Nernst-Str. 9 38678 Clausthal-Zellerfeld	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 033R072B
	11. Seitenzahl 186
12. Fördernde Institution (Name, Adresse)  Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 56
	14. Tabellen 14
	15. Abbildungen 96
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel,	
18. Kurzfassung Im Rahmen des bilateralen Forschungsprojektes Integration des Elektrolyseausbruchs der Primäraluminium-Gewinnung in die Aluminiumrecycling-Technologie (IEPALT FKZ: 033R072B) finanziert vom BMBF wurden am Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik der TU-Clausthal Methoden zur stofflichen Verwertung von Kathodenausbruch (SPL) untersucht. Dabei wurde zunächst ein mechanisches Verfahren entwickelt, dass durch den Produktionsprozess im SPL verbleibendes Aluminium als Granulat separiert und die Kohle für die chemische Aufbereitung vorbereitet. Zunächst wurde die nach dem bisherigen Stand der Kenntnis umgesetzte basische Laugung untersucht, mit dem Ziel die Kohle stofflich verwerten zu können und die Fluorverbindungen durch Kristallisation zu gewinnen. Es wurde jedoch festgestellt, dass aufgrund der ungünstigen Kinetik des basischen Laugeprozesses, dieses Verfahren unwirtschaftlich ist. Auf der Grundlage der Untersuchungen wurde am Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik der TU-Clausthal eine neue saure Prozesstechnik für die weitgehende Verwertung von SPL entwickelt. Durch das neue Verfahren werden Aluminiemeinschlüsse durch Zerkleinerung und sortierende Klassierung von der Kohle abgetrennt und als Granulat gewonnen. Aus der Kohle werden die Fluorsalze durch schwefelsaure Laugung entfernt, sodass die Kohle als Ersatzbrennstoff eingesetzt werden kann. Gleichzeitig wird die im SPL enthaltene Schamottefraktion gereinigt. Das Verfahren eignet sich durch die vollständige Integration der Schamotte in den SPL-Recyclingprozess besonders für die Aufbereitung von Altdeponien wie sie im Partnerland Brasilien vorkommen, die aus einem Gemisch aus Kathodenkohle und Schamottesteinen bestehen.	
19. Schlagwörter Spent-Pot-Lining, SPL, Ofenausbruch, Primäraluminium, Aufbereitung, Kathodenkohle, Flotation, Fluor	
20. Verlag	21. Preis

## Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) report
3. title Integration of spent electrolysis cells liner of primary aluminium production in the aluminium recycling technology (IEPALT)	
4. author(s) (family name, first name(s)) Dr.-Ing. Schoenfelder, Ingo	5. end of project 30.06.2015
	6. publication date 01.01.2016
	7. form of publication report
8. performing organization(s) (name, address) TU Clausthal Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik (IFAD) Walther-Nernst-Str. 9 38678 Clausthal-Zellerfeld Germany	9. originator's report no.
	10. reference no. 033R072B
	11. no. of pages 186
12. sponsoring agency (name, address)  Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn Germany	13. no. of references  56
	14. no. of tables 14
	15. no. of figures 96
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date)	
18. abstract Final report of the cooperation research project "Integration of spent electrolysis cells liner of primary aluminium production in the aluminium recycling technology" (IEPALT), funded by the Federal Ministry of Education and Research (BMBF) of Germany (IEPALT FKZ: 033R072B). At the Institute of Mineral and Waste Processing, Waste Disposal and Geomechanics at the Technical University of Clausthal, the mechanical and hydrometallurgy material recovery of spent pot lining (SPL) from the electrolytic cells of the primary aluminium smelters was investigated. In addition a mechanical process was designed to separate the aluminium metal residues from the carbon, to generate an aluminium granulate material. Also the alkaline leaching of the carbon as state of the art process was kinetically analyzed. The result shows, that the kinetic of the leaching process is not suitable to purify the carbon economically. In conclusion the Institute of Mineral and Waste Processing, Waste Disposal and Geomechanics at the Technical University of Clausthal has developed a new acidic leaching process based on sulfuric acid, which purifies the carbon to substitute fuel grade. The process is predestined to recycle former landfills in the partner country Brazil, composed of carbon (SPL-First-Cut) and refractory bricks (SPL-Second-Cut).	
19. keywords spent pot lining, SPL, acidic leaching, alkaline leaching, flotation, recycling, carbon	
20. publisher	21. price