

Recycling von Elektrolyseausbruch (SPL) aus der Primäraluminiumgewinnung

Ingo Schönfelder, Eberhard Gock, Erwin Tochtrop und Ester Schmidt Rieder

1.	Ausgangssituation	385
2.	Stand der Kenntnis.....	386
3.	Entwicklungsbedarf.....	389
4.	Untersuchungen	390
4.1.	Mechanische Sortierung von Elektrolyseausbruch	391
4.2.	Laugung von SPL	392
4.3.	Flotation	394
4.4.	Laugenreinigung	397
5.	Verfahrenstechnische Umsetzung	398
6.	Perspektiven.....	399
7.	Zusammenfassung	401
8.	Literatur	401

1. Ausgangssituation

Im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) finanzierten Forschungsprojektes *Integration des Elektrolyseausbruchs (SPL) der Primäraluminium-Gewinnung in die Aluminiumrecycling-Technologie* (IEPALT FKZ: 033R072B) soll eine stoffliche Verwertung der Kathodenkohle erfolgen. Das Projekt wird vom BMBF im Bereich CLIENT gefördert. Dabei handelt es sich um eine internationale Partnerschaft für nachhaltigen Klimaschutz- und Umwelttechnologien. Dem Partnerland Brasilien mit einer Jahresproduktion von etwa 1,44 Millionen t/a Primäraluminium (2012) [31] kommt dabei eine besondere Rolle zu. Bei einem Anfall von 20 bis 30 kg [22] Kathodenkohle pro Tonne Aluminium werden 28.800 bis 43.200 t/a SPL – Ausbruch abgelagert, die bisher keiner Verwertung zugeführt werden konnten. In Deutschland sank die Jahresproduktion von Primäraluminium mit 432.500 t/a im Jahr 2011 auf 410.000 t/a im Jahr 2012 [12, 31]. Das Aufkommen von SPL liegt bei 8.200 bis 12.300 Tonnen pro Jahr, wobei ein Teil der selektiv abgetrennten Kathodenkohle als Energieträger genutzt wird [26].

Die Primäraluminiumgewinnung erfolgt durch Schmelzflusselektrolyse bei Temperaturen von etwa 960 °C in Gegenwart des Schmelzsalzes Aluminiumfluorid. Die Elektrolyse-Schmelze erfolgt in einer Stahlwanne (Pot) mit einer Ausmauerung aus Schamottesteinen (Refractory Lining), auf denen Kohleblöcke (Carbon Lining) verbunden mit Stampfmasse aufgebracht sind. Nach einer Standzeit von 6 bis 8 Jahren müssen die Kohlekathode und die Feuerfestschicht erneuert werden, da diese durch die thermische Belastung so sehr beschädigt sind, dass entweder die Stromausbeute des Ofens absinkt oder die flüssige Schmelze in die Wannenauskleidung eindringt. In diesem Fall wird die Wannenauskleidung ausgeschlagen, (Bild 1) und mit einer neuen Ausmauerung bestückt. Der Abfall, der als Elektrolyseausbruch oder Spent Pot Lining (SPL) bezeichnet wird, enthält neben Aluminiummetall zusätzlich Nitride, Carbide, Cyanide und Fluoride. Die beiden letztgenannten sind als Natriumcyanid und Natriumfluorid im SPL vorhanden. Von diesen Verbindungen geht aufgrund ihrer Toxizität verbunden mit einer guten Wasserlöslichkeit eine erhebliche Umweltgefährdung aus, wenn SPL ohne Untergrundsicherung im natürlichen Raum abgelagert wird.



Bild 1: SPL-Ausbruch einer Kathodenwanne der Aluminiumelektrolyse, der für das Forschungsprojekt IEPALT zur Verfügung gestellt wurde (etwa 25 Tonnen)

Quelle: Aluminium Rolled Products GmbH, Werk Neuss

Das bilaterale Forschungsprojekt IEPALT wird von der Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH (CUTEC) koordiniert. Die deutschen Kooperationspartner sind die TU Clausthal, mit dem Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik (IFAD), die Evol GmbH (EVOL), Hilden, die LSL GmbH (LSL), Lünen, die RCE GmbH (RCE), Lünen, die Hydro Aluminium Rolled Products GmbH (HYDRO), Bonn und die Trimet Aluminium AG (TRIMET), Essen. Die brasilianischen Kooperationspartner sind die Universitäten Universidade Luterana do Brasil, Canoas (ULBRA) und die Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (UFRGS).

Die Kooperationspartner aus der Industrie in Brasilien sind die Albras Alumínio Brasileiro S/A (ALBRAS), die Barcarena, Para, die Alcoa Alumínio SA (ALCOA), Pocos de Caldas, Minas Gerais, die Valesul Alumínio SA (VALESUL) und die Companhia Brasileira de Alumínio SA (CBA), Sao Paulo.

2. Stand der Kenntnis

Seit den 30iger Jahren des letzten Jahrhunderts wird an SPL-Recyclingverfahren geforscht [23]. Jedoch wurden nur wenige Verfahren (Tabelle 1) industriell umgesetzt.

Die Verfahren gliedern sich in:

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

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

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

Verfahren	Technik	Produkte	Temperatur	Standort	Status (2013)
Spent Potlining Insolubilization Technology (SPLIT) [5]	Wirbelrohr	Industrieller Abfall	1.100 – 1.800 °C	Aluminium Pelchiney Research Center, Saint-Jean-de-Maurienne, Frankreich	eingestellt
Ausmelt [15]	Ofen mit Tauchlanze der australischen Firma Ausmelt Ltd	AlF ₃ /Industrieller Abfall	1.300 °C	Portland, Australien	eingestellt
Reynolds [10, 17]	Drehrohrföfen	Industrieller Abfall	1.000 °C	ALCOA, Gum Springs, USA, VR China	In Betrieb
Comalco torbed calciner (COMTOR) [14, 18]	Wirbelschichtofen mit Torbed –Technologie der Firma Torftech Group Ltd.	CaF ₂ /Industrieller Abfall	1.200 – 1.600 °C	Boyne Smelters Limited, Boyne Island, Australien	In Betrieb
VORTEC Cyclone Melting System (CMS) [8, 27, 32]	Zyklonschmelzkammer	AlF ₃ /Industrieller Abfall	≤ 1482 °C	Hamarville, PA, USA	eingestellt
Plasma [7]	Plasmaofen	Gas (40% CO/5% CO ₂)/industrieller Abfall	1.500 bis 1.600 °C	Talum, Kidricevo, Slowenien	In Betrieb
Flotation [25, 33]	Flotation mit Einsatz von Reagenzien	Kohlekonzentrat		Yichun Aluminiumhütte in Jiangxi, VR China	In Betrieb
Low Caustic Leaching and Liming LCL&L [1]	Laugung und Cyanidentgiftung im Autoklaven	CaF ₂ /Industrieller Abfall	Laugung: 85 °C Autoklav: 180 °C bei 11 bar	Jonquiere, Quebec, Kanada	In Betrieb
BEFESA [3]	Salzschlackenaufbereitung	Verschnitt mit Salzschlacke/Industrieller Abfall	95 – 105 °C	Whitchurch, UK	In Betrieb

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

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

SPLIT Prozess [5]

Die Spent Potlining Insolubilization Technology (SPLIT) immobilisiert die Schadstoffe, indem das zerkleinerte SPL mit Calciumsulfat (CaSO₄) gemischt und in ein Wirbelrohr eingedüst wird [19]. Im Wirbelrohr zirkuliert Luft mit Überschallgeschwindigkeit bei

1.100 bis 1.800 °C. Bei einer Kontaktzeit von etwa fünf Sekunden werden die Minerale zur Reaktion gebracht, ohne dass sie schmelzen. Die Reaktion wird anhand des Materialaustrags überprüft, der mit mindestens 750 °C das Wirbelrohr verlässt. Am Ende des Reaktors wird das Material vom Gasstrom getrennt und abgekühlt. Das Verfahren wurde in Frankreich in den Pilotmaßstab überführt und zeichnete sich durch geringe Investitionskosten, einen geringen Platzbedarf und einen vollautomatischen Betrieb aus. Es wurde aufgrund der Prozesskosten eingestellt.

Ausmelt [15]

Dieser Hochtemperaturprozess nutzt die Ofentechnologie der australischen Firma Ausmelt Ltd, die von der finnischen Outotec AG übernommen wurde. Dabei handelt es sich um einen Ofen, der mit einer Lanze zum Einblasen von Gasen ausgerüstet ist. Bei dem Verfahren wird zerkleinertes und klassiertes SPL mit Sauerstoff und Erdgas bei 1.300 °C zur Reaktion gebracht. Dabei entsteht Flusssäure als Synthesegas, das mit Aluminiumhydroxid zu Aluminiumfluorid umgesetzt wird. Es wird eine natriumhaltige Schlacke als Abfall produziert, die für den Straßenbau verwendet werden kann. Der Prozess wurde kommerzialisiert, jedoch später eingestellt, da die Verbrennung schwer kontrollierbar war.

Reynolds [10, 17]

Zentrale Prozessstufe ist ein Drehrohrföfen in dem SPL bei 1.000 °C behandelt wird. Zunächst wird zerkleinertes SPL mit Kalkstein und Calciumsilikat-Sand, einem Nebenprodukt des Bayer-Prozesses und weiteren Additiven, die Agglomerationen verhindern, verschnitten. Nach der Behandlung im Ofen wird das heiße Material mit Kalkmilch abgeschreckt. Dadurch werden die löslichen Fluoride zu unlöslichem Calciumfluorid umgewandelt. Das Verfahren zerstört 98,5 Prozent der Cyanide und immobilisiert 94,3 bis 96,4 Prozent der Fluoride. Es entsteht ein ungiftiger Abfall, der deponiert werden kann. Der Prozess wird an den Standorten Zhengzhou und Pingguo in China, sowie in Gum Springs, USA betrieben.

COMTOR [14, 18]

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

VORTEC [8, 32]

Der Cyclone Melting System (CMS)-Prozess sieht die Produktion von Glaswolle in einem Schmelzofen, der als Zyklon ausgeführt ist, vor. Dazu werden 40 Prozent SPL mit 60 Prozent Silikaten als Rohstoff vermischt und als Suspension in die Zyklonschmelzkammer

eingedüst. Die entstehenden fluoridhaltigen Gase dienen der Herstellung von Aluminiumfluorid. Nach finanzieller Förderung des Verfahrens durch die amerikanische Regierung wurde das Verfahren eingestellt.

PLASMA [7]

Die Firma Tetronics Limited sieht vor, SPL in einem Plasmaofen bei Temperaturen von 1.200 bis 1.600 °C in einer Mulde, die nicht elektrisch leitfähig ist, thermisch zu behandeln. Zur Behandlung wird das SPL auf eine Korngröße von weniger als 5 mm zerkleinert und mit Calciumoxid, Siliciumoxid und Wasser als Oxidationsmittel vermischt. Das Calciumoxid bindet die Fluoride als Flussspat und das Siliciumoxid sorgt für die Verschlackung. Als Abgas entsteht Dampf, der 40 Prozent Kohlenmonoxid und 5 Prozent Kohlendioxid enthält. Das Verfahren wird bei der Talum Aluminiumhütte in Kidricevo, Slowenien betrieben.

FLOTATION [33, 25]

In China wird eine Flotationsanlage zur Aufbereitung von Kathodenkohle für 1.000 t/a von der Yichun Aluminiumhütte in Jiangxi betrieben. Der betriebliche Status und der genaue Prozess ist unbekannt. Zurzeit wird in China an der Laugung und an der Flotation von SPL mit geringem Kohlegehalt geforscht.

LCL&L Prozess [1]

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

BEFESA [3]

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

3. Entwicklungsbedarf

Wie aus dem Stand der Kenntnis hervorgeht, befasst sich keines der beschriebenen Verfahren mit der Verwertung der Kathodenkohle. Speziell die hydrometallurgischen Verfahren sehen keine Verfahrensstufe für das Recycling von Aluminiumfluorid vor.

Hintergrund sind die thermodynamischen Bedingungen in den anfallenden Laugen, die nur Kryolith als Fällungsprodukt ermöglichen [11, 23, 35]. Aufgrund von Verunreinigungen ist der gewonnene Kryolith für den Elektrolysekreislauf ungeeignet [34]. Es besteht also Entwicklungsbedarf für das Recycling der Fluoride in Form von Aluminiumfluorid. In modernen Aluminiumelektrolysen hat das Aluminiumfluorid das Kryolith als Schmelzsatz weitestgehend substituiert [4, 24]. Ein weiterer Entwicklungsbedarf besteht für die kollektive Aufbereitung von SPL. Während in Deutschland eine selektive Trennung von Kathodenkohle und Schamotteausmauerung vorgenommen wird, wird darauf im Ausland im Allgemeinen verzichtet. Speziell in Brasilien hat sich abgelagertes unsortiertes SPL zum Umweltproblem entwickelt. Unter tropischen Bedingungen kommt es zur Auslaugung der Fluoride und zur Beeinträchtigung des Grundwassers. Von den brasilianischen Umweltbehörden wurde jetzt gefordert, entweder das Material aufzubereiten oder zum Schutz vor Verwitterung zu überdachen.

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

4. Untersuchungen

Als Versuchsmaterial standen unsortierte SPL-Proben von Hydro, Trimet, ALCOA und CBA zur Verfügung. Zusätzlich wurden Proben der Firma TALUM aus Slowenien untersucht, so dass ein repräsentatives Raster vorlag.

Tabelle 2: Analysen des Kathodenkohleausbruchs von Elektrolysezellenauskleidungen (SPL) aus deutschen, brasilianischen und slowenischen Aluminiumelektrolysen

Verbindung	First Cut Massenprozent Deutschland [2]	First Cut Massenprozent Brasilien	First Cut Massenprozent Slowenien
C	54 – 60	62	53
Na ₂ O	16 – 18	0 – 6	11,14
Al ₂ O ₃	13 – 16	15	16,23
F ⁻	10 – 14	2 – 3	9,36
CaO	1,0 – 1,8	1	1,61
SiO ₂	2 – 4	0,5	2,36
Fe ₂ O ₃	2,9	1,3	0,853
Al (Metall)	2,6	10	< 1
CN	0,2 – 0,3	0	0,24

Tabelle 2 zeigt die durchschnittliche chemische Zusammensetzung von Proben der selektierten Kathodenkohleschichten (First Cut). Die silikatischen Schamotteausmauerung besteht einheitlich aus Siliciumdioxid und Aluminiumsilikaten.

Der auffallendste Unterschied besteht in den Aluminium- und Fluorgehalten. Dies ist bedingt durch die Verwitterungseinflüsse im Fall der Ablagerung. Bei den deutschen Proben beträgt der durchschnittliche Aluminiumgehalt 2,6 Prozent. In Brasilien wurden bis zu 10 Prozent gefunden, während die Proben aus Slowenien bereits vorbehandelt waren, so dass der Restaluminiumgehalt unter 1 Prozent liegt. In den deutschen SPL-Proben wurden 10 bis 14 Prozent Fluorid gefunden. Bei dem abgelagerten SPL der brasilianischen Aluminiumindustrie weist der verminderte Fluoridgehalt von 2 bis 3 Prozent auf den Einfluss der Verwitterung hin. Die Proben aus Slowenien hatten Durchschnittsgehalte von 9,36 Prozent Fluoriden, weil sie nicht der Verwitterung ausgesetzt waren.

Erwartungsgemäß weisen die mineralogischen Untersuchungen vergleichbare Mineralisationen auf. In Tabelle 3 sind die Mineralkomponenten der Kathodenkohleschichten aufgelistet. Sie wurden durch Pulver-Röntgendiffraktometrie bestimmt.

PDF – Nr.	Mineral	Formel
00-025-0772	Kryolith	Na_3AlF_6
00-030-1144	Chiolit	$\text{Na}_3\text{Al}_3\text{F}_{14}$
00-036-1455	Villiamite	NaF
00-036-1496	Natrium-, Calcium- und Aluminiumfluorid	$\text{NaF}_{1,5}\text{CaF}_2\text{AlF}_3$
00-034-1031	Aluminium-, Eisen-, Magnesiumcyanid	$\text{AlFeMg}(\text{CN})_6$
00-029-1129	Siliciumcarbid, Moissanit	SiC
00-015-0776	Mullit	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$

Tabelle 3:

Mineralkomponenten in SPL

Die Zusammensetzung von SPL ist im Wesentlichen abhängig von der Standzeit der Elektrolysezellen[6, 13, 16, 20, 21, 28, 29, 30, 36].

4.1. Mechanische Sortierung von Elektrolyseausbruch

Der erste Schritt zur Aufbereitung von unsortiertem SPL ist die stufenweise Zerkleinerung. Dabei hat die Vorsortierung des SPL-Materials beim Ausbruch aus den Elektrolysewannen keinen entscheidenden Einfluss. Es handelt sich im Wesentlichen um ein Massenproblem. Die Grobzerkleinerung kann mit Hilfe eines Backenbrechers erfolgen. Für den Aufschluss von Aluminium hat sich eine Kombination aus Hammermühle und Gutbett-Walzenmühle bewährt. Das bei deutschem Material in einer Korngröße von 2 bis 3 mm vorliegende Aluminium lässt sich in der Gutbett-Walzenmühle aufgrund seiner Duktilität in Form von Plättchen als Metallfraktion durch Siebung abtrennen.

Beim brasilianischen Material wurden Aluminiumeinschlüsse von 3 bis zu 30 mm gefunden, so dass nach jeder Zerkleinerungsstufe eine Aluminiumabsiebung erforderlich war. Bild 2 zeigt einen ungewöhnlich großen Aluminiumeinschluss, der auf einen äußerst desolaten Zustand der Wannenauskleidung schließen lässt.



Bild 2:

SPL – Probe CBA (Votarintim metais, Brasilien)

Eine hydrometallurgische Weiterverarbeitung nach der Aluminiumabtrennung setzt Korngrößen kleiner als 1 mm voraus, um einen möglichst hohen Aufschlussgrad der Kohle und Salze zu erreichen. Als Zerkleinerungsstufe vor der Laugung wurde daher die Schwingmahlung eingesetzt, da das SPL-Material schwierige Zerkleinerungseigenschaften besitzt und die Mahldauer in der Kugelmühle zu lang ist. Bild 3 zeigt die Kornverteilung $\pm 2,5$ mm, wobei die Fraktion $> 2,5$ mm aus Aluminiumplättchen besteht.

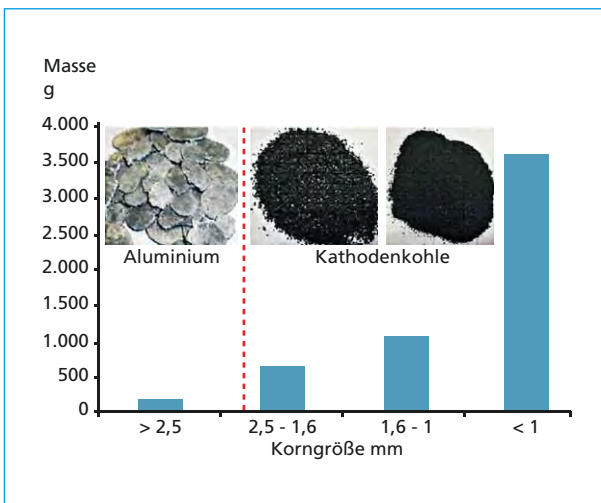


Bild 3:

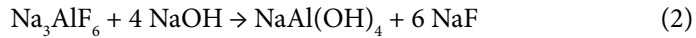
Korngrößenverteilung nach mechanischem Aufschluss von Aluminium als Granulat (Ausgangsmaterial: 5,8 kg SPL)

4.2. Laugung von SPL

Der natürliche pH-Wert von SPL liegt zwischen 10 und 12. Der pH-Wert von SPL ist bedingt durch bei der Elektrolyse gebildetem Natriumoxid, das sich mit Wasser zu Natronlauge umsetzt (Gleichung 1).

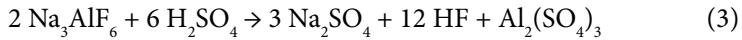


Es wurde SPL im Ausgangszustand gelaugt sowie unter neutralen Bedingungen und unter sauren Bedingungen. Im Mittelpunkt stand die Abtrennung von Kryolith. Unter basischen Bedingungen ist folgender Umsatz zu erwarten:



Interessant bei dieser Reaktion ist das anfallende Natriumfluorid. Eine Kristallisation kommt bedauerlicherweise aufgrund des Carbonatgehalts von SPL nicht in Betracht. Die Versuche zur Gewinnung durch Kristallisation führten zu Doppelsalzbildungen, die als Recyclingsalze nicht in Betracht kommen.

Unter sauren Bedingungen durch Einsatz von Schwefelsäure wird Kryolith umgesetzt nach Gleichung 3:



Das Entstehen von Flusssäure hat für die Laugeeinrichtungen eine stark korrosive Wirkung. Bei Schwefelsäureüberschuss kann gasförmiger Fluorwasserstoff entweichen, so dass unter stöchiometrischen Bedingungen gearbeitet werden muss.

Die dargestellten vom pH-Wert abhängigen Reaktionen werden überlagert vom Umsatz des restlichen metallischen Aluminiums mit Hydroxidionen und Protonen. Beispielhaft zeigt Bild 4 die Wasserstoffentwicklung bei mechanisch vorbehandeltem und aluminiumreduziertem SPL der Firma Hydro Aluminium Rolled Products GmbH, Werk Neuss.

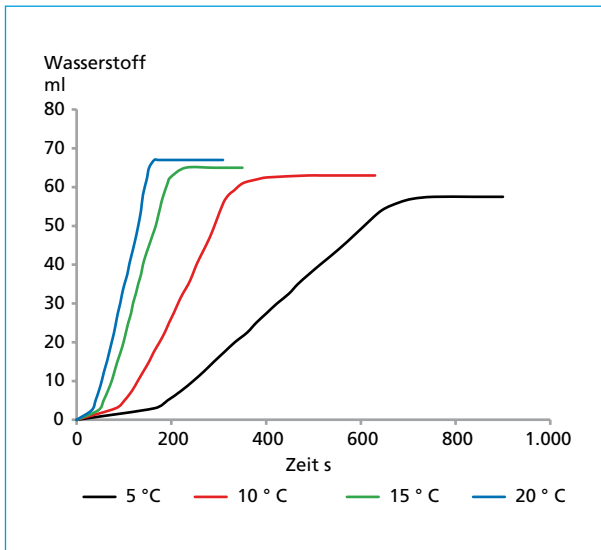


Bild 4:

Kinetik der SPL-Laugung gemessen an der Wasserstoffentwicklung im pH-Bereich von 11

Mit zunehmender Laugetemperatur nimmt die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung proportional zu. Die Folge ist eine Autoflotation der Kathodenkohle (Bild 5).

Der Effekt der Autoflotation ist abhängig vom Restgehalt des mechanisch nicht erfassten, metallischen Aluminiums und ermöglicht somit keine reproduzierbare quantitative Trennung. Es lag daher nahe, für die Flotation Reagenzien einzusetzen.

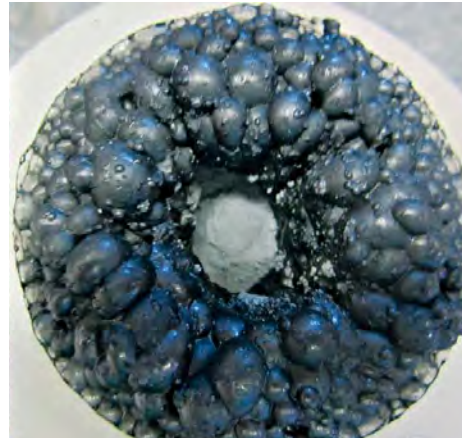


Bild 5: Flotation von Kathodenkohle während der Laugung durch Freisetzung von Wasserstoff

4.3. Flotation

Die Flotationsversuche zur Abtrennung von Kathodenkohle nahmen breiten Raum ein. Es wurden Parameterstudien an der TU Clausthal und der Universität, Universidade Luterana do Brasil (ULBRA), Canoas durchgeführt.

Mit SPL aus Deutschland und Brasilien wurden die Einflüsse der Reagenzienart und -konzentration, der Korngrößenverteilung, der Temperatur und der Flotationsdauer untersucht.

Wenn unsortiertes SPL Material vorausgesetzt wird, besteht die Aufgabe der Flotation Silikate und Kohlenstoff voneinander zu trennen. Die Oberflächeneigenschaften von Kohle zeichnen sich durch eine natürliche Hydrophobie aus. Silikate verhalten sich dagegen hydrophil. Um eine scharfe Trennung zwischen den genannten Komponenten zu erreichen, müssen Reagenzien eingesetzt werden, die sowohl sammelnde, als auch schäumende Eigenschaften besitzen. Die Flotation wird in der Steinkohleaufbereitung eingesetzt für minderwertige Feinkohlen mit hohem silikatischen Anteil. Als Reagenzien kommen ölhaltige Substanzen in Betracht, die sich auf der Oberfläche der Kohle anlagern und die Hydrophobie verstärken. Die hydrophoben Teilchen haften an Luftblasen an und werden mit diesen als Schaum ausgetragen. Unter den getesteten Reagenzien hat sich ein Produkt der Firma EKOF Flotation GmbH, Bochum bewährt. Es handelt sich um das Sammler-Schäumer-Gemisch EKOF 452. Als Flotationszelle wurde eine 1L - Rührwerkszelle eingesetzt. Bild 6 zeigt die Flotationsschäume bei der Flotation von SPL der ALCOA Aluminio SA, Brasilien mit und ohne Flotationsreagenz.

Die Flotation ohne Flotationsreagenzien zeigt die ausgeprägte Hydrophobie der Kathodenkohle. Dies ist bedingt durch das Herstellungsverfahren von Kathodenkohle bei dem Schweröle aus der Ölraffination eingesetzt werden.



Bild 6: Flotation von Kathodenkohle mit dem Sammler-Schäumer-Reagenz EKO 452 in einer 1 l Flotationszelle (links ohne/rechts mit EKO 452)

Wie Bild 6 zu entnehmen ist, ist die Beladung der Schäume mit Kathodenkohle ohne Einsatz von Reagenzien zu gering. Der Schaum ist wässrig und großblasig. Mit Hilfe des Reagenzieneinsatzes werden hochbeladene Schäume erzeugt, so dass eine weitgehende Trennung von Silikaten erreicht wird.

Tabelle 4 zeigt beispielhaft Flotationsergebnisse mit SPL-Proben von ALCOA.

Probe	Gehalt Probe		Gehalt Kohlekonzentrat	
	C %	Si %	C %	Si %
1	47,35	1,5	81	0,1
2	48,95	1,2	83	0
3	43,64	2,2	79	0,5
4	50,65	0,7	87	0

Tabelle 4:

Flotationsergebnisse mit brasilianischen SPL-Proben der Firma ALCOA

Die Bestimmung der Kohlenstoffanteile erfolgte durch Veraschung bei maximal 550 °C. Für den praktischen Betrieb könnte die Flotation in pneumatischen Zellen durchgeführt werden.

Aus den Parameterstudien geht hervor, dass die Korngröße für den Flotationserfolg von entscheidender Bedeutung ist. Während bei der Flotation von Feinkohle bei der Steinkohleaufbereitung mit Korngrößen bis 3 mm gearbeitet werden kann, müssen SPL-Abfälle auf mindestens kleiner 0,3 mm aufgeschlossen werden. Aufgrund der hohen Sprödigkeit von SPL wurde als Zerkleinerungsmaschine eine Exzenter-Schwingmühle der Firma Siebtechnik GmbH, Mülheim eingesetzt. Bild 7 zeigt das Kohleausbringen in Abhängigkeit von der Korngröße.

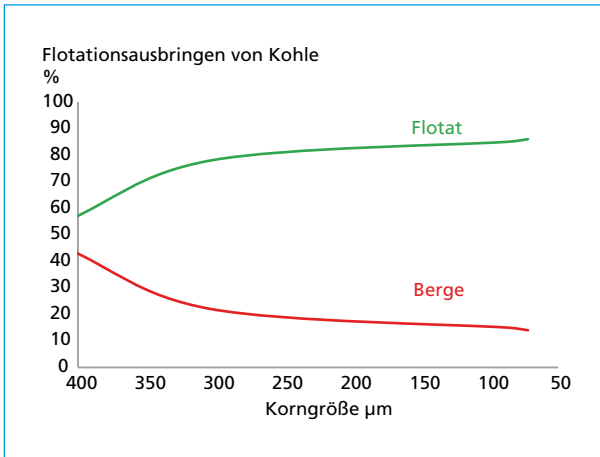


Bild 7:

Flotation von Kathodenkohle in Abhängigkeit von der mittleren Korngröße (500 g EKOF/t, Raumtemperatur, Feststoffgehalt 300 g/l)

Bei hohem Feinstkornanteil $< 20 \mu\text{m}$ nimmt die Selektivität der Flotation ab, da die größeren Oberflächen einen zunehmenden Reagenzverbrauch verursachen. Durch Agglomeratbildung von Feinstkorn wird der Trenneffekt durch Einschlüsse vermindert.

Es wurde festgestellt, dass bei der Flotation von SPL der Einfluss der Laugetemperatur besonders wirksam ist. Bild 8 zeigt, dass das Kohlenstoffausbringen bis zu einer Temperatur von $80 \text{ }^\circ\text{C}$ stetig steigt.

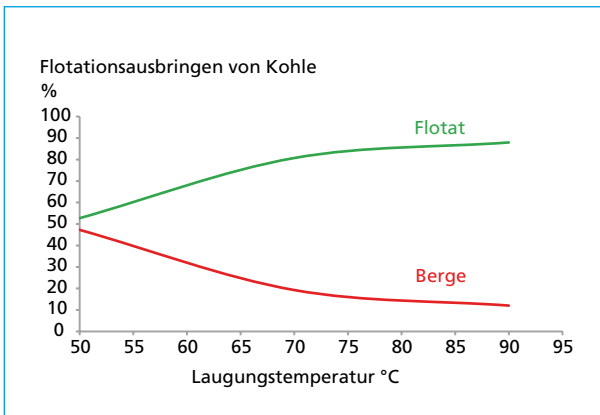


Bild 8:

Kohlenstoffausbringen in Abhängigkeit von der Suspensions-temperatur nach der Laugung (500 g EKOF/t, Feststoffgehalt 300 g/l)

Dieser Einfluss ist bei der klassischen Steinkohlaufbereitung unbekannt. Als Ursache ist bei SPL die Kombination von Laugung und Flotation zu sehen. Mit zunehmender Laugetemperatur wird durch die Auflösung der Fluoride die Freisetzung der hydrophoben Oberflächen verstärkt, so dass sich die Adsorptionsbedingungen für die Flotationsreagenzien verbessern.

Tabelle 5: Analyse einer Laugelösung nach der Kohleflotation

Parameter	g/l
Al	3
Fe	0,95
CN	0,3
Si	0,04
K	0,11
F	100
Na	150
Ca	4

4.4. Laugenreinigung

Nach Abtrennung der Kathodenkohle durch Flotation und der fest-flüssig Trennung der silikatischen Rückstände haben die Laugelösungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des SPL-Materials Fluoridgehalte bis zu 10 Prozent. Daneben befinden sich Aluminium, Alkalien und Erdalkalien in Lösung. Tabelle 5 zeigt die Zusammensetzung einer typischen Laugelösung nach der Kohleflotation.

Unabhängig vom pH-Wert führt die Fluoridfällung in Gegenwart von Aluminiumhydroxid stets zu Kryolith (Na₃AlF₆).

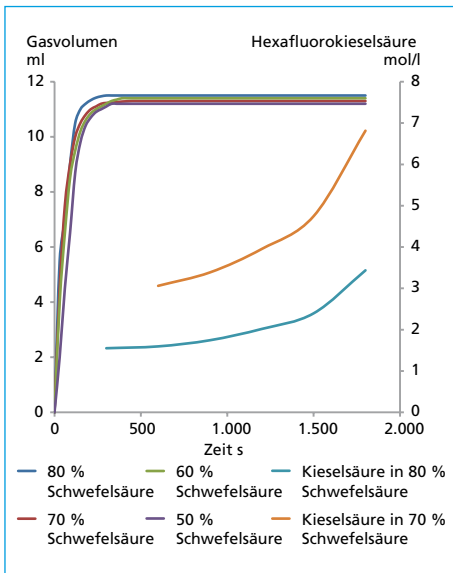
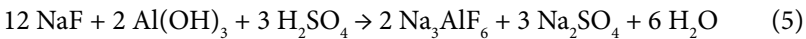
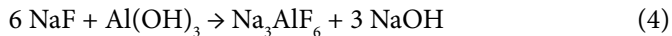
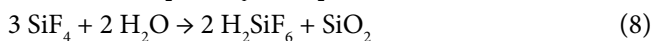
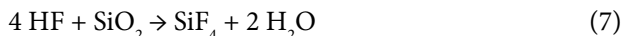
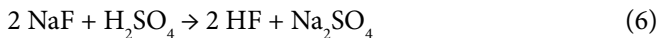


Bild 9: Gleichgewicht von gasförmigem Siliciumtetrafluorid und Kieselsäure in schwefelsaurer Lauge (Raumtemperatur mit Wasserbad)

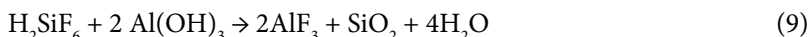
Dies ist ein thermodynamisch unüberwindbarer Engpass, wenn als Fällungsprodukt Aluminiumfluorid (AlF₃) angestrebt wird. Anbetracht des Verzichtes auf Kryolith [24] in modernen Aluminiumgewinnungsanlagen durch Substitution mit Aluminiumfluorid, ist aber nur dieses Produkt bei der Aufbereitung von SPL von besonderem Interesse. Der Verbrauch an Aluminiumfluorid beträgt etwa 40 kg pro Tonne Primäraluminium [4]. Vor diesem Hintergrund wurde von uns eine neue Strategie zur Gewinnung von Aluminiumfluorid entwickelt. Ausgegangen wird von schwefelsaurer Lauge und unsortiertem SPL. Durch die Gegenwart der Silikate reagiert freie Fluorwasserstoffsäure zu Siliciumtetrafluorid (SiF₄) entsprechend.

Bild 9 zeigt das sich einstellende Gleichgewicht zwischen gasförmigem Siliciumtetrafluorid und Kieselsäure (H₂SiF₆) in schwefelsaurem Milieu.



Beim Einsatz von 70-prozentiger Schwefelsäure beträgt das Kieselsäureausbringen in Form von Hexafluorokieselsäure nach 30 Minuten 6,8 mol/L.

Die konzentrierte Hexafluorokieselsäure wird anschließend entsprechend Gleichung 9 stöchiometrisch durch Zusatz von Aluminiumhydroxid zu Aluminiumfluorid umgesetzt:



Eine unterstöchiometrische Umsetzung der Kieselsäure mit Aluminiumhydroxid ist zu vermeiden, da ansonsten kommerziell wertloses Aluminiumhydroxyfluorid ($\text{Al}(\text{OH},\text{F})_3$) entsteht. Das aus den Laugen gewonnene Aluminiumfluorid wurde vom Talum-Institut Kidricevo, Slowenien, (Tabelle 6) analysiert.

Tabelle 6: Analyse eines nach saurer SPL-Laugung ausgefällten Aluminiumfluorides

Verbindung	Analysenmethode	Massenprozent (ist)	Massenprozent (soll)
Na_2O	ISO 4279	0,41	max. 0,5
AlF_3		63,24 (90 % calciniert)	min. 89,0
SiO_2	XRF	0,094	max. 0,2
Fe_2O_3	XRF	2,353	max. 0,05
CaO	XRF	< 0,01	max. 0,07
SO_3	XRF	0,999	max. 1,0
P_2O_5	XRF	< 0,001	0,02
Al_2O_3		< 0,01	max. 9,0

Die Analysenergebnisse entsprechen den Qualitätsanforderungen der slowenischen Aluminiumindustrie. Lediglich der Anteil des Eisenoxides im synthetisierten Aluminiumfluorid ist zu hoch, da bei der Synthese ein Reaktor aus Edelstahl benutzt wurde.

5. Verfahrenstechnische Umsetzung

Aus den vorgestellten Prozessschritten

- Laugung,
- Flotation,
- Kristallisation,

ergibt sich das Verfahrensbild für eine saure Prozesstechnik von unsortiertem SPL. Bild 10 sind die weiteren erforderlichen Prozessstufen zu entnehmen.

Das unsortierte SPL wird einer dreistufigen Zerkleinerung unterzogen. Durch Einsatz der Gutbettwalzenmühle gelingt es mit anschließender Siebung, reine Aluminiummetallkonzentrate zu bekommen, die frei von SPL-Resten sind. Das nach der Siebung verbleibende Feinkorn kleiner 3 mm wird durch Schwingmahlung auf Korngrößen kleiner 0,3 mm gemahlen. Die Schwingmühle mit ihrer im wesentlichen schlagenden Beanspruchung hat einen großen Zerkleinerungsfortschritt. Die anschließende saure Laugung wird mit 50prozentiger Schwefelsäure durchgeführt, wobei die exotherme

Umsetzung zu Temperaturen bis 80 °C führt. Unter diesen Bedingungen destilliert Siliciumtetrafluorid, das in einem Parallelschritt mit H₂O in Hexafluorokieselsäure überführt wird. Gleichzeitig findet während der Laugung eine Cyanidentgiftung mit Hilfe von gelösten Eisenionen zu Hexacyanoferraten statt. Aus der nunmehr fluoridfreien Suspension wird die Kathodenkohle flотиert und die Abgänge stellen einen silikatischen Rest dar, der deponiefähig ist. Die in einem Paralleltank bei der Laugung abgetrennte Kieselsäure wird durch stöchiometrischen Zusatz von Aluminiumhydroxid, das aus der Aluminiumfraktion gewonnen wird, zu Aluminiumfluorid umgesetzt.

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

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

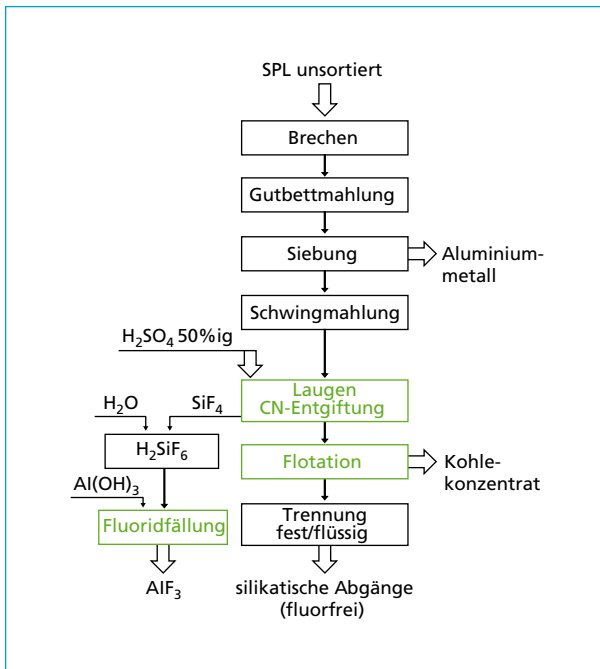
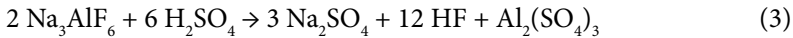


Bild 10:

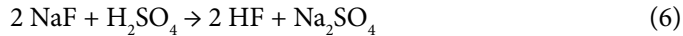
Verfahrensfließbild zur sauren Prozesstechnik für die Verwertung von unsortiertem SPL

6. Perspektiven

Wird die in Tabelle 2 angegebene durchschnittliche chemische Analyse von SPL zugrunde gelegt, sind in frischem, unverwittertem SPL etwa 11 Prozent Fluoride enthalten. Dabei liegen etwa 3 Prozent der Fluoride in Form der Doppelhalogenide Kryolith und Chiolit vor. Daraus ergibt sich nach Gleichung 3 für die saure Laugung von SPL ein Schwefelsäurebedarf von 42 kg /t SPL.



Weitere 8 Prozent der Fluoride liegt in Form von Natriumfluorid vor. Nach Gleichung 6 sind zur Laugung 93 kg Schwefelsäure pro Tonne SPL erforderlich.



Zur Erzeugung von Kieselsäure muss Flusssäure mit dem im SPL vorhandenen Siliciumdioxid (Second Cut) reagieren zu:



Bei Temperaturen bis zu 80 °C wird Siliciumtetrafluorid ausgetrieben und mit Wasser versetzt in Kieselsäure überführt:



Bei der Umsetzung von Kieselsäure mit Aluminiumhydroxid entsteht als Produkt Aluminiumfluorid.



Bild 11 zeigt die Bilanzierung der Fluorprodukte bei der sauren Laugung von SPL.

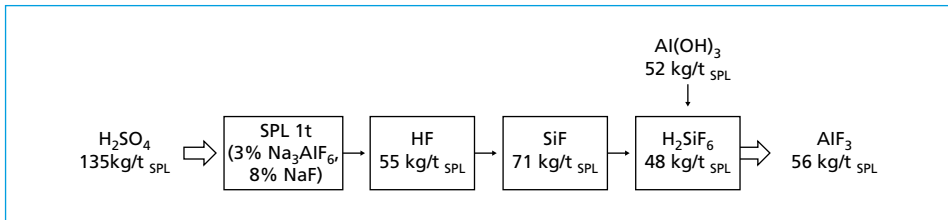


Bild 11: Bilanzierung der Fluorprodukte von SPL

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

- Aluminium 20 bis 100 kg: 33 bis 164 EUR
 - gereinigte Kathodenkohle [9] (Heizwert > 20.000 kJ/kg) 500 kg: 30 EUR
 - Aluminiumfluorid (87 bis 93 Prozent) 56 kg: 97 EUR
-
- 160 bis 291 EUR

Als Reagenzienkosten pro Tonne SPL fallen an:

- Schwefelsäure 135 kg: 31 EUR
 - Flotationsreagenzien: 10 EUR
 - Aluminiumhydroxid: 23 EUR
-
- 64 EUR

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

7. Zusammenfassung

Es werden die Ergebnisse eines bilateralen Forschungsprojektes finanziert vom BMBF mit brasilianischen Wissenschaftlern sowie deutschen und brasilianischen Industrieunternehmen zur *Integration des Elektrolyseausbruchs (SPL) der Primäraluminiumgewinnung in die Aluminiumrecycling-Technologie* (IEPALT FKZ: 033R072B) vorgestellt.

Nach dem bisherigen Stand der Kenntnis zum Recycling von SPL sind standortgebunden einige Hochtemperaturverfahren und ein basisches Laugeverfahren in Betrieb.

Auf der Grundlage von Stoffanalysen wurde am Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik der TU Clausthal eine neue saure Prozesstechnik für die weitgehende Verwertung von SPL entwickelt. Das Verfahren verzichtet entsprechend der weltweit geübten Praxis auf die Vorsortierung von Elektrolyseausbruch. Die Gewinnung von Aluminiumeinschlüssen erfolgt durch Zerkleinerung und Klassierung. Mit Hilfe der schwefelsauren Laugung werden in einem Schritt die Fluoride selektiv gelöst und Kathodenkohle durch Flotation ausgebracht. Cyanide werden dabei in Form von Hexacyanoferraten entgiftet und die silikatischen Abgänge sind deponiefähig.

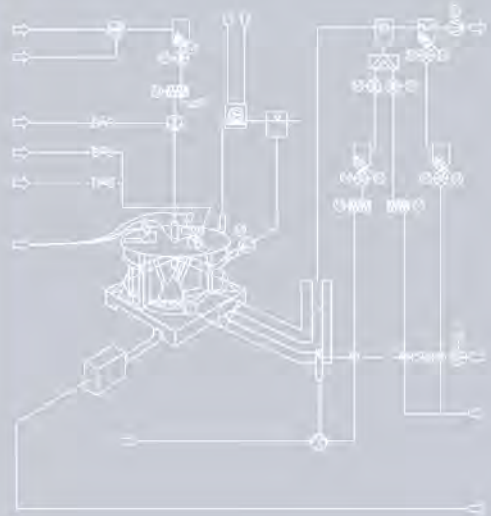
8. Literatur

- [1] ALCOA Inc. USA: Overview of SPL Treatment Processes, Präsentation
- [2] Analysen des Projektpartners TRIMET Aluminium SE, Niederlassung Hamburg
- [3] Befesa Aluminio Bilbao, S.L.: Process for Recycling Spent Potlinings (SPL) from Primary Aluminium production (07/2009). WIPO Patent Application WO/2009/092539, 2009
- [4] Bertau, M.; Müller, A.; Fröhlich, P.; Katzberg, M.: Industrielle anorganische Chemie, Wiley-VCH, 2004
- [5] Bontron, J.C.; Laronze, D.; Personnet, P.: The SPLIT Process: Aluminum Pechiney Method for the Safe Disposal of Spent Potlining, Light Metals, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, 1993, S. 393-398.
- [6] Brunk, F.: Corrosion and Behaviour of Fireclay Bricks of Varying Chemical Composition Used in Bottom Lining of Reduction Cells. Light Metals, 1994, S. 477-482
- [7] Chapman, C.; Hao, L.: Method for treating spent pot liner, WIPO Patent Application WO2008117044 (A2), 2008
- [8] Early, K.: Ormet Aluminum installs the first full-scale SPL recycling facility in North America. Light Metal Age 57 (1999) 1-2, S. 88, 90, 91
- [9] Fangyi, Li; Qing, Li: Recovery of Waste Cathode Inner Liner of Cell in Aluminium Electrolyser Journal: Conservation and Utilization of Mineral Resources; China, 2001

- [10] Felling, G.; Webb, P.; Strahan, D.: Spent potlining treatment using the Reynolds Metals' low temperature process. Light Metals 1996, eds. M. Avadesian, R. Guilbault and D. Ksinsik (CIM, Montreal, Québec), S. 107-115
- [11] Francis, C.; Denis, G.; Dany, D.: High-Carbon spent pot lining and methods of fueling a Furnace with the same. Patent WO 2014/026138 A1, 2014
- [12] Gesamtverband der Aluminiumindustrie e.V, Internet <http://www.aluinfo.de/index.php/produktion.html> , Düsseldorf, 2014
- [13] Grolman, R. J.; Hollywell, G. C.; Kimmerie, F. M.; Tourcotte, G. R.: Recycling of Spent Pot Lining, US-Patent 6,596,252 B2, 1995
- [14] Gyrna, B.: Processing of spent cell lining materials from electrolytic reduction cells for production of aluminium, GB 2056422-A, 1980
- [15] Hollywell, G.; R. Breault: An Overview of Useful Methods to Treat, Recover, or Recycle Spent Potlining, The Minerals, Metals & Materials Society, 2013
- [16] HOP, J.; STØRE, A.; FOOSNÆS, T.; ØYE, H.A. Chemical and physical changes of cathode carbon by aluminium electrolysis, VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004
- [17] Jenkins, D. H.: Recovery of aluminium and fluoride values from spent pot lining. Patent WO 92/12268, 1992
- [18] Kidd, I. L.; Dillet, G. D.; Nugent, K.; Rodda, D. P.: Further development of the Comtor process for SPL treatment, LightMetals Light Metals 1993, S. 389-392
- [19] Kim, B. C.; Mezey, E. J.; Hopper, D. R.; Wensky, A.; Heffelfinger, R.; Rogers, S. E.: Laboratory Feasibility Studies for the Fluidized-Bed Combustion of Spent Potlining from Aluminium Reduction, United States Environmental Protection Agency, 1984
- [20] Lever, G.: Preparation of aluminium fluoride from scrap aluminium cell potlinings, Europäisches Patent, EP 0117616 B1, 1988
- [21] Lossius, L. P., ØYE, H. A.: Melt Penetration and Chemical Reactions in 16 Industrial Aluminum Carbon Cathodes, Metallurgical and materials Transactions B, 2000, Seite 1213-1224
- [22] Miksa, D.; Homsak, M.; Samec, N.: Spent Potlining utilisation possibilities, Waste Management Resource 21, p. 467-473, 2003
- [23] Morrow, J. E.: Process for the Recovery of Cyolite, Aluminium Company of America, Pittsburgh Pennsylvania US Pat. Nr. 1.871.732, 1932
- [24] Müller, P. H.: Das Fluorproblem in der Aluminiumindustrie, Z. Erzmetall 12, 1959, S. 400-405
- [25] Nan, L.; Rongxing, L.; Gang, X.; Yanqing, H.; Xiaohua, Y.; Lin, C.; Zuxu, W.: Separating carbon and electrolyte in spent pot linings by floatation, Advanced Materials Research Vols. 881-883, 2014
- [26] Norsk Hydro ASA Firmeninformationen: Internet <http://www.hydro.com/en/Press-room/News/Archive/2013/From-waste-to-resource/>
- [27] Office of Industrial Technologies Energy Efficiency and Renewable Energy U.S. Department of Energy, Technology for converting spent potliner (SPL) to useful glass fiber products. Washington D.C., 1999
- [28] Øye, H.A.: Treatment of Spent Potlining in Aluminium Electrolysis, a Major Engineering and Environmental Challenge Energiea; Vol. 5, No. 1 CAER- University of Kentucky, 1994
- [29] Rutlin, J.; Grande, T.: Fluoride Attack on Alumino-Silicate Refractories in Aluminium Electrolysis Cells, Light Metals 1997, Seite 295-301
- [30] Siljan, O.-J.: Sodium Aluminium Fluoride Attack on Alumino- Silicate Refractories, Dr.Ing. thesis, Department of Inorganic Chemistry, Norwegian Institute of Technology (1990)

- [31] U.S. Geological Survey, Internet <http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/aluminum/mcs-2014-alumi.pdf>, 2014
- [32] Vortec Corporation, R&D of a Cyclone Melting Technology for Converting SPL to Useful Glass Fiber Products, Final Report, COLLEGEVILLE, Mai 2002
- [33] Wangxing, L.; Xiping, C.: Development Status of Processing Technology for Spent Potlining in China, Essential Readings in Light Metals: Electrode Technology for Aluminum Production, Volume 4, 2013, S: 1064-1069
- [34] Wendt, G.: Synthetische Kryolithe in der Aluminiumindustrie, Z. Erzmetall 8 (1955), S. 207-214
- [35] Wendt, G: Verfahren zur Gewinnung von Kryolith aus Aluminium- und Fluorverbindungen enthaltenden Stoffen, Vereinigte Aluminiumwerke, Berlin und Bonn, Deutsches Patent Nr. 925407, 21 März 1955
- [36] Wilkening, S.: Verfahren zur Aufarbeitung fluorhaltiger Rückstände, Deutsche Patent DE 4025083 A1, 1990

Mineralische Nebenprodukte und Abfälle



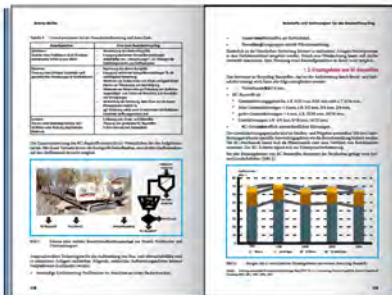
Herausgeber: Karl J. Thomé-Kozmiensky • Verlag: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky

Mineralische Nebenprodukte und Abfälle – Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen –

ISBN: 978-3-944310-11-4
Erschienen: Juni 2014
Gebundene Ausgabe: 574 Seiten
mit zahlreichen
farbigen Abbildungen
Preis: 50.00 EUR

Themen:

- Recht und Strategie
- Rückstände aus der Verbrennung von Abfällen und Biomassen
- Nebenprodukte aus der Metallurgie
- Bauabfälle und sonstige mineralische Nebenprodukte und Abfälle



Bestellungen unter www.vivis.de
oder

Dorfstraße 51
D-16816 Nietwerder-Neuruppin
Tel. +49.3391-45.45-0 • Fax +49.3391-45.45-10
E-Mail: tkverlag@vivis.de

vivis
TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky