

SEROX - ein Tonerderohstoff aus der Aufarbeitung von Aluminium-Salzschlacke

*R. Feige, alumina.de - Industrieberatung, Schwelm
G. Merker, ALSA Aluminium-Salzschlacke Aufbereitungs GmbH, Lünen*

Zusammenfassung

SEROX ist ein vom Reststoff zum preisgünstigen, hochtonerdehaltigen Rohstoff mit gesicherter Verfügbarkeit gewandeltes Produkt. In Verbindung mit dem zunehmenden Recycling von Aluminium und der Aufarbeitung von Aluminiumsalzschlacke werden derzeit jährlich schon fast 150.000 Tonnen SEROX gewonnen und vollständig als Produkt verwertet, hauptsächlich als Tonerderohstoff bei der Herstellung von Zementklinker und Mineralwolle. Weitere Einsatzgebiete sind in der Entwicklung, wie z.B. kalziniertes Pulver (für feuerfeste Keramik-Produkte und Mineralschaum-Dämmstoffe) sowie gesintertes Calciumaluminat (als Schlackenbildner für Stahl oder als Bindemittel).

Summary

SEROX is a non-conventional high alumina bearing raw material deriving from the processing of Aluminium salt slags. Originally having been a waste material SEROX has been developed to a valuable product of ready availability. At present nearly 150,000 tons per year of SEROX are produced and completely used for making cement clinker and mineral wool. But, there are other promising fields for utilizing calcined SEROX grades as refractory raw material, light building mineral foam, calcium aluminate type binder or synthetic steel slag fluxing agent.

1. Einleitung

Für die natürlichen, hochtonerdehaltigen Rohstoffe

- Andalusit, Kyanit, Sillimanit (mit etwa 50 - 60 % Al₂O₃) und
- Bauxit (mit etwa 50 - 90 % Al₂O₃),

gibt es in Deutschland keine Vorkommen. Bei der Einfuhr dieser Rohstoffe verteuert zudem ein hoher Dollarkurs die Kosten. Eine preisgünstige Alternative, mit gesicherter Verfügbarkeit und unabhängig vom Dollarkurs, bietet der hochtonerdehaltige Sekundärrohstoff SEROX, der aus Aluminium-Salzschlacke gewonnen wird.

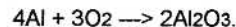
Die Aufarbeitung von Salzschlacke zur Rückgewinnung von Aluminiummetall und Schmelzsatz wird in Deutschland seit 1985 durchgeführt. SEROX, der hochtonerdehaltige Rest dieser Aufarbeitung, hat sich mittlerweile seit mehreren Jahren als Tonerde-Träger (Bauxit-Ersatz) bei der Herstellung von Portlandzementklinker und Mineralwolle bewährt und wird auf dieser Grundlage inzwischen zu 100 % verwertet. An weiteren Einsatzmöglichkeiten wird derzeit gearbeitet. Dazu ist es erforderlich, SEROX in seinen Produkteigenschaften für die verschiedenen Anwendungen anzupassen und zu optimieren. Über die Entwicklung von Produktvarianten und über weitere Perspektiven in Bezug auf die Einsatzmöglichkeiten von SEROX wird im Rahmen dieses Beitrages berichtet. Einleitend werden zunächst einige Erläuterungen zur Entstehung von Salzschlacke und zur Gewinnung von SEROX gegeben.

2. Aufarbeitung von Aluminium-Salzschlacke

Aluminiummetall wird primär durch Schmelzelektrolyse von Aluminiumoxid erzeugt. Der Prozess der primären Metallerzeugung hat einen hohen Bedarf an Rohstoffen und elektrischer Energie und ist mit einer erheblichen Deponie von Reststoff und einer hohen CO₂-Emission verbunden. Je Tonne Primäraluminium werden etwa 4 Tonnen Bauxit benötigt, aus denen etwa 2 Tonnen Aluminiumoxid erzeugt werden. Dabei wird der Bauxit nasschemisch aufgeschlossen. Der unlösliche Rückstand (Rotschlamm) kann nicht nutzbringend verwertet werden und muß daher zur Deponie gehen. Das gelöste Aluminiumhydroxid wird ausgefällt, abfiltriert und zu Oxid kalziniert. Bei der anschließenden elektrolytischen Gewinnung von Primäraluminium aus Aluminiumoxid werden pro Tonne Metall durchschnittlich etwa 14.900 Kilowattstunden (KWh) benötigt und 1,5 Tonnen Kohlendioxid emittiert. [1]

Auch durch Recycling von Aluminiumschrotten wird wieder hochwertiges Aluminium hergestellt, das "Sekundäraluminium". Im Vergleich zur Primärherstellung ist der Energieeinsatz für das Recycling bis zu 95 % niedriger. Aluminiumschrotte sind die einzigen in Deutschland unmittelbar verfügbaren Rohstoffe zur Aluminiumgewinnung. In Deutschland werden jährlich etwa 2 Millionen Tonnen Aluminium verbraucht. Davon werden etwa 600.000 Tonnen primär und etwa 500.000 Tonnen sekundär erzeugt. [2-4]

Aluminium hat eine hohe Affinität zum Sauerstoff. Aluminium kann daher verhältnismäßig leicht wieder in Aluminiumoxid zurückverwandelt werden gemäß:



Dieser Vorgang setzt bereits bei Raumtemperatur ein, wobei sich schon eine frisch bearbeitete Aluminiumoberfläche im Kontakt mit Luft-Sauerstoff mit einer dünnen Oxidhaut überzieht. Beim Schmelzen und Gießen von Aluminium an Luft bei Temperaturen von etwa 800°C ist die Metalloxydation sehr viel stärker. Die dann entstehende "Krätze" (ein Gemisch von feinkörnigen Oxidpartikeln und Metall) kann die Oberfläche der Schmelze cm-dick bedecken. In einer Veröffentlichung von I. Alfaro [5] werden die Vorgänge bei der Krätzebildung beschrieben. Die Größenordnung der Oxidpartikel wird mit etwa 0,3 mm angegeben. Der Metallgehalt von Krätzen kann im Bereich zwischen 20 bis 78 % liegen.

Zur Rückgewinnung von Aluminium werden Schrotte und Krätzen in Drehtrommelöfen unter einer Abdeckung aus Salz eingeschmolzen, um die Oxidation des Metalls möglichst gering zu halten. Das "Schmelzsatz" - eine Mischung aus z.B. etwa 70 % NaCl, 28 % KCl

und 2 % CaF₂ - bindet die Oxide zu einer Salzschlacke mit einem reduzierten Restanteil von etwa 10 % Aluminium-Metall. Der Salzschlackenanteil pro Tonne produzierten Sekundäraluminiums liegt je nach Einsatzmaterial zwischen 200 und 400 Kilogramm [3], und kann aber auch bis zu 700 Kilogramm erreichen [6].

Ehemals ein typisches Deponiegut (besonders überwachungsbedürftiger Abfall) wird die in Deutschland und den meisten Ländern Mitteleuropas anfallende Salzschlacke heute in speziellen Anlagen aufbereitet. Je nach technischem Niveau der Anlagen werden die in der Schlacke enthaltenen Stoffe in unterschiedlichem Maß zurückgewonnen, das Schmelzsatz praktisch vollständig, das metallische Aluminium zu mehr als 80 %. Der Rest besteht zu einem hohen Anteil aus Aluminiumoxid. Zurückgewonnenes Metall und Salz werden in Schmelzwerken wieder zum Erschmelzen von Aluminium eingesetzt.

Für die Aufarbeitung von Salzschlacken aus Deutschland und einigen Nachbarländern betreibt die zur B.U.S Berzelius Umwelt-Service AG, Duisburg, gehörende ALSA Aluminium-Salzschlacke Aufbereitungs GmbH zwei zentrale Anlagen, eine in Lünen und die andere in Hannover. Der Stoffinhalt der Salzschlacken wird dabei komplett verwertet. Als Produkte entstehen:

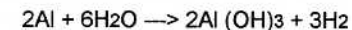
- a) Salzprodukt (RESAL-Schmelzsatz),
- b) Aluminium-Metallprodukt,
- c) Oxidprodukt (SEROX),
- d) Ammoniumsulfat.

Aufgrund der zentralen Aufarbeitung der Salzschlacken der deutschen Aluminium-Schmelzwerke ist für das dabei gewonnene tonerdehaltige Oxidprodukt eine hohe Produktgleichmäßigkeit gewährleistet. Die Produktionsmenge an SEROX, die mittlerweile die Größenordnung fast 150.000 Tonnen pro Jahr erreicht hat, wird wegen des wachsenden Aluminiumverbrauchs und der steigenden Recyclingrate weiter zunehmen. Damit ist eine steigende Verfügbarkeit gesichert.

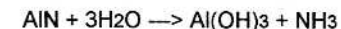
Bild 1 zeigt das vereinfachte ALSA-Verfahren der Aufarbeitung von Aluminium-Salzschlacke, mit den folgenden wesentlichen Schritten:

- mechanische Zerkleinerung
- Metallabtrennung durch Klassierung
- Auswaschen der Salzkomponenten mit Wasser
- Prozessgasreinigung und Gewinnung von Ammoniumsulfat
- Abfiltrieren der wasserunlöslichen Oxide (SEROX) und
- Auskristallisieren des gelösten Schmelzsatzes RESAL.

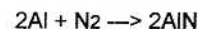
Durch die Naßaufbereitung kommt das mechanisch nicht abgetrennte, feinkörnige Rest-Aluminium mit Wasser in Kontakt und reagiert dabei zu einem erheblichen Teil zu Aluminiumhydroxid und Wasserstoff:



Als weiteres Gas wird Ammoniak entwickelt, aus der Reaktion von Aluminiumnitrid und Wasser, wobei sich ebenfalls Aluminiumhydroxid bildet:



Das Aluminiumnitrid stammt daher, daß Aluminium beim Schmelzen an Luft nicht nur mit dem Luft-Sauerstoff reagiert, sondern - zu einem geringeren Anteil - sich auch mit dem Luft-Stickstoff verbindet:



Bei der intensiven Naßaufbereitung wird das Aluminiumnitrid weitestgehend abreagiert. Der Ammoniak wird in einer Gasreinigung aufgefangen und zu Ammoniumsulfat-Düngemittel umgewandelt. Ein Restanteil an Ammoniak verbleibt allerdings im Prozeßwasser gelöst. Das filterfeuchte Produkt, ursprünglich als "OXITON" bekannt, weist daher einen deutlichen Geruch nach Ammoniak auf.

Bei einer Feuchte von 30 - 35 % hat das Oxidprodukt eine schlammige Konsistenz, mit einer schlechten Förder- und Dosierbarkeit. Zur Verbesserung der Produktqualität wird eine Nachbehandlung durchgeführt, in deren Ergebnis sich die Restfeuchte auf < 25 % verringert. Dieses verbesserte Produkt, "SEROX" genannt, hat eine krümelige, rieselfähige Konsistenz, mit nur noch geringem Geruch nach Ammoniak. Wird SEROX vollständig getrocknet, verflüchtigt sich der Ammoniak und damit verschwindet auch der Geruch.

3. Eigenschaften von SEROX

Bezogen auf getrocknete Substanz hat SEROX eine chemische Zusammensetzung (Tabelle 1), die durch die Legierungsbestandteile des Aluminium-Metalls (im wesentlichen Silizium und Magnesium) und die darauf zurückzuführenden Oxide bestimmt wird.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung von SEROX

Al ₂ O ₃	%	59 - 63
SiO ₂	%	7 - 12
MgO	%	7 - 10
CaO	%	2 - 5
Fe ₂ O ₃	%	1,5 - 2
F	%	1 - 2,5
Cl	%	≤ 0,3
TiO ₂	%	≤ 0,2
Glühverlust	%	ca. 10.

Das Aluminiumoxid liegt hauptsächlich als Korund und Spinell vor (Tabelle 2). Dies ist dadurch zu erklären, daß die Oxidation von Aluminiummetall beim Schmelzen stark exotherm abläuft. Hierbei entstehen - zumindest punktuell - so hohe Temperaturen, daß das gebildete Aluminiumoxid in der Hochtemperaturmodifikation Korund anfällt. Das Magnesium reagiert sogar noch leichter und noch stärker exotherm mit Sauerstoff als das Aluminium. Daher bildet sich in den Oxidhäuten zunächst Magnesiumoxid, das sich mit dem Aluminiumoxid in Spinell MgO·Al₂O₃ umwandelt [7].

Tabelle 2: Phasenanalyse von SEROX

Al-Hydroxide	30 - 35 %
Korund	20 - 25 %
Mg-Spinell	22 - 27 %
Silikate	6 - 10 %
Flußspat	2 - 4 %
Al-Metall	2 - 3 %
Si-Metall	1 - 2 %
Fe-Metall	1 - 1,5 %

SEROX hat folgende Kornverteilung:

< 0,5 mm	85 - 95 %
< 0,2 mm	65 - 80 %
< 0,1 mm	45 - 60 %

Die Reindichte beträgt ca. 2,9 g/cm³.

Der Schmelzpunkt (Erhitzungsmikroskop) liegt bei >1680°C.

Für keramische und feuerfeste Anwendungen ist das Sinterverhalten von Interesse. Ein Sinterest mit Pulverpreßlingen (Durchmesser 25 mm, Dicke 10 mm, Preßdruck 50 N/mm²) wurde in einem elektrisch beheizten Laborkammerofen durchgeführt. Wie aus Tabelle 3 folgt, hat SEROX im Bereich zwischen 600°C und 1200°C eine thermische Ausdehnung [0,28 % / 100 K], die im Vergleich zu der von reinem Aluminiumoxid [0,08 % / 100 K] deutlich höher ist. Diese starke Ausdehnung hängt mit der Volumenvergrößerung zusammen, die sich durch die Oxidation von metallischem Aluminium zu Aluminiumoxid in diesem Temperaturbereich ergibt. Ab 1200°C beginnt die Sinterschwindung und die damit verbundene Zunahme der Rohdichte und Verringerung der offenen Poren.

Tabelle 3: Sinterverhalten von SEROX

Temperatur [°C]	Rohdichte [g/cm ³]	offene Poren [Vol.-%]	scheinbare Dichte [g/cm ³]	Dehnung/Schwindung [%; linear]
110	1,66	-	-	-
600	-	-	-	+0,3
1100	1,47	55,8	3,32	+1,9
1200	-	-	-	+2,0
1300	-	-	-	-0,7
1400	2,42	26,7	3,30	-8,7

4. Einsatzmöglichkeiten für SEROX

Aufgrund der Gehalte an Aluminiumoxid und metallischem Aluminium konzentrieren sich die Möglichkeiten zur Verwendung von SEROX auf diese beiden Haupteigenschaften. Die Kornfeinheit und der Schmelzpunkt geben weitere Ansatzpunkte.

