



Abschlussbericht zum BMBF Forschungsprojekt

**Integration des Elektrolyseausbruchs der
Primäraluminium Gewinnung in die
Aluminium Recycling Technologie
(IEPALT)**

Auftragnehmer: evol GmbH

Autor: Oliver Ballon

Laufzeit des Vorhabens: 01.06.2012 – 31.05.2016

Berichtszeitraum: 01.06.2012 – 31.05.2016

Förderkennzeichen: 033R072C

I.1 Aufgabenstellung.....	03
I.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde.....	04
I.3 Planung und Ablauf des Vorhabens.....	06
I.4 Stand der Wissenschaft und Technik.....	07
I.4.1 Entwicklungsbedarf.....	18
I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	20
II.1 Verwendung der Zuwendungen und die erzielten Ergebnisse im Einzelnen.....	21
II.1.1 SPL- Stoffströme und Anfall.....	21
II.1.2 Charakterisierung des Elektrolysezellen Ausbruchs SPL.....	23
II.1.3 Laborversuche.....	30
II.1.4 Technikumsversuche.....	35
II.1.5 Rückführung der Konzentrate zur Kreislaufschließung.....	41
II.1.5.1 Märkte und Kunden für das Aluminium Granulat.....	41
II.1.5.2 Vermarktung der Kohlenstofffraktion und der Aluminiumoxid/Feuerfest Produkte In der Stahlindustrie.....	43
II.1.5.2.1 Kohlenstoff- Konzentrat aus der Laugung.....	47
II.1.5.2.2 Feuerfest Ausbruch Cut 2.....	48
II.1.5.3 Aluminiumfluorid AlF_3	52
II.1.6 Szenarienentwicklung zur Markteinführung.....	54
III Erfolgskontrollbericht.....	67
III.1 Beitrag des Ergebnisses zu den förderpolitischen Zielen.....	67
III.2 Das wissenschaftlich- technische Ergebnis des Vorhabens, die erreichten Nebenergebnisse und die gesammelten wesentlichen Erfahrungen.....	67
III.3 Die Fortschreibung des Verwertungsplans.....	68
III.4 Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben.....	68
III.5 Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer.....	68
III.6 Einhaltung der Ausgaben- und Zeitplanung.....	68
Literaturverzeichnis.....	69

I.1 Aufgabenstellung

2012 erreichte die weltweite Produktion von Primäraluminium etwa 47 Millionen Tonnen. Davon entfielen auf unser Partnerland Brasilien 1,2 Mio t und auf Deutschland 0,4 Mio t.

Die Herstellung von Aluminium erfolgt durch Reduktion von raffiniertem Aluminiumoxid in Elektrolysezellen. Aufgrund der Tatsache, dass der Schmelzpunkt von Aluminiumoxid bei etwa 2050°C liegt, vermindert man den Schmelzpunkt auf ca. 950°C in dem man Kryolith Na_3AlF_6 und weitere Fluorverbindungen wie Aluminiumfluorid AlF_3 und Calciumfluorid CaF_2 im Überschuss als Flussmittel hinzufügt. Dadurch gelingt es den Schmelzpunkt des Gemisches auf etwa 950°C zu reduzieren.

Das Tonerde-Kryolith-Gemisch befindet sich in einer eisernen Wanne, die zwecks Wärmeisolierung mit Schamotte ausgekleidet ist.

Die kohlenstoffhaltigen Kathoden Blöcke werden auf die Oberseite der isolierenden Schicht platziert. Eine Anzahl von graphithaltigen Anoden sind kurz oberhalb der Kathode angeordnet und tauchen in die Schmelze ein.

Innerhalb des Kathodenblockes sind Kollektorstäbe aus Gusseisen eingebettet in denen der Strom gesammelt und abgeführt wird. In herkömmlichen Zellen sammelt sich das geschmolzene Aluminium auf der Oberseite der Kathode und wird periodisch von der Zelle abgesaugt.



Abb.:1 Ausbruch Elektrolysezelle

Nach ca. 5 bis 7 Jahren müssen die Zellen, aufgrund der Beschädigung durch die thermische und mechanische Belastung, komplett neu ausgekleidet werden. Der Austauschzeitpunkt zeigt sich in der reduzierten Stromausbeute, bzw. analytisch durch ansteigende Fe- Gehalte in der Schmelze.



Dieser Elektrolysezellenausbruch, auch SPL (Spent Pot Liner) genannt, ist in vielen Ländern als gefährlicher Abfall klassifiziert, weil es eluierbare toxische Substanzen, wie Cyanide und Fluoride, sowie Nitride, Phosphide, PAKs und reaktives Metall enthält. In Verbindung mit Luftfeuchtigkeit, bilden das reaktive Metall, die Aluminiumnitride und Aluminiumphosphide gasförmigen Wasserstoff, Methan, Ammoniak und Phosphin. Daraus ergeben sich hohe Anforderungen an die Ablagerung dieses Abfalls und Reinigungsnotwendigkeit.

Statistisch muss die Zellenauskleidung etwa alle 5 bis 7 Jahre ausgetauscht werden. Daraus errechnet sich eine spezifische Abfallmenge von ca. 20kg SPL/t produziertes Aluminium. Das entspricht einem jährlichen Anfall von ca 24.000 SPL in Brasilien und 8000t in Deutschland.

I.2 Voraussetzungen

Die evol GmbH betreut seit 25 Jahren die Weiterentwicklung des von der B.U.S AG 1985 erstmalig in einer Demonstrationsanlage vorgestellten Verfahrens zur Aufbereitung von Aluminium Salzschlacke. Dieser Abfall fällt bei der Rückgewinnung von Sekundäraluminium (Aluminiumschrotte) an. Die Aluminiumsalzschlacke setzt sich im Wesentlichen aus den 3 Stoffgruppen:

- Al metallisch
- Lösliche Salze (KCl/NaCl)
- Unlösliche Oxide (Aluminiumoxid plus Verunreinigungen)

zusammen und wird mittels einer Kombination aus mechanischem- und Heißlöseverfahren aufbereitet.

Dabei wird das Metall mechanisch, die Salze durch Kristallisation und das Oxid, nach Abtrennung, Waschung und Filterung von der Salzsole als eigenständige Produkte zurückgewonnen und dem industriellen Kreislauf als Rohstoff wieder zugeführt.



Die im Nassprozess entwickelten Schadgase (H_2 , CH_4 , NH_3 , PH_3) werden vollständig erfasst und gereinigt. Des Weiteren werden alle im Prozess verwendeten Prozesswasser in der Kristallisation gereinigt und dem Kreislauf wieder zugeführt.

Im Vergleich dazu setzt sich SPL wie folgt zusammen:

- Al metallisch
- Lösliche/ Schwerlösliche Salze (NaF , Na_3AlF_6)
- Unlösliche Oxide (Schamotte)
- Kohlenstoffreiche Kathode

Vergleicht man das Schadgasentwicklungspotential (H_2 , CH_4 , NH_3 , PH_3) beider Abfälle bei Anwesenheit von Feuchtigkeit, erkennt man auch hierbei keine wesentlichen Unterschiede, so dass es nahelag zu untersuchen, ob eine Aufbereitung von SPL durch Verwendung adaptierter Prozessschritte aus der Salzschlacke- Aufbereitung unter Nutzung von Synergien wirtschaftlich möglich ist. Ideal wäre die Ankopplung eines weiteren Prozessstranges an vorhandene Salzschlacken- Aufbereitungsanlagen. Das optimale Szenario sähe dann wie folgt aus:

Salzschlacke	SPL	Fertigprodukte
1 Aufschlusszerkleinerung/Siebung	1 Aufschlusszerkleinerung/Siebung	Al Granulat
2.1 Nassmahlung	2.2 Nassmahlung	Al Granulat
3.1 Laugung H_2O (lösl. Salze)	3.2.1 Laugung H_2O (lösl. Salze)	
	3.2.2 Laugung $NaOH$ (schwerlös. Salze)	
4.1 Fest/Flüssig Trennung	4.2 Fest/Flüssig Trennung	
5.1 Kristallisation KCl und $NaCl$	5.2 Kristallisation Aluminiumfluorid	Salz ($KCl/NaCl$, AlF_3)
6.1 Waschen/Filtern Kohlefraktion	6.2 Waschen/Filtern Kohlefraktion	Al_2O_3 Konz., C-Konz.
7 Gasreinigung (H_2 , CH_4 , NH_3 , PH_3)	7 Gasreinigung (H_2 , CH_4 , NH_3 , PH_3)	Ammoniumsulfat

Wobei der Punkt 1 und 7 gemeinsam genutzt werden könnte.

I.3 Planung und Ablauf des Verfahrens

Im Vorfeld des Vorhabens wurden zahlreiche Labor Tastversuche durchgeführt, bei denen der prinzipielle Verfahrensansatz überprüft wurde. Es stellte sich heraus, dass die Abfälle je nach Anfallstelle sehr inhomogen waren. In Deutschland wird die Kohlenstoff- und die Feuerfest- Fraktion separat gehalten, wohingegen in Brasilien beide Fraktionen gemeinsam auf einer Übertage Deponie abgelagert werden.



Abb.: 2 Kathodenausbruch (Hydro) Neuss



Abb.: 3 Verwitterter Elektrolysenzellenausbruch CBA Brasilien

Nach einer ausgeweiteten repräsentativen Probenahme bei ausgewählten Primäraluminium Produzenten in Deutschland und Brasilien, im Einzelnen in:

Deutschland bei

- Trimet Aluminium SE, Essen und Hamburg
- Hydro Aluminium Deutschland GmbH, Neuss

Brasilien bei

- Alcoa Aluminio SA, Pocos de Caldas, Minas Gerais
- CBA, Sao Paulo

wurde beim IFAD (Institut für Aufbereitungstechnik, Deponietechnik und Geomechanik) in Clausthal die mechanische Verfahrenstechnik entwickelt und der Aufschlussgrad

bestimmt, der die Grundlage für die nachfolgende chemische Verfahrenstechnik (Laugung und Kristallisation) bildete.

Anhand dieser Ergebnisse wurde ein Verfahrensvorschlag an das CUTEC Institut (Clausthaler Umwelttechnik- Institut GmbH) erstellt, der die Basis für den Bau des geplanten Technikums darstellen soll.

Ergebnisse des Technikums wiederum sollen die Grundlage für industrielle Versuche bei dem brasilianischen Partner Recicla Alumínio Ltd dienen.

I.4 Stand der Wissenschaft und Technik

Heutzutage gibt es einige Prozesse, die die Entgiftung und das Recycling von verbrauchten Elektrolysen Abfällen anbieten. Diese beinhalten unter anderem das LCLL Verfahren von Alcan, der Rethmann Kryolith Produktion Prozess, der Alcoa Ausmelt Prozess, der Reynolds Drehrohr Prozess, der Vortec Verglasungs Prozess und der Befesa Prozess.

a.) Neuerliche Methoden SPL Abfälle zu behandeln sind einige Male besprochen worden [1-9], insbesondere seit das US Umweltministerium [10] SPL als besonders überwachungsbedürftigen Abfall eingestuft hat und nachdem Channell und Kosson die Stabilisierung und Verfestigung von abgelagerten SPL bewertet haben. [11]. Der nachfolgende Überblick folgt von [8], fasst eine Serie von Veröffentlichungen zusammen, die die Aufbereitung dieses Abfalls beinhaltet.

b.) Charakterisierung von SPL

Plumpton et al [12] versuchten die Karbon, Kryolith und Feuerfest Bestandteile einer SPL Probe unter Verwendung physikalischer Methoden zu trennen. Sie



fanden keinen Zusammenhang zwischen Korngröße und Zusammensetzung einer Probe, die sich aus 45% Kohle, 5% Kryolith, 4% Fluoriden, 9% Cordierite und andere Spezies, zusammensetzte. Das deutet an, dass eine Separierung der unterschiedlichen Minerale durch Klassierung wenig nützlich ist. Die Haupt-Inhaltsstoffe in SPL sind bei einer Korngröße von $<100\mu\text{m}$ fast komplett aufgeschlossen. 58 Gew.% der Kohle Fraktion sind bei in der Kornfraktion 300 bis $1700\mu\text{m}$ noch nicht aufgeschlossen. Ein ausreichender Aufschluss, um die Kohle und Kryolith Fraktion zu trennen sollte nach einer Mahlung auf $<100\mu\text{m}$ gegeben sein. In der Feuerfest Fraktion, obwohl die chemische Zusammensetzung unterschiedlich ist, liegt die Korngrößenverteilung aber ähnlich der Kohlefraktion vor. Die Haupt Bestandteile dieser Fraktion sind Cordierit (13,7%) und Mullit (23,5%), Quarz (50,8%), Kalk (5,4%) und Hämatit mit 6,1%. Der größte Teil der Feuerfest -Partikel ist mit Fluorid verwachsen, der eine Entfernung durch selektive Mahlung schwierig machen. Im Gegensatz zur Kohle-Fraktion scheint eine Abtrennung der Schadstoffe durch selektive Mahlung in der Feuerfest Fraktion nicht möglich zu sein.

Die chemische Zusammensetzung von SPL wird eingeteilt in eine Kohle Fraktion (Cut 1) und eine Feuerfest Fraktion (Cut 2). Die nachfolgende Analyse wurde als Durchschnitt zahlreicher chemischer Analysen gefunden.

	SPL Cut 1 %	SPL Cut 2 %
C	54-60	2
Na ₂ O	16-18	1-15
Al ₂ O ₃	13-16	36-40
F	10-14	16-20
CaO	1,0-1,8	1,7
SiO ₂	2-4	14-21
Fe ₂ O ₃	2,9	4,3
CN	0,2-0,3	0,1-0,3

Tab.: 1 Typische chemische Zusammensetzung von SPL

c.) Schwach alkalische Laugung

Auf 300µm gemahlenem SPL wird zunächst mit Wasser und danach mit einer heißen (85°C) schwach alkalischen Lösung gelaugt. Die inerten Feststoffe werden abgefiltert. Die Lauge wird anschließend auf 180°C erhitzt und einem hohem Druck (11MPa) ausgesetzt um das Cyanid durch alkalische Hydrolyse zu zerstören. Allerdings hat auch ein Plasma Reaktor erfolgreich die Zerstörung der Cyanide gezeigt. [14] Danach könnte man das Natrium Fluorid als Calciumfluorid ausfällen. Die verbleibende Natriumkarbonat und Natriumaluminat Lösung könnte im Bayer Prozess zurückgeführt werden. Der Kohle Rückstand kann als Ersatzbrennstoff in die Zementindustrie.

Der Prozess wurde im Pilot Maßstab entwickelt und ist ausgelegt große Mengen an SPL aufzubereiten. Aus diesem Grund haben Alcan, Alumerie de Lauralco, Alumenerie Alouette und Pechiney Becancourt [15-17] sich in einem Joint



Venture zusammengeschlossen um in Jonquire, Quebec, eine Recycling Anlage mit einer Kapazität von 60.000t/a zu entwickeln und zu betreiben. Die Investkosten betragen C\$90m und es würden 30 neue Arbeitsplätze entstehen.

d.) Kryolith Produktion

An dem Standort der ehemaligen Primärschmelze in Lünen, Deutschland, wurden bis ins Jahr 1998 ca. 10.000t/a synthetischer Kryolith aus SPL und anderen Fluorhaltigen Reststoffen [18] für den europäischen Markt hergestellt. SPL wurde zunächst auf $< 0,1\text{mm}$ zerkleinert und mit Natronlauge bei 80°C gelaugt. Die freien Zyanide werden mit UV Licht on Sauerstoff zerstört. Die NaF Lösung wird mit einer Aluminiumfluorid Lösung vermischt, welches von gewaschenem HF gebildet wird. Die Kristalle werden ausgeschleust, getrocknet und zu granuliertem Kryolith kalziniert. Der Kryolith wurde an die Glasindustrie und Schleifmittel Produzenten verkauft.

e.) Kalziumchlorid/ Salzsäure Laugung

Cashmann [19] hat die CaCl/HCl Laugung von fein gemahlenem SPL unter Zusatz von Fe untersucht um gefährliche Cyanide, Fluoride und polynuklearer Aromate zu entfernen. [19] Diese Methode produziert einen festen Abfall, der geeignet ist deponiert zu werden. Die Polynuklearen Aromate werden bevorzugt bei pH Gehalten von 0,2, Temperaturen von 120°C und einem Druck von 6 MPa zerstört, nachdem vorher die Cyanide alkalisch zerstört und die Fluoride mit Kalk zu Kalziumfluorid gefällt wurden und das bei einer vorgeschalteten Oxidation bei niedriger Temperatur, niedrigem Druck und hohem pH Wert

f.) Schwefelsäure

Barnett und Metzner haben die Möglichkeit untersucht, SPL in einem H_2SO_4 Autoklaven zu behandeln, mit dem Ziel Abgas zu erzeugen, dass HF, und HCN

enthält und eine Suspension, die die Kohle, SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2SO_4 , FeO , CaO , und MgO enthält. Das HCN im Abgas wird bei einer bestimmten Temperatur oxidiert unter Bildung von CO_2 , Wasser, NO_x . Die CN gereinigte Abluft wird durch einen Nasswäscher geführt, dabei wird das im Abgas noch enthaltene HF in Flusssäure umgewandelt, die anschließend mit Aluminiumhydroxid gemischt wird und dabei zu Aluminiumfluorid umgewandelt wird. Die Suspension wird mit Wasser gewaschen. Der Feststoff mit den Inhaltstoffen Kohle, Al_2O_3 und SiO_2 , wird nach der Fest/Flüssig Trennung mit einer $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ Mischung gemischt und danach in einer sauerstoffreichen Atmosphäre kalziniert. Dabei wird die Kohle oxidiert und die $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ Mischung verglast.

g.) Dampf

Divine [21] untersuchte die Möglichkeit SPL mit Dampf bei 827°C zu behandeln. Der Prozess beginnt mit der Aufschlussmahlung der Kohlefraktion auf unter 1mm. Die Mahlung erfolgte mit und ohne CO_2 als Schutzgas. Nachdem die Temperatur von 827°C erreicht wird, wurde Heißdampf zugeführt um die folgende Reaktion ablaufen zu lassen. $\text{H}_2\text{O}+\text{C}=\text{CO}+\text{H}_2$ und $\text{CO}+\text{H}_2\text{O}=\text{CO}_2+\text{H}_2$. Der Rückstand besteht dann nur noch aus der Asche der Kohle und die zahlreichen Oxide des Feuerfest Materials.

Abhängig von der originalen Zusammensetzung des SPL und der Betriebstemperatur werden die Fluoride in der Asche verbleiben bzw. mit dem Abgasstrom ausgetragen. Anfängliche Versuche zeigten, dass SPL Proben unter Zugabe von Dampf, entsprechend der Theorie reagierten, die Cyanide und organische Bestandteile wurden zerstört und zurück blieb ein verglaste fester Rückstand. Das Volumen, das noch deponiert werden muß, beträgt nur noch 10% der unbehandelten Menge.

h.) Thermische Hydrolyse

Die Entfernung von freien und komplexen Cyaniden aus SPL mittels thermische Hydrolyse untersuchte Cencic [22]. Der Abfall wird mit Wasser bei 180°C, 200min lang, gelaugt, dabei löst sich das Cyanid. Die in der Lösung enthaltenen Fluoride werden mit einer Kalklösung gefällt und zusammen mit den übrigen Feststoffen deponiert.

i.) Tauchlanzen Prozess

Alcoa Australien und Ausmelt haben ein pyrometallurgisches Verfahren zur Behandlung ihrer eigenen SPL Abfälle in Portland entwickelt. [23-30]. Ein Tauchrohr Ofen wird verwendet um die Kohle und das Feuerfest Material thermisch zu behandeln. Die Schlackenfließfähigkeit wird unter Zusatz von Flussmitteln gewährleistet (obere Korngröße beträgt 2,5cm). Mit Hilfe von Gas, Sauerstoff und Luft kann eine Temperatur von 1100 bis 1200°C erreicht werden. Die Cyanide werden zerstört und eine verglaste Schlacke entsteht aus den Feuerfest Komponenten. HF wird im Abgas abgeführt, gekühlt, gereinigt und danach in einem Reaktor zu Aluminiumfluorid gebracht, welches in der Elektrolyse wiederverwendet werden kann. Die Schlacke kann als Zement Zusatz oder Straßeneinbau verwendet werden.

Bei diesem Prozess entsteht aus 1t SPL ca. 1,15t Schlacke mit sehr geringer Fluorid Eluierbarkeit. Im April 1996 [26] wurde eine Anlage mit einem Investvolumen von A\$24m und einer Verarbeitungskapazität von 12.000t/a geplant und 1998 [30] in Betrieb genommen.

j.) Barnard Verglasungs Prozess [31]

Barnard Environmental, Inc. (BEI) plant SPL mit Hilfe des patentierten Terra Vit Prozesses so zu behandeln, dass die Produkte in die Glasindustrie und Keramikindustrie verwendet werden können. BEI befindet sich in der Designphase für eine Recyclinganlage in Richland, Washington. Der Schmelzprozess wird für eine Kapazität von ca. 30.000t/a bis 54.000t/a SPL Abfällen konzipiert. Es werden ca. 32500t Glas als Endprodukt entstehen. Der Terra Vit Prozess verwandelt, oxidiert und verglast SPL in einem Schmelzaggreat bei hohen Temperaturen.

Die Anlage setzt sich aus mehreren Komponenten zusammen. Zunächst wird das SPL in einem Brech und Mahl- Kreislauf zerkleinert. Optimale Energie Ausnutzung und Glas Zusammensetzung werden am besten bei einer max Korngröße von 1,25cm erreicht. Das gemahlene SPL wird von oben in den Schmelz Turm aufgegeben. Durch das große Schmelzreservoir wird das Aufgabegut vermischt. Durch die Verweilzeit von 3 bis 5 Tagen wird das Aufgabegut gut homogenisiert. Der Produkt- Austrag stellt einen gleitenden Mittelwert der Aufgabe Zusammensetzung dar. Das Glas wird im Schmelz Aggregat im flüssigen Zustand gehalten durch Verwendung einer Widerstandserhitzung, die über einen Stromfluss zwischen 2 im Schmelzbad eingetauchte Elektroden erzeugt wird. Während des Verglasungs Prozesses, dient der Kohlenstoff in erster Linie als Reduktionshilfsmittel und verflüchtigt sich während des Verglasungs Prozesses. Im Schmelz Aggregat werden extrem hohe Temperaturen erreicht, sodass viele Elemente im SPL geschmolzen und Verbindungen in Glas verwandelt werden. Das geschmolzene Glas fließt über eine Abstichvorrichtung aus dem Ofen. Dieses Glas kann weiterverarbeitet werden sodass es als Schindel, Sandstrahl Material oder Glasfiber eingesetzt werden kann.

k.) Elkem Verglasungs Prozess [32]

Der von Elkem entwickelte Prozess hat die Möglichkeit das gesamte SPL zu verwerten. Die Prozessschritte sind: Zerkleinerung des SPL auf < 15mm, Verwendung der Kohlefraktion um Eisenerz zu reduzieren. Herstellung von Pig Iron; die Schlacke wird mit Dampf behandelt um das HF auszutreiben. Das verdampfte HF reagiert mit Al-Hydroxid und verwandelt sich in Aluminium-Fluorid. Die Schlacke aus dem Eisen Schmelzprozess (Direkt Reduktions Prozess) wird verglast und kann, wenn gewünscht deponiert werden. Die Schlacke, die von den Fluoriden gereinigt wurde, könnte als Rohstoff für die Glas Produktion Verwendung finden. Die Kosten für 1 t SPL liegen bei 200 US\$/t. Der Energieverbrauch belief sich, gemäß den Ergebnissen aus der Pilot Anlage auf 3780 kW/t SPL. In einer industriellen Anlage sollte der Energieverbrauch < 3000 kWh/t betragen bzw. erreichbar sein.

l.) Herstellung von Mineralwolle Fasern [31]

Enviroscience, Inc. (ESI) hat eine Pilot Demonstrations Anlage fertiggestellt, die von Kaiser Aluminium, Vanalco und Columbia Falls Aluminium gesponsert wurde. Der Prozess verwendet SPL und Stahlwerkstaub aus dem Elektrolichtbogenofen Prozess um ein Zinkoxid Konzentrat, Mineralwolle Fasern und Roheisen herzustellen. SPL wird pelletiert und auf 1650 °C erhitzt. Die Kohlefraktion und das Cyanid dienen zur Reduktion der Metallinhalte im Staubaustrag des Lichtbogenofens. Des Weiteren wird Kalk und SiO₂ der Schlacke zugegeben um ein optimales Säure/Base Verhältnis für die Faser Produktion einzustellen. Die nicht reduzierbaren Metalloxide werden aus der geschmolzenen Schlacke zu Mineralwolle gesponnen. Die ESI Technologie startet mit einer Extraktions Metallurgie, gefolgt von einer Verglasung der nicht reduzierbaren Metalloxide. Die nicht reduzierbaren Metalloxide werden zu einer verglasten Faser versponnen

und entsprechen in ihrer chemischen Zusammensetzung den bekannten Mineral- bzw. Steinwollen.

Die Prozessschritte sind: Homogenisierung der jeweiligen Abfälle, Pelletierung mit Wasser und einem Binder, Härten, Trocknen, beaufschlagen des Ofens zusammen mit Brennstoff, Aufsammeln der Produkte

m.) Zyklon Vergaser

Wagner et al [33] schlägt vor, SPL in einem gasbefeuchten Zyklon Vergaser zu behandeln und zu verschlacken. Gemäß den Autoren, ist SPL ein Feuerfest Material, das sich aus 30% Kohle, 15% lösbarer Fluoride und 0,2% CN zusammensetzt. Der Prozess verwendet die Institute of Gas (IGT) Zyklon Technologie. In erfolgreichen Tests in einer 875 kW Pilot Anlage bei IGT wurden Schlacken aus SPL produziert, deren Fluorid Eluierbarkeit unter 20mg/l lag. Cyanide konnten nicht mehr nachgewiesen werden.

n.) Vortecs Verglasungs Prozess

1995 kaufte Ormet Primary Aluminium Corp das Patent zum Verglasungs Prozess von Vortec. Pilot Anlagen Tests wurden Anfang 1996 bei Hannibal durchgeführt. Der Prozess beinhaltet die Erhitzung der Suspension zusammen mit definierten Mengen von Kalk- und Quarzsand. Die Verglasungstechnologie ist eine Erweiterung eines Multi Verbrennungs Schmelzaggregat, welches für Hochtemperatur Schmelzprozesse entwickelt wurde. Die Haupt- Komponenten dieses Aggregates setzen sich aus einem Vorwärmer und nachfolgenden Zyklon Reaktor (Wirbelschicht) zusammen. Für die Pilot Studie wurde repräsentatives Probenmaterial in einer Schwingmühle auf <0,425mm gemahlen. Diese Korngröße ist nötig um den gesamten Kohlenstoff zu oxidieren. Das Schmelz Aggregat beinhaltet ein Kohle- Suspensions- Verbrennungsaggregat (coal water

suspension CWS) und ein Zyklon Schmelzkammer. 1998 hat Ormet eine Industrieanlage zur Verarbeitung von SPL, mit einer Kapazität von 23 t/d bzw. 9000 t/a auf ihrem Gelände gebaut. Im November 1997 haben Ormet und Vortec die SPL Recycling LLC [37-40] gegründet, um weitere Anlagen in USA und weltweit zu entwickeln. 1998 wurde eins von Vortec Forschungsprogrammen, welches welches aus SPL Glaswolle produziert, vom US Energieministerium [41,42] finanziell unterstützt.

o.) Immobilisierungs Prozess

Um SPL zu immobilisieren schlagen Personnet und Bouzat vor, den Abfall mit Aluminiumsilikat und einer Kalzium Komponente zu mischen um die Fluoride einzubinden und die Mischung dann zu erhitzen. Das Aluminiumsilikat kann Kaolin, Ton oder Feldspat sein, die Kalzium Komponente könnte Branntkalk, Kalziumkarbonat, Zement oder Portland zement sein.

Personnet [4] schlägt außerdem vor, bis zu 0,55 Gew.% der Feuerfest Komponente des SPL zur Klinkerproduktion in den Zementofen beizugeben. Versuche haben keinen negativen Einfluß gezeigt.

p.) Drehrohrofen Prozess

Zusätzlich zu [6] wird behauptet, dass man mittels des Reynold Drehrohrofen Prozesses das behandelte SPL sowohl in der Keramik Industrie als auch in zahlreichen anderen Industrien [44] verwenden kann. Es wird auch berichtet [45] dass auf dem Gelände der Reynolds Gum Spring Anlage, ein Straßenstück gefertigt wurde bei dem sog. ALROC als grobe Grundlage und in der Asphalt Deckschicht eingebaut wurde. Reynolds hat auch ALROC in ihrer Hurricane Anlage in Schwerlastkraftwagen Straßen eingebaut. Die Einbaudicke betrug 25 bis 30cm. Des Weiteren wurde in der Hurricane Creek Anlage von Reynolds,

ALROC zur Neutralisation der sauren Grubenwässer aus der stillgelegten Mine verwendet. Umwelttechnische Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Mischung von 50% ALROC mit entsprechender Menge Gips gute Ergebnisse für die Anwendung gezeigt haben.

q.) Schwefeldioxid/Wasserdampf Prozess

Die Entwicklung eines Schwefeldioxids/Wasserdampf Prozesses zur Rückgewinnung von Fluorid aus SPL wurde von Neathery et al [46] berichtet. Hoch schwefelhaltige Kohle, Abfallkohle oder Petroleumkoks kann als preiswerte Schwefel Eintrag für die SiO_2 Behandlung zum Einsatz kommen, wobei die Restfeuchte aus dem Kohle/SPL- Gemisch während des Verbrennungsprozesses den notwendigen Wasserdampf generiert. Fast der gesamte Fluor Inhalt kann zurückgewonnen werden und die Gesamt- Abfallmenge reduziert sich auf 20-70% der Eingangsmenge, abhängig vom Aschegehalt der schwefelreichen Kohle.

r.) Aufbereitung von Ofenausmauerung (Cut2)

Proshkin und Pavlov [47] schlagen vor die Schamotte, Kieselgursteine und anderen silikathaltigen Abfall aus dem Aluminium Schmelzprozess zu schmelzen und die Schlacke dann schnell herunterkühlen. Es entsteht ein poröses Material mit einem ähnlichen spezifischen Gewicht wie Schaumstoff. Das entstandene Leichtsilikat setzt sich aus Kalzium-, Si- und Aluminiumoxiden zusammen. Das spez. Gewicht beträgt 50- 300kg/m³ und eine niedrige Wärmeleitfähigkeit von 0,04-0,1 W/mK und eine Zugfestigkeit von 0,05-0,2 MPa. Es ist nicht brennbar und durch den niedrigen Preis ist das Material interessant für die Heißisolierung. Der Schmelzofen ist ein Elektrolichtbogenofen mit einer Kapazität von 5 m³/h. Die Eigenschaften dieses neuen Produktes sind mit Kieselgursteinen vergleichbar.

s.) Befesa Verfahren [48]

Befesa betreibt in Whitchurch, UK, eine Salzschlackenaufbereitungsanlage und verarbeitet seit 2012 auch zusätzlich SPL. Der größte Teil des Kohlenstoffes wird durch selektive Mahlung im Trockenteil zurückgewonnen. Der Feuerfest- Anteil im SPL wird zusammen mit der Salzschlacke im Verhältnis von 3:1 vermischt und danach dem vorhandenen Salzschlacke- Aufbereitungsprozess aufgegeben. Cyanid wird mit einem Oxidationsmittel NaOCl (Natriumhypochlorid) oxidiert und entgiftet. Das Fluor löst sich teilweise im Laugungsprozess und wird zusammen mit der NaCl/KCl Lösung in der vorhandenen Eindampfanlage rekristallisiert. Der Rest gelangt ins Aluminiumoxid und wird als Sekundärrohstoff an die Zementindustrie bzw. Mineralwolle Hersteller vermarktet.

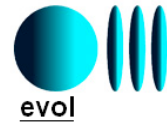
I.4.1 Entwicklungsbedarf

Die bis dato entwickelten Prozesse können grob in nasschemische und thermische Aufbereitungsverfahren eingeteilt werden.

Die thermischen Prozesse sehen im Wesentlichen eine Vergasung der Fluoride, mit Rückgewinnung in der angeschlossenen Gasreinigung vor. Die zurückbleibenden Oxide werden so lange thermisch behandelt bis sie inertisiert bzw. verglast sind. Sie werden somit deponiefähig gemacht.

Der nasschemische Prozess der Alcan (LCLL) wird seit 1990 entwickelt, führte im Jahr 2003 zu einer Investition von C\$90 Mio. um die in Kanada anfallenden SPL Mengen komplett aufzubereiten. Das Verfahren zeichnet sich durch eine sehr aufwendige Prozessführung aus, die bis heute nicht ausgereift scheint, da die angestrebte Nominalkapazität von 80.000t/a bis heute nicht erreicht wurde.

Das Befesa Verfahren funktioniert soweit, dass in den Salzschlacke- Anlagen ca. 40.000t/a zusätzlich zu der Salzschlacke verarbeitet werden. Da bei diesem Prozess



das SPL in einem definierten Verhältnis zur Salzschlacke beigemischt wird, ist die Gefahr der Verunreinigung der Produkte aus der Salzschlacke Aufbereitung latent vorhanden. Im Einzelnen wird der Kohlenstoff und das schwerlösliche Kryolith zusammen mit der Oxidfraktion ausgetragen und ein NaF zusammen mit dem Schmelzsatz NaCl/KCl kristallisiert. Große Probleme gibt es auch durch Anbackungen an den Wärmetauschern und Kristallisatoren, die eine regelmäßige aufwendige Reinigung erfordern. Allerdings scheint dieses Verfahren zumindest vom Prinzip her zu funktionieren.

Aufgrund der Erkenntnisse aus den beiden wichtigsten, derzeit operierenden nasschemischen Verfahren, besteht im Wesentlichen folgender Entwicklungsbedarf für eine kombinierte Einheit aus Salzschlacke und SPL Aufbereitung.

- Maximale Rückgewinnung von Al Metall aus der Kathodenkohle; zum einen aus wirtschaftlichen Gründen und verfahrenstechnisch zur Optimierung des Schadgasanfalls bei der nachgeschalteten Laugung.
- Eine eigene Prozess- Linie für Laugung der Kohlenstoff- und der Feuerfest-Fraktion mit dem Ziel industriell verwertbare Produktqualitäten zu erreichen.
- Produktion von wirtschaftlich sehr interessanten Aluminiumfluorid Salz aus den Laugen
- Rückgewinnung des zur Laugung benötigten Hilfsstoffes NaOH in einer Qualität, die bei Überschüssen auch verkaufsfähig ist.

Alle im Labor- und Technikums Maßstab hergestellten Produkte werden potenziellen Abnehmern jeweils zeitnah vorgestellt um schon im frühen Stadium ausreichend Hinweise auf notwendige Qualitätsverbesserungen zu bekommen.

Während in Deutschland die Kohlenstoff- und die Feuerfest Fraktion selektiv ausgebrochen und zeitnah entsorgt werden, wird in unserem Partnerland Brasilien

darauf weitestgehend noch verzichtet. Das unter tropischen Bedingungen unter freiem Himmel abgelagerte Gemisch führt durch die Auslaugung von Fluoriden und Cyaniden zu einer Verunreinigung des Grundwassers. Die brasilianische Umweltbehörde hat in einem ersten Schritt jetzt die Überdachung der Halden gefordert.

Das IFAD wird für diese speziellen Halden zusätzlich ein separates saures Verfahren entwickeln, das in der Lage ist den organischen- zusammen mit dem anorganischen SPL Abfall gemeinsam zu verarbeiten.

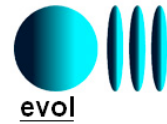
I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

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 SE (TRIMET), Essen
- Engitec Technologies S.p.a., Mailand/ Italien
- 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), São Paulo, Brasilien

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

II.1.1 SPL- Stoffströme und Anfall

Die derzeit und zukünftig anfallenden SPL-Mengen sind direkt proportional zur Entwicklung der weltweiten Aluminium Produktion und entsprechen ca. 20kg/t produziertes Aluminium. Dabei verschieben sich die Regionen an denen Primäraluminium produziert wird in die Teile der Erde, bei denen elektrische Energie langfristig preiswert zur Verfügung gestellt werden kann. Dies sind im wesentlichen Länder in denen Wasserkraft, Geothermie, Ölfelder und Atomkraftwerke verfügbar sind, wie

- China, Island, Norwegen, Brasilien (Wasserkraft, Geothermie)
- Vereinigte Arabische Emirate, Qatar, Bahrain, Russland (Öl)

In Deutschland spielt die Primäraluminiumproduktion aufgrund seiner hohen Primärenergie Kosten, nur noch eine untergeordnete Rolle.

In den letzten 15 Jahren hat sich, durch die Öffnung des chinesischen Marktes, die jährliche Primäraluminium Produktion und auch der Verbrauch mehr als verdoppelt. Wurde im Jahr 2000 noch ca 24 Mio.t Aluminium produziert, waren es 2015 bereits 50 Mio.t.

	<i>Al-Produktion</i> 2000 (1000t)	<i>Al-Produktion</i> 2015 (1000t)	<i>Änderung</i> (1000t)	<i>Änderung</i> (%)
Asien	3.880	34.825	+30.945	+798,6
Naher Osten	1.180	5.430	+4.250	+360,2
Afrika	1.139	1.683	+544	+47,8
Europa	7.281	7.809	+28	+0,4
Australien	2.097	1.978	-119	-5,7
Nordamerika	6.041	4.467	-1.574	-26,1
Südamerika	2.110	1.322	-788	-37,4
<i>Gesamt</i>	<i>24.228</i>	<i>50.481</i>	<i>+33.286</i>	<i>+137,4</i>

Tab.: 2 Entwicklung der Aluminium Produktion von 2000 bis 2015

Die globale Aluminiumproduktion wird durch die Notwendigkeit zur Leichtbauweise im Automobilbau bestimmt. Durch die Notwendigkeit die spezifischen Kraftstoffverbräuche immer weiter zu reduzieren, was hauptsächlich durch Gewichteinsparung gelingt, hat sich der Aluminiumanteil im Auto von 30kg auf 150kg fast verfünffacht. Bei einer weltweiten Neuwagenproduktion von fast 70 Mio. Stück, liegt der Aluminium Bedarf alleine in diesem Marktsegment bei ca. 10 Mio.t/Jahr.

Der größte Produktionsaufbau durch neue Primäraluminiumhütten ist in China zu verzeichnen, wo innerhalb von 15 Jahren ca. 30 Millionen Tonnen neue Kapazität geschaffen wurde. Heute werden in China knapp 50% der gesamten Weltproduktion produziert.

Bezogen auf den zu erwartenden Abfall SPL, fallen demnach heute weltweit ca. 0,5

Mio.t/Jahr Kathodenausbruch und etwa die gleiche Menge 0,5 Mio.t/Jahr an Feuerfest Abfall an. Die derzeit installierten Aufbereitungskapazitäten liegen momentan bei ca. < 0,1 Mio.t/Jahr, also in etwa bei 10%. Aus diesen Zahlen und der Einstufung dieses Abfalls als besonders überwachungsbedürftig, leitet sich die dringende Notwendigkeit ab, ein technisch ausgereiftes Verfahren zu entwickeln, welches in der Lage ist den Abfall direkt am Entstehungsort zu entgiften und in wiederverwertbare Rohstoffe umzuwandeln.

II.1.2 Charakterisierung des Elektrolysezellen Ausbruchs SPL

Dieses Arbeitspaket wurde durch den Projektpartner IFAD geleitet und bearbeitet, die wesentlichen Ergebnisse sind dem entsprechenden Abschlussbericht zu entnehmen.

EVOL war an diesem Arbeitspaket nur bei der Organisation der Probenahme in den Primärwerken bei der Hydro (Neuss), Trimet (Essen+ Hamburg), CBA (Sao Paulo) und ALCOA Minas Gerais beteiligt. Bei der Probenahme stellte sich heraus, dass eine repräsentative Probenahme, aufgrund der Heterogenität des Materials über die gesamte Zellenbreite, fast unmöglich war. Es wurden stochastisch über der gesamten Oberfläche der Zelle verteilte Nester von hoher Salzbelastung, hohem Aluminium Anteil und Verunreinigungen mit unterschiedlichsten Färbungen entdeckt. Eine ähnliche Beobachtung konnte man über die vertikale Verteilung der Zelle machen. Die vom IFAD und der CUTEC gezogenen Proben aus den deutschen Werken wurden nach Clausthal geleitet und die aus den brasilianischen Werken an unseren Projektpartner ULBRA in Porto Alegre.

Gemäß Informationen der Hydro setzt sich eine Elektrolysezelle aus folgenden Komponenten zusammen.

	Gew.%
Feuerfest Steine	30,0
Beton	13,7
Anthrazit, Graphit Block	31,9
Dämmung	5,1
Seitenwände (SiC, Graphit Steine)	7,4
Stampfmasse Graphit	9,1
Diverse Mörtel, Kleber	2,8

Tab.:3 Zusammensetzung Elektrolysezelle

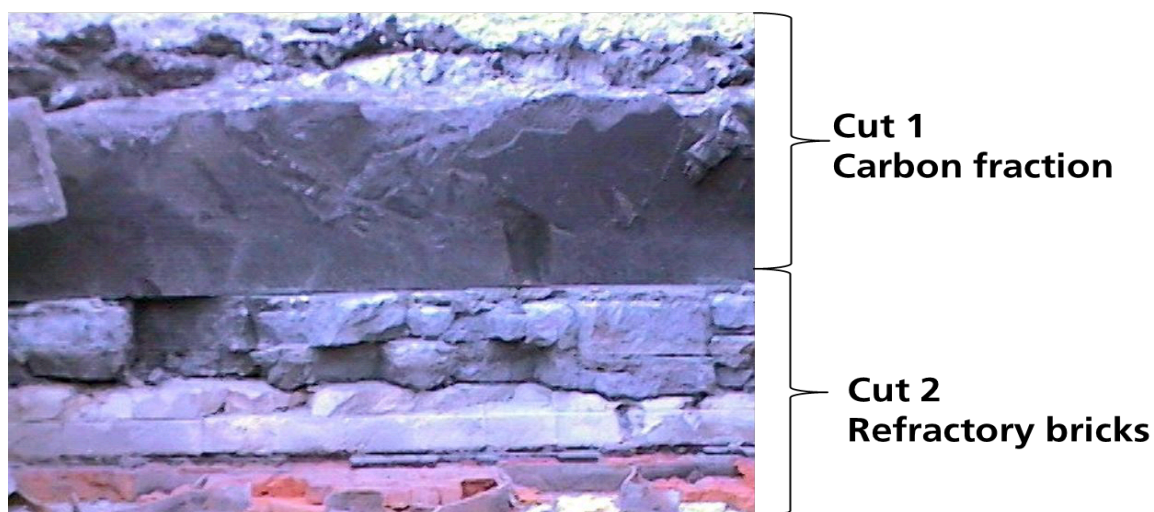


Abb.: 4 Vertikaler Schnitt durch Elektrolysewanne

Im oberen Bild sieht man den vielfältigen Aufbau der Feuerfest- Schichten und darüber liegend den massiven Kohlenstoffblock mit hellen Fluoridsalz- Nestern.

Die typische chemische Zusammensetzung einer ausgebrochenen Elektrolysezelle ist wie folgt:

	Cut 1	Cut 2
Kohlenstoff- C	55 ± 5%	2 ± 5%
Fluor- F	13 ± 3%	0 ± 3%
Natrium- Na	12 ± 5%	10 ± 3%
Aluminium- Al	10 ± 2%	15 ± 5%
Cyanid- CN	50- 10.000ppm	
Silicium- Si	3%	7 ± 5%
Calcium- Ca	3%	3%
Schwefel- S	0,2 ± 0,1%	0,2 ± 0,1%
kJ/kg	> 10.000ppm	4500

Tab: 4 typische chemische Zusammensetzung von SPL Cut1 + Cut2

Anhand obiger Tabelle sieht man sehr deutlich, dass das selektive Aufbrechen der Zelle in Cut1 –Kohlenstoffreiche Fraktion- und Cut2- Feuerfest Fraktion- für die nachfolgende Behandlung sehr sinnvoll ist.



Abb.5: Kohlenstoff Fraktion Cut1

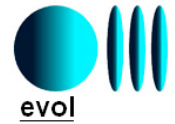
Im Cut1 befindet sich schon eine hohe Anreicherung an Kohlenstoff, der gesamte Cyanid Anteil und der größte Teil der fluorhaltigen Salze. Der Feuerfest Bereich Cut2 setzt sich fast nur noch aus Aluminium Silikat Mineralien zusammen. Dadurch kann man sich bei der Auswahl der Verfahrenstechnik ausschließlich auf

Reinigung der Kohlenstofffraktion konzentrieren.

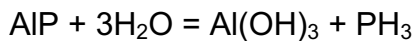
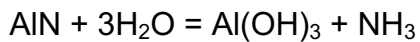
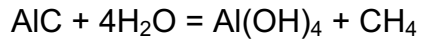
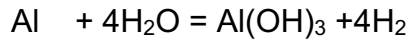
In unserem Partnerland Brasilien wird leider weiterhin größtenteils das SPL unsortiert abgelagert, was eine Aufbereitung sehr erschwert. In dem Fall wäre es nach heutigem Stand wirtschaftlich am Sinnvollsten für diese Mischfraktionen das Befesa Verfahren zu verwenden. Nach unseren Recherchen ist der Stand der Technik jetzt und zukünftig allerdings das Vorsortieren in Cut1 und Cut2, sodass wir davon ausgehen können, dass auch Brasilien in absehbarer Zeit auf die Vorsortierung umsteigen wird.

Kohlenstoff Fraktion SPL Cut1

Bei den ersten Zerkleinerungsversuchen von Cut1 Material stellte sich heraus, dass dort ein nicht unerheblicher Anteil von metallischem Aluminium enthalten ist. Da diese Erkenntnis auch neu für die Primärhüttenbetreiber war, wurde der Frage nach dem maximal möglichen Metall-Inhalt verstärkt nachgegangen. Nicht nur unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten, sondern auch für die vorgesehene nachgeschaltete Laugung ist es zwingend notwendig möglichst den gesamten Metallinhalt zu erfassen und prozesstechnisch auszuschleusen, da das Metall sich in der Lauge- Flüssigkeit exotherm zu Aluminiumhydroxid und Wasserstoff zersetzt. Bei Gasanalysen wurden



folgende Gasreaktionen nachgewiesen:



Ab gewissen Konzentrationen (4v% bei Wasserstoff) wird das Gas explosivfähig und kann zu Verpuffungen führen. Aus den Erfahrungen bei der Aluminiumsalzschlacke Aufbereitung ist es verfahrenstechnisch notwendig den Metallgehalt vor der Laugung unter 1% einzustellen.

Aus der XRD Analyse der CUTEC kann man den Anteil der löslichen Fluoridsalze (NaF) und der schwerlöslichen Fluoridsalze (Kryolith) ableiten und das entsprechend bei der Verfahrensentwicklung berücksichtigen.

Phasen	Massenanteile [%]
Carbon, C	14,56 – 27,84
Graphite, C	20,76 – 27,55
Villiaumite, NaF	16,54 – 28,09
Cryolite, Na₃AlF₆	2,7 – 25,84
Chiolite, Na₅Al₃F₁₄	0 – 7,43
Sodium Aluminium Silicate, Na_{0.875}Al_{0.875}Si_{0.125}O₂	0 – 10,10
Nepheline, 3Na₂O·K₂O·4Al₂O₃·9SiO₂	0,26 – 4,73
Diaoyudaoite, NaAl₁₁O₁₇	1,06 – 2,53
Corundum, Al₂O₃	0 – 4,12
Natrite, Na₂CO₃	0 – 1,72

Tab.5 : Bei CUTEC gemessene Schwankungsbreiten ausgewählter chemischer Komponenten Cut1

An diesen Richtanalysen erkennt man, dass der Cut1 schon eine relativ hohe C-Konzentration (37- 55%), und den Anteil der Fluoridsalze (16-28% wasserlösliches NaF, bis zu 32% schwerlösliches Kryolith).

3.2 SPL CUT 2

Die Verarbeitung und Aufbereitung der Feuerfestauskleidungen stellt kein wesentliches Problem mehr für die Aluminiumindustrie dar. Diese Erkenntnis basiert auch auf den Informationen der Literaturrecherchen und wurde in persönlichen Gesprächen mit Vertretern der deutschen Aluminiumindustrie bestätigt. Dennoch wurden Proben dieses Materials zu Versuchszwecken gesammelt und bei CUTEC analysiert.



Abb.6: Feuerfest Ausbruch Cut2

Beim Cut2 handelt es sich zum einen um den erwarteten Feuerfestausbruch auf Basis von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, aber auch um eine weitere Schicht aus feuerfestem Siliziumcarbid und eine Isolationsschicht aus sehr leichtem Calciumsilicat.

Bei den Untersuchungen an den Feuerfestausbrüchen wurde nur die Feuerfestauskleidung aus $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, näher betrachtet. Dabei zeigten sich keine messbaren Verunreinigungen durch Fluoridsalze oder andere problematische Verunreinigungen. In Diskussionen mit Personen aus dem Bereich der Feuerfestindustrie wurde deutlich, dass aufgrund der niedrigen Rohstoffpreise nur geringes bis gar kein Interesse an der Übernahme dieses Materials bestand. Aus diesem Grund hat evol zusammen mit der Fa. Aleris Norway ein neues Produkt aus einer Mischung von Aluminiumoxid aus der Salzschlacke Aufbereitung und Cut2 entwickelt, welches in einer nachgeschalteten thermischen Behandlung als

Schlackenbilder in der Sekundärmetallurgie der Stahlindustrie Verwendung finden soll.
(s. II.1.5, S.41)

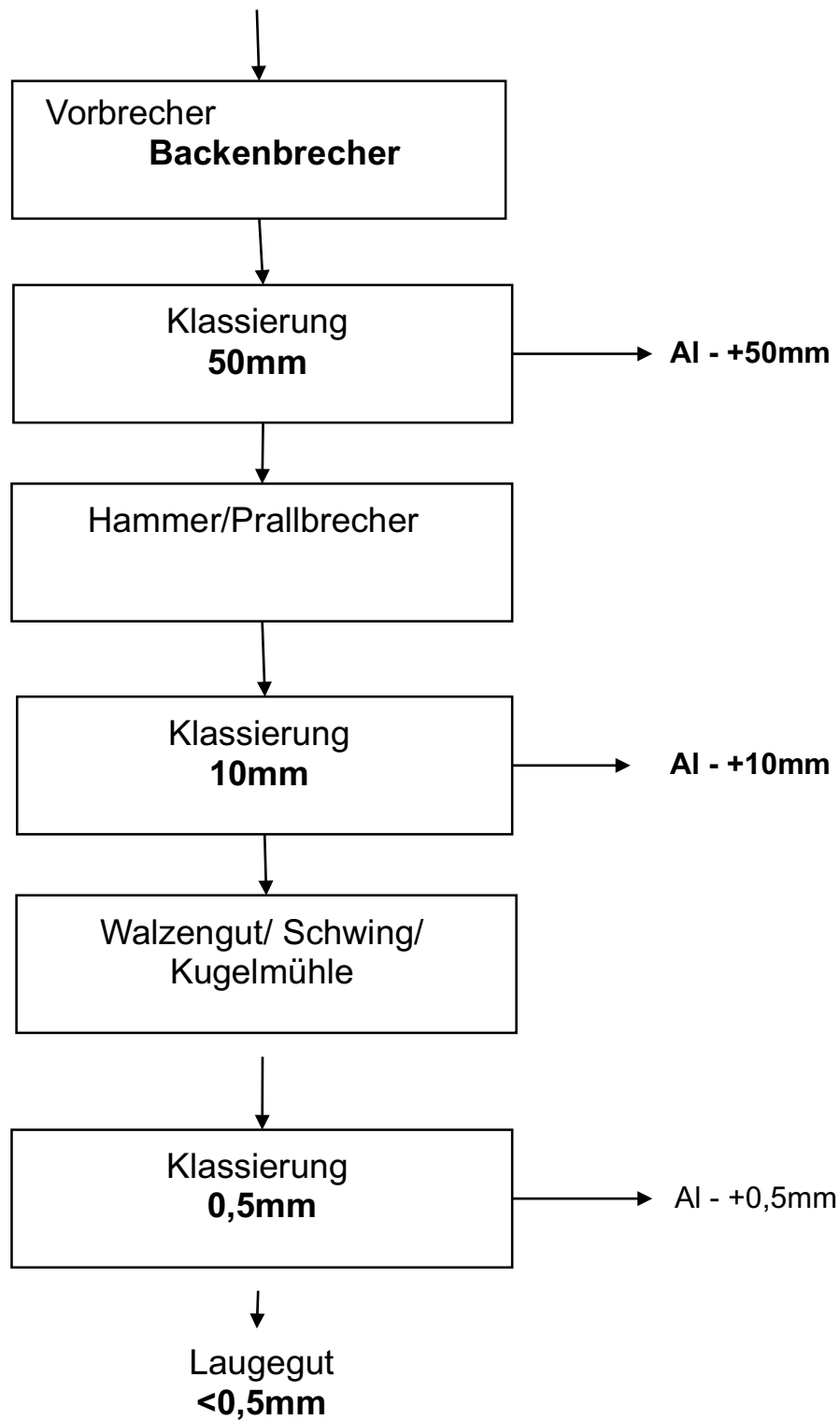
II.1.3 Laborversuche

Das Arbeitspaket der Laborverfahrensentwicklung wurde durch den Projektpartner IFAD geleitet. Die projektbezogenen Ergebnisse sind den jeweiligen Abschlussberichten der beteiligten Projektpartner zu entnehmen.

II.1.3.1 Trockenzerkleinerung und Rückgewinnung Aluminium

Zusammenfassend kann man sagen, dass dieser Teilbereich ohne Probleme verlaufen ist. Die Grobzerkleinerung mittels Backenbrecher bis zu einer Korngröße von 100mm, heraussieben oder klauben des groben Aluminiums, danach 2stufige Nachzerkleinerung mittels Hammermühle/Prallmühle auf 10mm, Ausschleusen des Aluminium Granulats, Feinmahlung entweder mit Gutbettwalzenmühle (sehr teuer), oder Schwingmühle (sehr teuer), oder Kugelmühle. Wir werden für zukünftige Anlagen mit der Kugelmühle planen, da die heute schon im Einsatz bei der Salzschlackenaufbereitung ist. Anschließend wird das feine Granulat 0,5 -10mm ausgeschleust. Der Siebdurchgang < 0,5mm ist ausreichend fein für die nachfolgende Laugung und Fluoridabtrennung

Aufgabe Cut1 (< 500mm)



Im Laufe der Projektbearbeitung wurden im Nassteil des Verfahrens seitens des IFAD und der CUTEC 2 unterschiedliche Ansätze verfolgt und seitens der Industrie gab es auch einen Änderungswunsch, der dazu führte, dass wir zwei wesentliche Änderungen an den Zielsetzungen vorgenommen haben.

- Erstens wurde seitens der Aluminiumindustrie gewünscht, dass statt dem ursprünglich geplanten Kryolith der Gewinnung von Aluminiumfluorid der Vorzug gegeben werden soll, da Kryolith durch ein internes eigenes Recyclingverfahren, ausreichend vorhanden ist und sogar Überschussmengen verkauft werden müssen.
- Zweitens zeigte sich, dass die Kohleabtrennung aus den Waschsuspensionen mittels Flotation (IFAD) aus wirtschaftlichen und prozesstechnischen Gründen, die sich durch den geschlossenen Flüssigkeitskreislauf ergeben, nicht in die angestrebte Kombi- Aufbereitungstechnologie integrieren lässt. Hier mussten zusätzlich Entwicklungsarbeiten im Vorfeld der Errichtung der Technikumsanlage durchgeführt werden, besonders auch im Hinblick auf die Reinheit des Kohlenstoffkonzentrates.

Der Durchbruch gelang der CUTEC, mit der Einführung einer 2 stufigen Laugung (1. Stufe Natronlauge, 2. Stufe Wasser). Die Fest/Flüssig Trennung erfolgte mit einer Zentrifuge. Mit dieser Kombination konnte ein qualitativ sehr gutes Kohlenstoffkonzentrat hergestellt werden.

Da auch die vom IFAD zunächst favorisierte Eindampfkristallisation zur Extraktion von Fluor Salzen und Reinigung des Industrierwassers, erstens nur Kryolith kristallisierte und zweitens aufgrund der hohen Wasserverdampfungsrate wirtschaftlich nicht vertretbar war, musste zur Rückgewinnung des Salzes aus der Lauge auch ein anderer Ansatz verfolgt werden. Hier wurde ein neuer Kontakt mit der Anlagenbau Firma Engitec Technologies aufgenommen, die eine hohe Kompetenz auf dem Gebiet der

Elektrochemie besitzen.

Abgeleitet von der Chlor- Alkali Elektrolyse soll mittels Strom und Diaphragma/ Membran die Kryolithlauge in NaOH und AlF_3 aufgespalten werden.

Schematisch läuft das, wie folgt ab:

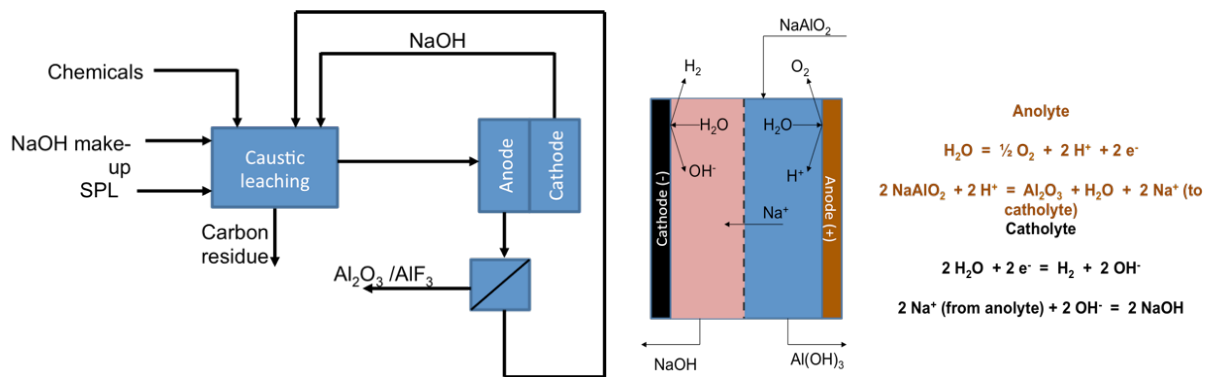


Abb.7: Schematische Darstellung der elektrochemischen Behandlung **Abb.8:** Funktionsweise der Elektrochemischen Membranzelle

Zu Bild1: Das zerkleinerte und gemahlene SPL wird in einer 10%igen NaOH Lösung gelaugt, die gereinigte Kohlenstofffraktion abgetrennt und die Lösung in die Membranzelle überführt. Dort wird die NaOH- Lösung komplett zurückgewonnen und ein Aluminiumfluorid- Alumina Gemisch ausgefällt.

Zu Bild 2: Das Membranverfahren arbeitet mit einer Titananode und einer Nickelkathode. Die Membran setzt sich aus einer etwa 0,1 mm dünnen fluorbeständigen Kationentauschermembran, welche aus Polytetrafluorethen (PTFE/Teflon) mit negativ geladenen SO_3^- -Resten besteht, zusammen. Die Anionen wie OH^- oder F^- können sie nicht passieren, wohingegen die positiv geladenen Na^+ -Ionen hindurch gelangen. Aufgrund der Undurchlässigkeit für F^- -Ionen entsteht eine kaum verunreinigte 10-15%ige Natronlauge.



Abb.9: Versuchsaufbau zur elektrochemischen Reinigung der fluorhaltigen Lauge mittels Membranzelle
Die mit der Technologie verbundenen hohen Energiekosten sind nach durchgeführten Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen im Kontext der potentiellen Standorte einer Aufbereitungsanlage (niedrige Energiekosten) und der zusätzlichen Rückgewinnung der teuren Natronlauge als vertretbar einzustufen.

Erste Tests wurden in Italien bei der Firma Engitec durchgeführt und bestätigten den neuen Ansatz. Die Laborzelle produzierte eine reine Natronlauge und eine Aluminiumfluoridsalz- Korund Mischung. Das gereinigte Wasser war fluorfrei und könnte als Verdünnungswasser zurück in den Prozess geführt werden.

Das in der Laborzelle gewonnene Salzgemisch wurde der Hydro Aluminium zu Testzwecken überlassen. Es stellte sich heraus, daß das gewonnene Salz kein reines Aluminiumfluorid (AlF_3) war, sondern noch einige Teile an Kryolith (Na_3AlF_6) enthielt. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass Kryolith eine um 6fach niedrigere Löslichkeit als Aluminiumfluorid besitzt und somit zunächst bevorzugt Kryolith an der Anode ausfällt. Da das bei der Aluminium Elektrolyse verwendete Kryolith größtenteils intern recycelt wird, wurden wir gebeten unsere Membranzelle derart zu modifizieren, dass anstatt des Kryoliths, das von der Aluminiumindustrie favorisierte AlF_3 hergestellt wird. Daraufhin wurden die weiteren Untersuchungen auf einer Doppelmembran Zelle durchgeführt, auf der der Ionentransport noch selektiver durchgeführt werden kann. Eine Laborzelle soll

entsprechend ausgerüstet werden. Engitec hat eine Pilot Membranzelle für die CUTEC konstruiert und parallel dazu eine große Pilotzelle für die eigene Pilotanlage in Mailand. In dieser sollen die bei der CUTEC unter verschiedenen Betriebsbedingungen erzeugten Wasch-Laugen im 50-100l/h Maßstab über einen Zeitraum von mehreren Tagen getestet werden. Im Wesentlichen sollen bei den Langzeit Versuchen die Standzeiten der Membranen überprüft werden. Belastbare Ergebnisse lagen bis zum Ende dieses Projektes leider noch nicht vor.

II.1.4 Technikums/ Industrie Versuche/ Rückführung der Produkte

Zwecks Demonstration der industriellen Anwendbarkeit der im Labor entwickelten Verfahrenstechnik wurden neben den Technikums- Versuchen bei der CUTEC auch großtechnische Versuche durchgeführt. Für die Durchführung dieser Versuche kam dem Partner Recicla Alumínio Ltda. (REAL) und Hydro Aluminium Deutschland eine wesentliche Bedeutung zu. REAL betreibt ein Werk zur Salzschlackenaufbereitung in Araçariquama (Bundesstaat São Paulo) und war damit prädestiniert für die Unterstützung dieser Versuche. Die Koordination mit den deutschen Partnern wurde durch EVOL sichergestellt und von CUTEC begleitet.

Hydro Aluminium Deutschland betreibt ein Primäraluminiumwerk in Deutschland am Standort Neuss.

Geplant war bei der REAL den gesamten Verfahrensweg großtechnisch nachzubilden und bei der Hydro sollte die Zerkleinerung mit der Aluminium Granulat Sortierung im Tonnenmaßstab durchgeführt werden.

Ziel dieser 1. großen Versuchsreihe sollte sein, das Aluminiummetall, welches sich in den Rissen und Poren der Kathodenkohle angereichert haben sollte, quantitativ und qualitativ zu bestimmen. Der zu erwartende Aluminium Anteil wurde vom Institut für

Aufbereitung in Laborversuchen mit > 10% ermittelt. Falls wir in den Großversuchen ähnliche Inhalte finden würden, würde dies zu einer deutlichen Verbesserung der Wirtschaftlichkeit für diesen neuen Verfahrensansatz, führen.



Abb.10: Vorbesprechung bei der Recicla



Abb.11: EVOL, CUTEC Beratung Prozessoptimierung

Für den Versuch, der auf 1 Woche angesetzt war, wurde die komplette Aufbereitungsanlage leergefahren und gereinigt. Etwas mehr als 100t SPL Cut1/Cut2 Gemisch wurde von der Companhia Brasileiro Alumínio zur Verfügung gestellt. Einige Kathodenstücke waren für die Brecher übergroß, so dass man diese Brocken mit einem Pickerhammer zerkleinern musste. Der Rest wurde mittels Schaufellader der Zerkleinerungseinheit aufgegeben.



Abb.12: Recicla –Kathoden/ Feuerfest



Abb.13: Recicla –Vorzerkleinerung

Das vorzerkleinerte Aufgabematerial wurde trocken mittels 2 Brechern und einer Mühle auf <1,2mm zerkleinert/gemahlen. Dabei wurde die jeweilige Charge von 25t so lange rezirkuliert, bis auf den Sieben ausschließlich gereinigte Aluminium Stücke zu erkennen waren. Das nicht zerkleinerbare Aluminium wurde im Kreislauf belassen und nach jeder neuen Runde weiter gereinigt und zwar so lange bis das Metall sichtbar blank vorlag.



Abb.14: Recicla Aufgabe Cut1/Cut2



Abb.15: Recicla Aluminium Konzentrat

Am Ende eines jeden Batches wurde der Kreislauf geöffnet und das Metall in Container abgefüllt und gewogen.

Das Unterkorn < 1,2mm wurde in Big Bags abgepackt und stand unserem Partner ULBRA für Laugeversuche zur Verfügung. Leider war es Recicla nicht möglich noch feiner abzusieben, da wir eigentlich einen Trennschnitt bei 0,5mm angestrebt hatten.

Insgesamt dauerte der sogenannte Reinigungs batch für 25t Aufgabegut in etwa 3 bis 4 Stunden. Danach wurde die Anlage mit frischem Material beaufschlagt. Am Ende eines Batches wurde das Aluminium aus dem Kreislauf ausgeschleust und gewogen und zwecks Bestimmung des nutzbaren Aluminiuminhaltes ins Labor gebracht.

Die Ergebnisse dieses Versuchs ergaben sich, wie folgt:

Fraktion	Gew%	Al- Ausbeute	Al- Inhalt
> 25mm	1,7	85,0	1,4
25 – 5mm	2,5	72,0	1,8
5 – 1,2mm	2,4	67,0	1,6
	6,6		4,8

Tab.6: Metallausbringen Recicla Großversuch

Chemische Analyse

Granulat

<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Mg</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>Mn</i>	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Ti</i>	<i>Pb</i>	<i>Sn</i>	<i>Cr</i>
97,440	1,258	0,028	0,65	0,28	0,136	0,12 6	0,01 8	0,015 0	0,0 1	0,001 9	0,01 3

<i>Ca</i>	<i>Sr</i>	<i>V</i>	<i>B</i>	<i>Bi</i>	<i>Cd</i>
0,0013	0,0025	0,012	0,001 1	0,001 5	<0,00 10

Chemische Analyse des Unterkorns < 1,2mm

<i>F</i>	<i>Na₂O</i>	<i>MgO</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>SiO₂</i>	<i>P₂O₅</i>	<i>SO₃</i>	<i>Cl</i>	<i>K₂O</i>	<i>CaO</i>	<i>TiO₂</i>	<i>V₂O₅</i>
25,0	15,9	0,569	22,4	4,62	0,019	0,187	2,47	0,526	2,41	0,213	0,022

<i>Cr₂O₃</i>	<i>MnO</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>NiO</i>	<i>CuO</i>	<i>ZnO</i>	<i>Ga₂O₃</i>	<i>Br</i>	<i>SrO</i>	<i>ZrO₂</i>	<i>PF</i>
0,025	0,029	0,855	0,009	0,032	0,012	0,003	0,003	0,057	0,018	24,7

Tab.8: Ergebnisse Chemie Unterkorn Großversuch Recicla

Diese Ergebnisse zeigen 2 wesentliche Dinge:

1. Der zu erwartende Aluminiumgehalt in der Kathodenkohle liegt nicht wie erhofft bei > 10%, sondern nur bei ca. 5,0%. Einschränkend muss allerdings angemerkt werden, dass es sich bei dem Einsatzmaterial nicht ausschließlich um Kathodenkohle handelte sondern verunreinigt mit Feuerfest Material war. Wenn man berücksichtigt, dass wir das Aluminium nur bis zu einer Korngröße von 1,2mm zurückgewonnen haben, anstatt bis 0,5mm (erfahrungsgemäß befinden sich in der Fraktion 0,5- 1,0mm in etwa 1,0- 1,5% Al Metall bezogen auf den Input) und einen unbestimmten Anteil an Feuerfest in der Probe war, der kein Aluminium Metall enthält, dann könnte man erfahrungsgemäß davon ausgehen, dass der reale ausbringbare Al Metall bei ca. 8% liegt. Diese Vermutungen müssen allerdings weitere Versuche noch zeigen.
2. Der schmelztechnisch ausbringbare Aluminium Inhalt liegt mit durchschnittlich 70% im Rahmen der Granulat Inhalte, die in den Salzschlacke Aufbereitungen erzielt werden. Die chemische Zusammensetzung der Granulate entspricht Primärqualität.
3. Der Kohlenstoff Gehalt des Unterkorns betrug in etwa 35,0 und der Kryolith Gehalt in etwa 46,0%.

Leider war das Rohmaterial durch Regeneinfluss etwas feucht geworden, so dass die Reinigung der feineren Aluminiumfraktionen < 5,0mm fast unmöglich war. Dies erklärt den relativ niedrigen Aluminiuminhalt in dieser und auch in der Fraktion 1,2mm.

Im Vergleich zu der bei der REAL verfügbaren Zerkleinerungstechnologie, werden wir in unserem Aufbereitungsansatz eine untere Korngröße für das rückgewinnbare Aluminium von 0,2 bzw. 0,5mm wählen. Nach den Erfahrungen, die wir bei der Aufbereitung von Salzschlacken mit dem Aluminium Gehalt in dieser Kornfraktion gemacht haben, denken wir, wie schon angemerkt, dass wir dadurch nochmals 2% Aluminium zusätzlich gewinnen können.

Leider ist es uns nicht gelungen großtechnische Laugeversuche bei REAL durchzuführen. Aufgrund der Einstufung von SPL als gefährlicher, überwachungsbedürftiger Abfall, benötigt man ein aufwendiges, kostspieliges und zeitaufwendiges Genehmigungsverfahren, im schlimmsten Fall mit Öffentlichkeitsbeteiligung, und das war REAL für einen Versuch nicht bereit einzuleiten.

Anschließend wurde ein ähnlicher Zerkleinerungsversuch bei der Hydro Aluminium in Neuss durchgeführt. Die grobe Vorzerkleinerung der Versuchszelle wurde in der Zerkleinerungsanlage der Hydro durchgeführt. Das Material <50mm wurde dann, zwecks Aluminium- Rückgewinnung, einer Prallmühle, nebst integriertem Sieb aufgegeben, welches von unserem Partner LSL als mobile Einheit zur Verfügung gestellt wurde.

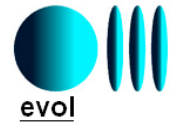


Abb16: Hydro –mobile Prallmühle +Sieb



Abb17: Hydro – Feinkorn- Austrag in Container

Leider mussten wir den Versuch unter freiem Himmel durchführen. Dadurch wurde verhindert, dass größere zusammenhängende Durchsätze, aufgrund der hohen Staubbelastung, gefahren werden konnten. Nichtsdestotrotz konnte auch hier



festgestellt werden, dass der Aluminiumgehalt in einer ähnlichen Größenordnung lag, wie bei dem Versuch in Brasilien. Die Feinanteile <1mm wurden in Fässern aufgefangen und dienen als Ausgangsstoff für alle weiteren Untersuchungen im Technikum der CUTEC.

II.1.5 Rückführung der Konzentrate zur Kreislaufschließung

Die Rückführung der in den jeweiligen Prozessstufen ausgeschleusten Produkte, war ein kontinuierlicher Prozess, da es notwendig war schon im frühen Stadium potenzielle Märkte und Kunden für die einzelnen Produkte auszuwählen und einzubinden.

II.1.5.1 Märkte und Kunden für das Aluminium Granulat

Aluminium Granulat ist ein begehrter Rohstoff für die Sekundäraluminiumindustrie. Diese Sparte ist darauf spezialisiert aus Schrotten und Krätzen in Drehtrommelöfen hochwertige Legierungen, größtenteils für die Automobilindustrie, herzustellen. In Deutschland gibt es heute nur noch drei relativ große Produzenten, die zusammen etwa 400.000t Metall aus Schrotten herstellen.



Abb.18 Aluminium Granulat aus SPL Cut1

Aluminium Granulat wird schon seit 25 Jahren, pro Jahr ca. 25.000t, aus den Salzschlacken hergestellt, so dass dieser Einsatzstoff in der benannten Industrie bekannt und aufgrund seiner gleichmäßigen Qualität und optimaler Körnung sehr gefragt ist. Der Preis pro Tonne beträgt im Durchschnitt ca. 1.000€/t.

Unsere Versuche mit Kathoden- Material hat gezeigt, dass wir die vergleichbaren Metallausbeuten erreichen können. Es ist davon auszugehen, dass man für dieses Material sogar ein Premium, aufgrund seiner besonderen chemischen Zusammensetzung, die mit Primäraluminium zu vergleichen ist, erwarten kann. Proben unseres Materials wurden von Metalur in Brasilien und Aleris Recycling, Grevenbroich, bemustert. Von beiden Firmen wurde dieses Produkt als gut verwendbar eingestuft.

II.1.5.2 Vermarktung der Kohlenstofffraktion und der Aluminium Oxid/ Feuerfest Produkte in der Stahlindustrie

Rohstahl wird im Wesentlichen durch die Verfahrensrouten Hochofen-/LD-Konverter sowie Elektrolichtbogenofen erzeugt. In einem Elektrolichtbogenofen können bis zu 100 % Schrott als Eisenträger aufgeschmolzen und recycelt werden.

Zusätzlich zu den verschiedenen Eisenträgern müssen dem Schmelzprozess Primärkalk(CaO)- und Magnesiumoxid(MgO)- Träger zur Schlackenbildung sowie Kohle als fossiler Brennstoff zugeführt werden.

Der fossile Brennstoff wird in Form von Blaskohle eingesetzt. Die Kohlenstoffträger werden u. a. zur Erzeugung von CO-Blasen benötigt, wodurch eine Schaumslagge entsteht, welche durch Abschirmung des Lichtbogens die Energieeffizienz erhöht und das Feuerfestmaterial des Ofens schont. Ferner wird das CO möglichst im Ofenraum zu CO₂ nachverbrannt, um die Energie dieser exothermen Reaktion für den Schmelzprozess zu nutzen.

Der Rohstahl wird aus dem Elektroofen in die Gießpfanne abgestochen und von dort aus zur Weiterbehandlung dem sekundärmetallurgischen Prozess zugeführt. Dabei wird der Rohstahl mit Legierungselementen und Schlackenbildnern versehen, um eine Feineinstellung der Stahlzusammensetzung und -temperatur vor dem Vergießen zu erzielen. Diese Schlackenbildner setzen sich heute üblicherweise aus Kalk zur Entschwefelung des Roheisens, Magnesiumoxid zum Schutz der Feuerfestauskleidung und Aluminiumoxid zur Wärmeisolierung der Schmelze zusammen.

Der Verbrauch an Blaskohle in einem Elektrostahlwerk liegt zwischen 5.000t und 10.000t/ Jahr.

Der Bereich der Schlackenbildner und hier im Speziellen das Aluminat ist ein wenig geheimnisvoll, sodass wir die Refratechnik Casting GmbH, ein bedeutendes

Unternehmen auf dem Gebiet der Produktion von Schlackenbildnern, gebeten haben uns den Markt dieser Aluminate/ Calciumaluminat vom Mengenszenario zu erläutern. Zusammengefasst wurden uns folgende Informationen gegeben:

Die Stahlindustrie verwendet große Mengen an Schlackenbildnern, wobei hauptsächlich Weichkalk, Hüttenkalk und Bauxite zur Schlackenbildung verwendet werden. Der Gesamtbedarf dieser Zuschlagsstoffe beträgt in integrierten Hüttenwerke mehr als 40 kg/t Rohstahl. Die Kosten für solche Schlacken, bestehend aus Kalk und Bauxit, welche die Werke aus Bunkeranlagen abziehen, liegen bei ca. € 250.-/t. Zu diesen Basiszuschlagsstoffen mischen sich dann prozessbedingte Schlackenbildner, wie

- Eisenoxide, Siliziumoxide (Abbrand, Erzbegleitkomponenten),
- Feuerfestverschleiß (MgO , Al_2O_3 , CaO),
- Abbrand von Legierungselementen ($Al-Al_2O_3$, $CaSi-CaO/SiO_2$),
- Sonstige oxidische Verunreinigungen (Schrott).

Diese Schlacken sind zum Ende der jeweiligen Prozessstufen ausreagiert und müssen entfernt werden. In der Sekundärmetallurgie werden heute zur Bildung einer neuen, reaktiven Schlacke zunehmend synthetische Schlackenbildner eingesetzt. Als synthetische Schlackenbildner bezeichnet man vorreagierte Produkte, meistens auf Calciumaluminat- Basis. Neben den vorreagierten Produkten werden verschiedenste Schlackenbildner eingesetzt. Die gängigste Variante ist die Mischung von Basiszuschlagstoffe, teils mit Beimischung synthetischer Schlacken.

Ein weiteres, großes Anwendungsgebiet von Calciumaluminaten ist die Verwendung als Topschlacke auf den Stranggießverteiltern.

Die Stahlindustrie setzt heute erhebliche Mengen von synthetischen Schlackenbildnern ein. Die wesentlichen Gründe sind:

a.) Qualitätssteigerung

Mit der Zusammensetzung der prozessbedingten Schlacken kann in der Sekundärmetallurgie nicht die gewünschte Stahlqualität erreicht werden. Deshalb wird die Prozessschlacke abgezogen und mit Hilfe von synthetischen Schlackenbildnern eine neue Schlacke gebildet. Schlackenfreier Abstich, Schlackenwechsel, Reoxidationsvermeidung und Ultra-Clean-Steel sind die Schlagwörter, die diese Entwicklung verdeutlichen.

b.) Prozesssicherheit

Nur der Einsatz exakt definierter Zuschlagsstoffe ermöglicht die Einhaltung der geforderten Qualitätsmerkmale. Den Anforderungen können teilweise nur noch synthetisch erzeugte Zuschlagsstoffe entsprechen.

c.) Wirtschaftlichkeit

Synthetische Schlackenbildner senken die Kosten im Stahlwerk. Die Steigerung der Prozesssicherheit hat hier den größten Einfluß, da die qualitative Abstufung einer Stahlsorte den wirtschaftlich größten Verlust bedeutet. Weiterhin reduzieren sich durch den Einsatz synthetischer Schlacken der Feuerfestverschleiß und die Behandlungszeiten in den Aggregaten.

Durch die Verarbeitung von Oxid/ Feuerfest Cut2 Kalzinaten und Kalkstein kann ein Produkt erzeugt werden, welches in dem Marktsegment der synthetischen Schlackenbildner platziert werden kann.

Marktanalyse

Weltweit werden über 800 Mio. Tonnen Rohstahl erzeugt, davon allein über 160 Mio. Tonnen in Europa. Der spezifische Verbrauch von synthetischen Schlackenbildner in

den einzelnen Stahlwerken schwankt von 1 kg/t - 17 kg/t Rohstahl. Ausgehend von einem spezifischen Verbrauch von 2 kg/t Rohstahl ergibt sich ein Bedarf von 320.000 jato synthetischer Schlacke. Erreicht man aus Qualitäts- und/oder Wettbewerbsbedingungen nur die Hälfte des Marktes, so bleibt ein theoretischer Absatz von 160.000 jato synthetischer Schlackenbildner allein in Europa.

Folgende Bedarfsmengen sind detailliert bekannt:

Deutschland	> 15.000 jato
Frankreich	> 15.000 jato
Belgien	3.000 jato
Spanien	3.000 jato
Polen	11.000 jato
Tschechien	5.500 jato
Mexiko	1.000 jato
Kanada	5.000 jato

Rechnet man noch UK, Skandinavien, Luxemburg und Italien hinzu, so ergibt sich ein Absatzmarkt für synthetische Schlacke von mehr als 65.000 jato. Bei der Verwendung von dem vorgestellten neuen Aluminiumoxid Kalzinat als Tonerdeträger sind dies > 33.000 jato.

Da bis vor ein paar Jahren sich die Schlackenbildner noch größtenteils auf Fluorid Basis zusammensetzten, wird mehr und mehr auf Aluminiumoxid umgestellt und zwar im Wesentlichen auf Grund der potenziellen Gefahr durch Fluor- Eluate ins Grundwasser

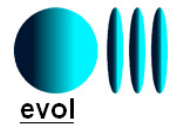
bei der Deponierung der verbrauchten Schlacke. Daraus ergibt sich aus markttechnischer Sicht ein ermutigender Ansatz zur Vermarktung unserer Produkte Kohlenstoff und Aluminiumoxid Kalzinat.

II.1.5.2.1 Kohlenstoff Konzentrat aus Laugung

Die gelaugte und anschließend getrocknete Kohlenstoff Fraktion aus der Nassstufe des Aufbereitungsprozesses wurde Benteler in Lingen vorgestellt. Benteler verwies uns an diverse Firmen, die darauf spezialisiert sind spezifikationsgerechte bzw. speziell auf die jeweiligen Anwendungsbedürfnisse abgestimmte Produkte einzustellen. Die Vorstellung unseres Produktes bei diesen Firmen war sehr positiv. Man bestätigte uns die Abnahme von bis zu 5000t/a, nur aufgrund der Analyse und Körnung. Der indikative Preis für dieses Produkt wurde mit 100.-€/t genannt.



Abb.19: Kohlenstoff- Konzentrat aus Cut1 Laugung



II.1.5.2.2 Feuerfest Ausbruch Cut2

Wie schon vorher erwähnt ist eine Rückführung des Feuerfest Materials in den Feuerfest Kreislauf aufgrund der niedrigen Erlöse nicht wirtschaftlich. Aus diesem Grund hat die evol, zusammen mit der Aleris Recycling, die Weiterentwicklung des Oxides aus der Salzschlackenaufbereitung gemeinsam mit dem Feuerfest Material aus dem SPL Cut2 zu einem kalzinierten Oxid, welches in der Stahlindustrie als Schlackenbildner eingesetzt werden könnte, durchgeführt.

Der Hintergrund dieser Zusammenarbeit ergab sich aus dem Zwang der Aleris ihr mit Kryolith verunreinigtes Oxid verkaufsfähig zu machen. Dazu ist anzumerken, dass das Oxid aus den Salzschlackeanlagen größtenteils in die Zementindustrie oder bei den Mineralwolle Produzenten vermarktet wird. Die Erlöse sind bescheiden. Aufgrund des hohen Fluor Gehaltes im Oxid der Norwegischen Produktion, ist eine Vermarktung in die üblichen Märkte nicht möglich. Als positiven Nebeneffekt ergab sich, dass die Zusammensetzung des feuerfesten Anteils (Cut2) des Elektrolysezellenausbruchs in etwa den Inhaltsstoffen des norwegischen Oxides, mit ähnlichen Kryolith Gehalten (Na_3AlF_6), entspricht. Deshalb ergab es sich eine gemeinsame Produktentwicklung zu starten. Die Nicht- Vermarktbarkeit des norwegischen Oxides ergab sich aus den 3 mal so hohen Kryolithgehalten im Vergleich zu den Oxiden der anderen Salzschlacke Aufbereitungsunternehmen. Dieser hohe Fluor Gehalt (6- 8%) macht eine Vermarktung dieses Materials, ohne vorherige Reinigung nicht möglich. Die evol GmbH hat daraufhin zusammen mit der Gesellschaft Aleris Aluminium Norway (Betreiber eines Aluminiumschmelzwerkes und angeschlossener Salzschlackenaufbereitung in Norwegen) und dem Verein deutscher Zementwerke (VdZ GmbH) mit Sitz in Düsseldorf die Laugung des Oxides in mehreren Labor Reihenversuchen untersucht und die Ergebnisse in anschließenden Großversuchen über die Dauer von jeweils 1 Woche in der Produktionsanlage in Norwegen nachgefahren.



Abb.20: Salzschlacken Aufbereitungsanlage Aleris Aluminium Norway

Ziel war es das Kryolith aus dem Feststoff herauszulösen und anschließend auf einem Vakuumfilter raus/abzuwaschen. Dazu wurde mittels RDA und Elektronenmikroskop zunächst untersucht, wie und in welcher Form das Kryolith in der Partikelgruppe vorliegt.

Danach wurde eine Rezeptur, bestehend aus optimalem Aufschlussgrad, - Laugentemperatur, - Laugezeit, - Feststoffdichte und – Chemikalien erarbeitet.

Die im Labormaßstab erprobten Parameter wurden 1:1 verwendet um in der Produktionsanlage in Norwegen, ähnliche Qualitätsverbesserungen im Oxid zu erzielen. Die Anlagenversuche (in Summe 3*1Woche) zeigten, dass man mit den erzielten Parametern den Fluor und Alkalien Anteil um >80% reduzieren konnte. Diese Versuche werden weitergeführt, mit dem Ziel den Kryolith Anteil im Oxid noch weiter zu reduzieren. Um das gereinigte Oxid als Schlackenbildner einsetzen zu können, muss das Oxid nach der Fluor/Alkalien Reinigung zusätzlich noch einer thermischen Behandlung unterzogen werden. In dem Fall ist der absolute Fluorgehalt auch kritisch, da wir bei dieser Behandlung den restlichen noch enthaltenden Fluor- Inhalt bei Temperaturen >800°C verdampfen und damit evtl. ein neues Emissionsproblem generieren würden.

Die thermische Behandlung (Kalzinierung) der Oxidfraktion ist in dem Fall wirtschaftlich besonders interessant, wenn in der Nähe der hydrometallurgischen Aufbereitungsanlage zusätzlich noch Schmelzöfen betrieben werden, da man diese dann nutzen könnte,

ohne eine zusätzliche Investition in neue Ofentechnologie und entsprechender Gasbehandlung. Die zusätzliche Kalzinierung gewährleistet, dass das Oxidprodukt in die Stahlindustrie zu vergleichsweise hohen Preisen (200.- -300.-€/t) vermarktet werden kann.

Bevor die Oxide gebrannt werden können, wird ein ideales Mischungsverhältnis zwischen Salzschlacken Oxid und Cut2 eingestellt werden. Diese Mischung wird anschließend, ohne Zugabe von Binder pelletiert. Entsprechende Misch- und Pelletiersversuche wurden bei Eirich durchgeführt. Danach wurden mehrere BigBags zur Aleris Recycling, Werk Töging, gebracht und dort im Probeofen (500kg/Charge) einer Versuchsreihe unterzogen. Die bei 800°C gebrannten Pellets wurden anschließend analysiert und der Firma Refratechnik Casting GmbH und Carl Spaeter GmbH zur Vermarktung vorgestellt.

dorfner

ANZAPLAN

1801606 AU-49319

Parameter	Probennummer	13-20564		13-20565	
	Norm	Tonerderegenerat fein		Tonerderegenerat grob	
Siliciumdioxid	DIN EN ISO 12677	5,90 MA-%		5,90 MA-%	
Aluminiumoxid	DIN EN ISO 12677	79,9 MA-%		79,5 MA-%	
Eisenoxid	DIN EN ISO 12677	0,99 MA-%		0,99 MA-%	
Titandioxid	DIN EN ISO 12677	0,41 MA-%		0,41 MA-%	
Kaliumoxid	DIN EN ISO 12677	0,75 MA-%		0,82 MA-%	
Natriumoxid	DIN EN ISO 12677	2,20 MA-%		2,71 MA-%	
Calciumoxid	DIN EN ISO 12677	1,54 MA-%		1,88 MA-%	
Magnesiumoxid	DIN EN ISO 12677	6,90 MA-%		6,74 MA-%	
Bleioxid	DIN EN ISO 12677	<0,01 MA-%		<0,01 MA-%	
Bariumoxid	DIN EN ISO 12677	0,05 MA-%		0,05 MA-%	
Schwefeltrioxid	DIN EN ISO 12677	<0,01 MA-%		<0,01 MA-%	
Manganoxid	DIN EN ISO 12677	0,32 MA-%		0,31 MA-%	
Phosphorpentoxid	DIN EN ISO 12677	0,14 MA-%		0,15 MA-%	
Zirkonoxid	DIN EN ISO 12677	<0,01 MA-%		<0,01 MA-%	
Glühverlust 1025 °C	DIN EN ISO 26845	0,84 MA-%		0,45 MA-%	
Chlorid mit IC	DIN EN ISO 10304-1	670 mg/kg		530 mg/kg	
Fluorid mit IC	DIN EN ISO 10304-1	<50 mg/kg		<50 mg/kg	
Stickstoff-gesamt *	VDLUFA	<0,05 MA-%		0,085 MA-%	

(*) Parameter wurde von einem akkreditieren Partnerlabor bestimmt.

Tab.9: Analyse Oxid/Cut2 Kalzinat



Abb.21: Oxid/Cut2 Kalzinat

Die Firma Spaeter bestätigte die Qualität und orderte 2 LKW dieses neuen Produktes zu Testzwecken. Daraufhin beschloss man einen Drehtrommelofen (6t pro Charge) in Norwegen freizustellen um diese gewünschte Menge an Kalzinat zu produzieren.

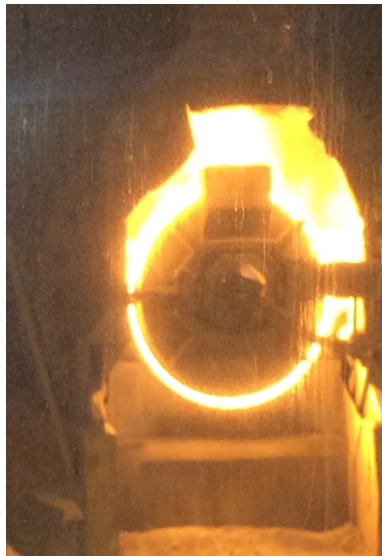
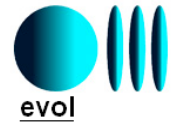
Abb22: AlNo: Greenpellets
Oxid

Abb23: AlNo: Schmelzofen

Abb24: AlNo: kalziniertes
Cut2/Oxid Gemisch



Aufgrund fehlender Pelletiermöglichkeiten und Kühlvorrichtungen, war die Produktion sehr mühselig und teuer. Nach der Auslieferung der Produkte hat Aleris aus Kostengründen auf die weitere Verfolgung des Projektes vorerst verzichtet. Aber immerhin konnte nachgewiesen werden, dass man ein Kalzinat aus einem Gemisch von Oxid aus der Salzschlacke und der Feuerfest Fraktion aus dem SPL pelletieren und kalzinieren kann und dass das Endprodukt in der Stahlindustrie als Schlackenbildner eingesetzt und vermarktet werden kann.

II.1.5.3 Aluminiumfluorid AlF_3

Die Tastversuche zur Reinigung der Laugeflüssigkeit und zur Rekrystallisation der AlF_3 Salze wurden hauptsächlich im IFAD durchgeführt. Für die industrielle Umsetzung einer solchen Kristallisation konnte die weltweit in der Kristallisationstechnologie führende Gea Messo GmbH als Interessent gewonnen werden. Es stellte sich heraus, dass das in der Lauge im Überschuss enthaltene Na zunächst selektiv aus der Lösung herausgefällt werden musste, da sich ansonsten bei der Eindampfung bevorzugt Kryolith bilden würde. Die Versuche zur Kristallisation wurden nach ein paar Wochen abgebrochen, da sich herausstellte, dass mit dieser Technologie die zur Verfügung gestellte Lauge nicht in der Lage war Aluminiumfluorid zu produzieren. Erschwerend kam noch hinzu, dass ein Großteil der Versuchsanlage nach kurzer Zeit Korrosionserscheinungen aufwies. Die Erforschung der richtigen Werkstoffe wollte GEA auf ihre Kosten nicht einleiten, vor dem Hintergrund, dass das gewünschte Produkt mit dieser Technologie nicht zu produzieren war.

Nochmals zur Erinnerung; AlF_3 wird zusätzlich zum Kryolith bei der Aluminium Elektrolyse verwendet. Es handelt sich mengenmäßig um ca. 30kg pro t produziertes Aluminium. Das bedeutet alleine in Deutschland ein Bedarf von 12.000t/Jahr. Der Preis liegt je nach Reinheit des Salzes bei 1000.- bis 1500.-€/t. Eine Rückgewinnung dieses Salzes würde unserem Prozess wirtschaftlich sehr entgegenkommen.

Erst nach der Hälfte der Projektlaufzeit konnte durch die Anlagenbaufirma Engitec Technologies ein neuer Verfahrensweg zur Rückgewinnung von AlF_3 , bei gleichzeitiger Rückgewinnung der für die Laugung benötigten Natronlauge NaOH , unter Verwendung eines elektrochemischen Ansatzes aufgezeigt und untersucht werden. Dieser verbraucht zwar spezifisch große Mengen an elektrischer Energie hat aber den Vorteil, dass man außer dem Aluminiumfluoridsalz auch die zur Laugung notwendige Natronlauge in einem Verfahrensschritt zurückgewinnen kann

Leider war es bis zum Ende der Projektlaufzeit nur möglich AlF_3 aus synthetisch hergestellten Laugen zu produzieren. Die originalen Laugen werden erst im Laufe 2017 untersucht. Deswegen war es auch nicht möglich, größere Mengen produziertes AlF_3 , zur Überprüfung seiner Markttauglichkeit evol zur Verfügung zu stellen. Der grundsätzliche Nachweis der Nutzung dieser Technologie wurde erbracht, jedoch sind die Randbedingungen noch zu wenig erforscht und bedürfen noch einiger Untersuchungen, die kontinuierlich weiter durchgeführt werden. Man glaubt, seitens Engitec, bis Ende 2017 eine endgültige Lösung bereitstellen zu können.

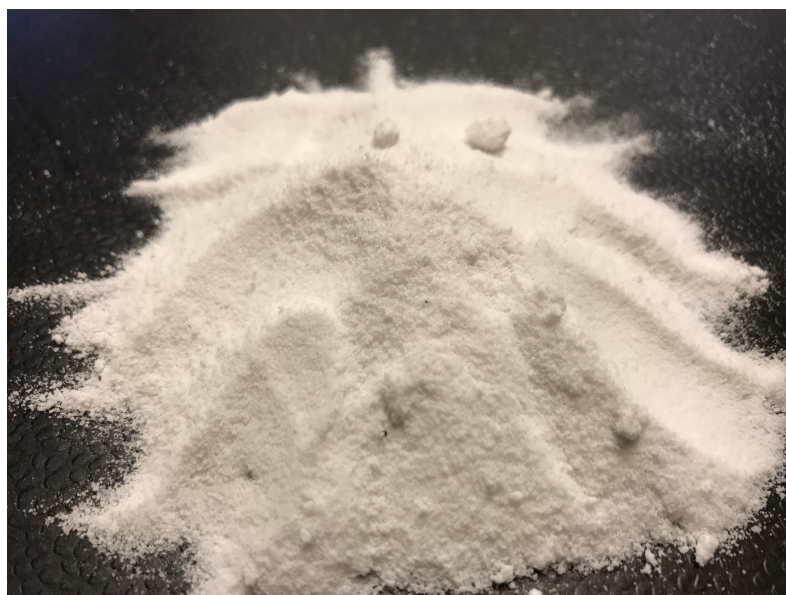


Abb.25: synthetisch hergestelltes Aluminiumfluorid AlF_3

II.1.6 Szenarienentwicklung zur Markteinführung

In zahlreichen informativen Gesprächen, die wir mit Vertretern der Primäraluminiumindustrie der Firmen Hydro, CBA, Trimet, ALCOA und Nordural schon während der Projektlaufzeit geführt, und in denen wir detailliert über den jeweiligen Entwicklungsstatus informiert haben, ergab sich ein eindeutiges Wunschscenario.

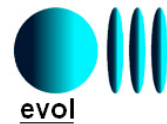
Unter Berücksichtigung genehmigungsrechtlicher, logistischer und wirtschaftlicher Gesichtspunkte würde die Industrie eine kombinierte Anlagen- Konstellation, bestehend aus einer Schmelzeinheit, Salzschlackenaufbereitung und SPL- Aufbereitung an einem Standort als uneingeschränkte Verbesserung des derzeitigen Prozederes favorisieren und aktiv unterstützen.

Heute wird die in den Primäranlagen anfallende Krätze an ein externes Schmelzwerk zur Umarbeitung gegeben. Die Salzschlacke aus dem Schmelzwerk muss zu einer zentralen Salzschlackenaufbereitung gefahren werden und das SPL wird auch an eine andere Unternehmung zwecks Deponierung weitergegeben.

Dieser Vorschlag, seitens der Primär Aluminium Industrie, kam uns sehr entgegen, da sich schon frühzeitig herausstellte, dass eine SPL Aufbereitung als „stand alone Unit“ nicht wirtschaftlich betrieben werden könnte, bzw. würden die vom Abfallproduzenten zu zahlenden Entsorgungsgebühren nicht wettbewerbsfähig sein.

Das von allen favorisierte Szenario war also, zusätzlich zu dem SPL auch die in den Primärwerken anfallenden Krätzen zu verarbeiten. Daraus ergibt sich eine Anlagenkombination aus Schmelzwerk (thermische Rückgewinnung von Metall mittels Drehtrommelofen unter einer Salzdecke), aus einer Salzschlackenaufbereitung für Reinigung der Schlacke aus dem Schmelzprozess und aus der SPL Aufbereitung.

Für das Basic Engineering galt es somit eine Kombination aus einem thermischen und hydrometallurgischen Aufbereitungsprozess zu entwickeln, die in der Lage sein wird alle bei der Primäraluminium Produktion anfallenden Reststoffe (Krätze, SPL) aufzunehmen



und einer umweltgerechten Verarbeitung zuzuführen. Die bei der Aufbereitung von Krätzen anfallende Salzschlacke soll auch in dieser Aufbereitungseinheit mitverarbeitet werden. Innerhalb des Prozesses sollen alle bei der Aufbereitung entstehenden gasförmigen, flüssigen und festen Stoffgruppen umweltgerecht behandelt und zu verkaufsfähigen Produkten verarbeitet werden. Es wird keinerlei Industrie Abfall aus dieser Aktivität zur Entsorgung auf Deponien o.ä. generiert. Diese Dienstleistung soll als zentrale Einheit in der Nähe eines Primäraluminiumwerkes angeboten werden. Die Kombination der Krätze- Umarbeitung mit den Salzschlacken und der SPL- Aufbereitung macht es möglich zahlreiche technische und personelle Synergieeffekte, wie z.B. nur 1 gemeinsamer Staubfilter, Ammoniak -Waschkolonne, Phosphin- Aktivkohle- Filter, Absaugventilatoren, gemeinsame Kühltrommel für Schlacke und kalziniertes Oxid, gemeinsame Flurfahrzeuge, Ofen- Abwärme für Kohle- und Al- Granulat- Trocknung, gemeinsame Nutzung der Zerkleinerungs- und Mahleinheit etc., zu nutzen.

Für die Vermarktung dieses Konzeptes haben sich 3 Firmen zusammengeschlossen, die unter dem Arbeitsnamen SPL2GO das komplette Anlagen Engineering, - Business Case Zusammenstellung entwickelt haben.

Die Präsentation wurde bei der Hydro (Norwegen), ALCOA (auf Island), Hydro (Katar) persönlich vorgestellt.

Es wurde schnell deutlich, dass die Primärindustrie nicht daran interessiert ist, die Technologie zu kaufen bzw. selbst zu investieren und zu betreiben, sondern favorisiert eine externe Lösung, die ihnen als Dienstleistung angeboten wird.

Das bedeutet, dass eine Vermarktung dieser Technologie nur möglich ist, wenn

- Externe Investoren gefunden werden,
- das Know-how vorhanden ist ein operatives Team für einen komplett neuen Prozess auszubilden und
- Vermarktungs Know-how auf dem Gebiet der Sekundärrohstoffe vorhanden ist.



Da die Prozessprodukte Aluminium Metall und Salz (NaCl/KCl , AlF_3) beim Abfalllieferanten vermarktet werden, gilt das notwendige Know-how nur für die extern einzusetzenden Produkte Kohlenstoff und kalziniertes Oxid.

Aus dieser komplizierten Aufgabenstellung, wurde folgender Lösungsweg erarbeitet.:

- 1.) Asset company: Diese Gesellschaft ist Eigentümer aller Wirtschaftsgüter. Die Gesellschafter sind die Investoren
- 2.) Betriebsgesellschaft: Diese Gesellschaft mietet die Wirtschaftsgüter vom Investor und betreibt die Anlage.

Mit dieser Aufteilung ist es einfacher an Investoren zu gelangen, da in diesem Fall der Investor nicht das Betreiberrisiko übernehmen muss. Die Betreibergesellschaft sollte so zusammengestellt werden, dass dort Fachkenntnisse sowohl vom Anlagenbau, Verfahrenstechnik, Betriebswirtschaft und Zusammenstellung von Anlagenfahrern, gebündelt sind.

a.) Szenarien Anlagentechnologie und Weiterentwicklung

Die Firma Engitec Technologies hat zwischenzeitlich das Basic Engineering für die oben beschriebene Kombi- Anlage fertiggestellt. Vereinfacht sieht das Fließschema, wie folgt aus:

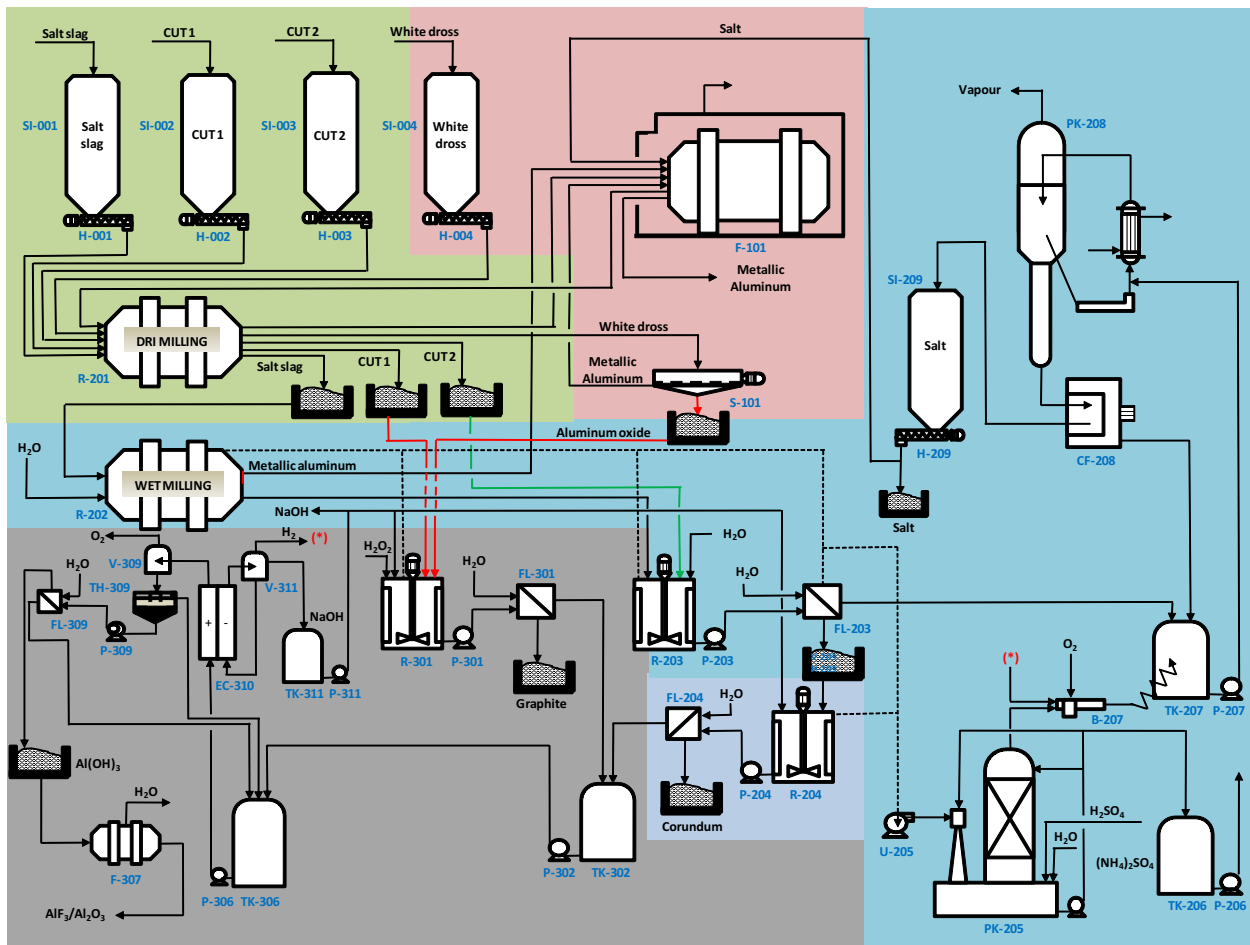


Abb.26: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild der Kombi- Aufbereitungsanlage

Grün: Eingangslager, Trocken Zerkleinerung und – Mahlung

Rose: Schmelzbetrieb für Krätze und Granulat, Kalzinierung Oxid/Cut2

Blau: Salzschlacke Aufbereitung – Nassmahlung, Laugung, Kristallisation (NaCl/KCl), Gasreinigung, (Staub, NH₃, PH₃), Aluminiumoxid Filter

Grau: SPL Cut1, Laugung, Fest/Flüssig Trennung, Elektrolyse

eine kontinuierlich arbeitende Pilotanlage zu investieren. Diese Versuchsanlage wird aller Voraussicht nach auf dem Gelände der Real Alloy in Grevenbroich aufgestellt. Dort will man innerhalb eines Jahres die notwendigen Erkenntnisse gewinnen, die für einen kontinuierlichen Betrieb im geschlossenen Kreislauf notwendig sind.

Die Pilotanlage bildet das komplette SPL Aufbereitungsverfahren ab, inklusive Zerkleinerung, Mahlung, Laugung, Elektrolyse und Gasreinigung.

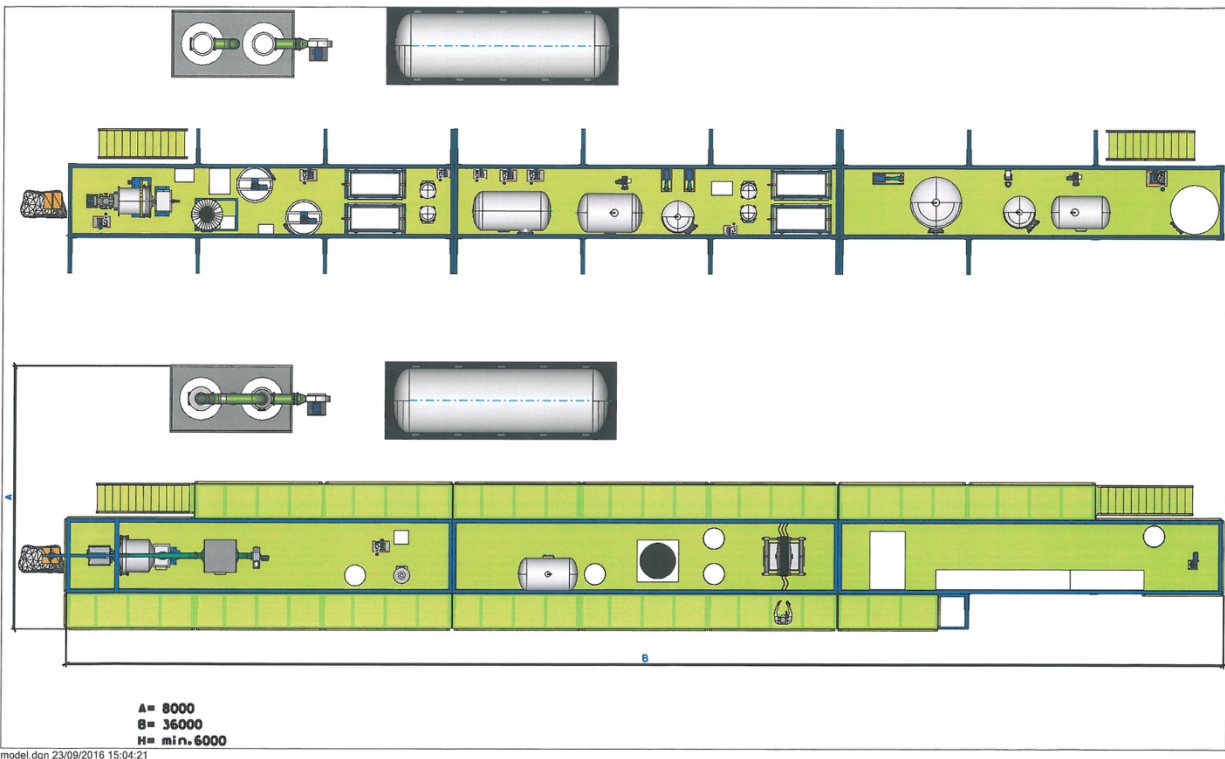


Abb.28: Layout Pilotanlage Engitec für SPL Aufbereitung

b.) Szenarien Wirtschaftlichkeit der entwickelten neuen Verfahrenstechnik

Wie schon im vorherigen Kapitel erläutert, wird für die Primäraluminiumindustrie das kombinierte Verfahren, bestehend aus Krätze Verarbeitung, Salzschlacke und SPL Aufbereitung favorisiert, was mit unserem neu entwickelten SPL

Heißlöseverfahren ideal zusammen harmonisieren würde. Im Folgenden wurde, beispielhaft für den Standort Norwegen auf dem Gelände der Hydro in Karmoy ein solches Szenario einmal beispielhaft durchgerechnet. Die Randbedingungen für eine Anlage sind dort, wie folgt gegeben:

Input/Aufgabe	
Krätze	12.000 ton/Jahr
Salzschlacke Extern	4.000 ton/Jahr
SPL Cut 1	5.000 ton/Jahr
SPL Cut 2	5.000 ton/Jahr
Produkte	
AL Barren	6.600 ton/Jahr
Al Granulat	1.570 ton/Jahr
Kalziniertes Oxid	8.710 ton/Jahr
Salz (NaCl, KCl)	4.500 ton/Jahr
Ammonium Sulfat (NH ₄) ₂ SO ₄ (100% B.W.)	110 ton/Jahr
Aluminium Fluoride (AlF ₃) 80% B.W.	1.250 ton/Jahr
Kohlenstoff Konzentrat Pulver	3.450 ton/Jahr
Natronlauge NaOH (20% B.W.) Sol. -Überhang	2.000 m ³ /Jahr

Tab.10: Aufgabe und Produktmengen aus Kombianlage

Die Firma Engitec berechnete aus dem zu verarbeitenden Volumen und der sich daraus ergebenden Anlagentechnik einen Investitionsbedarf von € 20,0 Mio ±20%.

Die spezifischen Verbräuche der SPL Aufbereitung wurden mit Hilfe der Ergebnisse aus den Technikumsversuchen der CUTEC und die für die Krätze und

Salzschlacke- Aufbereitung aus den Betriebsunterlagen der evol, wie folgt zusammengefasst

Verbräuche	
Bicarbonat	400 t/Jahr
Schwefelsäure H ₂ SO ₄ (35% B.W.) Sol.	235 t/Jahr
Wasserstoff Peroxid H ₂ O ₂ (35% B.W.) Sol.	25 t/Jahr
Erdgas	25.000 MW/Jahr
Sauerstoff	2.500.000 Nm ³ /Jahr
Kryolith	130 t/Jahr
Elektrische Energie	5 MWh

Tab.11: Verbräuche Kombi Aufbereitungsanlage

Anhand der Mengen, Verbräuche und Produktpreise (von Abnehmern erfahren) und mit freundlicher Unterstützung der Hydro, die uns die Kosten für Personal und Energie zur Verfügung gestellt hat, wurde eine grobe Gewinn und Verlustrechnung aufgestellt.

Al Kapazität				
Hydro Norway	Krätze 3%	SPL	Salzschlacke	
400.000	12.000	10.000	4.000	

		€/t	Tonnen	Erlöse €
Erlöse Krätze Umarbeitung	100%	250	12.000	3.000.000
Salzschlacke (von Krätze Umarbeitung + Externe Anlieferung)	11.250			
Kalziniertes Al- Oxid	52%	200	4.709	941.850
Aluminium Granulat	10%	1.000	1.125	1.125.000
Salz (KCl/NaCl)	40%		4.500	
Erlöse Salzschlacke				2.066.850
SPL Cut 1 Umarbeitungsgebühr	input	70	5.000	350.000
Aluminium	6%	1.000	300	300.000
Carbon	69%	160	3.450	552.000
AlF ₃ (Aluminumfluorid)	25%	1.000	1.250	1.250.000
Erlöse SPL Cut 1				2.452.000
SPL Cut 2 Umarbeitungsgebühr	input	70	5.000	350.000
Kalziniertes Al Oxid	80%	200	4.000	800.000
Erlöse SPL Cut 2				1.150.000
Gesamt Erlös SPL				3.602.000
Gesamt Erlös				8.668.850

Tab.11: Erlöse Kombi Aufbereitungsanlage

An diesem Beispiel ergeben sich Gesamt- Erlöse in Höhe von ca. €8,7Mio., wobei alleine € 5,0Mio durch den Verkauf der Produkte erzielt und € 3,7Mio aus dem Lohn für die angebotene Dienstleistung (Entsorgungspreis) werden.

In diesem Wirtschaft Segment (Umarbeiten Krätzen, Salzschlacke Aufbereitung) wird für die Annahme des Abfalls ein definierter Betrag von dem Abfallproduzenten an den

Aufbereiter gezahlt und nennt sich Entsorgungspreis, der einen Beitrag zu den Verarbeitungskosten darstellt.

Kosten		Spez. Kosten		
Personal		15	54.000	110.000
Instandhaltung (%of invest)		20.500.000	2,5%	512.500
Energie Elektrolyse	26.000	0,5MW/to	40 €/MW	520.000
Energie Schmelze (propane/oxygen)	12.000	65€/t	65€/t	780.000
Energie Kalzinierung (Al ₂ O ₃)	4.709	61€/t	61€/t	287.264
Übrige (% von Erlöse)		8.668.850	2,0%	173.377
Sicherheit (%von Erlösen)		8.668.850	15,0%	1.300.328
Gesamte Prozesskosten				4.383.469
EBITDA				4.285.381
			49%	

Tab.12: Kosten Kombi Aufbereitungsanlage

Die gesamten Prozesskosten errechneten sich für dieses Beispiel auf € 4,4Mio. Aus der Differenz der Erlöse und den Fix/Variablen Kosten ergibt sich ein EBITDA von € 4,3Mio, bzw. fast 50% vom Umsatz. Diese sehr ermutigende Rechnung zeigt wie attraktiv diese Verfahrenskombination sich wirtschaftlich darstellt.

Diese Rechnung haben wir für zahlreiche andere Mengen Konstellationen in eigens angefertigten Simulationsprogrammen überprüft und tendenziell wurde das oben aufgezeigte Gewinnpotenzial in allen Rechnungen bestätigt.



c.) Szenarien der Technologievermarktung

Nachdem das Anlagenkonzept, der Aufstellungsplan und die wirtschaftlichen Rahmenbedingungen erarbeitet waren, konnte man damit beginnen die Märkte und idealen Standorte zu bestimmen.

Da die Primärhütten, nach eigenen Angaben, kein Interesse daran haben die Verarbeitung ihrer Abfälle in eigener Regie durchzuführen, ergab sich aus Diskussionen mit interessierten Investoren, die zwingende Notwendig zunächst eine Demonstrationsanlage zu entwickeln und zu betreiben, um den Nachweis zu erbringen, dass diese neue Technologie auch im großtechnischen Maßstab voll funktionsfähig ist. Erst danach sind Investoren bereit, gemeinsam eine Wachstums Story aufzubauen. Das heißt, dass bevor das Angebot der neuen Technologie in die Primäraluminium Produktion Boom Märkte, wie Russland, China oder Naher Osten realistisch übertragen werden kann, muss eine großtechnische Kombi Anlage zunächst installiert und betrieben werden. Das bedeutet aber auch, dass eine Vervielfältigung der Anlagentechnologie erst in drei bis vier Jahren begonnen werden kann. Dieser Zeithorizont setzt sich zusammen aus:

- Behördliche Anlagengenehmigung 1 Jahr
- Anlagenbau 1,5 Jahre
- Inbetriebnahme 0,5 Jahre

Aufgrund der derzeit vorherrschenden wirtschaftlichen und politischen Probleme in unserem Partnerland Brasilien, mussten wir auf andere Märkte ausweichen, die unseren Kriterien (Aluminium Produktion >400.000t/Jahr, langfristig niedrige Energiekosten durch Nutzung alternativer Energien, wie Wasserkraft/ Geothermie, gute Infrastruktur, zur EU vergleichbare Umweltgesetzgebung) entsprachen. Fündig wurden wir an 2 Standorten, und zwar in Norwegen in der Nähe von Molde an der Westküste und auf Island in der Nähe von Reykjavik.



Abb.29: Salzschlacken Aufbereitungsanlage Aleris Aluminium Norway

Dieser Standort hat folgende Vorteile.

- Schmelzwerk vorhanden, allerdings 10km von Salzschlackeanlage entfernt
- Salzschlackeanlage vorhanden
- Primäraluminiumhütte in der Nähe
- eigener Hafen verfügbar, um Produkte zu verschiffen
- Anlagengenehmigung für Schmelzbetrieb und Salzschlacke liegt vor

Um das Kombi Konzept umzusetzen, müssten in dem Fall die Schmelzöfen umgesetzt werden und die SPL Linie neu aufgebaut werden. In diesem Fall könnte man auf einen laufenden Betrieb aufbauen und würde während der Umbauphase trotzdem Liquidität generieren.

Wir sind mit dem Eigentümer im Gespräch und kurz davor die von Engitec geplante SPL Pilot Anlage auf dem Gelände des Schwesterwerkes in Deutschland aufzubauen. Bei

positiven Ergebnissen ist Aleris bzw. heute Real Alloy Germany GmbH zu einer Zusammenarbeit in Norwegen bereit.

Der zweite Standort, der unsere Kriterien größtenteils erfüllte, liegt in der Nähe von Reykavik, Island. Island ist nach Norwegen der Zweitgrößte Primäraluminiumproduzent Europas mit einer jährlichen Produktion von 1,0 Miot Aluminium. Die gesamt anfallenden Krätzen werden von einer Gesellschaft (Kratus ehf) aufgearbeitet. Die Schlacken werden heute deponiert bzw. zu Befesa nach England geschickt. Auf der Insel gibt es 3 Primärhütten (ALCOA, Nordural und Alcan). ALCOA schickt ihr SPL zur Befesa nach England und die anderen beiden deponieren ihren Anfall auf der Insel.



Abb.30: Industriestandort Grundartangi

Im Industriegebiet Grundartangi haben sich das Krätze Umschmelzwerk der Kratus, eine FeSi Produktion der Elkem und die Primäraluminiumhütte der Nordural niedergelassen. Wir sind in Gesprächen mit Kratus ehf, deren Umschmelzwerk zu übernehmen und in eine Salzschlacken- und SPL Aufbereitungsanlage zu investieren. Sehr vorteilhaft an diesem Standort ist das Vorhandensein eines Elektrolichtbogenofens, betrieben von der Firma Elkem, der die in unserer SPL Anlage produzierte Blaskohle und auch das Oxid/Cut2 Kalzinat übernehmen würde.

III. Erfolgskontrollbericht

III.1. Beitrag des Ergebnisses zu den förderpolitischen Zielen

Im Projektverlauf stellte sich heraus, dass eine Kristallisation der Fluoride aus dem SPL als Kryolith nicht ökonomisch und von der Industrie nicht gewollt ist, da synthetisches Kryolith nicht in den Kreislauf der Aluminiumhütte integriert werden kann. Ein Verschnitt von Salzschlacke mit den aus SPL gewonnenen Fluorsalzen ist möglich, jedoch bereits durch die Firma Befesa patentiert worden. Weiterhin ist die dauerhafte Verschneidung von Salzschlacke mit Fluorsalzen aus SPL als Flussmittel umstritten, da sich die Fluoride in der Salzschlacke aufkonzentrieren. Die Qualität der Salzschlacke als Recyclat nimmt dabei zunehmend ab. Es wurde festgestellt, dass jedoch seitens der Primäraluminiumindustrie ein großer Bedarf an Aluminiumfluorid als Substitut für Kryolith besteht. Durch den hohen Erlös der für wasserfreies Aluminiumfluorid am Markt zu erzielen ist, kann das Fluorsalz einen erheblichen Beitrag zur Kostendeckung eines Verfahrens zum Recycling von SPL beitragen.

III.2. Das wissenschaftlich-technische Ergebnis des Vorhabens, die erreichten Nebenergebnisse und die gesammelten wesentlichen Erfahrungen

Durch die Forschungsarbeit des IFAD und der CUTEC konnte erstmalig gezeigt werden, dass sich aus SPL erhebliche Mengen an Aluminiummetall isolieren lassen, die zur Kostendeckung eines Recyclingverfahrens von SPL genutzt werden können. Darüber hinaus konnte die chemische Aufbereitung der Kathodenkohle optimiert werden, sodass erstmalig Kathodenkohle als Ersatzbrennstoff zur Verfügung steht, die nahezu schadstofffrei ist und ohne Verwendung von zusätzlicher Filtertechnik zur Abtrennung von Fluoriden aus dem Abgas, von den Stahlwerken, die einen Elektrolichtbogenofen betreiben eingesetzt werden kann.

III.3. Die Fortschreibung des Verwertungsplans

Zur Fortschreibung des Verwertungsplans ist es notwendig, die Aluminiumfluorid-

Rückgewinnung durch Upscaling in den Technikumsmaßstab zu überführen. Diese Aufgabe wurde von der CUTEC Institut GmbH begonnen und von dem assoziierten Partner Engitec Technologies S.p.a. fortgeführt. Die wirtschaftliche Einführung wird durch die EVOL GmbH verfolgt.

III.4. Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben

Alle von der evol GmbH durchgeführten Arbeiten führten zu einem Ergebnis. Die endgültige für die Markteinführung notwendige Anlagenauslegung und –layout wurde von CUTEC und Engitec gemeinsam erstellt. Alle im neuen Verfahren produzierten Produkte wurden potenziellen Abnehmern vorgestellt und wurden teilweise schon großtechnisch überprüft.

III.5. Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer

Die Präsentation der Ergebnisse in Brasilien sind durch die Fa. EVOL GmbH erfolgt, die über die entsprechenden Kontakte verfügt. Des weiteren wurden die Ergebnisse der Firmen, Hydro, Trimet, ALCOA und Nordural vorgestellt. Alle Firmen zeigten kein Interesse diese Technologie selber einzusetzen, würden aber im Fall einer Lösung durch einen externen Dienstleister diesen mit langjährigen Lieferverträgen unterstützen.

Die evol GmbH hat mit den Firmen Real Alloy Germany GmbH und Kratus ehf (Island) jeweils einen Letter of Intent gezeichnet, mit dem Ziel eine gemeinsame Investition in eine kombinierte Krätze/Salzschlacke/ SPL Aufbereitungsanlage nach den Ergebnissen aus dem IEPALT Projekt zu überprüfen und gegebenenfalls gemeinsam zu bauen.

III.6. Einhaltung der Ausgaben- und Zeitplanung

Der Kostenplan wurde eingehalten. Der Zeitplan konnte nicht eingehalten werden, da wir eine wesentliche Position, nämlich die Salzurückgewinnung, während der Projektlaufzeit auf eine andere Technologie anpassen. Dies führte dazu, dass zum Ende der Projektlaufzeit keine finalen Ergebnisse zu erzielen waren.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Reverdy, "Spent potlining", 16th Int. Course on Process Metallurgy of Aluminum, May 1997, Trondheim, Norway, pp. 17.1-17.30
- [2] M. Reverdy and P. Personnet, "An update of spent potlining", 17th Int. Course on Process Metallurgy of Aluminum, ed. H. A. ye, Inst. Inorg. Chem., NTNU Trondheim, Norway, May 1998, pp. 17.1-17.34
- [3] M. Reverdy and P. Personnet, "An update of spent potlining, treatment and re-use", Proc. 6th Aust. Al. Smelting Workshop 1998, eds. B. J. James, M. Skyllas-Kazacos and B. J. Welch, pp. 15-28
- [4] P. B. Personnet, "Treatment and reuse of spent potlining, and industrial application in a cement kiln", Light Metals 1999, ed. C. E. Eckert (TMS, Warrendale, Pa), pp. 269-276
- [5] R. P. Pawlek, "Treatment of spent potlining – an update, Part I", Aluminium 73 (1997) 1-2, pp. 51-52
- [6] R. P. Pawlek, "Treatment of spent potlining – an update, Part II", Aluminium 73 (1997) 3, pp. 159-162
- [7] R. P. Pawlek, "Treatment of spent potlining – an update, Part III", Aluminium 73 (1997) 4, pp. 248-250
- [8] R. P. Pawlek, "Treatment of spent potlining : an update", Travaux ICSOBA 24 (1997) 28, pp. 382-391
- [9] R. P. Pawlek, "Spent potlining: a hazardous waste of the primary aluminium industry", R'99, Proc. World Congr., Geneva, Switzerland, Feb. 2-5, 1999, Vol. IV, ed. A. Barrage and X. Edelmann (EMPA, St. Gallen), pp. IV.126-IV.131
- [10] US Environmental Protection Agency, "Land disposal restrictions. Phase III – decharacterized wastewaters, carbamate wastes, and spent potliners", Federal Register 61 (1996) 68, pp. 15560-15568
- [11] M. G. Channell and T. T. Kosson, "Evaluation of stabilization/solidification of a K088 spent potliner waste", Report 1993, Rept. No. WES/TR/EL-93-12, 45 pp.
- [12] A. J. Plumpton, J.-F. Wilhelmy and D. Blackburn, "Characterization of smelter wastes and by-products for potential mineral phase separation processing", Light Metals 1996, eds. M. Avadesian, R. Guilbault and D. Ksinsik (CIM, Montreal, Québec), pp. 39-54
- [13] R. Keller, N. C. Cochran and D. B. Stofesky, "Suppression of cyanide formation in electrolytic cell lining", US patent 5,538,604 (20 January 1995)
- [14] V. K. Kasireddy, J.-L. Barnier, G. Soucy and L. Fortin, "Destruction of cyanides in spent potlining leachate", Light Metals 1996, eds. M. Avadesian, R. Guilbault and D. Ksinsik (CIM, Montreal, Québec), pp. 129-137
- [15] Anonymous, "Des producteurs d'aluminium proposent un projet d'usine de recyclage et de valorisation des brasques usées", Le Lingot 54 (1997) 8 (16 May), p. 7
- [16] Anonymous, "Spent potlining to be recycled", Metal Bulletin No 8179 (19 May 1997), p. 18



- [17] Anonymous, "Aluminium companies propose facility to recycle spent potlining", *Ingot* 44 (1997) 12 (6 June), p. 1
- [18] A. M. F. Fendel and N. H. Bings, "Recovery of cryolite from spent potlining", *Light Metals* 1996, eds. M. Avadesian, R. Guilbault and D. Ksinsik (CIM, Montreal, Québec), pp. 139-150
- [19] J. B. Cashman, "Detoxifying aluminium spent pot liners for solid waste landfill", WO patent 98/30,499 (14 January 1997)
- [20] R. J. Barnett and M. B. Mezner, "Manufacture of refractory material from spent pot liner material of aluminium reduction pot liners", US patent 5,723,097 (8 December 1995)
- [21] J. R. Divine, "Reprocessing potliners from Hall-Héroult cells", *JOM* 49 (1997) 8, pp. 26, 68
- [22] M. Cencic, I. Kobal and J. Golob, "Thermal hydrolysis of cyanides in spent pot lining of aluminium electrolysis", *Chem. Eng. Technol.* 21 (1998) 6, pp. 523-532
- [23] Anonymous, "Portland sees output rise as pots switched on", *Metal Bulletin* No 8230 (1997), p. 7
- [24] R. Matusevicz, C. Jeppe, R. Baldock, J. Sallee, J. Goldin and R. Stephens, "Application of Ausmelt technology to the recycling of spent pot liner for the aluminium industry", *Extr. Process. Treat. Minimization Waste* 1996, Proc. Int. Symp. 2nd 1996, ed. V. Ramachandran and C. C. Nesbitt (TMS, Warrendale, Pa), pp. 453-465
- [25] Anonymous, "A recycling process for spent aluminium potliner", *Chem. Eng.* 103 (1996)1, pp. 23, 25
- [26] Anonymous, "New treatment of spent potliner", *Metal Bulletin Monthly, Aluminium Supplement* September 1996, p. 77
- [27] Anonymous, "New process for treating aluminium smelter waste", *Metall* 50 (1996) 6, p. 422
- [28] C. Jeppe, R. W. Matusevicz and J. J. Goldin, "Development of Ausmelt technology for recovering contained values from spent potliner", *Light Metals* 1996, eds. M. Avadesian, R. Guilbault and D. Ksinsik (CIM, Montreal, Québec), pp. 117-127
- [29] Anonymous, "Aluvic net profit up 24%", *Metal Bulletin* No 8261 (16 March 1998), p. 11
- [30] Anonymous, "Alcoa is commissioning Ausmelt submerged lance process", *Metal Bulletin* No 8624 (26 March 1998), p. 11
- [31] M. Petruska and M. Cunningham, "Best demonstrated available technology (BDAT) background document for spent potliners from primary aluminum reduction – K088", EPA530-R-96-015, PB96-190-715, February 29, 1996, 160 pp.
- [32] E. Q. Dahl, "The Elkem process for treatment of spent potlinings", *Light Metals* 1996, eds. M. Avadesian, R. Guilbault and D. Ksinsik (CIM, Montreal, Québec), pp. 99-105
- [33] J. C. Wagner, H. A. Abbasi and D. Sager, "Thermal treatment of spent aluminium potliner (SPL) in a natural gas-fired slagging cyclonic combustor", *Proc. Int. Gas Res. Conf.* 1995 (Publ. 1996) Vol 2, pp. 2677-2686
- [34] J. G. Hnat and A. Mathur, "Manufacture of ceramic tiles from spent aluminium potlining", US patent 5,558,690 (23 December 1994)



- [35] J. G. Hnat and A. Mathur, "Ceramic tile manufacture from spent aluminium pot linings, and the products obtained", WO patent 96/20,130 (23 December 1996)
- [36] 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
- [37] Anonymous, "Ormet develops remediation and recycling technology for spent potliner", *JOM* 50 (1998) 12, p. 4
- [38] Anonymous, "Spent potlinings processor formed", *Aluminium Today* 10 (1998) 1, p. 6
- [39] B. Regan, "Ormet enters spent potliner processing business", *American Metal Market* 106 (1998) (27 October) 206, p. 8
- [40] E. Worden, "Spent potliner now recycled by Ormet", *American Metal Market* 106 (1998) (2 December) 230, p. 6
- [41] Anonymous, "OIT awards funding to four aluminum research projects; seeks projects for 1998 awards", *JOM* 50 (1998) 1, p. 5
- [42] J. J. Robinson, "DOE roadmap toward innovations in the aluminum industry", *JOM* 50 (1998)5, p. 33
- [43] P. B. Personnet and G. Bouzat, "Method for insolubilisation and consolidation of fused linings arising from Hall-Héroult electrolysis pots", FR patent 2,756,198 (26 November 1996)
- [44] G. Felling, P. Webb and D. Strahan, "Successful treatment of spent potliner on a commercial basis", *Waste Process. Recycl. Miner. Metall. Ind. II, Proc. Int. Symp. 1995*, ed. S. R. Rao (CIM, Montreal, Québec), pp. 149-157
- [45] G. Felling, P. Webb and 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
- [46] J. K. Neathery, J. L. Schaefer, J. M. Stencil and H. A. ye, "An alternative process for detoxification and recovery of aluminium cell cathode wastes", *Proc. Annu. Meet.-Air Waste Manage. Assoc. 1995*, 88th (Vol. 12), 95-FA157.01, 9 pp.
- [47] A. V. Proshkin and V. F. Pavlov, "Reprocessing of brick aluminium cell lining in a heat insulation material", *Siberian Aluminium-96*, ed. P. Polyakov (Krasnoyarsk 1997), pp. 257-260
- [48] Befesa Aluminio Bilbao, S.L. „Process for Recycling Spent Potlinings (SPL) from Primary Aluminium production (07/2009). WIPO Patent Application WO/2009/092539