Industrielle Gemeinschaftsforschung

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 18503 N/1

Thema

Techno-ökonomische Analyse einer Absenkung des KCl-Gehalts im Schmelzsalz beim Al-Recycling

Berichtszeitraum

01.12.2014 - 31.05.2017

Forschungsvereinigung

Stifterverband Metalle e.V.

Forschungsstelle(n)

1- RWTH Aachen - Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling (IME)

Aachen, 18.09.2017

Ort, Datum

Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. B. Friedrich

Name und Unterschrift aller Projektleiter der Forschungsstelle(n)

Forschungsnetzwerk Mittelstand

Gefördert durch:

Bundesministerium für Wirtschaft und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Inhaltsverzeichnis

	Einleitung	
1	Ziel des Vorhabens	3

	Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und Ergebnisse mit den Zielen	
2	Thermochemische Auswahl von Salzmischungen mit abgesenktem KCl-Gehalt	3
3	Experimentelle Untersuchungen	10
3.1	Experimentelle Untersuchungen im Labormaßstab	10
3.1.1	DTA/DTG-Analysen	10
3.1.2	TG-/Emissions-/Schmelzversuche	11
3.1.3	Schmelzversuche zur Untersuchung verschiedener Salzzusätze und –Konzentrationen	17
3.1.4	Schmelzversuche zur Untersuchung des Einflusses des Oxidgehalts in der Salzschmelze	19
3.1.5	Kurzzusammenfassung	22
4	Experimentelle Untersuchungen im Technikumsmaßstab	23
4.1	Demonstrationsversuche	26

	Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse	
5	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung/ Konzept für ein 50 000 t/a Schmelzwerk	31
5.1	Aktuelles Szenario mit 70:30-Schmelzsalz	31
5.2	Mögliches Szenario mit 90:10 Schmelzsalz	33
5.3	Einsparpotential	35

	Fazit/Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	
6	Bewertung	35

	Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft	
7	Fortschreibung des mit dem Antrag vorgelegten Plans zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft	37
8	Einschätzung der Realisierbarkeit des Transferkonzepts	38

	Angaben zu den aus der Zuwendung finanzierten Ausgaben	
9	Zahlenmäßiger Nachweis	39

	Anhang	
10	Quellen	40

Einleitung

1 Ziel des Vorhabens

Der Schmelzprozess beim Aluminiumrecycling erfolgt unter Einsatz von einer Salzschmelze. Die Salzschmelze erfüllt neben dem Schutz der metallischen Schmelze vor Oxidation weitere wichtige Funktionen. Darunter sind thermische Isolation, Aufnahme von (aus dem Einsatzmaterial und Ofenausmauerung stammenden) Verunreinigungen sowie geförderte Ablösung der am Metall anhaftenden Oxidschicht zu nennen. Um diesen Anforderungen gerecht zu werden und ein effizientes Verfahren zu gewährleisten, muss die Salzschmelze entsprechende Eigenschaften mit sich bringen. Gefordert sind eine geringe Dichte, geringe Viskosität, nicht zu hoher Schmelzpunkt und geringer Dampfdruck (geringes Abdampfverhalten). Derzeit werden in deutschen Aluminiumschmelzwerken 70 NaCl:30 KCl Salzmischungen mit geringen Zuschlagsmengen versetzt. Hohe Kaliumpreise aufgrund der erhöhten Nachfrage der Düngemittelindustrie sowie hohes Abdampfverhalten des Kaliumchlorids bewegen zum Umdenken. Eine Absenkung des Kaliumgehalts im Schmelzsalz könnte zu einem erheblichen Einsparpotenzial führen. Im Rahmen dieses Vorhabens werden KCl-minimierte Schmelzsalze hinsichtlich ihrer Eignung untersucht.

Die gelieferten Ergebnisse entstanden unter Integration von Inhalten der Dissertation von Frau Sieben (geb. Gül).

Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und Ergebnisse mit den Zielen

2 Thermochemische Auswahl von Salzmischungen mit abgesenktem KCl-Gehalt

- Zu Grunde liegendes Salzsystem

Das Standardbasisgemisch der Schmelzsalze besteht aus NaCl und KCl. Beide Verbindungen sind im flüssigen Zustand über den gesamten Temperatur- und Konzentrationsbereich mischbar. Das Phasendiagramm von NaCl-KCl ist in Abbildung 1 dargestellt.

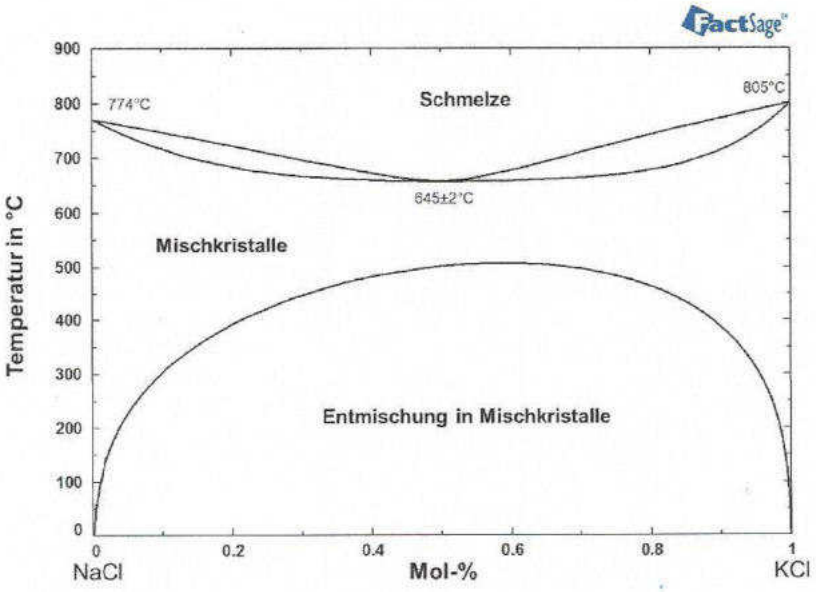

Abbildung 1: Binäres System NaCl-KCl

Die Schmelztemperatur von reinem Natriumchlorid liegt bei 800°C, die des reinen Kaliumchlorids bei 774°C. Das binäre System zeichnet sich durch ein ausgeprägtes Minimum der Liquiduslinie aus, das bei einer äquimolaren Zusammensetzung von je 50 mol-% NaCl und KCl d.h. 43,9 Gew.-% NaCl und 56,1 Gew.-% KCl liegt. Das Eutektikum (645°C) der äquimolaren Mischung ist ein Grund für Verwendung in nordamerikanischen Aluminiumbetrieben. Die in Europa gängige Mischung (70 mol-% NaCl und 30 mol-% KCl) hingegen besitzt einen Schmelzpunkt bei ca. 690°C, der deutlich über den Schmelzpunkt von reinem Aluminium (660°C) liegt. Unterhalb von 500°C tritt eine Entmischung der festen Phase auf, die sich jeweils in eine natrium- und in eine kaliumchloridhaltige kristalline Phase aufteilt.

- <u>Modellierungen zur Bestimmung geeigneter Salzsysteme</u>

Geeignete Salzsysteme müssen verschiedene Anforderungen erfüllen. Neben einer geeigneten Schmelztemperatur, ist ebenso die Dichte, Viskosität und Verdampfungsverhalten von Interesse. Berechnungen und Studien, die auf die einzelnen Eigenschaften eingehen, werden im Folgenden vorgestellt.

Dichte

Die Dichte einer Salzschmelze muss unterhalb der Dichte des flüssigen Aluminiums liegen, um die erstrebenswerte Phasentrennung zwischen Salz- und Aluminiumschmelze zu erzielen. Aus Abbildung 2 wird deutlich, dass die Dichte der verschiedenen KCl-NaCl-Schmelzen um ca. 1,5 g/cm³ liegen. Die Dichte flüssigen Aluminiums bei 800 °C liegt bei etwa. 2,3 g/cm³, so dass sowohl KCl-reiche, als auch KCl-arme Schmelzsalze die Anforderungen an die Dichte gleichermaßen erfüllen.

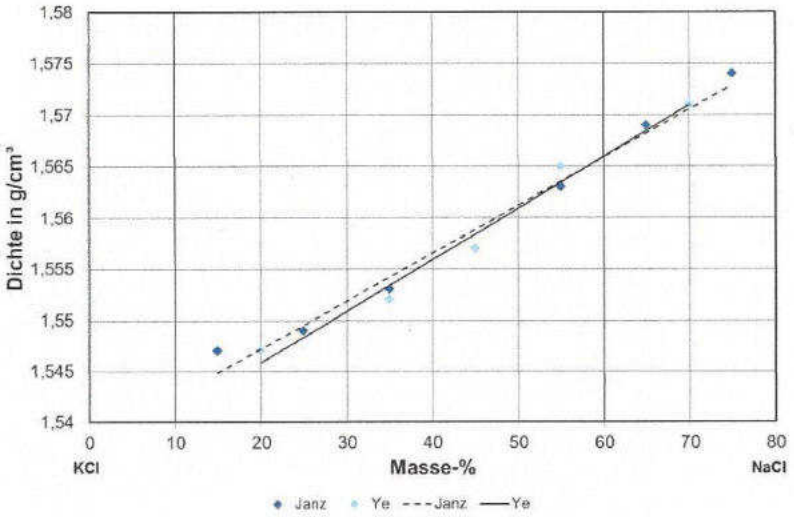

Abbildung 2: Dichte der NaCl-KCl-Salzmischung bei 740°C *[1] [2]*

Schmelzsalzen werden üblicherweise fluoridhaltige Zuschläge (beispielsweise CaF_2 oder Na_3AlF_6) beigesetzt, um im Idealfall sowohl den Schmelzpunkt als auch die Viskosität des Schmelzsalzes positiv zu beeinflussen. Es konnte erarbeitet werden, dass – trotz des dichteerhöhenden Einflusses des fluoridhaltigen Zuschlags – der geforderte Dichteunterschied zwischen Salz- und Metallschmelze gegeben ist. Vergleiche mit Abbildung *3*. [3] [4]

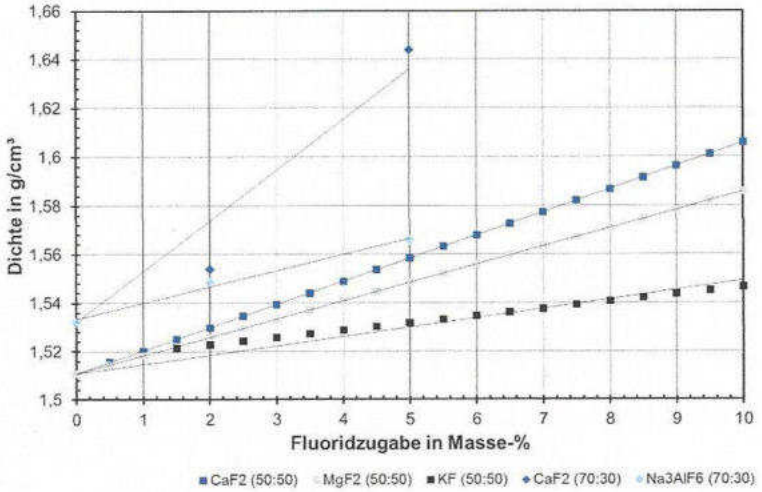

Abbildung 3: Dichte der äquimolaren und 70:30 Salzmischung bei 800°C mit Zusätzen *[3] [4]*

Viskosität

Die Viskosität einer Salzschmelze ist während des Aluminiumrecyclings dahingehend ausschlaggebend, dass eine zu hohe Viskosität eine klare Phasentrennung hemmt. Das Absinken kleiner Aluminiumtropfen durch die Schlacke in die Metallschmelze kann gehemmt sein und dazu führen, dass die Tropfen in der Salzschmelze eingeschlossen werden. Dies hat beachtliche Einbußen bezüglich der Ausbeute zur Folge.

Die folgende *Abbildung 4* zeigt, dass eine KCl-Minimierung einen leicht negativen Einfluss auf die Viskosität der Salzschmelze hat. Die dynamische Viskosität einer äquimolaren Mischung beträgt bei 800°C 1,2 mPa·s. Bei der europäischen (70:30) Zusammensetzung wird das Minimum von 1,15 mPa·s erreicht. Eine entsprechende KCl-Reduzierung führt zu einem leichten Anstieg der Viskosität.

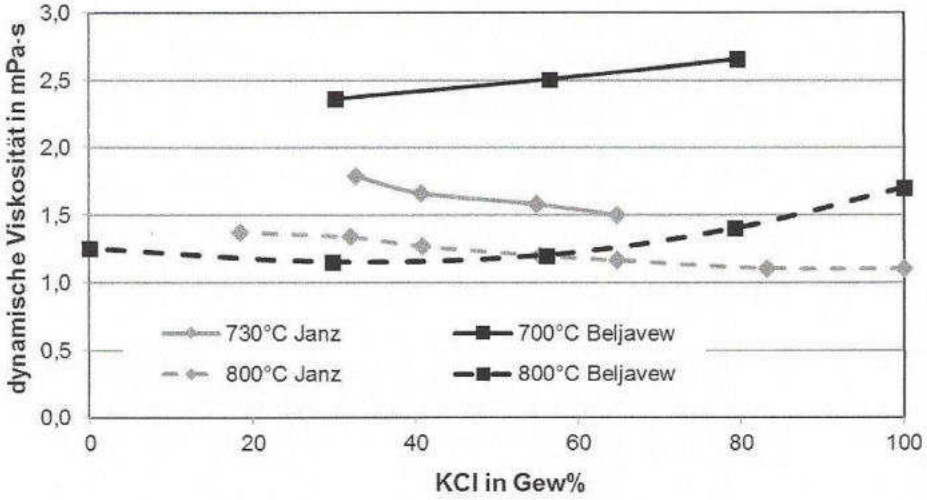

Abbildung 4: Viskositätsisotherme vom KCl-NaCl-System bei 800°C *[3] [6]*

Die Zugabe von fluoridischen Zuschlägen kann sich negativ oder positiv auf die Viskosität auswirken, wie die folgende Abbildung 5 zeigt die Abhängigkeit des Zusatzes auf die Viskosität der Salzschmelze. Es wird deutlich, dass Kryolith aufgrund seines fallenden Charakters (unabhängig vom Gehalt) einen geeigneten Zusatz darstellt. Zu diesem Zeitpunkt sind NaF und KF noch sinnvolle Alternativen. [3]

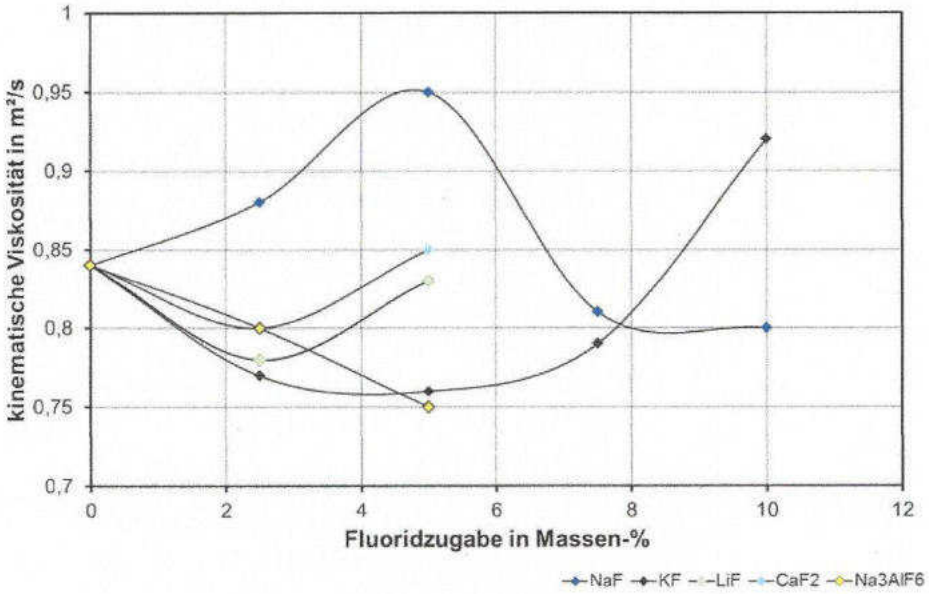

Abbildung 5: Viskosität der NaCl-KCl-Schmelze in Abhängigkeit der Fluoridzusätze [8]

Bei der Wahl geeigneter Schmelzsalze ist nicht nur die Zusammensetzung des Schmelzsalzes selbst, sondern auch das Zusammenspiel bzw. die Wechselwirkungen zwischen Schmelzsalz und Aluminium(-schmelze) zu berücksichtigen. Obwohl Fluoride sich positiv auf das Schmelzsalz allein auswirken, können sie sich – ganzheitlich betrachtet – negativ auf den Prozess auswirken. So erhöhen beispielsweise Fluoridzusätze durch Umsetzung metallischen Aluminiums die Aluminiumverluste (z.B. $2Al + AlF_3 \leftrightarrow 3AlF$ oder $2Al + CaF_2 \leftrightarrow 2AlF + Ca$). Vor diesem Hintergrund (hohe Gehalte erforderlich) kann NaF tendenziell nicht als geeigneter Salzzusatz berücksichtigt werden. [3]

Ablösen der Oxidschicht

Metallisches Aluminium schützt sich durch die Ausbildung einer oxidischen Deckschicht (Al_2O_3) gegen weitere Korrosion. Während des Recyclingprozesses muss das metallische Aluminium mit Hilfe der fluoridischen Zuschläge von dieser Schutzschicht freigelegt werden. Eine entscheidende Größe ist in diesem Zusammenhang der Benetzungswinkel zwischen Oxid und Aluminium. Wie Abbildung 6 entnommen werden kann, wir durch Zugabe von NaF, Na_3AlF_6, AlF und CaF_2 die Abtrennung der Deckschicht gefördert. Unter Berücksichtigung der vorangegangenen Viskositätsergebnisse, wird Na_3AlF_6 (Kryolith) als Schmelzsalzzusatz favorisiert. Eine mögliche Alternative stellen geringe Gehalte CaF_2 dar. [8]

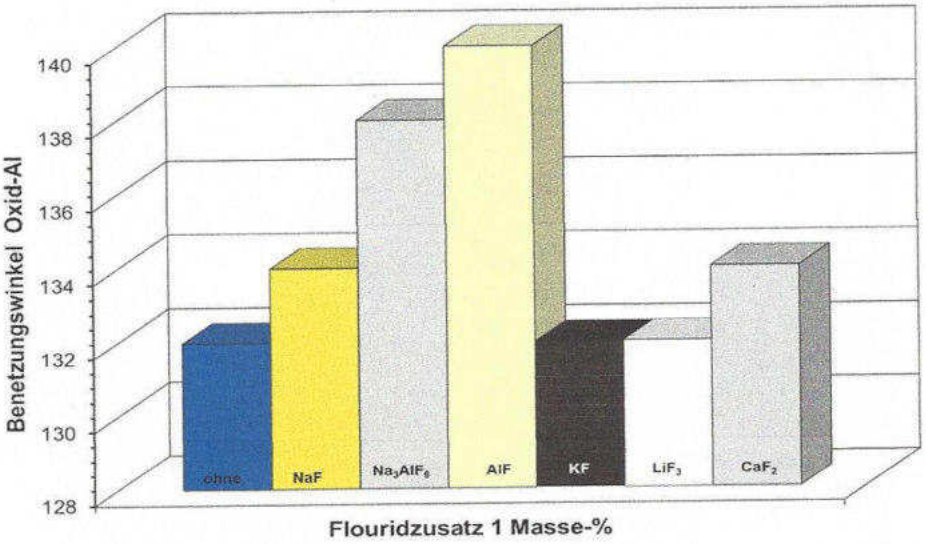

Abbildung 6: Benetzungswinkel Oxid/Al in Abhängigkeit der Fluoride *[8]*

Emissionen

Während des Schmelz- bzw. Recyclingprozesses kommt es zu Verdampfungen der Salzkomponenten. Aufschluss über das Verdampfungsverhalten einzelner Komponenten bieten Dampfdruckkurven. *Abbildung 7* zeigt die Dampfdruckkurven reiner KCl- und NaCl-Schmelzen. Aus dem Diagramm ist zu entnehmen, dass der Dampfdruck von KCl verglichen mit NaCl etwas höher liegt. Dies kann durch die größere Abmessung des K^+-

Ions im Vergleich zum Na^+-Ions erklärt werden. Die Bindungsstabilität des KCl-Gitters ist dadurch verringert. [3] [9] [10]

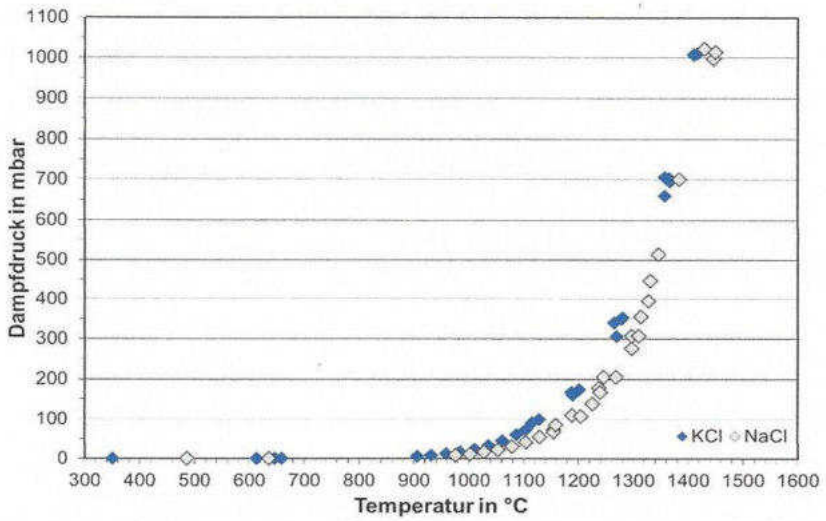

Abbildung 7:Dampfdruckkurven von reinen NaCl- und KCl-Salzen *[9] [10]*

Die mittels FactSage berechneten Dampfdruckkurven verschiedener Schmelzsalze mit variierendem KCl-Gehalt sind in der folgenden Abbildung *8* dargestellt. Trotz ähnlicher Dampfdrücke für NaCl und KCl ist *nicht* damit zu rechnen, dass beide Komponenten mit gleicher Geschwindigkeit aus den Salzschmelzen verdampfen, da ihre Aktivitäten in der flüssigen Phase vom idealen Verhalten abweichen. Tatsächlich tritt eine bevorzugte Verdampfung von KCl auf. Diese Tatsache wird aus der Praxis bestätigt, da beim Salzschmelzprozess der Salzanteil der anfallenden Filterstäube KCl-reicher ist als das eingesetzte Schmelzsalz. [11]

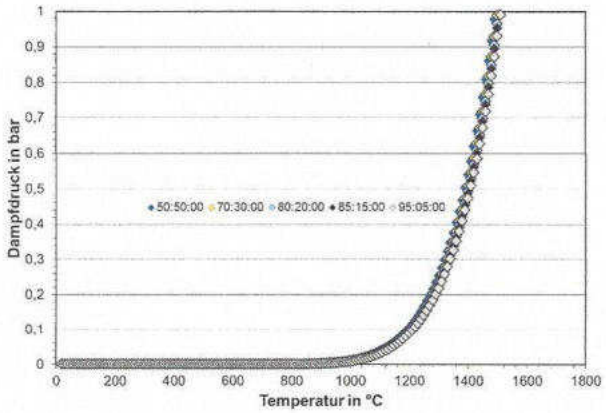

Abbildung 8: Dampfdruckkurven von Salzsystemen mit abnehmendem KCl-Gehalt

Es ist zu erkennen, dass die Dampfdrücke der Salzschmelzen mit abnehmendem KCl-Gehalt sich nur leicht verändern. Die Dampfdruckkurve des Salzsystems mit 95 mol-% NaCl verschiebt sich leicht zu höheren Temperaturen. Die Temperaturdifferenz zwischen der 95 mol-% NaCl- und der äquimolaren Salzmischung liegt bei 20°C.

Die auftretenden Emissionen werden maßgeblich von den Flußmitteln und Aluminium des Prozesses beeinflusst. Zu diesem Zeitpunkt ist noch unbekannt, welche

Komponenten aller Wahrscheinlichkeit nach in der Dampfphase vorliegen. In den folgenden Rechnungen werden Salzsysteme mit abnehmendem KCl-Gehalt, jedoch mit gleichbleibender CaF_2-Konzentration untersucht (0,8 mol NaCl; 0,2 mol KCl; 0,0008 mol CaF_2; 0,6 mol Al). Die möglichen Komponenten in der Dampfphase über der NaCl-KCl-CaF_2-Al-Schmelze können nach FactSage© sein: NaCl, KCl, Al-Chloridverbindungen und Fluoridverbindungen, Natriumfluoraluminate ($NaAlF_4$) sowie Kaliumfluoraluminate ($KAlF_4$). Die prozentuale Verteilung der einzelnen Komponenten in der Gasphase bei 820 °C können Abbildung 9 entnommen werden.

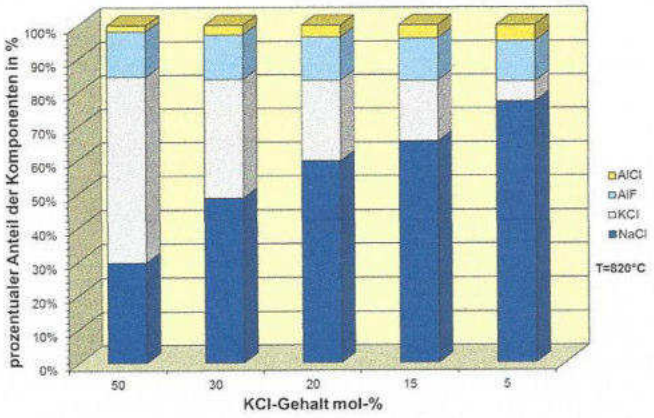

Abbildung 9: Prozentualer Anteil der Chlorid- und Fluoridverbindungen in der Dampfphase bei 820°C

Die größten Anteile in der Dampfphase weisen Natriumchlorid (NaCl), Kaliumchlorid (KCl), Aluminiummonofluorid (AlF) und Aluminiummonochlorid (AlCl) auf. Der NaCl-Anteil in der Gasphase nimmt mit sinkendem KCl-Anteil in der Salzmischung zu, der KCl-Anteil in der Gasphase hingegen ab. AlCl- und AlF-Anteile bleiben dagegen nahezu konstant.

3 Experimentelle Untersuchungen

Zur Validierung der thermochemisch modellierten Ergebnisse müssen experimentell ermittelte Werte erarbeitet werden. Da mehrere Kennwerte gefordert sind, werden mehrere (verschiedene) Versuchsaufbauten notwendig. Darüber hinaus werden die ersten Versuche in kleinen Maßstäben durchgeführt, bevor Großversuche mit eingegrenzten Parametern durchgeführt werden. Im Rahmen dieses Forschungsprojektes werden Versuche in drei Maßstäben untersucht: Labormaßstab (Kapitel 3.1), Technikumsmaßstab (Kapitel 4) und Demonstrationsmaßstab (Kapitel 4.1).

3.1 Experimentelle Untersuchungen im Labormaßstab

Versuche im Laborstab dienen einer ersten Annäherung. Die zahlreichen Parameter werden im Laufe der Versuche ausgewertet und sinnvoll eingegrenzt. Überdies können erste Zusammenhänge geschlossen werden.

3.1.1 DTA/DTG-Analysen

Thermogravimetrische Analysen von verschiedenen Salzmischungen wurden durchgeführt, um mit Hilfe ihrer Ergebnisse eine Aussage über das Verdampfungsverhalten der jeweiligen Salzsysteme treffen zu können.

Mit Hilfe der Thermogravimetrische Analyse (TGA) wird die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur und/oder der Zeit gemessen. Die Erhitzung der Probe erfolgt in einem Ofen, in dem geregelte Temperaturprogramme ablaufen. Die Masse bzw. ihre Änderung wird elektrisch bzw. elektromagnetisch gemessen, d.h. es wird eine elektrische Spannung erzeugt, welche der Masse bzw. der Masseänderung als Funktion der Temperatur oder Zeit proportional ist.

Beim Aufheizen eines Salzes treten Massenänderungen auf, die durch das Verdampfen hervorgerufen werden. In Tabelle 1 sind die zu untersuchenden Salzsysteme aufgeführt. Es werden Salzmischungen mit abnehmender KCl-Konzentration untersucht.

Tabelle 1: Molverhältnis der zu untersuchenden Salzsysteme

Probenbezeichnung	Mol-Verhältnis NaCl:KCl
50 KCl	50:50
30 KCl	70:30
20 KCl	80:20
15 KCl	85:15
5 KCl	95:5

Die Kleinstversuche erfolgen in der Apparatur Simultaneus Thermal Analysis. Der Versuchsofen wird bis 600°C mit einer konstanten Heizrate von 25 °C/min und dann mit einer Rate von 10 °C/min auf 1500°C geheizt.

- Erzielte Ergebnisse

Die charakteristischen, für die Auswertung relevanten Punkte sind in der folgenden Tabelle 2 aufgestellt. Sie zeigt, dass die Massenverluste in KCl-reichen Salzsystemen höher ausfallen. Eine schrittweise Minimierung des KCl-Anteils von 50 auf 5 mol-% bewirkt, dass der Gewichtsverlust um die Hälfte reduziert werden kann. Ferner verschiebt sich die Mittelpunkttemperatur in KCl-armen Mischungen zu höheren Temperaturen. Dies kann durch die erhöhte Liquidustemperatur bedingt sein, welche ebenfalls mit abnehmendem KCl-Anteil steigt.

Tabelle 2: Charakteristische Punkte der DTA/TG-Kurven

Salzsystem	Schmelz-punkt T_S in °C	Massen-änderung M_L in %	Massenverlust bei 1000°C in %	Char. Temperaturen		
				A	C	B
50:50	650	98,74	10	1100	1230	1360
70:30	710	97,58	6,5	1110	1230	1360
80:20	745	98,37	5,3	1150	1250	1360
85:15	770	98,48	5,2	1160	1260	1360
95:5	790	98,75	5	1160	1260	1360

3.1.2 TG-/Emissions-/Schmelzversuche

Die TG- bzw. Emissionsversuche werden in einem größeren Maßstab für reine Salzsysteme und Aluminium-Salz-Systeme durchgeführt. Ferner werden verschiedene Metallsorten untersucht: reines Aluminium, pyrolysierter und unpyrolysierter Aluminiumschrott.

Reine Salzsysteme

Zur Untersuchung der Verdampfungsneigung wird die zu untersuchende Salzmischung (30 g) wird in einem Ofen erhitzt. Die Probe ist an eine gravimetrische Messeinrichtung gekoppelt, sodass der Gewichtsverlust über die Zeit (30 min) aufgenommen werden kann. Die untersuchten Salzsysteme, und weitere Versuchsdetail können Tabelle 3 entnommen werden.

Tabelle 3:Versuchsdetails im Labormaßstab

Versuchsnr.	Salzsystem NaCl/KCl-Verhältnis	Liquidus-temperatur T_L in °C	Arbeits-temperatur T_A in °C	Ofen-leistung in %
V.1	50:50	656	760	35
V.2	70:30	710	820	36
V.3	80:20	739	840	37
V.4	85:15	765	865	39
V.5	95: 5	780	880	40

- Erzielte Ergebnisse

Abbildung 10 (links) zeigt, dass der Gewichtsverlust für KCl-arme Salzmischungen zunehmend geringer ausfällt. Die Verdampfungsrate (rechts), welche den Gewichtsverlust pro Fläche beschreibt, zeigt ferner, dass die Verdampfungsraten insgesamt sehr niedrig sind. Die Salzsysteme mit erhöhter KCl-Konzentration weisen eine höhere Verdampfung auf, als die Mischungen mit weniger als 20 mol-% KCl. Trotzdem ist die Verdampfungsrate der Salzsysteme mit erhöhter KCl-Konzentration nicht größer als 2 % vom Eingangsgewicht. Die Verdampfungsrate der Salzsysteme mit hohem KCl-Gehalt ist jedoch um das 5-fache größer als die der Mischungen mit geringerem KCl-Anteil. Daraus kann zum einen abgeleitet werden, dass KCl eine höhere Tendenz hat zu verdampfen, zum anderen sind die Verdampfungsverluste von Salzmischungen >30 mol-% KCl wesentlich niedriger. Zwischen den Salzsystemen mit geringem KCl-Anteil (<20 mol-% KCl) liegt in den Verdampfungsraten kein großer Unterschied vor. Aus diesen Erkenntnissen kann gefolgert werden, dass die Verdampfungsverluste wesentlich höher bei Mischungen über 30 mol-% KCl sind und durch Vergrößerung der Schmelzbadoberfläche die Verluste steigen werden.

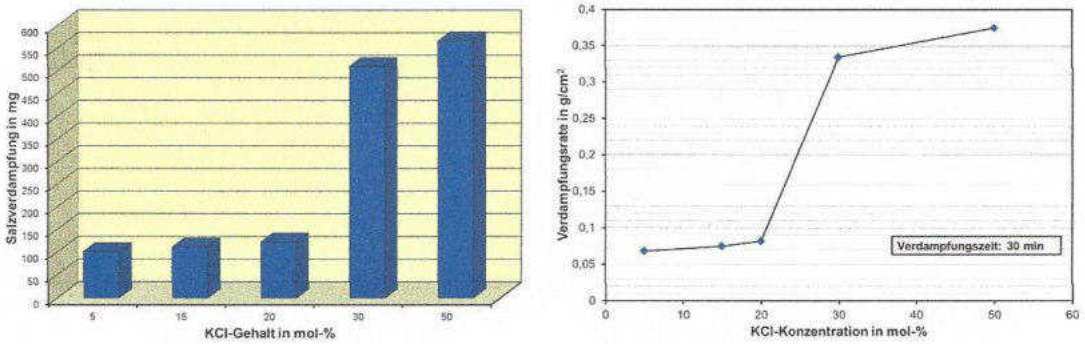

Abbildung 10: Gewichtsverluste der Salzmischungen in Abhängigkeit ihrer KCl-Konzentration (links); Abhängigkeit der Verdampfungsrate von der KCl-Konzentration (rechts)

Ein ähnliches Bild zeichnet die Auswertung der Verluste der Natrium- und Kaliumanteile bezogen auf die Anfangskonzentration. Siehe Abbildung *11*. Die Verdampfungsverluste der jeweiligen Komponenten berechnen sich durch die Differenz der eingesetzten und ausgebrachten Salzzusammensetzung.

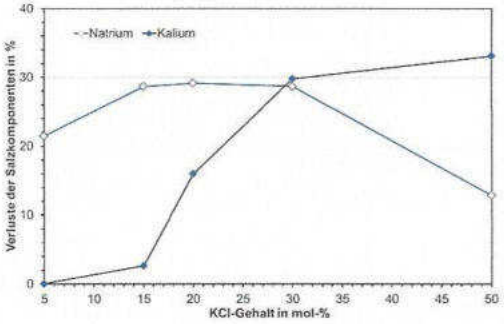

Abbildung 11: Verdampfung der Natrium- und Kaliumionen bezogen auf die Anfangskonzentrationen in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses

Mit zunehmenden Kaliumgehalt im Salzsystem steigt die Kaliumkonzentration in der Gasphase an. Für eine 50:50 Mischung liegen die Kaliumverluste bei 33 %, die Natriumverluste bei 12 % bezogen auf ihre Anfangskonzentration. Bei einem Molverhältnis von 50 zu 50 ist die Verdampfungsneigung von KCl fast um das Dreifache höher als von NaCl. Das Ersetzen von Kalium durch Natrium kann die Verdampfung des Kaliums deutlich minimieren. Ausgehend von einer äquimolaren Salzmischung steigen die NaCl-Verluste mit sinkendem KCl-Gehalt. Da üblicherweise 70:30-Mischungen eingesetzt werden, kann keine signifikante Änderung der NaCl-Verdampfungsverluste festgestellt werden. Bei sehr geringen KCl-Gehalten (5 mol-%), sinkt die NaCl-Verdampfung sogar wieder.

Salzsysteme mit reinem Aluminium und CaF_2-Zusatz

Die Versuche für Salzsysteme, die mit reinen Aluminiumwürfeln in Kontakt gebracht werden, werden in ähnlicher Weise durchgeführt wie die Versuche der reinen Salzsysteme. Das Aluminium wird das Erreichen der gewünschten Prozesstemperatur in drei Schritten chargiert. Die Probe wird für 40 min gehalten. Außerdem ist dem Salzgemisch zwecks verbesserter Ablösung der Oxidhaut 5 Gew.-% CaF_2 beigemengt worden.

- Erzielte Ergebnisse

Abbildung 12 zeigt einen gegenteiligen Trend der Verdampfungsverluste (im Vergleich zu reinen Salzsystemen). Die Gewichtsverluste fallen für KCl-reduzierte Systeme zunehmend stärker aus. Demnach müssen während des Versuchs eine oder mehrere Verbindungen gebildet worden sein, die für diese Verluste verantwortlich sind. Eine Wechselwirkung zwischen Aluminium und den Salzkomponenten (z.B. durch Bildung von Aluminiumchloriden oder Aluminium Fluoriden) ist die logische Schlussfolgerung. Durch die hohen Arbeitstemperaturen, die für das Aufschmelzen von NaCl-reichen Salzmischungen notwendig sind, wird die Bildung von Aluminium(I)-chloriden begünstigt. Zusätzlich ist der hohe NaCl-Anteil günstig für die Wechselwirkung zwischen den Chloriden und Aluminium. Die Bildung von Aluminium(I)-fluoriden, wie die Ergebnisse der FactSage© Berechnungen ergeben, werden nicht bestätigt.

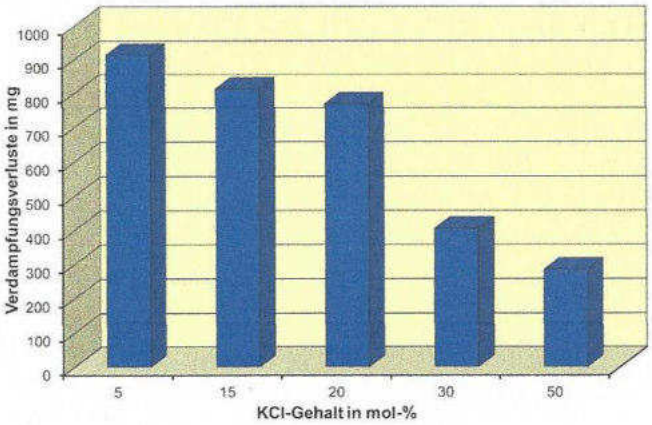

Abbildung 12: Gewichtsverluste der Salzmischungen in Abhängigkeit ihrer KCl-Konzentration

Trotz der soeben gezeigten Tendenzänderung zeigt Abbildung *13*, dass ein ähnlicher Verlauf der prozentualen Verluste der einzelnen Salzkomponenten vermerkt werden kann. Zwar fallen die Verluste insgesamt höher aus (vergleiche mit Abbildung *11*), doch die KCl-Verluste verringern sich nach wie vor je geringer der KCl-Gehalt im Schmelzsalz ist. Entsprechend ist ein Anstieg der NaCl-Verluste zu verzeichnen. Der wesentlichste Unterschied ist, dass der NaCl-Verlust kontinuierliche mit abnehmendem KCl-Gehalt ansteigt, ohne eine Verringerung für die 5 mol-% KCl-Mischung aufzuweisen.

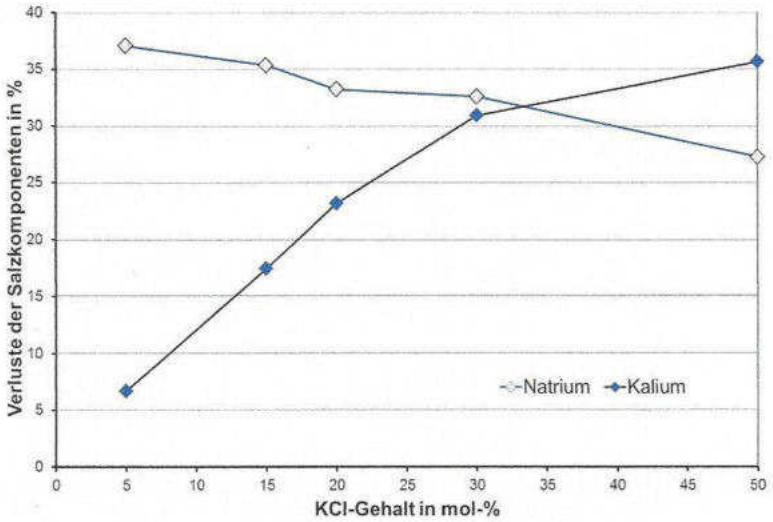

Abbildung 13: Prozentuale Verdampfung der Natrium- und Kaliumionen bezogen auf ihre Anfangskonzentrationen in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses

Eine hohe Schmelzausbeutet in essenziell bei der Auswahl geeigneter Schmelzsalze. Die folgende Abbildung *14* präsentiert die Schmelzausbeuten der Schmelzversuche unter Einsatz verschiedener Salzsysteme. Die Ergebnisse sind aufgrund der relativ starken Streuung kritisch zu betrachten. Dennoch kann festgehalten werden, dass sowohl KCl-arme als auch äquimolare Salzmischungen gute Schmelzausbeuten zwischen 99,4 und 99,8 % möglich sind.

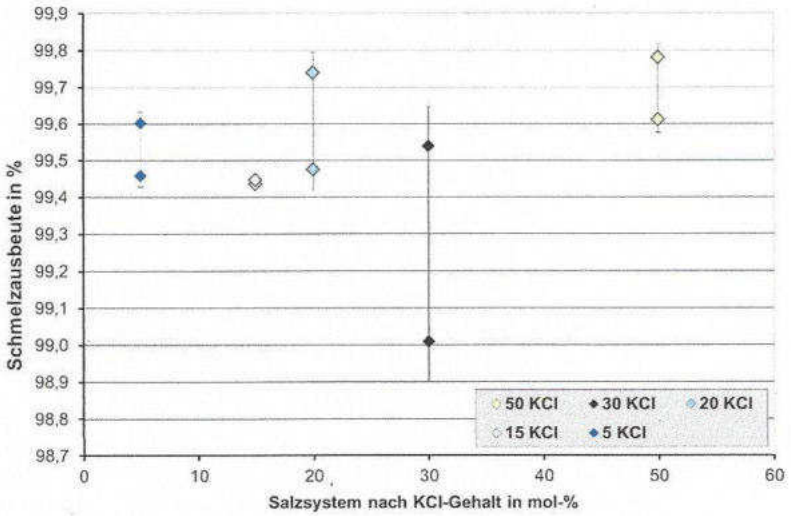

Abbildung 14: Schmelzbeute der Verdampfungsversuche

Untersuchung des Einflusses verschiedener Schrottqualitäten: Salzsysteme mit pyrolysiertem und unpyrolysiertem Aluminiumschrott (UBCs)

Hinsichtlich der Ergebnisse aus den Vorversuchen wird eine Untersuchung zum Einschmelzen von pyrolysiertem und unbehandeltem UBC-Schrott in einem Salzbad mit unterschiedlichem Mischungsverhältnis zur Ermittlung der Schmelzausbeute und der Salzschlackenzusammensetzung durchgeführt. Zudem wird auf das Zusammenfließen der Aluminiumtropfen in drei zuvor ausgesuchten Salzsystemen geachtet. Als Flussmittel wird CaF_2 mit einer Konzentration von 2 Gew.-% verwendet. Tabelle *4* gibt eine Übersicht der Einschmelzversuche.

Tabelle 4: Versuchsplan der Schmelzversuche im elektrisch beheizten Ofen

Versuchsnr.	Behandlung der Schrottes	Salzsystem NaCl-KCl-Verhältnis	Schrott In kg	Salz In g
S1	pyrolysiert (gerührt)	70:30	1,5	600
S2		80:20	1	400
S3		95:5	1	400
S4	Unpyrolysiert (ungerührt)	70:30	1,5	600
S5		80:20	1,5	600
S6		95:5	1,5	600

- Erzielte Ergebnisse

In Abbildung *15* sind die Schmelzausbeuten, aufgeteilt in Blockmetallausbeute (dispergierte Tropfen einbezogen) und Gesamtmetallausbeute, der durchgeführten Schmelzversuche in Abhängigkeit des eingesetzten Schrottes und der KCl-Konzentration der Salzmischung dargestellt.

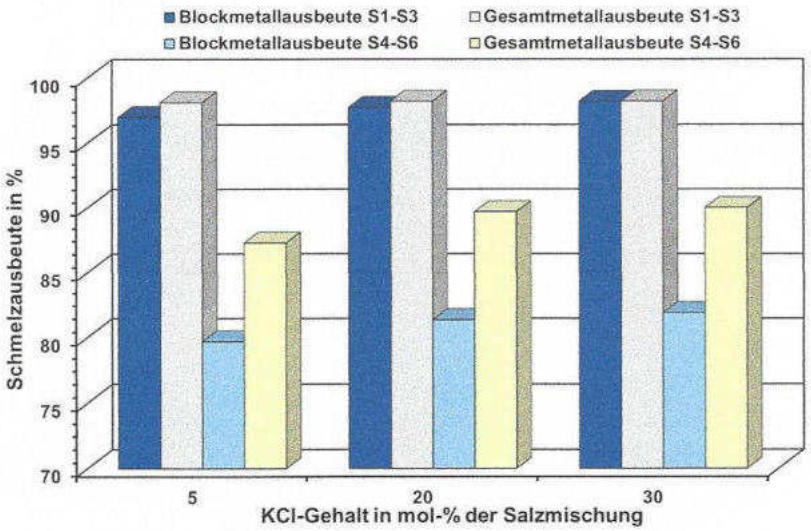

Abbildung 15: Schmelzausbeute, gegliedert in Blockmetallausbeute und Gesamtmetallausbeute, in Abhängigkeit der KCl-Konzentration der Salzmischung und des Einsatzmaterials

Die Schrotte im ersten Versuchsteil (S1-S3) werden unter Rührung eingeschmolzen, die Schrotte der zweiten Versuchsreihe (S3-S6) hingegen nur durch einen Graphitstab unter die Schmelze getaucht. Mit Hilfe des Säulendiagramms ist der Einfluss der Vorbehandlung des Schrottes sowie der Badbewegung auf die Schmelzausbeute abzulesen.

Das Einschmelzen von pyrolysiertem Schrott mit Rührung erzielt für jedes Salzsystem gute Schmelzausbeuten. Die Salzsysteme mit einem Mischungsverhältnis von 70:30 und 80:20 erreichen annährend gleich große Block- und Gesamtmetallausbeuten (dispergierte Aluminiumtropfen einbezogen). Die Blockmetallausbeute der 95:5 Mischung nimmt geringfügig ab. Die höhere Anzahl dispergierter Metalltropfen in der Salzschlacke kann durch die steigende Viskosität und Dichte erklärt werden. Diese haben einen erheblichen Einfluss auf das Absetzvermögen von dispergierten Aluminiumtropfen und somit auf die Metallverluste in der Salzschlacke.
Das Einschmelzen von unbehandeltem UBC-Schrott ohne Rührung erzielt schlechtere Schmelzausbeuten. Die Blockmetallausbeuten nehmen um mehr als 15 % ab. Zudem ist der Verlust an dispergierten Aluminiumtropfen in der Salzschlacke wesentlich höher. Die Schmelzausbeute der 95:5 Mischung ist niedriger als die der 70:30 und 80:20 Mischung. Hier kann wieder auf die Dichte- und Viskositätssteigerung verwiesen werden. Die Metallverluste für alle drei Salzsysteme kann durch das erschwerte Zusammenfließen und Absetzen der Aluminiumtropfen erklärt werden. Durch eine Rührung der Salzschlacke wir die Koaleszenz gefördert und die gebildeten Aluminiumtropfen setzten sich besser zu einem Regulus ab. Auch vermindert die Rührung die Bildung von Aluminiumoxid, da die Einsatzstoffe direkt nach dem Chargieren unter die Salzschmelze getaucht werden. Anders als in der ersten Versuchsreihe ist der Lack der Vorstoffe nicht entfernt worden. Dieser besteht wesentlich aus einem Bindemittel (Organik) und Farbpigmenten, wie z.B. das Eisenoxid. Während des Prozesses nimmt die Salzschlacke die Verunreinigungen des Schrottes auf. Die Kohlenstoffe reagieren mit dem in der Luft enthaltenem Sauerstoff zu CO bzw. CO_2. Ein Teil des Kohlenstoffes bleibt in der Salzschlacke zurück, das zu einem Anstieg der Dichte führt. Eine weitere Einflussgröße, die erst bei der 95:5 Salzmischung gravierend eintritt, ist die Schmelztemperatur. Der hohe NaCl-Anteil führt zu einem Anstieg der Liquidustemperatur, sodass höhere Arbeitstemperaturen benötigt werden. Mit zunehmender Temperatur nimmt auch die Oxidbildung zu. Für alle aufgeführten Systeme nimmt die Schrottgröße Einfluss auf die Schmelzausbeute. Für die Versuche werden geschredderte Schrottstücke eingeschmolzen, die sich durch ein großes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis auszeichnen. Für eine erfolgreiche Schmelzausbeute muss die Schmelze durch Rührung bewegt werden.
Zusammenfassend lässt sich aus dieser Untersuchung der Schmelzausbeute sagen, dass weniger die Salzzusammensetzung, sondern die Badbewegung, die Temperatur und die Vorbehandlung des Einsatzstoffes Einfluss auf die Ausbeute nimmt.

Durch Analyse der nicht löslichen Bestandteile der Salzschlacke (Rückstände) wird deutlich, dass KCl-arme Salzschlacken zu größeren Rückstandmengen führen.

Vergleiche mit Tabelle 5. Im unbehandelten Schrott liegen mehr Verunreinigungen vor, die während des Einschmelzens oxidieren und in die Salzschlacke übergehen. Die Rückstandsmengen der pyrolysierten Schrotte fallen im Vergleich deutlich geringer aus.

Tabelle 5: Menge der Rückstände (<710 µm) aus den Schmelzversuchen S1-S6

Rückstand (<710 µm)	RS1	RS2	RS3	RS4	RS5	RS6
Menge [g]	25,69	16,92	10,51	125,85	143,27	168,14

Weiterführende RFA-Analysen der Rückstände zeigen ferner, dass die Rückstände vorwiegend aus Magnesium-, Aluminium- und Siliziumverbindungen bestehen. Auffällig sind die verstärkten Aluminiumverluste (Bildung von Al_2O_3) der Versuche S4 bis S6. Dies zeigte sich auch durch die schlechten Ausbeuten.

3.1.3 Schmelzversuche zur Untersuchung verschiedener Salzzusätze und –Konzentrationen

Die zuvor dargestellten Ergebnisse zeigen, dass eine KCl-Minimierung im NaCl-KCl-Salzgemisch unter Anwesenheit von Organik zu einer verschlechterten Schmelzausbeute führen. Die verringerte Ausbeute ergibt sich primär durch Al-Tropfen, die aufgrund der hohen Viskosität der Salzschlacke nicht zusammenfließen können. Daher werden in den folgenden Versuchen verschiedene Salzzusätze und –konzentrationen untersucht, um die Viskosität der Salzschmelze zu verringern und entsprechend die Ausbeute zu erhöhen. Um den Einfluss der Verunreinigungen (Organik, Begleitoxide) auszuschließen und ein konstantes Einsatzmaterial zu gewährleisten, wird saubere Späne eingesetzt. Eine Übersicht der durchgeführten Versuche bietet Tabelle 6.

Tabelle 6: Übersicht der verwendeten Schmelzsalzsysteme und deren Zusammensetzung

NaCl:KCl-Verhältnis (Gew.-%)	Fluoridzugabe (Gew.-%)	Fluoridart	Masse NaCl (g)	Masse KCl (g)	Masse Fluorid (g)
70:30	2	CaF_2	51,450	22,050	1,500
70:30	1	CaF_2	51,975	22,275	0,750
80:20	2	CaF_2	58,800	14,700	1,500
80:20	1	CaF_2	59,400	14,850	0,750
90:10	2	CaF_2	66,150	7,350	1,500
90:10	1	CaF_2	66,825	7,425	0,750
70:30	2	Na_3AlF_6	51,450	22,050	1,500
70:30	1	Na_3AlF_6	51,975	22,275	0,750
80:20	2	Na_3AlF_6	58,800	14,700	1,500
80:20	1	Na_3AlF_6	59,400	14,850	0,750
90:10	2	Na_3AlF_6	66,150	7,350	1,500
90:10	1	Na_3AlF_6	66,825	7,425	0,750

Bei den Versuchen wird erneut das Verhältnis zwischen NaCl- und KCl variiert. Zusätzlich werden verschiedene Anteile CaF_2 und Na_3AlF_6 dazu gegeben und untersucht. Der Versuchsaufbau sieht vor, dass das Verhältnis Schmelzsalz zu Aluminium 3:1 beträgt. In den durchgeführten Versuchen entspricht dies 75 g Schmelzsalz und 25 g Aluminiumspäne mit einer Reinheit von 99,976 %. Die statistische Auswertung im Zuge der Klassierung der Aluminiumspäne ergibt, dass ein „Normkügelchen" etwa 0,03 g schwer und 3 mm im Durchmesser betragen soll.
Zunächst wird das Salzgemisch in einem Al_2O_3 Schmelztiegel aufgeschmolzen. Die Prozesstemperatur wird 30 °C oberhalb der Schmelztemperatur der jeweiligen Salzmischung gewählt. Aufgrund der Verdampfungsneigung der Zusätze (CaF_2 und Na_3AlF_6) werden diese erst nachträglich und kurz vor Chargierung der Späne hinzugegeben. Zuletzt wird der Tiegel mitsamt Inhalt zwecks Abkühlung entnommen. Nach der Nachbearbeitung des Tiegelinhalts werden die Proben mithilfe der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma auf die Bestandteile hin untersucht, welche zur Versuchsauswertung beitragen.

Zunächst wird das Salzgemisch in einem Al_2O_3 Schmelztiegel aufgeschmolzen. Die Prozesstemperatur wird 30 °C oberhalb der Schmelztemperatur der jeweiligen Salzmischung gewählt. Aufgrund der Verdampfungsneigung der Zusätze (CaF_2 und Na_3AlF_6) werden diese erst nachträglich und kurz vor Chargierung der Späne hinzugegeben. Zuletzt wird der Tiegel mitsamt Inhalt zwecks Abkühlung entnommen. Nach der Nachbearbeitung des Tiegelinhalts werden die Proben mithilfe der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma auf die Bestandteile hin untersucht, welche zur Versuchsauswertung beitragen.

- Erzielte Ergebnisse

Hauptkriterium der Versuche ist das Koaleszensvermögen der chargierten Späne, weshalb die in der Schlacke verbleibenden Aluminiumtropfen gezählt werden. Die folgende Abbildung *16* zeigt die Anzahl zählbarer Tropfen in Abhängigkeit des verwendeten Salzgemischs. Es wird ersichtlich, dass das beste Ergebnis für die Salzmischung mit 2 Gew. % Kryolith (Na_3AlF_6) erzielt wird. In diesem Fall ist es dem Aluminium möglich zu einem einzigen großen Tropfen zusammenzufließen. Die Schmelzsalzsysteme mit CaF_2- oder Na_3AlF_6-Zugabe reagieren verschieden auf eine Erhöhung des NaCl:KCl-Verhältnisses. Während dies bei CaF_2-Zugaben die Anzahl der entstehenden Tropfen von etwa 140 auf ungefähr 20 degressiv absinken lässt, sorgt es bei Anwesenheit von Kryolith zunächst zu einem stärkeren Anstieg und dann wieder zu einem leichten Abfall der Tropfenzahl.

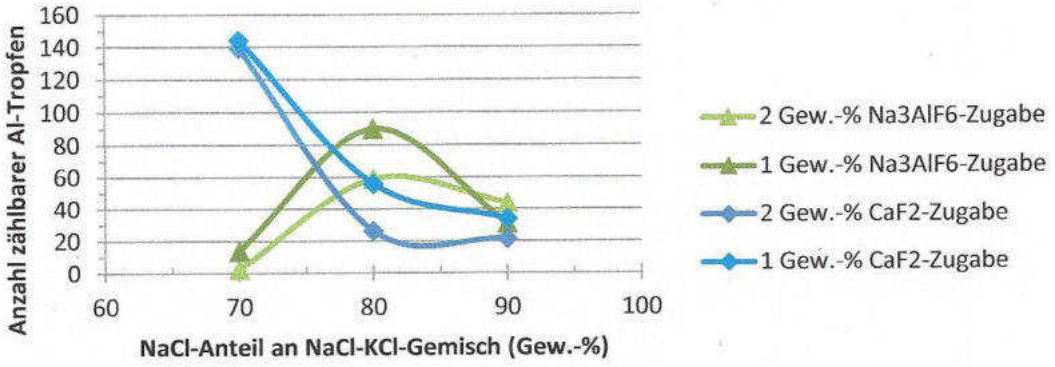

Abbildung 16: Anzahl zählbarer Aluminiumtropfen (d < 1 mm) nach dem Schmelzversuch in Abhängigkeit der verwendeten Salzsysteme

Final zeigt sich, dass KCl-minimierte Salzsysteme durchaus anwendbar sind, sofern geeignete Zusätze hinzugegeben werden. Voraussetzung ist der Balanceakt zwischen vertretbaren Aluminiumverlusten und KCl-Einsparung.

3.1.4 Schmelzversuche zur Untersuchung des Einflusses des Oxidgehalts in der Salzschmelze

Ziel der Versuchsreihe ist die Erfassung eines Zusammenhangs zwischen Salzsystem und Schmelzausbeute aufzuzeigen. Dabei ist herauszufinden welche Art von Schmelzverluste, sowie welche Veränderungen in der Legierungs- sowie Salzzusammensetzung auftreten können.
Salzschlacken aus dem Aluminiumrecycling werden aufbereitet, um beinhaltetes Aluminium, sowie das Salz zurück zu gewinnen. Als Nebenprodukt entstehen ein Gemisch aus Oxiden und NH_3. Das Oxidgemisch wird von der Firma Befesa unter dem Produktnamen Serox vertrieben. Es wird zu Herstellung von Zement und Mineralwolle verwendet. Das gasförmige NH_3 wird mit Schwefelsäure zu Ammoniumsulfat weiterverarbeitet. Die Oxide im Serox entsprechen denen, die durch das Schmelzsalz im Aluminiumrecycling aufgenommen werden. Durch die Beimengung im Salz können in den Versuchen verschiedene Zeitpunkte des Aluminiumrecycling simuliert werden. Eingesetzt wird Serox mit Korngrößen < 1 mm. In der Versuchsreihe werden zwei Salzsysteme, vier unterschiedliche Seroxanteile und zwei Zieltemperaturen überprüft.
Die sich ergebenden zwölf Versuche (Tabelle 7) werden jeweils viermal durchgeführt. Den Salzsystemen ist ein Zuschlag von 2 Gew% Na_3AlF_6 beigegeben.

Tabelle 7: Unterteilung der Hauptversuchsreihe, Zuschlag im Salz: 2 Gew% Na3AlF6

NaCl/KCl [Gew%]/[Gew%]	70/30	90/10	70/30
Zieltemperatur [°C]	770	825	825
0 Gew.-% Serox	VK.30.00.01-04	VK.10.00.01-04	VK.30.00.05-08

20 Gew.-% Serox	VK.30.20.01-04	VK.10.20.01-04	VK.30.20.05-08
30 Gew.-% Serox	VK.30.30.01-04	VK.10.30.01-04	VK.30.30.05-08
40 Gew.-% Serox	VK.30.40.01-04	VK.10.40.01-04	VK.30.40.05-08

* Schema der Nomenklatur: Versuchskürzel.KCl-Anteil.Serox-Anteil.Versuchsnummer

Eingesetzt werden bei den Hauptversuchen 100 g Salz/Serox-Mischung und 50 g UBC-Schrotte. Der Anteil an Serox und die Zusammensetzung des Salzes variieren bei den Versuchen. Die Schrotte werden als Presslinge von durchschnittlich ca. 7 g eingesetzt. Vor dem Einsetzen in den Ofen werden der mit Salz/Serox-Mischung gefüllte Tiegel und die Aluminiumpresslinge auf ca. 300°C vorgewärmt. In den bereits heißen Ofen wird der gefüllte Tiegel eingesetzt und bis zum Erreichen der Zieltemperatur aufgeheizt. Als Ziel Temperaturen sind 770°C und 825°C gewählt, da diese je ungefähr 50°C Oberhalb des Liquiduspunktes von einer Salzmischung mit 30-Gew% KCl und 70-Gew% NaCl, bzw. 10-Gew% KCl und 90-Gew% NaCl, liegen. Die vorgewärmten UBC-Presslinge werden in zwei Chargen von etwa 25 g hinzugegeben, wodurch ein Einfrieren der Salzschmelze verhindert werden soll. Zwischen beiden Chargen liegen zehn Minuten, etwa die Zeit, die die Schmelze benötigt um die Zieltemperatur erneut zu erreichen. Nach Zugabe der zweiten Charge verweilt die Schmelze weiter 25 Minuten im Ofen.

Der Tiegel wird dem Ofen entnommen und bei Raumtemperatur an der Luft abgekühlt. Die Proben werden in entionisiertem Wasser aus dem Tiegel gelöst. Durch das Lösen des Salzes im Wasser trennt sich der Aluminiumregulus von der Schlacke, bzw. von dem nicht wasserlöslichen Anteil. Der Regulus und der Tiegel werden dem entnommen und die verbleibende Suspension wird filtriert. Filterrückstand, Tiegel und Regulus werden getrocknet und vom Filtrat eine Probe genommen. Der getrocknete Filterrückstand wird mit in einem Sieb mit einer Maschenweite von 90 µm gesiebt. Aus dem im Sieb verbliebenen Rückstand werden alle Metalltropfen entnommen.

Zur Darstellung einer Massenbilanz werden vor den Versuchen die Einwaagen der Einsatzstoffe, sowie des Tiegels und nach den Versuchen die Auswaage des vollen Tiegels aufgezeichnet. Nach dem Lösen der Probe wird die Masse von Regulus, Tiegel, Metalltropfen und Filterrückstand aufgenommen.

Regulus, Filtrat und Filterrückstand werden auf ihre Zusammensetzung hin analysiert. Über ein Funkenspektrometer (OES -Optical Emission Spectrometer) wird die Zusammensetzung der entstanden Aluminiumlegierung des Regulus ermittelt, das Filtrat wird mit Hilfe eine ICP untersucht und der Filterrückstand wir mit einer RFA bestimmt.

- <u>Erzielte Ergebnisse</u>

Die erzielten Metallausbeuten der verschiedenen Salzsysteme bzw. Versuche werden in den folgenden Graphen der *Abbildung 17* vorgestellt.

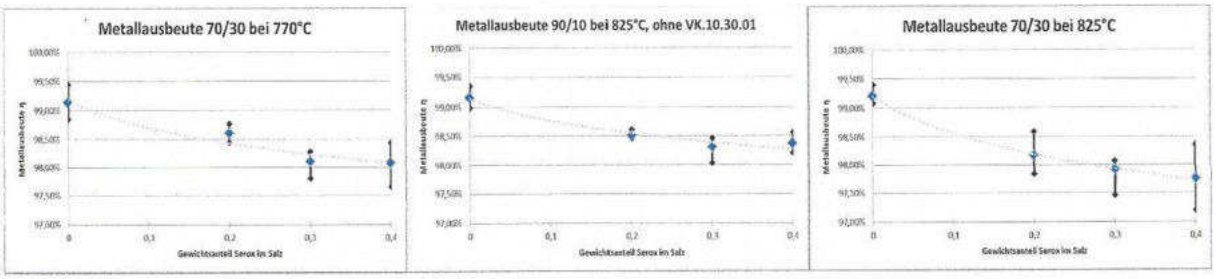

Abbildung 17: Darstellung der Metallausbeute sämtlicher durchgeführter Versuche

Es wird ersichtlich, dass die höchsten Ausbeuten in Versuchssystemen ohne Serox erzielbar sind. Die Ausbeuten der drei Systeme variieren in diesem Fall zwischen 99,17 und 99,21 %. Wird Serox hinzugegeben, sinkt die Metallausbeute. Aus dem Vergleich des linken (70:30 bei 770 °C) und rechten Graphen (70:30 bei 825 °C) kann weiterhin abgelesen werden, dass eine größere Überhitzung sich (unter Vorhandensein von Serox) negativ aus die Ausbeute auswirkt. Die vernommenen Verluste ergeben sich entweder durch nicht abgesetzte Tröpfchen, oder aber durch die Oxidierung des Materials. Vergleiche mit Abbildung *18*.

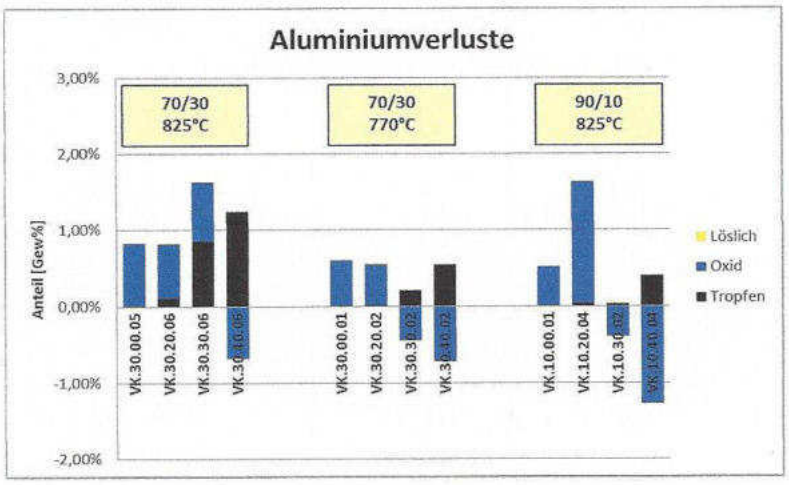

Abbildung 18: Verteilung des durch den Schrott zugegebenen Aluminiums auf die Phasen nach dem Versuch (ohne Regulus)

Für Versuche mit einem Seroxanteil von 40 Gew% ergeben sich für alle drei Salzsysteme negative Werte für den Aluminiumanteil welcher in den nicht löslichen Anteil übergehen. Das heißt, dass in diesem Versuchen durch Serox mehr Aluminium als nicht lösliche Phase hinzugegeben wird als am Ende des Versuches überbleibt. In den sonstigen Versuchen ist keine Tendenz erkennbar.

Mit steigenden Seroxgehalten steigen bei allen Salzsystemen die Aluminiumverluste durch suspendierte Tropfen. Als einzige Ausnahme ist Versuch VK.10.30.02 zu benennen, in dem bei der Bestimmung der Tropfenmasse ein Fehler unterlaufen ist, da die Tropfen erst nach dem Mahlen aussortiert wurden. Diese Tropfenmasse wird daher im Weiteren nicht mit betrachtet. Das System mit einer Salzzusammensetzung von

70 Gew% NaCl und 30 Gew% KCl bei 825°C hat in allen Versuchen die höchsten Aluminiumverluste durch Tropfen.

Final kann festgehalten werden, dass die Schmelzausbeute des kaliumchloridreduzierten Salzsystems gleichwertige Ergebnisse erzielt, wie eine 70:30 Mischung. Eine Erhöhung der Temperatur ohne Änderung des Salzsystems dagegen führt zu einer Abnahme der Schmelzausbeute. Mit steigendem Seroxanteil fällt die Schmelzausbeute, das durch mehr suspendierte Tropfen verursacht wird. Allerdings ist der Einsatz von Serox kritisch zu betrachten. Serox verteilt sich nicht homogen in der Salzschmelze, sondern sedimentiert am Tiegelboden. Am Tiegelboden entstehen Salzschlacken mit Dichten oberhalb der von flüssigem Aluminium, sodass sich die Aluminiumschmelze nicht wie im industriellen Prozess unterhalb der Schlacke absetzt.

3.1.5 Kurzzusammenfassung

Im Rahmen der Vor- und Laborversuche sind die wesentlichen Einflüsse eines KCl-minimierten Schmelzsalzes untersucht worden. Auf Grundlage der zuvor vorgestellten Theorie und den Ergebnissen der praktischen Versuche können folgende Aussagen festgehalten werden.

- Eine Überhitzung des Systems wirkt sich negativ auf die Schmelzausbeute aus (Oxidationsverlust des metallischen Aluminiums)
- KCl-reduzierte Systeme weisen geringere KCl-Verluste auf
- Verdampfungsverluste der Salze fallen unter Anwesenheit von Aluminium höher aus
- KCl-arme Schmelzen erfordern höhere Prozesstemperaturen, welche die Wechselwirkung zwischen Salz und Metall begünstigen
- KCl-reduzierte Schmelzsalze setzen den Einsatz von Zusätzen voraus
- KCl-reduzierte Schmelzsalze mit wohl gewählten Zusätzen erzielen vergleichbare Schmelzausbeuten wie „herrkömmliche“ 70:30-Mischungen
- Der Vergleich der Schmelzzusätze CaF_2 und Na_3AlF_6 zeigt, dass beide Zusätze in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Schmelzsalzes einen vergleichbaren Effekt erzielen können (vergleiche mit Abbildung *16*)
- Die Vorbehandlung der Schrotte und die Badbewegung während des Recyclingprozesses haben einen größeren Einfluss auf die Schmelzausbeute als das Schmelzsalz
- Eine Steigerung des Oxidgehalts im Schmelzsalz (oxidische Verunreinigungen und Begleitelemente) beeinflussen die Schmelzausbeute stark negativ

4 Experimentelle Untersuchungen im Technikumsmaßstab

Auf Grundlage der „Vorversuche" im Labormaßstab, werden ausgewählte Salz-/Schrottsysteme in einem größeren Maßstab untersucht. Häufig hat eine Maßstabsänderung auf Grund der veränderten Oberflächen-Volumenverhältnisse einen wesentlichen Einfluss auf die Versuchsergebnisse.
Die Versuche im größeren Maßstab werden lediglich für 70:30- und 90:10-Salzmischungen durgeführt. Im Vorfeld wurde deutlich, dass durch die KCl-Reduzierung eine klare Tendenz erkenntlich wird: eintretende Effekte werden deutlich verbessert oder verschlechtert, sodass die Zwischenschritte nicht weiter untersucht werden müssen. Ferner wird ausschließlich nur noch Kryolith als Salzzusatz berücksichtigt. Zwar sind für CaF_2 und Na_3AlF_6 vergleichbare Ausbeuten erzielt worden, auf Grundlage der Theorie (Benetzungswinkel und Viskosität) wird CaF_2 jedoch im weiteren Verlauf der Arbeit ausgeschlossen.

Die Technikumsversuche wurden am kippbaren Thermo-Star Gießofen durchgeführt, welcher die Möglichkeit des Abgießens und des Einsatzes eines Rührers erlaubt. Im Ofen diente ein Graphittiegel mit 30 l Fassungsvermögen als Reaktionsraum. Um eine gute Durchmischung und eine bessere Separation von Metall und Schlacke zu erreichen wurde die Schmelze gerührt. Während des gesamten Prozesses wurde die Temperatur im Tiegel mithilfe eines NiCr-Ni-Thermoelements überwacht. Als Vorstoffe dienen zwei verschiedene Arten von Schrotten sowie zwei Salzmischungen, welche sich in ihrer Zusammensetzung unterscheiden. Bei den beiden Schrottarten handelt es sich um Dosenschrotte (UBC's) und Späne. Die UBC's wurden zuvor in würfelförmige Pakete mit einer Kantenlänge von ca. 25 cm geschnitten und unterliegen einer Organikkontamination. Die eingesetzten Späne hingegen sind fein und vergleichsweise sauber. Bei dem verwendeten Schmelzsalz handelt es sich um zwei unterschiedliche Mischungen auf NaCl-KCl-Basis. Zum einen wurde eine äquimolare Zusammensetzung der beiden Chloride gewählt, welche häufig verwendeten Salzen aus der Industrie entspricht. Zum anderen wurde eine deutlich veränderte Mischung des Verhältnisses 90:10 (NaCl:KCl) gewählt um den Einfluss des KCl-Gehalts einordnen zu können. Beide Mischungen enthalten zusätzlich einen Kryolith-Gehalt (Na_3AlF_6) in Höhe von 2 Gew.-%. Das Verhältnis von Salz zu Schrott ist bewusst höher als beim industriellen Einsatz im Drehtrommelofen gewählt, da der verwendete Gießofen während eines Großteils des Prozesses statisch ist und lediglich gegen Ende für eine festgelegte Dauer gerührt wird. Aufgrund der geringeren Badbewegung gestaltet sich daher die Trennung des Metalls von der Schlacke schwieriger als sonst. Die folgende Tabelle *8* gibt eine Übersicht der durchgeführten Versuche.

Tabelle 8: Darstellung der Versuchsdetails

	Schrottart	Schrottmenge [kg]	NaCl [kg]	KCl [kg]	NaCl:KCl	Na3AlF6 [kg]	Salz(Total) [kg]
V1	UBC's	15,054	6,45	8,25	äquimolar	0,3	15
V2	UBC's	15,194	13,23	1,47	90:10	0,3	15
V3	UBC's	15,048	6,45	8,25	äquimolar	0,3	15
V4	UBC's	15,126	13,23	1,47	90:10	0,3	15
V5	UBC's	15,126	6,45	8,25	äquimolar	0,3	15
V6	Späne	15	13,23	1,47	90:10	0,3	15
V7	Späne	15	6,45	8,25	äquimolar	0,3	15

Der Versuchsablauf wurde für alle Einsatzstoffe analog gewählt. Lediglich bei den Versuchen unter Einsatz einer NaCl-KCl-Mischung des Verhältnisses 90:10 wurde eine höhere Temperatur von ca. 800 °C eingestellt, um eine ausreichend große Differenz zum Schmelzpunkt in Höhe von ca. 20 °C zu gewährleisten. Zunächst wurde der Ofen vorgeheizt. Bei ca. 700 °C wurde dann das Salz chargiert, welches nach ca. 2,5 Stunden vollständig aufgeschmolzen war. Anschließend wurden die Schrotte in mehreren Chargen in den Ofen chargiert und unmittelbar unter die Salzdecke gedrückt um Oxidationsvorgänge zu minimieren. Nach dem vollständigen Aufschmelzen der chargierten Schrotte erfolgte die Rührung des Schmelzbads. Dabei wurde der Rührer zunächst über der Badoberfläche vorgewärmt und dann eingetaucht. Die Rührzeit betrug jeweils 6 Minuten. Das Rühren trägt zu einer besseren Durchmischung und einer Homogenisierung der Schmelze bei. Nach dem Rührvorgang erfolgte schließlich ein Abgießen in eine vorgewärmte Kokille. Zur Bestimmung der Schmelzausbeute wurde der Abguss nach der Erstarrung aus der Kokille entfernt. Während des Versuchs wurden insgesamt 3 Proben der Salzschmelze entnommen. Die erste Probe wurde nach dem sichtbaren Aufschmelzen des Salzes und vor Einsatz der ersten Schrottcharge entnommen. Die zweite Probe wurde unmittelbar vor Einsatz des Rührers (nach vollständigem Chargieren) und die dritte nach dem Rühren und unmittelbar vor dem Abguss genommen. Um das Verhältnis von NaCl zu KCl zum jeweiligen Zeitpunkt im Prozess zu bestimmen, wurde eine chemische Analyse der Proben durchgeführt.

- <u>Erzielte Ergebnisse</u>

Die Werte für die Metallverluste der Größenordnung über 4 mm resultieren aus der Handsortierung bzw. -siebung, während jene für das Intervall von 4 mm bis 1 mm aus dem Metallgehalt der entnommenen Stichprobe der Schlacke interpoliert wurden. Die Daten für sonstige Masseverluste schließen Abbrand, restliche Anhaftungen im Ofen und in der Gießrinne, organische Bestandteile der Einsatzstoffe und sonstige Verunreinigungen ein. Die prozentuale Metallausbeute in Klammern bezieht sich auf die Masse der eingesetzten, metallhaltigen Vorstoffe (UBC's, Späne). Da für Versuch 5 ein fehlerhaftes Vorgehen bei der Bestimmung der Metallausbeute erfolgt ist, sind die Werte für die Metallausbeute nicht mit den anderen Versuchen vergleichbar.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich beim Einsatz von Spänen eine höhere Metallausbeute erzielen lässt als beim Einschmelzen von UBC's. Gründe dafür können die höhere Reinheit der Späne (keine Lacke u.Ä.) bzw. deren höhere spezifische Oberfläche sein, welche zu einem besseren Einschmelzen und einer besseren Koagulation führt. Die Ergebnisse der Schmelzversuche sind in Tabelle *9* zusammengefasst.

Tabelle 9: Ergebnisse der Schmelzversuche im Technikumsmaßstab

	Produkte		Metallverluste				
	Metall-ausbeute [kg] ([%])	Salz-schlacke [kg]	aus Wasserbad [kg]	x > 4 mm [kg]	1 mm < x < 4 mm [kg]	∑ [kg]	Sonst. Masseverlust [kg]
V1	13,575 (90,2 %)	13,569	0,246	0,026	0,166	0,438	1,042
V2	13,805 (90,9 %)	14,301	0,226	0,070	0,090	0,386	1,003
V3	13,300 (88,4 %)	14,065	0,376	0,027	0,000	0,404	1,344
V4	12,545 (82,9 %)	15,500	0,453	0,278	0,298	1,029	1,552
V5	13,821* (91,4 %)*	14,490	*	0,170	0,316	0,486	0,818
V6	13,970 (93,1 %)	15,470	0,050	0,025	0,004	0,079	0,951
V7	13,805 (92,0 %)	15,180	0,027	0,044	0,079	0,150	1,045

*die Metallausbeute bei V5 beinhaltet die Metallverluste aus dem Wasserbad

Aus der graphischen Darstellung der Ausbeuten der Versuche V1- V7 in Abbildung *19* können zwei entscheidende Schlüsse gezogen werden. Zum einen kann festgehalten werden, dass 90:10-Salzmischungen ähnliche Schmelzausbeuten erzielen können wie äquimolare Mischungen. Zum anderen zeigt der Vergleich der äquimolaren Mischungen (V1, V3, V5, V7) und 90:10-Mischungen (V2, V4, V6) untereinander, dass die höchsten Ausbeuten mit dem reineren, weniger kontaminierten Einsatzmaterial (Späne) erzielt werden können.

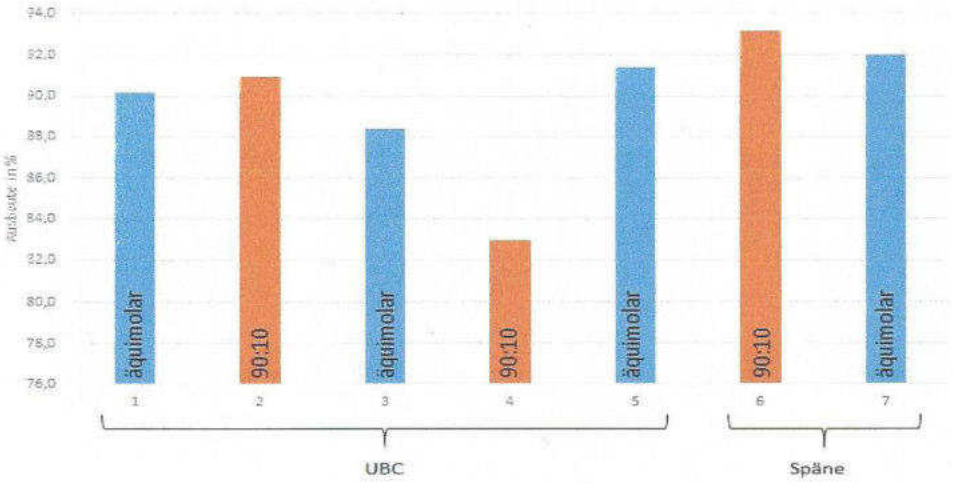

Abbildung 19: Ausbeuten der Versuche V1-V7 im Technikumsmaßstab

4.1 Demonstrationsversuche

Ziel der Versuche im Demonstrationsmaßstab ist es, den Einfluss der Salzschmelzzusammensetzung auf die Schmelzausbeute, sowie die Übertragbarkeit der Erkenntnisse aus den Labormaßstabversuchen zu untersuchen. Schmelzsalze mit 30 Gew% und 10 Gew% KCl werden mit 2 Gew% Kryolith bezogen auf die Schmelzsalzmenge in den Untersuchungen verwendet. Die Versuche finden im kippbar gelagerten Drehtrommelofen kDTO des IME Recycling Research Centers (IRRC) in Aachen (Abbildung *20*) statt.

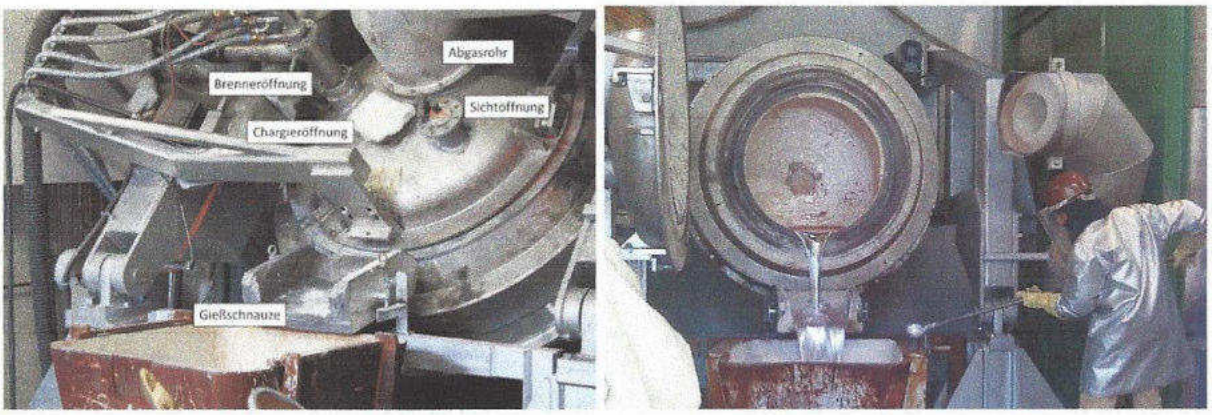

Abbildung 20: KDTO, links im geschlossenen Betrieb, rechts während des Abgusses

Der kDTO hat ein Betriebsvolumen, bei vertikaler Position, von 1m^3 und bei einer Ofenneigung von 20°C zwischen 0,1-0,6m^3. Der Ofen wird mit einem Multifunktionserdgasbrenner mit Luft und oder Sauerstoff betrieben. Die Betriebsleistung ist zwischen 70-500kW stufenlos einstellbar. Die Drehzahl, beziehungsweise Umdrehungsgeschwindigkeit, kann auf bis 10U/min stufenlos erhöht werden. Da der Ofen vorzugsweise geschlossen betrieben wird, existieren im Deckel vier Öffnungen. Über eine Öffnung wird das Abgas abgesaugt, über eine zweite wird der Brenner eingeführt. Stückiges Material bis zu einem Durchmesser von 12cm wird über ein flexibles Rohr durch die dritte Öffnung im Ofendeckel chargiert. Oberhalb des Ofens befindet sich

eine Vibrationsfördereinrichtung, über die das Material automatisch und kontinuierlich in den Ofen gefördert und dosiert werden kann.

Die vierte Öffnung dient der Sichtkontrolle, wie auch zu diskontinuierlichen Temperaturmessungen, genutzt werden. Der Abguss erfolgt wie in Abbildung *20* zu sehen bei geöffnetem Deckel. Die Temperaturmessung der Schmelze im Ofen erfolgt über ein Fadenpyrometer und kann nur bei offenem Deckel erfolgen. Zur Abgasreinigung sind zwei Abgaswege vorhanden. Das Prozessabgas verlässt den Ofen durch das am Ofendeckel installierte Abgasrohr und wird mit Luft auf eine Temperatur von 130°C bis 200°C in wenigen Sekunden herabgekühlt. Eventuell diffuse Emissionen in der Schmelzhalle werden über den Haubenabgasweg über dem kDTO abgeleitet. Das Prozessgas und die Sekundärabgase werden zusammengeführt und in einem Sackfilter von Staub gereinigt. Anschließend werden die Abgase von verbleibenden festen und gasförmigen Verunreinigungen durch einen Wäscher gereinigt.

- Versuchsdurchführung und Beobachtungen

Der Ablauf der Versuche im Demonstrationsmaßstab ist in *Abbildung 21* schematisch dargestellt.

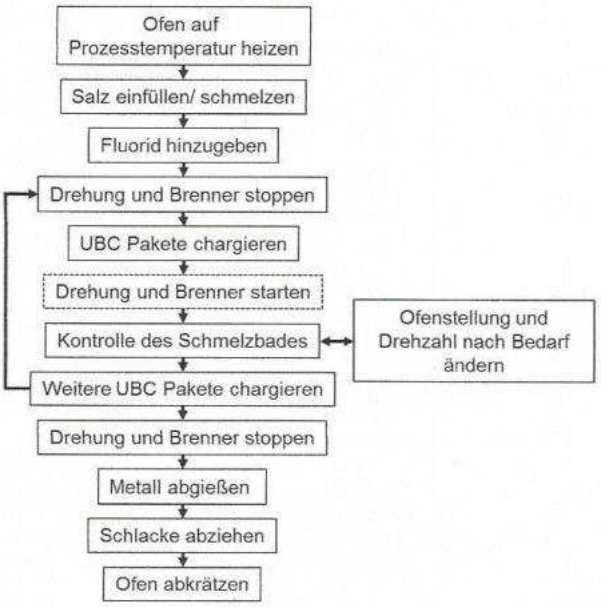

Abbildung 21: Fließbild des Versuchsablaufs der Versuche im KDTO

Während der Salzcharge und der Fluoridzugabe wird der Ofenbrenner weiterbetrieben. Angestrebt wird ein Salz/Schrott Verhältnis von 0,10. Die unpyrolysierten UBC-Pakete mit den Abmessung 42 x63 x20 cm werden durch die Ofenöffnung chargiert. Da der Ofendeckel hierfür geöffnet werden muss, hat die Beschickung eine Unterbrechung des Brennerbetriebs und der Drehung des Ofens zur Folge. Nach Ende des Chargierens wird der Brenner erneut gestartet. Durch eine Kontrollfunktion wird zunächst der Brenner mit Luft gespült. Da dies eine Kühlung und Oxidation der Schmelze zur Folge hat, wird die Zündung bei offener Deckelposition durchgeführt. In allen Versuchen wurde der

Prozessablauf durch Fehlzündungen des Brenners gestört. So sind unplanmäßig Stillstände zwischen 3-9 min entstanden. Neben dem Verlust der Heizkraft durch den Brenner wurde durch die offene Schmelze eine undefinierbare Menge Sauerstoff in den Schmelzprozess eingebracht. Abbrand des Aluminiums, welches sich oberhalb der Salzschmelze, konnten hierbei nicht verhindert werde. So entstanden die größten Verluste während dieses Prozessschrittes, wodurch die Auswertung erheblich erschwert wird.

Die Versuche wurden zusätzlich durch starke unplanmäßige Überhitzung beeinträchtigt. Überhitzungen waren die Folge eines Aluminiumabbrandes durch eingebrachte Falschluft und der Verbrennung der organischen Anhaftungen der UBC-Schrotte. Die Überhitzung hat sich durch eine sehr starke Rauchgasbildung wie auch Verdampfung des Schmelzsalzes bemerkbar gemacht. Die enorme Rauchgasbildung und die Salzverdampfung haben eine verlässliche Temperaturüberwachung verhindert, jedoch wurden vereinzelt Temperaturen zwischen 950°C und 1100°C gemessen.

Der Überhitzung wurde in den betreffenden Versuchen durch Hinzugabe des Schmelzsalzes und Unterbrechung des Brennerbetriebs entgegengewirkt. Dadurch konnte das angestrebte Salz im Schrottverhältnis von 1:10 nicht eingehalten werden (siehe Tabelle *10*). Bei jeder Einstellung des Brennerbetriebs muss die Luftkühlung des Brenners eingeschaltet werden. Diese Luftkühlung bringt Luft mit 75m^3/h bei geschlossenem Deckel in den Ofen ein. Dies bedingt eine weitere Quelle der Falschluft.

- <u>Ergebnisse aus der Großkampagne und Diskussion</u>

In allen Versuchen ist der Verlust durch Abbrand hoch, sodass nur geringe Schmelzausbeuten erzielt wurden. Die Ausbeuten in den Versuchen UBC1+2 mit 30 Gew% KCl im Schmelzsalz betragen 53,90 % und 53,57 %. In den Versuchen UBC 3+4 mit 10 Gew% KCl liegen die Schmelzausbeuten mit 46,46 % und 47,55 % um 6-7% niedriger. Vergleiche mit Abbildung *22*.

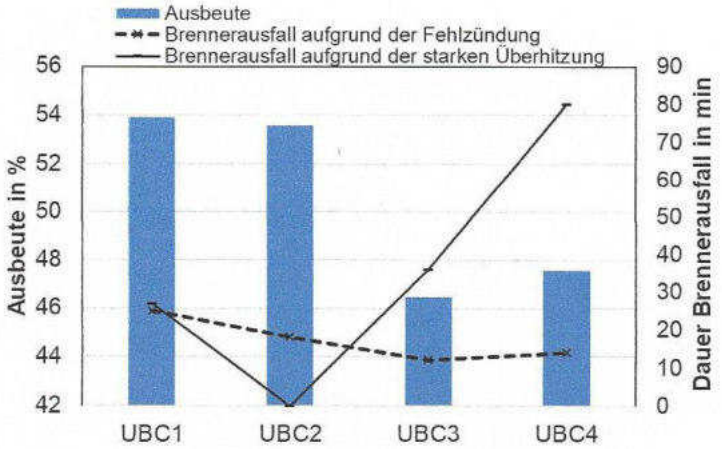

Abbildung 22: Schmelzausbeuten, Versuchszeiten, wie auch Dauer der kurzen und langen Betriebsstörungen in den Versuchen im Demonstrationsmaßstab; UBC1+2 (30 Gew% KCl) ; UBC3+4 (10 Gew% KCl)

Die Massenverluste des eingesetzten Salzes konnten nicht aufgenommen werden. Jedoch zeigen die Schlackenanalysen eine Änderung des Kaliumchloridgehaltes, während des Schmelzprozesses (Abbildung *23*). Eine Probe aus der Salzschmelze wurde unmittelbar vor der ersten Charge der UBCs entnommen. Die Schlackenprobe wurde nach Versuchsende genommen.

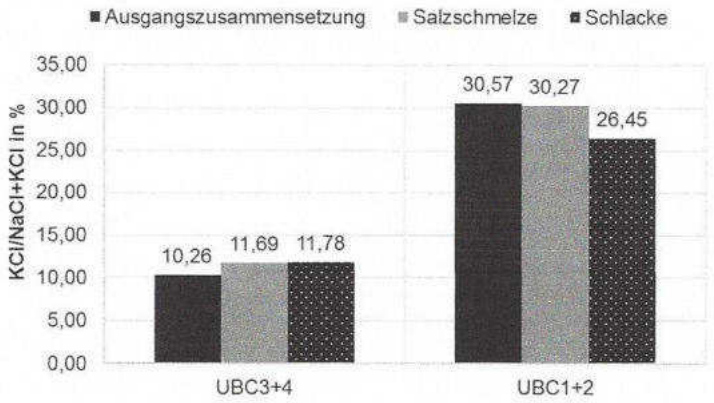

Abbildung 23: Änderung der Salzzusammensetzung im Schmelzprozess

So ist auch im Großmaßstab zu erkennen, dass bei KCl reduzierten Salzschmelzen die Salzzusammensetzung im Schmelzprozess sich nicht verändert. Bei erhöhtem Kaliumchlorid-Einsatz ist die Neigung deutlich auf der Seite der KCl-Verdampfung.

Bei Verwendung des Schmelzsalzes mit 10 Gew% KCl, wird eine deutlich geringere Heizleistung benötigt. Zum einen ist dies auf das schnellere Einschmelzen der UBC Pakete durch die erhöhte Prozesstemperatur zurückzuführen. Durch das schnelle Einschmelzen wird die Schmelze kurzfristig überhitzt und muss durch Abstellen des Brenners gekühlt werden. Eine Kühlung durch Einsatz weiterer Schrottpakete war durch Brand der organischen Bestandteile nicht möglich. Vielmehr musste Salz nachchargiert werden.

Tabelle 10: Heizleistung in den Versuchen im Demonstrationsmaßstab

Versuchsnummer		**UBC1**	**UBC2**	**UBC3**	**UBC4**
KCl Anteil im Salz	Gew%	30	30	10	10
Input UBC	kg	504,6	459,2	533,8	424,8
Salz/Schrott	Gew%	12,88	11,32	17,09	17,89
Ausbeute	%	53,90	53,57	46,46	47,55
Heizwert	kWh	1937,25	1980,49	1568,25	998,53
Versuchsdauer	min	179	151	135	211
	h	2,98	2,52	2,25	3,52
Eingebrachte Heizleistung	kW	649,36	786,95	697,00	283,94
Leistung/kg$_{UBC}$	kW/kg	1,29	1,71	1,31	0,67
Output Al		272	246	248	202
Leistung/kg$_{Al}$	kW/kg	2,39	3,20	2,81	1,41

Der Energiebedarf im industriellen Maßstab des kDTO zum Umschmelzen, Krätzen und Gröben liegt bei etwa 0,57 kWh/$kg_{Einsatz}$ und 0,74kWh/$kg_{Aluminium\text{-}Output}$ [1]. Der Energieeinsatz pro kg UBC und Aluminium lag im Demonstrationsmaßstab um das zehnfache höher als in der Literatur angegebenem Wert (Abbildung *24*). Dieser Unterschied ist dem Batchprozess und der kleinen Versuchsserie von jeweils zwei Tagen, sowie den beschriebenen Störungen geschuldet.

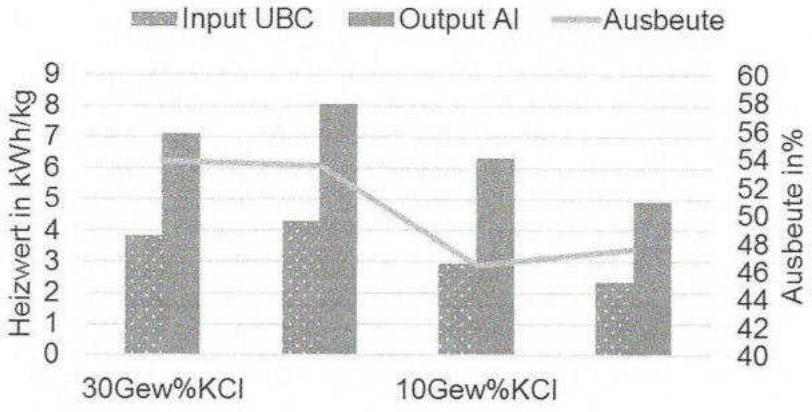

Abbildung 24: Heizwert pro kg eingesetztem UBC und ausgebrachtem Aluminium, wie auch die Schmelzausbeute in den Versuchen

Aufgrund der Prozessstörungen wurde auf weitere Großversuche verzichtet. Als einziges Resümee lässt sich anmerken, dass der benötigte Energieeinsatz bei Verwendung von KCl-reduzierten Salzschmelzen gesenkt werden kann. Bei erfolgreicher Kontrolle der Schmelzprozesse der Salzphase wie auch der Aluminiumschrotte kann die erhöhte Prozesstemperatur zur Effizienzsteigerung des Recyclingprozesses durch Einsparung von Prozesszeit und Energieträgern genutzt werden.

Die Einsparung des Schmelzsalzes durch Reduzierung des KCl-Gehaltes konnte in dieser Versuchsserie nicht nachgewiesen werden, da in den Versuchen mit 10 Gew% KCl der Überhitzung durch zusätzlichem Einsatz von Schmelzsalz entgegengewirkt werden musste.

5 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung/ Konzept für ein 50 000 t/a Schmelzwerk

Im Diskurs mit den Vertretern der Aluminiumrecycling Branche geht hervor, dass während des Schmelzprozesses Fluktuationen der Prozesstemperatur von ca. 20-30 °C ein gängiges Phänomen sind. Aus dieser Sicht stellt der Einsatz von Schmelzsalzen mit entsprechend höheren Schmelzpunkten kein Hindernis dar, zumal der Schmelzpunkt durch die geeignete Zugabe von Fluoridzusätzen angepasst werden kann. Im Laufe der Arbeit ist ferner gezeigt worden, dass KCl-ärmere Schmelzsalze ähnliche Recyclingquoten erzielen wie das standardmäßige 70:30-Salz. Es stellt demnach eine Alternative dar, keine wissenschaftlich-technische Revolution dar. Auf Grundlage der vorgestellten Informationen basiert die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung bzw. das Einsparpotential primär auf den Schmelzsalzkosten. Die aktuelle 70:30-Situation wird im folgendem mit dem Szenario einer 90:10 Mischung exemplarisch verglichen. Zuletzt wird der wirtschaftliche Mehrwehrt vorgestellt, der sich durch die Änderung einer Salzzusammensetzung ergibt.

5.1 Aktuelles Szenario mit 70:30-Schmelzsalz

Die aktuelle Situation sieht vor, dass die deutschen Aluminiumrecyclingwerke jährlich rund 100.000 t einer 70:30-Salzmischung benötigen. Die Verwertung der entstehenden Salzschlacke unterdessen variiert. Im Folgenden werden drei Modelle vorgestellt.

Modell A: Keine Schlackenaufbereitung

Findet keinerlei Salzschlackenaufbereitung statt, belaufen sich die Kosten auf ca. 150-180 € pro Tonne Schmelzsalz. Die gebrauchte Salzschlacke wird nicht aufbereitet, gerät in keinen Kreislauf und wird folglich der Deponie zugeführt. Logische Konsequenz ist der Verlust von wiederverwertbaren Wertstoffen. Vorrangig sind hier metallisches Aluminium und KCl zu nennen, welches der Düngemittelindustrie vorenthalten bleibt.

Bei Modell A handelt es sich um ein theoretisches Konzept, welches in Deutschland nicht zum Einsatz kommt. Eine Deponierung der Salzschlacke ist aufgrund der enthaltenen Chloridgehalte gemäß den deutschen Vorschriften nicht rechtens. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass dies eine gängige Vorgehensweise in anderen Ländern ist

Abbildung 25: Verwertung einer 70:30 Salzmischung ohne Aufbereitungskonzept

Modell B: Schlackenaufbereitung in Kreislaufführung

Für den Fall der Salzschlackenaufbereitung gibt es zwei Varianten. Im ersten Fall wird das Material vollständig im Kreislauf geführt. Sowohl NaCl, KCl, metallisches und oxidisches Aluminium werden wiedergewonnen und den entsprechenden Materialströmen zugeführt. Allerdings kommt es mit der Zeit zu einer Verarmung einzelner Salzkomponenten, die regelmäßig zugespeist werden müssen. Hier sind hervorhebend KCl als auch CaF_2 zu nennen. Während das CaF_2 während des Schmelzsalzrecyclings an die Zementindustrie abgeführt wird und zu nahezu 100% ergänzt werden muss, wird der Verlust des KCls auf 5% geschätzt. Die Kosten pro Tonne Schmelzsalz betragen rund 75 €/t.

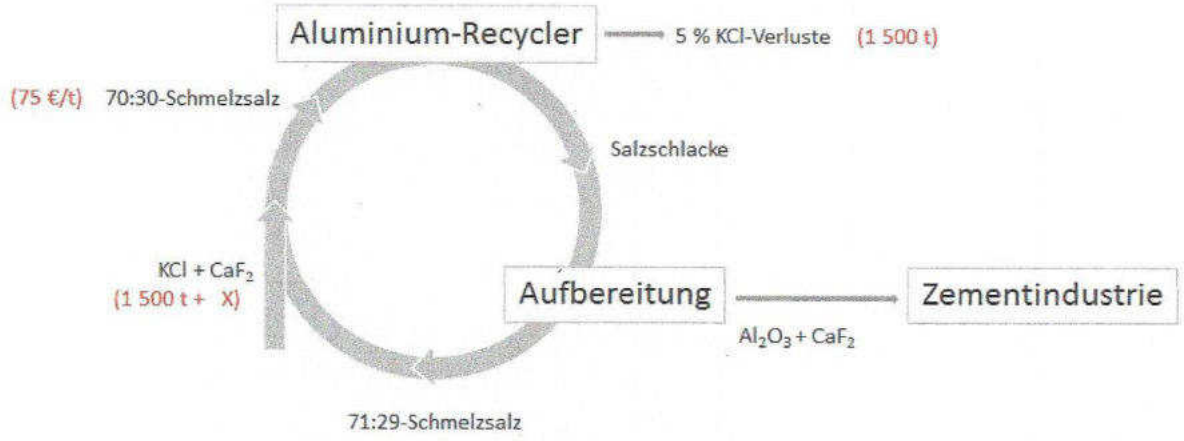

Abbildung 26: Verwertung einer 70:30 Salzmischung mit Kreislauf-Aufbereitungskonzept

Modell C: Lineare Schlackenaufbereitung

Die zweite Aufbereitungsvariante sieht eine partielle Aufbereitung des Schmelzsalzes vor. Nach der Abtrennung von metallischem Aluminium wird wiedergewonnenes KCl der

Düngemittelindustrie zugeführt, während die unverwertbaren $NaCl/CaF_2/Al_2O_3$-Rückstände der KALI-Produktion rekultiviert werden. Folgerichtig bedeutet dies, dass das in den Aluminiumwerken eingesetzte Schmelzsalz stets der Miene entspringt und lediglich mit CaF_2 ergänzt wird.
Sowohl für die Kreislaufführung als auch für die lineare Materialführung werden ca. 75 €/t Schmelzsalz fällig.

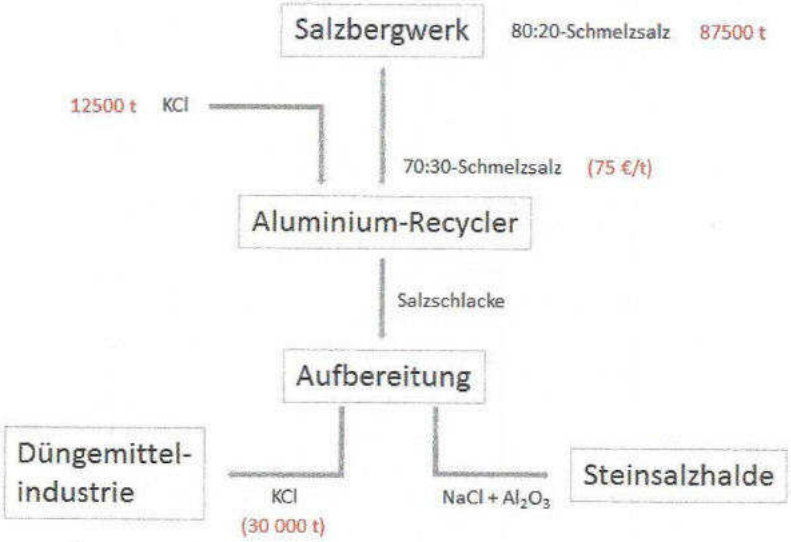

Abbildung 27: Verwertung einer 70:30 Salzmischung mit linearem Aufbereitungskonzept

5.2 Mögliches Szenario mit 90:10 Schmelzsalz

Modell A: Keine Schlackenaufbereitung

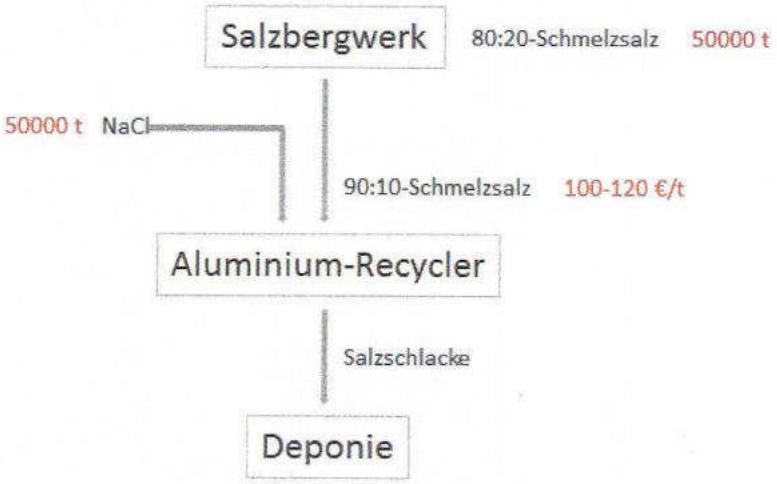

Abbildung 28: Materialströme einer 90:10 Salzmischung ohne Aufbereitungskonzept

Modell B: Schlackenaufbereitung in Kreislaufführung

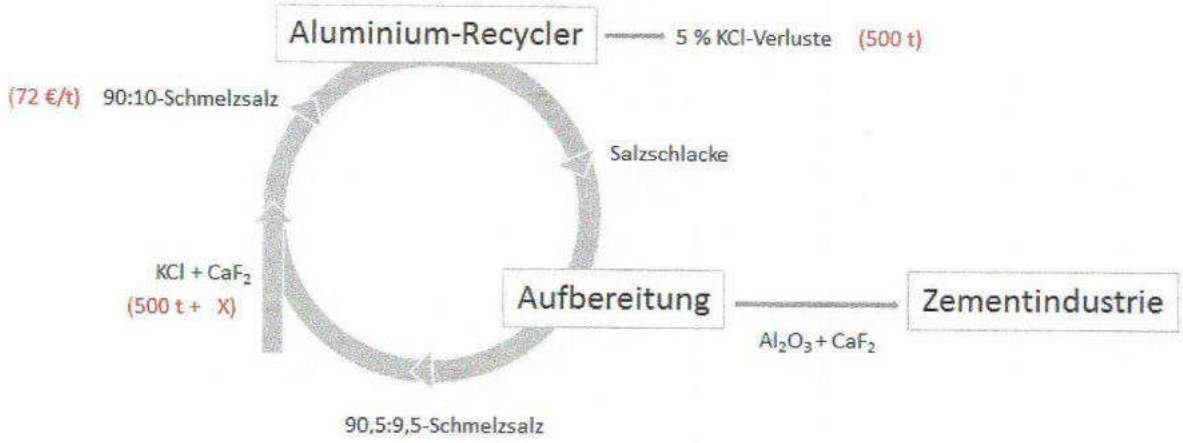

Abbildung 29: Materialströme einer 90:10 Salzmischung mit Kreislauf-Aufbereitungskonzept

Sollte die 70:30-Salzmischung durch eine 90:10-Mischung ersetzt werden, ergeben sich nur kleine Änderungen der vorgestellten Materialströme. Die Preissenkungen des Schmelzsalzes ergeben sich für die Modelle A und B lediglich durch die verringerte KCl-Einspeisung. Vergleiche mit Abbildung *28* und Abbildung *29*.

Modell C: Lineare Schlackenaufbereitung

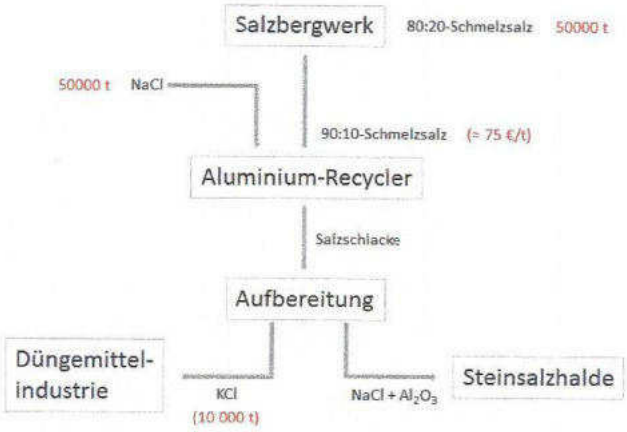

Abbildung 30: Materialströme einer 90:10 Salzmischung mit linearem Aufbereitungskonzept

Modell C zeigt verspricht keinen Preisvorteil. Dem aus dem Salzbergwerk gewonnen Salz, müssten für eine 90:10 Mischung erhebliche Mengen NaCl beigemengt werden. Die dabei entstehenden Einkaufs- und Transportkosten verwehren die Möglichkeit auf eine Preissenkung. Vergleiche mit Abbildung 30. Eine deutliche Preisminderung könnte nur erzielt werden, wenn in den Aluminium Recycling-Industrie ein Schmelzsalz zum Einsatz käme, welches der Zusammensetzung des Bergwerksalzes entspräche (in diesem Beispiel 80 NaCl:20 KCl).

5.3 Einsparpotential

Das Einsparpotential, welches sich durch den Einsatz von KCl-minimierten Schmelzsalzen ergibt, hängt maßgeblich von dem dahinterstehenden Aufbereitungskonzept ab. Die in Absatz 5.1 und 5.2 vorgestellten Einkaufpreise sind in der folgenden Tabelle *11* zusammengefasst.

Tabelle 11: Kosten des Schmelzsalzes in €/t in Abhängigkeit der Salzkomposition und des Aufbereitungskonzeptes

	Ohne Aufbereitungskonzept	Kreislauf-Aufbereitungskonzept	Lineares Aufbereitungskonzept
70:30	150-180 €/t	75 €/t	75 €/t
90:10	100-120 €/t	72 €/t	75 €/t

Firmen, die kein Aufbereitungskonzept vorsehen können das höchste Einsparpotenzial erzielen. So kann der Einsatz von 90:10-Salzmischungen zu einer Einsparung von 5 Mio. €/a führen. Wird das Kreislaufkonzept verfolgt, belaufen sich die eingesparten Kosten auf schätzungsweise 0,3 Mio. €/t. Das lineare Aufbereitungskonzept dagegen kann nur eine Einsparung ermöglichen, wenn das im Aluminiumrecycling eingesetzte Schmelzsalz der natürlichen Zusammensetzung des Bergwerksalzes entspricht.

Fazit/Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

---

6 Bewertung

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurde die Einsetzbarkeit KCl-minimierter Schmelzsalze in der Aluminiumbranche geprüft. Die Prüfung bezieht sich nicht alleinig auf die technische/metallurgische Eignung sondern schließt den wirtschaftlichen Aspekt mit ein.

Aus der eingangs dargestellten Problematik teurer Schmelzsalze, die sich aus dem darin enthaltenen kostenintensiven KCl ergeben, besteht die Notwendigkeit bzw. der Wunsch nach einer kostengünstigeren. Idealerweise sollte die preisgünstigere Salzmischung weitere finanzielle Vorzüge mit sich ziehen. Beispielhaft sind verringerte Heiz-/Betriebskosten oder erhöhte Schmelzausbeuten zu nennen. Anhand der durchgeführten Versuche und der daraus generierten Daten kann bestätigt werden, dass der Einsatz KCl-reduzierter Schmelzsalze möglich ist. Sowohl leicht KCl-abgesenkte (80:20), als auch stärker abgesenkte KCl-Mischungen (90:10) erzielen unter Einsatz geeigneter Salzzusätze vergleichbare Schmelzausbeuten (hier ca. 99 %) wie die „herkömmliche" 70:30-Salzmischung. Darüber hinaus zeigten die Versuche, dass hierfür bereits kleine Zuschlagsmengen (1-2 Gew.%) CaF_2 oder Na_3AlF_6 ausreichend sind. Geringere KCl-Gehalte sollten aufgrund der höheren Schmelztemperaturen, der erhöhten Viskosität und dem Bedarf größerer Zuschlagmengen vermieden werden.

Ferner konnte auf Grundlage der experimentellen Versuche gezeigt werden, dass eine KCl-Reduktion sich positiv auf das Verdampfungsverhalten des Salzes auswirkt. Folgerichtig könnten deutsche Schmelzwerke nicht nur von geringeren Einkaufpreisen profitieren (gegeben durch den geringeren KCl-Anteil), sondern ferner von verringerten Salzverlustes über die Gasphase profitieren und entsprechend Kosten einsparen. Diesen Einsparungen stehen leicht erhöhte Energiekosten gegenüber, die sich aus den erhöhten Schmelztemperaturen ergeben. Aus den intensiven Diskursen mit den Vertretern der Aluminiumindustrie ergab sich jedoch, dass die Prozesstemperaturen während des Schmelzprozesses schwankend sind und der Einfluss der Temperaturerhöhung auf die Betriebskosten als marginal einzuschätzen ist. Größere Bedeutung sind dagegen der eingebrachten Schrottqualität und der Badbewegung zusprechen. Ausbeuten werden durch eingetragene Verunreinigungen (organische Anhaftungen und oxidische Begleitelemente), die sich im Schmelzsalz anreichern und/oder metallisches Aluminium umsetzen, drastisch reduziert.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass ein Schmelz- bzw. Recyclingprozess mit KCl-reduzierten Salzmischungen ohne deutliche Einbußen der Ausbeute technisch möglich ist. Allerdings wird die Wirkung bisher verwendeter Schmelzsalze nicht übertroffen. KCl-reduzierte Schmelze sind demnach lediglich eine Alternative, keine Verbesserung.

Laut mündlicher Informationen arbeiten in Deutschland bereits Schmelzwerke mit leicht verringerten KCl-Gehalten. Außerhalb der deutschen Grenzen sollen sogar Betriebe existieren, die mit reinen NaCl-Schmelzsalzen arbeiten. Zwar kann nicht festgemacht werden ob und inwiefern die Ergebnisse dieses Projektes Einfluss auf diese Entwicklung haben, die Tatsache dass KCl-reduzierte Schmelzsalze eingesetzt werden bestätigen jedoch die Notwendigkeit dieses Vorhabens. Allerdings ist einzuräumen, dass der Einsatz KCl-reduzierter Schmelzsalze sich maßgeblich am Preis der Rohstoffe (insbesondere KCl) orientiert. Mit Senkung des KCl-Preises in den vergangenen Jahren, hat die behandelte Thematik des Vorhabens an Brisanz verloren. Ungeachtet dessen entspricht die vorgestellte Arbeit im vollen Umfang dem begutachteten und bewilligten Antrag und war daher für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen.

7 Fortschreibung des mit dem Antrag vorgelegten Plans zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Im Antrag sind seiner Zeit verschiedene Transfermaßnahmen vorgestellt worden: Publikationen Lehrveranstaltungen an der RWTH Aachen, Workshop, Vorträge vor Fachgremien, Dissertation und Umsetzung des Vorhabens bei einer Firma des projektbegleitenden Ausschusses. Der Vergleich mit den durchgeführten Maßnahmen in Tabelle 12 zeigt, dass mit einer Ausnahme (rot markiert) alle im Vorfeld angekündigten Maßnahmen umgesetzt worden sind.

- Eine Publikation erfolgt in Form einer Dissertation, deren offizielle Veröffentlichung Mitte/Ende 2018 erwartet wird. Darüber hinaus soll der Extended Abstract in einer Fachzeitschrift veröffentlicht werden. Im Anschluss ist ein „Up-to-Date-Meeting" mit den Vertretern der Al-Recyclingbranche vorgesehen, sodass die Vorteile des erforschten Schlackenkonzeptes – unter Berücksichtigung der KCl-Preisentwicklung – diskutiert werden können.
- Die am IME angebotenen Lehrveranstaltungen (insbesondere „Metallurgie und Recycling") orientieren sich stark an aktuellen metallurgischen Problemstellungen. Die Problematik kostenintensiver Schmelzsalze ist dort seit rund 2 Jahren Bestandteil der Vorlesung. Der fortschreitende Kenntnisstand des Projektes ist im Rahmen der Vorlesungsvorbereitung berücksichtigt worden. Gleichermaßen sind die Zwischenstände des Projektes durch die Bachelor- und Masterabschlussarbeiter in den Abschlussvorträgen öffentlich vorgetragen worden.
- Das IME bietet einmal jährlich einen Aluminium-Workshop an der RWTH und nimmt ebenfalls einmal jährlich am Leichtmetallfachausschuss der GDMB teil. Die erarbeiteten Kenntnisse werden im Rahmen dieser Veranstaltung vermittelt. Das den Workshops (im speziellen des GDA-Fachverbands) gehen Diskussionen hervor, wie mit den Ergebnissen umgegangen werden soll.
- Auf Grundlage der im Projekt erarbeiteten Kenntnisse werden KCl-minimierte Salze derzeit nicht bei Firmen des projektbegleitenden Ausschusses eingesetzt. Wie zuvor ausführlich erläutert wurde, bietet das KCl-reduzierte Salz keine technische Verbesserung (Ausbeute) oder *derzeit* keinen ökonomischen Mehrwert (verringerte Salzkosten), da der KCl-Wert in den vergangenen Jahren stark gesunken ist. Eine Umstellung auf ein anderes Salzsystem bedeutet für eine Firma, dass sie auf keinerlei Erfahrungswerte zurückgreifen kann und ganze Prozessabläufe angepasst werden müssen. Das ist ein Vorgehen, welches keine Firma ohne Ausblick auf erheblichen Mehrwert, aus wirtschaftlichen Gründen nicht eingehen kann.

Tabelle 12: Durchgeführte Maßnahmen zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Maßnahme	Gemäß Antrag	Ziel	Rahmen	Zeitraum
Kolloquium		Projektvorstellung im AMAP; Anwesende: u.A. namhafte Vertreter der Aluminium-industrie: Hydro, Aleris, Trimet, Constellium, Real Alloy, etc.	AMAP-Kolloquium	19.02.2015
Kongress		Institutionalisierter Ergebnistransfer	Leichtmetall-Fachausschuss	10.11.2016
Kongress		Institutionalisierter Ergebnistransfer (Manchester)	International Aluminium Recycling Congress	07.02.2017
Workshop		Vortrag sämtlicher Forschungsergebnisse mit allen Mitgliedern des PA (GDA-Fachverband)	Workshop	28.06.2017
Veröffentlichung		Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Dissertation	Quartal III (2017) – Quartal III (2018)
Transfer durch den Verband		Ergebnistransfer in die Wirtschaft		Nach Projekt-ende
Workshop		aec-Workshop in Aachen	Workshop	jährlich
Lehrveranstaltung		Vorlesung des IME an der RWTH	Lehr-veranstaltung	jährlich
Umsetzung des Vorhabens bei einer Firma des projektbegleiten-den Ausschusses		Industrielle Umsetzung der Forschungsergebnisse	Firma des projektbegleiten-den Ausschusses	

8 Einschätzung der Realisierbarkeit des Transferkonzepts

Die Realisierbarkeit der zuvor erläuterten Transferkonzepte in Form von Meetings, Workshops oder ähnliche Maßnahme wurden und können auch zukünftig umgesetzt werden. Beispielsweise ist das angedachte Up-Date-Meeting einfach in Rahmen von Fachausschüssen der GDMB bzw. Jahresmeetings des Verbandes problemlos realisierbar. Auch die Veröffentlichung ist mit größter Wahrscheinlichkeit realisierbar, da es die Kernaufgabe eines Universitätsinstitutes ist.

Angaben zu den aus der Zuwendung finanzierten Ausgaben

9 Zahlenmäßiger Nachweis

Personal	A.1 Wiss.-techn. Personal 2014	0,75 PM
	A.1 Wiss.-techn. Personal 2015	9,00 PM
	A.1 Wiss.-techn. Personal 2016	6,00 PM
	A.1 Wiss.-techn. Personal 2017	2,25 PM
	A.2 Chemiker + Techniker 2014	0,42 PM
	A.2 Chemiker + Techniker 2015	6,94 PM
	A.2 Chemiker + Techniker 2016	7,12 PM
	A.2 Chemiker + Techniker 2017	0,00 PM
	A.3 Hilfskräfte 2014	0,13 PM
	A.3 Hilfskräfte 2015	2,85 PM
	A.3 Hilfskräfte 2016	0,00 PM
	A.3 Hilfskräfte 2017	0,00 PM
Geräte	2014	0,00 €
	2015	0,00 €
	2016	0,00 €
	2017	36.300,00 €
Leistungen Dritter	2014	0,00 €
	2015	0,00 €
	2016	0,00 €
	2017	0,00 €

Für das Forschungsvorhaben waren Frau Kruse und Frau Michaelis mit der wissenschaftlichen Umsetzung betraut. Zusätzlich ist Frau Sieben mit Institutsmitteln finanziert worden, um die Erstellung ihrer Dissertation zu ermöglichen.
Laut Antrag sind drei Großbeschaffungen vorgesehen gewesen. Sämtliche Gerätebeschaffungen (modulare Verdünnungseinheit zu Mehrkanalanalysator, wassergekühlter Brenner und Zustellung des Versuchsofens mit Feuerfest-Material) sind im Laufe des Projekts durchgeführt worden. Insgesamt wurde die bewilligte Summe in voller Höhe ausgeschöpft.

10 Quellen

[1] G. J. Janz, Molten Salts, electrical conductance, density and viscosity data, Washington USGPO, 1968.

[2] Y. S. J. Ye, Surface tension and density of molten salts based on equimolar NaCl-KCl with addition of Fluorides, Materials Transactions, Jim, 37, (2) S. 170-174, 1996.

[3] E. S. L. F. A.I. Beljajew, Physikalische Chemie geschmolzener Salze, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1964.

[4] G. Janz, Molten Salts Handbook, New York: Academic Press New York, 1967.

[5] A. Sydykov, Eigenschaften und Ausbeuteeinfluss von NaCl/KCl-basierten Schmelzsalzen des Al-REcycling, Dissertation RWTH Aachen, 2004.

[6] A. Kurdyumov, Untersuchung der thermodynamischen Bedingungen der Schmelzraffination von LAuminiumlegierungen (russ.), Zvetnaja metallurgija, Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij, 1974 (4), S. 45-50.

[7] G. Janz, Physical Properties Data Compilations, Washington USGPO: II. Molten Salts; Data on Single and Multi-Component Salt Systems, 1979.

[8] Y. S. R.R. Roy, Interfacial tension in molten aluminium alloys and salt system, Light Metals 1993, S. 1067-1072.

[9] D. (. D. B. GmbH:, http://www.ddbst.com/en/EED/PCP/VAP_C4911.php, Stand 2017.

[10] D. (. D. B. GmbH, DDBST (Dortmunder Data Bank) GmbH: http://www.ddbst.com/en/EED/PCP/VAP_C4577.php, Stand 2017.

[11] C. R. H. M. E.M. Levin, The American Ceramic Soc., Ohio, 1969/75.