



Montanuniversität Leoben - University of Leoben

Department Metallurgie - Department of Metallurgy

Nichteisenmetallurgie - Nonferrous Metallurgy



Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Helmut Antrekowitsch

MASTERARBEIT

Thema:

Einflussfaktoren auf die schmelzmetallurgische Verwertung von aluminiumhaltigen, agglomerierten Reststoffen



Erstellerin:

Nora Blaschke

Betreuer:

Dipl. Ing. Marlis Zöhner

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Helmut Antrekowitsch

Leoben, Februar 2016

Einflussfaktoren auf die schmelzmetallurgische Verwertung von aluminiumhaltigen, agglomerierten Reststoffen

Das Thema Recycling hat in den letzten Jahrzehnten sehr stark an Bedeutung zugenommen. Die Prinzipien Ressourcenschonung, Umweltschutz, Energie- und Kosteneinsparung sowie Schonung der immer knapper werdenden Deponieressourcen tragen zur Überlegung bei, auch bislang nicht verwertete Reststoffe einem Recyclingprozess zuzuführen. Dazu forciert die erhöhte Nachfrage der Industrie nach Recyclingaluminium dieses Anliegen. Durch die Identifizierung der Einflussfaktoren auf die schmelzmetallurgische Verwertung aluminiumhaltiger, agglomerierter Reststoffe soll eine Basis für die Entwicklung eines erfolgreichen Recyclingprozesses gelegt werden. Ziel dieser Masterarbeit ist die Klärung folgender Fragestellungen:

- I. Welchen Einfluss hat das Schmelzsatz-Flussmittel-Gemisch auf die Koagulation bzw. wie funktioniert es?
- II. Welchen Einfluss haben die Salzbad-Eigenschaften wie Dichte, Viskosität, Oberflächen- und Grenzflächenspannung, Benetzung und Temperatur auf die Schmelze?
- III. Welchen Einfluss hat die Durchmischung (Rühren) der Schmelze auf die Koagulation?
- IV. Welchen Einfluss hat der Oxidgehalt des Reststoffes auf die Schmelze?
- V. Wie beeinflussen alle diese Parameter das Metallausbringen?

Die praktischen Versuche sollen oben genannte Fragen, abgeleitet von der Theorie, mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung klären. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt über zwei Programme, MODDE 11 und Excel.

Leoben, im Februar 2016

EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

AFFIDAVIT

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

22.02.2015

Datum



Nora Blaschke

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei einigen Personen bedanken, ohne die ich nicht da wäre, wo ich jetzt bin.

Besonderem Dank bin ich Herrn Univ.-Prof. Dr. mont. Helmut Antrekowitsch verpflichtet, der mir die Möglichkeit gab, diese Arbeit am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie der Montanuniversität Leoben zu verfassen.

Mein Dank gilt Dipl.-Ing. Marlis Zöhrer, meiner Betreuerin für diese Masterarbeit, insbesondere für ihre unverzichtbare konstruktive und sehr freundschaftliche Zusammenarbeit während der Verfassung dieser Arbeit. Es war eine enorme Erweiterung meines Horizontes und mir eine große Freude mit dir zusammenzuarbeiten, liebe Marlis.

Auch allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Lehrstuhls für Nichteisenmetallurgie darf ich meinen Dank für die schöne Zeit am Lehrstuhl aussprechen.

Meine Freunde in Leoben, speziell Romi und mein Freund Georg, standen mir in manch schwieriger und arbeitsintensiver Situation mit Rat und Tat zu Seite und sind somit ein essenzieller Bestandteil meines Studienabschlusses- ich danke euch und freue mich auf die kommenden Zeiten mit euch.

Ganz, ganz besonders möchte ich mich abschließend bei meinen Eltern und meiner Familie bedanken, insbesondere für ihre Geduld und Unterstützung in allen Lebenslagen. Ohne euch wäre mein Studium in vielerlei Hinsicht nicht möglich gewesen und ich danke euch, dass ihr mir diese schöne und sehr lehrreiche Zeit geschenkt habt.

Kurzfassung

Einflussfaktoren auf die schmelzmetallurgische Verwertung von aluminiumhaltigen, agglomerierten Reststoffen

Feinkörnige aluminiumhaltige Reststoffe werden zurzeit unabhängig ihres Metallgehalts einer Deponierung zugeführt, wobei die enthaltenen Wertstoffe für zukünftige Verwertungsprozesse verloren gehen. Die in dieser Masterarbeit verwendeten Produktionsrückstände, welche ebenfalls zu entsorgen sind, stellen somit einen wichtigen Einsatzstoff dar.

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Einflussfaktoren auf die schmelzmetallurgische Verwertung aluminiumhaltiger, agglomerierter Reststoffe. Hierzu erfolgte einerseits eine theoretische Betrachtung dieser Faktoren, wie beispielsweise des Oxidgehalts der Einsatzstoffe sowie der Eigenschaften und Zusammensetzung von Schmelzsalz, Flussmitteln und Salzbad-Parametern auf das Metallausbringen. Andererseits wurden praktische Untersuchungen auf zwei unterschiedlichen Ofentypen durchgeführt. Mittels statistischer Versuchsplanung in MODDE 11 fand die Erstellung eines Konzeptes für die praktischen Experimente statt.

Vor den schmelzmetallurgischen Untersuchungen erfolgte eine Brikettierung der Reststoffe in einer Stempelpresse, da die Korngröße des Einsatzstoffes einen direkten Einfluss auf die Chargierfähigkeit in den Ofen und das Metallausbringen aufweist sowie zu einer Verringerung der Staubbelastung führt.

Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte abschließend mittels Excel und MODDE 11. Die generierten Resultate stellen eine vielversprechende Grundlage für die stoffliche Verwertung aluminiumhaltiger Reststoffe niedriger Qualität dar.

Abstract

Influencing factors on the melting-metallurgical processing of aluminium-containing, agglomerated residual material

Until recently fine-grained, aluminium-containing residual materials were disposed regardless of their metal content, with their containing valuable substances irrecoverable for future processes. The residues used in this master thesis, which are as well to dispose of, thus represent an important input material.

The aim of this thesis was to investigate the influencing factors on the melting-metallurgical recovery of aluminium-containing, agglomerated recycling material. On the one hand this includes a theoretical consideration of these factors, like the input material's oxide-content as well as the composition of melting salt, fluxes and salt bath parameters respectively on the metal yield. On the other hand practical researches in two different types of furnaces took place. By use of Design of Experiments in MODDE 11 a concept for the experiments was created.

Previous to the melting metallurgical investigations the residues were briquetted in a stamping press since the particle size of the input material has a direct influence on the charging ability into the furnace and the metal yield respectively as well as it leads to a reduction of dust pollution.

Concluding, the evaluation of the outcomes was realised by use of Excel and MODDE 11. The generated results constitute a promising foundation for the recycling of aluminium-containing residual materials with low quality.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. EINLEITUNG	3
2. THEORETISCHER TEIL	5
2.1 Oxidgehalt	6
2.2 Schmelzsalz	10
2.3 Flussmittel	14
2.4 Salzbad-Parameter	20
2.4.1 Dichte	20
2.4.2 Viskosität	21
2.4.3 Oberflächenspannung	22
2.4.4 Grenzflächeneigenschaften	24
2.4.5 Benetzung	26
2.4.6 Temperatur	26
2.5 Durchmischung.....	28
2.5.1 Rührer	29
2.5.2 Wirbelströme/Induktion	30
3. STATISTISCHE VERSUCHSPLANUNG	31
3.1 Einführung in DoE.....	31
3.2 Beschreibung des verwendeten Designs	32
3.3 Verwendeter Versuchsplan	33
4. PRAKTISCHER TEIL	35
4.1 Reststoffe	35
4.1.1 Charakterisierung der Reststoffe und des Ausgangsmaterials	35
4.1.2 Brikettieren	37
4.2 Versuchsablauf.....	39

4.3	Aufbereitung der Salzschlacke.....	45
5.	ERGEBNISSE/DISKUSSION	47
5.1	Auswertung mit Excel	48
5.2	Auswertung mit MODDE 11	50
5.3	Diskussion der Fragestellungen.....	59
5.4	Ausblick	62
6.	ZUSAMMENFASSUNG.....	63
7.	LITERATURVERZEICHNIS.....	67
8.	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	71
9.	TABELLENVERZEICHNIS.....	72
10.	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	73
11.	ANHANG.....	77

1. Einleitung

Das Prinzip der Wiederverwendung und Verwertung sowie das Recycling von Reststoffen und anthropogenen Ressourcen finden bereits seit Jahrtausenden Anwendung. Besonders Metalle, die oftmals während ihrer Nutzung nur einen sehr geringen Wertverlust aufweisen, sind teilweise mit wenig Aufwand verwertbar. Das Recycling hat in den letzten Jahrzehnten an Bedeutung stark zugenommen, da durch die Abfallverwertung eine Schonung von Rohstoffen und Primärerzen sowie der immer knapper werdenden Deponiekapazitäten erfolgt und eine Senkung von Kosten und Energiebedarf sowie eine Minimierung des Eintrags von Schadstoffen in Luft, Boden und Wasser stattfindet.

Das Recycling von aluminiumhaltigen Reststoffen kann durchaus eine Herausforderung sein. Da Al zu den unedlen Metallen zählt, ist eine selektive Oxidation zur Abtrennung von Legierungselementen oder edleren Verunreinigungen nicht möglich. Aluminium ist in oxidischer Form prinzipiell pyrometallurgisch nicht als Metall rückgewinnbar, nur der metallische Anteil ist somit recycelbar.

Metallhaltige, staubförmige Abfälle führen oft zu erhöhtem Aufwand in produzierenden Betrieben, weshalb sie nach ihrer Verwendung aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften bisher unabhängig ihres Metallgehalts zur Deponierung vorgesehen sind. Zudem geht eine Staubexplosionsgefahr von Leichtmetallstäuben aufgrund ihrer erhöhten Reaktionsfreudigkeit und spezifischen Oberfläche aus.

Die für diese Arbeit gewählten aluminiumhaltigen Reststoffe sind Stäube aus industriellen Prozessen mit einem hohen Oxidgehalt. Durch eine Agglomeration findet die Konditionierung des Einsatzstoffes statt, damit diese in bestehende Schmelzprozesse rückführbar sind. Unter anderem sind dadurch eine höhere Chargierfähigkeit, eine verringerte Staubbelastung und eine Reduktion des Oberflächen/Volumen-Verhältnisses erreichbar.

Damit sind für diese Masterarbeit die Recycling-Prinzipien abgedeckt. Zum einen durch die Schonung von Rohstoffen und Deponiekapazitäten nebst der Minimierung des Schadstoffeintrags durch die Wiederaufbereitung eines bereits verwendeten Materials sowie die Vermeidung des Einbringens in einen Deponiekörper und zum anderen durch die Einsparung von Kosten und Energie. Bisher fanden nur im Zuge dieses Forschungsprojektes Versuche zur Metallrückgewinnung der in dieser Arbeit eingesetzten Reststoffe statt.

Beim Schmelzen von Sekundäraluminium ergeben sich Einflussfaktoren, welche auch in dieser Arbeit behandelt sind. Darunter fallen das Schmelzsalz, der Salzfaktor, das Flussmittel, Salzbad-Parameter wie Dichte, Viskosität, Ober- und Grenzflächenspannung,

Benetzung und Temperatur, die Durchmischung im Schmelzaggregat und der Oxidgehalt des Reststoffes und deren Wechselwirkungen.

Im Zuge dieser Arbeit finden Untersuchungen der oben genannten Einflussfaktoren statt. Dazu erfolgte zunächst eine Literaturrecherche. Mittels statistischer Versuchsplanung mit dem Programm MODDE 11 wird die Planung einer schmelzmetallurgischen Verwertung der Reststoffe im Labormaßstab durchgeführt. Das Behandeln der in dieser Arbeit verwendeten Aluminium-Reststoffe umfasst folgende Schritte:

1. Agglomeration des Reststoffes zu Briketts mittels einer Stempelpresse
2. Einschmelzen der Briketts in einem Schmelzaggregat unter Zugabe eines Salz-Flussmittel-Gemisches
3. Abziehen der Salzschlacke und Abgießen des Aluminiums zu einem Massel
4. Aufbereiten der Salzschlacke
5. Erstellen einer Massenbilanz

Die Auswertung der Versuchsergebnisse findet über die beiden Programme Excel und MODDE 11 statt.

2. Theoretischer Teil

Dieser Bereich der Masterarbeit befasst sich mit den Einflussfaktoren bei der schmelzmetallurgischen Verwertung von aluminiumhaltigen Reststoffen. Zunächst soll eine Beschreibung dieser Faktoren und dann deren theoretischer Einfluss auf das Metallausbringen erörtert werden.

In der Literatur sind einige physikalische Eigenschaften beschrieben, welche eine sehr große Auswirkung auf die Metallrückgewinnung aus Reststoffen aufweisen. Eine Kombination dieser Faktoren wirkt sich positiv auf das Zusammenfließen der Metalltropfen, also die Koaleszenz oder Koagulation, aus ([1]):

- Oxidgehalte der Reststoffe: siehe Kapitel 2.1 Oxidgehalt
- Schmelzsalz: siehe Kapitel 2.2 Schmelzsalz
- Flussmittel: siehe Kapitel 2.3 Flussmittel
- Dichte ([2]-[4]): eine geringere Dichte von Salz erlaubt eine bessere Setzung von Metall und Salz; siehe Kapitel 2.4.1 Dichte
- Viskosität ([3]-[5]): eine Verringerung der Viskosität von Salz ermöglicht den Metall-Tröpfchen eine bessere Mobilität im Schmelzsalz und veranlasst bessere Bedingungen für die Koaleszenz; siehe Kapitel 2.4.2 Viskosität
- Oberflächeneigenschaften ([2], [6]): eine hohe Oberflächenspannung verhindert das Benetzen der Aluminium-Tropfen und damit deren Einsinken in das geschmolzene Salz; eine Zugabe von Fluoriden steigert die Oberflächenspannung; siehe Kapitel 2.4.3 Oberflächenspannung
- Grenzflächeneigenschaften ([2], [7]-[10]): eine Minimierung der Grenzflächenspannungen zwischen Salz und Metall steigert die Affinität zwischen diesen beiden Komponenten und erleichtert das Abstreifen der Oxidschicht. Gleichermaßen erlaubt eine Steigerung der Grenzflächenspannungen zwischen Oxid und Metall eine bessere Koaleszenz; siehe Kapitel 2.4.4 Grenzflächeneigenschaften
- Benetzung ([4], [6], [11]): die Grenzflächenspannungen von Metall/Salz und Oxid/Salz sollten klein und die Al-Oberflächen gut benetzt sein, damit die Tropfen in das geschmolzene Salz sinken können; siehe Kapitel 2.4.5 Benetzung
- Temperatur ([7], [13]-[15], [18]): beeinflusst die Viskosität und Fließfähigkeit des Salzbad, die Löslichkeit des Flussmittels im Schmelzsalz und damit das Metallausbringen und die Metallverluste in den Schlacken; siehe Kapitel 2.4.6 Temperatur
- Durchmischung: siehe Kapitel 2.5 Durchmischung

In den folgenden Kapiteln wird auf diese Einflussfaktoren näher eingegangen. Eine klare Abgrenzung kann dabei nicht erfolgen, da Wechselwirkungen zwischen den Faktoren auftreten. Zu den wichtigsten Parametern, welche die Viskosität des Schmelzsalzes beeinflussen, zählen zum Beispiel die Temperatur, die Salz-Zusammensetzung und die Eigenschaften der eingeschlossenen nichtmetallischen Komponenten. Tenorio et al. ([16]) schreiben der Schmelzsalz-Oxid-Konzentration, Schmelzsalz-Fluorid-Konzentration und Bewegung den größten Effekt auf die Prozessleistungsfähigkeit zu.

2.1 Oxidgehalt

Durch die hohe Reaktivität zwischen Aluminium und Sauerstoff bildet sich eine externe Oxidschicht, welche das Metall vor einer weiteren Oxidation schützt ([4], [5], [12], [18]-[23]). Eine Oxidation kann auch nach Gleichung 1 durch Wasser erfolgen ([4], [17], [24]).



Es soll daher das Einbringen von Wasser und Feuchtigkeit (aus Luft, Schrott und Schmelzsalz) vermieden werden ([19], [22]-[24]). Die entstandene Oxidschicht ist sehr widerstandsfähig und auch bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt von Aluminium (660,37 °C) stabil. Dies verhindert das Zusammenfließen der Al-Teilchen beim Schmelzen ([19]) und umschließt das Metall ([5]).

Die oxidische Schutzschicht besteht hauptsächlich aus amorphem Al_2O_3 . Die Grund- oder Sperrschicht liegt direkt auf dem metallischen Al und geht nach außen in eine Deckschicht über. Die 5-10 nm dicke, wasserhaltige und poröse Deckschicht besteht zu einem kleinen Teil aus $\text{Al}(\text{OH})_3$. Dagegen ist mit 1-2 nm der Sperrfilm sehr viel dünner. Hohe Luftfeuchtigkeit kann die Oxidhülle wesentlich verdicken (auf $> 0,1 \mu\text{m}$). Mit zunehmender Dauer nimmt die von Sauerstoffangebot, Zeit und Temperatur abhängige Wachstumsgeschwindigkeit ab. ([23]) Die gesamte Schutzschicht hat demnach eine Dicke von insgesamt 4,5-12 nm bei Raumtemperatur und kann bei 550 °C 100 nm erreichen ([11]).

Oxidationsverluste während des Schmelzens sind von der Kontaktzeit, der Legierungssorte des Schrottes, der spezifischen Oberfläche (Stückgröße), vom O_2 -Partialdruck und von der Art und Weise der Schrott-Aufgabe in den Ofen abhängig. Durch eine thermische Vorbehandlung (Oxidation für 30 min bei 500 °C) wird eine Oxidschicht mit hoher Stabilität erzeugt, was die Koaleszenz beim nachfolgenden Schmelzprozess behindert. Es ist daher zu beachten, dass Aluminiumschrott möglichst schnell in das Salzbad eintaucht. ([19])

In Abbildung 1 ist die Entstehung von Krätze und infolgedessen der Aluminiumverluste dargestellt. Zuerst erfolgt die Bildung einer Oxidschicht auf der Schmelze (a); durch die Badbewegung findet ein Aufbrechen dieser Schicht statt (b). Die Oxidpartikel beginnen

abzusinken und dann wieder aufzuschwimmen (c) um schlussendlich zusammenzubacken (d). Durch Kapillarwirkung werden die Zwischenräume mit metallischem Al aufgefüllt (e). Das fein in der Krätze verteilte Metall beginnt zu oxidieren, es entsteht zusätzliche Krätze (f). Abschließend wird diese vom Schmelzbad abgezogen (g). In weiterer Folge tropft das flüssige Aluminium teilweise ab und oxidiert im Falle einer zu langsamen Abkühlungsphase weiter (h). ([23])

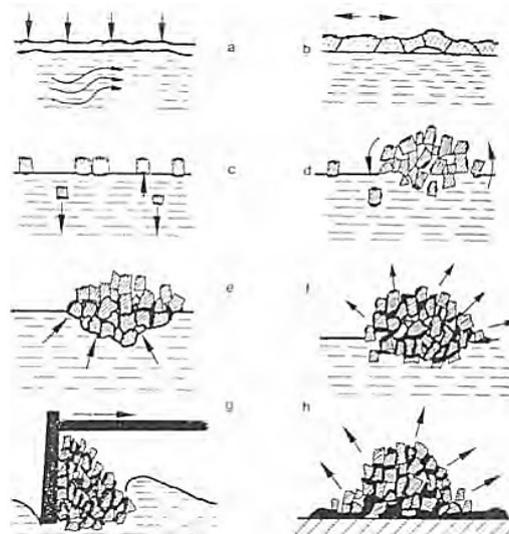


Abbildung 1: Krätze-Entstehung auf der Oberfläche von flüssigem Aluminium ([23])

Der hohe Oxidgehalt der in dieser Masterarbeit untersuchten Reststoffe hat seinen Ursprung in der großen thermischen und mechanischen Beanspruchung in der metallverarbeiteten Industrie.

Damit eine Koaleszenz zwischen den Tröpfchen und somit die Bildung eines Metallbades stattfinden kann, muss zuerst diese Schicht durch die Zugabe von Schmelzsatz (siehe Kapitel 2.2 Schmelzsatz) entfernt werden ([1], [7], [11], [13], [15], [21], [22], [25]). Eine schematische Darstellung des Schmelzprozesses eines Al-Tröpfchens unter Schmelzsatz sowie das Aufbrechen der Oxidschicht wird in Abbildung 2 dargestellt. Der genaue Mechanismus ist in der Literatur dabei noch nicht gänzlich geklärt ([1], [6], [24], [25]). Es ist jedoch festzuhalten, dass die Koaleszenz in mindestens zwei Schritten erfolgt. Als Erstes bilden sich Risse im Oxid und Salz dringt ein und als Zweites löst sich die Oxidschicht ab und verteilt sich. ([1], [6], [11])

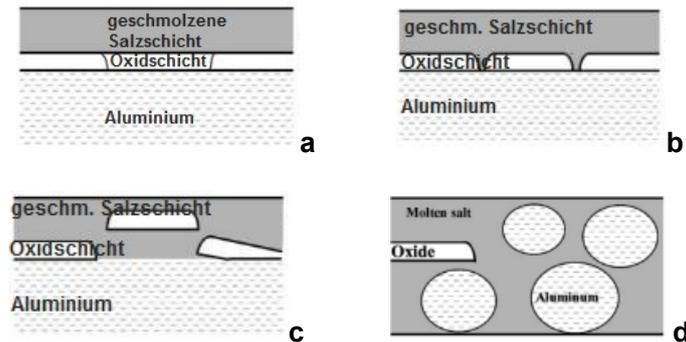


Abbildung 2: Entfernung der Oxidschicht durch Salz; Kontakt zwischen geschmolzenem Salz und Oxidschicht (a), Korrosion von Oxid (b), Ablösung von Oxid (c), Al-Tröpfchen im Salzbad (d) ([26])

Die in der Literatur beschriebenen Theorien umfassen beispielsweise, dass das Metall innerhalb der Oxidschicht eine kugelförmige Form annehmen will. Das wiederum verhindert der Oxidfilm, wodurch sich die Risse ausbilden. ([7]) Auch die Bildung spannungsaktiver Elemente, welche die Oberflächenspannung des Metalls dramatisch verringern und dadurch die Schicht entfernen, findet Erwähnung ([11], [27]). Ebenso sind die mechanische und die elektrochemische Energie als mögliche Hilfen zur Entfernung der Oxidschicht genannt ([25]). Eine weitere Theorie besagt, dass Natrium und Kalium als oberflächenaktive Elemente agieren, welche an die Metalloberfläche adsorbieren und damit eine Verringerung der Grenzschichtspannung zwischen Al und Salz auslösen. Dadurch entsteht ein Konzentrationsgradient, wodurch sich das Tröpfchen zu drehen beginnt. Diese Grenzflächen-Bewegung bildet eine ablösende Kraft, welche die Oxidschicht entfernt. ([7], [27], [28])

Thoraval et al. ([11]) zeigten, dass der oxidische Anteil im Reststoff einen direkten Einfluss auf das Metallausbringen aufweist. Je länger das Experiment dauert, desto höher kann bei gleichbleibender Koaleszenzeffizienz der Oxidgehalt in der Schlacke sein (siehe Abbildung 3). Bei der Zugabe von 2 % Kryolith kann ab 40 % Oxid unabhängig von der Experimentdauer kein zufriedenstellendes Koagulationsverhalten beobachtet werden.

Die Berechnung der Effizienz erfolgt nach folgender Gleichung 2:

$$\text{Koaleszenzeffizienz} = \frac{m_{\text{Tropfen}}}{m_{\text{Gesamt}}} \quad \text{Gleichung 2}$$

Hierbei ist m_{Tropfen} das Gewicht der Tropfen mit einem Durchmesser von $> 3,15$ mm und m_{Gesamt} das Gesamtgewicht der rückgewonnenen Tropfen. ([11])

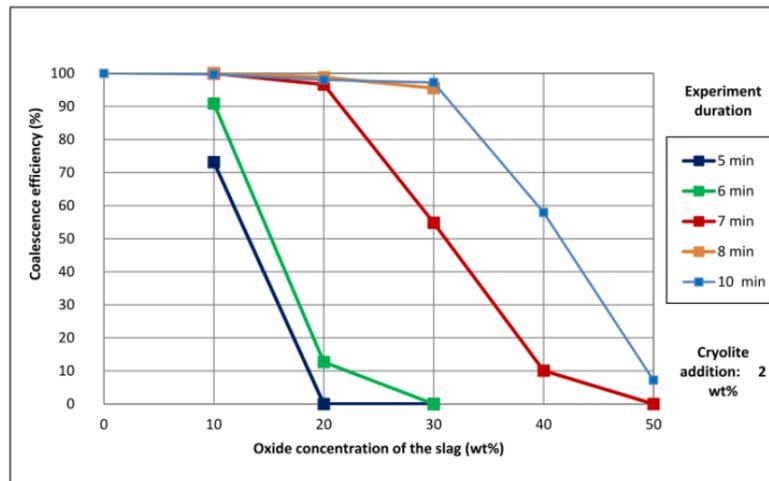


Abbildung 3: Einfluss der Dauer des Experiments [min] und des Oxidgehalts [M.-%] auf die Koaleszenzeffizienz [%] ([11])

In Abbildung 4 ist der Einfluss der Salzschlackenzusammensetzung auf die Koagulation bei verschiedenen Oxidgehalten in der Schlacke und unterschiedlichen Kryolith-Zugaben dargestellt. Für 2 M-% Kryolith liegen die niedrigsten Koaleszenzeffizienz-Werte aufgrund der Viskosität und Dichte der Salzschlacken bei 40 M-% und 50 M-% Oxid in der Salzschlacke. Sobald die Zugabe von Kryolith 6 % übersteigt, nimmt die Effizienz im Allgemeinen in der Schlacke ab. ([11])

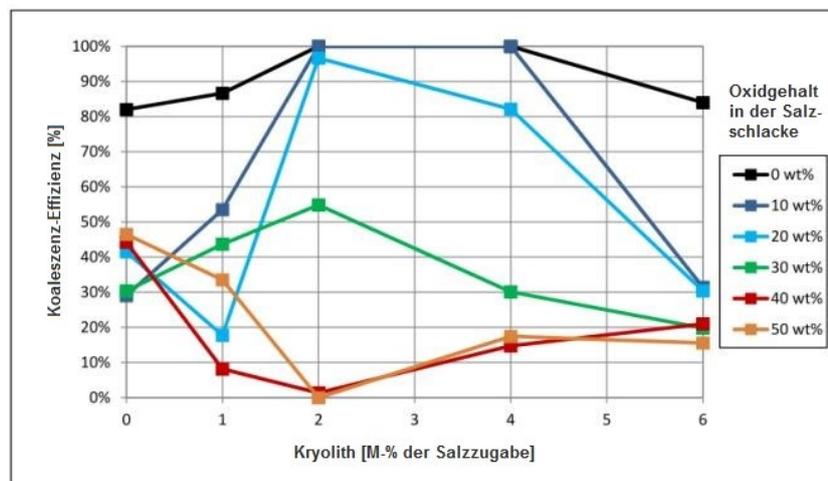


Abbildung 4: Einfluss der Salzschlacken-Zusammensetzung [M-%] auf die Koaleszenzeffizienz [%] (bei 7 min Experiment-Dauer) ([11])

2.2 Schmelzsatz

Schmelzsatz hat die Aufgabe, die Aluminium-Oxidschicht zu entfernen, Oxide und andere Verunreinigungen (wie z.B. Nitride oder Carbide) des Schrottes aufzunehmen und die Al-Schmelze vor Oxidation („Abbrand“ [4], [14], [19]) zu schützen ([1], [4]-[7], [9], [11]-[17], [19]-[22], [25], [27], [29]-[31]).

Folgende Eigenschaften sind für ein Schmelzsatz erforderlich ([6]):

- niedrige Dichte
- niedrige Viskosität
- Feuerfestausmauerung nicht angreifen
- keine Giftigkeit
- billig oder leichte Recyclbarkeit bei geringen Kosten
- leichte Trennbarkeit von der Schmelze

Außerdem soll das Schmelzsatz eine hohe Benetzbarkeit aufweisen und der Schmelzpunkt nahe dem des Aluminiums liegen. Eine große Aufnahmekapazität für Aluminiumoxid und nur eine geringe Löslichkeit für Al sowie keine hygroskopischen Eigenschaften sind ebenfalls von Vorteil. ([4])

Des Weiteren unterstützt das Schmelzsatz das Zusammenfließen der Metallteilchen in der flüssigen Salzschatte. Die Koaleszenz führt zu einer Vergrößerung des Durchmessers eines Metalltropfens. Das wiederum führt zur Erhöhung der Wahrscheinlichkeit der Abtrennung aus dem Schmelzsatz und somit zu einer Verbesserung des Metallausbringens. Die Koaleszenzkraft ist jedoch weder über die Thermodynamik noch durch den Effekt der Grenzflächenspannung näher definierbar. ([6])

Schmelzsatz besteht laut Literatur hauptsächlich aus einem Gemisch von NaCl und KCl und einem kleineren Anteil an Flussmittel. In reinem Chlorid-Schmelzsatz ohne Flussmittel ist das Zusammenfließen der Metalltröpfchen erschwert ([4], [25]). Es sind zwei verschiedene Gemische beschrieben. Zum einen gibt es das Salz mit 70 % NaCl und 30 % KCl, welches meist im europäischen Raum aufgrund von historischen Erfahrungen und seinem natürlichen Vorkommen ([27]) in Verwendung ist ([14], [15], [27], [30], [32]). Zum anderen die äquimolare Mischung mit 50 % NaCl und 50 % KCl, welche hauptsächlich in Amerika angewandt wird ([1], [2], [5]-[8], [10], [11], [18], [26]). Der äquimolaren Variante ist eine bessere Metall-Koaleszenz zugeschrieben als dem 70/30-Gemisch ([14]). Zudem entspricht dieses Verhältnis dem Eutektikum des binären NaCl-KCl-Systems ([2], [9], [10], [30]).

Es gibt Ansätze, den Gehalt an KCl zu senken. Durch eine teilweise Substitution von KCl durch NaCl wird eine Einsparung von bis zu 80 % der tatsächlichen Salzkosten erreicht

([27]), da Natriumchlorid billiger als Kaliumchlorid ist ([4], [9]). Ein Nachteil wäre jedoch der resultierende Anstieg des Schmelzpunktes, der zu höheren Energiekosten führen könnte ([24]). Auch für das europäische Gemisch besteht Einsparungspotential durch die Substitution von KCl durch NaCl. Dies sollte keine technologischen Probleme mit sich bringen, da bereits mit Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt von NaCl gearbeitet wird ([27]). Kaliumchloride haben allerdings eine geringere Viskosität und Oberflächenspannung, was das Fließvermögen steigert ([9]) und somit einen positiven Einfluss auf das Metallausbringen aufweist.

In Abbildung 5 (a) findet sich eine Darstellung der Liquidustemperatur des binären NaCl-KCl-Systems. Die durchgängige Linie in Abbildung 5 (a) beschreibt die mit Fact Sage berechnete Liquiduslinie. Die Liquidustemperatur (vgl. Abbildung 5 (b)) des 70/30 Gemisches aus unterschiedlichen Literaturstellen liegt zwischen 690 und 712 °C ([19], [24], [27], [30]), die Solidustemperatur zwischen 644 und 670 °C ([7], [9], [17], [19], [30]). Die minimale Liquidustemperatur befindet sich zwischen 645 und 665 °C und korrespondiert mit der äquimolaren Mischung. ([30]) Die Abweichungen der Werte kommen aus den unterschiedlichen Methoden zur Bestimmung der Phasentransformations-Temperaturen ([30]).

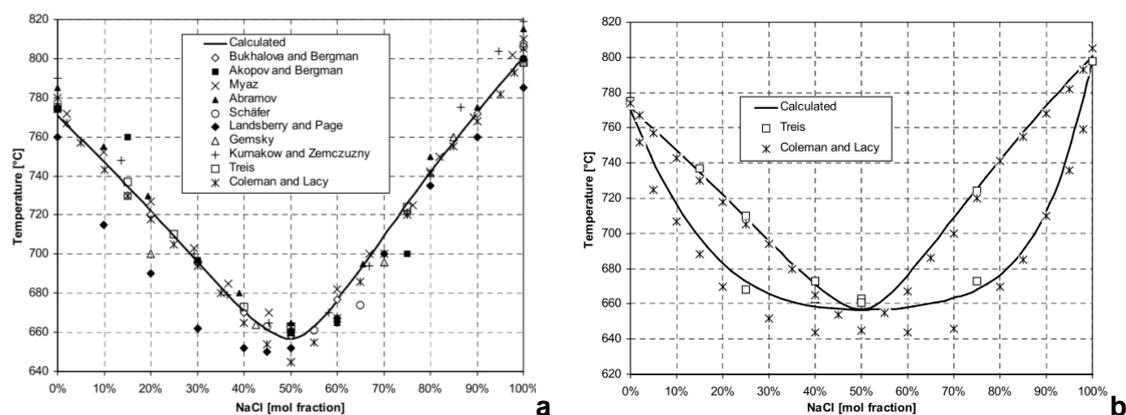


Abbildung 5: Das binäre System NaCl-KCl (a) und die Liquiduslinie des binären Systems (b), versch. Autoren ([30])

Der Salzfaktor, also die Menge an einzusetzendem Salz, ist durch die Menge an Salz pro nichtmetallischer Reststoffe definiert, wobei eine Gleichung zur Beschreibung des Salz factors, also der Salzmenge zu Oxidanteil des Einsatzstoffes, wie folgt lautet (Gleichung 3) ([12], [19], [24]):

$$\text{Salzfaktor} = m_{\text{Salz}} \cdot \frac{100}{m_{\text{Input}} \cdot (100 - \eta_{\text{Metall}})} \quad \text{Gleichung 3}$$

Dabei steht m_{Salz} für die Menge an Salz, m_{Input} für die Menge an eingesetztem Material und η_{Metall} für das Metallausbringen [%] im Al-Recycling-Prozess. ([12], [19])

Im Falle dieser Masterarbeit ist der Salzfaktor durch die Menge an Salz (m_{Salz}) pro Masse an Oxidgehalt im Brikett (m_{Oxid}) beschrieben (Gleichung 4). Die Bestimmung des oxidischen Anteils in den Reststoffen erfolgt experimentell über die Methode der Wasserstoffverdrängung (siehe Kapitel 4.1.1 Charakterisierung der Reststoffe und des Ausgangsmaterials).

$$\text{Salzfaktor} = \frac{m_{\text{Salz}}}{m_{\text{Oxid}}} \quad \text{Gleichung 4}$$

Im Allgemeinen ist in der Literatur erläutert, dass ein hoher Salzfaktor bei minderwertigem Schrott ein hohes Metallausbringen erwirkt. ([14])

In Abbildung 6 sind die Salz-zu-Schrott-Verhältnisse zweier verschiedener Schrottarten mit vergleichbarem Metallgehalt (Used Beverage Cans (a) und Al-Granulat (b)) im Literaturvergleich dargestellt ([24]). Der Verlauf ist ähnlich, wobei ab einem Salz-Schrott-Verhältnis von ca. 20 % bei den UBC bzw. ca. 50 % beim Al-Granulat eine Verschlechterung des Metallausbringens erfolgt. Bei beiden Versuchen ist ersichtlich, dass ab einem Salz-zu-Schrott-Verhältnis von 20 bzw. 40 % das Ausbringen absinkt. Je mehr Schmelzsatz zum Einsatz kommt, umso höher sind die Metallverluste in den Schlacken ([15]).

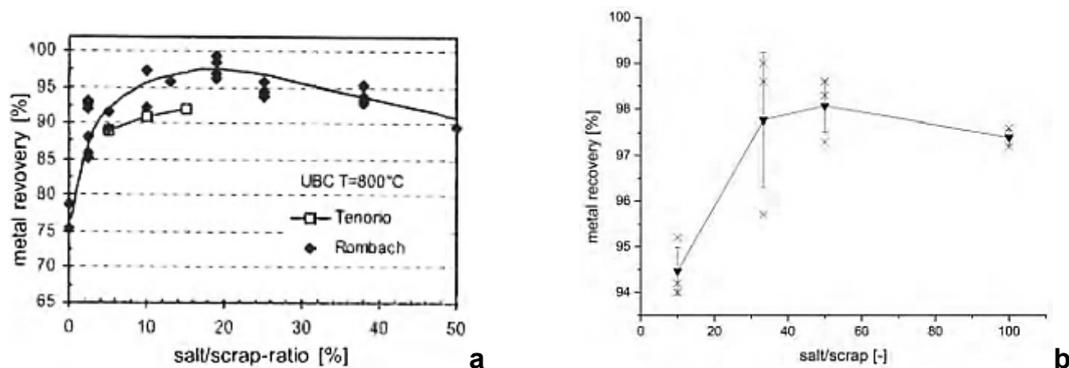


Abbildung 6: Vergleich des Einflusses des Salz-Schrott-Verhältnisses [%] auf das Metallausbringen [%] zweier Schrottarten, UBC (a) und Al-Granulat (b) ([24])

Sobald die eingesetzte Menge an Schmelzsatz ausreicht um ein Salzbad zu bilden, welches Fließfähigkeit aufweist (also ab einem Salzfaktor von >1), ist vom „Salzbadschmelzen“ zu sprechen ([19]). In Tabelle 1 sind die beschriebenen Salzfactoren aus der Literatur zusammengefasst.

Tabelle 1: Einige Salzfaktoren aus der Literatur

Literaturstelle	Salzfaktor	Eingesetzter Schrott	Eingesetztes Aggregat
[12]	1,5-2	Kalt gepresster AA336 Al-Legierungsschrott	Drehofen
[14]	2	Granulat und Drehspäne	Drehofen
[15]	0,9-1,8	Aluminiumschrott	Drehtrommelofen
	0,4-0,8		Kippdrehofen
[24]	1-1,2	Folien, verdichtete Chips	Drehtrommelofen
	0,5		Kippofen

Die Konzentration an Oxiden und anderen Verunreinigungen im Schmelzsalz nimmt über die Schmelzdauer zu und dieses wird zunehmend zähflüssiger, viskoser und trüber. Dabei schließt die Salzschlacke einen beträchtlichen Anteil an Aluminiumtröpfchen unterschiedlicher Korngrößen ein, was zu hohen Metallverlusten führt. ([1]-[3], [6], [7], [9], [11], [12], [14], [18], [20], [23], [25], [32]) Xiao und Ye ([2], [14]) beschreiben dieses Phänomen über die Grenzflächenspannung zwischen Metall und Salz sowie der Oberflächenspannung des Salzes. Sydykov und Roy ([3], [19]) nehmen Bezug auf die geometrische Form der Oxide. Die zunehmende Viskosität des geschmolzenen Salzes führt jedoch auch zu einem besseren Eindringen der Salzschlacke in die Oxidschichten, was wiederum dabei hilft, Oxide und Einschlüsse aus der Schmelze zu entfernen ([18]).

In der Literatur ist der Vorschlag genannt, das durch Oxide und Fremdstoffe verunreinigte Salz auszutauschen ([3], [7], [9]), falls die Menge an Salz nicht ausreichend ist. Eine Erneuerung der Salzschlacke führt jedoch zum Verlust der im Salz eingeschlossenen Metalltröpfchen ([12], [14], [25]).

Die meisten Komponenten der Salzschlacke sind hygroskopisch und müssen aufgrund der Explosionsgefahr durch die Bildung von Wasserstoff an einem trockenen Platz Aufbewahrung finden ([33]). Außerdem wird durch feuchtes Salz Wasserstoff ins Aluminium eingebracht ([13]), was die Schmelzausbeute verringern kann ([19]). Aus umwelttechnischen Gründen ist die Entsorgung bzw. Deponierung von Salzschlacke aufgrund ihrer hohen Reaktivität ([33]) nicht möglich ([4], [6], [13], [19], [20], [32]). Salzschlacken sind gefährliche Abfälle ([20]) (Abfallschlüsselnummer: 312191) und es findet eine Aufbereitung in einer Salzschlackenaufbereitungsanlage statt. Ein Verfahren ist beispielsweise das Löse-Kristallisationsverfahren (B.U.S.-Verfahren [34]), wie in Abbildung 7 dargestellt.

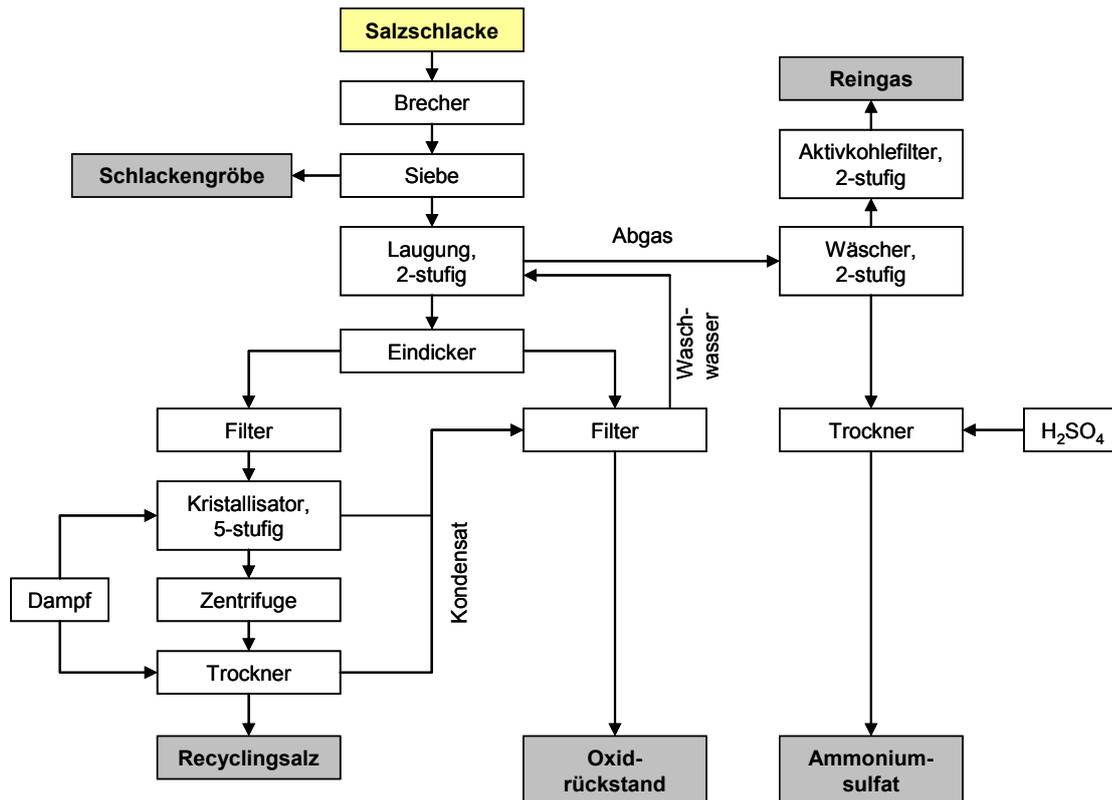


Abbildung 7: Schema des Salzschlackenaufbereitungsverfahrens ([34])

Bei dieser Technologie erfolgt zuerst das Brechen und Mahlen der Schlacke, dann das Sieben, um die metallischen Wertstoffe rückzugewinnen ([19], [20], [34]), gefolgt vom Auslaugen mit Wasser bei Raumtemperatur ([4], [6], [19], [20], [34]), was einen gesättigten Salz-Schlamm erzeugt, welcher dann unter Vakuum gefiltert ([6], [20]) und kristallisiert wird ([4], [19], [34]). Dadurch findet die Erzeugung einer klaren Salzlösung und eines Aluminiumoxid-Kuchens statt, wobei am Ende des Prozesses über 80 % des metallischen Aluminiums und das Schmelzsatz zur Gänze wiedergewinnbar sind ([6], [34]).

2.3 Flussmittel

Durch die Zugabe von Fluoriden zum Salzgemisch aus NaCl und KCl ist es möglich, das Metallausbringen zu verbessern. Grundsätzlich bricht sich das auf zwei Faktoren herunter. Einerseits erfolgt die Abnahme der Viskosität des Schmelzsatzes und andererseits die Verbesserung des Aufbrechens der Oxidschicht (und somit deren Ablösung) ([1], [2], [5], [6], [14], [15], [30]). Ohne Fluoridsalze findet die Ablösung der Oxidschicht nur sehr langsam statt, was das Zusammenfließen der Metalltröpfchen im Salz behindert ([6], [7], [15], [30]). Des Weiteren kann eine große Menge an Metalltröpfchen in fein verteilter Form aufgrund der hohen Viskosität im Schmelzsatz eingeschlossen sein, was zu geringerer Metallausbeute führt ([2]).

In Tabelle 2 findet sich eine Übersicht von einigen in der Literatur verwendeten Flussmitteln und, falls angegeben, deren angewandte Menge in den beiden Chloridsalz-Mischungen.

Tabelle 2: In der Literatur verwendete Flussmittel für die beiden NaCl-KCl-Mischungen

Verwendete Flussmittel	50 % NaCl - 50 % KCl		70 % NaCl - 30 % KCl	
	Literaturstelle	Menge [M-%]	Literaturstelle	Menge [M-%]
Na_3AlF_6	[1], [3], [7], [8], [10], [15], [17], [26], [27]	1-15 %	[14], [23], [27]	1-20 %
CaF_2	[3], [5], [7], [8], [15], [26], [27]	1-5 %	[15], [23], [24], [27], [32]	1-5 %
NaF	[3], [5], [7], [8], [10], [15], [17]	1-5 %	[15], [23]	1-5 %
KF	[3], [5], [7]-[10]	1-5 %	[23]	1-3 %
LiF	[3], [7], [8], [10]	1-5 %		
AlF_3	[7], [8], [10]	1-5 %	[23]	1-3 %
MgF_2	[7], [10]	5 %		
LiCl	[10]			

Untersuchungen zeigten, dass die unterschiedlichen Arten von Fluoriden nicht alle gleich effektiv sind, wobei es hier keinen Konsens zwischen den Autoren gibt ([24]). Sydykov et al. ([15]) sagen beispielsweise, dass bei Al-Gusslegierungen der Fluoridtyp aufgrund der hohen Koaleszenz-Rate der Metall-Tröpfchen kaum einen Effekt auf das Metallausbringen und den Gehalt an metallischem Aluminium in der Schlacke hat. In Tabelle 3 ist ein Überblick von den in der Literatur vorgeschlagenen Flussmitteleffizienz-Reihenfolgen gegeben, wobei jeweils von links nach rechts die Effizienz ansteigt.

Tabelle 3: Flussmitteleffizienz in der Literatur

Literaturstelle	Flussmitteleffizienz
[6], [16]	$\text{CaF}_2 < \text{NaF} < \text{Na}_3\text{AlF}_6 < \text{KF}$
[16], [26]	$\text{Na}_3\text{AlF}_6 < \text{LiF} < (\text{MgF}_2, \text{CaF}_2) < \text{NaF} < \text{KF}$
[19]	$\text{CaF}_2 < \text{Na}_3\text{AlF}_6 < \text{NaF} < \text{LiF}$
[15]	$\text{MgF}_2 < \text{CaF}_2 < (\text{NaF}, \text{KF}, \text{LiF}, \text{Na}_3\text{AlF}_6)$

Friesen et al. ([7]) teilten die Fluoride nach dem Grad des Ablösens der Oxidschicht und Förderns der Koaleszenz in drei Kategorien ein: exzellent, gut und mittelmäßig. NaF, KF und Na_3AlF_6 sind dabei exzellente und LiF und AlF_3 gute Zugaben. Mit CaF_2 und MgF_2 ist das Zusammenfließen zumindest ([19]) mittelmäßig. ([6], [7]) Auch für Thoraval et al. ([11]) scheint es, dass Na_3AlF_6 und NaF die geeignetsten Ergebnisse bringen.

Die Temperatur bestimmt, wie gut sich Flussmittel im Schmelzsatz löst. Nach Bolivar et al. ([27]) liegt die maximale Löslichkeit von CaF_2 bei 802 °C bei 5% in einem reinen NaCl-CaF_2 -Gemisch und bei $3,3\%$ in den europäischen und amerikanischen Gemischen. Bei 770 °C erreicht diese bei CaF_2 $2,9\%$ im europäischen Gemisch. Milke et al. ([30]) fanden heraus, dass in Koaleszenz-Tests eine Addition von 5% CaF_2 in das 70NaCl-30KCl Schmelzsatz bei 830 °C zu ungelösten CaF_2 -Partikeln in der Schmelze führt, mit 3% wurde kein ungelöstes CaF_2 beobachtet. Sie trafen die Aussage, dass bei der bei 750 °C typischen Schmelztemperatur im Aluminium-Recycling nur maximal $1,9\%$ CaF_2 homogen in dem amerikanischen äquimolaren Schmelzsatz gelöst werden kann, im Gegensatz zu maximal $2,6\%$ CaF_2 im europäischen Schmelzsatz. In Tabelle 4 findet sich noch eine Übersicht von der Löslichkeit des Flussmittels im Schmelzsatz.

Tabelle 4: Löslichkeit von CaF_2 bei verschiedenen Temperaturen in drei möglichen Gemischen

Literatur- stelle	Temperatur	Reines NaCl-CaF_2 - Gemisch	Europäisches Gemisch	Amerikanisches Gemisch
	[°C]	[% CaF_2]	[% CaF_2]	[% CaF_2]
[19]	800		3,5	
[27]	802	5	3,3	3,3
	770		2,9	
[30]	830		5; ungelöste Partikel	
			3	
	750		2,6	1,9

In Abbildung 10 (a) ist zu erkennen, dass bei Al-Spänen, einem Salz/Schrott-Verhältnis von 40% und bei 800 °C der Einfluss von CaF_2 auf das Metallausbringen ein exponentielles Verhalten aufweist. Der Austrag steigt stark an und bleibt dann konstant; der Knickpunkt ist bei etwa $0,5\text{ M-}\%$. Die Metall-Fraktion in der resultierenden Salzschlacke sinkt bis zu $2\text{ M-}\%$ CaF_2 stetig und bleibt dann fast gleich (Abbildung 10 (b)). ([27]) Demnach wäre ein Flussmittelgehalt von mindestens $0,5$ bis maximal 2% CaF_2 für ein gutes Ausbringen und möglichst wenig Metallfraktion in der Salzschlacke nötig.

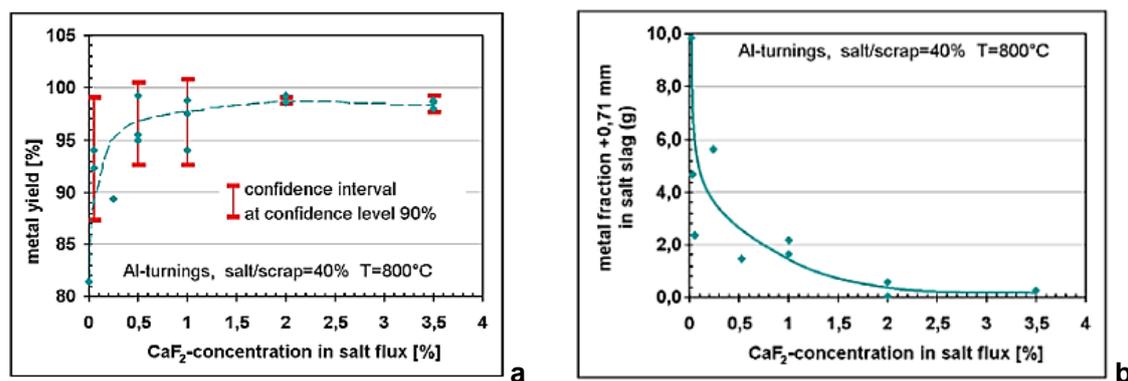


Abbildung 10: Effekt der CaF_2 -Konzentration im Salzbad [%] auf das Metallausbringen [%] (a) und auf Metallverluste (b) ([19], [27])

Eine Erhöhung von Fluorid-Konzentration und Temperatur führt zu einer Steigerung des Metallausbringens und senkt dementsprechend die Metallverluste mit der Schlacke ([15]). Ein CaF_2 -Gehalt von über 0,5 % ([30]) bzw. über 3 % ([15]), ist aber für die Gusslegierung nicht notwendig und steigert die Verluste von Aluminium im Schmelzsalz aufgrund von geringeren Grenzflächenspannungen zwischen Salz und Metall ([30]). Es ist auch teilweise eine Konzentrationsspanne von CaF_2 im Schmelzsalz zwischen 2 und 5 M-% angegeben ([7], [15], [24], [30]). Mögliche Gründe für diese Spanne sind die Menge an nicht-metallischen Komponenten, die verschiedenen Legierungen und die unterschiedliche Oberflächen-Morphologie der untersuchten Rohmaterialien. ([24])

Thoraval et al. ([11]) zeigten in ihren Experimenten mit Al-Schnitzeln, dass sich bei einer Zugabe von 2 % Kryolith die Tröpfchen je nach Oxidgehalt unterschiedlich verhalten (vgl. Abbildung 11). Eine Steigerung von Aluminiumoxiden in der Salzschlacke führt zu einem Anstieg der Anzahl der Tropfen und einer Verringerung ihres Durchmessers. Ab einem Gehalt von 50 % Oxid wandeln sich die Tropfen in Plättchen um, was durch die hohe Viskosität der Salzschlacke und den damit verbundenen verringerten Wärmetransfer erklärbar ist.

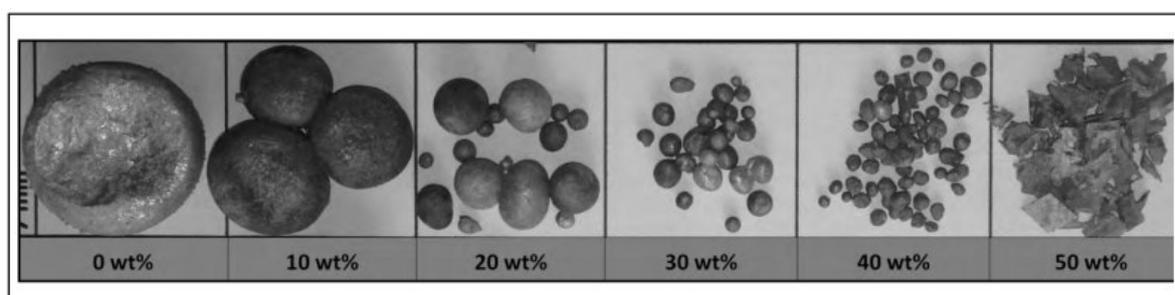


Abbildung 11: Al-Tröpfchen für eine Experiment-Dauer von 7 min in Abhängigkeit des Oxidgehalts [M-%] in der Schlacke bei 2 % Kryolith Zugabe ([11])

Die Koaleszenz hängt stark von der Salzschlacken-Zusammensetzung ab. Flussmittel und Oxide haben gegensätzliche Effekte auf die Koagulation. Eine Steigerung des Oxidgehalts in der Schlacke verursacht nahezu immer eine Reduktion der Koaleszenzeffizienz. Die Oxide verschlechtern die Salzschlacken-Eigenschaften durch Erhöhung von deren Dichte und Viskosität und machen damit die Setzung der Metall-Tröpfchen und die Trennung des Metalls von der Schlacke sehr schwer. ([11]) Das Ergebnis der Zugabe von Fluoriden ist demnach die Summe der Kapazität des Aufbrechens der Oxidschicht plus die Herabsetzung der Viskosität ([5]). Steigt die Konzentration an Fluorid-Zugabe, steigt auch die Koaleszenz ([7], [13]).

Saeed-Akbari ([6]) zeigt in Abbildung 12, dass das Ausbringen bei jeglicher Fluorid-Zugabe sehr hoch ist. Sie meint aber dennoch, dass der Oxidanteil im geschmolzenen Schmelzsatz und der Einfluss der Oxidkonzentration auf die Viskosität das Ausbringen mehr beeinflusst als Fluorid-Typ oder -Konzentration.

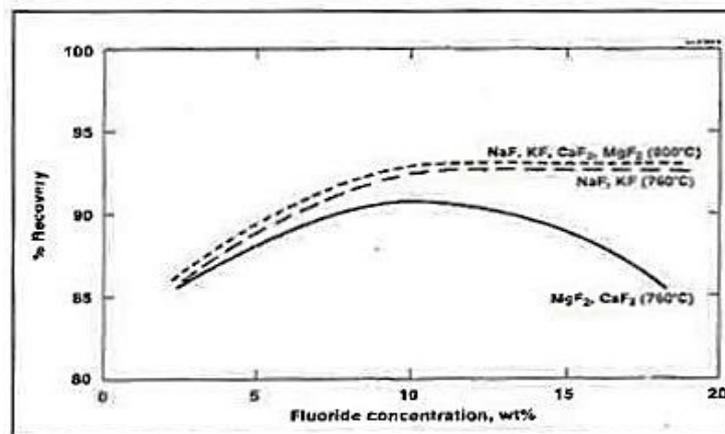


Abbildung 12: Effekt der Fluorid-Konzentration [M-%] und Temperatur auf das Ausbringen [%] ([6])

Sydykov et al. ([15]) führten Untersuchungen zum Koaleszenz-Raten-Koeffizient für UBC-Plättchen durch. Die Rate steigt bei Erhöhung der CaF₂-Konzentration und hat ein Maximum bei 2-3 %; eine weitere Steigerung an Flusspat senkt die Rate wieder (siehe Abbildung 13 (a)). Bei 5 % war die Salzschnmelze diffus und am Boden des Tiegels befand sich ungelöstes Material. Bei 10 % gab es so viel Ungelöstes, dass die Aluminium-Tropfen den Boden des Tiegels nicht erreichten. Bei gleichen Fluorid-Konzentrationen ist die Koaleszenz-Rate von Aluminium-Tropfen höher mit Kryolith und NaF als mit Flusspat (vgl. Abbildung 13 (b)).

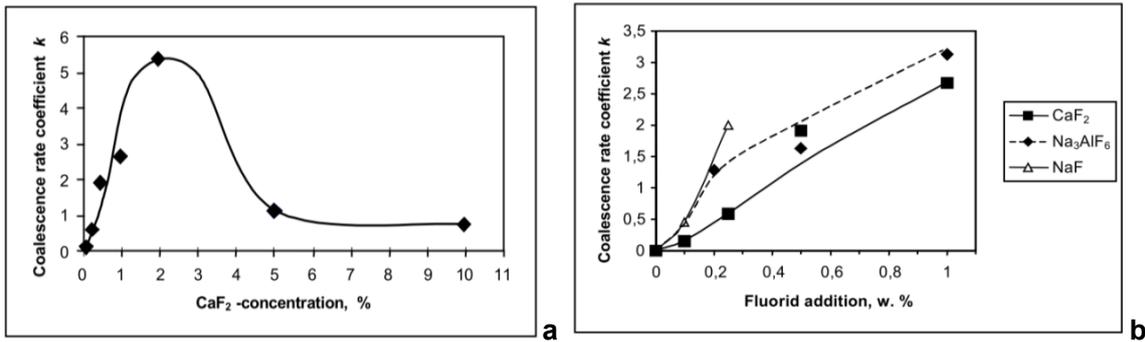


Abbildung 13: Koaleszenz-Raten k mit CaF_2 [%] (a) und mit verschiedenen Fluoriden [M-%] (b) für UBC-Plättchen (99,8 % Al-Gehalt), 830 °C ([15])

Ein Übermaß an Chloriden und Fluoriden führt zur Bildung von Kratern und Dendriten, was wiederum zu Aluminiumoxiden in der Form von Krätze führt ([35]).

2.4 Salzbad-Parameter

Salzeigenschaften wie Dichte, Viskosität oder Oberflächenspannung können einen großen Einfluss auf das Koaleszenz-Verhalten haben ([1]). Aber auch Grenzflächenspannungen, Benetzung und Temperatur spielen eine wichtige Rolle bei der Wirkung eines Schmelzsalz-Flussmittel-Gemisches. Nachfolgend soll eine Darstellung aller dieser beeinflussenden Parameter erfolgen.

2.4.1 Dichte

In Abbildung 14 ist die Steigerung der Dichte des reinen NaCl-KCl Schmelzsalz-Gemisch dargestellt ([2]). Mit der Zunahme von NaCl in der Mischung steigt auch die Dichte bei gleich bleibender Temperatur.

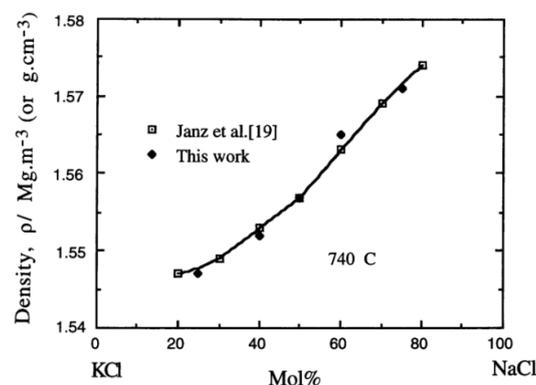


Abbildung 14: Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$] der 50/50-NaCl-KCl-Mischung [Mol.-%], 740 °C ([2])

Die Zugabe von Fluoriden steigert die Dichte der geschmolzenen Salze ([2], [3]). In Abbildung 15 ist die Zunahme der Dichte bei der Zugabe von NaF, LiF, KF und Na₃AlF₆

ausgehend von der äquimolaren Mischung aus NaCl-KCl zu sehen. Die höchste Steigerung ergibt sich durch Kryolith.

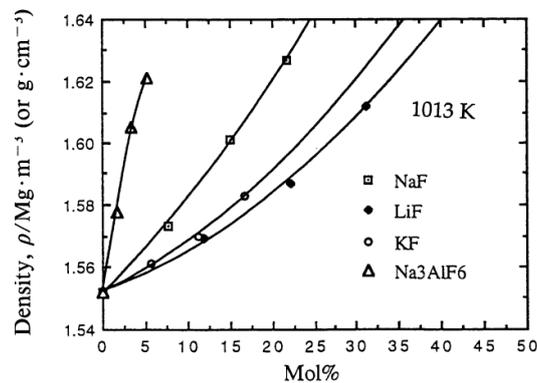


Abbildung 15: Die Änderung der Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$] durch Zugabe von diversen Fluoriden [Mol.-%] zum äquimolaren Gemisch aus NaCl-KCl ([2], [3])

Durch den starken Anstieg der Dichte des Schmelzsatzes verringert sich der Dichteunterschied zwischen Salz und Metall; dies hemmt die Trennung des Metalls vom Salz und weiter die Setzung der Metall-Phase ([2], [3], [14]). Daher sollte die Zugabe von Kryolith auf das für eine adäquate Prozessleistungsfähigkeit nötige Minimum beschränkt sein ([14]), um eine gute Trennung des geschmolzenen Al von der Salzschlacke zu gewährleisten ([4]). Die Steigerung von Oberflächenspannung und Dichte durch die Zugabe von Fluoriden kann das Untertauchen der Tropfen oder des Schrott-Partikels im Salz negativ beeinflussen ([2]).

2.4.2 Viskosität

Die Viskosität ist definiert als die Zähigkeit oder als die Reibungskraft zwischen Fluidteilchen ([36]). Sie kann auch als Fließwiderstand bezeichnet werden. Ihr Kehrwert, die Fluidität oder Fließfähigkeit bzw. das Fließvermögen, ist die physikalische Eigenschaft eines Stoffes zu fließen ([37]). Die Viskosität entsteht aus intermolekularen Kräften ([38]) und steigt im Regelfall, wenn die Temperatur abnimmt ([36]).

Die Viskosität des geschmolzenen Salzes steigt stark mit der Zunahme der Oxid-Konzentration in der Schmelze an ([3]). Ihre Verringerung erleichtert die Bewegung der kleinen Aluminium-Tropfen, welche in der Salzsicht eingeschlossen sind und sie ermöglicht eine bessere Koaleszenz ([3]-[5]).

Bei Zunahme der Fluorid-Menge ist ein Anstieg des Metallausbringens zu beobachten (siehe Kapitel 2.3 Flussmittel). Fluorid-Zugaben verbessern außerdem die Auflösungsgeschwindigkeit und den korrosiven Angriff auf die Oxide ([5]). In Abbildung 16 ist die Änderung der kinematischen Viskosität des äquimolaren Gemisches aus NaCl und KCl als eine Funktion der Zugabe von Fluorid und Kryolith bei 800 °C dargestellt ([3]). Bis zu

einer Zugabe von etwa 2 % sowohl CaF_2 als auch Na_3AlF_6 ist eine Senkung der Viskosität erkennbar. Ab etwa 2 % CaF_2 -Gehalt steigt die Viskosität wieder an.

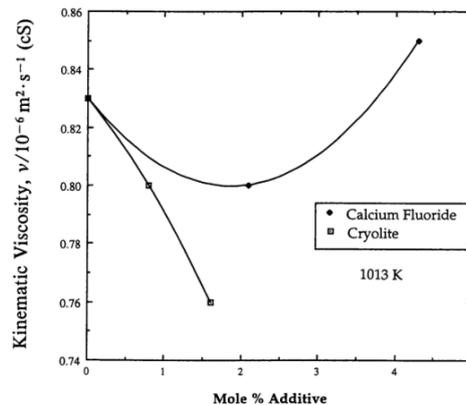


Abbildung 16: Die Änderung der kinematischen Viskosität [$10^{-6} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] durch die Zugabe von CaF_2 und Na_3AlF_6 [Mol.-%] zum 50/50- NaCl - KCl -Gemisch, 740 °C ([3])

2.4.3 Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung beschreibt die Festigkeit des Oberflächenfilms, welcher die Flüssigkeitsoberfläche bedeckt. Dieser ist umso fester, je größer die Oberflächenspannung ist. Diese entsteht, wie auch die Viskosität, aus intermolekularen Kräften. ([38])

Das Metallausbringen und das Einschmelzverhalten des Prozesses hängen von den Grenzflächen und Oberflächeneigenschaften des Systems ab, wie beispielsweise der Grenzflächenspannung zwischen Metall und Salz sowie zwischen Oberfläche und Oberflächenspannung des Salzes. ([2])

Eine hohe Festigkeit des Oberflächenfilms verhindert das Benetzen der Aluminium-Tropfen und damit deren Einsinken in das geschmolzene Salz ([2]). Vorteilhafte Bedingungen für die Entfernung von Oxiden sind gegeben, wenn die Oberflächenspannungen von Metall/Salz und Oxid/Salz klein und die Oberflächen gut benetzt sind ([6]). Die Zugabe von Fluoriden zum Schmelzsalz steigert die Oberflächenfilmfestigkeit von geschmolzenen Salzen signifikant ([2]).

Die Oberflächenspannung des reinen NaCl - KCl -Schmelzsalzes ist in Abbildung 17 zu sehen. Bei gleicher Temperatur steigt die Festigkeit des Oberflächenfilms mit der Zunahme von NaCl an.

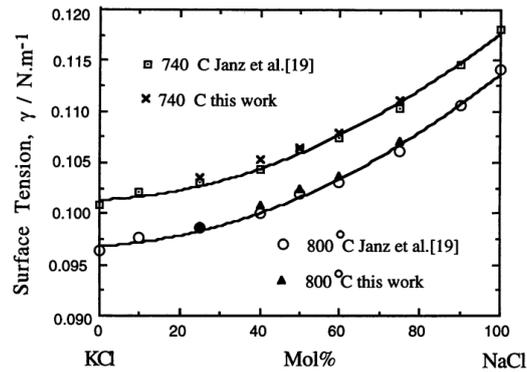


Abbildung 17: Oberflächenspannung [$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$] der 50/50-NaCl-KCl-Mischung [Mol.-%] ([2])

Die Zugabe von Fluoriden zum NaCl-KCl Gemisch hat eine Steigerung der Oberflächenspannung zur Folge (siehe Abbildung 18 (a) - (d)) ([2]). Dieser Anstieg nimmt mit zunehmender Menge an Fluorid zu.

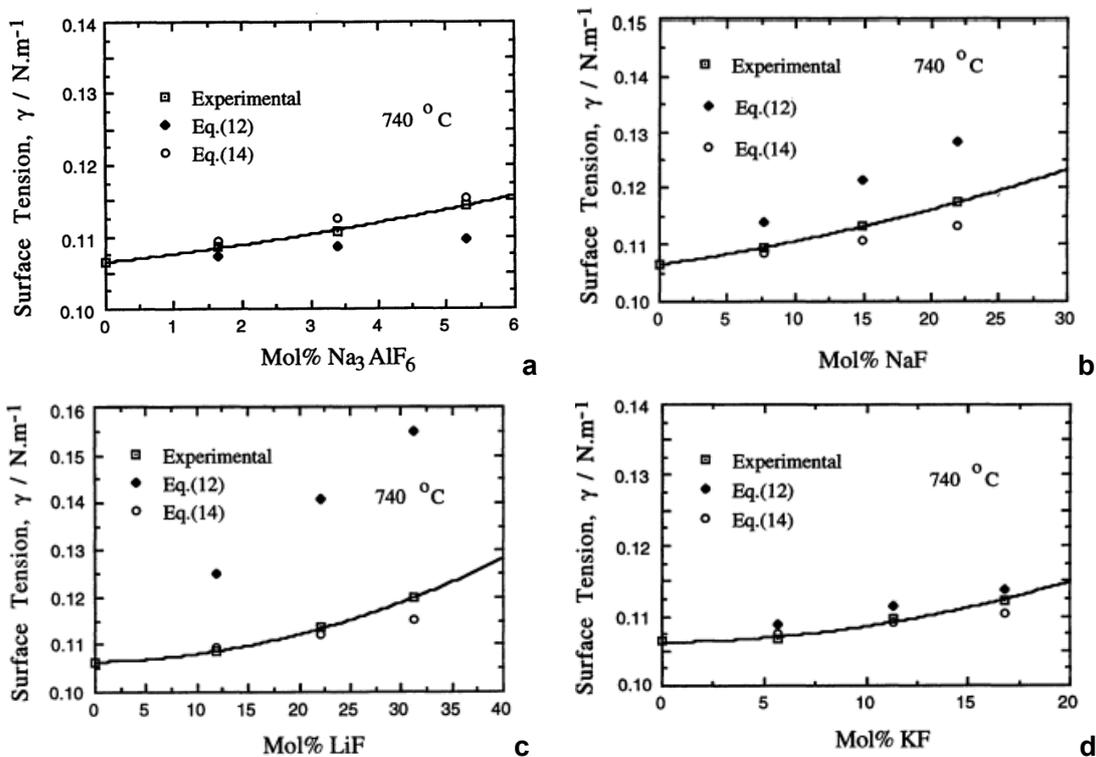


Abbildung 18: Oberflächenspannung [$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$] der äquimolaren NaCl-KCl-Mischung mit Zugaben [Mol.-%] von Na_3AlF_6 (a), NaF (b), LiF (c) und KF (d) aus den Versuchen mit zwei theoretischen Modellen ([2])

Manche Komponenten des Schmelzsatzes, speziell die, welche Fluorid enthalten, agieren als oberflächenaktive Elemente und sind leicht an der Metalloberfläche adsorbierbar ([11], [27]). Die spannungsaktiven Elemente verringern die Oberflächenspannungen zwischen Metall und Salz stark, was eine ablösende Kraft erzeugt. Die Verteilung dieser Elemente ist auf der Oberfläche nicht gleichmäßig und so zwingt der Konzentrationsgradient die Metall-

Tröpfchen, sich in einer Grenzflächen-Bewegung zu drehen. ([27]) Dieser Vorgang entfernt die Oxidschicht ([11], [13], [27]). Die Metall-Tröpfchen können nun koagulieren und ein Metallbad bilden ([27]). Chlorid-Salze und auch AlF_3 und MgF_2 zeigen diese Eigenschaft in einem viel geringeren Ausmaß. Mit NaF und KF-Salzen nimmt das Aluminium sehr leicht etwas Natrium oder Kalium auf, welche beide oberflächenaktive Elemente sind. ([13])

2.4.4 Grenzflächeneigenschaften

Die Grenzflächenspannung ist als die Oberflächenspannung zwischen zwei Flüssigkeiten definiert ([39]).

Die Zugabe von Fluoriden zur äquimolaren NaCl-KCl-Mischung senkt die Grenzflächenspannung zwischen Schmelzsalz und Aluminium ([6], [14], [19], [26]) und ermöglicht eine bessere Koaleszenz ([2], [7]-[10]). Bei Kalium- sowie Lithiumfluorid und Kryolith kann dieser Effekt um etwa 20-50 % betragen ([6]). Höhere Grenzflächenspannungen hingegen begünstigen einerseits die Al-Tropfen-Koaleszenz in Salz, erhöhen aber andererseits die Aluminiumverluste ([19]). Ein Absenken hilft dabei, die Oxidstruktur aufzubrechen ([26]) und ist damit ein gutes Mittel zur Evaluierung der Stärke eines Salzes ([6]).

Saeed-Akbari ([6]) schreibt, dass vorteilhafte Bedingungen für die Entfernung von Oxiden gegeben sind, wenn die Spannungen an den Grenzflächen von Metall/Salz und Oxid/Salz klein und die Oberflächen gut benetzt sind. Die Grenzflächenspannungen könnten durch Metallatom-Adsorption auf der Grenzfläche Metall/Salz, Oberflächenspannungen der Salzschnmelze sowie Massentransport auf der Metalloberfläche beeinflussbar sein.

In Abbildung 19 ist die Änderung der Grenzflächenspannung durch die Zugabe von Flussmitteln wie CaF_2 , MgF_2 , LiF, NaF und KF zu sehen. Je größer die Menge an Fluorid, desto niedriger ist diese, wobei für CaF_2 die geringste Änderung im Vergleich zu den anderen Fluoriden erkennbar ist.

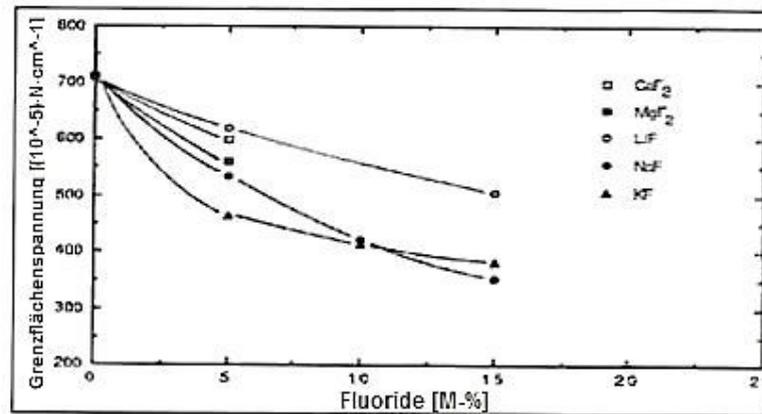


Abbildung 19: Änderung der Grenzflächenspannung [$(10^{-5}) \cdot \text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$] zwischen Aluminium/äquimolarem NaCl-KCl als eine Funktion von Flussmittel-Zugabe [M-%], 740 °C ([6])

Die Grenzflächenspannung zwischen geschmolzenen Salzen und Aluminium ist durch Fluorid-Ionen bestimmt. Die Spannung an der Grenzfläche zwischen Al und äquimolarer NaCl-KCl-Mischung mit Fluorid-Zugabe wird in Abbildung 20 gegen die aktive Fluorid-Ionen-Konzentration aufgetragen. ([15]) Je mehr aktive Fluorid-Ionen enthalten sind, desto stärker sinkt die Grenzflächenspannungen bei der Zugabe der Fluoride, wobei sie für Na_3AlF_6 und CaF_2 ab einer Fluorid-Ionen-Konzentration von etwa 0,5 % nicht mehr so stark sinkt wie bei den anderen Fluoriden.

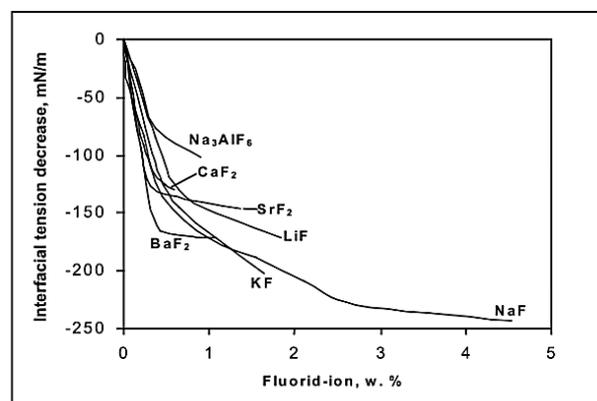


Abbildung 20: Abnahme der Grenzflächenspannung [$\text{m} \cdot \text{Nm}^{-1}$] bei Schmelzen aus Al und äquimolarem NaCl-KCl abhängig von der „aktiven“ Fluorid-Ionen-Konzentration [M-%] ([15])

Tenorio et al. ([5]) maßen dem Effekt der Grenzflächenspannung dagegen wenig Relevanz in der Aluminium-Wiedergewinnung bei, da Kryolith weniger Einfluss auf diese hat als andere Fluoride. Die Zugabe führt aber zu einem effektiven Anstieg im Al-Ausbringen.

2.4.5 Benetzung

Wenn die Oberflächenspannung durch Wechselwirkungen einer Flüssigkeit nach innen erzeugt wird, ist die Benetzung die Wechselwirkung einer Flüssigkeit nach außen. Wasser beispielsweise zeigt diese mit Baumwolle, Papier und Holz, weil die Wassermoleküle auf diesen Material-Oberflächen ebenfalls Wasserstoffbrückenbindungen bilden, die ein paar der Bindungen zwischen den Wassermolekülen ersetzen. Wasser maximiert seinen Kontakt mit den Materialien, indem es sich auf ihnen ausbreitet und sie damit benetzt; es macht sie also nass. ([38])

Um Aluminium aus Schrott wiederzugewinnen und damit das Salz die Oxidschicht und die Oberflächen-Verunreinigungen absorbieren kann, muss die Benetzungsfähigkeit des Salzes zum Oxid-Film des Schrottes höher sein als die des geschmolzenen Aluminiums ([4], [14]). Die Al-Oberflächen sollten demnach gut benetzt sein, damit die Tropfen in das geschmolzene Salz sinken können ([6], [11]). Die Benetzungsfähigkeit ist durch die Zugabe von Fluoriden verbessert ([14]) bzw. beschleunigt ([18]).

2.4.6 Temperatur

Was das Metallausbringen betrifft, finden Sydykov et al. ([15]), dass, neben der Fluoridkonzentration im Salz, die Temperatur eine große Rolle spielt. Die Erhöhung dieser beiden Parameter steigert das Ausbringen und senkt daher die Metallverluste in den Schlacken. Die Temperatur hat auch Einfluss auf den Oxidfilm. Antrekowitsch et al. ([23]) stellten fest, dass die Oxidschicht-Wachstumsgeschwindigkeit neben Sauerstoffangebot und Zeit auch von der Temperatur abhängig ist.

Zu den wichtigsten Parametern, welche die Viskosität des Schmelzsalzes beeinflussen, zählen die Temperatur, die Salz-Zusammensetzung und die Eigenschaften der eingeschlossenen nichtmetallischen Komponenten. ([14])

Was den Einfluss der Temperatur auf das Fließvermögen betrifft, finden sich in der Literatur einige Hinweise. Sowohl Majidi et al. ([18]), als auch Utigard et al. ([13]) und Xiao et al. ([14]) zählen die Temperatur zu den wichtigsten Parametern, welche die Viskosität der Salzschlacke erhöhen bzw. das Fließvermögen ([7]) der Salzschlacke verbessern. Majidi et al. fanden heraus, dass sich allerdings mit erhöhter Temperatur und Dauer auch die Wasserstoffaufnahme und Schmelzoxidation beschleunigen. Sydykov ([19]) beschreibt, dass das Salz mit steigender Temperatur schneller verdampft und damit die Viskosität der Salzschlacke und in weiterer Folge die Metallverluste steigen. Hiraki et al. ([40]) dagegen sprachen Temperatur und Schmelzsalzzusammensetzung keinen großen Einfluss auf die Entfernung von Verunreinigungen zu.

Der Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit des Flussmittels im Schmelzsatz, welcher vom Gemisch abhängig ist und stark variieren kann, ist bereits im Kapitel 2.3 Flussmittel näher beschrieben.

Tenorio et al. ([16]) beschrieben, dass die Salzbad-Leistungstärke eine Funktion der Temperatur ist. Bei 800 °C beobachteten sie das schlechteste Ausbringen, was sie der höheren Oxidationsrate zuschreiben (vgl. Abbildung 21).

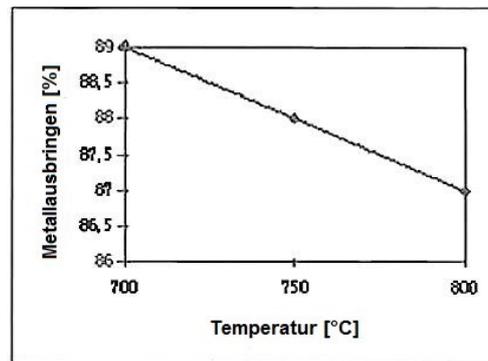


Abbildung 21: Einfluss der Temperatur [°C] auf das Metallausbringen [%] (äquimolare Mischung NaCl/KCl ohne Flussmittelzugabe) ([16])

In Abbildung 22 ist der Einfluss der Temperatur auf die Aluminiumverluste dargestellt. Selbst ohne Flussmittel-Zusätze steigen die Verluste leicht mit zunehmender Temperatur an, bei Zugaben von NaF, Kryolith und AlCl_3 ist diese Tendenz noch deutlicher zu erkennen.

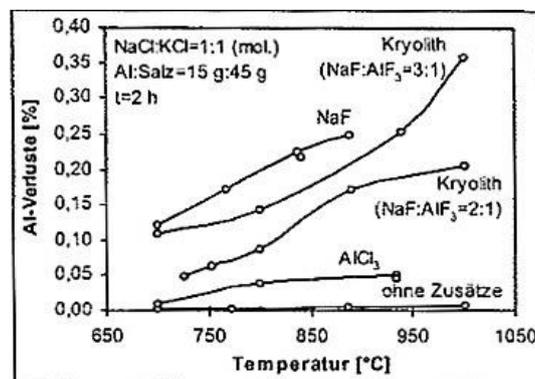


Abbildung 22: Einfluss der Temperatur [°C] auf die Aluminiumverluste [%] in äquimolaren NaCl-KCl-Schmelzen ([19])

Bei der Temperatur ist zu beachten, dass diese einen gewissen Wert nicht überschreiten sollte. Ab 860 °C kommt es zu Verdampfungsverlusten von 50 % des Schmelzsatzes nach 30 min im 70/30- CaF_2 -Gemisch, laut Milke et al. ([30]). Dies war allerdings mit Hilfe einer Abdeckung und einer Reduktion der Temperatur auf 820 °C auf unter 1 % senkbar. Die typische Schmelztemperatur liegt für diese Autoren bei 750 °C. Friesen et al. ([7]) hielten beim äquimolaren Gemisch mit 5 % Flussmittelzusatz (NaF , KF , MgF_2 , LiF , AlF_3 , Na_3AlF_6 , CaF_2) eine konstante Temperatur von 740 °C. Begum ([35]) impliziert dagegen, dass die

Verwendung von Temperaturen in einem Bereich von 450 bis 950 °C und ein Flussmittelanteil von mindestens 5 % zu einer guten Rückgewinnung von Aluminium nach dem Recycling von Dosen führen.

Sydykov et al. ([15]) beschrieben, dass das Verringern der Temperatur die Koaleszenz-Rate der Aluminium-Tröpfchen für die Beigabe von CaF_2 senkt. Die Steigerung der Temperatur von 750 auf 850 °C und der Fluoridkonzentration im Schmelzsatz von 0 auf 5 % erhöht das Metallausbringen und reduziert den Metallgehalt in Salzschlacke. Sie beschreiben, dass in Laborexperimenten die Zusammenfließ-Rate vom Typ der Aluminiumlegierung, der Temperatur und von der aktiven Fluor-Ionen-Konzentration abhängt. Höhere Temperaturen und Fluor-Ionen-Anteile führen zu höheren Zusammenfließ-Raten.

In Abbildung 23 ist die Koaleszenz-Rate zur Konzentration von CaF_2 aufgetragen. Bei 830 °C ist diese höher als bei 750 °C bei der gleichen Konzentration an CaF_2 ; diese Funktion ist nicht linear und nimmt ab einer gewissen Flussmittelkonzentration wieder ab ([15], [26]). Die Koagulations-Geschwindigkeit erhöht sich bei einer Steigerung der Temperatur von 750 auf 830 °C ([19]).

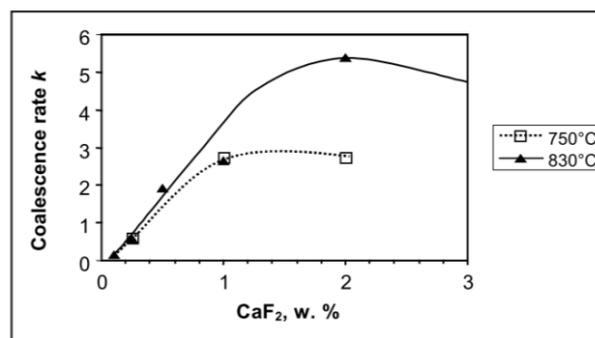


Abbildung 23: Effekt von Temperatur und CaF_2 -Zugabe [M-%] auf die Koaleszenz-Rate („coalescence rate“) k ([15], [26])

2.5 Durchmischung

Der Faktor Durchmischung hat laut Literatur großen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des Salz-Flussmittelgemisches und die Mischungseigenschaften der Schmelze und wirkt sich positiv auf die Leistungsfähigkeit des Al-Recyclingprozesses ([16]) und die Schmelzausbeute aus ([4]).

Grundsätzlich wirkt bei der Durchmischung eine definierte mechanische Belastung auf die ursprünglichen kugelförmigen Tropfen und deformiert diese. Schmale sind dabei instabiler und spalten sich in einem einigermaßen zufälligen Prozess in zwei oder mehr kleinere Partikel auf, bis eine kritische Größe erreicht ist. Es ergibt sich eine gleichmäßige Tropfenverteilung, wobei die Auftrennung durch die Interaktionen des flüssigen Metalls mit

laminaren Scherkräften an der Grenzfläche kontrolliert wird. Der Grenzflächenfluss wiederum ist von der Viskosität der bewegten Flüssigkeit abhängig. ([41])

Eine Rührwirkung beeinflusst auch das Verhalten des Oxidfilms. Das Aufbrechen der anfangs schützenden Oxidschicht zur Bildung eines Metallbades ist durch die auftretende Turbulenz gefördert ([27], [29]). Das Oxid schwimmt entweder an die Oberfläche der Schmelze, versinkt darin ([18]) oder findet Aufnahme im Schmelzsalz ([5]). Durch die Badbewegung des Schmelzsalzes sind kleine Aluminium-Tröpfchen in dem durch das Oxid immer zäher werdenden Schmelzsalz eingeschlossen. ([6], [11], [23], [25])

Zhou, M. et al. ([22]) beschreiben auch den Nutzen der Badbewegung zur Entfernung von Verunreinigungen. Die durch das rotierende geschmolzene Schmelzsalz erzeugten Scherkräfte zerteilen, wie oben beschrieben, das geschmolzene Aluminium in feine Al-Tröpfchen. Durch die Rotation des Schmelzsalzes fangen auch diese Tröpfchen an zu rotieren, wodurch ihre Oberflächen stetig erneuert werden. Die Einschlüsse in den geschmolzenen Al-Tröpfchen sind dadurch an ihre Oberfläche transportierbar, wo sie vom geschmolzenen Schmelzsalz aufnehmbar sind.

Prinzipiell ist zwischen einer mechanischen Rührung und der Badbewegung mittels Wirbelströmung zu unterscheiden. Im Labormaßstab und beim Widerstandsofen findet die manuelle Durchmischung und der automatische Rührer Anwendung ([19]). Beim Induktionstiegelofen erfolgt die Badbewegung mittels Wirbelströmen (siehe Kapitel 4.2 Versuchsablauf). Großindustriell finden Drehtrommelöfen Anwendung ([11], [14], [15], [19], [20], [24], [26], [27]).

2.5.1 Rührer

Die manuelle und automatische Durchmischungen kommen, wie bereits beschrieben, im Labormaßstab und bei Widerstandsöfen zum Einsatz. Bei der manuellen Durchmischung im Falle dieser Masterarbeit waren in regelmäßigen Abständen Stäbe (aus Eisen mit einer Schlichtung) in Verwendung, mit denen die Schmelze gerührt wurde. Automatische Rührer funktionieren mit vorgegebenen Umdrehungszahlen; diese sind als fester Teil des Versuchsaufbaus nahezu während des gesamten Experiments im Einsatz (vgl. Abbildung 24).

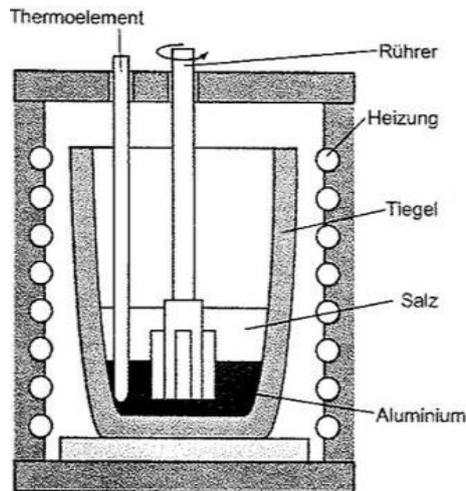


Abbildung 24: Versuchsaufbau mit Rührer ([19])

2.5.2 Wirbelströme/Induktion

Beim Durchmischen mit Wirbelströmen ist der Tiegel von einer Induktionsspule umgeben. Durch Anlegen von Wechselstrom in Netz- oder Mittelfrequenz findet eine Induktion von Wirbelströmen durch die Exposition eines elektrisch leitenden Körpers in ein magnetisches Wechselfeld ([34]) statt. Dadurch wird, neben der Umwandlung von deren elektrischer Energie in Schmelzwärme, auch eine starke Badbewegung durch das Magnetfeld hervorgerufen (vgl. Abbildung 25). ([42])

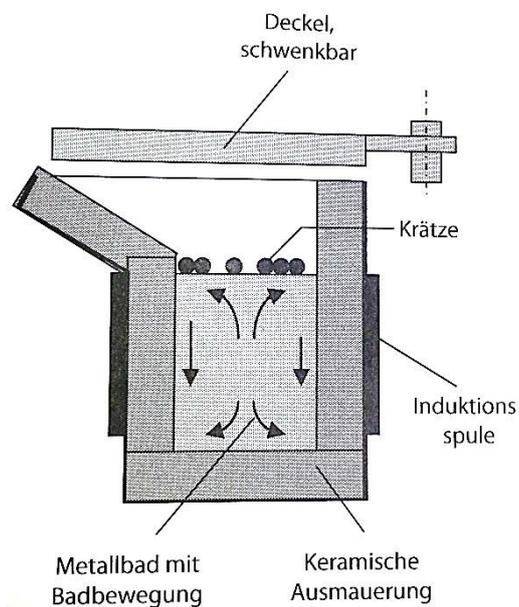


Abbildung 25: Versuchsaufbau mit Wirbelströmen ([42])

3. Statistische Versuchsplanung

Die statistische Versuchsplanung in dieser Masterarbeit erfolgte mittels des Programms MODDE 11. In diesem Kapitel wird näher auf dieses Programm und die Durchführung einer statistischen Versuchsplanung, basierend auf dem Buch von Eriksson ([43]), eingegangen.

3.1 Einführung in DoE

Wie bei Eriksson beschrieben, ist die statistische Versuchsplanung, auf Englisch „Design of Experiments“ (DoE), ein wirksames und kosteneffizientes Mittel zur Planung von Experimenten. DoE ist für verschiedenste Zwecke heranziehbar. Im Fall dieser Masterarbeit findet die Untersuchung ausschlaggebender Faktoren statt. ([43])

Die statistische Versuchsplanung konstruiert einen sorgfältig ausgewählten Satz an Experimenten, in dem die Variation aller relevanten Faktoren gleichzeitig erfolgt. Die Untersuchungen sind in einem rechteckigen Versuchsplan angeordnet, um die Richtung identifizieren zu können, welche das bessere Ergebnis ergibt. DoE stellt demnach eine verlässliche Basis zur Entscheidungsfindung dar. Sie liefert den Rahmen, in dem alle wichtigen Faktoren bei einer limitierten Anzahl an nötigen Experimenten gleichzeitig verändert werden können. ([43])

Bei DoE sind drei Hauptprobleme bzw. -ziele zu unterscheiden ([43]):

1. Untersuchung (engl. „screening“): Identifizieren der einflussreichsten Faktoren und Abschätzen der Bandbreite, in der diese sich bewegen sollen,
2. Optimierung (engl. „optimization“): Definieren, welche Kombination der einflussreichen Faktoren zu optimalen Betriebsbedingungen führen kann und
3. Tests zur Robustheit (engl. „robustness testing“): Ermitteln der Sensibilität eines Produkts bzw. eines Produktionsprozesses auf kleine Änderungen der Faktoren-Einstellungen.

Im Falle dieser Arbeit kommt Punkt 2, Optimierung, zur Anwendung. Dabei soll eine Untersuchung von wenigen Faktoren in vergleichsweise vielen Versuchen stattfinden (also genau umgekehrt zum Screening). Das Ziel ist es, herauszufinden, wie wichtig ein Faktor ist und ob sich eine positive oder negative Beziehung zwischen dem Faktor und der Zielgröße ergibt. ([43])

3.2 Beschreibung des verwendeten Designs

Für diese Arbeit fiel der Beschluss, ein 2^2 voll-faktorielles Design mit einem quadratischen Modell mit Wechselwirkung zu wählen. Die Gleichung für ein quadratisches RSM-Modell (Response Surface Methodology) lautet (vgl. Gleichung 5) ([43]):

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_{11}x_1^2 + \beta_{22}x_2^2 + \beta_{12}x_1x_2 + \dots + \varepsilon \quad \text{Gleichung 5}$$

Der Faktor y beschreibt die Zielgröße, β den jeweiligen Transferfunktionskoeffizienten, x den jeweiligen Faktor und ε den vorausgesagten Fehler.

Das 2^2 voll-faktorielle ist das einfachste seiner Art und bedeutet, dass ein Zwei-Level-Design in zwei Faktoren variiert wird. Mit k untersuchten Faktoren hat es $N=2^k$ Läufe, wobei es ökonomisch und praktisch sinnvoll ist, wenn nur wenige ausgewählte Faktoren berücksichtigt sind. Mit mehr als vier Faktoren wäre eine fraktionell-faktorielle Einstellung sinnvoller. Ein voll-faktorielles Modell anzuwenden bedeutet also grundsätzlich, dass wenige Läufe pro untersuchten Faktor nötig sind und diese leicht interpretierbar sind. ([43])

Das gewählte fällt in die Gruppe der CCC-Designs (central composite circumscribed designs). In dem Fall sind drei Faktoren berücksichtigt. In Abbildung 26 ist beispielhaft ein solches dargestellt. Es umfasst acht Eck-Experimente (schwarz dargestellt), sechs axiale Tests (grün dargestellt) und zumindest drei replizierte Center-Punkten (im Zentrum, rot dargestellt). ([43])

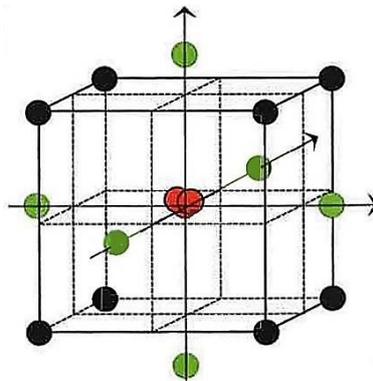


Abbildung 26: Darstellung eines CCC-Designs ([43])

Neben dem CCC-Design existiert noch ein weiteres, das CCF, das central composite face-centered design, welches eingesetzt wird, wenn die axialen Punkte - wie beim CCC - nicht außerhalb des Würfels liegen sollen sondern an den Stirnseiten des Würfels (siehe Abbildung 27).

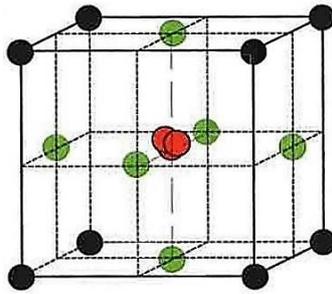


Abbildung 27: Darstellung eines CCF-Designs ([43])

Neben dem für diese Masterarbeit eingesetzten CCC existieren noch weitere Optimization-Designs, wie z. B. jenes von Rechtschaffner, von Box-Behnken und von Doehlert. ([43])

3.3 Verwendeter Versuchsplan

Als Basis für das Design im Screening erfolgte als erster Schritt die Festlegung der drei variierenden Faktoren Salzgehalt, Flussmittel und Metallgehalt und der Zielgröße Metallausbringen (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 5: Überblick von den Stufen der verwendeten Faktoren (basierend auf [43])

Faktor (F) bzw. Ziel (Z)	Levels		
	Minimum (-1)	0	Maximum (+1)
F: Salzgehalt	1	2	3
F: Flussmittel	0	(0,5)	1
F: Metallgehalt	40	(60)	80
Z: Metallausbringen	Ergebnisse		

Daraus ergaben sich 14 Experimente, wobei drei Untersuchungen als Centerversuche definiert sind. Die Zahlen 40 und 80 dienten zu Beginn als Vereinfachung für die experimentell bestimmten Metallgehalte von 43 % und 72 %, welche schließlich ins Modell implementiert wurden. Die im MODDE 11-Datenblatt automatisch mitberechneten Versuche mit 60 % Metallgehalt sind auszuschließen, da ein Reststoff mit diesem Metallgehalt nicht zur Verfügung stand. Im Falle des Flussmittels sind nur die Werte für das Minimum und Maximum ausschlaggebend, da hier keine konkreten Zahlen vorlagen, sondern 0 und 1 jeweils für eines der beiden zu testenden Flussmittel (mit 0 für Flussspat und 1 für Kryolith) stehen. Der Wert 0,5 ist daher ebenfalls zu streichen.

In einem nächsten Schritt erfolgte die Anpassung der Modellgleichung. Die quadratischen Terme Met·Met und Flu·Flu wurden aus der Modellgleichung entfernt, da hier jeweils nur ein Minimal- und ein Maximalwert vorliegen.

Im Laufe der Versuchsdurchführung fiel der Beschluss, dass eine Erweiterung des Salzgehaltes um den Faktor 4 stattfinden sollte (vgl. Tabelle 6). Der bis dato abgearbeitete Versuchsplan blieb in seiner ursprünglichen Form erhalten und wurde um vier Experimente ergänzt, wobei die Centertests gleich blieben. In Tabelle 6 ist der endgültigen Plan aufgelistet, die Zentrumsuntersuchungen sind hier grau hinterlegt.

Tabelle 6: Endgültiger Versuchsplan aus MODDE 11, geordnet nach der Reihenfolge der Durchführung („Run Order“)

Exp.-Name	Run Order	Metallgehalt	Salzfaktor	Flussmittel	Metallausbringen
V3	1	72	1	0	
V31	2	72	2	1	
V6	3	72	2	0	
V21	4	72	1	1	
V9	5	72	3	0	
V27	6	72	3	1	
V24	7	72	2	1	
V19	8	43	1	1	
V1	9	43	1	0	
V22	10	43	2	1	
V4	11	43	2	0	
V25	12	43	3	1	
V7	13	43	3	0	
V32	14	72	2	1	
V33	15	72	4	0	
V34	16	72	4	1	
V35	17	43	4	1	
V36	18	43	4	0	

Nach der Abarbeitung der nun 18 Versuche findet eine Überführung des Experiments mit dem höchsten Metallausbringen in einem zweiten, von der Beheizungsart unterschiedlichen Ofenaggregat statt. Durch diese Untersuchung ist ein weiterer Einflussfaktor, der des Ofentyps, abgedeckt.

4. Praktischer Teil

In diesem Teil der Arbeit erfolgt eine sowohl schematische als auch repräsentative Darstellung des Verfahrensablaufes, sowie die Charakterisierung des Ausgangsmaterials und die Beschreibung der verwendeten Aggregate.

4.1 Reststoffe

Dieses Kapitel geht näher auf das zu verwertende Material ein. Unter anderem wird beschrieben, bei welchen Prozessen dieses anfällt, welche Zusatzstoffe enthalten sein können und wie die Vorbereitung für die Versuche erfolgte.

4.1.1 Charakterisierung der Reststoffe und des Ausgangsmaterials

Diese Masterarbeit behandelt zwei staubförmige, aluminiumhaltige Reststoffe aus industriellen Prozessen, welche sich unter anderem durch ihren Oxidgehalt, ihre Dichte, ihren Wassergehalt und ihren Ursprung unterscheiden (vgl. Abbildung 28 (a) und (b)).



Abbildung 28: Darstellung von Reststoff A (a) und Reststoff B (b)

Die Charakterisierung der Ausgangsmaterialien erfolgte im Zuge eines Forschungsprojektes am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie der Montanuniversität Leoben. Die Ergebnisse wurden für die Erstellung dieser Masterarbeit zur Verfügung gestellt. Zur Ermittlung der physikalischen Eigenschaften fand die Bestimmung der Schüttdichte, des Feuchtegehalts und der Korngrößenverteilung durch Laserbeugung (ISO 13320, vgl. Abbildung 29 für Reststoff B) statt.

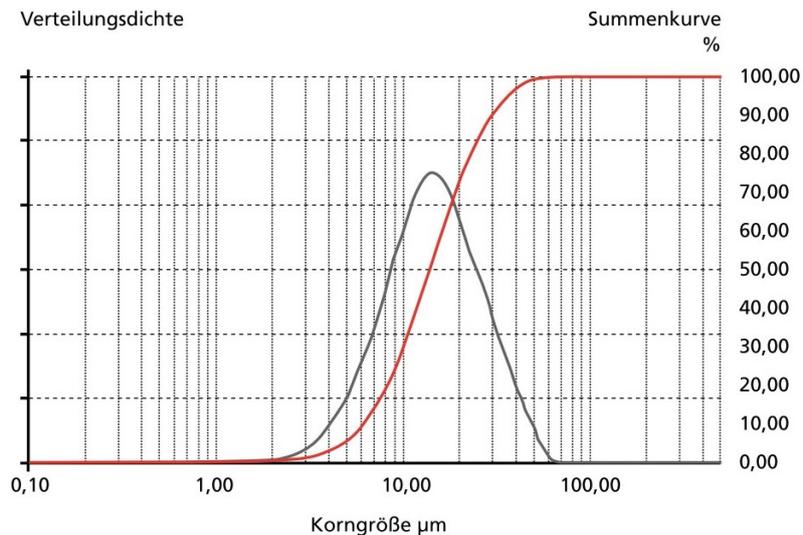
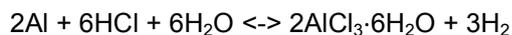


Abbildung 29: Korngrößenverteilung des Reststoffes B ([44])

Zudem fand eine gasvolumetrische Bestimmung des Gesamtmetallgehaltes über die Methode der Wasserstoff-Freisetzung in einem druckdicht ausgeführten Messstand statt. Dabei erfolgt eine Reaktion des Metalls im Reststoff mit den in Salzsäure enthaltenen Wasserstoff-Ionen nach Gleichung 6 ([44]):



Gleichung 6

Der zu untersuchende Reststoff wird in einem Reaktionsgefäß (a) aufgegeben. Über den Tropftrichter (b) erfolgt die Zugabe von Salzsäure. Das durch die Reaktion entstehende Wasserstoffgas verdrängt das Wasser aus dem Verdrängungsgefäß (c). Mittels Barometer, einem mit Flüssigkeit gefüllten U-Rohr, ist der Druckausgleich zu messen, welcher entscheidend für die Aussagekraft dieses Versuchsaufbaues ist. Der Ausgleich des Druckes über die Stellschraube der Hebebühne stellt sicher, dass die Flüssigkeit nicht aufgrund des Druckunterschiedes zwischen Verdrängungsgefäß und Auffangbehälter fließt. Die zu überwindende Höhe der Überleitung muss dafür gleich der Höhe der Wassersäule im Verdrängungsgefäß sein. Das verdrängte Wasser sammelt sich im Auffangbehälter und nach Beendigung des Versuches erfolgt die Bestimmung der Masse. Unter Berücksichtigung der Temperatur, des Luftdrucks sowie der Sättigungsdampfdrücke von H_2O und HCl lässt sich das Volumen des entstandenen Wasserstoffgases und ebenso der Metallgehalt im Reststoff berechnen (siehe Abbildung 30). ([44])

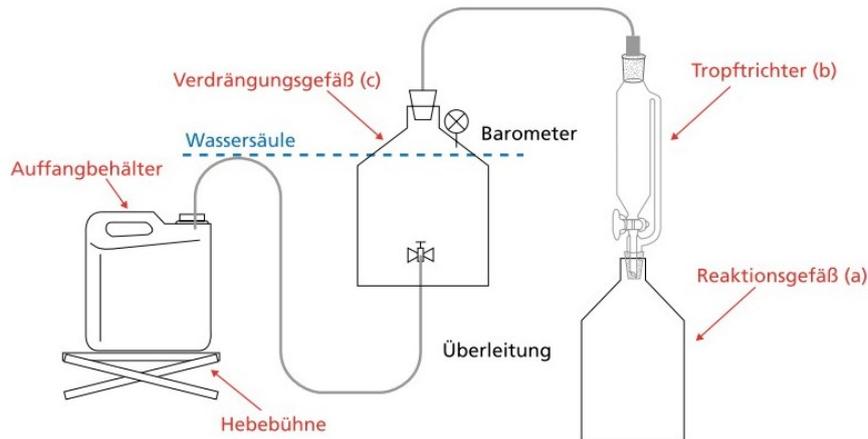


Abbildung 30: Aufbau der Messung des Metallgehaltes ([44])

Die Analyse der chemischen Zusammensetzung wurde mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) durchgeführt ([44]). Ein Überblick von den untersuchten Reststoffen findet sich in Tabelle 7.

Tabelle 7: Vergleich der beiden Reststoffe bzw. des Ausgangsmaterials anhand einiger Kriterien ([44])

Eigenschaften		Reststoff A	Reststoff B
Einsatz		Staub aus mechanischer Oberflächenbehandlung	Staub aus Gewebefilteranlage
Metallgehalt		72,22 % ± 4,6 %	42,82 % ± 1,1 %
Schüttdichte Staub		0,66 g/cm ³ ± 0,02 g/cm ³	0,11 g/cm ³
Wassergehalt		5,06 %	3,28 % ± 0,5 %
Korngrößenverteilung	d ₉₀	127,48 µm	29,93 µm
	d ₅₀	64,47 µm	13,82 µm
Weitere Inhaltsstoffe neben Al (EDX-Analyse)		Mg 1,7 %	Zn 1,55 %
		Fe, Si < 1 %	Fe, Si, Mg < 1 %

4.1.2 Brikettieren

Da das Ziel die Metallrückgewinnung über eine pyrometallurgische Behandlung war und die Korngröße des Ausgangsmaterials darauf direkten Einfluss hat, ist das Verdichten sowie eine Agglomeration der Reststoffe Grundvoraussetzung für ein erfolgreiches Recycling. ([44])

Die Herstellung der Briketts von etwa 500 g des aluminiumhaltigen Staubes von Reststoff A und etwa 270 g von Reststoff B erfolgt mittels der Technikums-Pressen ArnoBrik der Fa. ATM Recyclingsystems (vgl. Abbildung 31) ([45]). Durch eine Verdichtung bei etwa 300 bar ist es möglich, stabile Briketts ohne den Einsatz von Bindemitteln zu erzeugen. Es findet dabei eine Pressagglomeration durch formschlüssige Bindung statt ([44]).



Abbildung 31: Technikums-Pressen ArnoBrik der der Fa. ATM Recyclingsystems ([45])

Der Pressvorgang verläuft nach folgenden Schritten:

1. Befüllen der zylindrischen Presshülse mit dem Reststoff über einen Trichter,
2. Zur Vorverdichtung vorsichtiges Vor- und Zurückbewegen des Presstempels,
3. Verdichtung des Einsatzstoffes,
4. Austrag durch Presshülse und
5. manuelle Entnahme des Briketts, um ein Beschädigen durch Herabfallen zu vermeiden.

In Abbildung 32 ist ein einsatzfähiges Brikett gezeigt.



Abbildung 32: Gepresstes und einsatzbereites Brikett aus aluminiumhaltigem Reststoff

Die durchschnittlichen Massen vor und nach dem Brikettiervorgang sowie die Eigenschaften des Briketts sind in Tabelle 8 aufgelistet. Unterschiede entstehen durch die verschiedenen Dichten und Feinheiten der beiden Materialien. Die Schüttdichte des Reststoffes B ist niedriger als die des Reststoffes A und weist zudem eine sehr geringe Korngröße auf. Aus diesen Gründen und aufgrund des begrenzten Vorschubes und der sehr hohen Verdichtung

um das 20-Fache hat der Pressvorgang mit 500 g eingewogenem Staub der Probe B sehr viel länger gedauert und war kaum zu realisieren. Für die Erstellung der Agglomerate wurde schließlich eine Menge von 250 g verwendet.

Tabelle 8: Vergleich der Reststoff-Eigenschaften vor und nach dem Brikettieren ([44])

Eigenschaften	Reststoff A	Reststoff B
Ø Masse vor Pressen	~492 g	~270 g
Ø Masse nach Pressen	~470 g	~265 g
Δ Masse vorher/nachher	~22 g	~5 g
Ø Höhe der Briketts	~6,36,6 cm	~3 cm
Ø Durchmesser der Briketts	~7 cm	~7 cm
Dichte der Briketts	2,02 g/cm ³ ± 0,06 g/cm ³	2,04 g/cm ³ ± 0,04 g/cm ³
Verdichtung	3-fach	20-fach

Bei Reststoff A ergeben sich durch die Verdichtung durchschnittliche Verluste von ca. 21,7 g und bei Reststoff B 4,72 g. Diese Massendifferenzen sind durch die Staubentwicklung beim Befüllen der Presse, durch Austritt des sehr feinen Materials an den Verschraubungen oder durch Anhaftungen des Staubes an den Presseteilen entstanden.

4.2 Versuchsablauf

Nach der erfolgreichen Verdichtung kann die pyrometallurgische Verwertung stattfinden. Das Schmelzen der brikettförmigen Reststoffe fand bei einer Temperatur von etwa 850 °C in zwei Ofenaggregaten statt, zum einen im Induktionstiegelofen (ITG) und zum anderen im Widerstandsofen (WO). Die Durchführung der Experimente erfolgte gemäß des Versuchsplans in Kapitel 3.

Der Induktionstiegelofen ist meist ein Stahltiegel mit feuerfester Ausmauerung, wobei dieser von einer wassergekühlten Induktionsspule (Cu-Rohr) umgeben ist. Durch Anlegen von Wechselstrom in Netz- oder Mittelfrequenz findet eine Induktion von Wirbelströmen statt, wodurch sofort eine Umwandlung von deren elektrischer Energie in Schmelzwärme erfolgt. ([42])

Die starke Badbewegung, welche das Magnetfeld hervorruft, ist dabei ein großer Vorteil dieses Ofenaggregats ([42]). Am Lehrstuhl der Nichteisenmetallurgie an der Montanuniversität Leoben findet das Schmelzen in einem herausnehmbaren Tongraphittiegel statt (vgl. Abbildung 35).

Eine prinzipielle Darstellung des Verfahrensablaufes für einen repräsentativen Versuch findet sich in Abbildung 33. Wie in Tabelle 9 dargestellt, ist eine Aluminium-Vorlage im Massebereich von $1000 \text{ g} \pm 50 \text{ g}$ einzuwiegen. Diese dient zur Vereinfachung der Koagulation der Aluminium-Tröpfchen zu einem einheitlichen Regulus, welche durch das Schmelzen aus den Briketts herausgelöst werden.

Tabelle 9: Versuchsdaten bzw. minimale und maximale Massen

Versuchsdaten	Masse (gerundet)	
	Minimum [g]	Maximum [g]
Tiegel geschlichtet	6.200	7.000
Schmelzsalz gesamt	420	3.600
Al-Vorlage	950	1.050
Masse Briketts gesamt	1.480	1.600

Die Herstellung des Salz-Flussmittel-Gemisches erfolgte nach dem Trocknen der Komponenten bei $104 \text{ }^\circ\text{C}$ im Trockenschrank (Nabertherm) und gemäß Tabelle 10. Die Menge des Schmelzsalzes konnte dabei, je nach Salzfaktor und eingesetztem Reststoff, zwischen 420 und 3600 g liegen.

Tabelle 10: Zusammensetzung und Reinheit von Salz und Flussmittel

Salz und Flussmittel [-]	Zusammensetzung [M-%]	Reinheit [%]
NaCl	69	> 99,8
KCl	29	> 99,5
CaF ₂	2	99,0
Na ₃ AlF ₆		≥ 97,0

Für die Versuche wurden vom Reststoff A drei Briketts von je ca. 500 g und vom Reststoff B sechs Presslinge zu je ca. 250 g chargiert. Die Massen der eingesetzten Einsatzstoffe variieren durch Schwankungen bei der Herstellung der Agglomerate zwischen 1480 g und 1600 g.

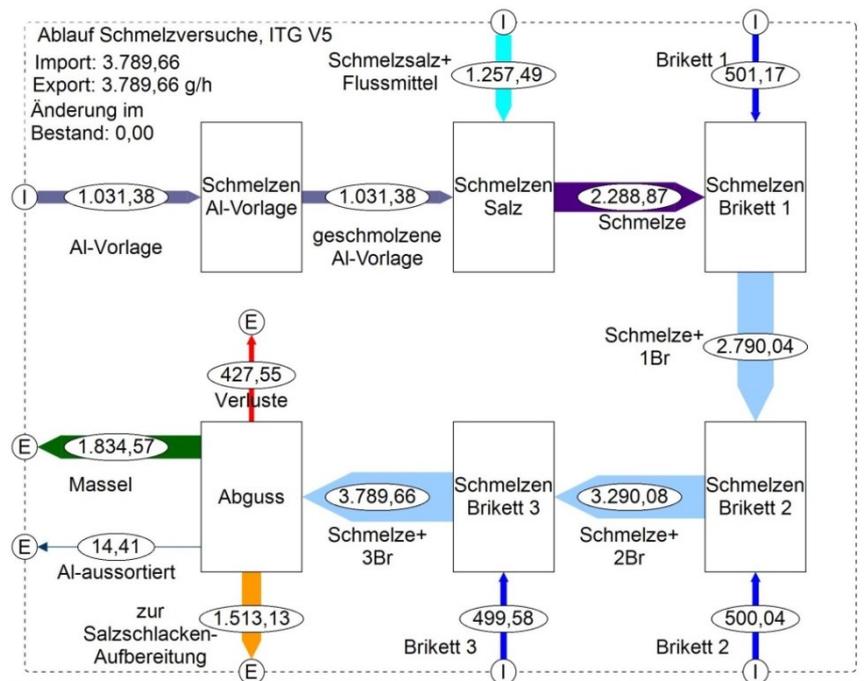


Abbildung 33: Exemplarische Darstellung des Ablaufes der Schmelzprozesse (hier: Versuch Nr. 5)

Für die Versuche erfolgen zunächst die Schlichtung und die Einwaage des Tiegels. Vor dem Einbringen des Tiegels in die Ofenöffnung ist dieser mit Feuerfest-Wolle zu ummanteln (siehe Abbildung 34).



Abbildung 34: Tiegel mit Feuerfest-Ummantelung und Deckel des ITG (oben rechts)

In Tabelle 11 ist das Versuchsschema mit der Dauer der jeweiligen Schritte überblicksmäßig dargestellt. Die Dauer konnte von Versuch zu Versuch variieren, wobei die größte Abhängigkeit im eingesetzten Salzfaktor bestand.

Tabelle 11: Überblick von der ungefähren Dauer der einzelnen Schritte eines Versuches

Tätigkeit	Dauer in etwa [min]	Leistung des ITG [%]
Start	30	~20
Chargieren der Al-Vorlage	30	~40
Chargieren des Salzes	45	~40
Chargieren von Brikett 1	30	~30
Chargieren von Brikett 2	30	~30
Chargieren von Brikett 3	30	~30
Abguss	/	/
Total	195 (\cong 3:15 h)	/

Um etwas Energie einsparen zu können und zur Verringerung der Gefährdung beim Chargieren des Ofens (Spritzgefahr), ist der Deckel des Tiegels zu schließen. Zur Vermeidung des Eindringens von Luft, falls die Salzabdeckung nicht völlig abschließt, ist eine Argon-Spülung vorgesehen. In Abbildung 35 wird ein vollständiger Versuchsaufbau dargestellt. Der Deckel ist aufgesetzt und die Argon-Spülung (Schlauch rechts) angeschlossen.



Abbildung 35: Vollständiger Versuchsaufbau mit dem ITG

Zu Beginn jedes Versuches ist eine Vorwärmung des Tiegels mit einer Leistung von 20 % nötig, um eine Beschädigung durch zu schnelle Erwärmung zu vermeiden. Nach etwa einer 0,5 h wird der Deckel geöffnet, der Tiegel mit Al-Vorlage gefüllt und die Abdeckung wieder geschlossen. Eine Steigerung der Ofenleistung auf ca. 40 % ist jetzt möglich. Das Hinzufügen des vorbereiteten Schmelzsalzes erfolgt wiederum nach ca. 30 min. Nach etwa einer 0,5 h und der wiederholten Überprüfung, ob das Salz bereits geschmolzen vorliegt, ist das Chargieren des ersten Agglomerats möglich. Dazu erfolgt die Befestigung des Presslings an einer dünnen Schnur, um ihn langsam in die dafür vorgesehene Öffnung im Deckel des Ofens herunterlassen zu können. Diese Vorgehensweise ist nötig, da die

schmelzflüssige Mischung sehr schnell zu brennen und spritzen anfängt, sobald das Brikett auf die Oberfläche der Mischung im Tiegel auftrifft. Bei Bedarf findet eine Regelung der Leistung statt, bis nach etwa einer halben Stunde die gewünschte Konsistenz erreicht und das Brikett geschmolzen ist.

Diese Beschaffenheit ist erzielt, sobald die Schmelze gut durchmischbar ist und sich keine „Krümel“ bilden. Erst dann erfolgt das Chargieren des zweiten Presslings nach der vorher genannten Methode. Nach ca. einer 0,5 h ist wiederum die gewünschte Konsistenz erreicht und auch das zweite Brikett vollständig geschmolzen, woraufhin das dritte Agglomerat zum Einbringen bereit ist (Abbildung 36). Auch dann ist ca. nach 30 min die bereits beschriebene gewünschte Konsistenz erreicht und der Abguss ist nach Messen der Temperatur vorzubereiten.



Abbildung 36: Schmelzflüssiges Gemisch aus Aluminium-Vorlage, Schmelzsatz und zwei Briketts

Der Abguss erfolgt in zwei Etappen, wobei im ersten Schritt die Entfernung der Schlacke aus dem Tiegel in einen Behälter mittels Hebern (Abbildung 37 (a) und (b)) und im zweiten der Abguss des flüssigen Aluminiums zur Abkühlung in eine Gussform stattfindet (Abbildung 38 (a) und (b)).



Abbildung 37: Abguss-Schritt 1: Entfernung der Schlacke (a) und entfernte Schlacke (b)



Abbildung 38: Abgegossenes Aluminium und Tiegel mit Restschlacke (a) und abgekühlter Massel (b)

Bei Widerstandsöfen erfolgt die Beheizung durch Widerstandserwärmung mit Hilfe von Heizelementen, welche in der Ofendecke angebracht sind. Die Nachteile bei diesen Aggregaten sind die hohe thermische Belastung des Mauerwerks, die geringe Lebensdauer der Heizelemente, die nicht vorhandene Badbewegung und die niedrige installierbare Heizleistung. ([34]) Der Vorteil besteht darin, dass die Temperatur, im Gegensatz zum ITG, genau regelbar ist.

Die Versuche mit dem Widerstandsofen entsprachen in der Durchführung nahezu jenen im Induktionstiegelofen, mit dem Unterschied, dass nun eine Feuerfestmatte als Abdeckung diente (siehe Abbildung 39). Das Chargieren der Briketts erfolgte über ein für das Experiment konzipiertes Gestell und die Matte diente gleichzeitig auch als Spritzschutz. Nachdem beim Widerstandsofen keine automatische Durchmischung wie beim ITG mittels Wirbelströmen stattfindet, muss in regelmäßigen Abständen eine manuelle Durchmischung der geschmolzenen Bestandteile erfolgen.



Abbildung 39: Widerstandsofen mit Absaugung (links oben) und Argon-Spülung (dünner Schlauch links) und Abdeckung aus Feuerfestwolle

4.3 Aufbereitung der Salzschlacke

Je nach Schrotart und Salzfaktor entstehen sehr große Mengen an Salzschlacke, welche hauptsächlich Oxide, Carbide, Nitride, Chloride und etwas verbleibendes metallisches Aluminium bzw. Al-Legierungen enthält ([5]-[7], [14], [19]). Rückstände mit mehr als 45 % Al führen die Bezeichnung „Skimming“ (engl. Abschöpfen) und Materialien, welche weniger als 45 % Al enthalten, „Dross“ (engl. Schlacke). ([4], [20])

Ziel der Aufbereitung ist, das verbleibende Aluminium aus der Salzschlacke rückzugewinnen. Zum Ausbringen werden Al-Körner ab einem Durchmesser von 1 mm gezählt.

In Abbildung 40 findet sich exemplarisch der schematische Prozess der Schlackenaufbereitung. In einem ersten Schritt erfolgt die Aussortierung von großen, losen Al-Stücken aus der Schlacke (siehe Abbildung 41 (a)). Mittels Backenbrecher werden größere Stücke zerkleinert (vgl. Abbildung 41 (b)). Nach dem Vorzerkleinern findet das Mahlen in einer Schwingmühle statt. Hier erfolgt eine Zerkleinerung des spröderen Aluminiumoxides, wobei das duktile metallische Al unbeeinflusst bleibt (in Abbildung 41 (c)). Die gemahlene Fraktion ist nun in einem Siebturm mit einer Maschenweite von 2 mm und 1 mm siebbar. Der Mahlrückstand ist nicht weiter verwendbar. Als letzter Schritt dient eine Waschung der 2 mm und 1 mm großen Stücke mit destilliertem Wasser und Aceton, um letzte Salzanhaftungen und Aluminiumoxid-Staub zu entfernen (siehe. Abbildung 42). Nach der Trocknung der gewaschenen Al-Stücke findet die Auswaage statt (vgl. Abbildung 43).

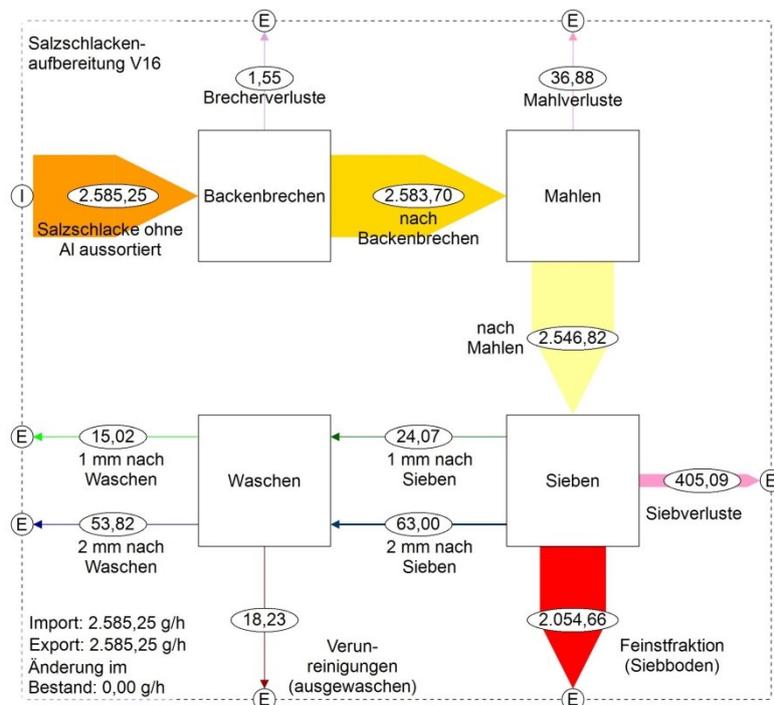


Abbildung 40: Exemplarische Darstellung des Ablaufes der Salzschlackenaufbereitung (hier: Versuch Nr. 16)

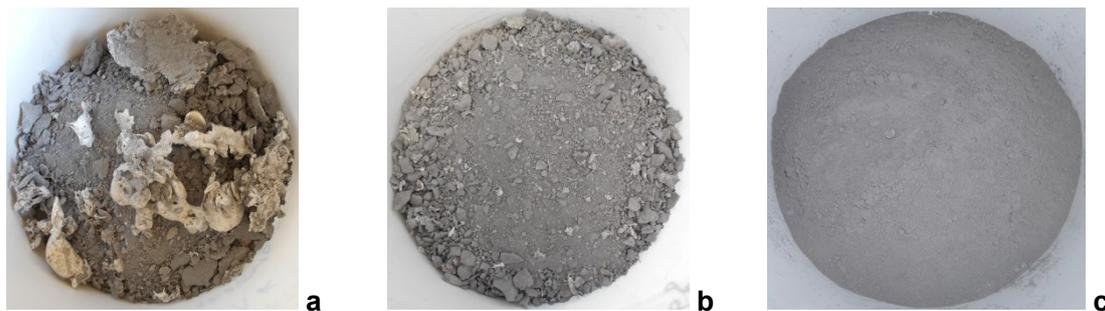


Abbildung 41: Salzschlacke mit Aluminium-Stücken (a), nach Backenbrechen (b) und nach Mahlen (c)



Abbildung 42: Darstellung der 1 mm und 2 mm großen Fraktionen vor dem Waschen



Abbildung 43: Darstellung der 1 mm und 2 mm großen Fraktionen nach dem Waschen

5. Ergebnisse/Diskussion

In diesem Kapitel erfolgt die Darstellung der Ergebnisse, zunächst als Massenbilanz und dann als Auswertung in Excel und schließlich mittels des Programmes MODDE 11.

Die folgenden Abbildungen (Abbildung 44 und Abbildung 45) zeigen die mittels des Programms Stan erstellten Massenbilanzen. In Abbildung 44 ist ein repräsentativer Versuch (V5 ITG mit 72 %, Flusspat und SF 3) und in Abbildung 45 sind die Durchschnittswerte aller Experimente zu sehen. Der Input der beiden Darstellungen unterscheidet sich nur geringfügig durch den Inputstrom Schmelzsalz-Flussmittel-Gemisch. Aufgrund der verschiedenen Einflüsse der Parameter ergeben sich aber Unterschiede im Output. Die Verluste sind durch das Abdampfen des Schmelzsalzes zu begründen.

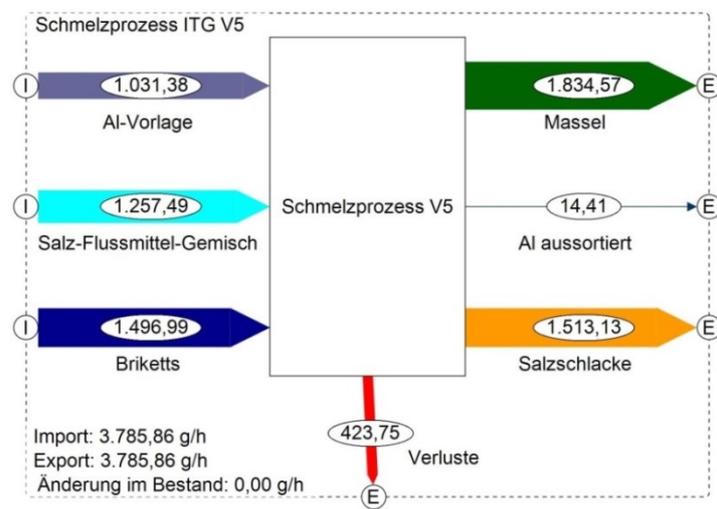


Abbildung 44: Exemplarische Darstellung einer Versuchs-Massenbilanz (hier für Versuch Nr. 5 im ITG)

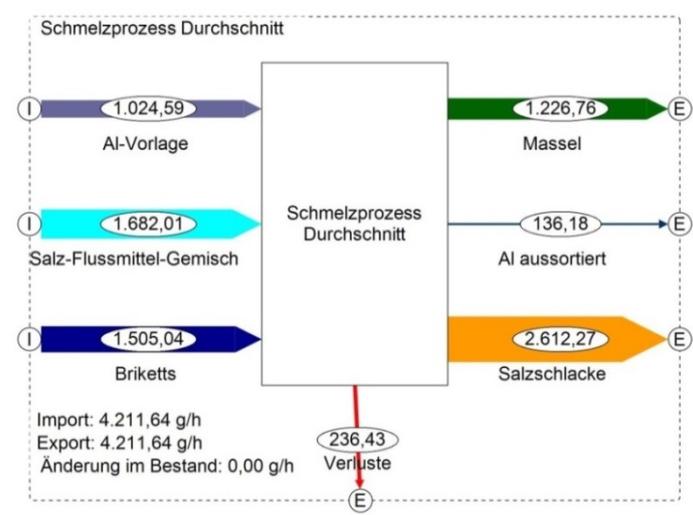


Abbildung 45: Darstellung der Massenbilanz für den Durchschnitt aller Versuche

5.1 Auswertung mit Excel

Die folgenden Abbildungen (Abbildung 46 bis Abbildung 48) zeigen das Ausbringen an Metall nach verschiedenen Gesichtspunkten mittels Excel.

In Abbildung 46 ist das Metallausbringen nach den beiden Brikett-Arten bzw. den beiden Einsatzstoffen dargestellt. Versuch V1 schneidet dabei insgesamt deutlich als schlechtester und V16 als jener mit dem höchsten Ausbringen ab. Generell ist der Austrag mit Reststoff A mit 72 % Aluminium-Gehalt besser als mit Reststoff B mit einem Gehalt von 43 %. Die Schlackenaufbereitung (dunklere Farbtöne) hat auch maßgeblichen Einfluss auf ein verbessertes Metall-Ausbringen.

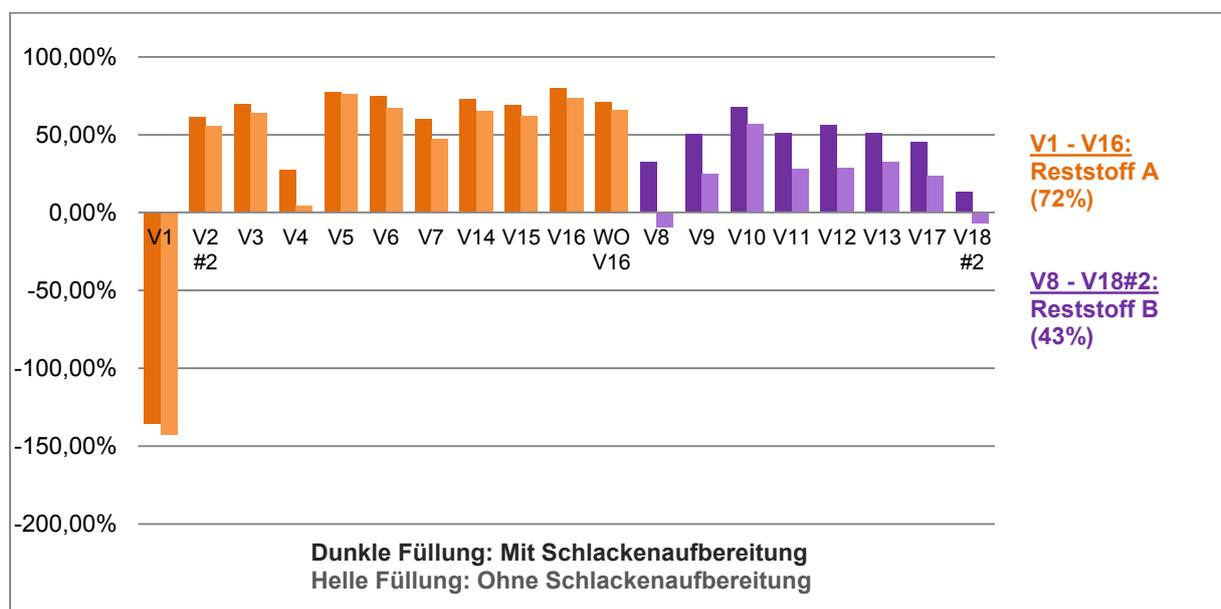
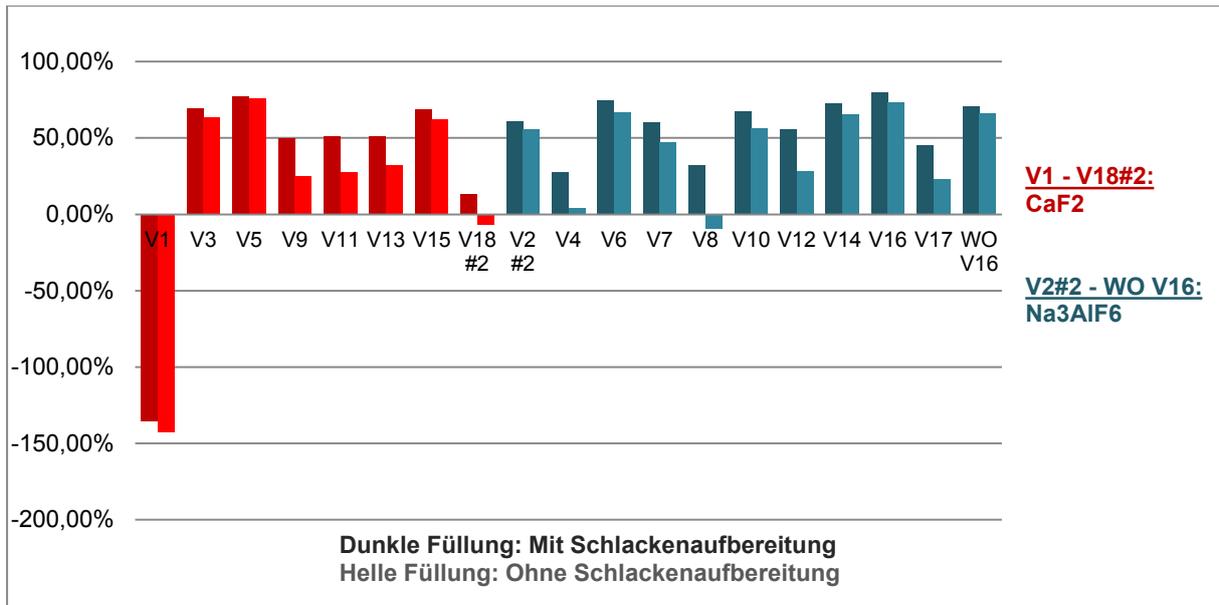


Abbildung 46: Vergleich des Metallausbringens der beiden Einsatzstoffe (A und B)

In Abbildung 47 ist das Metall-Ausbringen der beiden eingesetzten Flussmittel im Vergleich zu erkennen. Hier ist eindeutig, dass die Schlackenaufbereitung wichtig für den Austrag ist. Tendenziell scheint hier Kryolith (Na_3AlF_6) die bessere Wahl zu sein als Flusspat (CaF_2).

Abbildung 47: Vergleich des Metallausbringens der Flussmittel (CaF₂ und Na₃AlF₆)

In Abbildung 48 ist ein Vergleich der Auswirkung der vier Salzfaktoren auf das Metallausbringen erkennbar. In dieser Darstellung ist es schwierig, zu sehen, welcher den bestmöglichen Einfluss hat, ein Faktor von 1 ist aber für weitere Versuche auszuschließen.

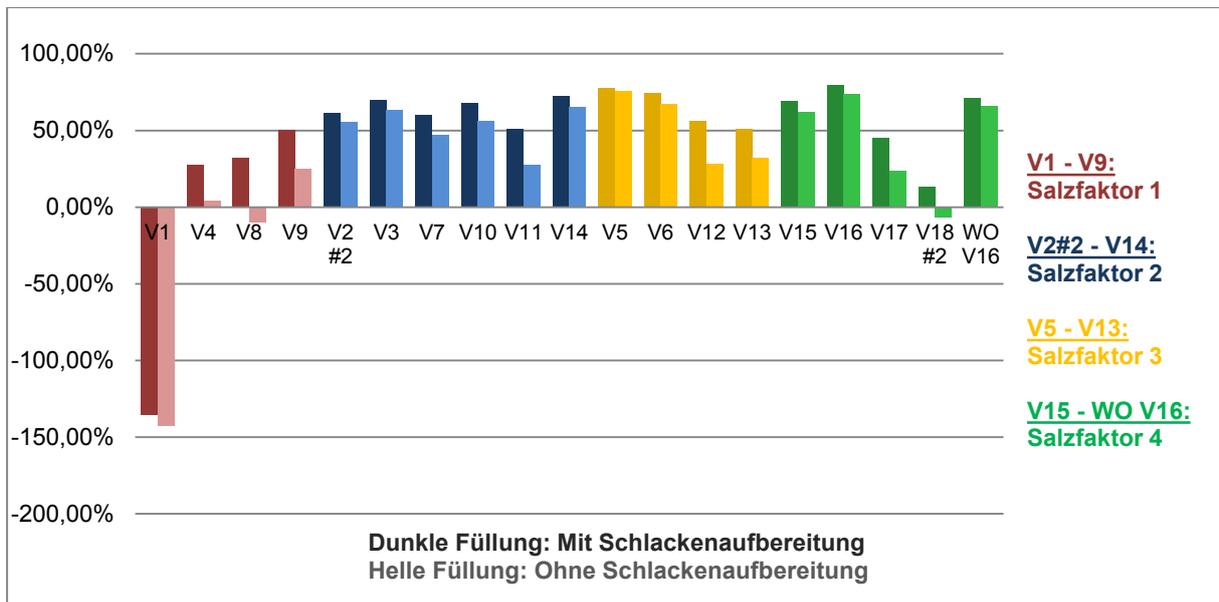


Abbildung 48: Vergleich des Metallausbringens für die vier Salzfaktoren

5.2 Auswertung mit MODDE 11

In weiterer Folge fand die Beurteilung der Experimente mittels des Programmes MODDE 11 statt. In Tabelle 12 ist der ausgewertete Versuchsplan für den Metallaustrag mit und ohne Schlackenaufbereitung aufgelistet. Die roten Markierungen (V3 ohne und mit sowie V19 und V36 jeweils ohne Aufbereitung) kennzeichnen jene Untersuchungen, welche aufgrund des negativen Metallausbringens exkludiert wurden. Die Versuche V19 und V36 sind für die Experimente mit Aufbereitung der Schlacke mitausgewertet, da diese aufgrund ihres positiven Aluminiumaustrages ins Modell aufgenommen werden können.

Tabelle 12: Versuchsplan mit Ergebnissen ohne und mit Schlackenaufbereitung

Exp.-Name (*)	Run Order	Metallgehalt	Salzfaktor	Flussmittel	Metallausbringen ohne S.-Aufber.	Metallausbringen mit S.-Aufber.
V3	1	72	1	0	-142,55	-135,62
V31	2	72	2	1	55,46	61,13
V6	3	72	2	0	63,67	69,67
V21	4	72	1	1	4,18	27,42
V9	5	72	3	0	75,86	77,35
V27	6	72	3	1	66,91	74,5
V24	7	72	2	1	46,96	60,07
V19	8	43	1	1	-9,67	32,41
V1	9	43	1	0	24,91	50,15
V22	10	43	2	1	56,4	67,71
V4	11	43	2	0	27,86	51,05
V25	12	43	3	1	28,44	55,93
V7	13	43	3	0	32,33	50,94
V32	14	72	2	1	65,24	72,57
V33	15	72	4	0	62,16	69,15
V34	16	72	4	1	73,4	79,77
V35	17	43	4	1	23,37	45,25
V36	18#2	43	4	0	-6,91	13,46
V37	WO V16	72	4	1	65,85	70,91

(*) Alle in dieser Arbeit verwendeten Abbildungen beziehen sich auf den Versuchsnamen (Experiment-Name) und nicht auf die Run Order

Die Anpassung des gewählten Modells fand mit PLS, engl. für "Partial least squares regression", mit zwei Komponenten statt. PLS ist heranziehbar, wenn mehrere korrelierende Zielgrößen im Daten Set vorhanden sind. ([43])

Zunächst erfolgte die Auswertung mittels dem „Summary of Fit“, welcher ein Indikator dafür ist, wie gut das Modell funktioniert. Die Zusammenfassung über die Eignung besteht aus vier Parametern, R^2 , Q^2 , Model Validity und Reproducibility. Idealerweise sollten die vier Balken möglichst nahe beieinander liegen, dann ist das Modell optimal. ([46])

R^2 ist die „Goodness of Fit“, die Anpassungsgüte, und ist ein Maß dafür, wie gut das Modell zu den Daten passt. Ein großes R^2 ist für ein gutes Modell notwendig, allerdings reicht es allein noch nicht als Indikator aus. Q^2 ist die „Goodness of prediction“, die Vorhersagegüte, und beschreibt, wie gut das Modell neue Daten vorhersagt. Niedrige R^2 und Q^2 zeigen, dass eine schlechte Reproduzierbarkeit vorliegt. Das bedeutet, dass eine schlechte Kontrolle über den experimentellen Fehler gegeben ist oder eine schlechte Modell-Validität (das Modell ist unkorrekt). ([46])

Die Modell Validität (MV) ist ein Maß für die Gültigkeit des Modells, also ob dieses generell geeignet ist. Sobald die MV den Wert 0,25 übersteigt, besteht kein Mangel an der Eignung, der Wert 1 repräsentiert ein perfektes Modell. Der vierte Balken, die Reproducibility, also die Reproduzierbarkeit, ist eine numerische Zusammenfassung der Variabilitäten. Wenn dieser Balken 1,0 entspricht, ist der reine Fehler 0, was bedeutet, dass unter gleichen Bedingungen die Werte der Ziele ident sind. Ein Wert unter 0,5 bedeutet, dass der reine Fehler groß, das experimentelle Setup schlecht und die Gültigkeit des Modells nicht gegeben ist. ([46])

In Abbildung 49 ist das „Summary of Fit“ ohne die Aufbereitung der Schlacke und in Abbildung 50 mit Schlackenaufbereitung dargestellt. Dabei wird R^2 in grün, Q^2 in dunkelblau, die Model Validity in gelb und die Reproducibility in hellblau gezeichnet.

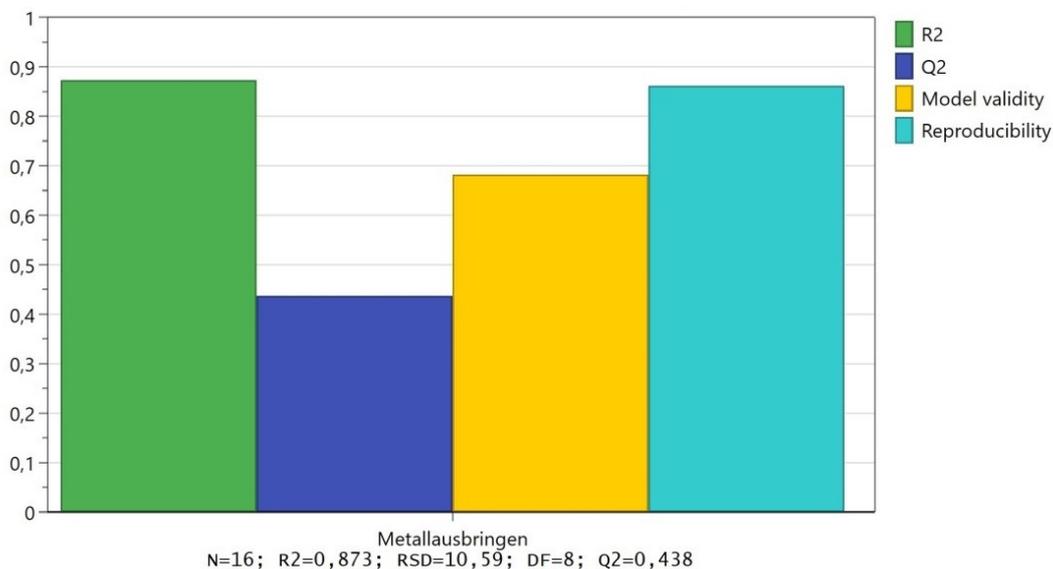


Abbildung 49: „Summary of Fit“ ohne Schlackenaufbereitung

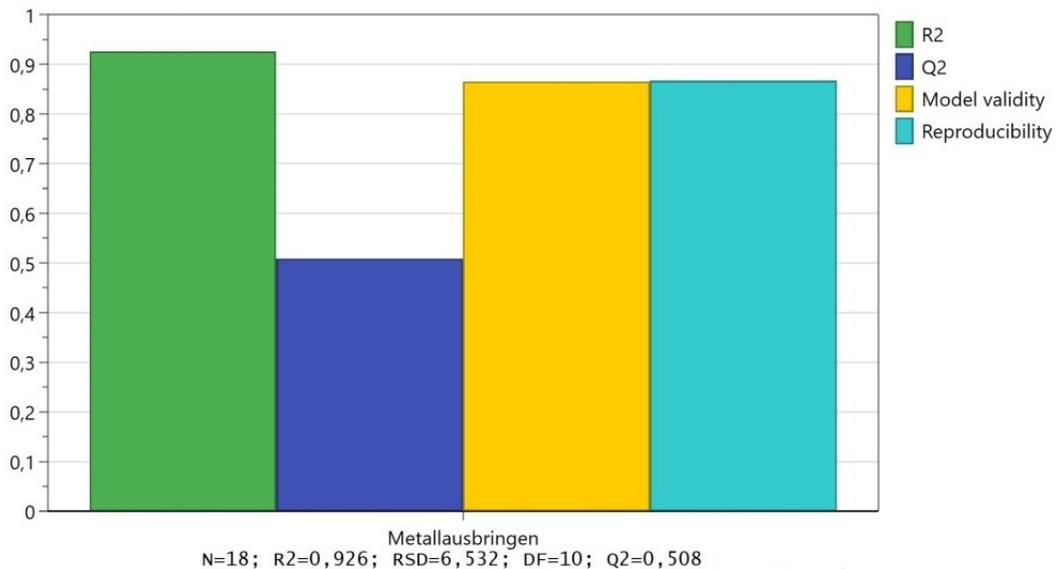


Abbildung 50: „Summary of Fit“ mit Schlackenaufbereitung

In Tabelle 13 ist ein Überblick von den Werten des „Summary of Fit“ mit und ohne Schlackenaufbereitung sowie über die Mindestwerte für ein gültiges Modell gegeben. Alle Werte, bis auf jenen für Q² ohne Schlackenaufbereitung und jene für R²-Q² deuten auf ein gut geeignetes Modell hin.

Tabelle 13: Überblick von den Werten des „Summary of Fit“ mit und ohne Schlacken-Aufbereitung und deren Mindestwerte für ein gültiges Modell ([43])

Bezeichnung	ohne Schlackenaufbereitung	mit Schlackenaufbereitung	Mindestwerte
R ²	0,873	0,926	
Q ²	0,438	0,508	>0,4 bzw. >1/2·R ²
Model Validity	0,682	0,865	>0,25
Reproducibility	0,861	0,867	>0,5
R ² -Q ²	0,435	0,418	<0,2-0,3 auseinander liegen

Die Koeffizienten aus MODDE 11 sind „scaled and centered“ (Coefficients SC) also skaliert und zentriert. In Tabelle 14 sind die Werte für folgende experimentelle Gleichungen aufgelistet (Gleichung 7 und Gleichung 8):

$$Y_{\text{ohne Schlackenaufbereitung}} = 2,6394 + 0,3519 \cdot \text{Sal} + 0,6015 \cdot \text{Met} + (-0,0173) \cdot \text{Flu} + (-0,464) \cdot \text{Sal} \cdot \text{Sal} + 0,5385 \cdot \text{Met} \cdot \text{Sal} + 0,0881 \cdot \text{Sal} \cdot \text{Flu} + (-0,1852) \cdot \text{Met} \cdot \text{Flu} \quad \text{Gleichung 7}$$

$$Y_{\text{mit Schlackenaufbereitung}} = 68,1365 + 3,3817 \cdot \text{Sal} + 9,2691 \cdot \text{Met} + 0,9106 \cdot \text{Flu} + (-11,051) \cdot \text{Sal} \cdot \text{Sal} + 8,0586 \cdot \text{Met} \cdot \text{Sal} + 6,6144 \cdot \text{Sal} \cdot \text{Flu} + (-3,8245) \cdot \text{Met} \cdot \text{Flu} \quad \text{Gleichung 8}$$

Tabelle 14: Skalierte und zentrierte Werte für die experimentellen Gleichungen mit und ohne Schlackenaufbereitung

Metallausbringen	Coeff. SC ohne Schlackenaufbereitung	Coeff. SC mit Schlackenaufbereitung
Constant	2,6394	68,1365
Sal	0,3519	3,3817
Met	0,6015	9,2691
Flu	-0,0173	0,9106
Sal·Sal	-0,464	-11,051
Met·Met	exkludiert	exkludiert
Flu·Flu	exkludiert	exkludiert
Met·Sal	0,5385	8,0586
Sal·Flu	0,0881	6,6144
Met·Flu	-0,1852	-3,8245
N=	16	18
DF=	8	10
Comp.=	2	2
RSD=	10,59	6,532

Im Folgenden sind die „Observed vs. Predicted Plots“, also die beobachteten gegen die vorhergesagten Werte, abgebildet, in Abbildung 51 ohne Schlackenaufbereitung und in Abbildung 52 mit Aufbereitung der Schlacke. In einer solchen Darstellung sind Ausreißer aufgezeigt. Beide Abbildungen zeigen keine großen Abweichungen auf, wobei die Ergebnisse mit Aufbereitung der Schlacke besser ausfallen, da sie etwas näher an der Gerade liegen.

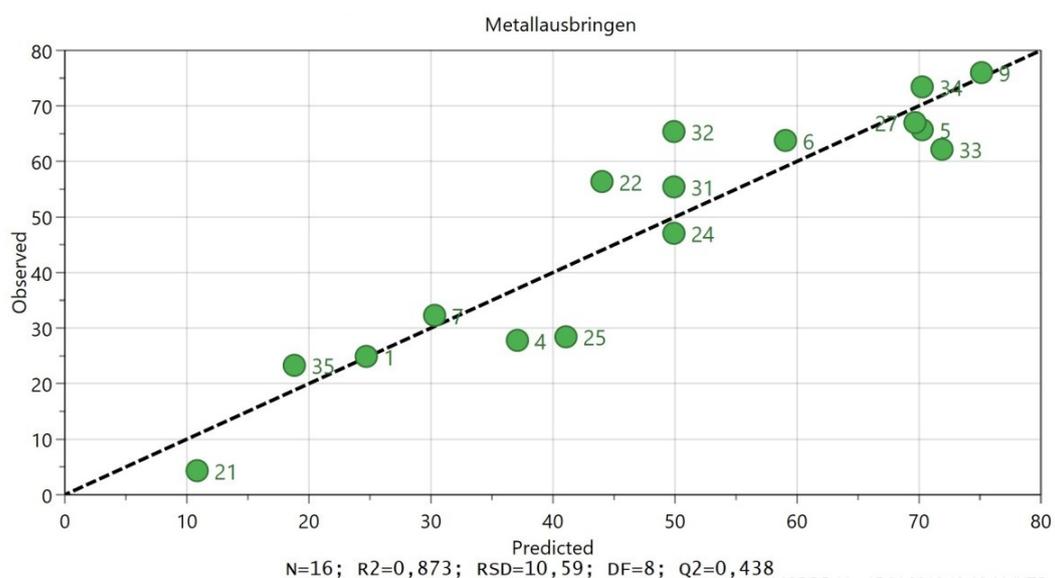


Abbildung 51: Auswertung des Metallausbringens im „Observed vs. Predicted Plot“ ohne Schlackenaufbereitung

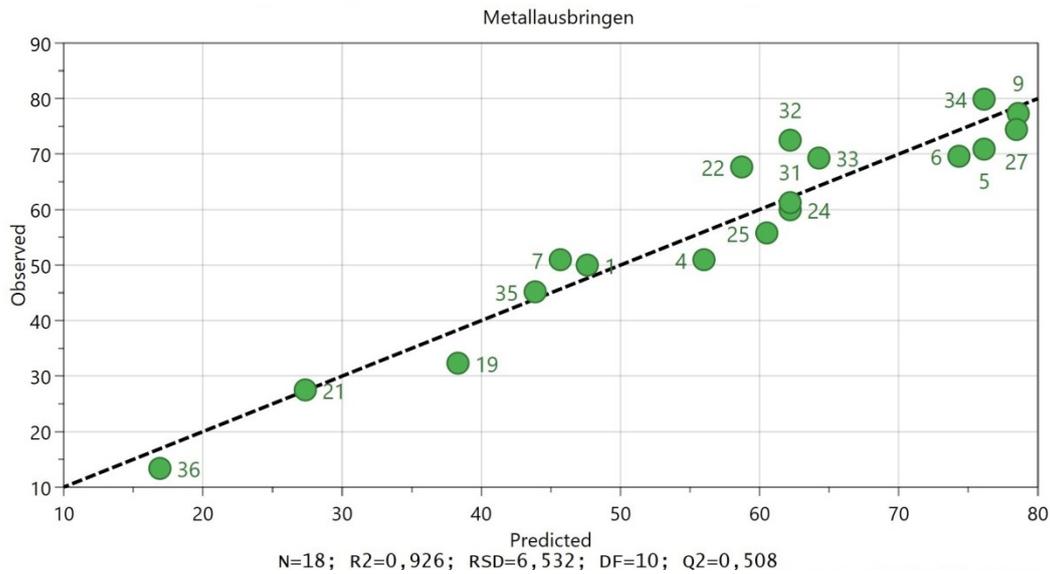


Abbildung 52: Auswertung des Metallausbringens im „Observed vs. Predicted Plot“ mit Schlackenaufbereitung

Die Darstellungen im Folgenden zeigen die „Residuals N-Plots“, also die Residuen gegen die Normalitäts-Probabilität aufgetragen. Diese Rückstände sind die Differenz der beobachteten zu den vom Modell berechneten Werten der Zielgröße. Der „N-Plot“ prüft, ob diese ungefähr normalverteilt sind, also nahezu eine gerade Linie ergeben und das Modell somit eine gute Beschreibung der Versuche liefert. ([46]) In Abbildung 53 ist der „N-Plot“ ohne und in Abbildung 54 mit Aufbereitung der Schlacke dargestellt. Die Kurvenform ohne Schlackenaufbereitung hat eine leichte Welle, eine Normalverteilung ist aber tendenziell noch zu erkennen. Die Ergebnisse mit Aufbereitung zeigen eine stärkere Welle auf, weisen aber auch eine Tendenz zur Normalverteilung auf.

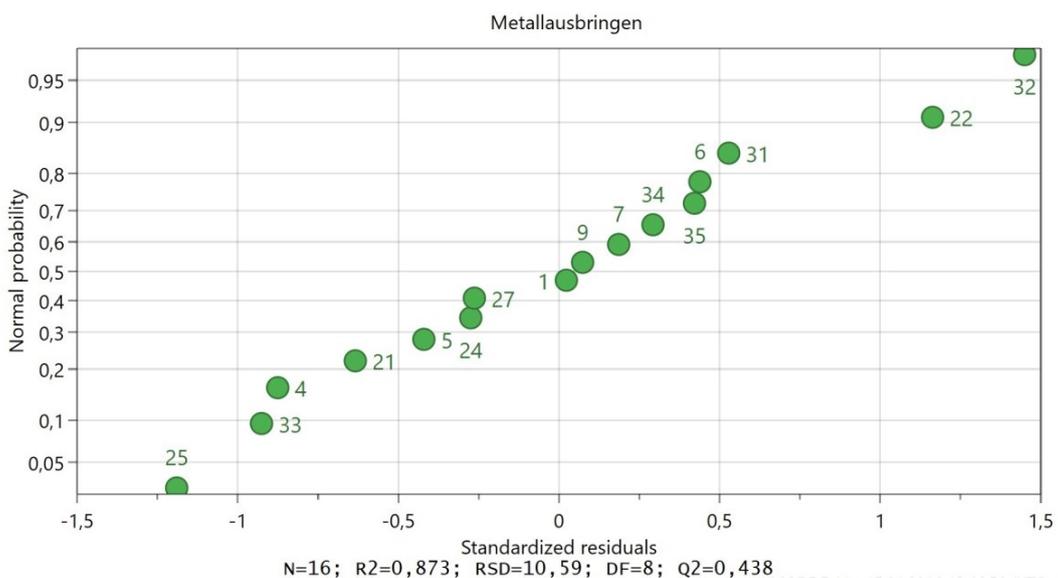


Abbildung 53: Auswertung des Metallausbringens im „Residuals N-Plot“ ohne Schlackenaufbereitung

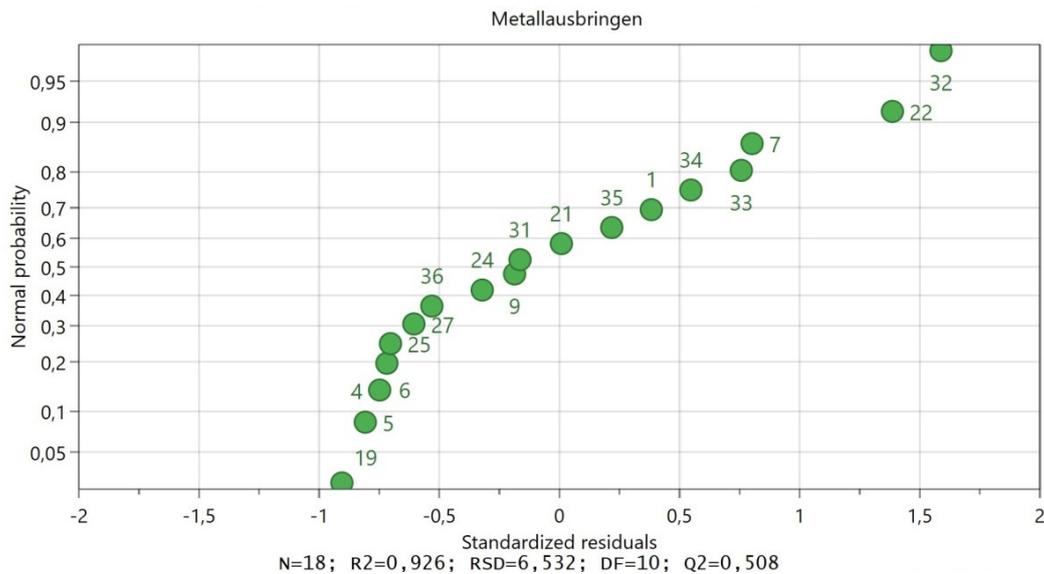


Abbildung 54: Auswertung des Metallausbringens im „Residuals N-Plot“ mit Schlackenaufbereitung

Die folgenden Abbildungen (Abbildung 55 und Abbildung 56) zeigen die Koeffizienten mit den jeweiligen Konfidenzintervallen. Wie bereits im Kapitel 3.3 beschrieben, sind die beiden Terme Flu·Flu und Met·Met entfernt, da sie in diesem Modell keine Berücksichtigung finden. Falls der Versuchsplan um einen Reststoff ergänzt wird, muss eine Erweiterung um den Term Met·Met erfolgen, da dieser einen starken Einfluss aufweist. In Abbildung 55 sind die Koeffizienten mit und in Abbildung 56 ohne Schlackenaufbereitung zu sehen. Die beiden Abbildungen unterscheiden sich in der y-Achse, also dem Metallausbringen. Die ersten drei Koeffizienten (lineare Terme) zeigen die realen Effekte der drei Faktoren. Die letzten vier Koeffizienten (Interaktionsterme) stellen die Interaktionen zwischen diesen Faktoren dar. Die Unsicherheit dieser Koeffizienten ist durch die Konfidenzintervalle gegeben. Die Größe dieser hängt von den Umgebungsgeräuschen ab (engl. noise). ([43]) Die Auswertung mit Schlackenaufbereitung weist kleinere Konfidenzintervalle auf. Die linearen Faktoren zeigen direkt die Wichtigkeit eines jeden Faktors. ([43]) In beiden Fällen weisen die Faktoren Met und Met·Sal eine größere positive und der Faktor Sal·Sal eine größere negative Auswirkung auf. Der Faktor Met liegt bei +12,5 im Fall von keiner Schlackenaufbereitung. Das bedeutet, dass, wenn der Metallgehalt auf 100 % gesteigert und alle anderen Faktoren gleich gehalten werden, eine Erhöhung des Metallausbringens um 12,5 stattfindet.

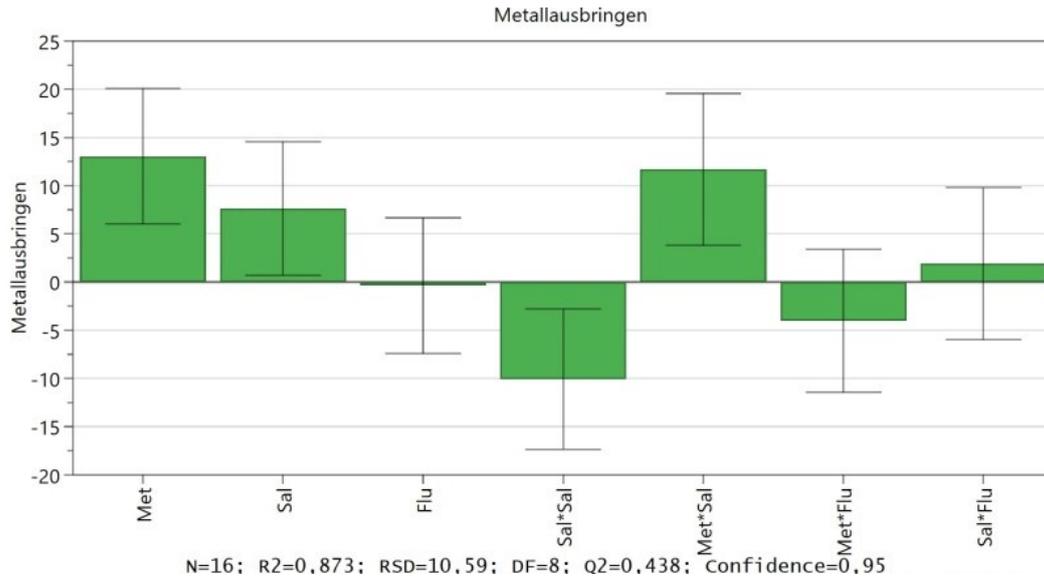


Abbildung 55: Auswertung des Metallausbringens mit Konfidenzintervallen ohne Schlackenaufbereitung

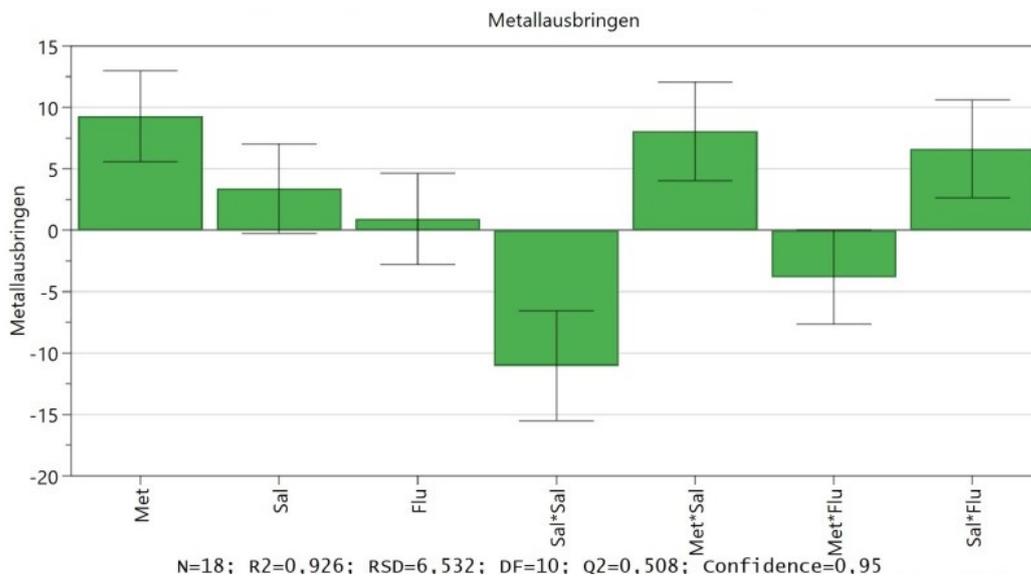


Abbildung 56: Auswertung des Metallausbringens mit Konfidenzintervallen mit Schlackenaufbereitung

Zuletzt erfolgt noch ein Vergleich der „4D Contour Plots“, einer Darstellung von Höhenlinien. Die Ergebnisse ohne Schlackenaufbereitung sind in Abbildung 57 zu sehen und die mit Aufbereitung in Abbildung 58, jeweils für CaF_2 als Flussmittel 0 (siehe Abbildung 57 (a) und Abbildung 58 (a)) und Na_3AlF_6 als Flussmittel 1 (vgl. Abbildung 57 (b) und Abbildung 58 (b)). Die roten Bereiche rechts stellen die Maxima dar und die blauen links die Minima. Eine genauere Aussage über das Absetzverhalten der Aluminiumteilchen aus der Salzschlacke ist mit den „Contour Plots“ ohne Schlackenaufbereitung zu treffen. Diese beschreiben, wie gut sich ein Flussmittel direkt auf das Absinken der koagulierten Al-teilchen und daher auf die Menge an Aluminium im Regulus auswirkt. In diesem Fall ist das beste Koaleszenzverhalten mit CaF_2 , einem Metallgehalt von mindestens 70 % und einem Salzfaktor von 3 erreichbar.

Ein höherer Salzfaktor, also mehr Schmelzsalz, bringt keine Verbesserungen für das Ausbringen. Der beste Metallaustrag unter Berücksichtigung der Metallrückgewinnung durch die Schlackenaufbereitung ist jedoch laut diesen Grafiken mit Kryolith, einem Salzfaktor von 3, einem Metallgehalt von mindestens 60 % zu erzielen.

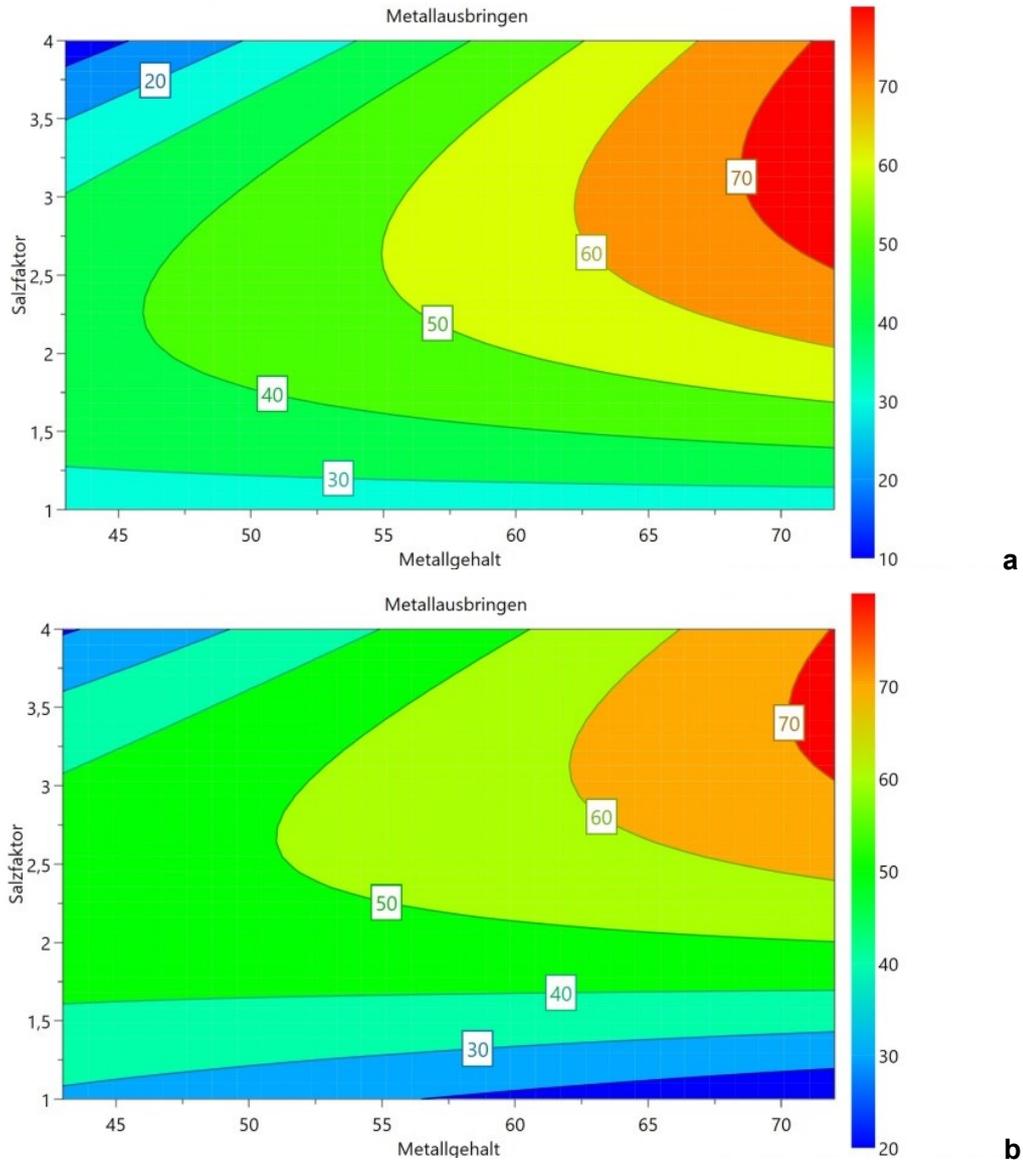


Abbildung 57: Auswertung des Metallausbringens im „4D Contour Plot“ ohne Schlackenaufbereitung für Flussmittel 0 (a) und Flussmittel 1 (b)

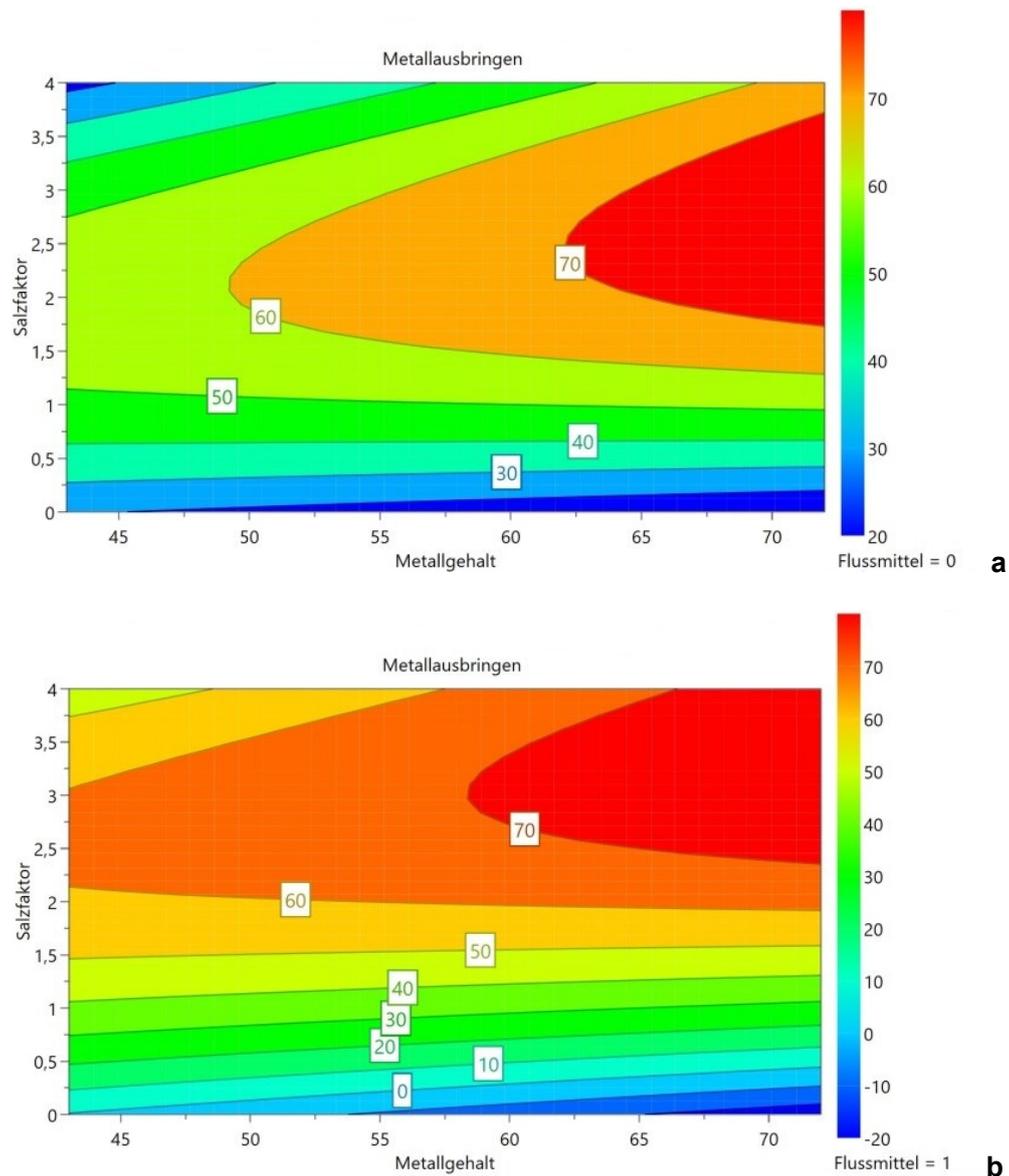


Abbildung 58: Auswertung des Metallausbringens im „4D Contour Plot“ mit Schlackenaufbereitung für Flussmittel 0 (a) und Flussmittel 1 (b)

In Abbildung 59 ist die „Prediction Plot“ für den Reststoff A mit 72 %, einem Salzfaktor von 4 und Flussmittel 1 dargestellt. Die „Prediction Plots“ dienen der Vorhersage der Wirkung eines der drei in der x-Achse aufgelisteten Einflussfaktoren. Für die Prognose eines Parameters (Salzfaktor beispielsweise), sind die beiden anderen (Metallgehalt und Flussmittel) konstant zu halten. In dieser Illustration ist zu sehen, dass der Salzfaktor den größten Einfluss bei diesen Einstellungen hat. Bei einem Wert von etwa 3-3,5 erreicht dieser Parameter das beste Metallausbringen, bei einem höheren Salz-zu-Metallgehalt-Verhältnis nimmt dieses wieder ab. Das mit der gepunkteten Linie dargestellte Konfidenzintervall auf beiden Seiten ist schmal, was die Aussage eindeutiger macht. Die beiden anderen Parameter haben tendenziell einen positiven Einfluss, wie groß dieser ist, lässt sich aus dieser Abbildung aber nicht auslesen.

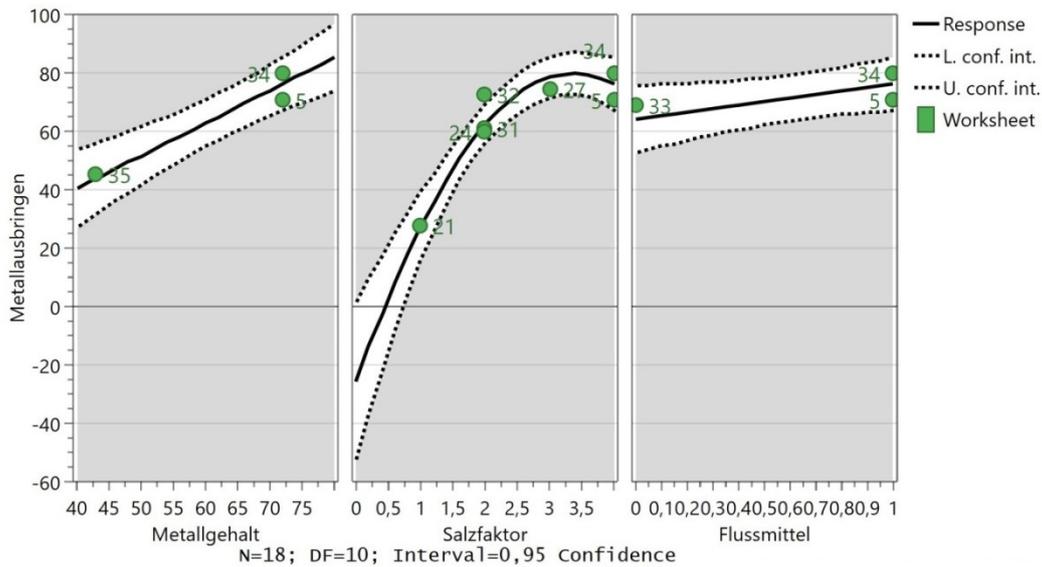


Abbildung 59: Beispiel für die Auswertung des Metallausbringens im „Prediction Plot“ mit Schlackenaufbereitung, Reststoff A, SF 4 und FM 1

5.3 Diskussion der Fragestellungen

Anhand der zu Beginn gestellten Fragen soll nun eine Untersuchung stattfinden, ob die gesetzten Ziele mittels der Versuchsplanung erfüllt sind.

I. Welchen Einfluss hat das Schmelzsatz-Flussmittel-Gemisch auf die Koagulation bzw. wie funktioniert es?

Die Durchführung aller Versuche erfolgte mit 2 % Flussmittel (CaF_2 oder Na_3AlF_6) und dem europäischen 70/30 Gemisch aus NaCl/KCl . Variiert wurden der Salzfaktor (SF 1 – 4) und der Metallgehalt im Reststoff (43 % und 72 %). Die Zugabe von Fluoriden zum NaCl - KCl -Salzgemisch kann das Metallausbringen verbessern. Zum einen nimmt dadurch die Viskosität des Schmelzsatzes ab und zum anderen verbessert die Zugabe das Aufbrechen der Oxidschicht. Die Ablösung von dieser findet ohne Fluoridsalze nur sehr langsam statt und behindert damit das Zusammenfließen der Metalltropfen.

Als Flussmittel sind Flussspat und Kryolith aufgrund ihrer verbreiteten Anwendung von praktischer Relevanz. Kryolith ist in der Literatur als die bessere Variante von beiden im Hinblick auf die Oxidschichtablösung und die Förderung der Koaleszenz genannt. Wird die Rückgewinnung des in der Salzschlacke eingeschlossenen Aluminiums berücksichtigt, brachte Kryolith auch bei den durchgeführten Versuchen ein besseres Metallausbringen. Durch die Zugabe des Flussmittels CaF_2 fand jedoch eine bessere Koagulation der Metallteilchen statt und die Metalltröpfchen setzten sich gut ins Metallbad ab. Es ist auch aufgrund seiner guten Verfügbarkeit und seines vernünftigen Preises die am häufigsten verwendete Fluorid-Quelle in Europa.

Laut den Auswertungen der Versuche scheint ein Salzfaktor von 2,5 bis maximal 3 bei Kryolith für einen Metallgehalt von zumindest 55 % das beste Metallausbringen zu liefern. Versuch V16 im ITG mit einem Salzfaktor von 4 mit Kryolith stellte sich als die geeignetste Mischung für einen Metallgehalt von 72 % heraus. Ein Salzgehalt von 1 ist zu gering bemessen und teilweise war ein Abbruch der Experimente nötig (Versuch V1). Bei Versuch V18 ergab allerdings zwei Mal der hohe Salzfaktor von 4 ein nicht zufriedenstellendes Ausbringen, weshalb ein SF von maximal 3 anzustreben ist. Im Allgemeinen ist festzuhalten, dass ein höherer Salzeinsatz nicht zwingendermaßen zu einer gesteigerten Metallrückgewinnung jedoch zu vermehrter Schlacke-Erzeugung und zu einer Erhöhung des Aufbereitungsaufwandes führt.

II. Welchen Einfluss haben die Salzbad-Eigenschaften wie Dichte, Viskosität, Oberflächen- und Grenzflächenspannung, Benetzung und Temperatur auf die Schmelze?

Die Dichte des Salzbadetes steigt sowohl unter Erhöhung des NaCl-Gehaltes als auch aufgrund der Zugabe von Fluoriden. Dadurch verringert sich der Dichteunterschied zwischen Metall und Salz, was die Setzung der Metallphase und die Trennung des Metalls vom Salz hemmt. Mit der Zunahme der Oxidkonzentration steigt die Viskosität des geschmolzenen Salzes stark an. Die Bewegung der in der Salzschrift eingeschlossenen kleinen Al-Tropfen ist allerdings durch eine verringerte Viskosität erleichtert, was eine bessere Koaleszenz zur Folge hat. Durch zunehmende Fluoridmenge ist eine Steigerung des Metallausbringens möglich, allerdings ist nur bis zu einer Zugabe von etwa 2 % CaF_2 bzw. Na_3AlF_6 eine Senkung der Viskosität gegeben.

Eine große Oberflächenspannung behindert eine Benetzung der Al-Tropfen und somit deren Einsinken in das geschmolzene Salz. Die Oberflächenspannungen von Oxid/Salz und Metall/Salz sollten klein und die Oberflächen gut benetzt sein. Durch die Zugabe von Fluoriden ist die Benetzungsfähigkeit beschleunigt und damit verbessert.

Die Grenzflächenspannung zwischen Al und Schmelzsatz ist durch die Zugabe von Fluoriden senkbar, womit eine bessere Koaleszenz ermöglicht ist.

Das Metallausbringen ist durch Erhöhung der Temperatur steigerbar, was die Metallverluste in den Schlacken senkt. Ein Anstieg der Temperatur wirkt sich allerdings auch negativ auf Aluminiumverluste aus, selbst ohne Flussmittel-Zusätze. Als typische Schmelztemperatur ist etwa 750 °C genannt, wobei auch Temperaturbereiche von 450 bis 950 °C beschrieben sind. In dieser Arbeit war eine Temperatur von etwa 850 °C angestrebt, dies führt einerseits zu einer geringeren Viskosität und zum anderen zum Verdampfen des Schmelzsatzes. Die Steuerung der Temperatur am Induktionsofen über die eingespeiste Leistung ließ eine exakte Regelung jedoch nicht zu.

Die Parameter Dichte, Viskosität, Oberflächen- und Grenzflächenspannung sowie Benetzung lassen sich nicht direkt, sondern nur über das Metallausbringen und das Koagulationsverhalten beobachten.

III. Welchen Einfluss hat die Durchmischung (Rühren) der Schmelze auf die Koagulation?

Laut Literatur hat der Faktor Durchmischung großen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften, wie Salz-Flussmittelgemisch sowie das Mischungsverhalten der Schmelze, und unterstützt die Metallagglomeration und daher auch die Prozess-Leistungsfähigkeit. Das Rühren hilft dabei, die Oxidschicht aufzubrechen und trägt damit zur Bildung eines Metallbades bei. Allerdings erfolgt durch die Durchmischung auch der Einschluss der kleinen Al-Tropfen im Schmelzsalz.

Nach Durchführung und Auswertung des Versuchs mit dem Widerstandofen stand fest, dass das Ergebnis gut in das Modell integrierbar ist. Somit weist das Ofenaggregat trotz der manuellen Durchmischung im Vergleich zum ITG nur geringe Auswirkung auf das Metallausbringen auf.

IV. Welchen Einfluss hat der Oxidgehalt des Reststoffes auf die Schmelze?

Aluminium ist an Luftsauerstoff hoch reaktiv und bildet zum Schutz gegen eine weitere Oxidation eine externe Oxidschicht aus. Allerdings kann diese auch durch die Einwirkung von Wasser gebildet werden, weshalb auf die Lagerung zu achten ist. Diese Oxidschicht verhindert den Zusammenfluss der Teilchen.

Die in dieser Masterarbeit verwendeten Reststoffe kommen aus industriellen Prozessen der metallverarbeiteten Industrie, wo durch hohe thermische und mechanische Beanspruchungen eine Oxidation der oft feinen Partikel stattfindet.

Während des Schmelzprozesses erfolgt die Aufnahme der Oxide und anderen Verunreinigungen ins Schmelzsalz, wodurch dieses zunehmend zähflüssiger, viskoser und trüber wird. Dabei schließt die Salzschlacke einen beträchtlichen Anteil an Aluminiumtröpfchen unterschiedlicher Korngrößen ein, was zu hohen Metallverlusten führt.

Der Oxidgehalt der Reststoffe hat einen negativen Einfluss auf das Metallausbringen. Die Versuche mit einem Metallgehalt von nur 43 % ergaben tendenziell einen schlechteren Metallaustrag.

V. Wie beeinflussen alle diese Einflüsse das Metallausbringen?

Wie oben bereits beschrieben, beeinflussen alle diese Faktoren auf ihre Weise den Austrag. Zunächst muss eine Ablösung der Oxidschicht vom Aluminium erfolgen, was durch ein Schmelzsatz-Flussmittel-Gemisch und durch Badbewegung erreichbar ist. Erst dann können die Metall-Tropfen koagulieren und ein Metallbad bilden. Das Zusammenwirken aller dieser Parameter gemeinsam beeinflusst das Metallausbringen.

Trotz dieser vielen Einflussfaktoren konnte ein gültiges Modell generiert werden. Eine stetige Weiterentwicklung des Modells zur Optimierung ist zukünftig möglich.

5.4 Ausblick

Anhand der in dieser Masterarbeit generierten Ergebnisse ist ein Upscaling, zunächst mit 30 kg im Technikums-Maßstab, geplant. Für eine bessere Durchmischung im Widerstandsofen ist ein Rührer vorgesehen.

Zukünftig soll auch die Erweiterung des Modells um Reststoffe unterschiedlicher Metallgehalte erfolgen. Für diesen Fall müssen die beiden Komponenten Met·Met und Flu·Flu wieder in die Modellgleichung inkludiert sein, um ein Verfälschen des Modells zu vermeiden. Besonders Versuche mit rund 60 % Metallgehalt im Einsatzstoff sind für eine Optimierung des Modells erstrebenswert.

6. Zusammenfassung

Ziel dieser Masterarbeit war die Untersuchung der Einflussfaktoren Oxidgehalt, Salzfaktor, Flussmittel, Salzbad-Parameter (Dichte, Viskosität, Oberflächen- und Grenzflächenspannung, Benetzung und Temperatur) und Durchmischung auf das Ausbringen aluminiumhaltigen Staubes mit unterschiedlichen Metallgehalten. Dazu fand zunächst eine Literaturrecherche zu den einzelnen Faktoren statt.

Der Oxidgehalt spielt eine entscheidende Rolle für das Metallausbringen. Ohne Ablösen der Oxidschicht, welche sich sofort bildet, wenn Al Sauerstoff oder Wasser ausgesetzt ist, kann keine Koagulation der Metall-Tropfen zu einem Bad erfolgen. Zusätzlich sind die Metallverluste sehr hoch, da aufgrund der Bildung der sogenannten Krätze auch normalerweise nicht oxidiertes Aluminium durch Kapillarkräfte in die Oxidklumpen gezogen wird und dadurch verloren geht. Es muss daher zuerst ein Ablösen dieser Oxidschicht erfolgen und die Bildung von Krätze ist zu vermeiden. In der Literatur sind dazu einige Theorien beschrieben. Eine Hypothese besagt beispielsweise, dass das Metall eine kugelige Form innerhalb der Oxidschicht annehmen will, was die Oxidschicht verhindert, wodurch sich Risse in ihr bilden.

Generell ist der Einsatz eines Schmelzsalz-Flussmittel-Gemisches empfohlen. Dieses Schmelzsalz besteht in Europa üblicherweise aus einem Gemisch von 70 % Natriumchlorid und 30 % Kaliumchlorid und in Amerika aus der äquimolaren Mischung von 50 % NaCl und 50 KCl. Beide Mischungen haben Vor- und Nachteile, wie beispielsweise die in Europa sehr gute Verfügbarkeit des 70/30-Gemisches, welche allerdings gegenüber der äquimolaren einen höheren Schmelzpunkt aufweist. Das Schmelzsalz ist durch einige Parameter, wie Dichte, Viskosität (beschreibt das Fließvermögen eines Stoffes), Oberflächenspannung, Grenzflächenspannung, Benetzungsfähigkeit und Temperatur beeinflusst, welche sich mit zunehmender Benutzung des Schmelzsalzes auch nachteilig ändern können. Das Schmelzsalz sollte generell selbst einige Eigenschaften besitzen, wie niedrige Dichte, geringe Viskosität, keine Reaktion mit dem geschmolzenen Metall, kein Angriff auf die Feuerfestausmauerung, keine Giftigkeit, billig, leicht recycelbar und sehr gute Trennbarkeit von der Schmelze. Auch der Salzfaktor ist entscheidend, wobei die Salzgehalte in der Literatur für verschiedene Einsatzstoffe von 0,4-2 reichen. Im Falle dieser Masterarbeit fanden Untersuchungen mit einem Salzfaktor von 1 bis 4 statt.

Durch die Aufnahme der Verunreinigungen, eine weitere Aufgabe des Schmelzsalzes neben der Ablösung der Oxidschicht und dem Schutz der Metallbad-Oberfläche vor weiterer Oxidation, steigt die Viskosität des Schmelzsalzes immer weiter, was zu weiteren Metallverlusten führen kann. Das in der Literatur oftmals an dieser Stelle vorgeschlagene

Austauschen des Schmelzsatz-Flussmittel-Gemisches kann zum Verlust der im Salz eingeschlossenen Metalltropfen führen.

Die sich durch den Schmelzprozess bildende Salzschlacke fällt unter die gefährlichen Abfälle und ist hygroskopisch. Sie ist aufgrund ihrer hohen Reaktivität nicht entsorgbar bzw. deponierbar. Die Salzschlacke wird einer Salzschlackenaufbereitungsanlage zugeführt, wo eine Verwertung mit dem B.U.S. bzw. Löse-Kristallisationsverfahren erfolgen kann.

Durch die Zugabe von Fluoriden zum Schmelzsatz aus NaCl und KCl ist das Metallausbringen verbesserbar, was der Abnahme der Schmelzsatz-Viskosität (begünstigt die Aluminium-Koaleszenz) und dem Verbessern (bzw. Ermöglichen) des Angriffes auf die Oxidschicht zuzuschreiben ist. Verschiedenste Untersuchungen zeigten, dass die unterschiedlichen Arten von Fluoriden nicht alle gleich effektiv sind, wobei es hier keinen Konsens in der Reihenfolge der Effektivität gibt. Als exzellente Flussmittel sind NaF, KF und Na_3AlF_6 genannt, als gute LiF und AlF_3 und als mäßige CaF_2 und MgF_2 .

Für diese Masterarbeit kamen CaF_2 und Na_3AlF_6 zur Anwendung. Der Effekt von Kryolith ist für die Koaleszenz von größerer Bedeutung aber Flussspat ist aufgrund seines Preises eine der am meisten verwendeten Fluorid-Quellen Europas. Die zugegebene Menge lag zwischen 1-15 % beim äquimolaren und zwischen 1-20 % beim 70/30-Gemisch, wobei am häufigsten 2 % Erwähnung fanden, was auch die für diese Arbeit gewählte Menge war. Ein zu hoher Gehalt an Flussmittel senkt die Koagulations-Fähigkeit des Metalls wieder.

Die Salzbadeneigenschaften wie Dichte, Viskosität, Oberflächen- und Grenzflächenspannung, Benetzung und Temperatur haben einen großen Einfluss auf das Koaleszenzverhalten. Die Dichte steigt mit der Zunahme von NaCl in der reinen NaCl-KCl-Salzmischung und ebenso mit der Zugabe von Fluoriden. Dadurch verringert sich der Dichteunterschied zwischen Metall und Salz, was wiederum die Setzung der Metall-Phase und damit die Trennung des Metalls vom Salz behindert. Die Zugabe von Flussmittel sollte demnach auf die zumindest nötige Menge beschränkt sein. Das Untertauchen der Metalltropfen kann durch die Erhöhung von Dichte und Oberflächenspannung negativ beeinflusst sein. Die Viskosität als Zähigkeit zwischen Fluidteilchen steigt mit der Zunahme der Oxidkonzentration in der Schmelze an. Die Bewegung der kleinen Al-Tropfen ist durch eine Verringerung der Viskosität erreichbar, wodurch eine bessere Koaleszenz ermöglicht ist. Eine hohe Oberflächenspannung verhindert die Benetzung der Al-Tropfen und damit deren Einsinken in das geschmolzene Salz. Die Grenzflächenspannungen von Salz/Metall und Salz/Oxid sollten für ideale Bedingungen klein und die Oberfläche gut benetzt sein.

Die Grenzflächenspannung als Oberflächenspannung zwischen zwei Flüssigkeiten ist durch die Zugabe von Fluoriden senkbar, was eine bessere Koaleszenz ermöglicht. Ein Verringern der Grenzflächenspannung hilft beim Aufbrechen der Oxidstruktur und ist damit ein Maß für

die Stärke eines Salzes. Dies ist dem Anschein nach aufgrund der aktiven Fluor-Ionen-Konzentration möglich. Durch die Zugabe von Fluoriden erfolgt auch eine Verbesserung bzw. Beschleunigung der Benetzungsfähigkeit.

Die Erhöhung der Temperatur steigert das Metallausbringen und senkt daher die Metallverluste in den Schlacken; die Schmelzsatz-Leistungsfähigkeit ist eine Funktion dieses Faktors. Bei höheren Temperaturen kommt es zu größeren Oxidationsraten und Verdampfungsverlusten des Salzes und damit zu schlechterem Ausbringen. Der Vorteil des äquimolaren Gemisches ist seine niedrigere Schmelztemperatur von etwa 655 °C im Vergleich zu 700 °C beim 70/30 Gemisch. Dieser Faktor ist generell ein wichtiger Parameter, welcher die Viskosität der Salzschlacke erhöht und das Fließvermögen der Salzschlacke verbessert. Die Temperatur bestimmt auch die Löslichkeit von Flussmittel im Schmelzsatz, wobei auch hier Unterschiede in den beiden Mischungen (50/50 und 70/30) feststellbar sind. Aufgrund der Oxidationsverluste ist ein gewisser Temperaturbereich nicht zu überschreiten; es wird generell eine Spanne von etwa 700 bis etwa 900 °C vorgeschlagen, die Versuche für diese Arbeit fanden bei 850 °C statt.

Die Durchmischung hilft durch deren Einfluss auf die Mischungseigenschaften der Schmelze und auf die physikalischen Eigenschaften des Schmelzsatz-Flussmittel-Gemisches bei der Agglomeration des Metalls. Sie unterstützt das Aufbrechen der Oxid-Schicht durch Turbulenz bzw. mechanische Beanspruchung und hilft den Metall-Tropfen dabei, sich im immer zäher werdenden Salz zu finden und ein Metallbad zu bilden. Auch mögliche Verunreinigungen, welche in den Al-Tropfen gefangen werden, sind aufgrund der sich durch Scherkräfte stetig erneuernde Tropfen-Oberfläche an diese transportier- und damit vom Salz aufnehmbar. Für diesen Faktor gilt es, die mechanische Rührung (beim Widerstandsofen) und die Beanspruchung durch Wirbelströme (beim Induktionstiegelofen) im Labormaßstab zu unterscheiden. Großindustriell sind Drehtrommelöfen im Einsatz.

Mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung werden die experimentellen Untersuchungen begleitet. Vorab fand die Festlegung der drei Parameter Salzgehalt, Flussmittel und Metallgehalt als zu variierende Faktoren mit dem Metallausbringen als Ziel statt. Im Versuchsprogramm MODDE 11 ergaben sich daraus 14 Untersuchungen, wobei drei Experimente als Centerversuche stattfanden.

Im praktischen Teil dieser Arbeit fand die Durchführung des erstellten Versuchsplans statt. Dazu erfolgte zunächst die Brikettierung der beiden Ausgangsstoffe, Reststoff A mit 72 % und Reststoff B mit 43 % Metallgehalt in einer Presse der Firma ATM Recyclingsystems. Diese Briketts waren Einsatzstoff einer pyrometallurgischen Verwertung unter einer Schmelzsatz-Flussmittel-Gemisch-Decke in zwei verschiedenen Ofenaggregaten, dem

Induktionstiegelofen und dem Widerstandsofen. Für das Schmelzsalz-Flussmittel-Gemisch kamen CaF_2 und Na_3AlF_6 zur Anwendung und Salzfactoren von 1-4.

Nach dem Schmelzprozess erfolgte das Herauslösen von groben Al-Stücken (welche noch zum Metallausbringen ohne Schlackenaufbereitung zählen) aus der erkalteten Schlacke. Zur Auswertung der Ergebnisse mit Schlackenaufbereitung und damit der Massenbilanz war das Brechen, Mahlen, Sieben der Schlacke und schließlich Waschen der 1 und 2 mm großen Aluminium-Stücke nötig. Die endgültige Auswertung fand über die Programme Excel und MODDE 11 statt.

Das schlechteste Metallausbringen lieferte Versuch V1 mit einem Salzfactor von 1, Reststoff A und CaF_2 als Flussmittel, das beste Ergebnis V16 mit einem SF von 4, ebenfalls Reststoff A und Kryolith als Flussmittel. Der Versuch V16 fand als Wiederholung und Überprüfung für die Einwirkung des Ofenaggregates auf dem Widerstandsofen statt und fügt sich gut in die Liste der anderen Versuche ein, was den Rückschluss zulässt, dass das Aggregat einen nicht so großen Einfluss hat wie die restlichen Faktoren.

Trotz der vielen unterschiedlichen Parameter auf die schmelzmetallurgische Verwertung aluminiumhaltiger, agglomerierter Reststoffe konnte eine gültige Modellgleichung entwickelt werden, welche eine zukünftige Erweiterung des Modells zulässt.

7. Literaturverzeichnis

- [1] Besson, S. et al.: Improving coalescence in Al-Recycling by salt optimization. Proceedings of EMC (2011).
- [2] Ye, J.; Sahai, Y.: Surface Tension and Density of Molten Salts Based on Equimolar NaCl-KCl with Addition of Fluorides. Materials Transactions, JIM, Vol.37, No.2, 170-174 (1996).
- [3] Roy, R.; Ye, J.; Sahai, Y.: Viscosity and Density of Molten Salts Based on Equimolar NaCl-KCl. Materials Transactions, Vol.38, No.6, 566-570 (1997).
- [4] Gerke, M.: Untersuchungen zum Einsatz von Schmelzsalzen bei der Verarbeitung spezieller Aluminiumschrotte und Krätzen. Schriftenreihe des IME Band 3. Aachen, DE: Shaker Verlag (2002).
- [5] Tenorio, J. et al.: Recycling of aluminium – effect of fluoride additions on the salt viscosity and on the alumina dissolution. Journal of Light Metals 1, 195-198 (2001).
- [6] Saeed-Akbari, S.: Minimizing Salt and Metal Losses in Mg-Recycling through Salt Optimization and Black Dross Distillation. Schriftenreihe des IME. Aachen, DE: Shaker Verlag (2011).
- [7] Friesen, K. et al.: Coalescence behaviour of aluminium droplets under a molten salt flux cover. Light Metals, The Minerals and Materials Society (2007).
- [8] Roy, R.; Sahai, Y.: Wetting Behavior in Aluminum-Alumina-Salt Systems. Materials Transactions, Vol.38, No.6, 571-574 (1997).
- [9] Masson, D. et al.: Interfacial reactions between aluminium alloys and salt flux during melting. Materials Transactions, Japan Institute of Metals and Materials, Vol.30, No.6, 411-422 (1989).
- [10] Roy, R.; Sahai, Y.: Interfacial Tension between Aluminum Alloy and Molten Salt Flux. Materials Transactions, JIM, Vol.38, No.6, 546-552 (1997).
- [11] Thoraval, M. et al.: Metal Entrapment in Slag during the Aluminium Recycling Process in Tilting Rotary Furnace. Proceedings of EMC, 359-367 (2015).
- [12] Moloodi, A. et al.: On the Role of Both Salt Flux and Cold Pressing on Physical and Mechanical Properties of Aluminum Alloy Scraps. Materials and Manufacturing Processes, Vol.26, 1207-1212 (2011).

- [13] Utigard, T. et al.: The Properties and Uses of Fluxes in Molten Aluminum Processing. The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, Vol.50, Issue 11, 38-43 (1998).
- [14] Xiao, Y. et al.: Aluminium Recycling and Environmental Issues of Salt Slag Treatment. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 1861-1875 (2007).
- [15] Sydykov, A. et al.: Impact of parameter changes on the aluminum recovery in a rotary kiln. Light Metals, 1045-1052 (2002).
- [16] Tenorio, J. et al.: Optimization of salt composition in the recycling of aluminium cans. Journal of Light Metals, Vol.2, Issue 2, 89–93 (2002).
- [17] Utigard, T. et al.: The roles of molten salts in the treatment of aluminum. Canadian Metallurgical Quarterly, Vol.40, Issue 3, 327-334 (2001).
- [18] Majidi, O. et al.: Study of fluxing temperature in molten aluminum refining process. Journal of Materials Processing Technology 182, 450–455 (2007).
- [19] Sydykov, A.: Eigenschaften und Ausbeuteeinfluss von NaCl/KCl-basierten Schmelzsalzen des Al-Recyclings. Schriftenreihe des IME Band 11. Aachen, DE: Shaker Verlag (2004).
- [20] Tsakiridis, P.: Aluminium salt slag characterization and utilization – A review. Journal of Hazardous Materials 217-218, 1-10 (2012).
- [21] Ingason, H.; Sigusson, T.: Processing of Aluminum Dross: The Birth of a Closed Industrial Process. Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, Vol.66, No.11, 2235-2242 (2014).
- [22] Zhou, M. et al.: Performance improvement of industrial pure aluminum treated by stirring molten fluxes. Materials Science and Engineering, A347, 280-290 (2003).
- [23] Antrekowitsch H. et al.: Reststoffe aus der Aluminium-Sekundärindustrie. Proceedings der Berliner Schlackenkonferenz, Berlin, DE, 615-638 (2013).
- [24] Pirker, A. et al.: Recycling of aluminium scrap via salt process. Proceedings of EMC (2015).
- [25] Ye, J.; Sahai, Y.: Interfacial behavior and coalescence of aluminium drops in molten salts. Materials Transactions, JIM, Vol.37, No.2, 175-180 (1996).
- [26] Tenorio, J.; Espinosa, D.: Effect of salt/oxide interaction on the process of aluminium recycling. Journal of Light Metals 2, 89-93 (2002).

- [27] Bolivar, R. et al.: The influence of increased NaCl:KCl ratios on Metal Yield in salt bath smelting processes for aluminium recycling. *World of metallurgy - Erzmetall* 62 (6), 366-371 (2009).
- [28] Khoei, A.; Masters, I.; Gethin, D.: Design optimisation of aluminium recycling processes using Taguchi technique. *Journal of Materials Processing Technology* 127, 96-106 (2002).
- [29] Wu, R. et al.: Effects of melt temperature on mechanical properties and fracture structure of commercial purity aluminum purified with salt-based flux. *Journal of Materials Science Letters* Vol.39, 6867-6869 (2004).
- [30] Milke, E. et al.: Solubility of CaF₂ in NaCl-KCl salt flux for Al-recycling and its effect on Al-loss. *Proceedings of EMC* (2005).
- [31] Afshar, S.; Allaire, C.; Dajoux, E.: Effects of salts on metal oxidation and refractory corrosion induced by molten aluminum alloys. *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol.40, Issue 3, 327-334 (2001).
- [32] Zöhrer, M.; et al.: Treatment of industrial waste. *Proceedings of EMC*, 833-844 (2015).
- [33] Maccagni, M; Nielsen, J.: Latest Developments in STE Process: Engitec's Secondary Aluminium Salt Slag Treatment. *Proceedings of EMC*, 337-342 (2015).
- [34] Krone, K.: *Aluminiumrecycling, Vom Vorstoff bis zur fertigen Legierung*. Düsseldorf: Vereinigung Deutscher Schmelzhütten e. V. (2000).
- [35] Begum, S.: Recycling of Aluminum from Aluminum cans. *Journal of the Chemical Society of Pakistan* Vol.35, No.6 (2013).
- [36] Tipler, P.; Mosca, G.: *Physik für Wissenschaftler und Ingenieure*. 2. Deutsche Auflage herausgegeben von Dietrich Pelte. Berlin, Heidelberg, DE: Springer Verlag Berlin Heidelberg (2007).
- [37] Dictionary, Online im WWW unter URL: <http://www.merriam-webster.com/dictionary/fluidity>. Aufgerufen am 18.10.2015.
- [38] Atkins, P.; Jones, L.: *Chemie – einfach alles*. 2. Auflage. Weinheim, DE: Wiley-VCH GmbH & Co KGaA (2006).
- [39] Dictionary, Online im WWW unter URL: <http://www.merriam-webster.com/medical/interfacial%20tension>. Aufgerufen am 04.01.2016.
- [40] Hiraki, T. et al.: Thermodynamic Analysis for the Refining Ability of Salt Flux for Aluminum Recycling. *Materials* 7, 5543-5553 (2014)

- [41] Wichterle, K.: Drop breakup by impellers. *Chemical Engineering Science*, Vol.50, No.22, 3581-3586 (1995).
- [42] Martens, H.: *Recyclingtechnik, Fachbuch für Lehre und Praxis*. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag (2011).
- [43] Eriksson, L., Johansson, E.: *Design of Experiments, Principles and Applications*. Third revised and enlarged edition. Umeå, SE: UMETRICS ACADEMY (2008).
- [44] Zöhrer, M., et al.: *Recycling von Produktionsrückständen aus der metallverarbeitenden Industrie*. Berlin: Recycling und Rohstoffe, Band 8, Recycling- und Rohstoffkonferenz (2015).
- [45] ATM Recyclingsystems. Online im WWW unter URL: <http://www.atm-recyclingsystems.com/de/produkte/brikkettierpresse-arnobrik.html>. (Aufgerufen am 05.10.2015).
- [46] Umetrics AB: Softwareprogramm MODDE. Version 11, May-27-2015 (2015).

8. Abkürzungsverzeichnis

Al	Aluminium
Ba	Barium
bzw.	beziehungsweise
Ca	Kalzium
CaF ₂	Kalziumfluorid bzw. „Flussspat“
CCC	Central composite circumscribed
CCF	Central composite face-centered
Cl	Chlor
cm	Zentimeter
cm ³	Kubikzentimeter
Coeff.	coefficients
Cu	Kupfer
engl.	Englisch
etc.	et cetera
Exp.	Experiment
F	Fluor
Fe	Eisen
Flu	Flussmittel
g	Gramm
h	Stunde(n)
ITG	Induktionstiegelofen
K	Kalium
KCl	Kaliumchlorid
kg	Kilogramm
Li	Lithium
M-%	Massenprozent
Met	Metallgehalt
Mg	Magnesium
min	Minuten
µm	Mykrometer
Mn	Mangan
MV	Modell Validität
Na	Natrium
Na ₃ AlF ₆	Natriumaluminiumfluorid bzw. „Kryolith“
NaCl	Natriumchlorid
nm	Nanometer
Nr.	Nummer
Q ²	Goodness of Prediction
R ²	Goodness of Fit
Sal	Salzfaktor
SC	Scaled and centered
Si	Silizium
u.a.	unter anderem
UBC	Used Beverage Cans
V	Versuch
w-%	weight-%, engl. für M-%
WO	Widerstandsofen
z.B.	zum Beispiel
Zn	Zink

9. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einige Salzfaktoren aus der Literatur	13
Tabelle 2: In der Literatur verwendete Flussmittel für die beiden NaCl-KCl-Mischungen	15
Tabelle 3: Flussmitteleffizienz in der Literatur	15
Tabelle 4: Löslichkeit von CaF_2 bei verschiedenen Temperaturen in drei möglichen Gemischen	17
Tabelle 5: Überblick von den Stufen der verwendeten Faktoren	33
Tabelle 6: Endgültiger Versuchsplan aus MODDE 11, geordnet nach der Reihenfolge der Durchführung („Run Order“)	34
Tabelle 7: Vergleich der beiden Reststoffe bzw. des Ausgangsmaterials anhand einiger Kriterien	37
Tabelle 8: Vergleich der Reststoff-Eigenschaften vor und nach dem Brikettieren	39
Tabelle 9: Versuchsdaten bzw. minimale und maximale Massen	40
Tabelle 10: Zusammensetzung und Reinheit von Salz und Flussmittel	40
Tabelle 11: Überblick von der ungefähren Dauer der einzelnen Schritte eines Versuches ...	42
Tabelle 12: Versuchsplan mit Ergebnissen ohne und mit Schlackenaufbereitung	50
Tabelle 13: Überblick von den Werten des „Summary of Fit“ mit und ohne Schlackenaufbereitung und deren Mindestwerte für ein gültiges Modell	52
Tabelle 14: Skalierte und zentrierte Werte für die experimentellen Gleichungen mit und ohne Schlackenaufbereitung	53
Tabelle 15: Darstellung der im Rahmen der Masterarbeit verwendeten Aggregate	84

10. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Krätze-Entstehung auf der Oberfläche von flüssigem Aluminium.....	7
Abbildung 2: Entfernung der Oxidschicht durch Salz; Kontakt zwischen geschmolzenem Salz und Oxidschicht (a), Korrosion von Oxid (b), Ablösung von Oxid (c), Al-Tröpfchen im Salzbad (d)	8
Abbildung 3: Einfluss der Dauer des Experiments [min] und des Oxidgehalts [M.-%] auf die Koaleszenzeffizienz [%].....	9
Abbildung 4: Einfluss der Salzschlacken-Zusammensetzung [M-%] auf die Koaleszenzeffizienz [%] (bei 7 min Experiment-Dauer).....	9
Abbildung 5: Das binäre System NaCl-KCl (a) und die Liquiduslinie des binären Systems (b)), versch. Autoren.....	11
Abbildung 6: Vergleich des Einflusses des Salz-Schrott-Verhältnisses [%] auf das Metallausbringen [%] zweier Schrottarten, UBC (a) und Al-Granulat (b)	12
Abbildung 7: Schema des Salzschlackenaufbereitungsverfahrens	14
Abbildung 8: Binäre Systeme NaCl-CaF ₂ (a) und KCl-CaF ₂ (b)	16
Abbildung 9: Ternäres Phasensystem Na ₂ Cl ₂ -K ₂ Cl ₂ -CaF ₂	16
Abbildung 10: Effekt der CaF ₂ -Konzentration im Salzbad [%] auf das Metallausbringen [%] (a) und auf Metallverluste (b).....	18
Abbildung 11: Al-Tröpfchen für eine Experiment-Dauer von 7 min in Abhängigkeit des Oxidgehalts [M-%] in der Schlacke bei 2 % Kryolith Zugabe.....	18
Abbildung 12: Effekt der Fluorid-Konzentration [M-%] und Temperatur auf das Ausbringen [%].....	19
Abbildung 13: Koaleszenz-Raten k mit CaF ₂ [%] (a) und mit verschiedenen Fluoriden [M-%] (b) für UBC-Plättchen (99,8 % Al-Gehalt), 830 °C.....	20
Abbildung 14: Dichte [g·cm ⁻³] der 50/50-NaCl-KCl-Mischung [Mol.-%], 740 °C	20
Abbildung 15: Die Änderung der Dichte [g·cm ⁻³] durch Zugabe von diversen Fluoriden [Mol.-%] zum äquimolaren Gemisch aus NaCl-KCl.....	21
Abbildung 16: Die Änderung der kinematischen Viskosität [10 ⁻⁶ ·m ² ·s ⁻¹] durch die Zugabe von CaF ₂ und Na ₃ AlF ₆ [Mol.-%] zum 50/50- NaCl-KCl-Gemisch, 740 °C.....	22
Abbildung 17: Oberflächenspannung [N·m ⁻¹] der 50/50-NaCl-KCl-Mischung [Mol.-%]	23

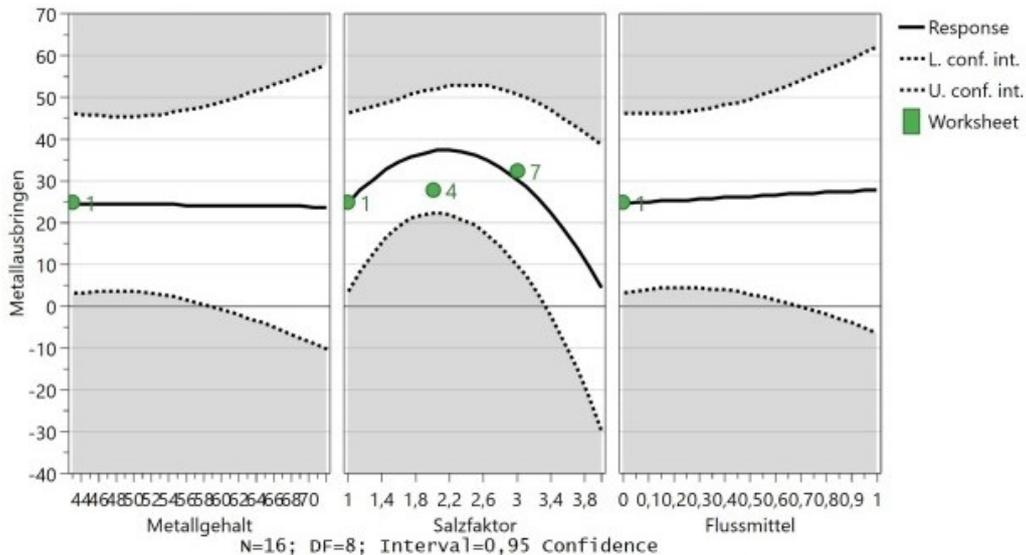
Abbildung 18: Oberflächenspannung [Nm^{-1}] der äquimolaren NaCl-KCl-Mischung mit Zugaben [Mol.-%] von Na_3AlF_6 (a), NaF (b), LiF (c) und KF (d) aus den Versuchen mit zwei theoretischen Modellen	23
Abbildung 19: Änderung der Grenzflächenspannung [$(10^{-5})\cdot\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$] zwischen Aluminium/äquimolarem NaCl-KCl als eine Funktion von Flussmittel-Zugabe [M-%], 740 °C	25
Abbildung 20: Abnahme der Grenzflächenspannung [$\text{m}\cdot\text{Nm}^{-1}$] bei Schmelzen aus Al und äquimolaren NaCl-KCl abhängig von der „aktiven“ Fluor-Ionen-Konzentration [M-%]	25
Abbildung 21: Einfluss der Temperatur [°C] auf das Metallausbringen [%] (äquimolare Mischung NaCl/KCl ohne Flussmittelzugabe)	27
Abbildung 22: Einfluss der Temperatur [°C] auf die Aluminiumverluste [%] in äquimolaren NaCl-KCl-Schmelzen	27
Abbildung 23: Effekt von Temperatur und CaF_2 -Zugabe [M-%] auf die Koaleszenz-Rate („coalescence rate“) k	28
Abbildung 24: Versuchsaufbau mit Rührer	30
Abbildung 25: Versuchsaufbau mit Wirbelströmen	30
Abbildung 26: Darstellung eines CCC-Designs	32
Abbildung 27: Darstellung eines CCF-Designs	33
Abbildung 28: Darstellung von Reststoff A (a) und Reststoff B (b)	35
Abbildung 29: Korngrößenverteilung des Reststoffes B	36
Abbildung 30: Aufbau der Messung des Metallgehaltes	37
Abbildung 31: Technikums-Presse ArnoBrik der der Fa. ATM Recyclingsystems	38
Abbildung 32: Gepresstes und einsatzbereites Brikett aus aluminiumhaltigem Reststoff	38
Abbildung 33: Exemplarische Darstellung des Ablaufes der Schmelzprozesse (hier: Versuch Nr. 5)	41
Abbildung 34: Tiegel mit Feuerfest-Ummantelung und Deckel des ITG (oben rechts)	41
Abbildung 35: Vollständiger Versuchsaufbau mit dem ITG	42
Abbildung 36: Schmelzflüssiges Gemisch aus Aluminium-Vorlage, Schmelzsalz und zwei Briketts	43
Abbildung 37: Abguss-Schritt 1: Entfernung der Schlacke (a) und entfernte Schlacke (b)	43

Abbildung 38: Abgegossenes Aluminium und Tiegel mit Restschlacke (a) und abgekühlter Masse (b).....	44
Abbildung 39: Widerstandsofen mit Absaugung (links oben) und Argon-Spülung (dünner Schlauch links) und Abdeckung aus Feuerfestwolle	44
Abbildung 40: Exemplarische Darstellung des Ablaufes der Salzschlackenaufbereitung (hier: Versuch Nr. 16)	45
Abbildung 41: Salzschlacke mit Aluminium-Stücken (a), nach Backenbrechen (b) und nach Mahlen (c)	46
Abbildung 42: Darstellung der 1 mm und 2 mm großen Fraktionen vor dem Waschen.....	46
Abbildung 43: Darstellung der 1 mm und 2 mm großen Fraktionen nach dem Waschen.....	46
Abbildung 44: Exemplarische Darstellung einer Versuchs-Massenbilanz (hier für Versuch Nr. 5 im ITG)	47
Abbildung 45: Darstellung der Massenbilanz für den Durchschnitt aller Versuche.....	47
Abbildung 46: Vergleich des Metallausbringens der beiden Einsatzstoffe (A und B).....	48
Abbildung 47: Vergleich des Metallausbringens der Flussmittel (CaF_2 und Na_3AlF_6).....	49
Abbildung 48: Vergleich des Metallausbringens für die vier Salzfaktoren	49
Abbildung 49: „Summary of Fit“ ohne Schlackenaufbereitung	51
Abbildung 50: „Summary of Fit“ mit Schlackenaufbereitung	52
Abbildung 51: Auswertung des Metallausbringens im „Observed vs. Predicted Plot“ ohne Schlackenaufbereitung	53
Abbildung 52: Auswertung des Metallausbringens im „Observed vs. Predicted Plot“ mit Schlackenaufbereitung	54
Abbildung 53: Auswertung des Metallausbringens im „Residuals N-Plot“ ohne Schlackenaufbereitung	54
Abbildung 54: Auswertung des Metallausbringens im „Residuals N-Plot“ mit Schlackenaufbereitung	55
Abbildung 55: Auswertung des Metallausbringens mit Konfidenzintervallen ohne Schlackenaufbereitung	56
Abbildung 56: Auswertung des Metallausbringens mit Konfidenzintervallen mit Schlackenaufbereitung	56

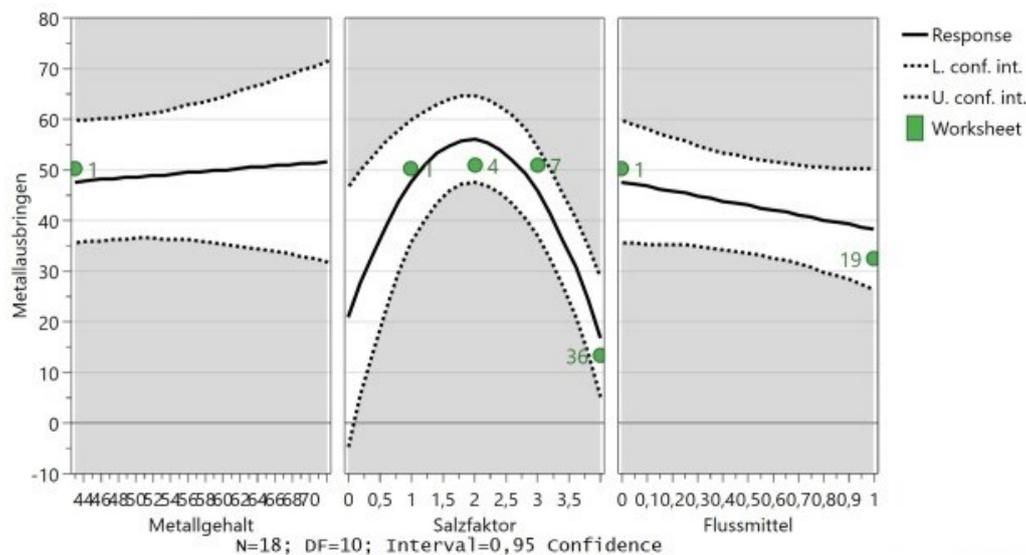
Abbildung 57: Auswertung des Metallausbringens im „4D Contour Plot“ ohne Schlackenaufbereitung für Flussmittel 0 (a) und Flussmittel 1 (b)	57
Abbildung 58: Auswertung des Metallausbringens im „4D Contour Plot“ mit Schlackenaufbereitung für Flussmittel 0 (a) und Flussmittel 1 (b)	58
Abbildung 59: Beispiel für die Auswertung des Metallausbringens im „Prediction Plot“ mit Schlackenaufbereitung, Reststoff A, SF 4 und FM 1	59
Abbildung 60: Auswertung des Metallausbringens im „Prediction Plot“ ohne (a) und mit (b) Schlackenaufbereitung, Reststoff B, SF 1, FM 0	77
Abbildung 61: Auswertung des Metallausbringens im „Prediction Plot“ ohne (a) und mit (b) Schlackenaufbereitung, Reststoff B, SF 1, FM 1	78
Abbildung 62: Auswertung des Metallausbringens im „Prediction Plot“ ohne (a) und mit (b) Schlackenaufbereitung, Reststoff B, SF 4, FM 0	79
Abbildung 63: Auswertung des Metallausbringens im „Prediction Plot“ ohne (a) und mit (b) Schlackenaufbereitung, Reststoff B, SF 4, FM 1	80
Abbildung 64: Auswertung des Metallausbringens im „Prediction Plot“ ohne (a) und mit (b) Schlackenaufbereitung, Reststoff A, SF 1, FM 0	81
Abbildung 65: Auswertung des Metallausbringens im „Prediction Plot“ ohne (a) und mit (b) Schlackenaufbereitung, Reststoff A, SF 1, FM 1	82
Abbildung 66: Auswertung des Metallausbringens im „Prediction Plot“ ohne (a) und mit (b) Schlackenaufbereitung, Reststoff A, SF 4, FM 0	83
Abbildung 67: Auswertung des Metallausbringens im „Prediction Plot“ ohne Schlackenaufbereitung, Reststoff A, SF 4, FM 1	84

11. Anhang

In den folgenden Abbildungen (Abbildung 60 bis Abbildung 67) sind die Prediction Plots für Reststoff A und B mit unterschiedlichen Salzfaktoren und Flussmitteln jeweils mit und ohne Schlackenaufbereitung dargestellt. Die eindeutigste Aussage liefert, wie bereits in Kapitel 5.2 beschrieben, auch hier die Salzfaktoren (vgl. Abbildung 60, Abbildung 61, Abbildung 62, Abbildung 63, Abbildung 64, Abbildung 65, Abbildung 66 und Abbildung 67).

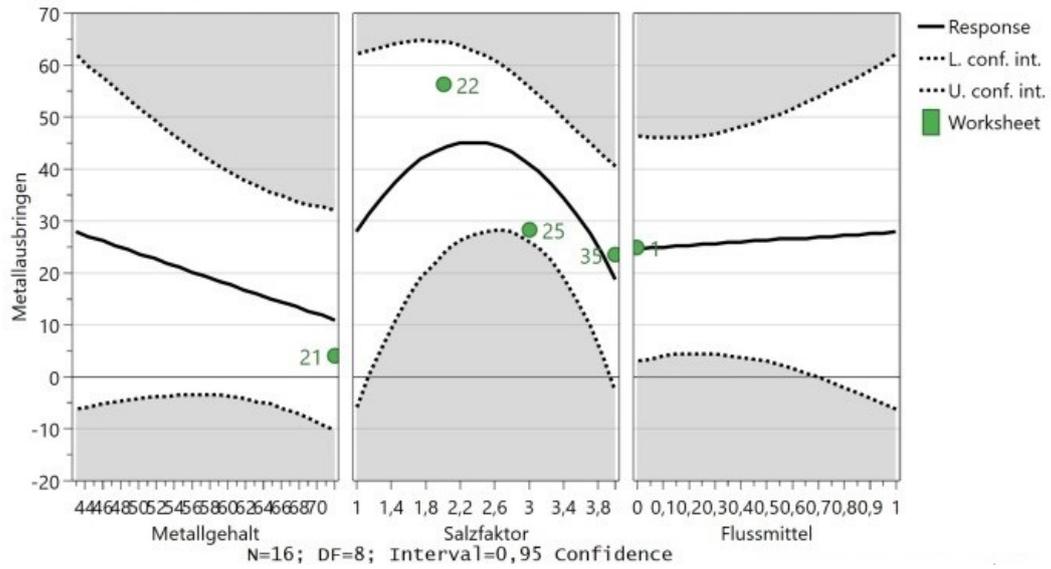


a

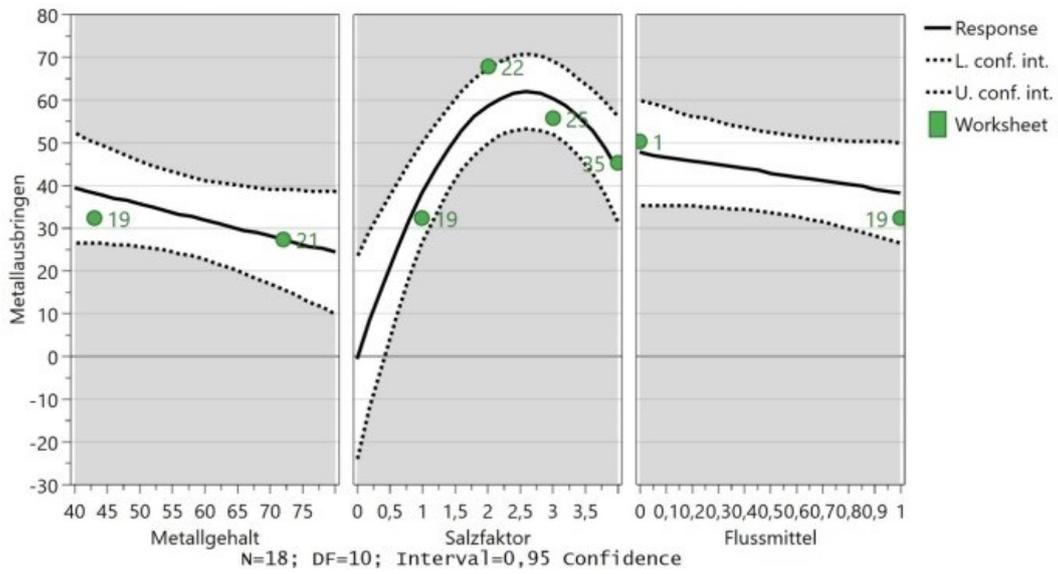


b

Abbildung 60: Auswertung des Metallausbringens im „Prediction Plot“ ohne (a) und mit (b) Schlackenaufbereitung, Reststoff B, SF 1, FM 0

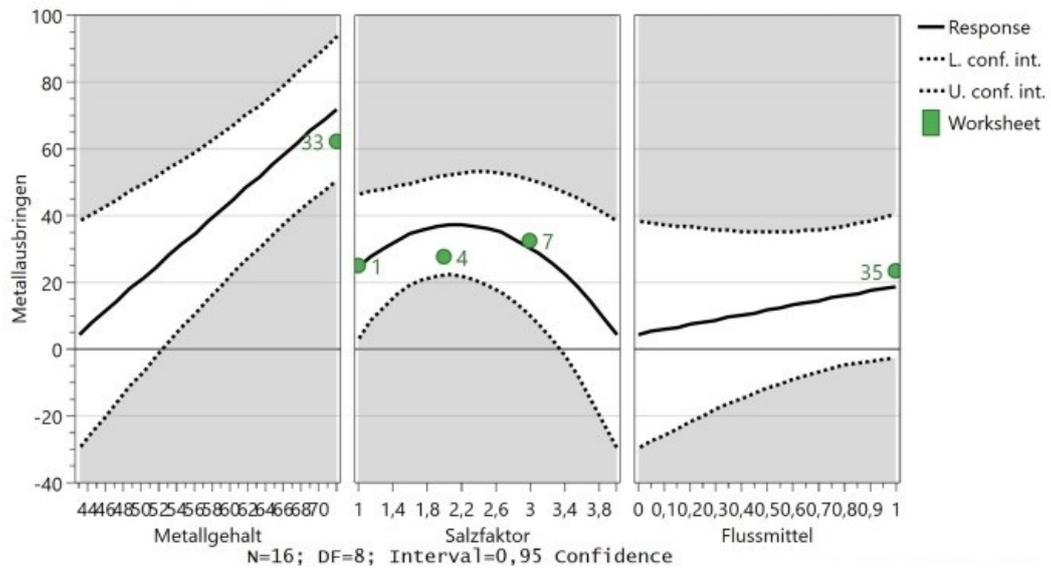


a

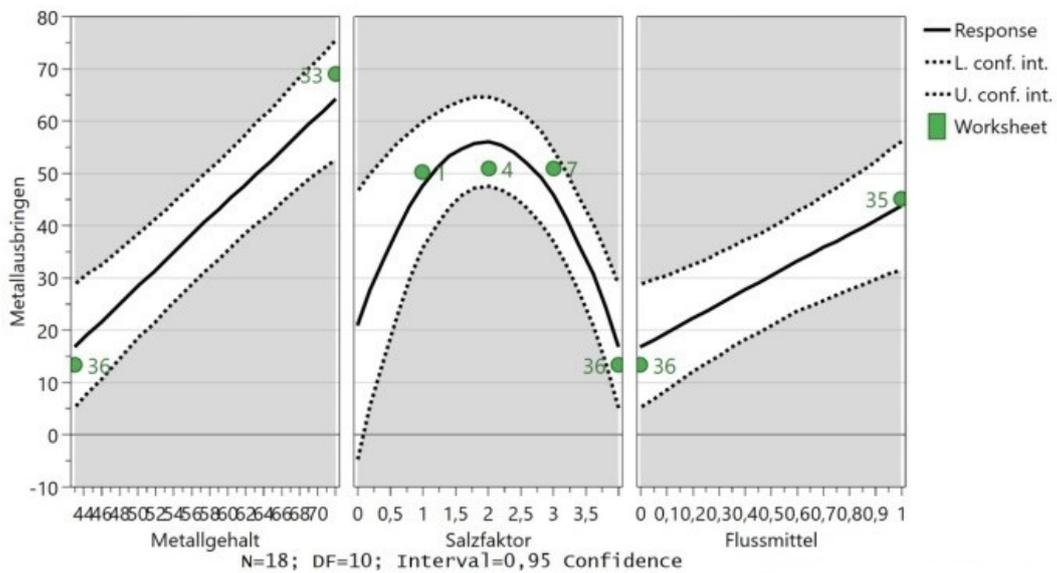


b

Abbildung 61: Auswertung des Metallausbringens im „Prediction Plot“ ohne (a) und mit (b) Schlackenaufbereitung, Reststoff B, SF 1, FM 1

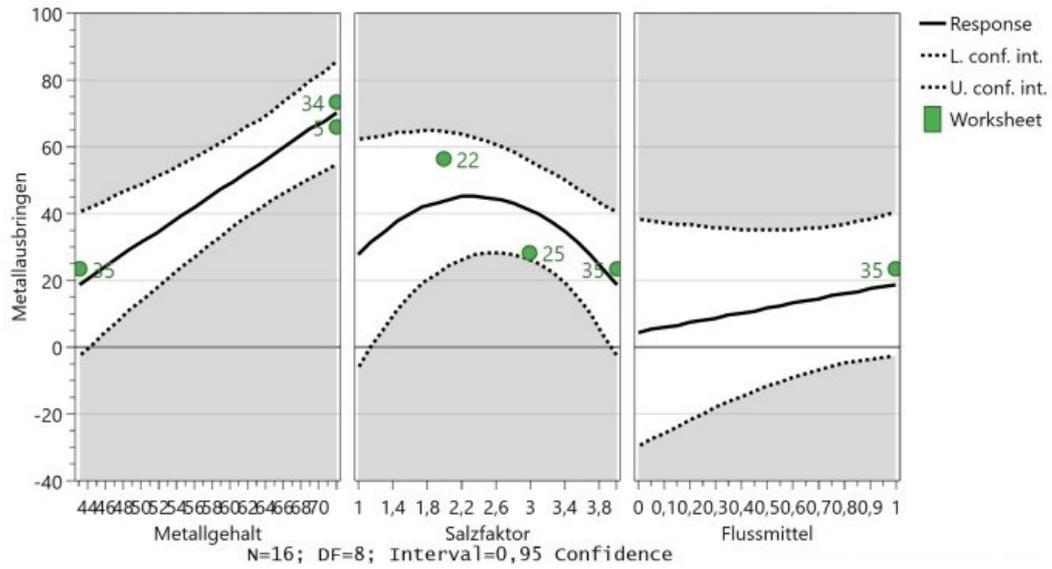


a

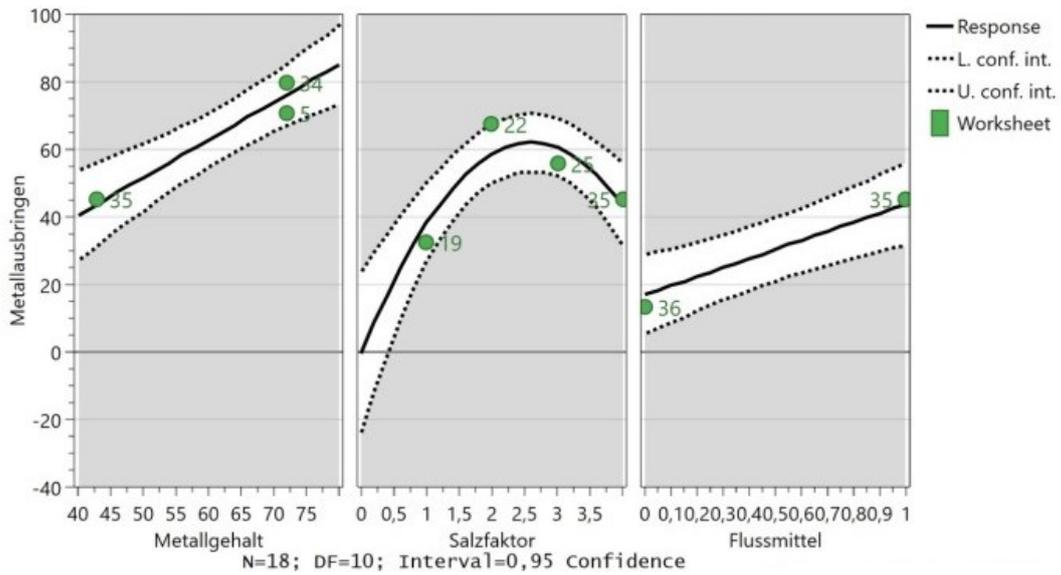


b

Abbildung 62: Auswertung des Metallausbringens im „Prediction Plot“ ohne (a) und mit (b) Schlackenaufbereitung, Reststoff B, SF 4, FM 0

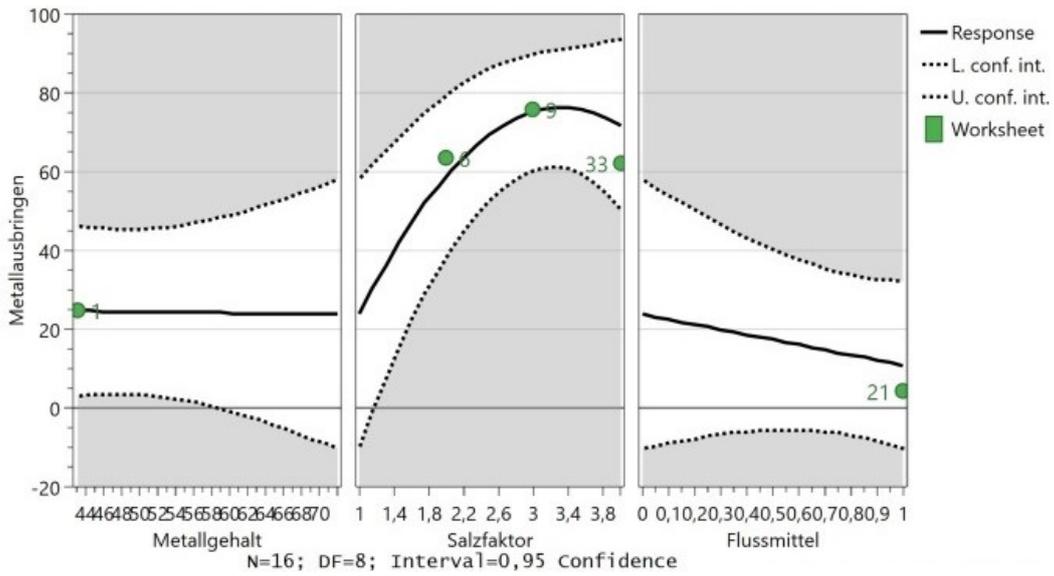


a

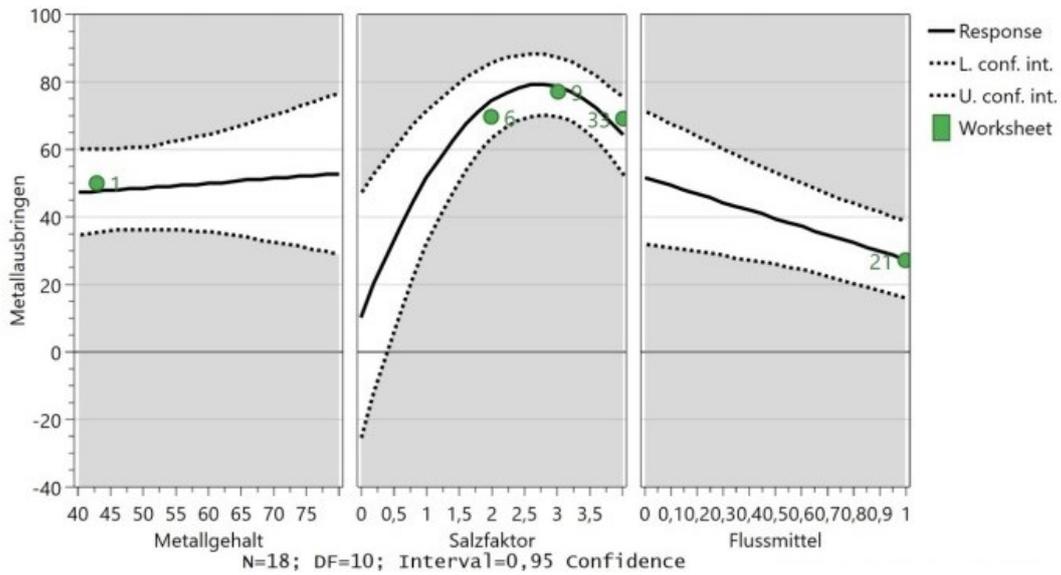


b

Abbildung 63: Auswertung des Metallausbringens im „Prediction Plot“ ohne (a) und mit (b) Schlackenaufbereitung, Reststoff B, SF 4, FM 1

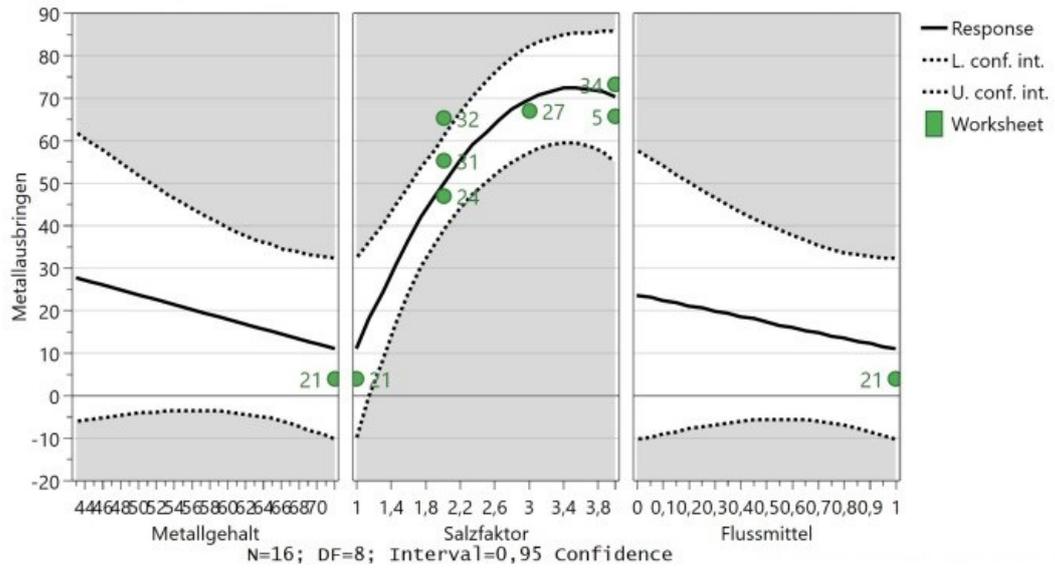


a

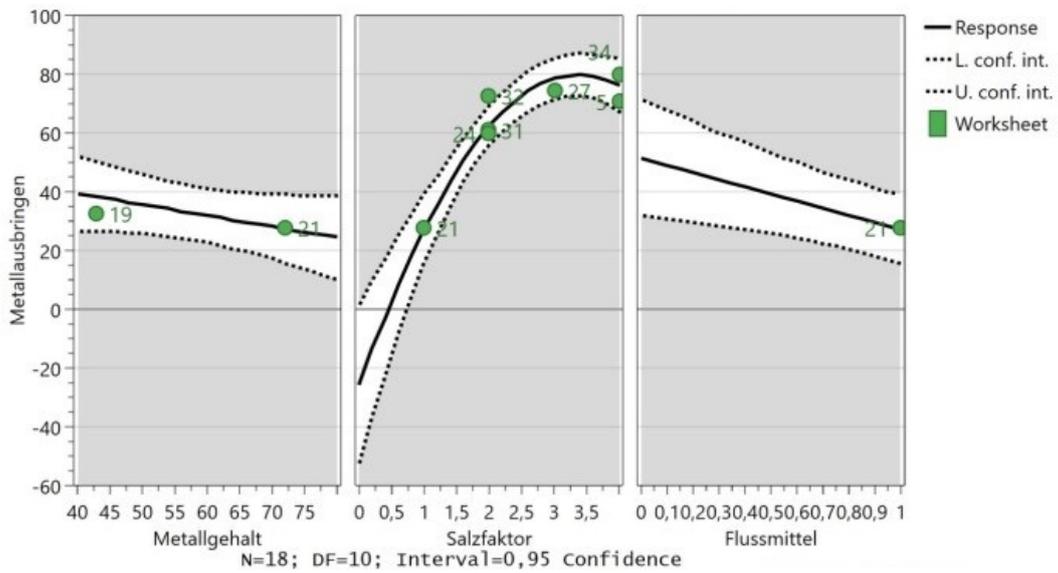


b

Abbildung 64: Auswertung des Metallausbringens im „Prediction Plot“ ohne (a) und mit (b) Schlackenaufbereitung, Reststoff A, SF 1, FM 0

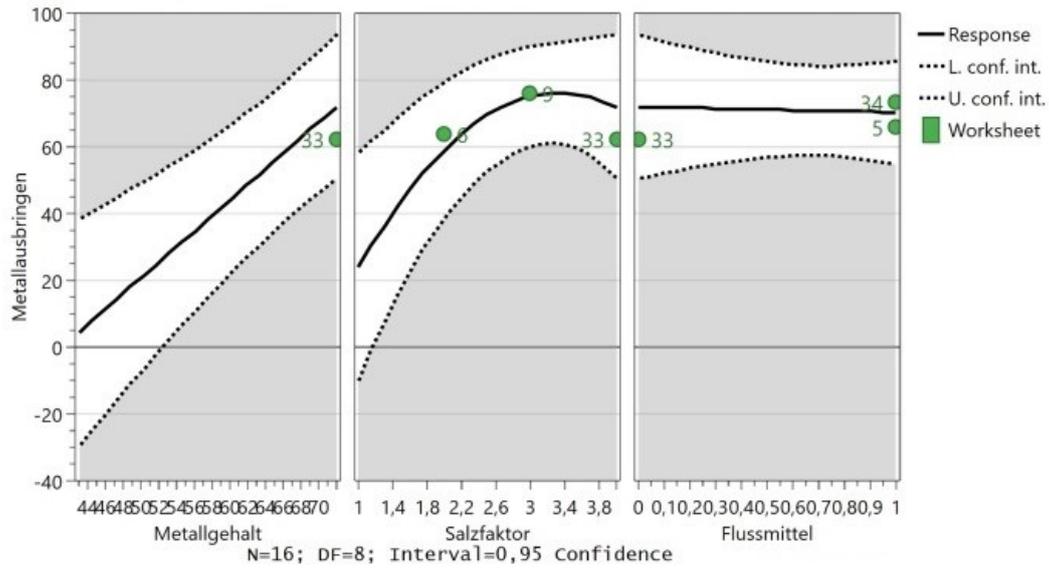


a

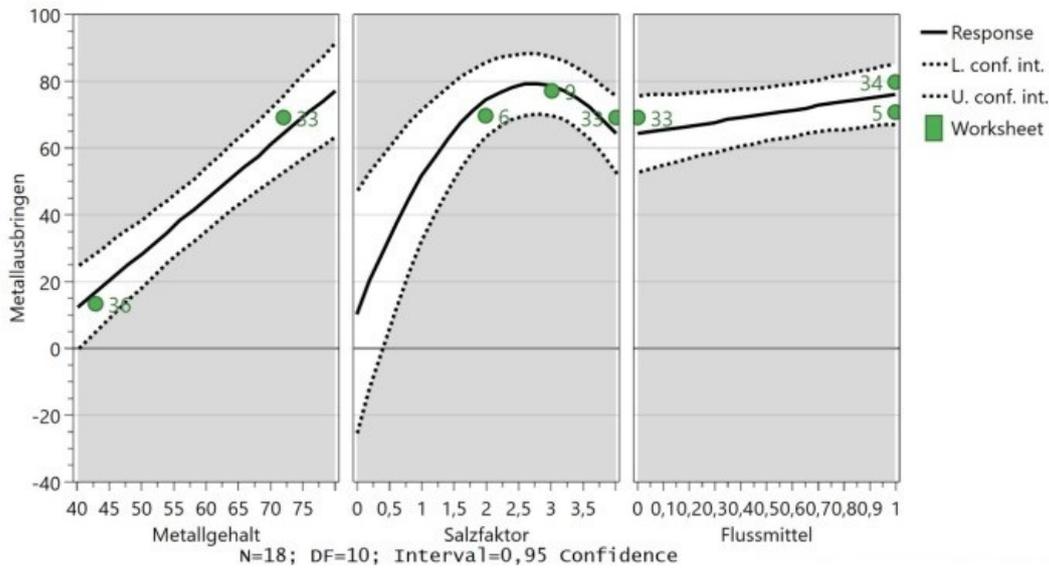


b

Abbildung 65: Auswertung des Metallausbringens im „Prediction Plot“ ohne (a) und mit (b) Schlackenaufbereitung, Reststoff A, SF 1, FM 1



a



b

Abbildung 66: Auswertung des Metallausbringens im „Prediction Plot“ ohne (a) und mit (b) Schlackenaufbereitung, Reststoff A, SF 4, FM 0

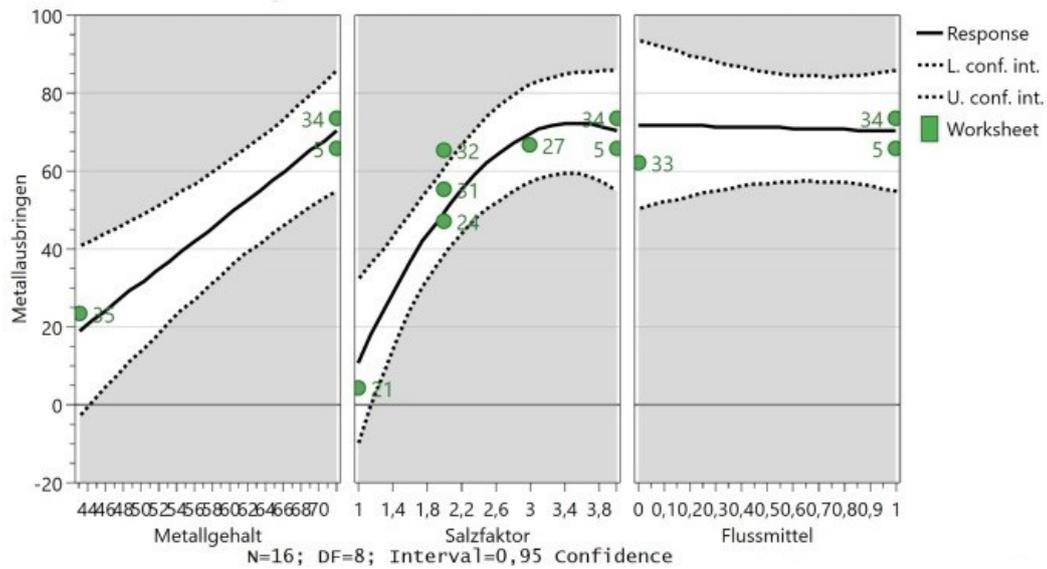


Abbildung 67: Auswertung des Metallausbringens im „Prediction Plot“ ohne Schlackenaufbereitung, Reststoff A, SF 4, FM 1

In Tabelle 15 findet sich eine Übersicht über alle in dieser Masterarbeit verwendeten Geräte.

Tabelle 15: Darstellung der im Rahmen der Masterarbeit verwendeten Aggregate

Gerät	Bezeichnung
Induktionstiegelofen	ITG Induktionsanlagen GmbH Typ ULSO 101.00.00-Z
Widerstandsofen	Nabertherm Schöpfofen T10H
Trockenschrank	Nabertherm P330
Temperaturmesser	RS 615-8212
Backenbrecher	KHD Humboldt Wedag
Scheibenschwingmühle	Siebtechnik Scheibenschwingmühle-TS
Sieb	Retsch AS 200 Siebturm