



Montanuniversität Leoben – University of Leoben

Department Metallurgie – Department of Metallurgy

Nichteisenmetallurgie – Nonferrous Metallurgy



Diplomarbeit

Thema:

TiO₂-Pigmentherstellung – Technik und Wirtschaftlichkeit eines kombinierten Verfahrens



CMI INDUSTRY
Minerals

Ersteller:

Philipp Miedler, B.Sc.

Betreuer:

Dipl.-Ing. Egon Sehner

Dipl.-Ing. Ernst Pichler

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

Leoben, November 2015

Eidesstattliche 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.

Vorname Nachname

Leoben, November 2015

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die durch ihre fachliche und persönliche Unterstützung zum Gelingen dieser Diplomarbeit beigetragen haben.

Danken möchte ich in erster Linie meinen Betreuern Dipl.-Ing. Egon Sehner und Dipl.-Ing. Ernst Pichler, von der Firma CMI UVK, für ihre ausgiebige Unterstützung und hervorragenden Zusammenarbeit.

Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei Dipl.-Ing. Eduard Stefanescu und Dipl.-Ing. Mario Stein, ebenfalls von der Firma CMI UVK, für ihre freundliche Hilfsbereitschaft.

Ich bedanke mich weiters bei Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Helmut Antrekowitsch für die kritische, konstruktive und präzise Durchsicht dieser Diplomarbeit.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie, die mir mein Studium ermöglicht und mich in all meinen Entscheidungen unterstützt haben.

Kurzfassung

Titandioxid ist das meist genutzte Weißpigment weltweit. Die Herstellung erfolgt über zwei Stufen. Zunächst findet in einem Anreicherungsverfahren eine Erhöhung des TiO_2 -Gehalts im Ausgangsstoff, dem Ilmenit, statt. Diesem folgt der Pigmentherstellungsprozess entweder durch die Sulfat- oder die Chloridtechnologie. Beide Varianten verursachen eine hohe Menge an Abfallprodukten und stellen eine große Umweltbelastung dar.

Diese Arbeit untersucht die Möglichkeiten, Abfall- und Nebenprodukte aus der Chloridroute in den Anreicherungsprozess zu integrieren. Anschließend erfolgt ein Vergleich zwischen dem kombinierten Verfahren, bei welchem eine Wiederverwertung stattfindet, und der konventionellen Herstellung. Durch die Rückführung sinken sowohl anfallenden Deponiemengen als auch die Betriebsmittelkosten. Gleichzeitig verbessert sich das wirtschaftliche Ergebnis. Eine Betrachtung der Marktsituation zeigt, dass das kombinierte Verfahren, für neue Investitionen in Frage kommen kann.

Abstract

Titanium dioxide is the most used white pigment worldwide. The production takes place in two stages. The first step, an upgrading-process, increases the TiO_2 content in the feedstock, the ilmenite. This is followed by the pigment production treatment, either by the sulfate or the chloride technology. Both variants cause a high amount of landfill waste and lead to a major environmental impact. This paper investigates the integration of waste and byproducts from the chloride route in the upgrading-process. Afterwards, a comparison between the combined process and the conventional pigment production route is made. Due to the recycling, landfill waste and operational costs decrease. At the same time, the economic results can be improved. A review of the market situation shows that the combined method is a possibility for new investments.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | EINLEITUNG | 1 |
| 2 | STAND DES WISSENS | 2 |
| 2.1 | Eigenschaften und Anwendungen von Titan | 2 |
| 2.2 | Titandioxid | 3 |
| 2.3 | Minerale, Erze | 4 |
| 2.4 | Titandioxid Herstellung | 6 |
| 2.4.1 | Herstellung einer titanreichen-Schlacke..... | 7 |
| 2.5 | Herstellung eines synthetischen Rutils..... | 10 |
| 2.5.1 | Becher-Prozess | 10 |
| 2.5.2 | Benelite-Prozess | 11 |
| 2.6 | Herstellung des Titandioxid-Pigments..... | 11 |
| 2.6.1 | Sulfatprozess..... | 12 |
| 2.6.2 | Chloridprozess..... | 14 |
| 2.7 | Kombinierte Verfahren..... | 15 |
| 3 | TECHNISCHE ASPEKTE DES KOMBINIERTEN VERFAHRENS | 16 |
| 3.1 | Vom Ilmenit zum synthetischen Rutil (CMI)..... | 17 |
| 3.1.1 | Oxidation | 17 |
| 3.1.2 | Reduktion | 19 |
| 3.1.3 | Einsatz eines Wirbelschichtreaktors für die Oxidation und Reduktion | 20 |
| 3.1.4 | Laugung | 20 |
| 3.1.5 | Kalzinieren..... | 21 |
| 3.1.6 | Säureregeneration | 22 |
| 3.2 | Ti-Cons-Verfahren | 24 |
| 3.2.1 | Chlorierung | 24 |
| 3.2.2 | Kondensation..... | 27 |
| 3.2.3 | TiCl ₄ -Reinigung..... | 28 |
| 3.2.4 | TiCl ₄ -Verbrennung | 29 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4 | BERECHNUNG DER MASSEN- UND ENERGIEBILANZ DES KOMBINIERTEN VERFAHRENS | 32 |
| 4.1 | Rohstoff | 34 |
| 4.2 | Oxidation | 35 |
| 4.3 | Reduktion | 39 |
| 4.4 | Laugung | 43 |
| 4.5 | Kalzinieren | 46 |
| 4.6 | Säureregeneration | 49 |
| 4.7 | Metallchlorierung | 53 |
| 4.8 | Kondensation | 55 |
| 4.9 | TiCl ₄ -Reinigung | 56 |
| 4.10 | TiCl ₄ -Verbrennung | 57 |
| 4.11 | Vergleich der Verfahren und Vorteile der kombinierten Technologie | 59 |
| 5 | BERECHNUNG DER WIRTSCHAFTLICHKEIT DES KOMBINIERTEN VERFAHRENS | 61 |
| 5.1 | Investitionskosten | 61 |
| 5.2 | Betriebskosten | 62 |
| 5.3 | Erlöse | 64 |
| 5.4 | Wirtschaftliche Kennzahlen | 65 |
| 5.5 | Sensibilitätsanalyse | 67 |
| 5.6 | Zusammenfassung der wirtschaftlichen Betrachtung | 69 |
| 6 | AKTUELLE MARKTSITUATION UND MARKTPOTENZIAL | 70 |
| 6.1 | Preis | 70 |
| 6.2 | Verbrauch | 71 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 6.3 | Produzenten | 73 |
| 6.4 | Kapazitätsauslastung..... | 74 |
| 6.5 | Prognose | 74 |
| 6.6 | Marktpotenzial und Investitionsvolumen | 75 |
| 7 | ZUSAMMENFASSUNG..... | 76 |
| 8 | ABBILDUNGSVERZEICHNIS | 78 |
| 9 | TABELLENVERZEICHNIS..... | 80 |
| 10 | LITERATURVERZEICHNIS..... | 82 |
| 11 | ANHANG..... | 88 |

1 Einleitung

Titandioxid-Pigment ist das wichtigste und am öftesten eingesetzte Weißpigment weltweit. Es findet in Papier, Plastik, Farben, Lacke, Textilien und Kunststoffe, als UV-Blocker in Sonnencremen und als Lebensmittelzusatzstoff in Zahnpasta und Kaugummis Anwendung. Die Produktionsmengen an Titandioxid-Pigment sind stetig am wachsen und erreichen 2014 einen Wert von 5,735 Mio [1] Tonnen. Zurzeit dominieren zwei verschiedene Prozesse die Erzeugung. Diese sind der Sulfat- und der Chloridroute. Beide Verfahren belasten die Umwelt stark, wobei die Chloridtechnologie schonender ist. Aus diesem Grund wird der Anteil der Pigmente, die durch diesen Prozess hergestellt werden, fortlaufend größer, wobei das Einsatzmaterial synthetischer Rutil ist. Dieser entsteht durch ein Anreicherungsverfahren aus Ilmenit.

Diese Arbeit befasst sich mit der Kombination beider Verfahren, wodurch eine Optimierung im Hinblick auf Umweltaspekte und Investitionen stattfinden soll. Zunächst erfolgt eine ausführliche Beschreibung der Technologie anhand entsprechender Literatur und bereits bestehender Fließbilder. Der nächste Schritt ist die Aufstellung einer ganzheitlichen Massen- und Energiebilanz der beschriebenen Teilprozesse. Basierend auf diesen Berechnungen ist eine Untersuchung der Kombinationsmöglichkeiten der Stufen durchführbar. Es folgt ein Vergleich des kombinierten Verfahrens, welches den größten Vorteil bringt und des getrennt betrachteten Prozesse. Der Fokus des Vergleichs liegt dabei auf einer wirtschaftlichen Beschreibung. Für eine Investitionsbetrachtung erfolgt abschließend eine Untersuchung der aktuellen Marktsituation und des Marktpotenzials.

2 Stand des Wissens

Unabhängig voneinander entdeckten der Brite William Gregor 1791 und der Deutsche Heinrich Klaproth 1795 zum ersten Mal Titandioxid. Dem schwedischen Chemiker J. J. Brezelius gelang es 1825 das metallische Titan aus Kaliumhexafluorotitanat durch Reduktion mit Natrium zu gewinnen [2]. 1910 stellte der Amerikaner M. A. Hunter größere Mengen reinen Titans (99,9 %), durch Umsetzung von Titantetrachlorid (TiCl_4) mit Natrium in evakuierten Stahlbomben bei 700-800 °C, her. Das heutzutage eingesetzte Verfahren entwickelte der Luxemburger William Kroll in den 1930er, welches er 1938 patentieren ließ. Im Kroll-Prozess kommt es zur Verarbeitung von Titandioxid (TiO_2) in mehreren Verfahrensschritten, aus den titanreichen Mineralien, zu Titantetrachlorid (TiCl_4). Anschließend erfolgt eine Reduktion des Titantetrachlorids mit Magnesium bei 850–950 °C nach der Reaktion (2-1),



in geschlossenen Reaktoren. Es entsteht ein sogenannter Titanschwamm. Die Raffination erfolgt durch Vakuumdestillation. Anschließend findet ein Umschmelzen unter Schutzgas oder in Vakuumatmosphäre im Lichtbogenofen statt. Das entstehende Titanmetall ist leicht, fest, dehnbar und korrosionsbeständig [3].

2.1 Eigenschaften und Anwendungen von Titan

Die wichtigsten Eigenschaften des Titans sind in Tabelle 2.1 angegeben.

Tabelle 2.1: Physikalische Eigenschaften von Titan [4]

| | | | |
|--------------------|-----------------------|----------------------------|-----------|
| Ordnungszahl: | 22 | Wärmeleitfähigkeit (0° C): | 21,9 W/mK |
| Dichte (20°C): | 4,5 g/cm ³ | Zugfestigkeit (20 °C): | 220 MPa |
| Schmelztemperatur: | 1668 °C | Elastizitätsmodul: | 116 GPa |
| Siedetemperatur: | 3287 °C | Bruchdehnung: | 54 % |
| Schmelzwärme: | 15,45 kJ/mol | | |

Bemerkenswert ist die hohe Festigkeit bei einer relativ geringen Dichte. Durch die zusätzliche hohe Temperaturbeständigkeit bietet sich Ti hervorragend als Werkstoff für die Luftfahrtindustrie an. Der Einsatz von Titan und seinen Legierungen ist dabei besonders in Triebwerken, Turbinen und im Bereich der Tragflächen und Fahrwerken als Ersatz für schwere Stahlbauteile gefragt. Durch die hohe Affinität zu Sauerstoff bildet es an der Luft eine äußerst beständige Oxid-Schicht. Aufgrund dieser Passivierung verfügt Titan über hervorragende Korrosionseigenschaften, weshalb es sehr häufig im Bau chemischer Apparate Einsatz findet. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Medizintechnik. Die sehr

gute Biokompatibilität, die hohe Dauerfestigkeit und Elastizität ermöglichen, zum Beispiel die Konstruktion von chirurgischen und orthopädischen Implantaten mit einer sehr langen Lebensdauer. Die Titan-Schwamm-Produktion betrug 2014 weltweit 187.930 Tonnen. [5]

2.2 Titandioxid

Obwohl Titan viele herausragende Eigenschaften besitzt, welche das Metall in einer ganzen Reihe von Anwendungsgebieten einzigartig macht, verwendet man heutzutage 95-96 % der geförderten Titanerze für die Produktion von Titandioxid-Pigmenten [4,6–8].

Titandioxid gilt als das wichtigste Weißpigment, es ist für sein brillantes Weiß, seine Deckkraft, seine toxikologische Unbedenklichkeit, seine chemische Beständigkeit, seine Temperaturbeständigkeit und seinen UV-Schutz bekannt [9]. Diese Eigenschaften ermöglichen den Einsatz bei einer Vielzahl an Anwendungen. Es findet als Pigment Verwendung in Papier, Plastik, Farben, Lacken, Textilien, Kunststoffen, Kosmetika, als UV-Blocker in Sonnencremen, als Lebensmittelzusatzstoff in beispielsweise Zahnpasta und Kaugummis, als Aufheller in Arzneimitteln und als Flussmittel in der Glasherstellung. Des Weiteren kommt es als Nanopartikel in Photovoltaikzellen, biomedizinischen Produkten und als Luft-, bzw. Wasserreiniger zum Einsatz [6,10–15]. Sogar die Wirksamkeit als Heilmittel gegen Krebs untersuchten Lagopati et. al. in einem Forschungsprojekt [16].

Eine vollständige Streuung des Lichts an den Pigmentteilchen sorgt für das strahlende Weiß. Die Streufähigkeit eines Titandioxidteilchens ist proportional zu der Differenz des Brechungsindex des Pigments zu dem durchschnittlichen Brechungsindex des Mediums, in dem sich das Pigment befindet [17]. TiO_2 besitzt, je nach Kristallstruktur, einen Brechungsindex von 2,4-2,7. Beigemischt zu anderen Materialien verleiht es diesem somit eine sehr hohe Deckkraft [6]. Der Vergleich des Brechungsindex mit anderen anorganischen Pigmenten, dargestellt in Tabelle 2.2, zeigt, dass Titandioxid in Form von Anatas und Rutil, den höchsten Index besitzt und somit als wichtigstes Weißpigment gilt.

Tabelle 2.2: Brechungsindex verschiedener Weißpigmente [18]

| Pigment | Strukturformel | Brechungsindex |
|-------------------------|--|----------------|
| Kaolin | $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ | 1,57 |
| Lithophone | BaSO_4/ZnS | 1,80 |
| Bleicarbonat (Bleiweiß) | PbCO_3 | 2,00 |
| Zinkoxid | ZnO | 2,02 |
| Antimonoxid | Sb_2O_3 | 2,30 |
| Zinksulfid | ZnS | 2,37 |
| Anatas | TiO_2 | 2,55 |
| Rutil | TiO_2 | 2,70 |

Das produzierte Titandioxid kann, wie zuvor schon erwähnt, zwei unterschiedliche Kristallstrukturen besitzen, die Rutil- und die Anatasform. Wie in Abbildung 2.1 dargestellt, bildet Rutil eine tetragonale, Anatas, in Abbildung 2.2 zu sehen eine tetragonale holoedrische Kristallstruktur.

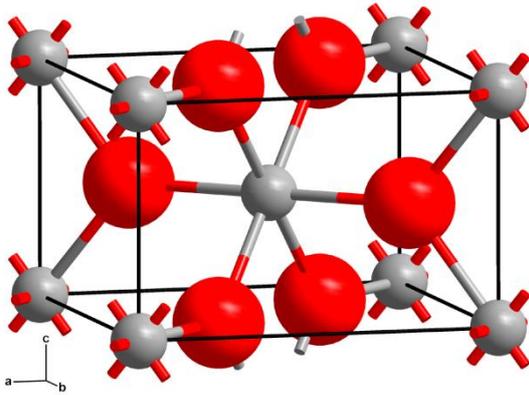


Abbildung 2.1: Kristallstruktur von Rutil bestehend aus Titan(IV)-Kationen (weiß) und Oxid-Anionen (rot) [19]

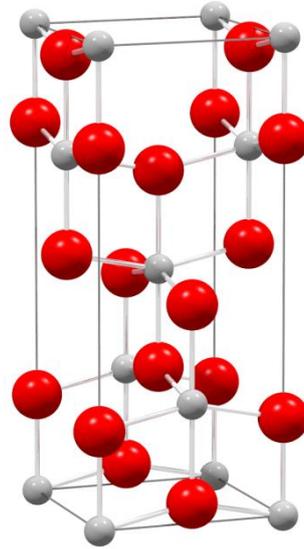


Abbildung 2.2: Kristallstruktur von Anatas bestehend aus Titan(IV)-Kationen (weiß) und Oxid-Anionen (rot) [20]

Durch die unterschiedliche Struktur kommt es zu verschiedenen physikalischen Eigenschaften. Die dichtere Struktur besitzt Rutil, dadurch auch die höhere Dichte ($4,26 \text{ g/cm}^3$), einen höheren Brechungsindex und ist gegenüber dem Anatas, das über eine Dichte von $3,88 \text{ g/cm}^3$ verfügt, stabiler und abriebbeständiger. Aus diesen Gründen verwendet man Rutil bevorzugt für Plastik und Farben im Außenbereich, Anatas für feines Papier, Textilien und als Lebensmittelzusatz [7,8]. 85 % der hergestellten TiO_2 -Pigmente besitzen eine Rutil-Kristallstruktur.[1]

2.3 Minerale, Erze

Titan ist mit 0,565 Gew.% das neunthäufigste Element in der Erdkruste [21,21]. Es kommt in den Mineralen Rutil, Anatas, Ilmenit, seinem eisenärmeren Verwitterungsprodukt Leukoxen, Perowskit und als Begleitelement in Eisenerzen vor. Tabelle 2.3 zeigt einen Überblick von den Mineralen, ihre Zusammensetzung und ihren Titandioxidgehalt.

Tabelle 2.3: Titan-Mineralen und Ihr Titandioxid-Gehalt [22]

| Mineral | Strukturformel | Titandioxidgehalt in % |
|-----------|---|------------------------|
| Rutil | TiO_2 | ~ 95 |
| Anatas | TiO_2 | ~ 95 |
| Brookit | TiO_2 | ~ 95 |
| Ilmenit | $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ | 40-65 |
| Leukoxen | $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2$ | > 65 |
| Arizonit | $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ | - |
| Perowskit | CaTiO_3 | - |
| Geikielit | MgTiO_3 | - |
| Titanit | CaTiSiO_5 | - |

Von wirtschaftlicher Bedeutung sind jedoch nur Rutil, Ilmenit und Leukoxen [22,23]. Rutil besitzt mit 95 % den höchsten Gehalt an Titandioxid. Natürlich vorkommender Rutil enthält zusätzlich geringe Mengen Kieselsäure, Eisenoxide, Vanadium, Niob und Tantal. Trotz des geringen Vorkommens, ist das Mineral aufgrund seines geringen Eisengehaltes und den wenigen Verunreinigungen, im Vergleich zum Ilmenit das wertvollere [3].

Der Titandioxidanteil von Ilmenit kann von 40 % bis zu 60 % variieren. Der Gehalt ist abhängig von der Anwesenheit von Begleitelementen innerhalb des Ilmenitkorns und von der Verwitterung und Oxidation des Eisens [23]. Typische Begleitelemente sind Eisen-, Magnesium-, Kalzium-, Siliziumdi-, Aluminium-, Chrom(III)-, und Manganoxid [7,24]. Ilmenit findet man in der Natur in zwei verschiedenen Ausbildungen. In Gesteinsform, meist in Verbindung mit Hämatit und Magnetit, oder als Schweresand. Dieser enthält, abgesehen vom Ilmenit, noch Rutil, Leukoxen und Zirkon, welches für die Zirkoniumindustrie von großer Bedeutung ist. Allgemein ist der Schweresand zu bevorzugen, da er billiger und leichter abzubauen ist [23].

Titanmineralvorkommen finden sich auf der ganzen Welt verteilt wieder. Die größten Mengen Ilmenit und Rutil fördern jedoch Australien, China, Kanada, Südafrika und Vietnam. Diese Länder zusammen sind für fast 70 % der gesamten Ilmenit-Produktion verantwortlich. Der restliche Anteil kommt aus anderen Staaten, unter anderen Brasilien, Indien, Madagaskar, Mozambique, Norwegen, Sri Lanka und Ukraine. Tabelle 2.4 zeigt die Ilmenit- und Rutilproduktion und -reserven der wichtigsten Staaten im Jahr 2013. Die größten Mengen Rutil werden in Australien und Sierra Leone abgebaut.

Tabelle 2.4: Produktion und Reserven von Ilmenit und Rutil im Jahr 2013 [25]

| | Ilmenit | | Rutil | |
|-----------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------|-----------------------|
| | Produktion in 1000 t | Reserven in 1000 t | Produktion in 1000 t | Reserven in 1000 t |
| Australien | 960 | 170.000 | 423 | 28.000 |
| Brasilien | 100 | 43.000 | - | - |
| China | 1.020 | 200.000 | - | - |
| Indien | 340 | 85.000 | 24 | 7.400 |
| Kanada | 770 | 31.000 | - | - |
| Madagaskar | 264 | 40.000 | 8 | Keine Angabe |
| Malaysia | - | - | 14 | Keine Angabe |
| Mozambique | 430 | 14.000 | - | - |
| Norwegen | 498 | 37.000 | - | - |
| Sierra Leone | - | - | 81 | Keine Angabe |
| Sri Lanka | 32 | Keine Angabe | - | - |
| Südafrika | 1.190 | 63.000 | 59 | 8.300 |
| Ukraine | 150 | 5.900 | 50 | 2.500 |
| Vietnam | 720 | 1.600 | - | - |
| Vereintige Staaten | 200 (zusammen mit Rutil) | 2.000 (zusammen mit Rutil) | - | - |
| Restl. Welt | 60 | 26.000 | 8 | 400 |
| Total | 6.734 | 714.900 | 667 | 46.600 |

2.4 Titandioxid Herstellung

Die kommerziellen Herstellungswege für Titandioxid beschränken sich zurzeit ausschließlich auf den Sulfat- oder den Chloridprozess. Diese sind die zwei dominierenden Verfahren. Als Rohstoffe kommen hauptsächlich Rutil und Ilmenit in Frage. Der hohe Titandioxid-Gehalt von Rutil wirkt sich günstig auf die Herstellung des Pigments aus und ist dem Ilmenit im Allgemeinen vorzuziehen. Die geringe Verfügbarkeit des Rutils, bei gleichzeitig wachsendem Titandioxid-Bedarf, hat jedoch zur Folge, dass die Bedeutung des Ilmenits als Rohstoff rapide ansteigt. Schon jetzt beträgt der Anteil des Ilmenits für die gesamte Titanindustrie 91 %, und es gibt keine Zweifel daran, dass dieser Wert in den kommenden Jahren weiter zunimmt [22]. Der hohe Anteil an Begleitelementen im Ilmenit, vor allem der Eisengehalt, führt dazu, dass während des Titandioxid-Herstellungsprozesses sehr große Mengen an Abfallprodukten entstehen.

Eine Studie von Exxaro konnte nachweisen, dass 13 kg weniger Abfallprodukte für jeden Prozentpunkt an TiO_2 -Gehalt mehr im Ausgangsstoff entstehen. Deshalb ist es meist notwendig, den TiO_2 -Anteil im Mineral anzureichern und die Begleitelemente zu minimieren. Durch verschiedene Teilprozesse entsteht so entweder eine titanreiche Schlacke (75-90 % TiO_2 -Gehalt) oder ein synthetischer Rutil (90-95 % TiO_2 -Gehalt), welche im Sulfat- oder Chloridprozess als Ausgangsstoffe Anwendung finden.

Eine übersichtliche Darstellung der bestehenden Verfahren ist im Anhang D: Übersicht der Verfahren abgebildet.

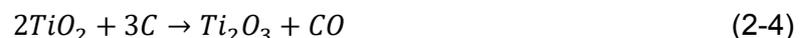
2.4.1 Herstellung einer titanreichen-Schlacke

Eine Methode, um Titandioxid aus dem Ilmenit zu extrahieren, ist eine karbothermische Reduktion im Elektrolichtbogen- oder Plasmaofen. Während des Schmelzprozesses reduziert Kohlenstoff das Eisenoxid zu flüssigem Eisen, während sich das Titandioxid in der Schlacke anreichert. Das reduzierte Eisen dient als Rohstoff in der Stahlindustrie und ist somit ein wertvolles Nebenprodukt. Als Einsatzmittel findet vor allem Ilmenit in Gesteinsform Anwendung. Das bevorzugte Reduktionsmittel ist aufgrund des niedrigeren Asche-, Kalzium- und Schwefelgehalts Anthrazit. Die gebildete Schlacke enthält, je nach Prozessführung, ungefähr 75-87 % TiO_2 [26]. Der Titandioxid-Gehalt kann aber durch weitere Behandlungsschritte auf 96 % steigen [11]. Die Reduktion findet entweder in einem Gleich- oder Wechselstrom-Ofen bei ungefähr 1650°C , statt [27].

Die zwei Hauptreaktionen sind einerseits die Reduktion des Eisenoxides aus der Schlacke nach Gleichung (2-2) und (2-3) [28]



und andererseits kommt es aber auch teilweise zu einer Reduktion des Titanoxides laut Gleichung (2-4):



Eisenoxid ist in der Schlacke unerwünscht, da es in dem weiteren Pigmentherstellungsprozess störend wirkt. Jedoch dient FeO als Flussmittel. Mit steigendem Titandioxid- und sinkendem Eisenoxidgehalt erhöht sich der Schmelzpunkt [29]. Dies hat zur Folge, dass mehr Energie und Reduktionsmittel erforderlich sind, um die Schlacke flüssig zu halten und die Prozessstabilität nicht zu gefährden. Pistorius hat sich intensiv mit dem Gleichgewicht zwischen Schlacke und Schmelze bei bestimmten Prozessbedingungen beschäftigt. Er konnte nachweisen, dass die Zusammensetzung, die Reduktionsmittelmenge, die Temperatur und die eingesetzte Energie in einem festen Verhältnis zueinander stehen. Die Beziehungen sind in Abbildung 2.3 dargestellt.

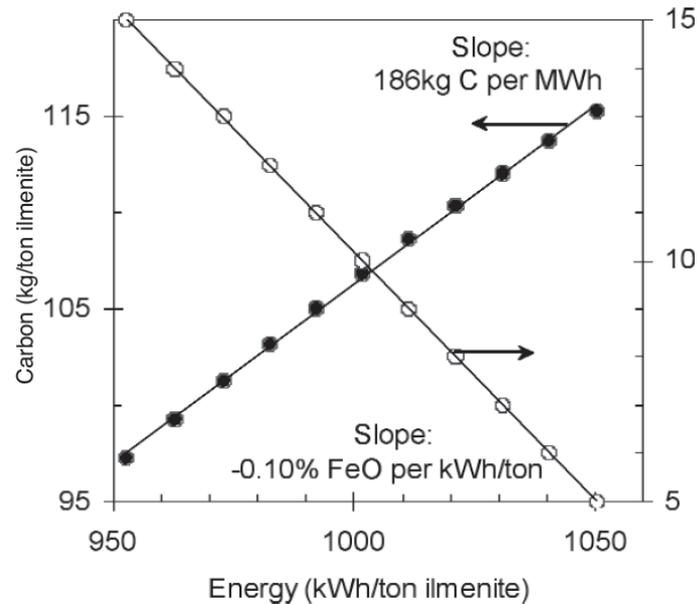


Abbildung 2.3: Eisenoxidgehalt in Abhängigkeit von Kohlenstoffbedarf und Energieeintrag [27]

Soll der Eisenoxid-Gehalt in der Schlacke um 0,10 % sinken, steigt der Energieeintrag um eine Kilowattstunde pro Tonne Ilmenit und der Kohlenstoffbedarf um 0,186 kg pro Kilowattstunde.

Mit zunehmenden Reduktionsmittelbedarf, kommt es auch vermehrt zur Reduktion von Begleitelement im Ilmenit nach Gleichung (2-5):



Dies hat zur Folge, dass Metalle, wie Chrom, Silizium, Mangan und Vanadium den Wert der Eisenschmelze senken und im schlimmsten Fall diese nicht mehr für die Eisenindustrie einsetzbar ist. Um einen stabilen Schmelzprozess zu gewährleisten, sind Resteisenoxid-Gehalte von 8-10 % in der Schlacke üblich [30].

Die Reduktion des Ilmenits im Elektro-Ofen findet ohne Einsatz von Flussmitteln statt. Dies ist für einen Schmelzprozess unüblich, jedoch wirken sich hohe Gehalte von zum Beispiel Magnesium- und Kalziumoxid negativ auf die weitere Pigmentherstellung aus. Die Qualität des Erzes und des Reduktionsmittels ist maßgeblich für die Qualität der Schlacke verantwortlich. In Tabelle 2.5 ist die Zusammensetzung einer typischen Schlacke zu sehen, welche anschließend im Chloridprozess als Ausgangsstoff Anwendung findet.

Tabelle 2.5: Zusammensetzung einer Schlacke für den Chloridprozess [27]

| Verbindung | Gehalt in % |
|--|-------------|
| TiO ₂ (inklusive Ti ₂ O ₃) | > 85,0 |
| FeO | < 12,0 |
| SiO ₂ | < 2,0 |
| Al ₂ O ₃ | < 1,5 |
| CaO | < 0,13 |
| MgO | < 1,2 |
| MnO | < 2,0 |
| Cr ₂ O ₃ | < 0,25 |
| V ₂ O ₅ | < 0,60 |

Magnesium- und Kalziumoxid reagieren während des Chloridprozesses zu ihren jeweiligen Chloriden. Die Siedepunkte von diesen (MgCl₂: 1412 °C, CaCl₂: 1935 °C) liegen jedoch über der Prozesstemperatur (~1100 °C) und stören somit die Stabilität des Verfahrens. Aus diesem Grund ist der Gehalt an MgO und CaO niedrig zu halten.

Eine Möglichkeit den Schmelzprozess zu entlasten ist, den Ilmenit einer Vorbehandlung zu unterziehen. In einem Drehrohrofen findet durch Einsatz eines festen oder gasförmigen Reduktionsmittels eine „Vorreduktion“ und ein Vorwärmen statt. Dies führt dazu, dass der Schmelzprozess weniger Energie benötigt, dieser einfacher zu führen und der Elektrodenverbrauch geringer ist. Alternativ kann die Vorbehandlung auch in einem Wirbelschichtofen durchgeführt werden [31].

Um den Titandioxidgehalt der Schlacke weiter auf bis zu 95 % zu steigern, gibt es verschiedene Nachbehandlungsmöglichkeiten, zum Beispiel den UGS-Prozess (Upgraded titanium slag) der Firma QIT-Fer et Titane. Diese Technologie ist vor allem für Schlacken mit für die Chloridtechnologie zu hohem Magnesium- und Kalziumgehalt bestimmt. Der erste Schritt des Verfahrens besteht aus einer Oxidation der zerkleinerten Schlacke in einem Fließbettreaktor bei ungefähr 1025 °C. Dabei kommt es zur Umwandlung von dreiwertigem in vierwertiges Titan und von zweiwertigem in dreiwertiges Eisen. Gleichzeitig tritt ein Zerfall von silikathaltigen Glasphasen in hauptsächlich Wollastonit (CaSiO₃) und Siliziumdioxid (SiO₂) auf, wodurch später während der Laugung das Lösen von Kalzium möglich ist. Anschließend erfolgt bei ca. 800-850°C eine Reduktion. Als Reduktionsmittel kann Kohlenstoffmonoxid, Wasserstoff oder eine Mischung von beidem dienen. In einem Fließbettreaktor reduziert dreiwertiges Eisen zurück zu zweiwertigem. Der nächste Schritt umfasst eine Drucklaugung bei 145-155 °C mit 18-20%iger Salzsäure. Alternativ findet die Laugung auch mit 30-35%iger Schwefelsäure statt. Die Säure löst die Verunreinigungen, während die titanreiche Fraktion im Filterkuchen zurückbleibt. Eine Pyrohydrolyse-

Behandlung regeneriert die Säure und gewinnt die Verunreinigungen als Metalloxide. Nach dem Waschen erfolgt eine Kalzinierung des Filterkuchens bei 600-800 °C. Dieses Verfahren kann den Großteil der unerwünschten Verunreinigungen wie Mangan, Aluminium, Vanadium, Chrom, Magnesium, Kalzium, Strontium und Barium entfernen, den Titandioxid-Gehalt auf bis zu 95 % steigern und somit die Schlacke als Ausgangsstoff für den Chloridprozess nutzbar machen [32].

2.5 Herstellung eines synthetischen Rutils

Um den TiO_2 -Gehalt von sandförmigem Ilmenit zu steigern, gibt es verschiedene Möglichkeiten. Die unterschiedlichen Prozessschritte bestehen unter anderem aus einer thermischen Oxidation, einer Reduktion durch Rösten, aus verschiedenen Laugungsverfahren und physikalischen Trennstufen. Durch die unterschiedlichen Technologien nimmt der Titandioxid-Gehalt auf bis zu 90 % zu. Das Produkt dieser Verfahren ist synthetischer Rutil, da die Kristallstruktur ähnlich dem natürlichen ist [33]. Bis heute sind nur zwei Technologien von kommerzieller Bedeutung: der Becher- und der Benelite-Prozess. Diese sind in den nachfolgenden Unterkapiteln beschrieben. Es gibt eine Reihe von alternativen Verfahren, die jedoch meist auf einem der beiden Technologien basieren. Zu diesen gehören, unter anderem, der ERMS-, Murso-, Dunn-, Katakoa-, Laporte- und Vale-Prozess. Diese Technologien sind im Anhang A: Alternative Anreicherungsverfahren beschrieben.

2.5.1 Becher-Prozess

Eines der industriell ältesten und am häufigsten genutztes Verfahren ist der Becher-Prozess. Der eingesetzte Ilmenit enthält ungefähr 40-65 % TiO_2 . In Abbildung 2.4 ist der schematische Ablauf dargestellt.

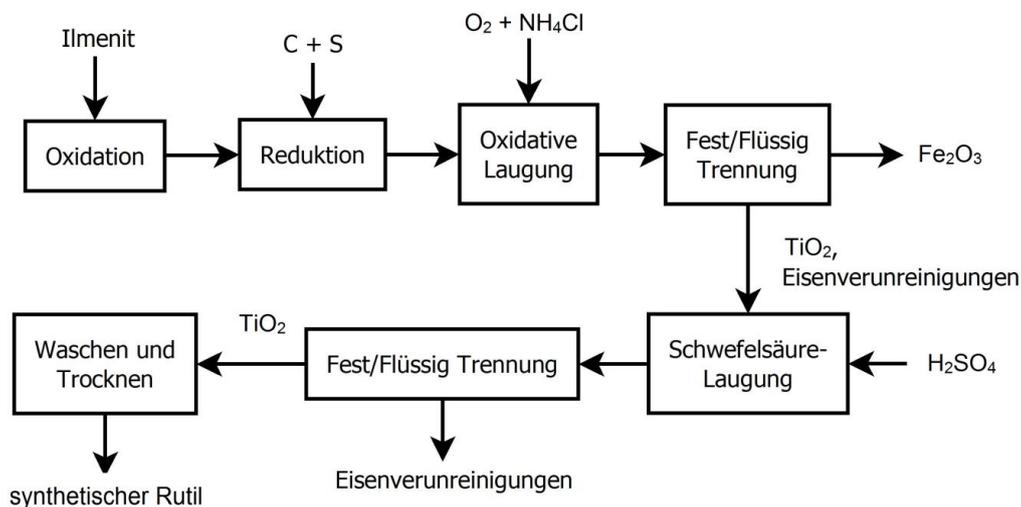
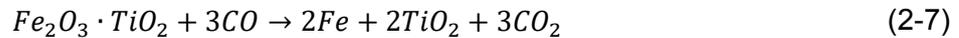


Abbildung 2.4: Schematischer Ablauf des Becher-Prozesses [22]

Der erste Schritt des Verfahrens ist eine Oxidation des Eisens durch Erhitzen in einem Drehrohrofen. Dabei läuft folgende Reaktion ab:



Die Reduktion des Eisens erfolgt in einem weiteren Drehrohrofen bei ca. 1200 °C, wobei Kohle als Reduktionsmittel dient:



Die Zugabe von Schwefel bewirkt, dass Magnesium mit diesem eine Verbindung eingeht und leichter in den folgenden Prozessschritten entfernbar ist. Siebtrennung sowie magnetische Separation entfernt nichtreagierte Kohle aus dem reduzierten Ilmenit. Anschließend findet eine belüftete Laugung mit Ammoniumchlorid (NH₄Cl) statt. Dabei fallen Eisen- und Titandioxide aus. Ein Hydrozyklon trennt das feine Fe₂O₃ vom etwas größeren TiO₂. Die Separation von übrig geblieben Eisenoxiden erfolgt durch Zugabe von Schwefelsäure. Der entstehende synthetische Rutil hat einen TiO₂-Gehalt von bis zu 93 % [33].

2.5.2 Benelite-Prozess

Neben dem Becher-Prozess gilt jener von Benelite als eines der wichtigsten Verfahren, um synthetischen Rutil herzustellen. Der schematische Ablauf der Technologie ist in Abbildung 11.5 dargestellt. Bei dem Benelite-Verfahren ist der erste Schritt eine Reduktion des Ilmenits durch Schweröl in einem Drehrohrofen bei ca. 850 °C, wobei aus dem dreiwertigen Eisen zweiwertiges entsteht. Anschließend folgt eine Drucklaugung mit 18-20%iger Salzsäure bei 145 °C. Durch eine Pyrohydrolyse-Behandlung findet die regenerierte Säure im Prozess erneut Einsatz und das gebildete Eisenoxid wird endgelagert [34]. Der Laugenrückstand durchläuft eine Kalzination bei ca. 850 °C. Es entsteht schlussendlich der synthetische Rutil mit einem TiO₂-Gehalt von bis zu 95 % [33].

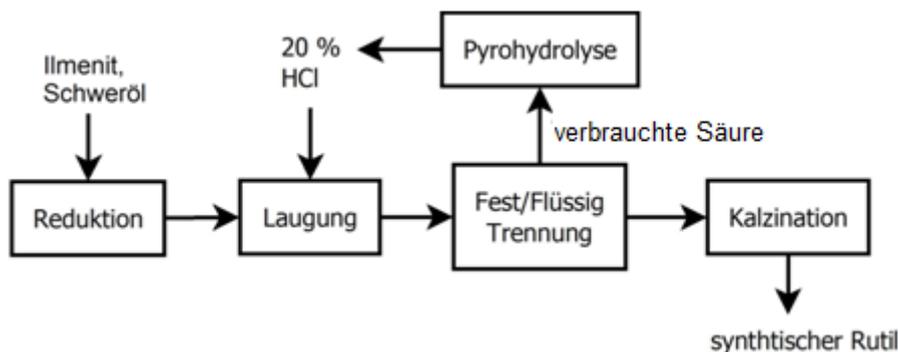


Abbildung 2.5: Vereinfachte Darstellung des Benelite-Prozesses [33]

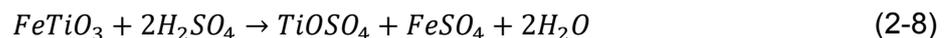
2.6 Herstellung des Titandioxid-Pigments

Die Produktion des Pigments aus dem angereicherten TiO₂-Rohstoff erfolgt heutzutage hauptsächlich über den Sulfat- oder den Chloridprozess. Es gibt eine Reihe von alternativen

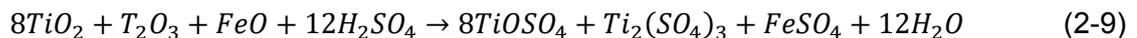
Verfahren, welche aber noch nicht von industrieller Bedeutung sind. Einer dieser Prozesse ist die ARTS-Technologie, welche im Anhang B: ARTS-Prozess beschrieben ist.

2.6.1 Sulfatprozess

Der Sulfatprozess war der erste kommerzielle Herstellungsweg von Titandioxid-Pigmenten. Als Ausgangsstoffe dienen Ilmenit oder titanreiche Schlacke. Einsatzstoffe mit einem hohen Titandioxid-Gehalt sind nicht geeignet, da ein wesentlicher Anteil des Titans in einer Form vorliegt, die mit Schwefelsäure nur schwach reagiert [35]. Bei dem Sulfatprozess kommt es zu einem Aufschluss des getrockneten, feingemahlten Einsatzstoffes mit konzentrierter Schwefelsäure. Je nach Zusammensetzung beträgt die Konzentration der Säure 85-92 % [18]. Das Lösen findet entweder kontinuierlich oder diskontinuierlich statt. Die Einsatzstoffe werden gemischt und auf ca. 100 °C erhitzt, bis eine exothermische Reaktion stattfindet. Je nach Ausgangsstoff läuft die Reaktion laut Gleichung (2-8) oder Gleichung (2-9) ab. Ist der Einsatzstoff Ilmenit, kommt es zu folgender Reaktionsgleichung:



Titanreiche Schlacke reagiert nach folgender Gleichung:



Es entsteht ein fester, wasserlöslicher Reaktionskuchen (Sulfatkuchen), der hauptsächlich Titanyl- und Eisen(II)sulfat enthält. Anschließend erfolgt eine Laugung des Filtrerrückstands mit Wasser und mit aus der Hydrolyse recycelter Säurelösung. Es können sich nun noch Restmengen an dreiwertigem Eisen in der Lösung befinden. Durch den Einsatz von Eisenschrott kommt es zu einer Reduktion zu zweiwertigem Eisen nach folgender Gleichung:



Es folgt eine Reihe von Sedimentations-, Kristallisations- und Filtrationsschritten, um unerwünschte Begleitelemente zu entfernen. Unter anderem findet die Kristallisation und Entfernung des Eisensulfats, welches zu dem sogenannten Grünsalz ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) reagiert, durch Abkühlen der Lösung statt. Danach erfolgt eine Hydrolyse der Lösung, wobei das Titanylsulfat zu Titandioxidhydrat nach Gleichung (2-11) reagiert:



Der nächste Schritt ist die Trennung des ausgefällten Titandioxidhydrats aus der Lösung durch Filtration. Durch Kalzinieren des Titandioxidhydrats entsteht schlussendlich Titandioxid nach Gleichung (2-12):



In Abhängigkeit von der Temperatur und des Einsatzes bestimmter Keime, entsteht entweder TiO_2 mit Rutil- oder Anatas-Kristallstruktur. In einem Temperaturbereich von 700-900 °C findet die Phasentransformation vom Anatas zu Rutil statt. Die Transformationsrate hängt dabei stark von der Mobilität des Sauerstoffs im Kristallgitter ab. Reduzierende

Bedingungen oder die Anwesenheit von Ionen mit einer Valenzelektronenanzahl kleiner 4, wie zum Beispiel Lithium, Kalium, Natrium, Eisen, Kupfer oder Mangan, beschleunigen die Umwandlung, während sulfidische, phosphatische und fluoridische Ionen als Inhibitor wirken [36].

Die Nachbehandlungen durch geeignete Mahl-, Wasch- und Trockenschritte bestimmen die endgültigen Eigenschaften des fertigen Titandioxid-Pigments.

Der Prozess ist in Abbildung 2.6 zusammengefasst.

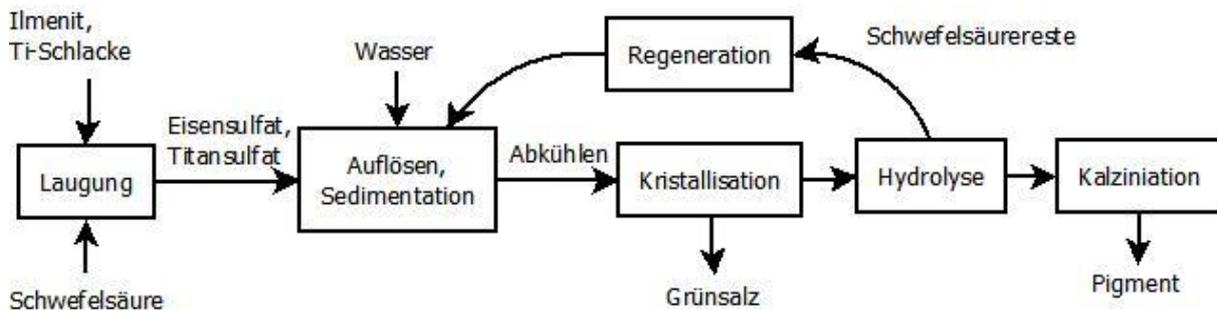


Abbildung 2.6: Darstellung des Sulfatprozesses

Vorteile des Sulfatprozesses sind die niedrigen Investitionskosten, eine leichte Prozessführung und die hohe Flexibilität bei der Auswahl der Einsatzstoffe. Außerdem kann das Sulfatverfahren, im Gegensatz zum Chloridprozess, sowohl Pigmente in Rutil-, als auch in Anatasform produzieren. Demgegenüber stehen allerdings hohe Betriebskosten und eine starke Umweltbelastung. Aus ökologischer Sicht beinhaltet die Sulfattechnologie einige kritische Punkte. Während des Prozesses fällt eine erhebliche Menge von Reststoffen und Abfallprodukten an. Vor allem die Schwefelsäurerückstände aus der Hydrolyse (Gleichung (2-11)), die schwefelhaltigen Abgase der Kalzination oder das als Grünsalz auskristallisierte Eisensulfat benötigen besondere Aufmerksamkeit. Filter und Gaswäscher sind nach den Drehrohröfen geschaltet, welche die schwefelhaltigen Abgase der Kalzination in Schwefelsäure umwandeln, die wiederum in den vorhergehenden Teilprozessen Einsatz finden. Für das Grünsalz gibt es verschiedene Wiederverwertungsmöglichkeiten. Zum einen findet es Verwendung in der Wasseraufbereitung und zum anderen kann es, zersetzt in Sulfat und Eisendioxid, in der Bauindustrie angewendet werden. Am häufigsten erfolgt jedoch die Endlagerung auf Deponien.

Forscher des Unternehmens BHP Billiton beschäftigten sich mit der Verbesserung des Sulfatprozesses und fanden einige Möglichkeiten, um das Verfahren effizienter und umweltfreundlicher zu gestalten [22,37–40]:

- Um den Säureverbrauch insgesamt zu senken, gibt es die Möglichkeit, als Reduktionmittel, neben dem Metallschrott, dreiwertige Titansalze, Schwefeldioxid, Zinkstaub oder Thiosulfate zu verwenden. Eine Alternative, um das dreiwertige Eisen

zu reduzieren ist, das Erzkonzentrat vor der Schwefelsäurebehandlung mit einem reduzierenden Gas zu rösten. Durch diese Vorbehandlung sinkt der Säureverbrauch, bei gleichzeitig verbessertem Auflösungsvermögen. Allerdings ist diese Vorbehandlung auf Grund des hohen Energiebedarfs fragwürdig.

- Neueste Untersuchungen zeigen, dass die Anwesenheit von Titanylsulfat für die schwache Extraktionsrate während des Auflösens (Gleichung (2-8)) verantwortlich ist. Eine kontinuierliche Entfernung der gebildeten Titanylsulfate kann die Extraktionsrate verbessern und den Säureverbrauch verringern.
- Um ein reineres Produkt herzustellen, bietet sich eine Solventextraktion mit Trioctylphosphinoxid oder Butyldibutylphosphonaten an, damit das Titandioxid von eisen-, chrom-, mangan- und niobhaltigen Verunreinigungen abgetrennt werden kann.

Diese Maßnahmen reduzieren zwar die Abfallprodukte und erhöhen die Qualität des Produkts, allerdings gestalten sich dadurch die Prozesse wesentlich komplexer.

2.6.2 Chloridprozess

Der zweite kommerzielle Weg um Titandioxid-Pigmente zu erzeugen, ist der Chloridprozess. Diese Technologie benötigt ein Ausgangsmaterial, welches einen hohen Anteil an Titandioxid aufweist, das sind Rutil, synthetischer Rutil und titanreiche Schlacke. Ilmenit ist allerdings aufgrund des zu niedrigen Gehalts als Rohstoff ungeeignet.

In einem Wirbelschichtofen reagiert der titanreiche Einsatzstoff mit dem eingeleiteten Chlorgas, bei 900-1000 °C, zu Titan-tetrachlorid ($TiCl_4$). Als Reduktionsmittel dient Koks. Dabei läuft folgende Reaktion ab:



Das Reaktionsgas enthält neben Titan-tetrachlorid und Kohlenstoffdioxid auch die metallischen Verunreinigungen in Form von Chloriden. Die Karbochlorierung stellt einen kontinuierlichen Prozess dar. Im nächsten Schritt erfolgt eine Abkühlung des entstandenden Gasstroms auf eine Temperatur knapp über dem Siedepunkt des Titan-tetrachlorids ($T_S=136$ °C). Dabei kondensieren die Metallchloride mit höheren Siedepunkten und es ist möglich, diese abzuscheiden. Um das Titan-tetrachlorid von dem restlichen Abgas zu trennen, erfolgt ein weiteres Abkühlen auf ca. 0 °C. Das $TiCl_4$ liegt nun flüssig vor und ist leicht vom Abgas, welches hauptsächlich aus CO_2 , CO und N_2 besteht, zu separieren.

Der letzte Prozessschritt umfasst eine Erhitzung des Titan-tetrachlorids zusammen mit Sauerstoff auf über 1500 °C. Dabei reagiert das Chlorid zu Titandioxid, nach folgender Gleichung:



Die hohen Temperaturen, welche für die Reaktion notwendig sind, werden entweder in einem Plasmaofen oder in einem mit Toluol befeuerten Aggregat erreicht. Das gebildete Chlorgas findet im Chlorierungsprozess (Gleichung (2-13)) erneut Verwendung. Die entstehenden TiO_2 -Pigmente erfahren noch eine Reihe von Nachbehandlungsschritten, zum Beispiel Oberflächenbearbeitung, Waschen, Trocknen und Schleifen, bevor sie verkaufsfähig sind. Eine detaillierte Beschreibung des Chloridprozesses, welchen die Firma Ti-Cons anwendet, folgt in Kapitel 3.2.

Verglichen mit dem Sulfatprozess gibt es einige Punkte, in denen sich die Chloridtechnologie sowohl positiv als auch negativ unterscheidet. Obwohl mit dem Verfahren keine TiO_2 -Pigmente mit Anatas-Kristallstruktur herstellen lassen, besitzen die rutilförmigen eine weitaus bessere Qualität als jene des Sulfatprozesses. Ein großer Vorteil der Chloridtechnologie ist außerdem die bessere Umweltverträglichkeit. Abfallprodukte, welche während des Prozesses entstehen, sind nichtreagierte Kohle oder Erz, mit Kalk neutralisierte Metallchloride und Salzsäure. Die Menge der Abfallprodukte ist weitaus kleiner als jene des Sulfatprozesses. Lediglich die hohe Menge CO_2 , welche während der Karbochlorierung (Gleichung (2-13)) auftritt, ist ökologisch bedenklich. So entstehen pro Tonne TiO_2 , 550 kg CO_2 [11]. Von Nachteil sind die, verglichen mit dem Sulfatprozess, höheren Investitionskosten und die schwierige Prozessführung. Außerdem besteht nicht die gleiche Flexibilität in der Auswahl der Ausgangsstoffe. Die meisten der neu gebauten Anlagen basieren auf Grund der Vorteile gegenüber dem Sulfatprozess auf dem Chloridverfahren. Heutzutage werden ca. 60 % der Pigmente durch die Chloridtechnologie hergestellt [7]. Die schwierige Prozessführung und das fehlende Know-How ist ausschlaggebend dafür, dass in China die Sulfattechnologie nach wie vor das dominierende Verfahren ist [41].

2.7 Kombinierte Verfahren

Kombinierte Prozesse benötigen keine separate Anreicherung des Titandioxid-Gehalts in einem Upgrading-Verfahren. Die Herstellung des Pigments erfolgt direkt aus dem Rohstoff. Als Beispiel ist nachfolgend die Altair- und Argex-Technologie beschrieben. Im Vergleich zu der Sulfat- und Chloridroute, finden die kombinierten Verfahren noch keine industrielle Anwendung.

3 Technische Aspekte des kombinierten Verfahrens

Die kombinierte Technologie setzt sich aus einem Prozess zur Herstellung von synthetischem Rutil von Ilmenit, dem Upgrading-Verfahren und der Pigmentherstellung zusammen. Der Upgrading-Prozess, entworfen von CMI, basiert auf jenem von Benelite (beschrieben in Kapitel 2.5.2). Bei dem anschließenden Pigmentherstellungsprozess erfolgt die Produktion der TiO_2 -Pigmente über ein Chloridverfahren, entwickelt von der Firma Ti-Cons. Wie in Kapitel 2.4 erwähnt, ist eine Aneinanderreihung beider Prozesse heutzutage üblich. Das Besondere an der kombinierten Technologie ist die Integration der Abfall- und Nebenprodukte des Chloridverfahrens in den Upgrading-Prozess. Ziel dieser Arbeit ist es, herauszufinden, bei welchen Abfall- und Nebenströmen eine Rückführung möglich ist. In Abbildung 3.1 ist die kombinierte Technologie schematisch dargestellt. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die möglichen Routen für eine Integration.

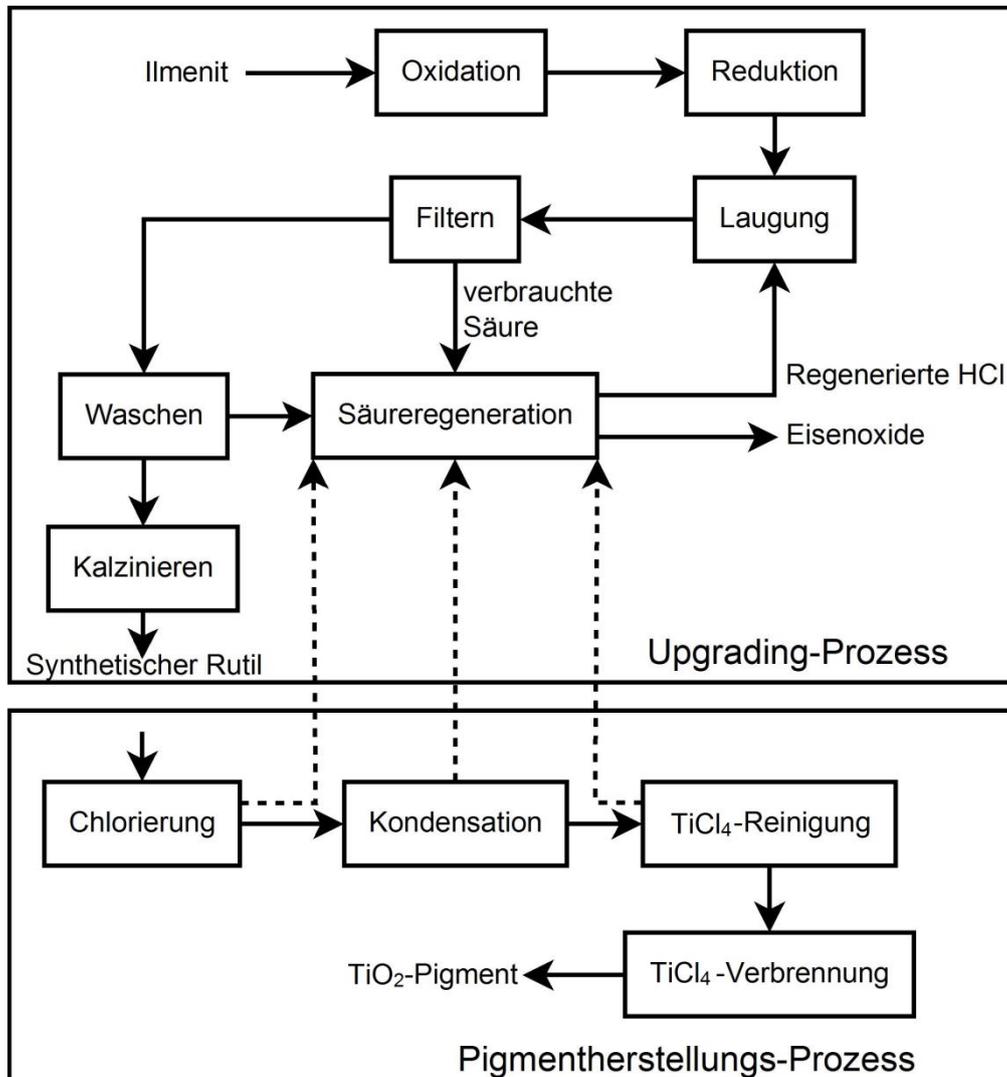


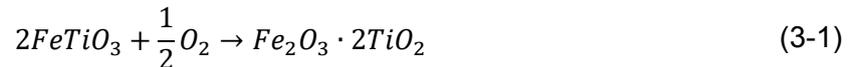
Abbildung 3.1: Schematisch und vereinfachte Darstellung des kombinierten Verfahrens

3.1 Vom Ilmenit zum synthetischen Rutil (CMI)

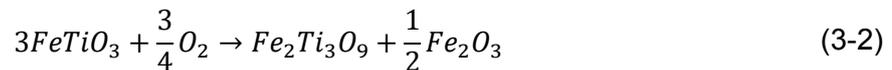
Das Verfahren zur Herstellung des synthetischen Rutils ist aus den Prozessschritten Oxidation, Reduktion, Laugung, Filtern, Waschen und Kalzinieren aufgebaut. Der Prozess der Säureregeneration ist eine parallel laufende Technologie.

3.1.1 Oxidation

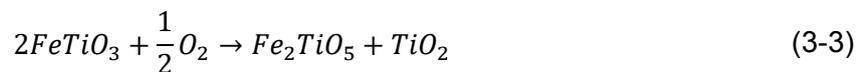
Der erste Prozessschritt findet bei 800-900 °C in einem Drehrohrofen statt. Die Luft, welche für die Oxidation zur Verfügung steht, stammt aus dem nachgeschalteten Kühler und ist vorgeheizt. Ein Heizölbrenner liefert die zusätzliche Energie, um die Prozesstemperatur zu erreichen. Viele Wissenschaftler haben sich in der vergangenen Zeit mit den Reaktionen, welche während der Oxidation stattfinden, beschäftigt und in verschiedenen wissenschaftlichen Artikeln veröffentlicht [42–48]. Unterschiedliche Möglichkeiten von Reaktionen, die bei bestimmten Temperaturen auftreten, zeigen Gleichungen (3-1)-(3-4). Bei einem Wert zwischen 500-750 °C findet vor allem die Umwandlung des Ilmenits zu Hämatit und Rutil gemäß folgender Reaktion statt [44,45]:



Dabei stellen die Produkte nicht zwei klar voneinander getrennte Minerale dar, sondern eine intermetallische Phase. Ab einer Temperatur von 750 °C erfolgt die Umwandlung nach Gleichung (3-2):



Über einer Temperatur von 800-900 °C sind vor allem Reaktionen (3-3) und (3-4) vorherrschend:



Die Gleichungen (3-1)-(3-4) repräsentieren strukturelle Umwandlungen. Auch sind die Übergänge der verschiedenen Reaktionen nicht klar definiert, weshalb diese oft parallel auftreten. Die Eisen- und Titankationen besitzen eine hohe Affinität zu Sauerstoff. Es folgt eine Diffusion der Kationen an die Korngrenzen, wo es zur Oxidation kommt. Wobei die Mobilität von jenen des Titans stark eingeschränkt ist. Die Eisenkationen können schneller diffundieren. Dies führt dazu, dass es zu einer Entmischung und der Ausbildung einer Fe_2O_3 -Schicht um den titanreichen Kern kommt. Dieses Phänomen ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Erst ab einer Temperatur über 900 °C erhöht sich auch die Mobilität der Titankationen, so dass diese vermehrt an der Oberfläche des Kornes oxidieren [45].

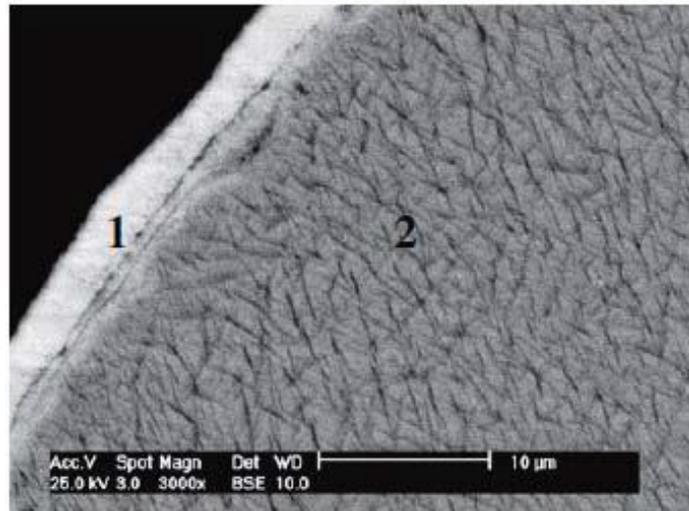


Abbildung 3.2: Hämatit-Schicht (1) um einen titanreichen Kern (2) [48]

Durch die hohen Temperaturen, der kontinuierlichen Bewegung des Drehrohrofens und die Strukturumwandlungen kommt es vermehrt zur Bildung von Rissen, wie in Abbildung 3.3 dargestellt. Diese haben einen positiven Effekt für die spätere Laugung, da sie die Oberfläche des Korns vergrößern.

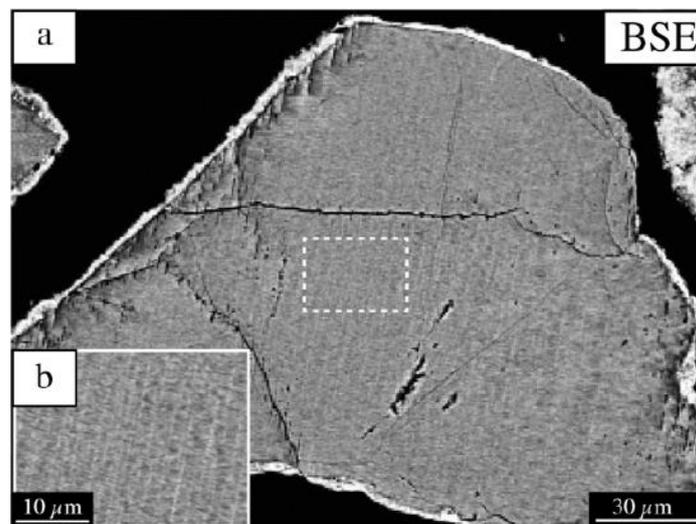


Abbildung 3.3: Bild eines oxidierten Ilmenit Kerns [45]

Neben der Oxidation des Ilmenits kommt es auch zur Umwandlung von zwei- zu vierwertigem Mangan, gemäß Gleichung (3-5):

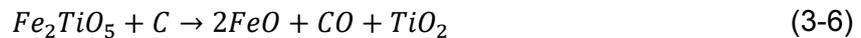


Nach ca. 120 min gelangt das oxidierte Material in ein Kühlrohr. Dort sinkt die Temperatur auf 50-60 °C, wobei die Kühlung durch Luft erfolgt. Die aufgeheizte Luft, welche das Kühlrohr verlässt, findet Einsatz im Oxidationswälzrohr. Der oxidierte Einsatzstoff gelangt in den nächsten Prozessschritt, die Reduktion.

3.1.2 Reduktion

Die Reduktion des Ilmenits findet in einem weiteren Drehrohrofen statt, wo das Reduktionsmittel Koks zum Einsatz kommt. Als alternative Kohlenstoffträger können Brennöl, Kohle oder reduzierende Gase dienen. In dem Drehrohrofen erwärmt sich das Ilmenit-Koks-Gemisch auf 800-900 °C. Eine Reduktion des Ilmenits durch Kohle ist bei einer Temperatur unter 800 °C nicht möglich. [49]

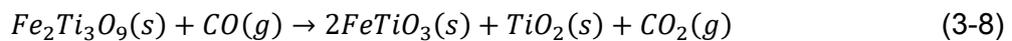
Ein Heizgasbrenner sorgt für diese hohen Temperaturen. Während dieses Prozessschrittes kommt es zur Reduktion des Eisens in zwei Stufen, wobei in der ersten das dreiwertige Eisen mit dem zugefügten Kohlenstoffträger zu zweiwertigem reagiert. Durch die Reduktion des nach Gleichung (3-3) und (3-4) gebildeten Pseudobrookit (Fe_2TiO_5) aufgrund von Koks bildet sich zweiwertiges Eisen und Rutil, siehe Reaktionsgleichung (3-6) [49].



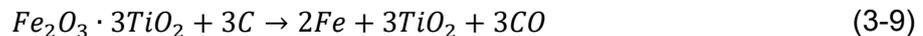
Das entstehende Kohlenmonoxid kann wiederum mit dem Pseudobrookit (Fe_2TiO_5), ähnlich wie in Gleichung (3-8) zu Eisenoxid und Rutil reagieren



oder mit nach Gleichung (3-2) gebildetem Pseudorutil ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$), gemäß Reaktionsgleichung (3-8), zu Ilmenit und Rutil:



In der zweiten Stufe der Reduktion reagiert Ilmenit und Pseudobrookit mit Kohlenstoff entsprechend den Gleichungen (3-9) und (3-10) zu metallischem Eisen:



Die Bildung des metallischen Eisens findet allerdings nur bei erhöhten Temperaturen ab 1100 °C statt, weshalb die Reduktionsreaktionen (3-9) und (3-10) eher selten bei den bestehenden Prozesstemperaturen von 800-900 °C auftreten [49,50]. Durch den Reduktionsschritt liegen 80-95 % des Eisens zweiwertig vor [33]. Dies beeinflusst die anschließende Laugung sehr positiv, da das Auflösen von zweiwertigem Eisen wesentlich leichter abläuft als von dreiwertigem.

Das zuvor gebildete Mangandioxid reduziert zum Teil wieder zurück zu Manganoxid, nach Gleichung (3-11) und (3-12):



Nach 120 Minuten verändert sich die Zusammensetzung des Eintrags nur noch geringfügig und der reduzierte Ilmenit verlässt das Drehrohr [50]. Um das Material vor Reoxidation zu schützen, ist es notwendig, die Temperatur des Ilmenits so schnell wie möglich unter 260 °C zu senken. Solange die Temperatur über diesem kritischen Wert liegt, muss der Kontakt mit Luft vermieden werden. Die Kühlung findet in einem anschließenden Drehrohr indirekt durch

den Einsatz von Wasser statt, welches eine Temperatur von 35 °C hat. Innerhalb von 60 min kann es auf 50 °C gesenkt werden. Das Abgas, welches bei der Reduktion entsteht, kann Kohlenmonoxid enthalten. Durch eine Nachverbrennung des Abgases erfolgt die Umwandlung in Kohlendioxid, welches weniger schädlich für die Umwelt ist.

3.1.3 Einsatz eines Wirbelschichtreaktors für die Oxidation und Reduktion

Der Einsatz eines Wirbelschichtreaktors anstelle der Drehrohröfen für die Oxidation und Reduktion bringt einige Vorteile mit sich. Auf der einen Seite ist der Wirbelschichtreaktor günstiger in der Anschaffung und platzsparender, auf der anderen Seite ist die Reaktionsrate viel höher. In der Praxis konnte der Wirbelschichtreaktor jedoch bislang nicht die selben Produktqualitäten wie der Drehrohröfen erzielen und somit noch nicht erfolgreich eingesetzt werden. Momentan finden einige Forschungsarbeiten statt, welche sich mit diesem Thema befassen.

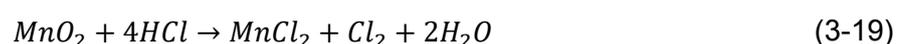
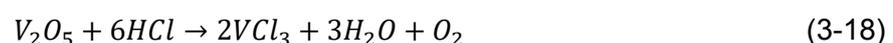
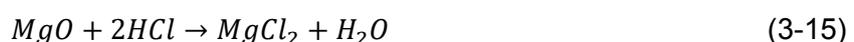
3.1.4 Laugung

Der nächste Herstellungsschritt umfasst eine Laugung mit 18-20%iger Salzsäure bei 80 °C für 2-4 Stunden. Salzsäure mit höherer Konzentration würde zu viel Titan lösen, welches die Regeneration der Säure behindert. Die Laugung ist ein kontinuierlicher Prozess und findet in rotierenden, kugelförmigen Kesseln statt. Die Reaktion zwischen der Säure und dem Ilmenit ist exotherm, jedoch reicht die freiwerdende Energie nicht aus, um die Temperatur hoch genug zu halten. Aus diesem Grund wird dampfförmige Salzsäure in die Kessel geleitet, welche kondensiert und den fehlenden Energieeintrag liefert. Die Durchflussrate der dampfförmigen Salzsäure ist für die Prozesstemperatur bestimmend. Während des Laugungsverfahrens gehen Eisen und andere Verunreinigungen wie Kalzium, Magnesium, Aluminium und Vanadium in Lösung und hinterlassen eine titan- und siliziumreiche Rutil-Phase. Das Auflösen der Elemente beschreiben die Gleichungen (3-13)-(3-19):

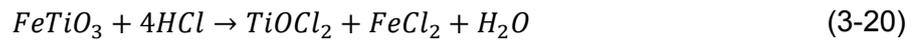
Das zweiwertige Eisen geht gemäß Gleichung (3-13) in Lösung:



Die Begleitelemente verhalten sich ähnlich:



Rutil kann mit Salzsäure nach folgender Gleichung (3-20) reagieren:



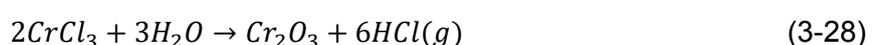
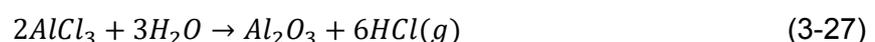
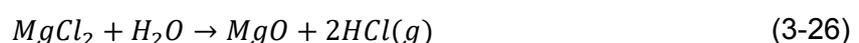
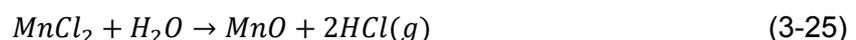
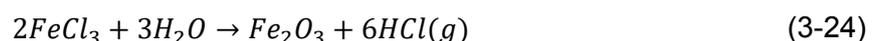
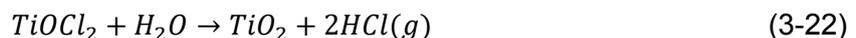
Anschließend fällt das Titan nach einer Hydrolyse gemäß Gleichung (3-21) aus:



Dies gilt jedoch nicht für das gesamte gelöste $TiOCl_2$, ein Teil des Titans geht in der Lösung verloren. Durch den Einsatz von Oxidations- und Reduktionsprozessen bleibt der Gehalt der ilmenitischen Phase jedoch im Erz gering und vermindert so die Verluste [51]. Neben der Säurekonzentration und der Temperatur haben zusätzlich die Korngröße, die Badbewegung, der Druck und die Verwendung von Zusätzen einen erheblichen Einfluss auf die Laugungsrate [52]. Nach der Laugung setzt sich der Filterkuchen im Settler ab. Es erfolgt eine erste Trennung des verbrauchten Laugungsmittels von der festen Fraktion. Anschließend findet ein Verdünnen des Filterkuchens mit Wasser statt. Danach kommt es zu einer neuerlichen Trennung der festen von den flüssigen Bestandteilen auf einem Vakuumbandfilter. Der Filterkuchen wird dabei zusätzlich mit Wasser gewaschen, um die Säurerückstände möglichst komplett zu entfernen. Die Kalzinierung ist der letzte Prozessschritt. Typische Eisenextraktionsraten sind 90-95 %, während 95-98 % TiO_2 zurückbleiben [53]. Die verbrauchte Säure enthält hauptsächlich Eisenchloride, sowohl in zwei- als auch dreiwertigem Zustand, sowie kleine Mengen „freier“ Salzsäure. Zusammen mit dem Waschwasser, welches auch große Mengen an chloridhaltigen Komponenten beinhaltet, gelangt das verbrauchte Laugungsmittel in die Säureregeneration. Eine detaillierte Beschreibung des Prozesses folgt in Kapitel 3.1.6.

3.1.5 Kalzinieren

Im letzten Prozessschritt der Herstellung des synthetischen Rutils findet eine Kalzinierung in einem Drehrohrofen bei ca. 900 °C statt. Dabei erfolgt eine Umwandlung der Metallchloride, deren Abtrennung durch Vakuumbandfilter nicht möglich war. Der Filterkuchen besitzt eine Restfeuchte von 20-40 %. Dieses Wasser reagiert mit den Metallchloriden zu ihren Oxiden, gemäß den Gleichungen (3-22)-(3-29):



Übrig bleibendes Wasser verdampft. Die Salzsäure aus dem Reaktionsgas gelangt ebenfalls in die Säureregeneration und findet als Laugungsmittel erneut Einsatz. Nach 100 Minuten im Drehrohrofen kühlt ein nachgeschaltetes Kühlrohr den synthetischen Rutil durch Luft in 60 min auf 65 °C ab. Die sich dabei erwärmende Luft liefert zusätzlich zu einem Heizgasbrenner Energie für den Kalzinierungsprozess. Das Endprodukt ist ein synthetischer Rutil, mit einem Titandioxidgehalt von bis zu 95 %. Dieser dient als Ausgangsstoff für den Chloridprozess für die Herstellung von TiO_2 -Pigmenten. Dieses Verfahren, welches die Firma Ti-Cons einsetzt, ist in Kapitel 3.2 ausführlich beschrieben.

3.1.6 Säureregeneration

Der bei der Laugung entstehende Säurerückstand stellt eine erhebliche Umweltbelastung dar. Der hohe Gehalt an Metallchloriden verhindert einen neuerlichen Einsatz und erfordert eine kontrollierte Endlagerung. Dabei liegen vor allem die Chloride des Eisens vor, es sind aber auch geringe Mengen an Aluminium-, Magnesium- und Kalziumchloride möglich. Durch die Umwandlung der Metallchloride in ihre Oxide kann, diese aus der Säure entfernt werden. Dieser Schritt erlaubt den neuerlichen Einsatz in der Laugungsstufe. Für die Säureregeneration stehen zwei verschiedene Aggregate zur Verfügung. In Abhängigkeit von den gewünschten Eigenschaften der Endprodukte finden vor allem der Sprühröster und der Fließbettreaktor Einsatz. Während beim ersten Aggregat ein feines Pulver vorliegt, treten beim zweiten die Oxide als Granulat auf (siehe Abbildung 3.4).

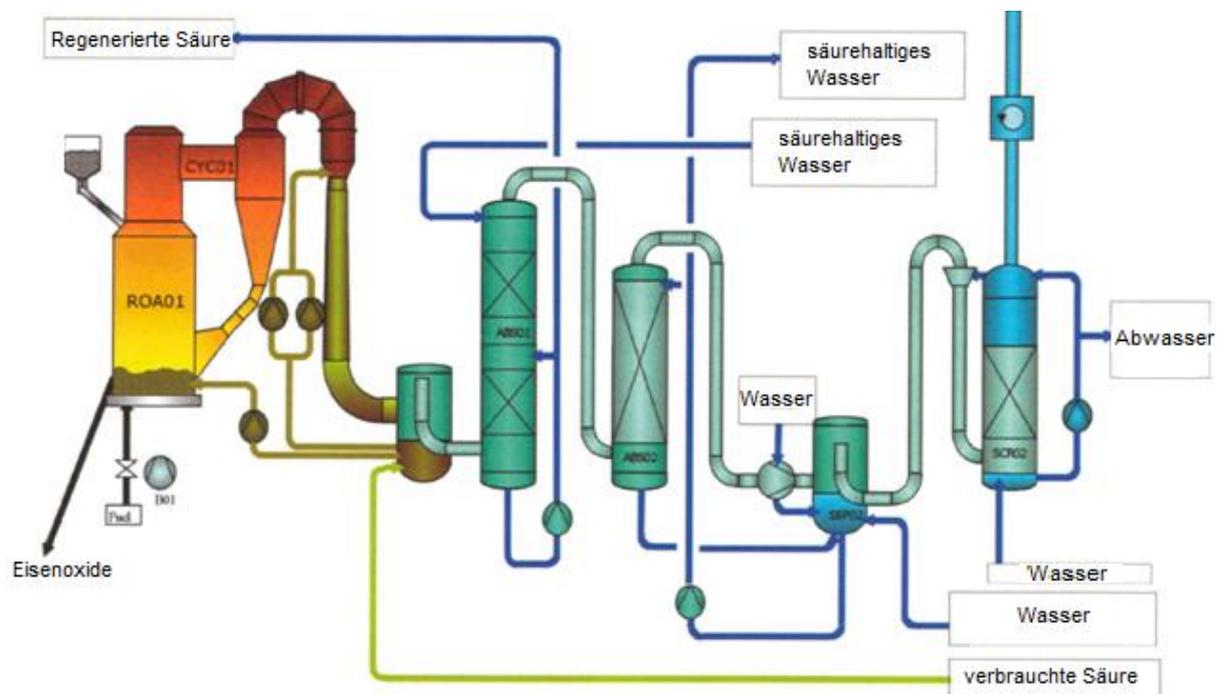
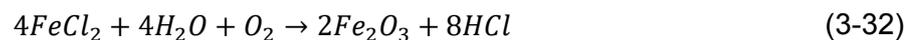
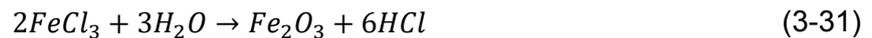


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Säureregeneration [54]

Die Ausgangsstoffe der Regeneration sind Erdgas, Luft und die verbrauchte Säure. Eine optimale Prozessführung ist bei einer Metallkonzentration von 110-130 g/L Säure möglich. Wird dieser Wert wesentlich überschritten, ist es notwendig, die Säure mit Wasser zu verdünnen. Dabei ist jedoch zu beachten, dass ein höherer Wassergehalt einen höheren Energieverbrauch mit sich bringt. Als Energiequelle dient Erdgas. Alternative Energieträger können flüssige Brennstoffe, Koksofenabgase oder Hochofenabgase sein. Bei einer Temperatur von 850 °C sind die Reaktionen (3-30)-(3-33) vorherrschend:



Es entsteht ein Metalloxid-Granulat mit einer schichtförmigen Struktur, dargestellt in Abbildung 3.5.

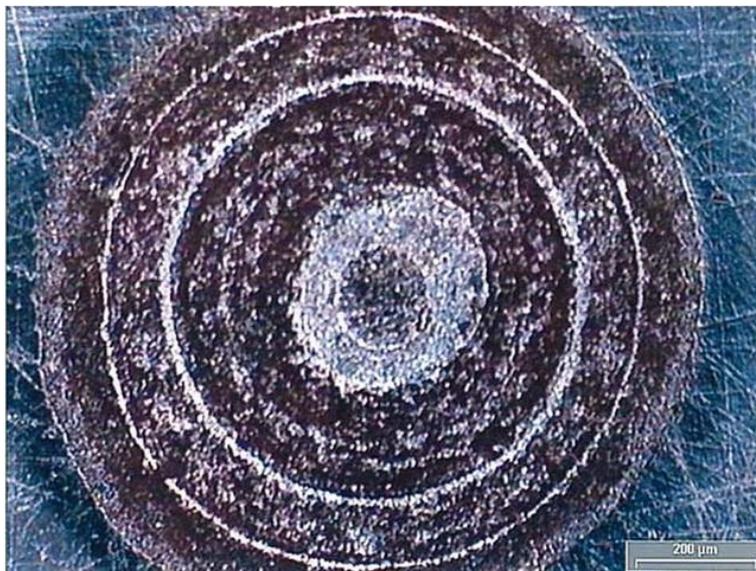


Abbildung 3.5: Aufbau eines Eisenoxid-Granulats [55]

Wie es zu dieser Struktur kommt, ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Die verbrauchte Säure bildet um ein bestehendes Oxidteilchen einen Flüssigkeitsfilm aus. Dabei verdampft bei steigender Temperatur das in der Säure enthaltene Wasser und freies HCl, während eine Metallchlorid-Schicht auf dem Oxid verbleibt. Diese Schicht reagiert gemäß Reaktion (3-31) und (3-32), wodurch eine Metalloxid-Schicht um den bestehenden Oxid-Kern entsteht.

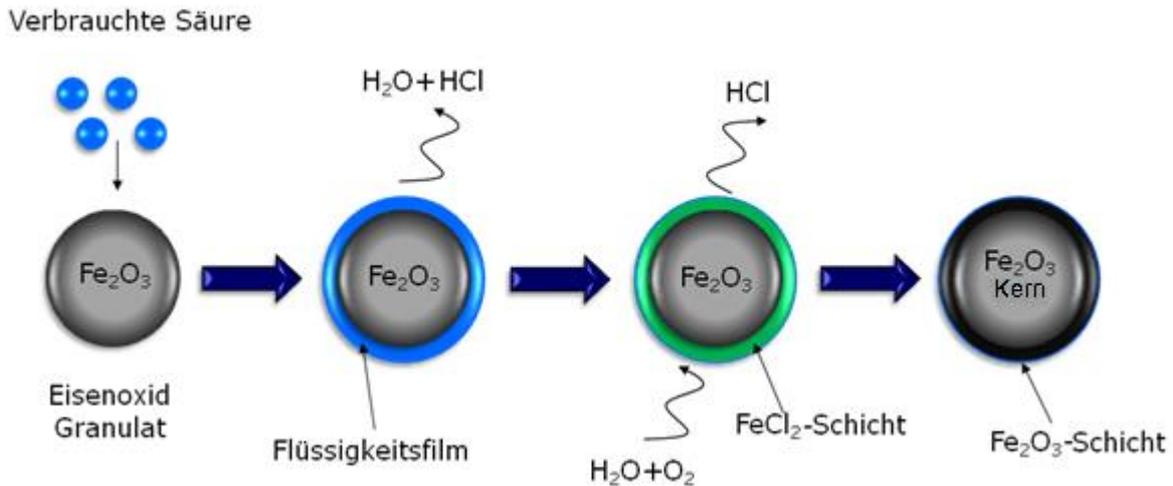


Abbildung 3.6: Chemischer Ablauf der Säureregeneration [55]

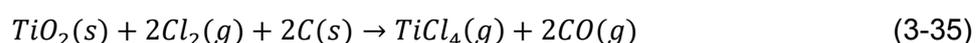
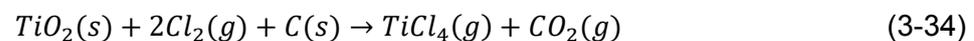
Das Reaktionsgas, bestehend aus den Verbrennungsabgas, nicht reagierter Luft, HCl und Wasserdampf verlässt den Reaktor über einen Abzug. Ein nachgeschalteter Zyklonscheider trennt die gasförmigen Komponenten von mitgerissenen festen Oxidteilchen, welche zurück in den Fließbettreaktor gelangen. Durch eine Reihe von Absorbern entsteht aus dem gasförmigen HCl zusammen mit Wasser eine 18-20%ige Salzsäure. Diese enthält nur noch geringe Anteile an Metallchloriden und findet erneut als Laugungsmittel Einsatz.

3.2 Ti-Cons-Verfahren

Der Pigment-Herstellungsprozess von Ti-Cons basiert auf dem Chloridverfahren. Die Prozessschritte lauten Chlorierung, Kondensation, TiCl_4 -Reinigung und TiCl_4 -Verbrennung. Als Ausgangsstoff dient dabei der entstehende synthetische Rutil aus dem Upgrading-Prozess.

3.2.1 Chlorierung

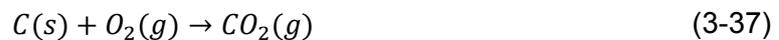
Der erste Schritt des Chloridprozesses ist die Metallchlorierung. Ausgangsstoffe sind der synthetische Rutil, Sauerstoff (O_2), Koks (C), Chlor (Cl_2), Chlorwasserstoff (HCl), Kohlenstoffdioxid (CO_2), Stickstoff (N_2) und Natriumchlorid (NaCl). Die Chlorierung der Metalle findet in einem Wirbelschichtreaktor statt. Die Vorteile eines Fließbettes sind die aufgrund der guten Durchmischung schnelle Reaktionszeit und ein homogenes Temperaturfeld. Der Eintrag der festen Rohstoffe erfolgt seitlich, der des Reaktionsgases von unten im Reaktor. Der Prozess verläuft kontinuierlich. Die für die Chlorierung des Titanoxids verantwortlichen Hauptreaktionen sind:



und



Gemäß dem Boudouard-Gleichgewicht sind die Gehalte an Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid sehr stark temperaturabhängig. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht von Reaktion (3-36) auf die rechte Seite und die Bildung von Kohlenstoffmonoxid ist während des Prozesses bevorzugt. Reaktion (3-34) und (3-35) sind exotherm, Gleichung (3-36) endotherm. Die Summe aller Reaktionen, welche während des Chlorierungsverfahrens auftreten, ist exotherm. Doch der Wärmeverlust ist vor allem bei kleineren Reaktoren so hoch, dass das Beimischen von Sauerstoff zu dem Reaktionsgas notwendig ist, um die gewünschte Prozesstemperatur aufrecht erhalten zu können. Der Sauerstoff verbrennt, je nach Temperatur, gemäß Reaktion (3-37):

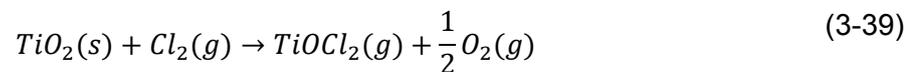


und Reaktion (3-38)

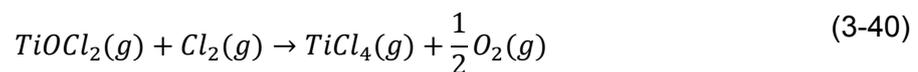


und liefert so zusätzliche Energie.

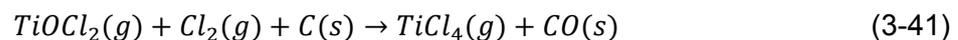
Zusätzlich zu den oben genannten Reaktionen (3-34) und (3-35) kann Titandioxid auch anders reagieren. Der Einsatz von Chlorwasserstoff (HCl) im Reaktionsgas begünstigt die sonst so schwer ablaufende Reaktion zum Titanoxichlorid, nach Gleichung (3-39):



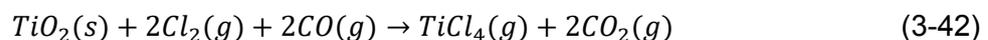
Das gebildete Oxichlorid reagiert anschließend weiter zu Titanotetrachlorid nach Reaktion:



oder nach Reaktion:

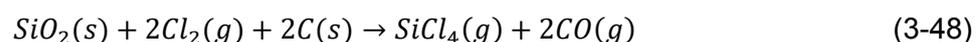
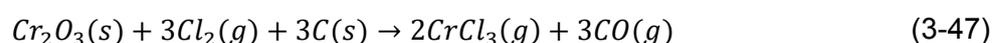
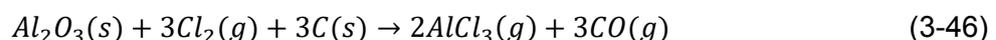
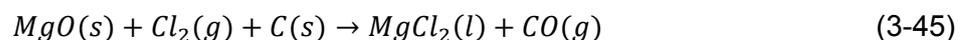
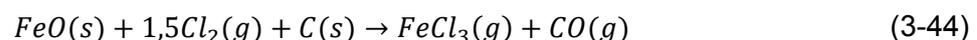
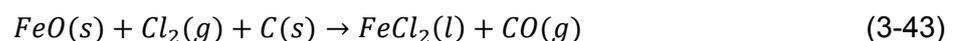


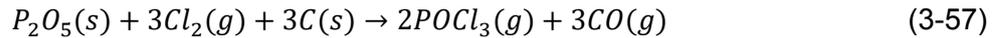
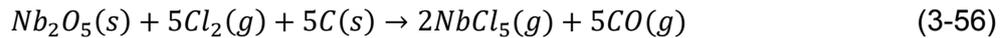
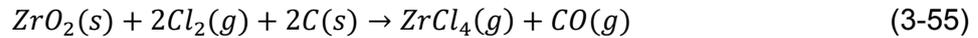
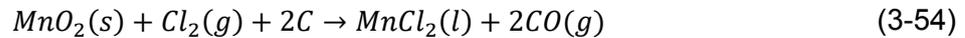
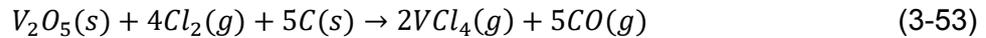
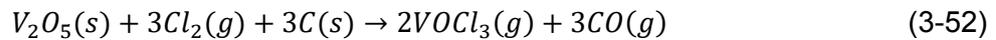
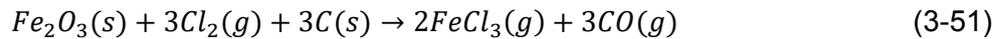
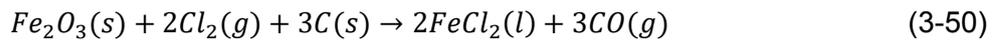
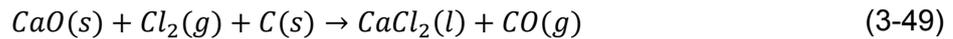
Durch den steigenden Kohlenmonoxid-Gehalt ist auch die Reaktion von Titandioxid nach Gleichung (3-42):



möglich.

Während des Chlorierungsprozesses kommt es zur Reaktion der Begleitelemente mit dem Chlor, nach den Gleichungen (3-43)-(3-57).





Das thermodynamische Gleichgewicht der betrachteten Reaktionen der Verunreinigungen (3-43)-(3-57) unter den vorherrschenden Temperaturen liegt auf der Seite der Produkte. Diese verlassen zusammen mit den anderen Reaktionsprodukten und den inerten Bestandteilen den Reaktor durch die Abgasabsaugung.

Ein Aerozyklon trennt die gasförmigen von den nichtgasförmigen Reaktionsprodukten. In Tabelle 3.1 sind die Schmelz- und Siedepunkte der entstehenden Metallchloride angeführt. Aus dieser Liste ist zu entnehmen, dass bei einer Prozesstemperatur von ca. 750 °C SiCl_4 , POCl_3 , VOCl_3 , TiCl_4 , VCl_4 , NbCl_5 , FeCl_3 , ZrCl_4 und AlCl_3 gasförmig vorliegen.

Tabelle 3.1: Schmelz- und Siedetemperaturen der auftretenden Chlorverbindungen [56]

| Komponente | Schmelztemperatur in °C | Siedetemperatur in °C |
|-----------------|-------------------------|-----------------------|
| SiCl_4 | -69 | 58 |
| POCl_3 | 1,25 | 107 |
| VOCl_3 | -79 | 127 |
| TiCl_4 | -25 | 136 |
| VCl_4 | -28 | 148 |
| AlCl_3 | 193 (*) | 180 |
| NbCl_5 | 204,7 | 254 |
| FeCl_3 | 304 | 316 |
| ZrCl_4 | 437 | 331 |
| FeCl_2 | 677 | 1023 |
| MnCl_2 | 652 | 1190 |
| CrCl_3 | 1152 | 1300 |
| MgCl_2 | 714 | 1412 |
| CaCl_2 | 772 | 1935 |

(*) sublimiert bei 180 °C

Die höher siedenden Chloride scheiden sich zusammen mit dem inerten und nichtreagierten Material im Aerozyklon von der gasförmigen Fraktion ab. Die Firma Ti-Cons geht davon aus, dass 4,5 % des eingebrachten Titan und 90 % des Siliziumdioxids nicht reagiert und im festen Zustand verbleibt. Abbildung 3.7 zeigt den schematischen Ablauf des Metallchlorierungsprozesses. Die Darstellung erläutert, welche Materialien als Rohstoffe dienen und welche Produkte gasförmig, oder nicht gasförmig anfallen.

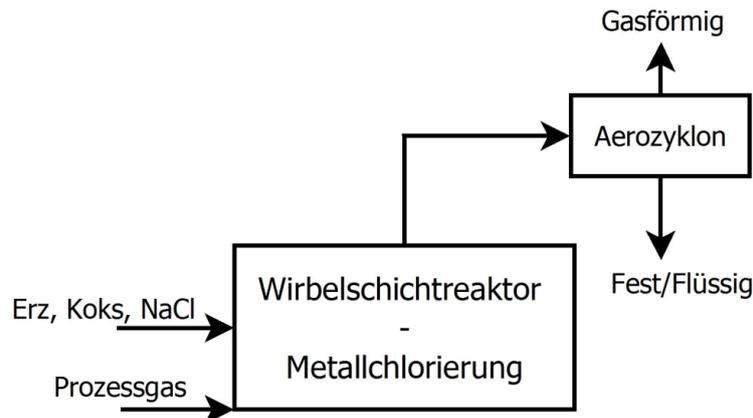


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Metallchlorierung

Die gasförmige Fraktion gelangt in den nächsten Prozessschritt, die Kondensation (beschrieben in Kapitel 3.2.2).

Eine Behandlung der nichtgasförmigen Fraktion ist auf Grund der chloridhaltigen Bestandteile notwendig. Die Firma Ti-Cons bietet dafür verschiedene Möglichkeiten an. Diese basieren auf der Neutralisation der metallchloridreichen Flüssigkeit durch Kalziumhydroxid und verschiedenen Wasch- und Filterstufen. Bei einer Variante erfolgt zunächst durch Zugabe von Wasser das Lösen einiger Komponente. Eine Filtrierung trennt nun die festen von den flüssigen Bestandteilen. Der Filterkuchen enthält hauptsächlich Kohlenstoff und Siliziumdioxid. Ist der Gehalt an SiO_2 nicht zu hoch, ist ein Einsatz des Filterkuchens in der Stahlindustrie möglich. Durch Zugabe von Kalzium- und Natriumhydroxid erfolgt eine Neutralisation des übrig gebliebenen Filtrats. Anschließend findet erneut eine Filtration statt. Übrig bleibt eine neutralisierte Lösung, welche in das Abwasser gelangt und ein unlöslicher Filterkuchen, der deponiert wird.

3.2.2 Kondensation

In einer ersten Direkt-Kondensation hat das gasförmige Produkt der Metallchlorierung die Möglichkeit zu verflüssigen. Jene Bestandteile, welche nicht kondensieren, gelangen in das Tieftemperatur-Kondensationsaggregat. Ein Kühlmittel kühlt dieses Aggregat auf eine Temperatur knapp unterhalb des Siedepunktes von Titan-tetrachlorid. Das Kondensat, nachfolgend als Roh- TiCl_4 bezeichnet, bestehend aus TiCl_4 , VOCl_3 , VCl_4 , NbCl_5 , ZrCl_4 , AlCl_3 und FeCl_3 , kommt in den Roh- TiCl_4 -Tank, von dem es weiter in die Kapitel 3.2.3

beschriebene TiCl_4 -Reinigung geht. In Abbildung 3.8 ist der Prozessschritt „Kondensation“ dargestellt.

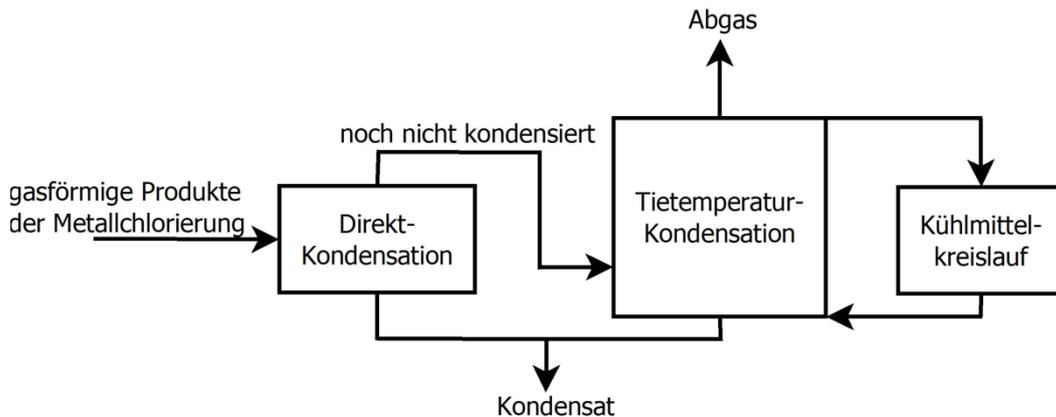


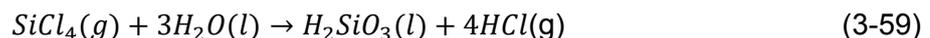
Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Kondensation

Jene Bestandteile, welche nicht kondensieren, verlassen über das Abgas das Tieftemperatur-Kondensationsaggregat. Das Abgas besteht vorwiegend aus CO , CO_2 , N_2 , HCl , und SiCl_4 . Des Weiteren geht die Firma Ti-Cons davon aus, dass 0,2 % des TiCl_4 nicht kondensieren und in der gasförmigen Phase verbleiben.

Durch eine anschließende Abgasreinigung ist die Gewinnung verschiedener Nebenprodukte möglich. In einem Wäscher reagiert das TiCl_4 mit Wasser zu dem wertvolleren TiOCl_2 nach Gleichung (3-58):



Auf die gleiche Art ist die Trennung des SiCl_4 aus dem Abgas möglich:



Die Gewinnung des Chlorwasserstoffs aus dem Abgas erfolgt in einem HCl -Wäscher. Es entsteht eine 28%iger HCl -Lösung, welche erneut Einsatz finden kann. Durch den hohen Kohlenmonoxidgehalt ist abschließend eine Nachverbrennung nötig.

3.2.3 TiCl_4 -Reinigung

Der Prozessschritt TiCl_4 -Reinigung dient dazu, um die restlichen noch vorhandenen Metallchloride, wie NbCl_5 , ZrCl_4 , POCl_3 , AlCl_3 , VOCl_3 und VCl_4 , zu entfernen. Ausgehend von einem vanadiumhaltigen synthetischen Rutil entstehen bei der Metallchlorierung nach Gleichung (3-52) und (3-53) VOCl_3 und VCl_4 , welche, wie in Tabelle 3.1 abzulesen, einen ähnlichen Siedepunkt wie Titan-tetrachlorid besitzen und deshalb sehr schwer von diesem abzutrennen sind. Aus diesem Grund ist es notwendig, die Chloride des Vanadiums in eine Verbindung zu überführen, welche leichter vom TiCl_4 herauszulösen ist. Dies geschieht durch die Zugabe des Reduktionsmittels Schwefelwasserstoff (H_2S). Dieser reagiert mit VOCl_3 und VCl_4 nach folgenden Gleichungen:



Die dabei entstehenden Stoffe, $VOCl_2$ und VCl_3 siedend wesentlich höher als deren Edukte und können dadurch einfacher vom Titan-tetrachlorid abgetrennt werden. Eine nahezu vollständige Entfernung des Vanadiums ist notwendig, da bereits ein geringer Gehalt zu einer Gelbfärbung des Pigmentes führt [57]. Ist der synthetische Rutil frei von Vanadium, kann auf diesen Behandlungsschritt verzichtet werden.

Das Roh- $TiCl_4$ gelangt zuerst in den Verdampfer. Dort findet eine vollständige Überführung des Einsatzstoffes in die Gasphase statt. In der Rektifikationskolonne kommt es zu einer selektiven Destillation der Metallchloride $NbCl_5$, $ZrCl_4$, $AlCl_3$, VCl_3 und $VOCl_2$. Das Titan-tetrachlorid besitzt als einzige Komponente einen wesentlich niedrigeren Siedepunkt und verbleibt in der Gasphase. Die Verflüssigung des reinen $TiCl_4$ findet durch den Kontakt des mit im Kreislauf geführten, gekühlten Titan-tetrachlorids, in einem nachgeschalteten Aggregat statt. Abbildung 3.9 stellt schematisch den Ablauf des Reinigungsprozesses dar. Das reine Titan-tetrachlorid gelangt anschließend in den letzten Prozessschritt, die $TiCl_4$ -Verbrennung.

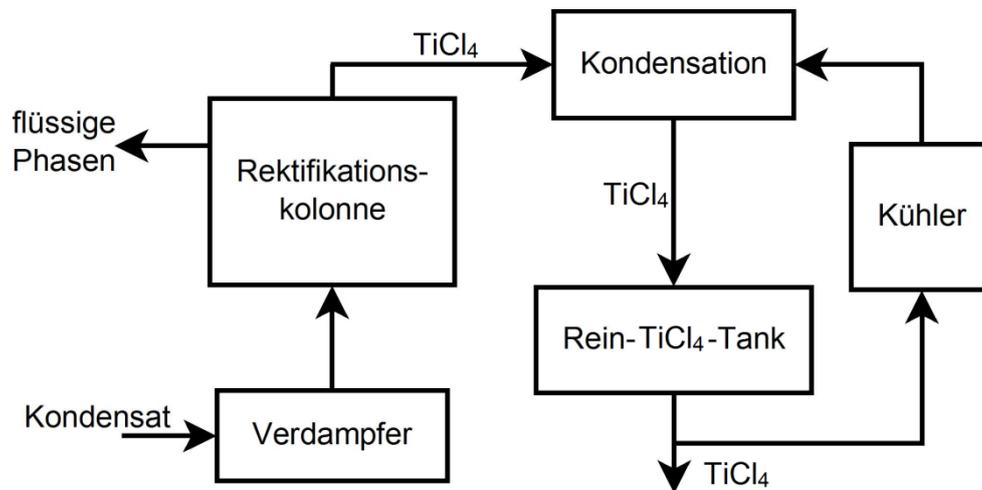
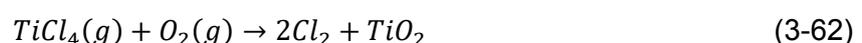


Abbildung 3.9: Darstellung des Reinigungsprozesses des Titan-tetrachlorids

3.2.4 $TiCl_4$ -Verbrennung

Der abschließende Prozessschritt umfasst die Oxidation des Titan-tetrachlorids zu Titandioxid nach Gleichung (3-62):



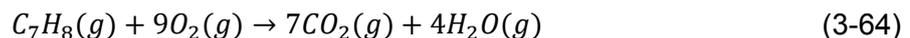
Dieser Oxidationsreaktion gehen einige Vorbehandlungsschritte voraus. Um die für die Reaktion (3-62) notwendige Temperatur von mindestens 1650 °C zu erlangen, werden die beiden Ausgangsstoffe, Titan-tetrachlorid und Sauerstoff, getrennt voneinander vorbehandelt. In Abbildung 3.10 ist schematisch der Verlauf der $TiCl_4$ -Verbrennung dargestellt.

In einem TiCl_4 -Erhitzer erreicht das Titan durch die indirekte Beheizung mit einer Erdgasflamme eine Temperatur von ca. 800 °C. Das vorgeheizte TiCl_4 gelangt anschließend in den AlCl_3 -Generator, in dem eine Vermischung mit Aluminiumtrichloriden stattfindet. Die Aluminiumtrichloride entstehen durch die Reaktion von feinem Aluminiumpulver mit Chlorgas gemäß folgender Gleichung:



Es ist bekannt, dass Aluminium in Form von AlCl_3 während der Verbrennung als Rutilisierungspromotor wirkt, somit die Größenverteilung der Teilchen positiv beeinflusst und die anwendungstechnischen Eigenschaften verbessert [58]. Alkali- oder Erdalkalimetallsalze üben ähnlich positive Effekte aus. Die Anwesenheit dieser Zusatzelemente bewirkt eine Verminderung der Korngröße und eine gleichmäßigere Verteilung der Körner des Titandioxids. Aus diesem Grund setzt Ti-Cons Kaliumchlorid ein, um die Eigenschaften des Pigments zu verbessern. Der Eintrag des Salzes erfolgt allerdings getrennt, von der AlCl_3 -Zugabe, in der sogenannten Vor-Brennkammer. Das TiCl_4 - AlCl_3 -Gemisch gelangt anschließend in die Hauptbrennkammer, in welcher die Oxidation stattfindet.

Parallel läuft die Vorbehandlung des Sauerstoffs. Hierbei erfolgt die Temperaturerhöhung des O_2 ähnlich der Erwärmung des TiCl_4 , in einem Sauerstoffüberhitzer mittels Erdgasflamme. Dabei steigt die Temperatur des Sauerstoffs auf 950 °C. Da aber ein Wert von mindestens 1650 °C notwendig ist, erfolgt eine weitere Erwärmung in der Vor-Brennkammer, um die verbleibende Energielücke zu schließen. In dieser Brennkammer verdampft und verbrennt anschließend der eingesetzte Brennstoff Toluol (C_7H_8) gemäß folgender Gleichung (3-64):



Die dabei freiwerdende Energie erwärmt den Sauerstoff auf bis zu 1700 °C.

In diesem Teilschritt erfolgt auch die Zugabe des Kaliumsalzes für die Verbesserung der Produkteigenschaften. Das Chargieren kann in wässriger Form oder zusammen mit Stickstoff (N_2) als Aerosol stattfinden. Die Beimischung des KCl geschieht vor dem Eintritt in die Vor-Brennkammer, im rechten Winkel zu der Toluol-Leitung. Beide Komponente besitzen dabei in etwa die gleiche Strömungsgeschwindigkeit. Das anschließende Eindüsen erfolgt zentral in die Vor-Brennkammer. Diese Art der Beimischung führt zu einer sehr gleichmäßigen Verteilung des Kaliumsalzes. Die hohen Temperaturen bewirken eine maximale Dissoziation der Lösungs- oder Aerosolkomponenten entsprechend Gleichung (3-65):



Damit wird auch eine sehr hohe Ionenkonzentration erreicht. Aufgrund der Strömung gelangen die hochaktiven Ionen dann rasch in die Reaktionszone der Hauptbrennkammer. Durch die hohe Temperatur und die zentrale Zugabestelle verteilen sich die reaktiven

Metallionen sehr homogen im Titan-tetrachlorid-Sauerstoff-Reaktionsgemisch, wodurch die beste Wirkung erzielt werden kann. In der Haupt-Brennkammer läuft schließlich die Oxidation des Titan-tetrachlorids (Gleichung (3-62)) ab. Es liegt eine hohe Reaktionskinetik vor, gefolgt von einem Heranwachsen der Titan-dioxid-Keime. Durch die Adsorption der in Gleichung (3-65) gebildeten Kaliumionen ist das Wachstum und eine Agglomeration der Pigmente stark eingeschränkt [59]. Ein rasches Abkühlen unter 600 °C unterstützt diesen Effekt. Diese Maßnahmen führen zu einer feinen Kornverteilung und guten Produkteigenschaften.

Parallel zur Oxidation des Titan-tetrachlorides kommt es zur Reaktion des Aluminiumtrichlorids zu Aluminiumoxid nach folgender Gleichung:



Das Chlorgas reagiert mit dem Wasserdampf, welches während der Toluol-Verbrennung (Gleichung (3-64)) entsteht, zu Salzsäure nach Gleichung (3-67):



Die gebildeten Produkte TiO_2 , Al_2O_3 und HCl gelangen mit dem übrig bleibenden O_2 , N_2 und den Nebenprodukten CO_2 und Cl_2 über eine Kühlstrecke in den Sackfilter. Dort erfolgt die Trennung der festen von den gasförmigen Bestandteilen. Einströmendes Stickstoffgas bläst das Produkt der Verbrennung durch einen Filter. Die gasförmige Fraktion, bestehend aus HCl , Cl_2 , O_2 , CO_2 und N_2 , strömt durch den Filter und findet im ersten Prozessschritt Chlorierung erneut als Reaktionsgas Anwendung. Die Feststoffe TiO_2 und Al_2O_3 dringen nicht durch den Filter und können abgedehnt werden. Beide dienen als Grundkörper für die Pigmentnachbehandlung.

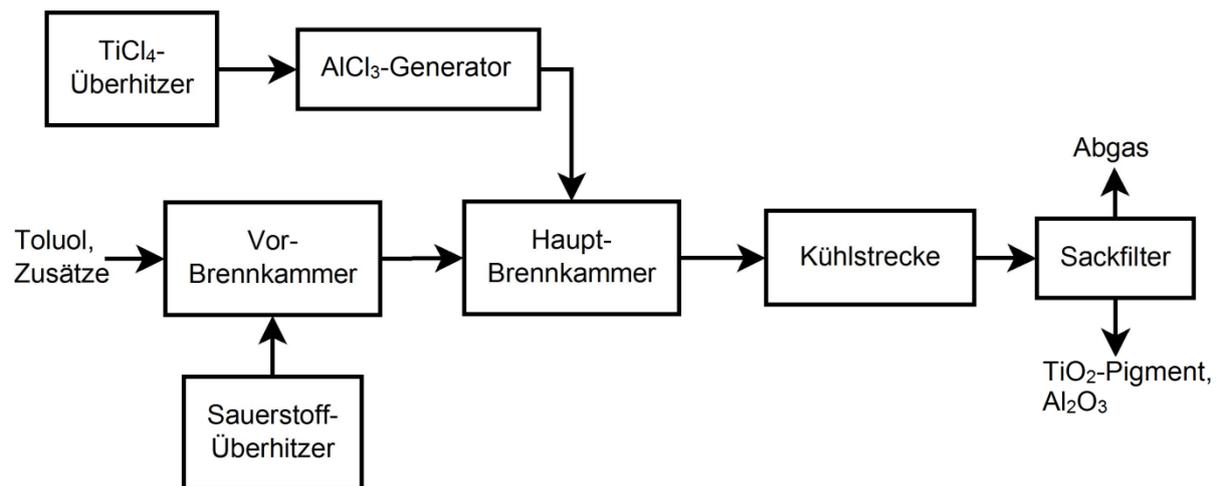


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der $TiCl_4$ -Verbrennung

4 Berechnung der Massen- und Energiebilanz des kombinierten Verfahrens

Die Berechnung der Massen- und Energiebilanz erfolgt mit Hilfe von MS-Excel. Bei den meisten Reaktionen wird idealerweise eine vollständige Umsetzung angenommen. Für unvollständig umgesetzte Reaktionen sind, basierend auf Versuchsergebnissen, Erfahrungen der CMI-Angestellten und der Simulationssoftware HSC Chemistry, Umsatzfaktoren festgelegt. Die Excel-Tabelle besteht aus mehreren Datenblättern:

- „Eingabetabelle“: Hier sind Ilmenitzusammensetzung, sämtliche Prozessparameter und zusätzliche Einträge angegeben.
- „Berechnung mol pro s“: In diesem Datenblatt findet die Berechnung der einzelnen Prozessschritte statt. Die Kalkulation bezieht sich auf die Einheit „Mol pro Sekunde“. Ausschließlich in diesem Datenblatt ist die Eingabe der Umsatzfaktoren möglich.
- „Wärmebilanz“: Hier erfolgt die Berechnung der Energie, welche für das Erreichen der erforderlichen Prozesstemperaturen notwendig ist.
- „Überprüfung Massenbilanz“: Dieses Datenblatt stellt sicher, dass für jeden Prozessschritt, die Summe der Massenbilanz Null ergibt.
- „Verbräuche pro t Pigment“: In diesem Blatt sind einerseits die für die einzelnen Prozessschritte notwendigen Betriebsmittel, andererseits die Bei-, Abfall- und Endprodukte gelistet. Die Einheit ist „Kilogramm pro Tonne hergestelltem TiO_2 -Pigment“. Diesen Daten dienen zur Berechnung der Betriebskosten.
- „Fließbild mit Massenstrom“: Dieses Datenblatt bietet eine graphische Darstellung des kombinierten Verfahrens mit angegebenen Massenströmen.
- „Regenerationsströme“ und „Heizwertberechnung Abgas“: Diese zwei Datenblätter dienen dazu, um einen Überblick zu bekommen, für welche Ströme eine Rückführung in den Prozess sinnvoll ist.

Die Berechnung der Massen- und Energiebilanz des kombinierten Verfahrens erfolgt für zwei verschiedene Varianten der Prozessführung. Der Unterschied zwischen diesen besteht in der Rückführung der Neben- und Abfallprodukte einzelner Prozessschritte in vorhergehende Verfahrensabläufe. Variante 1 ist jene Berechnung, bei der keine Verwertung der Neben- und Abfallprodukte aus der Chloridtechnologie im Upgrading-Prozess stattfindet. Diese Kalkulation dient zur Ermittlung der Zusammensetzung der Abfallströme aus dem Chloridverfahren und als Vergleichsbasis für Variante 2. Die Zusammensetzung der Ströme ist im Datenblatt „Regenerationsströme“ aufgelistet. Eine Darstellung dieses Datenblattes ist in Abbildung 4.1 zu sehen. Eine Rückführung ist durch den Einsatz in die Säureregeneration möglich.

| | M [g/mol] | SLL | Kalzination | Chloridprozess | | Kondensation | Rektifikation | Gesamt |
|---------------|-----------|-----------|-------------|--------------------------|----------------------|----------------|---------------|-----------|
| | | kg/h | kg/h | gelöste Chloride kg/h | Filterkuchen kg/h | Lösung kg/h | kg/h | kg/h |
| Rein Elemente | | | | | | | | Spalte1 |
| C | 12,01 | - | | - | 688,99 | | | 688,99 |
| HCl in Säure | 36,46 | 1.723,13 | 105,03 | 49,19 | 16,44 | 155,85 | | 2.049,64 |
| H2O | 18,02 | 50.323,67 | 3.973,17 | 6.745,20 | 2.254,53 | 474,95 | | 63.771,53 |
| NaCl | 58,44 | - | - | 3,47 | 1,16 | | | 4,63 |
| TiO2 | 79,90 | - | - | - | 381,89 | | | 381,89 |
| FeO | 71,85 | - | - | - | - | | | - |
| Fe2O3 | 159,69 | - | - | - | - | | | - |
| Cr2O3 | 151,99 | - | - | - | - | | | - |
| Al2O3 | 101,96 | - | - | - | - | | | - |
| MgO | 40,32 | - | - | - | - | | | - |
| CaO | 56,08 | - | - | - | - | | | - |
| SiO2 | 60,10 | - | - | - | 575,10 | | | 575,10 |
| FeCl2 | 126,75 | 10.366,09 | | 394,02 | 131,70 | | - | 10.891,81 |
| FeCl3 | 162,20 | 165,38 | | - | - | | - | 165,38 |
| CrCl3 | 158,35 | - | | - | - | | - | - |
| AlCl3 | 133,34 | 1.096,06 | | - | - | | 10,55 | 1.106,62 |
| MgCl2 | 95,21 | 2.122,68 | | 15,32 | 5,12 | | - | 2.143,12 |
| CaCl2 | 110,98 | 669,94 | | 4,83 | 1,62 | | - | 676,39 |
| SiCl4 | 169,90 | - | | - | - | 180,64 | - | 180,64 |
| TiOCl2 | 134,79 | 266,70 | | - | - | 27,34 | | 294,04 |
| Gesamt | | 66.733,66 | 4.078,20 | 7.452,36 | 4.114,94 | 838,79 | 10,55 | 83.228,50 |

Abbildung 4.1: Screenshot der Excel-Tabelle der chemischen Zusammensetzungen der Regenerationsströme

In Anbetracht der Bestandteile der Abfallströme ist nur die Rückführung der Neben- und Abfallprodukte aus dem Prozessschritt der Chlorierung sinnvoll. Der hohe Silizium-Gehalt im Abgaskondensat verhindert den Einsatz in der Säureregeneration. Das Nebenprodukt der Rektifikation ist dafür ebenfalls nicht geeignet.

Des Weiteren erfolgt eine Berechnung der Abgaszusammensetzung der Kondensationsabgasbehandlung aus dem Chloridprozess. Sie ist im Datenblatt „Heizwertberechnung Abgas“ aufgelistet. Sie zeigt, dass das Abgas durch den hohen Kohlenmonoxidgehalt erneut als Heizgas Einsatz finden kann.

Unter Berücksichtigung der Zusammensetzung der Abfall- und Abgasströme ergibt sich die Prozessführung für Variante 2. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 4.2 ersichtlich.

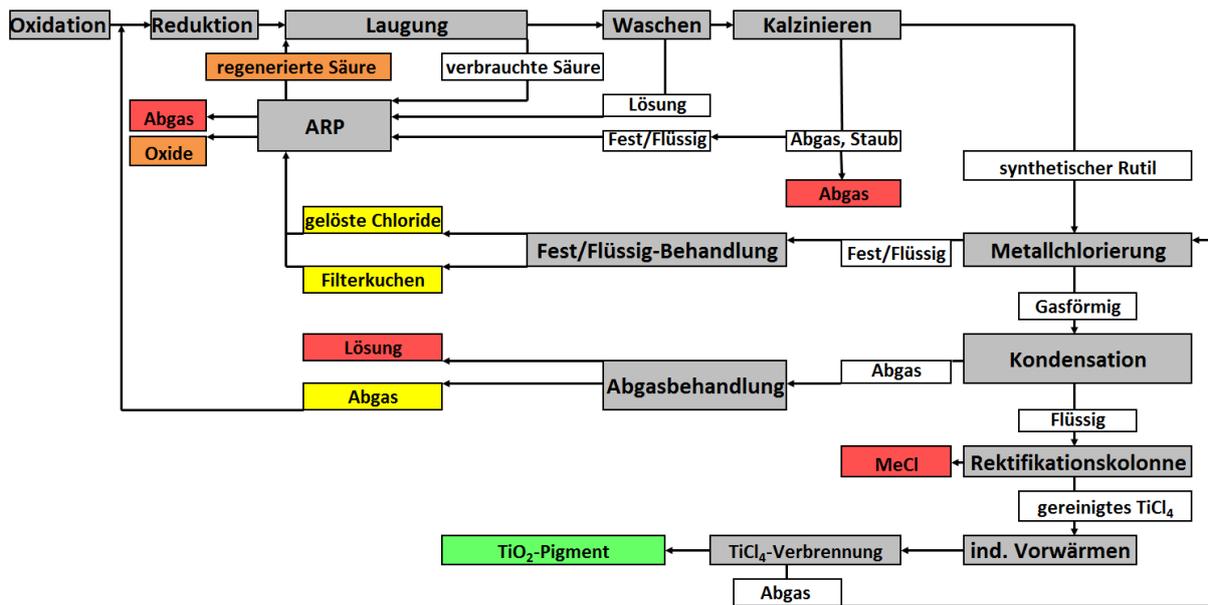


Abbildung 4.2: Darstellung des kombinierten Verfahrens (Variante 2)

Diese Prozessführung gilt in der dieser Arbeit auch als „kombiniertes Verfahren“. Dabei kommt es zur Rückführung des Abfallstromes der Chlorierung in die Säureregeneration und dem erneuten Einsatz des Abgases der Kondensation als Heizgas während der Reduktion im Upgrading-Prozess.

Zu beachten ist, dass die Integration der Abfallströme entscheidend von ihrer chemischen Zusammensetzung abhängt. Diese wiederum ist fest an die Bestandteile des eingesetzten Ilmenits gebunden. Für Berechnungen mit einem anderen Rohstoff ist es notwendig, die Analysen der Regenerationsströme zu überprüfen, um sicher zu stellen, dass ein erneuter Einsatz der verschiedenen Abfall- und Nebenprodukte möglich ist.

In den folgenden Kapiteln ist die Berechnung der Massen- und Energiebilanz für die einzelnen Prozessschritte näher beschrieben.

4.1 Rohstoff

Als Ausgangsmaterial dient ein Ilmenit, zur Verfügung gestellt von Titanium Company of Panzihua Steel & Iron Corporation. Die Partikelgröße reicht von 10 μm bis 150 μm . Die chemische Zusammensetzung ist in Tabelle 4.1 zu sehen.

Tabelle 4.1: Zusammensetzung Ilmenit

| Bestandteile | Massenprozent in % |
|--------------------------------|--------------------|
| TiO ₂ | 48,10 |
| FeO | 37,54 |
| MnO | 0,73 |
| Al ₂ O ₃ | 2,55 |
| MgO | 5,47 |
| CaO | 2,06 |
| SiO ₂ | 3,55 |

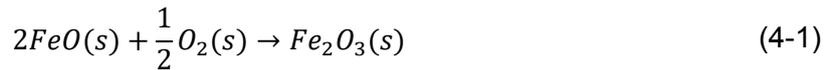
4.2 Oxidation

Die Eingabetabelle für die Berechnung der Oxidation ist in Abbildung 4.3 zu sehen. Die Eingabe erfolgt in den orange gefärbten Kästchen. Der Durchsatz an Ilmenit beträgt 20.000 kg/h und die Oxidation läuft bei einer Temperatur von 900 °C ab. Die eingesetzte Menge Luft setzt sich aus der Menge Sauerstoff, welche für eine vollständige Oxidation notwendig ist, überstöchiometrisch berücksichtigt mit einem Faktor von 1,1, und die notwendige Menge an O₂ für die Verbrennung des Methans, bei einer Luftzahl λ von 1,1 zusammen. Der Anteil des zugeführten Erzes, welcher als Staub mit dem Abgas den Prozess verlässt, ist in dieser Berechnung mit 0 % festgelegt. In der Praxis verlässt eine gewisse Menge des Einsatzes als Staub das Drehrohr, jedoch trennt eine nachgeschaltete Filteranlage diesen von dem Abgas und führt sie zurück in den Prozess. Aus diesem Grund geht die Massenbilanzberechnung idealerweise von einem Staubanteil von 0 % aus, da kein Feststoffanteil verloren geht.

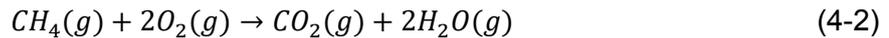
| | | |
|--|-----------|-------------------|
| Oxidation | | |
| Durchsatz | 18.000,00 | kg/h |
| Prozesstemperatur | 900,00 | °C |
| Lufteinsatz | 6.267,58 | kg/h |
| Für vollständige Oxidation benötigte Luft (Überstöchiometrisch mit) | 3.210,38 | kg/h |
| | 1,10 | |
| Für CH ₄ Verbrennung | 2.736,15 | kg/h |
| Luftzahl: | 1,10 | |
| Energie Benötigt | 2,40 | Mwh/h |
| Methan benötigt | 216,77 | m ³ /h |
| Methan Einsatz | 220,00 | m ³ /h |
| Staubanteil (Einsatz Oxidation) | - | % |
| Kühlen nach Oxidation | | |
| Zu kühlende Wärmemenge | 1,58 | Mwh/h |
| Lufteinsatz | 6.267,58 | kg/h |
| Min. Lufteinsatz benötigt für OX. | 6.267,58 | kg/h |

Abbildung 4.3: Screenshot der Eingabetabelle für den Prozessschritt der Oxidation

Die stattfindenden Oxidationsreaktionen sind in Kapitel 3.1.1 durch die Gleichungen (3-1)-(3-5) beschrieben. Bei der Berechnung der Massenbilanz ersetzt jedoch die vereinfachte Reaktion (4-1)



die Oxidationsreaktionen (3-1)-(3-4) von Ilmenit. An den Stoffmengen ändert sich dadurch nichts. Die Oxidation des Manganoxids zu -dioxid verläuft gemäß Gleichung (3-5). Für die Massenbilanz ist außerdem die Reaktion des Brennstoffes (Erdgas) zur Erhaltung der Prozesstemperatur notwendig. In der Massenbilanzberechnung besteht das Erdgas vollständig aus Methan. Die dazugehörige Verbrennungsreaktion läuft gemäß Gleichung (4-2) ab:



Ein Screenshot der Berechnung der Massenbilanz für den Prozessschritt der Oxidation ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Die grün gefärbte Reihe steht für den Einsatz, bestehend aus Ilmenit, Methan und Luft. Die Kästchen in orange entsprechen der Umsetzungsraten der Reaktionen. Im Laufe des Prozesses oxidieren 95 % der eingesetzten Menge von MnO und FeO. Dieser Faktor basiert auf Auswertungen ähnlicher Prozesse und Werten aus der Literatur und kann im Falle einer Abweichung geändert werden. Die rot hinterlegten Reihen stehen für jene Komponenten, welche den Prozess über das Abgas verlassen. Eine Filteranlage trennt den Staub vom Abgas und führt ihn zurück in den Prozess.

| | | Oxidation | | | | | | | | |
|----------------|--------|---------------|-------------|--------------------|-------------------|------------|---------------------|--------------|---------|-------|
| | | Einsatzstoffe | | | O2 | | Neu gebildete Oxide | | Austrag | |
| | | Gesamt | Einsatz Erz | Einsatz Zusätzlich | Verbrauch mol/mol | Umsatz [%] | | Oxd. Ilmenit | Staub | Abgas |
| M [g/mol] | | | | | | | | | | |
| Prozessgas | | | | | | | | | | |
| O2 | 32,00 | 12,59 | - | | | | | | | 1,14 |
| N2 | 28,01 | 46,93 | - | | | | | | | 46,93 |
| CO2 | 44,01 | 0,02 | - | | | | | | | 2,52 |
| Ar | 39,95 | 0,56 | - | | | | | | | 0,56 |
| Luft (trocken) | 28,96 | | | 60,12 | | | | | | |
| H2O | 18,02 | | | | | | | | | 5,00 |
| Brennstoff | | | | | | | | | | |
| CH4 | 16,04 | 2,50 | - | 2,50 | | | | | | |
| Oxide | | | | | | | | | | |
| Erz | 71,88 | | | | | | | | | |
| TiO2 | 79,90 | 30,10 | 30,10 | | | | | 30,10 | - | |
| FeO | 71,85 | 26,12 | 26,12 | | 0,50 | 95,00 | | 1,31 | - | |
| Fe2O3 | 159,69 | - | - | | - | | 12,41 | 12,41 | - | |
| MnO | 70,94 | 0,51 | 0,51 | | 0,50 | 95,00 | | 0,03 | - | |
| MnO2 | 86,94 | - | - | | - | | 0,49 | 0,49 | - | |
| Al2O3 | 101,96 | 1,25 | 1,25 | | - | | | 1,25 | - | |
| MgO | 40,32 | 6,78 | 6,78 | | - | | | 6,78 | - | |
| CaO | 56,08 | 1,84 | 1,84 | | - | | | 1,84 | - | |
| SiO2 | 60,10 | 2,95 | 2,95 | | - | | | 2,95 | - | |

Abbildung 4.4: Screenshot der Berechnung der Massenbilanz für die Oxidation

Der Methaneinsatz ergibt sich aus der Energie, die notwendig ist, um die Prozesstemperatur aufrecht zu erhalten. Die Berechnung erfolgt mit Hilfe einer Wärmebilanz gemäß Gleichung (4-3):

$$Q_{Ein} = Q_{Aus} \quad (4-3)$$

Die in das System eingehende Wärme setzt sich aus der Wärmemenge des Ausgangsmaterials ($Q_{Eintrag}$), der vorgewärmten Luft aus dem Kühlprozess ($Q_{Luft, vorgewärmt}$), der freiwerdenden Wärme durch die ablaufenden Oxidationsreaktionen ($Q_{Reaktionen}$) und dem Wärmeeintrag durch die Erdgasverbrennung ($Q_{Brenner}$) zusammen. Die Berechnung dieser Wärmeeinträge erfolgt nach den Gleichungen (4-4)-(4-6):

$$Q_{Eintrag} = m_{Eintrag} \cdot c_{p, Eintrag} \cdot T_{Eintrag} \quad (4-4)$$

$$Q_{Reaktionen} = n_{FeO \rightarrow Fe_2O_3} \cdot \Delta H_{R, FeO \rightarrow Fe_2O_3} + n_{MnO \rightarrow MnO_2} \cdot \Delta H_{R, MnO \rightarrow MnO_2} \quad (4-5)$$

$$Q_{Brenner} = V_{Erdgas} \cdot H_{S, Erdgas} \quad (4-6)$$

Die Wärmemenge der vorgewärmten Luft berechnet sich aus jener, welche im nachgeschalteten Kühlprozess gemäß Gleichung (4-10) aufgenommen wird.

Der Wärmeaustrag Q_{Aus} setzt sich aus der Wärmemenge des Feststoffaustrages ($Q_{Austrag}$), den Verlusten über die Rohrwand ($Q_{Verlust}$) und jener, welche den Prozessschritt über das Abgas verlässt (Q_{Abgas}), zusammen. Die Kalkulation der Wärmeverluste erfolgt nach Gleichung (4-7)-(4-9):

$$Q_{Austrag} = m_{Austrag} \cdot c_{p, Austrag} \cdot T_{Austrag} \quad (4-7)$$

$$Q_{Verlust} = \frac{2 \cdot \pi \cdot \lambda_{Rohrwand} \cdot L \cdot (T_{Außen Rohrwand} - T_{Innen})}{\ln \frac{r_a}{r_i}} \quad (4-8)$$

$$Q_{Abgas} = m_{Abgas} \cdot c_{p, Abgas} \cdot T_{Abgas} \quad (4-9)$$

Nach der Oxidation folgt die Kühlung in einem nachgeschalteten Drehrohr. Die Luft, welche den oxidierten Ilmenit auf die gewünschte Temperatur kühlt, findet als Prozess- und Verbrennungsluft im Drehrohr für die Oxidation erneut Einsatz. Gleichung (4-10) berechnet jene Wärmemenge $Q_{Luft, vorgewärmt}$, welche die Luft während des Kühlvorgangs aufnimmt.

$$Q_{Luft, vorgewärmt} = \Delta Q_{Austrag-Gekühlt} + Q_{Luftzufuhr} - Q_{Verlust, Kühlung} \quad (4-10)$$

$Q_{Luft, vorgewärmt}$ setzt sich zusammen aus:

$$\Delta Q_{Austrag-Gekühlt} = m_{Austrag} \cdot c_{p, Austrag} \cdot (T_{Austrag} - T_{Gekühlt}) \quad (4-11)$$

$$Q_{Luftzufuhr} = m_{Luftzufuhr} \cdot c_{p, Luft} \cdot T_{Luftzufuhr} \quad (4-12)$$

$$Q_{Verlust, Kühlung} = (\Delta Q_{Austrag-Gekühlt} + Q_{Luftzufuhr}) \cdot 0,3 \quad (4-13)$$

Die Wärmemenge $Q_{Verlust, Kühlung}$, welche über die Rohrwand verloren geht, beträgt 30 % der in das Drehrohr eingeführten Wärme. Dieser Wert ist ein Erfahrungswert von CMI und basiert auf den Prozessparametern von vergleichbaren Drehrohren. Die Variablen der Gleichungen (4-4)-(4-12) sind in Tabelle 4.2 angegeben.

Tabelle 4.2: Variablen für die Berechnung der Wärmebilanz der Oxidation

| | | | | | |
|--|-------------|---|-------------------|-------------------------------|----------|
| $m_{\text{Eintrag}} =$ | 18.000 kg/h | $c_{p,\text{Eintrag}} =$ | 628,02 J/kgK | $T_{\text{Eintrag}} =$ | 25 °C |
| $m_{\text{Austrag}} =$ | 18.742 kg/h | $c_{p,\text{Austrag}} =$ | 628,02 J/kgK | $T_{\text{Austrag}} =$ | 900 °C |
| $m_{\text{Abgas}} =$ | 5.669 kg/h | $c_{p,\text{Abgas}} =$ | 1145,69 J/kgK(*) | $T_{\text{Abgas}} =$ | 500 °C |
| $m_{\text{Luftzufuhr}} =$ | 6.268 kg/h | $c_{p,\text{Luft}} =$ | 1002,90 J/kgK | $T_{\text{Luftzufuhr}} =$ | 25 °C |
| $n_{\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3} =$ | 12,41 mol/s | $\Delta H_{R,\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3} =$ | 270,36 kJ/mol(**) | $T_{\text{Gekühlt}} =$ | 65 °C |
| $n_{\text{MnO} \rightarrow \text{MnO}_2} =$ | 0,49 mol/s | $\Delta H_{R,\text{MnO} \rightarrow \text{MnO}_2} =$ | 131,42 kJ/mol(**) | $\lambda_{\text{Rohrwand}} =$ | 1,8 W/mK |
| $T_{\text{Innen}} =$ | 900 °C | $r_i =$ | 3,75 m | $L =$ | 35 m |
| $T_{\text{Außen Rohrwand}} =$ | 250 °C | $r_a =$ | 4 m | | |

(*) Berechnet mit Gleichung (4-14).

(**) Reaktionsenthalpien bei einer Temperatur von 900 °C.

Die spezifische Wärmekapazität des Abgases ergibt sich aus der Zusammensetzung der spezifischen Wärmekapazität der einzelnen Gaskomponenten, $c_{p,i}$, in Abhängigkeit ihres Massenanteils, w_i , gemäß Gleichung (4-14):

$$c_p = \sum_i w_i \cdot c_{p,i} \quad (4-14)$$

Die spezifischen Wärmekapazitäten der einzelnen Gaskomponenten liefert Gleichung (4-15):

$$c_p = a + b \cdot \left(\frac{T}{1000}\right) + c \cdot \left(\frac{T}{1000}\right)^2 + d \cdot \left(\frac{T}{1000}\right)^3 \quad (4-15)$$

unter Berücksichtigung der Koeffizienten aus Tabelle 4.3.

Tabelle 4.3: Koeffizienten für die Berechnung der spezifischen Wärmekapazität von Gasen

| Komponente | a | b | c | d |
|------------------|---------|--------|---------|-------|
| O ₂ | 27,960 | 4,180 | -0,167 | 0,000 |
| N ₂ | 28,300 | 2,537 | 0,544 | 0,000 |
| CO | 27,630 | 5,024 | 0,000 | 0,000 |
| CO ₂ | 21,570 | 63,740 | -40,530 | 9,684 |
| H ₂ O | 30,380 | 9,621 | 1,185 | 0,000 |
| Ar | 20,0786 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |

Die Zusammensetzung des Abgases aus der Oxidation ist in Tabelle 4.4 angeführt.

Tabelle 4.4: Zusammensetzung des Abgases der Oxidation

| Komponente | Massenanteil, w_i in % |
|------------------|--------------------------|
| O ₂ | 2,33 |
| CO ₂ | 7,04 |
| N ₂ | 83,48 |
| H ₂ O | 5,72 |
| Ar | 1,43 |
| CO | 0,00 |

Aus der Wärmebilanz ergibt sich nun ein Energiebedarf von 2,40 MWh/h zur Erhaltung der Prozesstemperatur. Unter Berücksichtigung des Brennwertes von Methan von 39,82 MJ/m³, sind 216,77 m³ CH₄ pro Stunde erforderlich. Die tatsächlich eingesetzte Menge an Methan ist der aufgerundete Wert 220,00 m³. Durch die Berücksichtigung der Wärmemenge, Q_{Abgas} , welche durch das Abgas verloren geht, erfolgt die Kalkulation der Brennstoffmenge mit Hilfe des Brennwertes. Bei der Berechnung der unterschiedlichen Varianten des kombinierten Verfahrens ändern sich die Variablen aus Tabelle 4.2 und somit die Wärmebilanz nicht, da die Integration der Abfallströme in den Upgrading-Prozess keinen Einfluss auf den Prozessschritt der Oxidation hat.

4.3 Reduktion

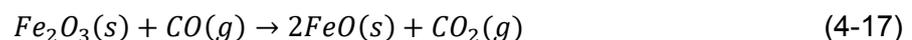
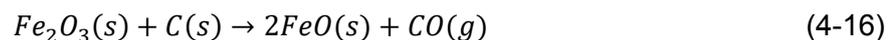
Die Berechnung der Massen- und Energiebilanz des Prozessschrittes der Reduktion erfolgt ähnlich wie bei der Oxidation. In der Eingabetabelle für die Reduktion im Datenblatt „Eingabetabelle“ sind Prozessparameter, Umsatzfaktoren und zusätzliche Einträge definiert. Diese Tabelle ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

| Reduktion | | Kühlen nach Reduktion | |
|---|---------------|-------------------------|----------------|
| Prozesstemperatur | 900,00 °C | Zu kühlende Wärmemenge | 2,68 MWh/h |
| Einsatz Koks | 380,00 kg/h | Kühlwassertemp. Einlass | 35 °C |
| Koks Notwendig | 288,33 kg/h | Kühlwassertemp. Auslass | 55 °C |
| Energie Benötigt | 8,05 MWh/h | Kühlwassereinsatz | 113.461,67 l/h |
| Methan benötigt | 727,54 m³/h | | |
| Einsatz Methan | 730,00 m³/h | | |
| Luft für CH ₄ Verbrennung | 8.253,68 kg/h | | |
| Eingesetzte Luft | 8.253,68 kg/h | | |
| Luftzahl | 1,00 | | |
| Nachverbrennung des CO | ja | ja/nein | |
| Luft für Nachverbrennung | 1.334,65 kg/h | | |
| C-Reduktionsrate | 90 % | | |
| CO(aus Boud.)-Reduktionsrate | 50 % | | |
| Boudouardreaktion-Umsatz | 97,14 % | | |
| Boudouardgleichgewicht | 0,97 | | |
| Gesamtumsatz Fe ₂ O ₃ | 95,00 % | | |
| Staubanteil (Einsatz Reduktion) | - % | | |

Abbildung 4.5: Screenshot der Eingabetabelle für den Prozessschritt der Reduktion

Diese ist ähnlich aufgebaut wie jene in Abbildung 4.3. Zusätzlich gibt es für die Eingabetabelle der Reduktion das Feld „Koks Notwendig“, dieses zeigt jene Menge Kohlenstoff an, die für eine vollständige Reduktion notwendig ist. Das Feld „Nachverbrennung des CO“, welches durch eine „Wenn-Dann-Funktion“ die Massenbilanz mit oder ohne Nachverbrennung des im Abgas enthaltenen Kohlenmonoxids berechnet und die Felder „C-Reduktionsrate“ und „CO(aus Boud.)-Reduktionsrate“, welche die Umsatzrate der Reduktionsreaktionen bestimmen, sind ebenfalls dargestellt.

Die Reduktionsreaktionen sind bereits durch die Gleichungen (3-7),(3-8) und (3-11),(3-12) in Kapitel 3.1.2 beschrieben. Anstelle der Ilmenit-Reduktionsgleichungen (3-7) und (3-8) bezieht sich die Massenbilanzberechnung auf die vereinfachten Gleichungen (4-16) und (4-17):



Diese Vereinfachung führt zu keiner Veränderung der Stoffmengen der beteiligten Komponenten. Das Eingabefeld „C-Reduktionsrate“ bestimmt wie viel Prozent des vorhandenen Fe₂O₃ und MnO₂ mit Kohlenstoff, gemäß den Reaktionen (4-16) und (3-11), reagiert. Der Anteil der nun verbleibenden Menge an Fe₂O₃ und MnO₂, welcher nun mit Kohlenmonoxidgas gemäß den Reduktionsgleichungen (3-12) und (4-17) reagiert, ist durch den Prozentsatz im Eingabefeld „CO(aus Boud.)-Reduktionsrate“ definiert. Ein großer Anteil des Kohlenmonoxids steht für die Reduktion nicht zur Verfügung, da dieses im Abgas den Drehrohrofen frühzeitig verlässt. Das Boudouard-Gleichgewicht, welches sich im Abgas einstellt, ist in der Eingabetabelle im Feld „Boudouardgleichgewicht“ abzulesen. Die Boudouardreaktion ist durch Reaktion (3-36) beschrieben. Dieses Gleichgewicht lässt sich bei einer angegebenen Prozesstemperatur von $T_{\text{Prozess}}=900^\circ\text{C}$ durch die Gleichung (4-18) berechnen:

$$x_{CO_2} = \left(\frac{K}{2+1} \right) - \sqrt{\left(\frac{K}{2+1} \right)^2 - 1} \quad (4-18)$$

Die Gleichgewichtskonstante K ergibt sich aus Gleichung (4-19):

$$K = e^{\frac{-\Delta G_R}{R \cdot T}} \quad (4-19)$$

Gleichung (4-20) beschreibt die Gibbs-Energie:

$$\Delta G_R = \Delta H_{CO_2} + \Delta S_{CO} - \Delta H_{CO} \cdot T \quad (4-20)$$

Dabei ist R = 8,314 J/molK, $\Delta H_{CO_2} = -395,6$ kJ/mol, $\Delta S_{CO} = 0,1679$ kJ/mol und $\Delta H_{CO} = 232,7$ kJ/mol [60]. Diese ergibt einen Molenbruch von $x_{CO} = 0,971$ und $x_{CO_2} = 0,029$.

Die Menge an Luft, welche für eine vollständige Nachverbrennung des Kohlenmonoxids im Abgas erforderlich ist, beträgt 1.334,65 kg/h. Die Nachverbrennung läuft gemäß Gleichung (4-21) ab:



In Abbildung 4.6 ist ein Screenshot der Massenbilanzberechnung für die Reduktion der Variante 2.0 dargestellt. Die Einheit ist mol/s.

| | M [g/mol] | Einsatzstoffe | | | Reduktion | | | | | | | Austrag | | | O2 Nötig für Nachverbrennung | | |
|----------------|-----------|---------------|-------------|------------|----------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------|----------------|--------------|--------------|-------|-------|------------------------------|----------------|------|
| | | Gesamt | ox. Ilmenit | Zusätzlich | Einsatz Kondensationsabgas | C Verbrauch mol/mol | C benötigt für Red. | Verbrennungsprodukt | C-Reduktion | Boud. Reaktion | CO-Reduktion | Austrag fest | Abgas | Staub | | direktes Abgas | |
| Rein Elemente | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| C | 12,01 | 8,79 | | 8,79 | | 6,67 | | 3,20 | 0,09 | | 0,09 | 0,09 | | | | | |
| Prozessgas | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| O2 | 32,00 | 16,58 | | | | | 0,00 | 0,00 | 0,00 | | | | 0,00 | | 0,00 | | 2,68 |
| Cl2 | 70,90 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| N2 | 28,01 | 61,80 | | | | | 61,80 | 61,80 | 61,80 | | 61,80 | | 71,79 | | 61,80 | | 9,99 |
| CO2 | 44,01 | 0,03 | | | | | 8,32 | 13,90 | 10,79 | | 11,66 | | 17,02 | | 11,66 | | 0,00 |
| HCl | 36,46 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CO | 28,01 | | | | | | | | 6,23 | | 5,36 | | | | | | 5,36 |
| Ar | 39,95 | 0,74 | | | | | 0,74 | 0,74 | 0,74 | | 0,74 | | 0,86 | | 0,74 | | 0,12 |
| Luft (trocken) | 28,96 | | | 79,17 | | | | | | | | | | | | | |
| H2O | 18,02 | | | | | | 16,58 | 16,58 | 16,58 | | 16,58 | | 16,58 | | 16,58 | | |
| Brennstoff | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CH4 | 16,04 | 8,29 | | 8,29 | | | | | | | | | | | | | |
| Oxide | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Erz | 71,88 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| TiO2 | 79,90 | 30,10 | 30,10 | | | | | 30,10 | 30,10 | | 30,10 | | 30,10 | | | | |
| FeO | 71,85 | 1,31 | 1,31 | | 0,50 | | | 23,64 | 23,64 | | 24,88 | | 24,88 | | | | |
| Fe2O3 | 159,69 | 12,41 | 12,41 | | | | | 1,24 | 1,24 | | 0,62 | | 0,62 | | | | |
| MnO | 70,94 | 0,03 | 0,03 | | 1,00 | | | 0,03 | 0,03 | | 0,27 | | 0,27 | | | | |
| MnO2 | 86,94 | 0,49 | 0,49 | | | | | 0,49 | 0,49 | | 0,24 | | 0,24 | | | | |
| Al2O3 | 101,96 | 1,25 | 1,25 | | | | | 1,25 | 1,25 | | 1,25 | | 1,25 | | | | |
| MgO | 40,32 | 6,78 | 6,78 | | | | | 6,78 | 6,78 | | 6,78 | | 6,78 | | | | |
| CaO | 56,08 | 1,84 | 1,84 | | | | | 1,84 | 1,84 | | 1,84 | | 1,84 | | | | |
| SiO2 | 60,10 | 2,95 | 2,95 | | | | | 2,95 | 2,95 | | 2,95 | | 2,95 | | | | |

Abbildung 4.6: Screenshot der Berechnung der Massenbilanz der Reduktion

Die Berechnung der Energiebilanz erfolgt ähnlich der des Prozessschritts der Oxidation. Die in das System eingehende Wärme setzt sich aus der Wärmemenge des eingetragenen Ausgangsmaterials (Q_{Eintrag}), der freiwerdenden Wärme durch die ablaufenden Reduktionsreaktionen ($Q_{\text{Reaktionen}}$) und dem Wärmeeintrag aufgrund der Erdgasverbrennung (Q_{Brenner}) und der Verbrennungsluft ($Q_{\text{Luftzufuhr}}$). Die Berechnung der Wärmeeinträge Q_{Eintrag} und

$Q_{\text{Luftzufuhr}}$ erfolgen nach den zuvor schon beschriebenen Gleichungen (4-4) bzw. (4-12) zusammen. Die Kalkulation der Reaktionswärme zeigt Gleichung (4-22) :

$$Q_{\text{Reaktionen}} = n_{\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO},(\text{C-Red.})} \cdot \Delta H_{\text{R},\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO},(\text{C-Red.})} + n_{\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO},(\text{CO-Red.})} \cdot \Delta H_{\text{R},\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO},(\text{CO-Red.})} + n_{\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO},(\text{C-Red.})} \cdot \Delta H_{\text{R},\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO},(\text{C-Red.})} + n_{\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO},(\text{CO-Red.})} \cdot \Delta H_{\text{R},\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO},(\text{CO-Red.})} \quad (4-22)$$

Die Reduktion (4-17) ist dabei die einzig exotherme Reaktion. Die anderen Reduktionen sind endotherm und verursachen dadurch ein negatives Ergebnis der Gleichung (4-22) und somit einen Wärmeverbrauch. Der Kalkulation des restlichen Wärmeaustrags Q_{Aus} erfolgt wie bei dem vorhergehenden Prozessschritt der Oxidation gemäß den Gleichungen (4-7)-(4-9).

Nach der Reduktion findet eine Kühlung durch ein mit Wasser gekühltes Wälzrohr statt. Dabei lautet die Wärmebilanz:

$$\Delta Q_{\text{Kühlwasser}} = \Delta Q_{\text{Austrag-Gekühlt}} \quad (4-23)$$

Sie setzt sich aus der Wärmezunahme des Kühlwassers nach Gleichung (4-24) zusammen:

$$\Delta Q_{\text{Kühlwasser}} = m_{\text{Kühlwasser}} \cdot (c_{p,\text{Wasser},T^\circ\text{C-Ein}} \cdot T_{\text{Wasser,Ein}} - c_{p,\text{Wasser},T^\circ\text{C-Aus}} \cdot T_{\text{Wasser,Aus}}) \quad (4-24)$$

und der Wärmeabgabe des reduzierten Ilmenits gemäß Gleichung (4-11). Die Variablen zur Berechnung der Wärmebilanz sind in Tabelle 4.5 angegeben.

Tabelle 4.5: Variablen zu Berechnung der Wärmebilanz der Reduktion für die Variante 1

| | | | | | |
|---|--------------|---|------------------|-------------------------------|----------|
| $m_{\text{Eintrag}} =$ | 19.122 kg/h | $c_{p,\text{Eintrag}} =$ | 628,02 J/kgK | $T_{\text{Eintrag}} =$ | 50 °C |
| $m_{\text{Austrag}} =$ | 18,054 kg/h | $c_{p,\text{Austrag}} =$ | 628,02 J/kgK | $T_{\text{Austrag}} =$ | 900 °C |
| $m_{\text{Abgas}} =$ | 11.136 kg/h | $c_{p,\text{Abgas}} =$ | 1203,38 J/kgK(*) | $T_{\text{Abgas}} =$ | 500 °C |
| $m_{\text{Luftzufuhr}} =$ | 9.588 kg/h | $c_{p,\text{Luft}} =$ | 1002,90 J/kgK | $T_{\text{Luftzufuhr}} =$ | 25 °C |
| $T_{\text{Innen}} =$ | 900 °C | $r_i =$ | 3,75 m | $L =$ | 35 m |
| $T_{\text{Außen Rohrwand}} =$ | 250 °C | $r_a =$ | 4,05 m | $\lambda_{\text{Rohrwand}} =$ | 1,8 W/mK |
| $m_{\text{Kühlwasser}} =$ | 113.458 kg/h | $c_{p,\text{Wasser},T^\circ\text{C-Ein}} =$ | 4178,20 J/kgK | $T_{\text{Wasser,Ein}} =$ | 35 °C |
| $T_{\text{Gekühlt}} =$ | 65 °C | $c_{p,\text{Wasser},T^\circ\text{C-Aus}} =$ | 4182,40 J/kgK | $T_{\text{Wasser,Aus}} =$ | 55 °C |
| $n_{\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO},(\text{C-Red.})} =$ | 22,34 mol | $\Delta H_{\text{R},\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO},(\text{C-Red.})} =$ | 170,014 kJ/mol** | | |
| $n_{\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO},(\text{CO-Red.})} =$ | 1,24 mol | $\Delta H_{\text{R},\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO},(\text{CO-Red.})} =$ | 1,188 kJ/mol** | | |
| $n_{\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO},(\text{C-Red.})} =$ | 0 mol | $\Delta H_{\text{R},\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO},(\text{C-Red.})} =$ | 19,885 kJ/mol** | | |
| $n_{\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO},(\text{CO-Red.})} =$ | 0,24 mol | $\Delta H_{\text{R},\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO},(\text{CO-Red.})} =$ | -148,941 kJ/mol | | |

(*) Berechnet mit Gleichung (4-14). Die Gaszusammensetzung ist in Tabelle 4.6, und Tabelle 4.7 angegeben

(**) Reaktionsenthalpien bei einer Temperatur von 900 °C.

Die Zusammensetzung des Abgases aus der Reduktion, nach der Nachverbrennung, ist in Tabelle 4.6 aufgelistet.

Tabelle 4.6: Zusammensetzung des Abgases aus der Reduktion

| Komponente | Massenanteil, w_i in % |
|------------------|--------------------------|
| O ₂ | 0,00 |
| CO ₂ | 24,22 |
| N ₂ | 65,01 |
| H ₂ O | 9,66 |
| Ar | 1,11 |
| CO | 0,00 |

Aus der Wärmebilanz ergibt sich nun ein Energiebedarf von 8,05 MWh/h zur Erhaltung der Prozesstemperatur. Dies entspricht der Brennleistung von 727,54 m³/h Methan. Die tatsächlich eingesetzte Menge an CH₄ ist der aufgerundete Wert mit 730,00 m³/h.

Durch die Nutzung des CO-reichen Abgases aus dem Chloridprozess ist es bei Variante 2 möglich, den gesamten Energiebedarf der Reduktion zu decken. Die Berechnung erfolgt in Kapitel 3.2.2. Der Einsatz von 10 m³/h Methan garantiert eine vollständige und stabile Verbrennung des CO-reichen Abgases.

Die Zusammensetzung nach der Reduktion bei Verwendung des CO-reichen Abgases aus dem Chloridprozess ist in Tabelle 4.7 angegeben.

Tabelle 4.7: Zusammensetzung des Abgases der Reduktion bei Variante 2

| Komponente | Massenanteil, w_i in % |
|------------------|--------------------------|
| O ₂ | 0,00 |
| CO ₂ | 49,75 |
| N ₂ | 49,40 |
| H ₂ O | 0,07 |
| Ar | 0,78 |
| CO | 0,00 |

4.4 Laugung

Die Eingabetabelle des Prozessschrittes der Laugung ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Darin erfolgt in den orange gefärbten Kästchen die Festlegung der Prozesstemperatur, der Säurekonzentration, der Säuremenge und der Filterrestfeuchte. Für die Waschstufe sind ebenfalls die Filterrestfeuchte und die Menge an Washwasser zu definieren.

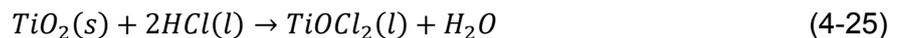
| Leaching | | |
|-------------------------------------|-----------|------|
| Prozesstemperatur | 80 | °C |
| HCl benötigt (stöchiometrisch) | 11.947,27 | kg/h |
| HCl (rein) benötigt | 11.947,27 | kg/h |
| Säure Konzentration | 18,50 | % |
| 33% HCl Säure benötigt | 31.076,25 | L/h |
| Wasser zum Verdünnen auf 18,5% | 28.376,83 | L/h |
| 18,5% Säure benötigt | 59.111,96 | L/h |
| Einsatz 18,5% Säure | 59.111,96 | L/h |
| Verhältnis Laugungsmittel/Feedstock | 13,07 | |
| Filterrestfeuchte | 40,00 | % |

| Filterkuchen Waschstufe | | |
|---------------------------------|-----------|-----|
| Menge Lösung an Filterkuchen | 5.088,42 | l/h |
| Waschwasser | 50.800,00 | l/h |
| 2/3 Prozesswasser Menge für ARP | 50.747,87 | l/h |
| Filterrestfeuchte | 40,00 | % |

Abbildung 4.7: Screenshot der Eingabetabelle für den Prozessschritt der Laugung

Das Feld „HCl benötigt (stöchiometrisch)“ zeigt, wieviel HCl für ein vollständiges Auflösen der Begleitelemente notwendig ist. Bei der Verwendung von regenerierter Säure beschreibt das Feld „HCl (rein) benötigt“ bei einer unzureichenden Menge an Säure, wie viel HCl zusätzlich benötigt wird. Für den Einkauf ist die notwendige Menge an 33%iger Salzsäure wichtig, da der Zukauf in dieser Konzentration erfolgt. Das Wasser, welches benötigt wird, um die gewünschte Konzentration herzustellen, ist ebenfalls angegeben.

Die Laugungsreaktionen der Begleitelemente sind in Kapitel 3.1.4 durch die Gleichungen (3-13)-(3-19) beschrieben. Die mögliche Lösung von Rutil, nach Reaktion (3-20), ist durch die Gleichung (4-25) in der Massenbilanz berücksichtigt.



In Abbildung 4.8 ist der Ausschnitt der Massenbilanzberechnung für den Prozessschritt der Laugung dargestellt. In den gelb markierten Kästchen sind die Umsatzfaktoren in Prozent festgelegt. Die Berechnung erfolgt in der Einheit mol/s. Der feste Austrag gelangt nach der Waschstufe in den Prozessschritt „Kalzinieren“, der flüssige Austrag in die Säureregeneration.

| | M [g/mol] | Leaching | | | | | | | | | | |
|---------------------------|-----------|-------------------|-----------------|-----------------------|-------------------------------|---------------|-------|---------|-----------------------|-------|---------|---|
| | | Einsatz | | | Leaching | | | Austrag | | | | |
| | | Einsatz gesamt | red. Ilmenit | Laugungsmittel neu | Cl- Verbrauch [mol/mol] | Umsatz [%] | fest | flüssig | Filterrest feuchte | Fest | Flüssig | |
| Rein Elemente | | | | | | | | | | | | |
| C | 12,01 | 0,09 | 0,09 | | | | 0,09 | | - | 0,09 | - | |
| Prozessflüs- sigkeiten | | - | | | | | | | | | - | - |
| HCl in Säure | 36,46 | 91,02 | | 91,02 | | | | 14,38 | 1,25 | 1,25 | 13,13 | |
| H2O | 18,02 | 811,35 | | 811,35 | | | | 849,68 | 73,94 | 73,94 | 775,74 | |
| | | - | | | | | | | | | - | - |
| Oxide | | - | | | | | | | | | - | - |
| Erz | 71,88 | - | | | | | | | | | - | - |
| TiO2 | 79,90 | 30,10 | 30,10 | | | | 29,50 | | - | 29,50 | - | - |
| FeO | 71,85 | 24,88 | 24,88 | | | | - | | - | - | - | - |
| Fe2O3 | 159,69 | 0,62 | 0,62 | | | | 0,47 | | - | 0,47 | - | - |
| MnO | 70,94 | 0,27 | 0,27 | | | | 0,27 | | - | 0,27 | - | - |
| MnO2 | 86,94 | 0,24 | 0,24 | | | | 0,24 | | - | 0,24 | - | - |
| Al2O3 | 101,96 | 1,25 | 1,25 | | | | - | | - | - | - | - |
| MgO | 40,32 | 6,78 | 6,78 | | | | - | | - | - | - | - |
| CaO | 56,08 | 1,84 | 1,84 | | | | - | | - | - | - | - |
| SiO2 | 60,10 | 2,95 | 2,95 | | | | 2,95 | | - | 2,95 | - | - |
| | | - | | | | | | | | | - | - |
| Chloride | | - | | | | | | | | | - | - |
| TiCl4 | 189,71 | - | | | 4,00 | 2,00 | | 0,60 | - | - | - | - |
| FeCl2 | 126,75 | - | | | 2,00 | 100,00 | | 24,88 | 2,17 | 2,17 | 22,72 | |
| FeCl3 | 162,20 | - | | | 6,00 | 50,00 | | 0,31 | 0,03 | 0,03 | 0,28 | |
| MnCl2 | 125,84 | - | | | 4,00 | - | | - | - | - | - | - |
| AlCl3 | 133,34 | - | | | 6,00 | 100,00 | | 2,50 | 0,22 | 0,22 | 2,28 | |
| MgCl2 | 95,21 | - | | | 2,00 | 100,00 | | 6,78 | 0,59 | 0,59 | 6,19 | |
| CaCl2 | 110,98 | - | | | 2,00 | 100,00 | | 1,84 | 0,16 | 0,16 | 1,68 | |
| SiCl4 | 169,90 | - | | | 4,00 | - | | - | - | - | - | - |
| TiOCl2 | 134,79 | - | | | | | | 0,60 | 0,05 | 0,05 | 0,55 | |

Abbildung 4.8: Screenshot der Berechnung der Massenbilanz für den Prozessschritt der Laugung

Die Restfeuchte des Filterkuchens ist durch das Feld „Filterrestfeuchte“ definiert und beträgt 40 %. Der feste Anteil des Filterkuchens liegt bei $m_{\text{fest}} = 9.540,79 \text{ kg/h}$. Die Berechnung der Masse des Filterkuchens erfolgt gemäß Gleichung (4-26):

$$m_{\text{Filterkuchen}} = \frac{m_{\text{fest}}}{1 - 0,4} \quad (4-26)$$

und beträgt $15.901,32 \text{ kg/h}$. Der flüssige Anteil des Filterkuchens ergibt sich aus der Differenz von $m_{\text{Filterkuchen}}$ und m_{fest} und ist $m_{\text{flüssig, Filterkuchen}} = 6.360,53 \text{ kg/h}$. Die Summe der flüssigen Reaktionsprodukte entspricht $66.733,66 \text{ kg/h}$. Somit verbleiben 8,70 % der flüssigen Reaktionsprodukte im Filterkuchen. Bevor dieser in den Prozessschritt „Kalzinieren“ gelangt, ist es erforderlich, den Filterkuchen zu waschen, um die flüssigen chloridhaltigen Bestandteile größtenteils abzutrennen. Die Menge an Waschwasser ist in der in Abbildung 4.7 dargestellten Tabelle, im Eingabefeld „Waschwasser“ angegeben und beträgt 50.800 Liter. Die Filterrestfeuchte nach der Waschstufe ist ebenfalls im Eingabefeld „Filterrestfeuchte“ angeführt und entspricht 40 %. Die Berechnung der Menge von dem mit

Waschwasser verdünnten, flüssigen Anteil des Filtrerrückstandes, welcher als Restfeuchte im Filterkuchen bleibt, erfolgt ähnlich der Berechnung der Filterrestfeuchte nach der Laugung und beträgt 8,83 %. Der Rückstand gelangt in den nächsten Verfahrensschritt (Kalzinieren). Die Lösung wird der Säureregeneration zugeführt.

Die Energiebilanz für die Laugung beschränkt sich ausschließlich auf die benötigte elektrische Energie und ist für diese Arbeit vernachlässigbar gering.

4.5 Kalzinieren

Die Berechnung der Massen- und Energiebilanz für den Prozessschritt der Kalzination erfolgt ähnlich wie die der Oxidation und Reduktion. Die Eingabetabelle, abgebildet in Abbildung 4.9, unterscheidet sich von jener der Oxidation, lediglich durch die Felder „Zusätzlicher Luft Eintrag für C-Verbrennung“, „Wasser zum Abgas waschen“, „Anteil Wasserdampf der kondensiert“ und „HCl-Konzentration des kondensierten Abgases“.

| | | |
|---|-----------|-------------------|
| Kalzinieren | | |
| Prozesstemperatur | 900,00 | °C |
| Energie Benötigt | 9,66 | MWh/h |
| Methan benötigt | 873,00 | m ³ /h |
| Methan Einsatz | 880,00 | m ³ /h |
| Luft für CH ₄ Verbrennung | 10.944,61 | kg/h |
| Luftzahl | 1,10 | |
| Zusätzlicher Luft Eintrag für C-Verbrennung | 45,61 | kg/h |
| Staubanteil (Einsatz Kalzinierer) | - | % |
| Wasser zum Abgas waschen | 1000 | l/h |
| Anteil Wasserdampf der kondensiert | 40 | % |
| HCl-Konzentration des kondensierten Abgases | 2,82 | % |
| Kühlen nach Kalzinieren | | |
| Zu kühlende Wärmemenge | 1,40 | MWh/h |
| Lufteinsatz | 10.990,22 | kg/h |
| Min Luftmenge nötig für Kalzinieren | 10.990,22 | kg/h |

Abbildung 4.9: Screenshot der Eingabetabelle für den Prozessschritt der Kalzination

Die Reaktionen, welche während der Kalzination ablaufen, sind in Kapitel 3.1.5 durch die Gleichungen (3-22)-(3-29) beschrieben. Zusätzlich reagiert der nach der Reduktion verbliebene Kohlenstoff mit Sauerstoff und verbrennt gemäß Gleichung (3-16). In Abbildung 4.10 ist ein Screenshot der Massenbilanzberechnung für die Kalzination zu sehen. In den orange gefärbten Kästchen ist die Umsatzrate der jeweiligen Komponenten definiert.

Das entstehende HCl ist der Grund für die Notwendigkeit einer Abgaswäsche. Dabei löst sich das HCl im Wasser und ein Teil davon kondensiert im Abgas. Darüber hinaus löst sich mitgerissenen Staub aus dem Abgas in der Flüssigkeit. Diese Lösung gelangt anschließend in die Säureregeneration.

| Rein Elemente | M [g/mol] | Kalzinierer | | | | | | | | | Aufbereiten des Kalzinationsabgases | | | |
|--------------------------|-----------|-------------|------------------|--------------------------|----------------|-----------------------------|--------------------------|---------|---|------|-------------------------------------|-------|-----------------------|------------|
| | | Einsatz | | | Umstanz [%] | Verbrauch h [mol/mol] | Kalzination sprodukte | Austrag | | | Einsatz | | Austrag | |
| | | Gesamt | Filterkue hen | zusätzlich er Eintrag | | | | | | Fest | Abgas | Staub | Kalzination sabgas | Zusätzlich |
| C | 12,01 | 0,09 | 0,09 | | | | | | | | | | | |
| O2 | 32,00 | 21,58 | - | | | | | 1,95 | | | 1,95 | 1,95 | | |
| N2 | 28,01 | 80,42 | - | | | | | 80,42 | | | 80,42 | 80,42 | | |
| CO2 | 44,01 | 0,04 | - | | | | | 9,90 | | | 9,90 | 9,90 | | |
| HCl | 36,46 | | - | | | | 0,70 | 0,70 | | | 0,70 | | | |
| CO | 28,01 | | - | | | | | | | | | | | |
| Ar | 39,95 | 0,97 | - | | | | | 0,97 | | | 0,97 | 0,97 | | |
| Luft (trocken) | 28,96 | | - | 103,03 | | | | | | | | | | |
| H2O | 18,02 | | - | | | | 95,62 | 115,16 | | | 115,16 | 69,09 | | |
| Prozessflü ssigkeiten | | | | | | | | | | | | | | |
| HCl in Säure | 36,46 | 0,11 | 0,11 | | | | | | | | | | 0,70 | |
| H2O | 18,02 | 95,92 | 95,92 | | | | | | | | 15,41 | | 61,48 | |
| Brennstoff | | | | | | | | | | | | | | |
| CH4 | 16,04 | 9,77 | - | 9,77 | | | | | | | | | | |
| Oxide | | | | | | | | | | | | | | |
| TiO2 | 79,90 | 29,50 | 29,50 | | | 1,00 | 0,00 | 29,50 | - | - | - | - | - | |
| FeO | 71,85 | - | - | | | 1,00 | 0,19 | 0,19 | - | - | - | - | - | |
| Fe2O3 | 159,69 | 0,47 | 0,47 | | | 3,00 | 0,00 | 0,47 | - | - | - | - | - | |
| MnO | 70,94 | 0,27 | 0,27 | | | 1,00 | - | 0,27 | - | - | - | - | - | |
| MnO2 | 86,94 | 0,24 | 0,24 | | | | | 0,24 | - | - | - | - | - | |
| Al2O3 | 101,96 | - | - | | | 3,00 | 0,01 | 0,01 | - | - | - | - | - | |
| MgO | 40,32 | - | - | | | 1,00 | 0,05 | 0,05 | - | - | - | - | - | |
| CaO | 56,08 | - | - | | | 1,00 | 0,01 | 0,01 | - | - | - | - | - | |
| SiO2 | 60,10 | 2,95 | 2,95 | | | | | 2,95 | - | - | - | - | - | |
| Chloride | | | | | | | | | | | | | | |
| TiCl4 | 189,71 | | | | | | | | | | | | | |
| FeCl2 | 126,75 | 0,19 | 0,19 | | | 100,00 | | | | | | | | |
| FeCl3 | 162,20 | 0,00 | 0,00 | | | 100,00 | | | | | | | | |
| MnCl2 | 125,84 | - | - | | | 100,00 | | | | | | | | |
| AlCl3 | 133,34 | 0,02 | 0,02 | | | 100,00 | | | | | | | | |
| MgCl2 | 95,21 | 0,05 | 0,05 | | | 100,00 | | | | | | | | |
| CaCl2 | 110,98 | 0,01 | 0,01 | | | 100,00 | | | | | | | | |
| SiCl4 | 169,90 | - | - | | | | | | | | | | | |
| TiOCl2 | 134,79 | 0,00 | 0,00 | | | 100,00 | | | | | | | | |

Abbildung 4.10: Screenshot der Berechnung der Massenbilanz für den Prozessschritt der Kalzination
 Der feste Austrag der Kalzination gelangt zur Kühlung mit Luft in ein anschließendes Wälzrohr. Das fertige Produkt ist ein synthetischer Rutil, welcher im Chloridverfahren als Ausgangsmaterial Verwendung findet. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 4.8 aufgelistet.

Tabelle 4.8: Zusammensetzung des entstehenden synthetischen Rutils

| Komponente | Massenprozent in % | |
|--------------------------------|--------------------|------------|
| | Variante 1 | Variante 2 |
| TiO ₂ | 88,29 | 88,38 |
| FeO | 0,59 | 0,51 |
| Fe ₂ O ₃ | 2,79 | 2,79 |
| MnO | 0,72 | 0,72 |
| MnO ₂ | 0,80 | 0,80 |
| Al ₂ O ₃ | 0,04 | 0,04 |
| MgO | 0,09 | 0,08 |
| CaO | 0,03 | 0,03 |
| SiO ₂ | 6,65 | 6,65 |

Die unterschiedliche Zusammensetzung kommt bei Variante 2 aufgrund des vermehrten Wassereinsatzes in der Waschstufe nach dem Laugungsprozess zustande. Dies wird in Kapitel 4.4 genauer beschrieben. Die Berechnung der Energiebilanz erfolgt ähnlich wie bei der Berechnung für den Prozessschritt der Oxidation durch Gleichung (4-3). Die in das System eingehende Wärme setzt sich aus der Wärmemenge des eingetragenen Ausgangsmaterials (Q_{Eintrag}), dem Wärmeeintrag durch die Erdgasverbrennung (Q_{Brenner}) und der vorgewärmten Verbrennungsluft ($Q_{\text{Luft,vorgewärmt}}$) zusammen. Die Berechnung der Wärmeeinträge Q_{Eintrag} und $Q_{\text{Luft,vorgewärmt}}$ erfolgen ähnlich wie in Kapitel 4.2 und 4.3 nach den Gleichungen (4-4) bzw. (4-12). Zusätzlich liefert die Verbrennung des Kohlenstoffs Wärme, gemäß Gleichung (4-27):

$$Q_{C\text{-Verbrennung}} = n_{C+O_2 \rightarrow CO_2} \cdot \Delta H_{R,C+O_2 \rightarrow CO_2} \quad (4-27)$$

Die ablaufenden Kalzinationsreaktionen sind endotherm und benötigt Energie. Die Berechnung der Reaktionswärme ($Q_{\text{Reaktionen}}$) erfolgt durch Gleichung (4-28) und zählt neben dem Wärmeaustrag durch den Feststoffaustrag (Q_{Aus}), dem Wärmeverlust über die Rohrwand (Q_{Verlust}) und der Wärme, die das Drehrohr über das Abgas verlässt (Q_{Abgas}), zu dem gesamten Wärmeaustrag.

$$\begin{aligned} Q_{\text{Reaktionen}} = & n_{TiOCl_2 \rightarrow TiO_2} \cdot \Delta H_{R,TiOCl_2 \rightarrow TiO_2} + n_{FeCl_2 \rightarrow FeO} \cdot \Delta H_{R,FeCl_2 \rightarrow FeO} + \\ & n_{FeCl_3 \rightarrow Fe_2O_3} \cdot \Delta H_{R,FeCl_3 \rightarrow Fe_2O_3} + n_{MgCl_2 \rightarrow MgO} \cdot \Delta H_{R,MgCl_2 \rightarrow MgO} + \\ & n_{AlCl_3 \rightarrow Al_2O_3} \cdot \Delta H_{R,AlCl_3 \rightarrow Al_2O_3} + n_{CaCl_2 \rightarrow CaO} \cdot \Delta H_{R,CaCl_2 \rightarrow CaO} \end{aligned} \quad (4-28)$$

Tabelle 4.9: Variablen für die Berechnung der Wärmebilanz der Kalzination

| | | | | | |
|------------------------------------|-------------|---|--------------------|-------------------------------|-------------|
| $m_{\text{Eintrag}} =$ | 15.901 kg/h | $c_{p,\text{Eintrag}} =$ | 962,96 J/kgK | $T_{\text{Eintrag}} =$ | 30 °C |
| $m_{\text{Austrag}} =$ | 9.619 kg/h | $c_{p,\text{Austrag}} =$ | 962,96 J/kgK | $T_{\text{Austrag}} =$ | 985 °C |
| $m_{\text{Abgas}} =$ | 17.734 kg/h | $c_{p,\text{Abgas}} =$ | 1145,69 J/kgK(*) | $T_{\text{Abgas}} =$ | 500 °C |
| $m_{\text{Luftzufuhr}} =$ | 10.990 kg/h | $c_{p,\text{Luft}} =$ | 1002,90 J/kgK | $T_{\text{Luftzufuhr}} =$ | 25 °C |
| $n_{TiOCl_2 \rightarrow TiO_2} =$ | 0,01 mol/s | $\Delta H_{R,TiOCl_2 \rightarrow TiO_2} =$ | 218,30 kJ/mol(**) | $T_{\text{Gekühlt}} =$ | 65 °C |
| $n_{FeCl_2 \rightarrow FeO} =$ | 0,24 mol/s | $\Delta H_{R,FeCl_2 \rightarrow FeO} =$ | 111,98 kJ/mol(**) | $\lambda_{\text{Rohrwand}} =$ | 1,8 W/mK |
| $n_{FeCl_3 \rightarrow Fe_2O_3} =$ | 0,00 mol/s | $\Delta H_{R,FeCl_3 \rightarrow Fe_2O_3} =$ | 631,273 kJ/mol(**) | $T_{\text{Innen}} =$ | 900 °C |
| $n_{MgCl_2 \rightarrow MgO} =$ | 0,07 mol/s | $\Delta H_{R,MgCl_2 \rightarrow MgO} =$ | 834,76 kJ/mol(**) | $r_i =$ | 3,75 m |
| $n_{AlCl_3 \rightarrow Al_2O_3} =$ | 0,01 mol/s | $\Delta H_{R,AlCl_3 \rightarrow Al_2O_3} =$ | 2738,77 kJ/mol(**) | $r_a =$ | 4 m |
| $n_{CaCl_2 \rightarrow CaO} =$ | 0,02 mol/s | $\Delta H_{R,CaCl_2 \rightarrow CaO} =$ | 94,46 kJ/mol(**) | $L =$ | 35 m |
| $n_{C \rightarrow CO_2} =$ | 0,09 mol/s | $\Delta H_{R,C \rightarrow CO_2} =$ | -394,96 kJ/mol | | |

(*) Berechnet mit Gleichung (4-14). Die Gaszusammensetzung ist in Tabelle 4.10 angegeben.

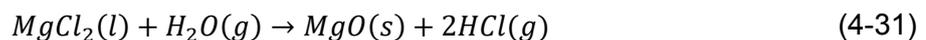
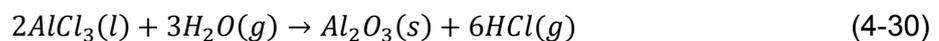
(**) Reaktionsenthalpien bei einer Temperatur von 900 °C.

Tabelle 4.11: Betriebsmittelfaktoren für die Säureregeneration

| | |
|--------------------|---|
| Methangas | 0,113 m ³ /l SLL |
| Verbrennungsluft | 13 m ³ /m ³ Methan |
| Wasserdampfverlust | 61 Vol.% Abgas |
| Abgas | 2 m ³ /m ³ Verbrennungsluft |
| elektrischer Strom | 0,07 kWh/l SLL |

Diese Werte bieten eine sehr gute Näherung an die exakten Berechnungen und sind für die laufende Arbeit ausreichend genau.

Der Feststoffanteil, welcher bei Variante 2 durch die Abfallströme der Metallchlorierung hinzukommt, ist in dem Feld „Feststoffgehalt (inkl. C)“ angegeben. Dieser beinhaltet zum größten Teil Kohlenstoff, welcher durch die Verbrennung während der Regeneration zusätzlich Energie in den Prozess einbringt. Die für die Reaktion benötigte Luftmenge wird unter „Luft für C Verbrennung“ dargestellt. Das notwendige Wasser ist im Feld „Prozesswasser für Absorber/Wäscher“ angeführt und ergibt sich aus der stöchiometrischen Berechnung der Reaktionsgleichungen (3-30)–(3-33) sowie den Gleichungen (4-29)–(4-31), die Menge, welche über das Abgas in Form von Wasserdampf verloren geht und jene Menge, welche notwendig ist, um eine recycelte Säure mit einer HCl-Konzentration von 18,50 % zu erhalten.



Zwei Drittel dieses Prozesswassers finden bereits in der Filterkuchen-Waschstufe Einsatz. In Abbildung 3.4 wird dieses Wasser als „Acidic Water“ bezeichnet. Der restliche Anteil ist im Feld „Zusätzliches Frischwasser benötigt“ angegeben.

Der Austrag der Säureregeneration setzt sich aus der regenerierten Säure (RA), den gewonnenen Oxiden und dem Abgas zusammen. Eine Darstellung der Berechnungstabelle ist in Abbildung 4.12 zu sehen.

Da es nicht möglich ist, sämtliche Metalle aus der verbrauchten Säure abzutrennen, besitzt die regenerierte Säure einen gewissen Restgehalt. Diese Metallkonzentration ist im Feld „Metallkonzentration in RA (MeCl)“ angegeben. Die Umsatzfaktoren der Metallchloride sind im Datenblatt „Berechnung mol pro s“ einzugeben. Durch erneuten Einsatz der regenerierten Säure summieren sich jene Metalle, welche durch die Regeneration nur schwer entfernt werden können, bis die zu hohe Metallkonzentration eine weitere Verwendung nicht mehr zulässt. Die Berechnung der Massen- und Energiebilanz berücksichtigt den Metallgehalt in der regenerierten Säure allerdings nicht.

Welchen Anteil die regenerierte Säure an jener hat, welche für die Laugung notwendig ist, wird in Tabelle 4.12 sowohl für Variante 1, als auch für Variante 2 angeführt.

Tabelle 4.12: Anteil der regenerierten Säure an die für die Laugung benötigte Säure

| Prozess | Benötigte Säure (18,5 %) in l/h | regenerierte Säure (18,5 %) in l/h | Anteil in % |
|------------|---------------------------------|------------------------------------|-------------|
| Variante 1 | 59.111,96 | 55.391,13 | 93,70 |
| Variante 2 | 59.111,96 | 57.873,31 | 97,90 |

Die ausgetragenen Metalloxide sind in Tabelle 4.13 gelistet.

Tabelle 4.13: Entstehende Oxide aus der Säureregeneration

| Oxid | Variante 1 in kg/h | Variante 2 in kg/h |
|--------------------------------|--------------------|--------------------|
| TiO ₂ | 171,48 | 553,60 |
| Fe ₂ O ₃ | 6.956,32 | 7.283,82 |
| MnO | 0,00 | 131,40 |
| Al ₂ O ₃ | 454,56 | 455,17 |
| MgO | 975,07 | 984,60 |
| SiO ₂ | 0,00 | 575,10 |
| Gesamt | 8.557,42 | 9.983,69 |

4.7 Metallchlorierung

Die Metallchlorierung ist der erste Prozessschritt des Chloridverfahrens. Als Einsatzmaterial dient synthetischer Rutil mit einer Zusammensetzung laut Tabelle 4.8 aus der Kalzinationsstufe. Ein Screenshot der Eingabetabelle zur Metallchlorierung ist in Abbildung 4.13 dargestellt.

| | | |
|---|--------|-------|
| Metallchlorierung | | |
| Prozesstemperatur | 750,00 | °C |
| Boudouardgleichgewicht | 0,78 | |
| Anteil O ₂ im Prozessgas | 5,00 | % |
| Einsatz N ₂ | 6,20 | mol/s |
| Benötigtes Cl ₂ | 58,75 | mol/s |
| Einsatz Cl ₂ (muss am Ende der TiCl ₄ -Verbrennung) | 58,75 | mol/s |
| Benötigtes Koks | 71,83 | mol/s |
| Eingesetzter Koks | 71,83 | mol/s |
| TiO ₂ -Verlust in Dust(Einsatz Metallchlorierung) | 4,50 | % |
| SiO ₂ -Verlust in Dust(Einsatz Metallchlorierung) | 90,00 | % |
| Koks-Verlust in Dust(Einsatz Metallchlorierung) | 5,00 | % |
| HCl-Verlust im Staub | 0,50 | mol/s |

Abbildung 4.13: Screenshot der Eingabetabelle für den Prozessschritt der Metallchlorierung

Die Werte für Prozesstemperatur, Anteil an O₂ im Prozessgas, Einsatz von N₂, TiO₂-Verlust im Staub, SiO₂-Verlust im Staub, Koks-Verlust im Staub und HCl-Verlust im Staub sind von der Firma Ti-Cons vorgegeben. Das Prozessgas ist das Abgas aus der letzten Verfahrensstufe der TiCl₄-Verbrennung. In dem letzten Prozessschritt sind die Einsatzstoffe so gewählt, dass sie den Bedingungen laut der Eingabetabelle in Abbildung 4.13 entsprechen. Die Zusammensetzung des Prozessgases ist in Tabelle 4.14 angegeben.

Tabelle 4.14: Zusammensetzung des Prozessgases für die Metallchlorierung

| Bestandteil | Massenanteil, w _i , in % |
|-----------------|-------------------------------------|
| O ₂ | 5 |
| Cl ₂ | 87 |
| N ₂ | 3 |
| CO ₂ | 2 |
| HCl | 2 |

Die Berechnung des Boudouardgleichgewichts erfolgt ähnlich wie beim Prozessschritt Reduktion in Kapitel 4.1, Gleichung (4-18). Die Menge Chlorgas und Koks, welche für eine vollständige Chlorierung der Metalle notwendig ist, ergibt sich aus der Berechnung der Reaktionsgleichungen (3-35), (3-43), (3-45), (3-46), (3-48)- (3-50), (3-54). Das für die Reaktion notwendige Chlor bildet sich während des letzten Prozessschrittes, der TiCl₄-Verbrennung, gemäß Gleichung (3-62).

Je nach Siedetemperatur gelangen jene Reaktionsprodukte mit Werten, welche höher als die Prozesstemperatur ist, in die Fest- oder Flüssigbehandlung, und jene mit niedrigeren zusammen mit dem Abgas zur Kondensation. Das CO/CO₂-Verhältnis ergibt sich aus dem Boudourgleichgewicht und der Formel (4-32):

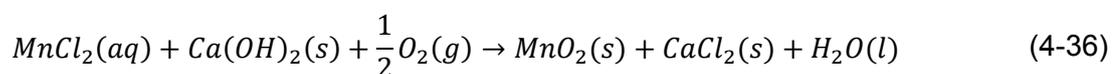
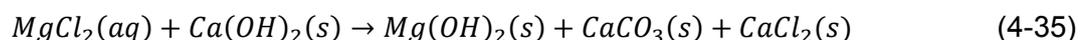
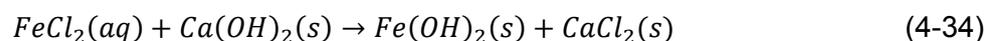
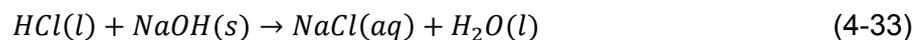
$$n_{CO} = \frac{1}{x_{CO} + 2 \cdot (1 - x_{CO})} \cdot x_{CO} \cdot (n_{C,Einsatz} + n_{CO_2,Einsatz} - n_{C,Verlust}) \quad (4-32)$$

Die festen und flüssigen Reaktionsprodukte sind in Tabelle 4.15 aufgelistet.

Tabelle 4.15: Auflistung der festen und flüssigen Reaktionsprodukte

| Bestandteil | Menge in kg/h |
|-------------------|---------------|
| C | 689,37 |
| TiO ₂ | 381,89 |
| HCl | 131,26 |
| NaCl | 5,09 |
| SiO ₂ | 575,10 |
| FeCl ₂ | 535,98 |
| MnCl ₂ | 233,10 |
| MgCl ₂ | 22,51 |
| CaCl ₂ | 7,11 |

Durch die chloridhaltigen Bestandteile ist eine Aufarbeitung dieser Nebenprodukte zwingend notwendig. Bei Variante 1 findet die in Kapitel 3.2.1 beschriebene Abfallbehandlung statt. Zunächst erfolgt die Entfernung der festen Bestandteile, Kohlenstoff, Titan- und Siliziumdioxid durch eine Wasch- und Filterstufe. Die Neutralisation der verbleibenden flüssigen Phase läuft nach den Gleichungen (4-33)-(4-36) ab.



Das überflüssige Wasser gelangt mit dem Natriumchlorid in das Abwasser. Die verfestigten Metallchloride kommen auf die Deponie. Für die Neutralisation gibt die Firma Ti-Cons einen Verbrauch von 500 kg/t Pigment Ca(OH)₂, 25 kg/t Pigment NaOH und 1,33 m³ Wasser/t Pigment an. Unter Berücksichtigung der Neutralisationsreaktionen entstehen so 4.656,07 kg/h Deponierückstände.

Bei Variante 2 gelangen die Nebenprodukte in den Säureregenerationsprozess.

4.8 Kondensation

Die gasförmigen Produkte aus der Metallchlorierung, bestehend aus N₂, CO₂, HCl, CO, TiCl₄, AlCl₃ und SiCl₄ gelangen anschließend in die Kondensation. Der genaue Vorgang dieses Prozesses ist bereits in Kapitel 3.2.2 beschrieben. Dort findet eine Abkühlung auf 100 °C statt. Ist die Siedetemperatur höher, verflüssigen sich die Komponenten, was für TiCl₄ und AlCl₃ gilt. In der Excel-Tabelle sorgt eine „Wenn-Dann-Funktion“ dafür, dass die Komponenten, je nach Siedetemperatur, entweder in der Spalte „Flüssig“ oder „Abgas“ aufscheinen. In Abbildung 4.13 ist ein Screenshot der Excel-Tabelle zu diesem Prozessschritt zu sehen.

| | M [g/mol] | Schmelzpunkt [°C] | Siedepunkt [°C] | Kondensation | | |
|--------------------|-----------|-------------------|-----------------|--------------|---------|-------|
| | | | | Einsatz | Austrag | |
| | | | | Flüssig | Abgas | |
| Prozessgas | | | | - | | |
| O ₂ | 32,00 | | | - | | |
| Cl ₂ | 70,90 | | | - | | |
| N ₂ | 28,01 | | | 8,60 | | 8,60 |
| CO ₂ | 44,01 | | | 12,35 | | 12,35 |
| HCl | 36,46 | | | 1,07 | | 1,07 |
| CO | 28,01 | | | 44,91 | | 44,91 |
| Ar | 39,95 | - 189,40 | - 185,80 | - | | |
| Chloride | | | | | | |
| TiCl ₄ | 189,71 | - 25,00 | 136,00 | 28,18 | 28,12 | 0,06 |
| FeCl ₂ | 126,75 | 677,00 | 1.023,00 | - | - | - |
| FeCl ₃ | 162,20 | 304,00 | 316,00 | - | - | - |
| MnCl ₂ | 125,84 | 652,00 | 1.190,00 | - | - | - |
| AlCl ₃ | 133,34 | | 180,00 | 0,02 | 0,02 | - |
| MgCl ₂ | 95,21 | 714,00 | 1.412,00 | - | - | - |
| CaCl ₂ | 110,98 | 772,00 | 1.935,00 | - | - | - |
| SiCl ₄ | 169,90 | - 69,00 | 58,00 | 0,30 | - | 0,30 |
| TiOCl ₂ | 134,79 | | | | | |

Abbildung 4.14: Screenshot der Berechnung des Prozessschrittes der Kondensation

Die Firma Ti-Cons geht von einem TiCl₄-Verlust über das Abgas von 0,20 % aus. Dieser Wert und auch die Temperatur sind im Datenblatt „Eingabetabelle“, abgebildet in Abbildung 4.15, festzulegen. Die Betriebsmittelverbräuche für den Prozessschritt der Kondensation werden in Kapitel 3.2.3 erläutert.

| Kondensation | |
|---|-----------|
| Temperatur | 100,00 °C |
| TiCl ₄ -Verlust in Abgas (Einsatz Kondensator) | 0,20 % |

Abbildung 4.15: Screenshot der Eingabetabelle für den Prozessschritt der Kondensation

Das Abgas gelangt anschließend in die Abgasreinigungsanlage. Diese wäscht das TiCl₄, SiCl₄ und HCl, wie bereits in Kapitel 4.8 beschrieben, aus dem Abgas. Die verflüssigten

Chloride gelangen in die Abfallbehandlung. Die Zusammensetzung des verbleibenden Abgases ist in Tabelle 4.16 aufgelistet.

Tabelle 4.16: Zusammensetzung des Abgases

| Bestandteil | Menge in kg/h | Massenanteil, w_i in % |
|-----------------|---------------|--------------------------|
| N ₂ | 867,29 | 11,79 |
| CO ₂ | 1.957,11 | 26,62 |
| CO | 4.528,98 | 61,59 |

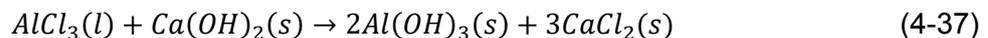
Aufgrund der großen Menge an Kohlenstoffmonoxid ist eine Nachverbrennung zwingend notwendig. Bei dieser sind, gemäß Gleichung (4-21), 121.179,72 kg/h Luft nötig. Durch den hohen CO-Gehalt besitzt das Abgas einen beachtlichen Energiegehalt. Der Brennwert von Kohlenmonoxid beträgt $H_{S,CO} = 10,103$ MJ/kg. Bei $m_{CO} = 4.528,98$ kg CO sind das 12,71 MWh. Dieser Energiegehalt macht einen Einsatz in dem Prozessschritt der Reduktion möglich.

4.9 TiCl₄-Reinigung

Ein Verdampfer überführt die flüssigen Produkte, TiCl₄ und AlCl₃, aus dem Prozessschritt der Kondensation erneut in die Gasphase. Eine Rektifikationskolonne kühlt die Komponenten auf 150 °C herab. Das AlCl₃ verflüssigt und ermöglicht dadurch eine Trennung vom TiCl₄. In der Excel-Tabelle erfolgt die Separation, ähnlich wie bei der Kondensation, durch eine „Wenn-Dann-Funktion“, unter Berücksichtigung der Prozess- und der Siedetemperatur von den Komponenten. Das verflüssigte Aluminiumchlorid ist für die Säureregeneration nicht geeignet und gelangt in den Abfallaufbereitungsprozess.

Die Firma Ti-Cons gibt für den Prozessschritt der Kondensation und der TiCl₄-Reinigung einen Kühlmittelverbrauch von 600 kg/t TiO₂-Pigment und einen elektrischen Stromverbrauch von 0,36 MWh/t TiO₂-Pigment an.

Die Neutralisation der abgetrennten Aluminiumchloride erfolgt gemäß Gleichung



Auf diese Weise entstehen 42,63 kg/h Deponieabfall.

Im Vergleich dazu fallen bei Variante 2 nur 10,01 kg/h AlCl₃ an, wodurch sich der Deponieabfall um 36,71 kg/h senkt.

4.10 TiCl₄-Verbrennung

Die Eingabetabelle für den letzten Prozessschritt der TiO₂-Pigment Herstellung, die TiCl₄-Verbrennung, ist in Abbildung 4.16 zu sehen. Die Werte für den Aluminium-, Stickstoff- und Toluol-Einsatz sind festgelegte Angaben von der Firma Ti-Cons.

| | | |
|--|----------|--------------------------|
| TiCl₄-Verbrennung | | |
| Al-Einsatz | 0,01 | mol/molTiCl ₄ |
| N ₂ -Einsatz | 1,20 | mol/s |
| O ₂ -Einsatz | 426,27 | kg/h |
| Toluol Einsatz | 0,01 | mol/molTiCl ₄ |
| Zusätzliches Cl ₂ | 3,30 | mol/s |
| N ₂ Einsatz für Sackfilter | 1,20 | mol/s |
| O ₂ vorwärmen auf | 950 | °C |
| TiCl ₄ vorwärmen auf | 800 | °C |
| Energieeinsatz nötig für O ₂ Vorärmen | 0,12 | MWh/h |
| Energieeinsatz nötig für TiCl ₄ Vorwärmen | 3,27 | MWh/h |
| Methan benötigt | 340,12 | m ³ /h |
| Luft benötigt für Verbrennung | 3.845,51 | kg/h |
| Luftzahl | 1 | |
| Eingesetzte Luft | 3.845,51 | kg/h |

Abbildung 4.16: Screenshot der Eingabetabelle für den Prozessschritt der TiCl₄-Verbrennung

Das eingesetzte Aluminium reagiert zunächst nach Gleichung (3-63) zu AlCl₃ und später gemäß Gleichung (3-66) weiter zu Al₂O₃. Der verwendete Sauerstoff setzt sich aus den benötigten Mengen für den Prozessschritt der Metallchlorierung, der Oxidation des TiCl₄, nach Gleichung (3-62), der Oxidation des AlCl₃ gemäß Gleichung (3-66) und für die Verbrennung des Toluols nach Gleichung (3-64) zusammen. Das Toluol verbrennt mit dem Sauerstoff nach Gleichung (3-64). Der entstehende Wasserdampf reagiert mit dem Chlorgas gemäß Gleichung (3-67) zu HCl. Da die Menge Chlorgas, gebildet durch die Oxidation der Aluminium- und Titanchloride, nicht für eine vollständige Karbochlorierung im Prozessschritt der Metallchlorierung ausreichend ist, muss zusätzlich Chlorgas eingeführt werden. In dieser Berechnung sind 3,30 mol/s Cl₂ notwendig. Abbildung 4.17 zeigt einen Screenshot der Berechnung der Massenbilanz für den Prozessschritt der TiCl₄-Verbrennung.

| | M [g/mol] | TiCl ₄ Verbrennung | | | | | | O ₂ , TiCl ₄ Vorwärmen | | | |
|--------------------------------|-----------|-------------------------------|-------------------|------------|---------|----------------------------|---------|--|---------|---------|-------|
| | | Einsatz | | | Austrag | | Produkt | | Einsatz | | |
| | | Gesamt | TiCl ₄ | Zusätzlich | Austrag | Einsatz für den Sackfilter | Fest | Abgas (wird recycelt) | Gesamt | Einsatz | Abgas |
| Rein Elemente | | | | | | | | | | | |
| Al | 26,98 | 0,28 | | 0,28 | | | | | | | |
| Prozessgas | | | | | | | | | | | |
| O ₂ | 32,00 | 33,41 | | 33,41 | 3,70 | | 3,70 | 10,74 | | - | |
| Cl ₂ | 70,90 | 3,30 | | 3,30 | 58,75 | | 58,75 | | | | |
| N ₂ | 28,01 | 1,20 | | 1,20 | 1,20 | 1,20 | 2,40 | 40,02 | | 40,02 | |
| CO ₂ | 44,01 | - | | | 1,38 | | 1,38 | 0,02 | | 5,39 | |
| HCl | 36,46 | - | | | 1,57 | | 1,57 | | | - | |
| CO | 28,01 | - | | | | | | | | - | |
| Ar | 39,95 | - | | | | | | 0,48 | | 0,48 | |
| Luft (trocken) | 28,96 | - | | | | | | | 51,27 | | |
| H ₂ O | 18,02 | | | | | | | | | 10,74 | |
| Brennstoff | | | | | | | | | | | |
| CH ₄ | 16,04 | | | | | | | 5,37 | 5,37 | | |
| C ₇ H ₈ | 92,14 | 0,20 | | 0,20 | | | | | | | |
| Oxide | | | | | | | | | | | |
| TiO ₂ | 79,90 | | | | 28,12 | | 28,12 | | | | |
| FeO | 71,85 | | | | | | | | | | |
| Fe ₂ O ₃ | 159,69 | | | | | | | | | | |
| MnO | 70,94 | | | | | | | | | | |
| MnO ₂ | 86,94 | | | | | | | | | | |
| Al ₂ O ₃ | 101,96 | | | | 0,14 | | 0,14 | | | | |
| MgO | 40,32 | | | | | | | | | | |
| CaO | 56,08 | | | | | | | | | | |
| SiO ₂ | 60,10 | | | | | | | | | | |
| Chloride | | | | | | | | | | | |
| TiCl ₄ | 189,71 | 28,12 | 28,12 | | | | | | | | |

 Abbildung 4.17: Screenshot der Berechnung der Massenbilanz für den Prozessschritt der TiCl₄-Verbrennung

Auf der rechten Seite in Abbildung 4.16 erfolgt die Berechnung der Massenbilanz für die Erwärmung des TiCl₄ und des Sauerstoffs. Es ist möglich, die Endtemperaturen der Komponenten in die Tabelle, abgebildet in Abbildung 4.16, einzugeben. Das Vorheizen erfolgt indirekt durch den Einsatz von Methangas. Dabei wird idealerweise von einem Wirkungsgrad von 100 % ausgegangen. Die Berechnung jener Wärmemenge, die zur Erwärmung von $m_{O_2} = 426,27$ kg Sauerstoff von $T_{Start} = 25$ °C auf $T_{Ende} = 950$ °C notwendig ist, erfolgt gemäß Gleichung (4-38):

$$Q_{O_2} = m_{O_2} \cdot (c_{p,Ende} \cdot T_{Ende} - c_{p,Start} \cdot T_{Start}) \quad (4-38)$$

Die spezifische Wärmekapazität von Sauerstoff beträgt 950 °C $c_{p,Ende} = 1025,72$ J/kgK, bei einer Temperatur von 25 °C $c_{p,Start} = 912,23$ J/kgK. Durch Einsetzen der Variablen ergibt Gleichung (4-38) eine Wärmemenge Q_{O_2} von 116.350,44 Wh. Jene Wärme, welche notwendig ist, um $m_{TiCl_4} = 19.204,67$ kg TiCl₄ von 50 °C auf 800°C zu erwärmen, ist durch Gleichung (4-39) gegeben.

$$Q_{TiCl_4} = m_{TiCl_4} \cdot (c_{p,Ende} \cdot T_{Ende} - c_{p,Start} \cdot T_{Start}) \quad (4-39)$$

Die spezifische Wärmekapazität von Titan-tetrachlorid bei einer Temperatur von 800 °C beträgt $c_{p,Ende} = 802,72$ J/kgK, bei 50 °C $c_{p,Start} = 766,69$ J/kgK. Gleichung (4-39) ergibt somit eine Wärmemenge Q_{TiCl_4} von 3.273.769,77 Wh. Addiert mit Q_{O_2} entspricht das 3,39 MWh

bzw. 12.204,43 MJ. Bei einem Heizwert von 35,883 MJ/m³ sind somit 340,12 m³ Methan erforderlich. Für eine Verbrennung von dieser Menge CH₄ sind 3.845,51 kg Luft notwendig. Am Ende des Prozesses entstehen in einer Stunde aus 18.000 kg Ilmenit 8.088,41 kg TiO₂ Pigment. Dieses gelangt anschließend in ein Nachbearbeitungsverfahren, welches sich, entsprechend dem schlussendlichen Anwendungsgebiet des Pigments, verschieden gestalten kann. Der Restgehalt von Aluminiumoxid von 0,63 % ist für die nachfolgende Behandlung nicht von Bedeutung.

4.11 Vergleich der Verfahren und Vorteile der kombinierten Technologie

Der größte Vorteil von Variante 2 im Vergleich zu Variante 1 ist die Wiederverwertung der Rückstands- und Nebenprodukte und der damit verbundene Wegfall von Abfallbehandlungen. Einerseits spart dies hohe Kosten, die durch den Einsatz von Neutralisationsmitteln entstehen und andererseits Anlagenkosten. Die hohe Rückführrate ist allerdings mit höheren Betriebskosten durch die erhöhte Auslastung des Prozessschrittes der Säureregeneration verbunden. Welche finanziellen Auswirkungen die Vor- und Nachteile der Variante 2 haben ist in Kapitel 0 beschrieben. In Tabelle 4.17 sind die Betriebsmittel, berechnet durch die Energie- und Massenbilanz, welche in den Kapitel zuvor beschrieben sind, für beide Varianten zusammengefasst.

Tabelle 4.17: Betriebsmittel für beide Varianten der Pigmentherstellung

| Betriebsmittel | Variante 1 | Variante 2 |
|---------------------|------------------------------|------------------------------|
| thermische Energie | 53,02 GJ/t | 53,70 GJ/t |
| elektrische Energie | 0,85 MWh/t | 0,92 MWh/t |
| Toluol | 8,07 kg/t | 8,07 kg/t |
| 33 % HCl | 0,25 kg/t | 0,06 kg/t |
| Wasser | 14,39 m ³ /t | 15,92 m ³ /t |
| Kühlwasser | 14,03 m ³ /t | 14,03 m ³ /t |
| Kühlmittel | 600 kg/t | 600 kg/t |
| Ilmenit | 2.225,41 kg/t | 2.225,47 kg/t |
| Koks | 430,96 kg/t | 420,76 kg/t |
| Aluminium | 3,38 kg/t | 3,38 kg/t |
| NaCl | 0,63 kg/t | 0,54 kg/t |
| Luft | 11.769,20 Nm ³ /t | 12.536,45 Nm ³ /t |
| O ₂ | 36,91 Nm ³ /t | 36,89 Nm ³ /t |
| N ₂ | 85,79 Nm ³ /t | 85,80 Nm ³ /t |
| Wasserdampf | 500 kg/t | 500 kg/t |
| Chlor | 104,13 kg/t | 102,53 kg/t |
| NaOH | 25,00 kg/t | - |
| Ca(OH) ₂ | 500 kg/t | 1,19 kg/t |
| KCl | 0,05 kg/t | 0,05 kg/t |

Bezogen auf Tabelle 4.17 fällt auf, dass im Vergleich zu Variante 1 bei 2 manche Betriebsmittel höher, andere jedoch niedriger sind. Obwohl bei Variante 2 das CO-haltige Abgas aus dem Kondensationsprozess als Heizgas für die Reduktion Wiederverwendung findet und somit den Energiebedarf für diesen Prozessschritt um 4,47 GJ/t reduziert, ist der Bedarf an thermischer Energie höher als bei Variante 1. Der Grund liegt an dem erhöhten Energiebedarf für die Säureregeneration. Durch die Rückführung zusätzlicher Neben- und Abfallprodukte steigt die Energiemenge für diesen Prozess um 5,26 GJ/t. Die notwendige elektrische Energie nimmt ebenfalls mit der erhöhten Säureregeneration zu. Im Gegensatz dazu sinkt der Säureverbrauch um 0,19 kg/t durch die gesteigerte Regenerationsrate. Der Ilmenitbedarf nimmt um 0,06 kg/t. Der Grund dafür ist, dass bei Variante 2 die Waschstufe nach der Laugung mehr Wasser benötigt und somit mehr flüssige Titantetrachloride ausschwemmt, welche bei Variante 1 im Kalzinationsprozess erneut zu TiO_2 oxidieren. Es erfolgt außerdem vermehrt die Entfernung anderer Chloride, wodurch der Koksbedarf im Metallchlorierungsprozess sinkt.

Das größte Einsparungspotenzial gibt es bezüglich den Neutralisationsmittel NaOH und Ca(OH)_2 . Durch die vermehrte Rückführung in die Säureregeneration sinkt bei Variante 2 der Bedarf an den Neutralisationsmitteln sehr stark. Einen großen Unterschied gibt es auch in Bezug auf die Deponiemengen der beiden Prozesse, wie sie in Tabelle 4.18 aufgelistet sind.

Tabelle 4.18: Vergleich der Deponiemenge der beiden Verfahren

| | Variante 1 in kg/t Pigment | Variante 2 in kg/t Pigment |
|--------------|----------------------------|----------------------------|
| Deponiemenge | 576,84 | 1,19 |

5 Berechnung der Wirtschaftlichkeit des kombinierten Verfahrens

Nachdem die Betriebsmittel durch die Massen- und Energiebilanz bekannt sind, ist eine finanzielle Beschreibung beider Varianten der Prozessführung möglich. Die Betrachtung der Wirtschaftlichkeit beider Verfahren gliedert sich in eine Untersuchung der Investitions- und Betriebskosten, der wichtigsten wirtschaftlichen Kennzahlen und der Sensibilitätsdiagramme. Die Berechnungen beziehen sich auf eine Kapazität von 60.000,00 Tonnen TiO_2 -Pigment pro Jahr. Die Anlage läuft 7.500 Stunden im Jahr und produziert pro Stunde 8 Tonnen TiO_2 -Pigment.

5.1 Investitionskosten

Die Investitionskosten setzen sich aus den Kosten für die Ausrüstung, Gebäude, Installation, Ingenieurstätigkeiten und Sicherheitsreserven zusammen. Für den Upgrading-Prozess sind der Aufwand für die Investitionen beider Varianten gleich groß. Die Ausrüstungskosten sind in Tabelle 5.1 aufgelistet

Tabelle 5.1: Liste der Ausrüstungskosten für den Upgrading-Prozess

| Prozessschritt | Ausrüstungsgegenstand | Kosten in € |
|-------------------|-----------------------|----------------------|
| Oxidation | Drehrohre | 3.541.000,00 |
| | Abgasbehandlung | 100.000,00 |
| | Sonstiges | 377.550,80 |
| | Gesamt | 4.018.550,80 |
| Reduktion | Drehrohre | 4.500.000,00 |
| | Abgasbehandlung | 133.000,00 |
| | Sonstiges | 496.500,80 |
| | Gesamt | 5.129.500,80 |
| Leaching | Laugungsbehälter | 5.877.000,00 |
| | Thickener/Settler | 360.000,00 |
| | Vakuumbandfilter | 610.000,00 |
| | Tanklager | 2.023.840,76 |
| | Sonstiges | 867.420,80 |
| | Gesamt | 9.738.261,56 |
| Kalzination | Drehrohre | 4.080.000,00 |
| | Abgasbehandlung | 100.000,00 |
| | Sonstiges | 314.630,80 |
| | Gesamt | 4.494.630,80 |
| Säureregeneration | Fließbettreaktor | 17.409.168,00 |
| | Gesamt | 17.409.168,00 |
| Gesamt | | 40.790.111,96 |

Kosten für Gebäude, Installation, Ingenieurstätigkeiten und Sicherheitsreserven sind in Tabelle 5.2 dargestellt.

Tabelle 5.2: Weitere Investitionskosten für den Upgrading-Prozess

| Kostenpunkt | Anteil an Ausrüstungskosten in % | Kosten in € |
|---------------------|-------------------------------------|----------------------|
| Gebäudekosten | 30 | 12.237.033,59 |
| Installationskosten | 30 | 12.237.033,59 |
| Sicherheitsreserven | 15 | 6.118.516,79 |
| Ingenieurkosten | 25 | 10.197.527,99 |
| Gesamt | | 40.790.111,96 |

Somit ergeben sich Investitionskosten für den Upgrading-Prozess von 81.580.223,92 €. Jene für das Chloridverfahren beziffert die Firma Ti-Cons mit 128.660.400,00 €. Bei Variante 2 fallen die Abfallbehandlungsanlagen und somit rund 600.000 € weg. Die Gesamtinvestitionskosten betragen für Variante 1 210.240.623,92 € und für Variante 2 209.640.623,92 €. Der wirtschaftliche Vorteil bezüglich der Investitionskosten von Variante 2 ist minimal.

5.2 Betriebskosten

Die Betriebskosten berechnen sich aufgrund von den in Tabelle 4.17 aufgelisteten Betriebsmittelverbräuchen. In Tabelle 5.3 sind die Preise zur Berechnung der Betriebskosten für beide Varianten aufgelistet sowie jene für eine Jahresproduktion.

Tabelle 5.3: Preistabelle für Betriebsmittel

| Beschreibung | Preis | Variante 1 in €/a | Variante 2 in €/a |
|------------------------|------------------------|----------------------|----------------------|
| Ilmenit | 131,71 €/t | 17.613.330,13 | 17.613.805,01 |
| Erdgas | 0,04 €/Nm ³ | 3.118.211,31 | 3.158.799,23 |
| Strom | 17,59 €/MWh | 1.276.896,06 | 1.350.766,08 |
| Wasser | 0,03 €/m ³ | 47.076,31 | 49.514,02 |
| Chlorgas | 290,20 €/t | 1.813.134,36 | 1.785.274,81 |
| Kühlwasseraufbereitung | 0,09 €/m ³ | 23.743,94 | 23.743,94 |
| Toluol | 2462,33 €/t | 1.192.262,12 | 1.192.262,12 |
| Aluminium | 1319,11 €/t | 267.515,00 | 267.515,00 |
| Koks | 263,82 €/t | 6.821.790,82 | 6.660.332,06 |
| Kühlmittel | 0,88 €/t | 31.658,58 | 31.658,58 |
| 33 % Salzsäure | 82,00 €/t | 1.230,00 | 295,20 |
| NaCl | 70,35 €/t | 2.659,32 | 2.279,42 |
| Ca(OH) ₂ | 114,32 €/t | 3.429.679,50 | 8.162,64 |
| NaOH 50 % | 783,33 €/t | 1.175.000,00 | 0 |
| Deponiekosten | 150,00 €/t | 5.191.560,00 | 10.710,00 |
| Personalkosten | | 569.854,44 | 569.854,44 |
| Wartungskosten | | 3.153.609,36 | 3.144.609,36 |
| Versicherungskosten | | 1.051.203,12 | 1.048.203,12 |
| Vertriebsgemeinkosten | | 1.500.000,00 | 1.500.000,00 |
| Abschreibung | | 21.024.062,39 | 20.964.062,39 |
| Gesamt | | 69.304.476,76 | 59.381.847,42 |

Hinzu kommen Personal-, Wartungs-, Versicherungs-, Vertriebsgemein- und Abschreibungskosten. Die Berechnung von diesen erfolgt durch die Berücksichtigung der üblichen Faktoren, welche CMI verwendet. Die durchschnittlichen Personalkosten pro Person belaufen sich auf 5276,43 €/Jahr. Eine Tonne TiO₂-Pigment erfordert 0,0018 Personen. Somit beträgt diese Position für ein Jahr 569.854,44 €. Diese Ausgaben sind für Variante 1 und 2 gleich. Der Wartungsaufwand betragen 1,5 %, die Versicherungskosten 0,5 % der Investitionsausgaben. Die Vertriebsgemeinkosten sind für beide Varianten mit 1.500.000,00 € berechnet. Die Lebensdauer einer Maschine sowie ihre Abschreibzeit beträgt 10 Jahre.

Abbildung 5.1 vergleicht die Ausgaben der zwei Varianten. Gleichbleibende Kosten sind die Aufwände für Aluminium, Kühlmittel, Kühlwasseraufbereitung, Toluol, Personal und Vertriebsgemeinkosten. Unter „Sonstige Kosten“, sind jene Punkte angeführt, welche sich

nur minimal voneinander unterscheiden. Dazu zählen Ilmenit, Koks, NaCl, Wasser, Wartung, Versicherung, Chlorgas, thermische und elektrische Energie.

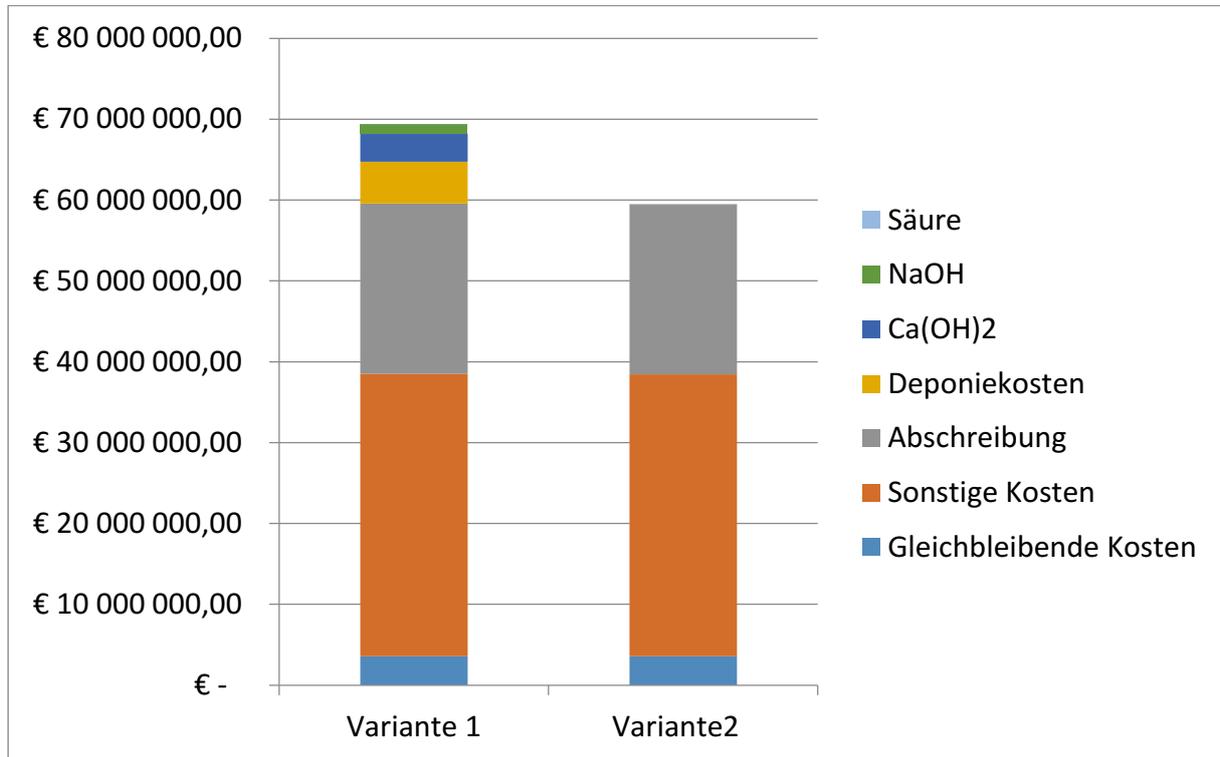


Abbildung 5.1: Vergleich der Betriebskosten pro Jahr

Während die Kosten für elektrische und thermische Energie bei Variante 2 durch die erhöhte Säureregeneration größer sind, ist aufgrund der Einsparungen der Neutralisationsmaterialien ein wesentlicher Kostenvorteil gegeben. Im Jahr ergeben sich somit Betriebskostensparnisse von 9.922.629,34 €.

5.3 Erlöse

Die Einnahmen setzen sich aus den Erlösen des Pigmentverkaufs und dem Verkauf der Metalloxide zusammen. In Tabelle 5.4 sind die Preise der Produkte aufgelistet.

Tabelle 5.4: Preistabelle der Produkte

| Produkt | Preis in €/t |
|---------------------------|--------------|
| TiO ₂ -Pigment | 1.758,81 |
| Metalloxid | 87,94 |

Bei Variante 1 erfolgt die Verarbeitung der Metallchloride aus den Neben- und Abfallprodukten durch Neutralisationsprozesse und einer anschließenden Deponie. Im Gegensatz dazu finden bei Variante 2 diese Metallchloride Einsatz in der Säureregeneration,

wodurch die Gewinnung der Metalloxide möglich ist, wobei sich diese in den Erlösen, zu sehen in Tabelle 5.5 und Tabelle 5.6, widerspiegelt.

Tabelle 5.5: Erlöse durch Variante 1

| Produkt | Menge in t/a | Erlös in € |
|---------------------------|--------------|-----------------------|
| TiO ₂ -Pigment | 60.000 | 105.529.600,00 |
| Metalloxid | 63.479.400 | 5.582.410,18 |
| Gesamt | | 111.111.010,18 |

Tabelle 5.6: Erlöse durch Variante 2

| Produkt | Menge in t/a | Erlös in € |
|---------------------------|--------------|-----------------------|
| TiO ₂ -Pigment | 60.000 | 105.529.600,00 |
| Metalloxid | 74.061.000 | 6.512.961,37 |
| Gesamt | | 112.041.561,37 |

Der Erlös bei Variante 2 steigt um 930.551,19 € pro Jahr.

5.4 Wirtschaftliche Kennzahlen

Durch verschiedene wirtschaftliche Kennzahlen ist es möglich, einen Zusammenhang zwischen Investitions- und Betriebskosten sowie Erlösen herzustellen, um die Wirtschaftlichkeit der beiden Varianten genauer zu untersuchen. In dieser Arbeit werden EBIT, EBITDA, die Amortisationszeit, der Kapitalwert und der interner Zinsfuß näher betrachtet. In Tabelle 5.8 ist eine Zusammenfassung dargestellt.

EBIT steht für „Earnings before interest and taxes“ bzw. für „Gewinn vor Zinsen und Steuern“ und stellt das an Steuern und Zinsen bereinigte jährliche Betriebsergebnis dar. Die Berechnung des EBIT erfolgt nach Gleichung (5-1):

$$EBIT = Erlöse - Betriebskosten \quad (5-1)$$

Unter Berücksichtigung der Erlöse aus Kapitel 5.3 und den Betriebskosten aus Kapitel 5.2 beträgt das EBIT für Variante 1 41.806.553,42 € und das EBIT für Variante 2 52.659.713,95 €. Die berechneten Werte stellen ein Maß für die Profitabilität der Varianten dar.

EBITDA steht für „earnings before interest, taxes, depreciation and amortization“ oder „Gewinn vor Zinsen, Steuern, Abschreibungen auf Sachanlagen und Abschreibungen auf immaterielle Vermögensgegenstände“. Das EBITDA ist das jährliche Betriebsergebnis,

bereinigt an Steuern, Zinsen und Abschreibungen. Die Berechnung erfolgt durch Gleichung (5-2) :

$$EBITDA = \text{Erlöse} - \text{Betriebskosten (ohne Abschreibung)} \quad (5-2)$$

Aufgrund des Wegfalls der Abschreibung (aus Tabelle 5.3) sinken die Betriebskosten aus Kapitel 5.2 auf 48.280.414,37 € pro Jahr für Variante 1 und auf 38.417.785,03 € pro Jahr für Variante 2. Unter Berücksichtigung der Erlöse aus Kapitel 5.3 ergeben sich somit ein EBITDA für Variante 1 von 62.830.595,81 € und für Variante 2 ein EBITDA von 73.623.776,35 €. Diese Werte stellen ein Maß für die Rentabilität der Varianten dar.

Die Amortisationszeit ist jene Zeit, in der das an die Investition gebundene Kapital durch die Betriebsergebnisse zurückgeflossen ist. Diese Zeit ergibt sich aus Gleichung (5-3):

$$\text{Amortisationszeit} = \frac{\text{Investitionskosten}}{\text{Betriebsergebnis (pro Jahr)}} \quad (5-3)$$

Die Amortisationszeit beträgt, unter Berücksichtigung der Investitionskosten aus Kapitel 5.1 und dem Betriebsergebnis (EBIT) aus Gleichung (5-1), 5,03 Jahre für Variante 1 und für Variante 2 3,98 Jahre. Wird das Betriebsergebnis (EBITDA) aus Gleichung (5-2) mit einbezogen, ändert sich die Amortisationszeit für Variante 1 auf 3,35 Jahre und für Variante 2 auf 2,85 Jahre.

Der Kapitalwert (C_0) einer Investition ist der mit einem sogenannten Kalkulationszinsfuß (i) abgezinste Betrag aller mit der Investition verbundenen Ein- und Auszahlungen. In MS-Excel erfolgt die Berechnung durch die dafür vorgesehene Funktion, basierend auf Gleichung (5-4).

$$C_0(i) = -I + \sum_{t=1}^T \frac{Z_t}{(1+i)^t} + L \cdot (1+i)^{-T} \quad (5-4)$$

Die Investitionskosten (I) sind bereits in Kapitel 5.1 beschrieben. Die Betrachtungsdauer (T) liegt bei 10 Jahre. Der Chashflow (Z_t) ist gleichzusetzen mit EBIT oder EBITDA. Der Resterlös (L) beträgt in diesem Fall 0 €. Der Kalkulationszinsfuß (i) liegt bei 8 %. Dies ist der übliche von CMI verwendete Zinssatz. Der Kapitalwert für Variante 1 beträgt unter Berücksichtigung des EBIT 65.078.350,29 € bzw. unter Berücksichtigung des EBITDA 195.701.655,84 €. Für Variante 2 beläuft sich der Kapitalwert auf 133.065.132,55 € bzw. 263.315.655,79 €.

Allgemein gilt eine Investition als ertragreich, wenn der Kapitalwert größer Null ist. Dabei ist jene Investition am vorteilhaftesten, welche den höheren Wert hat.

Der interne Zinsfuß ermittelt die mittlere jährliche Rendite, gibt also an, um welchen Prozentsatz sich die Investition verzinst. Die Berechnung erfolgt gemäß Gleichung (5-5):

$$C_0 = -I + \sum_{t=1}^T \frac{C_t}{(1+i)^t} = 0 \quad (5-5)$$

Jener Zinssatz (i), bei dem der Kapitalwert (C_0) gleich Null ist, entspricht dem internen Zinsfuß. Unter Berücksichtigung der Betrachtungsdauer T , des Cashflows C_t und des Kapitalwertes C_0 , ist die Ermittlung des internen Zinsfußes durch eine Excel-Funktion möglich.

Bezogen auf den Cashflow, berechnet aus dem EBIT, beträgt der interne Zinsfuß für Variante 1 15 % und für Variante 2 22 %. Bezieht sich der Cashflow auf den EBITDA, so ändert sich der Interne Zinsfuß für Variante 1 auf 27 % und für Variante 2 auf 33 %.

5.5 Sensibilitätsanalyse

Die Sensibilitätsanalyse ist ein Verfahren, mit dem eine Bewertung der Veränderungen verschiedener Parameter auf das Betriebsergebnis möglich ist. Diese Arbeit untersucht inwieweit die Faktoren Ilmenit (Einkaufspreis), Pigment (Verkaufspreis), Erdgas (Einkaufspreis), Koks (Einkaufspreis), Chlor (Einkaufspreis), Personalkosten, Metalloxid (Verkaufspreis) und Deponiekosten, Einfluss auf den internen Zinsfuß und die Amortisationszeit nehmen. Die Berechnung des internen Zinsfuß und der Amortisationszeit erfolgt unter Berücksichtigung des EBITDA. Der Rahmen der Änderung der Faktoren hat eine Spannweite von +/- 25 %. In Abbildung 5.2 und Abbildung 5.3 sind die Sensibilitätsdiagramme in Abhängigkeit von dem Pigment-Verkaufspreis dargestellt.

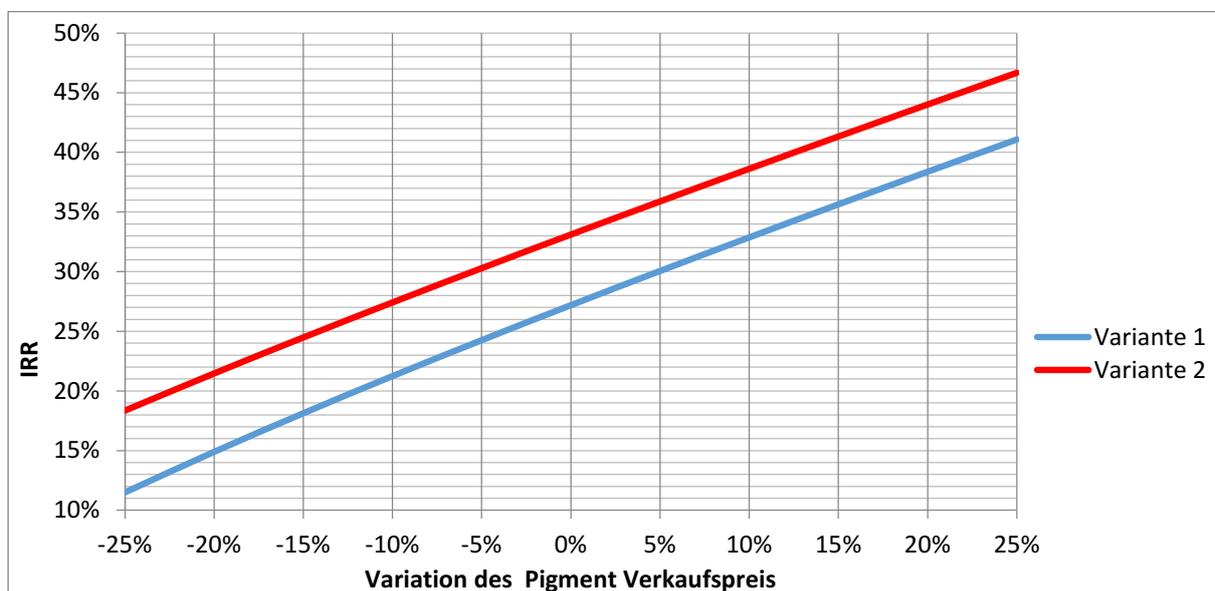


Abbildung 5.2: Sensibilität des internen Zinsfußes in Abhängigkeit vom Pigment-Verkaufspreis

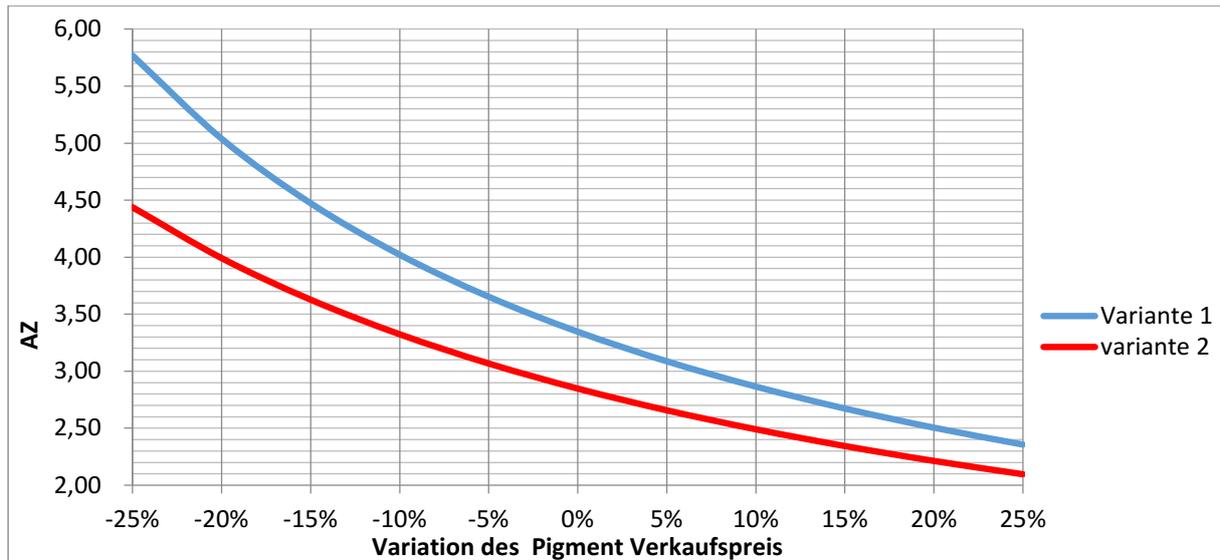


Abbildung 5.3: Sensibilität der Amortisationszeit in Abhängigkeit vom Pigment-Verkaufspreis

Innerhalb des Untersuchungsbereichs variiert der interne Zinsfuß bei Variante 1 um 29,58 % und bei Variante 2 um 28,31 %. Die Amortisationszeit ändert sich um 3,41 bzw. 2,34 Jahre. Die Untersuchungen zeigen, dass der interne Zinsfuß und die Amortisationszeit am stärksten von dem Pigment Verkaufspreis abhängen. Ein weiterer bedeutender Faktor ist der Ilmenit-Einkaufspreis. Die restlichen Parameter haben nur einen geringen Einfluss auf das Betriebsergebnis. Tabelle 5.7 zeigt eine Übersicht der verschiedenen Faktoren und ihren Variationsbereich.

Tabelle 5.7: Schwankungsbreite des internen Zinsfußes und der Amortisationszeit in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren

| Faktor | Schwankungsbreite | | | |
|--------------------------|-------------------|------------|-----------------------------|------------|
| | IRR in % | | Amortisationszeit in Jahren | |
| | Variante 1 | Variante 2 | Variante 1 | Variante 2 |
| Pigment-Verkaufspreis | 29,58 | 28,31 | 3,41 | 2,34 |
| Ilmenit-Einkaufspreis | 4,84 | 4,67 | 0,47 | 0,34 |
| Erdgas-Einkaufspreis | 0,86 | 0,84 | 0,08 | 0,06 |
| Koks-Einkaufspreis | 1,87 | 1,76 | 0,18 | 0,13 |
| Chlor-Einkaufspreis | 0,50 | 0,47 | 0,05 | 0,03 |
| Personalkosten | 0,16 | 0,15 | 0,02 | 0,01 |
| Metalloxid-Verkaufspreis | 1,53 | 1,73 | 0,15 | 0,13 |
| Deponiekosten | 1,43 | 0 | 0,14 | 0 |

5.6 Zusammenfassung der wirtschaftlichen Betrachtung

Die wichtigsten wirtschaftlichen Kennzahlen aus Kapitel 0 sind in Tabelle 5.8 zusammengefasst. Der wesentliche Vorteil von Variante 2 gegenüber Variante 1 liegt in der Reduktion der Betriebskosten durch die Einsparung von Deponiekosten und Neutralisationsmaterialien. Dieser Vorteil spiegelt sich im EBIT, EBITDA, internen Zinsfuß und Kapitalwert wider.

Tabelle 5.8: Zusammenfassung der für die wirtschaftliche Betrachtung wichtigen Zahlen

| | Variante 1 | Variante 2 |
|--|------------------|------------------|
| Investitionskosten | 210.240.623,92 € | 209.640.623,92 € |
| Betriebskosten | 69.304.476,76 € | 59.381.847,42 € |
| Erlöse | 111.111.010,18 € | 112.041.561,37 € |
| EBIT | 41.806.553,42 € | 52.659.713,95 € |
| EBITDA | 62.830.595,81 € | 73.623.776,35 € |
| Amortisationszeit (basierend auf EBIT) | 5,03 a | 3,98 a |
| Amortisationszeit (basierend auf EBITDA) | 3,35 a | 2,85 a |
| Interner Zinsfuß (basierend auf EBIT) | 15 % | 22 % |
| Interner Zinsfuß (basierend auf EBITDA) | 27 % | 33 % |
| Kapitalwert (basierend auf EBIT) | 65.078.350,29 € | 133.065.132,55 € |
| Kapitalwert (basierend auf EBITDA) | 195.701.655,84 € | 263.315.655,79 € |

6 Aktuelle Marktsituation und Marktpotenzial

Titandioxid ist das am meisten eingesetzte Weißpigment und findet in den verschiedensten Bereichen auf der ganzen Welt verteilt Anwendung. Im Jahr 2014 war der Titandioxid-Pigment-Markt etwa 16-18 Mrd. US\$ wert [1,61]. Um eine Aussage für das Marktpotenzial neuer Anlagen treffen zu können, gilt es, verschiedene Faktoren zu beachten. Diese Arbeit berücksichtigt die Parameter Preis, Verbrauch, Produzenten, Kapazitätsauslastung und Prognose.

6.1 Preis

Der Preis für Titandioxid-Pigment schwankte in den letzten Jahren sehr stark. Wie in Abbildung 6.1 zu sehen ist, blieb der Wert bis 2010 annähernd konstant. Von 2010 bis 2012 stieg er rasant an, bis 2013 der Einbruch folgte.

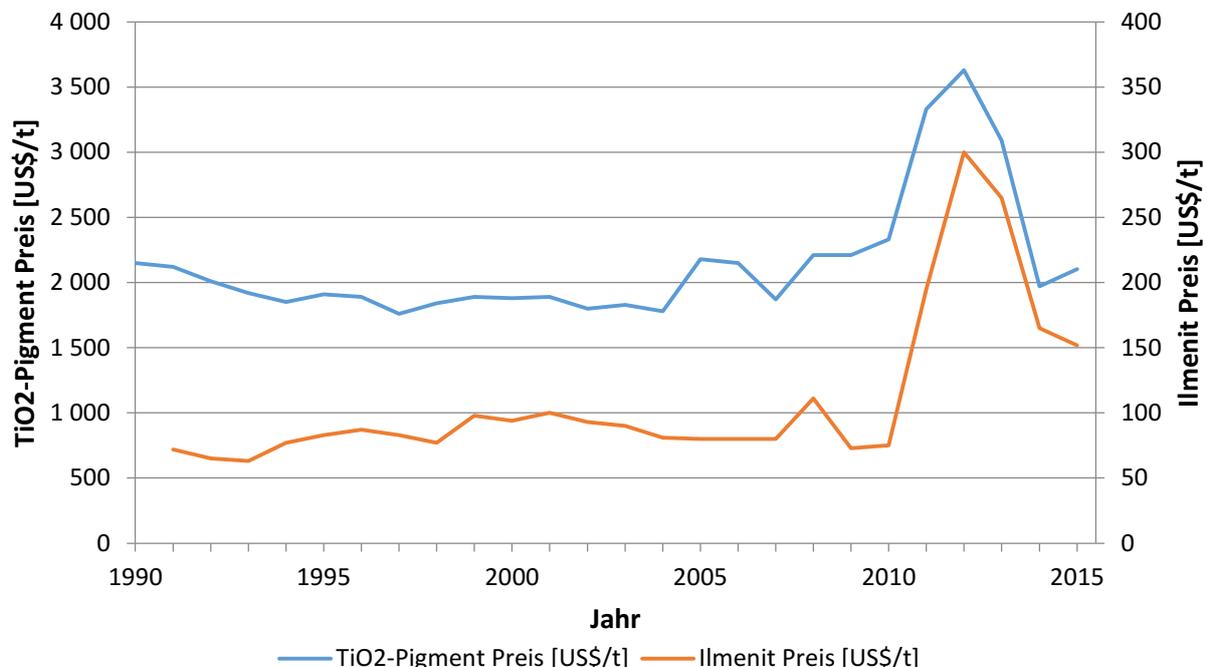


Abbildung 6.1: Zeitlicher Verlauf des Ilmenit und TiO₂-Pigment Preises [62,63]

In Abbildung 6.1 sind die Durchschnittspreise der jeweiligen Jahre eingezeichnet. Für 2015 setzt sich dieser aus jenen von Jänner bis April zusammen. Der Preis für Ilmenit bezieht sich auf ein in Australien abgebautes Konzentrat mit mindestens 54 % TiO₂-Gehalt, frei an Bord. Bis 2010 sorgten langjährige Verträge zwischen Hersteller und Kunden für eine stabile Preispolitik. Durch neue Vereinbarungen war es ab 2010 möglich, den Kurs flexibler zu gestalten, um sie dem Markt besser anzupassen [64].

Bruce Griffin, CEO von TZ Minerals International (TZMI), fasste auf der TZMI-Konferenz 2014 in Shanghai den zeitlichen Verlauf des Bedarfs und des Angebots an TiO_2 -Pigmenten in einer übersichtlichen Graphik zusammen. Diese ist in Abbildung 6.2 zu sehen.

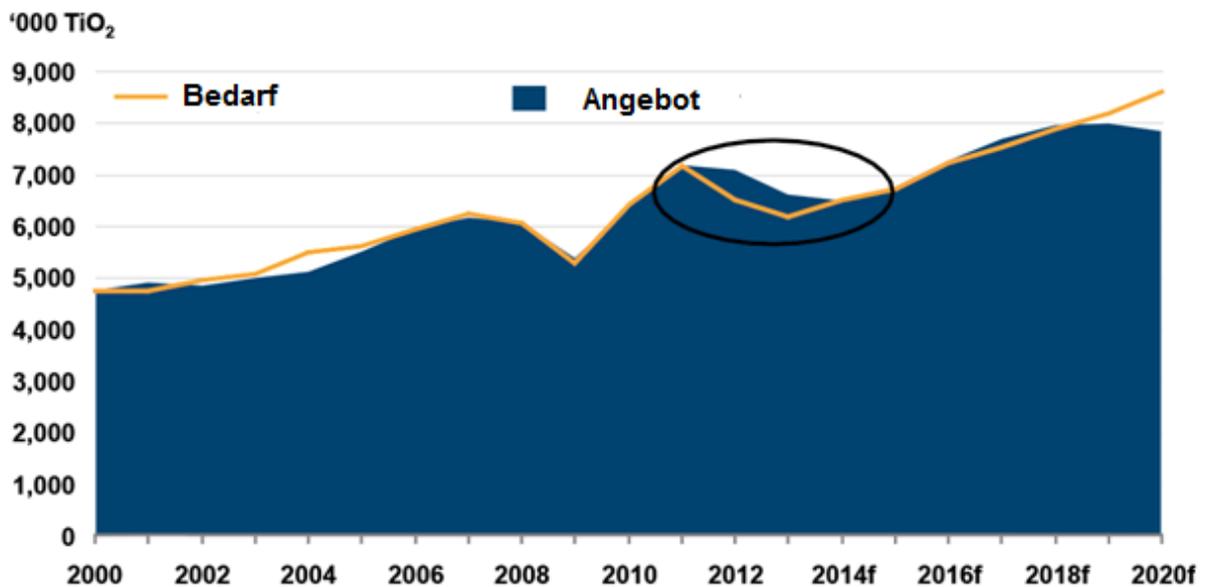


Abbildung 6.2: Vergleich von Bedarf mit Angebot von TiO_2 -Pigment [65]

In dieser ist ein steigender Bedarf ab 2009 zu sehen. Der Preis für TiO_2 -Pigment passte sich dieser Änderung an und nahm ebenfalls zu. Im Laufe des Jahres 2011 erhöhte sich zusätzlich der Preis für Ilmenit sehr stark, was auch Einfluss auf den Pigmentpreis hatte [66,67]. Die Angst vor einem weiteren rasanten Preisanstieg führte zu einem panischen Einkauf und einem Aufrüsten der Kundenlager. Die Hersteller reagierten auf den hohen Bedarf und erweiterten ihre Kapazitäten. Der hohe Preis, welcher 2012 den Höhepunkt erreichte, veranlasste die Kunden dazu, auf die Vorräte in ihrem Lager zurückzugreifen, anstatt neue TiO_2 -Pigmente zu kaufen. Dies führte zu einem Überangebot und dem folgenden Preissturz im Jahr 2013. In Abbildung 6.2 ist zu sehen, dass der Bedarf an TiO_2 -Pigmenten 2012 und 2013 klar unter der angebotenen Menge stand. Inzwischen haben die meisten Kunden ihre Lager abgebaut und der Preis hat sich stabilisiert. Laut einer Preisanalyse des Industrial Magazin im April 2015 soll der Preis für Titandioxid-Pigment auch im Jahr 2015 annähernd stabil bleiben [68,69].

6.2 Verbrauch

Der Pigment-Bedarf betrug im Jahr 2014 ca. 5,735 Mio. Tonnen [1]. In Tabelle 6.1 ist der Verbrauch von TiO_2 -Pigmenten nach Regionen aufgelistet.

Tabelle 6.1: TiO₂-Pigment Verbrauch aufgelistet nach Regionen, 2014 [1]

| Region | TiO ₂ -Pigment Verbrauch in t | Anteil in % |
|-------------------------|--|-------------|
| China | 1.895.000 | 33,04 |
| Europa | 1.148.000 | 20,02 |
| Nordamerika | 1.025.000 | 17,87 |
| Lateinamerika | 420.000 | 7,32 |
| Ostasien | 415.000 | 7,23 |
| Ozeanien/Südostasien | 275.000 | 4,80 |
| Mittlere Osten / Afrika | 240.000 | 4,19 |
| Zentral-/Südasien | 210.000 | 3,66 |
| CIS-Staaten | 107.000 | 1,87 |
| Gesamt | 5.735.000 | |

Diese Tabelle zeigt, dass 70 % des weltweiten Titandioxid-Pigment-Verbrauchs in China, Europa und Nordamerika stattfindet. Laut verschiedener Experten steht der Bedarf pro Kopf und das Bruttoinlandsprodukt pro Kopf zueinander im Verhältnis [1,66,70–72]. Dieser Zusammenhang lässt darauf schließen, dass mit steigendem BIP auch die benötigte Menge an Pigmenten steigt.

In Abbildung 6.3 ist zu sehen, in welche Anwendungsbereiche sich der Titandioxid-Pigment-Verbrauch aufteilt.

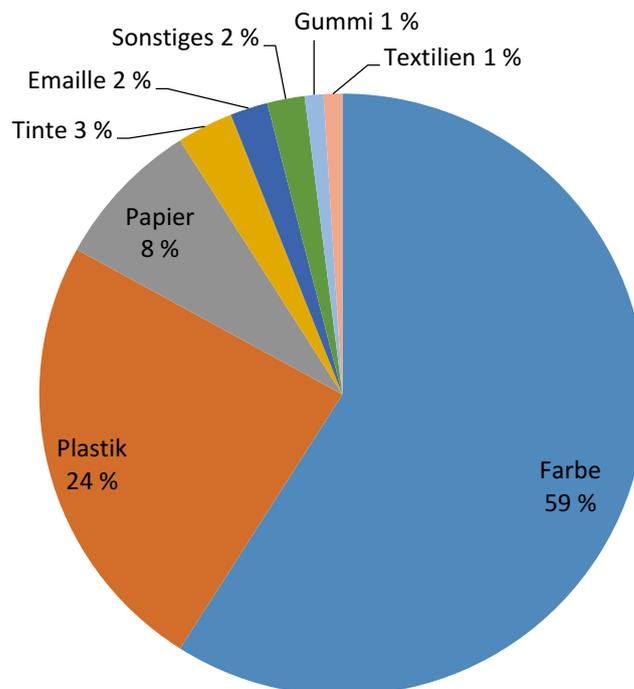


Abbildung 6.3: Anwendungsbereiche für TiO₂-Pigment im Jahr 2014 [1]

6.3 Produzenten

Die fünf größten Pigmenthersteller sind für mehr als die Hälfte der weltweit produzierten Menge an TiO_2 -Pigment verantwortlich und dominieren somit den Markt. Zu den wesentlichen Erzeugern zählen [1,73]:

- **DuPont:** Mit einer Kapazität von 1.400.000 Tonnen TiO_2 -Pigmenten pro Jahr ist der US-amerikanische Konzern Marktführer. Die Herstellung erfolgt zu 100 % über die Chlorid-Route.
- **Huntsman:** Das international tätige Chemieunternehmen mit Sitz in den Vereinigten Staaten verfügt über eine Kapazität von 905.000 Tonnen pro Jahr. Die Herstellung erfolgt gleichermaßen sowohl über die Chlorid- als auch die Sulfat-Technik.
- **Cristal:** Mit Hauptsitz in Saudi Arabien, besitzt Cristal eine Kapazität von 735.000 Tonnen, vorwiegend hergestellt über die Chlorid-Route.
- **Kronos:** Das US-amerikanische Chemieunternehmen verfügt über eine Kapazität von 520.000 Tonnen, hergestellt sowohl über die Chlorid-, als auch über die Sulfat-Route.
- **Tronox:** Mit einer Kapazität von 465.000 Tonnen TiO_2 ist Tronox der fünftgrößte Pigmenthersteller weltweit. Die Produktion erfolgt bei dem ebenfalls US-amerikanischen Chemieunternehmen ausschließlich über die Chlorid-Technologie.

Geographisch gesehen besitzt China die größte Kapazität. Durch Werke von den fünf größten Herstellern sowie von sehr vielen kleineren Unternehmen verfügt es 2014 über eine Kapazität von 2.970.000 Tonnen TiO_2 -Pigmenten pro Jahr [1]. Reg Adams, Geschäftsführer von ARTIKOL, fasste die Entwicklung der Kapazitäten, gegliedert nach Regionen, in einer sehr übersichtlichen Graphik zusammen, zu sehen in Abbildung 6.4.

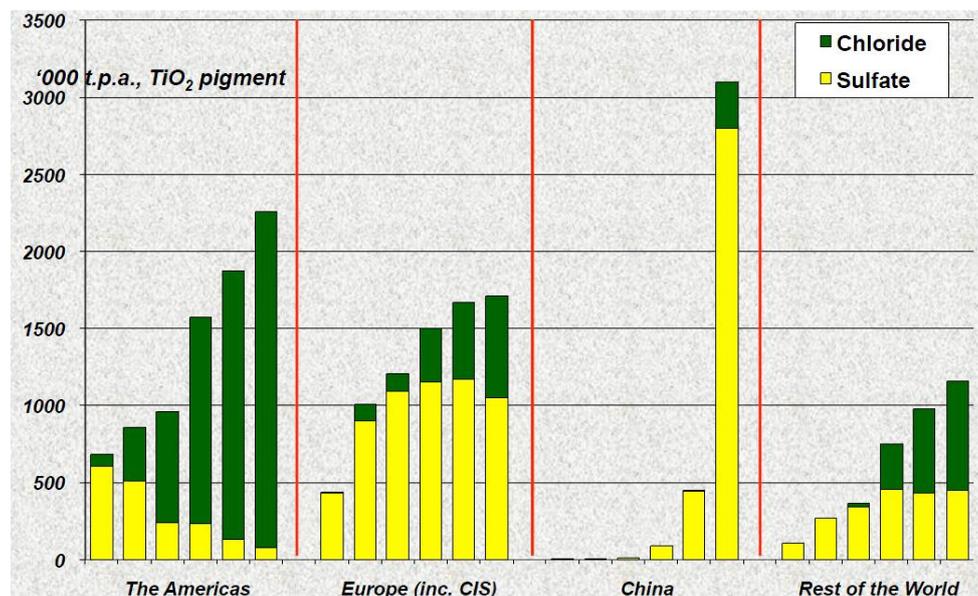


Abbildung 6.4: TiO_2 -Pigment-Herstellungskapazitäten, gegliedert nach Regionen sowie in Abhängigkeit von der Technologie [1].

Die einzelnen Balken stehen für die jährlichen Kapazitäten der Jahre 1962, 1972, 1982, 1992, 2002 und 2015. Der grüne Anteil repräsentiert die Kapazität, welche über die Chlorid-Route hergestellt wird, der gelbe Anteil jene Kapazität, die der Sulfat-Technologie zugrunde liegt. In China dominiert die Herstellung der Titandioxid-Pigmente mittels Sulfat-Route. Hauptgrund dafür ist das fehlende Fachwissen bezüglich des Chlorid-Prozesses [73].

6.4 Kapazitätsauslastung

Zurzeit beträgt die weltweite Kapazitätsauslastung 65-70 % [74]. Der drastische Einbruch des Bedarfs im Jahre 2013 und die Auswirkungen davon in den Jahren darauf führten nicht nur zu einem Überangebot an TiO_2 -Pigmenten und somit zu einem Preisverfall, sondern hatte auch zur Folge, dass viele Unternehmen ihre Produktionsrate stark senken mussten. Zusätzlich sind in China durch das wachsende Umweltbewusstsein und der Einführung neuer, umweltfreundlicher Verordnungen viele Produzenten dazu gezwungen, ihre Produktion stark zu reduzieren, um die gesetzlich geregelte Umweltbelastung nicht zu überschreiten [75,76]. Dies führte zu Erzeugungsraten bei chinesischen Produzenten von nur 30 % [77]. Vielen Hersteller ist es nicht mehr möglich, mit diesen Einschränkungen profitabel zu produzieren und sind daher gezwungen, Werke zu schließen.

6.5 Prognose

Der Bedarf soll bis 2020 jährlich um 4 % auf 7.310.000 Tonnen Pigmente wachsen [1,71,72,77]. Das größte Wachstum soll es in China mit jährlich 6,2 % geben, gefolgt von Zentral- und Südasien mit 5,5 %, Lateinamerika mit 5,2 % und Südostasien mit 3,6 % [1,65]. Vor allem die steigende Automobil-, Farb- und Papierindustrie in China, Japan, Südkorea, Indonesien und Indien sind wesentliche Faktoren für einen konstanten Anstieg des Bedarfs bis 2020 [78].

In Ländern mit schnell zunehmendem Bruttoinlandsprodukt ist ebenfalls eine starke Erhöhung an TiO_2 -Pigmenten zu erwarten. Laut dem Internationalen Währungsfonds sind dies bis 2020 zum Beispiel Länder wie Indien, Myanmar oder jene aus dem afrikanischen Subsahara Raum [79].

Der Farbsektor soll weiterhin der dominierende Anwendungsbereich bleiben. Wobei ebenfalls in den Bereichen Plastik und Papier große Mengen benötigt werden [1,68,73].

Nachdem der Markt von nichtwettbewerbsfähigen Werken bereinigt ist, folgt ein Anstieg der Kapazitätsauslastung und der Preis von TiO_2 -Pigment kann bis Ende 2020 langsam auf 4250 US\$/t steigen [1].

Sämtliche Hersteller und viele Experten sind sich jedoch einig, dass in Zukunft nur noch innovative Werke eine Überlebenschance auf dem Pigmentmarkt haben [68].

Auch in China setzten nun viele Werke vermehrt auf Qualität und investieren in die Forschung und Entwicklung [72,80,81]. 2013 wurden dort 1660 Patente im Bereich der nichtorganischen Pigmente angemeldet. Im Vergleich zu 2010 ist dies ein Zuwachs von 877 Erfindungen [76]. Desweiteren investieren viele Produzenten auch vermehrt in den umweltfreundlicheren Chloridprozess [77].

Im Interview mit Industrial Minerals geht Reg Adams davon aus, dass bis 2020 die Herstellungskapazität von TiO_2 -Pigmenten in China auf 4-4,5 Mio. Tonnen pro Jahr wächst wobei bei 15-20 % der Pigmente die Herstellung über die Chlorid-Route erfolgt [73].

6.6 Marktpotenzial und Investitionsvolumen

Laut den Prognosen, beschrieben in Kapitel 6.5, steigt der Bedarf an TiO_2 -Pigmenten bis 2020 um 1.575.000 Mio. Tonnen. Theoretisch können rund 26 neue Werke mit dem kombinierten Verfahren und einer Produktion von 60.000 Tonnen im Jahr diesen Bedarf decken. Dies entspricht einem Investitionsvolumen von 5,5 Mrd. €.

Experten vermuten allerdings, dass in den folgenden Jahren die Kapazitätsauslastung der bestehenden Werke steigt und diese somit einen großen Teil des Bedarfszuwachses decken können [1]. Deshalb ist es schwierig vorherzusagen, wie groß der Bedarf an neuen Anlagen weltweit sein wird.

Eine etwas genauere Aussage lässt sich für den Raum China treffen. Wie in Kapitel 6.5 beschrieben, soll die Kapazität 2020 in diesem Land auf 4-4,5 Mio. Tonnen Pigmente pro Jahr wachsen. Dabei erfolgt 2020 bei 15-20 % die Herstellung über die Chlorid-Route. Demzufolge wächst die Kapazität jener Werke, welche auf das Chloridverfahren zurückgreifen, um 300.000-600.000 Tonnen. Dies entspricht 5-10 neuen Anlagen und einem Investitionsvolumen von 1,1-2,2 Mrd. Euro.

Ein positiver Aspekt für das Marktpotenzial neuer Anlagen ist, dass einige, vor allem ältere Werke, welche den Umweltstandards nicht mehr entsprechen oder aufgrund von neuen Verordnungen nicht mehr profitabel produzieren können, schließen und somit den neuen Produktionsstätten weichen müssen.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgte eine ausführliche Literatur- und Patentrecherche über die Herstellungstechnologie für TiO_2 -Pigmente, wobei die Produktion in zwei wesentlichen Schritten stattfindet. Zunächst wird eine Anreicherung des Titandioxid-Gehalts im Ausgangsstoff, dem Ilmenit, durchgeführt. Dies geschieht über den Becher- oder Benelite-Prozess oder durch die Herstellung einer titanreichen Schlacke. Im zweiten Schritt entsteht das Pigment aus dem angereicherten Titandioxid-Konzentrat, entweder über die Sulfat- oder Chloridroute. Beide Varianten führen zu hohen Abfallmengen und sind ökologisch bedenklich. Durch steigende Umweltstandards und strenger werdenden Auflagen sind viele Produzenten bemüht, neue innovative und schonendere Herstellungstechnologien zu finden. Bis heute konnte allerdings noch keine alternative Technik industrielle Bedeutung gewinnen. Eine Variante, die Produktion umweltfreundlicher zu gestalten, ist die Einführung einer kombinierten Technologie, durch die Wiederverwertung der Neben- und Abfallprodukte des Chloridprozesses im Anreicherungsverfahren. Diese Maßnahme soll die anfallende Deponiemenge wesentlich verringern und die Wirtschaftlichkeit erhöhen.

Im Zuge dieser Arbeit erfolgte die besonders intensive Betrachtung eines Anreicherungsverfahrens, entwickelt von der Firma CMI UVK, und eines Chloridprozesses, welcher von der Firma Ti-Cons angewendet wird. Durch die Berechnung der Massen- und Energiebilanz konnte dargestellt werden, dass der Großteil der Abfall- und Nebenprodukte aus Metallchloriden besteht. Diese erfordern erhebliche Mengen an Neutralisationsmitteln (CaOH , Na(OH)_2) und verursachen hohe Deponiekosten. Eine genaue Analyse der Abfallströme zeigt, dass die meisten von ihnen in den Säureregenerationsprozess des Anreicherungsverfahrens eingesetzt werden können. Durch eine Pyrohydrolyse in einem Wirbelschichtreaktor entstehen aus den Metallchloriden Metalloxide, welche verkaufbar sind und Salzsäure, die im Anreicherungsprozess Verwendung findet.

Durch die Berechnung der Massen- und Energiebilanz des kombinierten Verfahrens konnte dargestellt werden, dass im Vergleich zur konventionellen Herstellung, die Deponiemenge und der Neutralisationsmittel- und der Säurebedarf stark sinken. Der größte Vorteil ist die Verringerung der Abfälle des Chloridprozesses um 99,79 %. Durch den Wegfall der Rückstandbehandlung ergeben sich geringere Betriebsmittel- und Investitionskosten. Gleichzeitig können die Erlöse durch die größeren Mengen Metalloxiden erhöht werden.

Eine wirtschaftliche Betrachtung des kombinierten Verfahrens zeigt, dass durch die Integration der Abfallströme der Chloridtechnologie in den Säureregenerationsprozess, EBIT, EBITDA, Amortisationszeit, Kapitalwert und der interne Zinsfuß verbessert werden können.

Abschließend erfolgt im Zuge dieser Arbeit eine Untersuchung der aktuellen Marktsituation und des Potenzials. Titandioxid gilt als wichtigstes Weißpigment weltweit, wobei der Bedarf im Jahr 2014 ca. 5,735 Mio. Tonnen betrug. Zu den wichtigsten Anwendungsgebieten zählt

Farbe (59 %), Plastik (24 %), Papier (8 %), Tinte (3 %), Gummi (1 %), Textilien (1 %) und Sonstiges (2 %). Der Bedarf an TiO_2 -Pigment soll bis 2020 jährlich um 4 % steigen. Dabei ist in Ländern mit schnell wachsendem Bruttoinlandsprodukt die stärkste Zunahme zu erwarten. Sämtliche Hersteller und viele Experten sind sich jedoch einig, dass in Zukunft nur noch innovative Werke eine Überlebenschance auf dem Pigmentmarkt haben. Demzufolge ist der Bedarf an neuen und moderneren Produktionswerken groß. Im Hinblick auf Umweltaspekte und Investitionsbetrachtungen ist die, in dieser Arbeit untersuchte Technologie, eine vielversprechende Alternative zu den bestehenden Herstellungsprozessen.

8 Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|----|
| Abbildung 2.1: Kristallstruktur von Rutil bestehend aus Titan(IV)-Kationen (weiß) und Oxid-Anionen (rot) [19] | 4 |
| Abbildung 2.2: Kristallstruktur von Anatas bestehend aus Titan(IV)-Kationen (weiß) und Oxid-Anionen (rot) [20]..... | 4 |
| Abbildung 2.3: Eisenoxidgehalt in Abhängigkeit von Kohlenstoffbedarf und Energieeintrag [27] | 8 |
| Abbildung 2.4: Schematischer Ablauf des Becher-Prozesses [22]..... | 10 |
| Abbildung 2.5: Vereinfachte Darstellung des Benelite-Prozesses [33]..... | 11 |
| Abbildung 2.6: Darstellung des Sulfatprozesses..... | 13 |
| Abbildung 3.1: Schematisch und vereinfachte Darstellung des kombinierten Verfahrens | 16 |
| Abbildung 3.2: Hämatit-Schicht (1) um einen titanreichen Kern (2) [48]..... | 18 |
| Abbildung 3.3: Bild eines oxidierten Ilmenit Kerns [45] | 18 |
| Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Säureregeneration [54] | 22 |
| Abbildung 3.5: Aufbau eines Eisenoxid-Granulats [55] | 23 |
| Abbildung 3.6: Chemischer Ablauf der Säureregeneration [55] | 24 |
| Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Metallchlorierung | 27 |
| Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Kondensation..... | 28 |
| Abbildung 3.9: Darstellung des Reinigungsprozesses des Titantetrachlorids | 29 |
| Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der $TiCl_4$ -Verbrennung | 31 |
| Abbildung 4.1: Screenshot der Excel-Tabelle der chemischen Zusammensetzungen der Regenerationsströme..... | 33 |
| Abbildung 4.2: Darstellung des kombinierten Verfahrens (Variante 2)..... | 34 |
| Abbildung 4.3: Screenshot der Eingabetabelle für den Prozessschritt der Oxidation | 35 |
| Abbildung 4.4: Screenshot der Berechnung der Massenbilanz für die Oxidation | 36 |
| Abbildung 4.5: Screenshot der Eingabetabelle für den Prozessschritt der Reduktion | 40 |
| Abbildung 4.6: Screenshot der Berechnung der Massenbilanz der Reduktion..... | 41 |
| Abbildung 4.7: Screenshot der Eingabetabelle für den Prozessschritt der Laugung | 44 |
| Abbildung 4.8: Screenshot der Berechnung der Massenbilanz für den Prozessschritt der Laugung..... | 45 |
| Abbildung 4.9: Screenshot der Eingabetabelle für den Prozessschritt der Kalzination..... | 46 |
| Abbildung 4.10: Screenshot der Berechnung der Massenbilanz für den Prozessschritt der Kalzination | 47 |
| Abbildung 4.11: Screenshot der Eingabetabelle für den Prozessschritt der Säureregeneration | 49 |

| | |
|---|----|
| Abbildung 4.12: Screenshot der Berechnung der Massenbilanz für den Prozessschritt der Säureregeneration | 52 |
| Abbildung 4.13: Screenshot der Eingabetabelle für den Prozessschritt der Metallchlorierung..... | 53 |
| Abbildung 4.14: Screenshot der Berechnung des Prozessschrittes der Kondensation | 55 |
| Abbildung 4.15: Screenshot der Eingabetabelle für den Prozessschritt der Kondensation.. | 55 |
| Abbildung 4.16: Screenshot der Eingabetabelle für den Prozessschritt der TiCl ₄ -Verbrennung..... | 57 |
| Abbildung 4.17: Screenshot der Berechnung der Massenbilanz für den Prozessschritt der TiCl ₄ -Verbrennung | 58 |
| Abbildung 5.1: Vergleich der Betriebskosten pro Jahr | 64 |
| Abbildung 5.2: Sensibilität des internen Zinsfußes in Abhängigkeit vom Pigment-Verkaufspreis..... | 67 |
| Abbildung 5.3: Sensibilität der Amortisationszeit in Abhängigkeit vom Pigment-Verkaufspreis..... | 68 |
| Abbildung 6.1: Zeitlicher Verlauf des Ilmenit und TiO ₂ -Pigment Preises [62,63] | 70 |
| Abbildung 6.2: Vergleich von Bedarf mit Angebot von TiO ₂ -Pigment [65] | 71 |
| Abbildung 6.3: Anwendungsbereiche für TiO ₂ -Pigment im Jahr 2014 [1] | 72 |
| Abbildung 6.4: TiO ₂ -Pigment-Herstellungskapazitäten, gegliedert nach Regionen sowie in Abhängigkeit von der Technologie [1]. | 73 |
| Abbildung 11.1: Schematische Darstellung des ERMS-Prozesses [83] | 89 |
| Abbildung 11.2: Schematische Darstellung der synthetischen Rutil Herstellung aus Anatase bei Vale [88] | 92 |
| Abbildung 11.3: Schematische Darstellung des ARTS-Prozesses [6] | 93 |
| Abbildung 11.4: Fließbild des Altair-Prozesses [90] | 94 |
| Abbildung 11.5: Schematische Abbildung des Argex-Prozesses [93] | 95 |
| Abbildung 11.6: Übersichtsdarstellung vom titanreichen Rohstoff bis zum Pigment..... | 96 |

9 Tabellenverzeichnis

| | |
|---|----|
| Tabelle 2.1: Physikalische Eigenschaften von Titan [4] | 2 |
| Tabelle 2.2: Brechungsindex verschiedener Weißpigmente [18] | 3 |
| Tabelle 2.3: Titan-Mineraie und Ihr Titandioxid-Gehalt [22] | 5 |
| Tabelle 2.4: Produktion und Reserven von Ilmenit und Rutil im Jahr 2013 [25] | 6 |
| Tabelle 2.5: Zusammensetzung einer Schlacke für den Chloridprozess [27] | 9 |
| Tabelle 3.1: Schmelz- und Siedetemperaturen der auftretenden Chlorverbindungen [56] ... | 26 |
| Tabelle 4.1: Zusammensetzung Ilmenit | 35 |
| Tabelle 4.2: Variablen für die Berechnung der Wärmebilanz der Oxidation | 38 |
| Tabelle 4.3: Koeffizienten für die Berechnung der spezifischen Wärmekapazität von Gasen | 38 |
| Tabelle 4.4: Zusammensetzung des Abgases der Oxidation | 39 |
| Tabelle 4.5: Variablen zu Berechnung der Wärmebilanz der Reduktion für die Variante 1 .. | 42 |
| Tabelle 4.6: Zusammensetzung des Abgases aus der Reduktion | 43 |
| Tabelle 4.7: Zusammensetzung des Abgases der Reduktion bei Variante 2 | 43 |
| Tabelle 4.8: Zusammensetzung des entstehenden synthetischen Rutils | 47 |
| Tabelle 4.9: Variablen für die Berechnung der Wärmebilanz der Kalzination | 48 |
| Tabelle 4.10: Zusammensetzung des Abgases aus der Kalzination | 49 |
| Tabelle 4.11: Betriebsmittelfaktoren für die Säureregeneration | 50 |
| Tabelle 4.12: Anteil der regenerierten Säure an die für die Laugung benötigte Säure | 51 |
| Tabelle 4.13: Entstehende Oxide aus der Säureregeneration | 51 |
| Tabelle 4.14: Zusammensetzung des Prozessgases für die Metallchlorierung | 53 |
| Tabelle 4.15: Auflistung der festen und flüssigen Reaktionsprodukte | 54 |
| Tabelle 4.16: Zusammensetzung des Abgases | 56 |
| Tabelle 4.17: Betriebsmittel für beide Varianten der Pigmentherstellung | 59 |
| Tabelle 4.18: Vergleich der Deponiemenge der beiden Verfahren | 60 |
| Tabelle 5.1: Liste der Ausrüstungskosten für den Upgrading-Prozess | 61 |
| Tabelle 5.2: Weitere Investitionskosten für den Upgrading-Prozess | 62 |
| Tabelle 5.3: Preistabelle für Betriebsmittel | 63 |
| Tabelle 5.4: Preistabelle der Produkte | 64 |
| Tabelle 5.5: Erlöse durch Variante 1 | 65 |
| Tabelle 5.6: Erlöse durch Variante 2 | 65 |
| Tabelle 5.7: Schwankungsbreite des internen Zinsfußes und der Amortisationszeit in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren | 68 |
| Tabelle 5.8: Zusammenfassung der für die wirtschaftliche Betrachtung wichtigen Zahlen ... | 69 |
| Tabelle 6.1: TiO ₂ -Pigment Verbrauch aufgelistet nach Regionen, 2014 [1] | 72 |

| | |
|--|----|
| Tabelle 11.1: Zusammensetzung des Anatas-Erzes gefunden in den Bundesstaaten Minas Gerais und Goias, in Brasilien. [88] | 91 |
|--|----|

10 Literaturverzeichnis

- [1] Reg, A.: A few more shakes of the TiO₂ kaleidoscope: Changing patterns in the global industry, Melbourne, 2015.
- [2] Rausch, R.: Die Geschichte des Titans. Online im Internet: <http://www.periodensystem-online.de/index.php?el=22&id=history> (Abgerufen am: 24.02.2015).
- [3] Luidold S.: Refraktärmetalle und Ferrolegierungen, Vorlesungsskript, Montanuniversität, 2015.
- [4] Leyens, C. und Peters, M.: Titanium and titanium alloys: Fundamentals and applications, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [5] Gehler, S.: World Titanium Sponge Supply and future Trends, Shanghai, 2014.
- [6] Middlemas, S. und andere: Life cycle assessment comparison of emerging and traditional Titanium dioxide manufacturing processes, Journal of Cleaner Production 89, 2015, 137-147.
- [7] Gázquez, M.J. und andere: A Review of the Production Cycle of Titanium Dioxide Pigment, Materials Sciences and Applications 5, 2014, 441-458.
- [8] Gambogi, J.: Titanium, U.S. Geological Survey Minerals Yearbook, 2000.
- [9] Hayes, T.: Titanium Dioxide - A Shining Future Ahead, Euro Pacific Canada - Specialty/Industrial Metals, 2011.
- [10] Ceresana: Marktstudie Titandioxid (UC-4705), 2013.
- [11] Middlemas, S. und andere: A new method for production of titanium dioxide pigment, Hydrometallurgy 131-132, 2013.
- [12] USGS Minerals Information Team: Mineral Commodity summaries 2010, 2012.
- [13] Yuan, S. und andere: Fabrication of TiO₂ nanoparticles/surfactant polymer complex film on glassy carbon electrode and its application to sensing trace dopamine, Materials Science and Engineering 4, 2005, 479-485.
- [14] Kuznesof, P. M.: Titanium Dioxide - Chemical and Technical Assessment, Titanium Dioxide (CTA), (2006).
- [15] Hanaor, D. A. H. und Sorrell, C.C.: Review of the anatase to rutile phase transformation, J Mater Sci 46, Springer, 2011.
- [16] Lagopati, N. und andere: Photo-induced treatment of breast epithelial cancer cells using nanostructured titanium dioxide solution, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 214, 2010, 215-223.
- [17] Diebold, M.: TiO₂ Scattering Optimization and Not-In-Kind Capacity Alternatives, DuPont Titanium Technologies, USA, 2015.

- [18] Mitsch, F. J. und Kennedy, B. J.: Titanium dioxide pigments - Manufacture and general properties, England, 1999.
- [19] Solid State, Rutile Structure. Online im Internet:
<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/d/db/Rutile_structure.png>
(Abgerufen am: 24.02.2015).
- [20] Anatas. Online im Internet:
<<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/20/Anatas.png>> (Abgerufen am: 24.02.2015).
- [21] Haynes, W. M.: CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data, 94th edition, CRC Press, 2013.
- [22] Zhang, W. und andere: A literature review of titanium metallurgical processes, Hydrometallurgy 108, 2011, 177-188.
- [23] Ward, C. B.: The production of synthetic rutile and by-product iron oxide pigments from ilmenite processing, Perth, Western Australia, 1990.
- [24] Bruckard, W. J. und andere: Review of processing conditions for Murray Basin ilmenite concentrates, Mineral Processing and Extractive Metallurgy 124, 2015, 47-63.
- [25] USGS National Minerals Information Center: Mineral Commodity Summaries 2015, U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2015.
- [26] De Jong, A. und Mitchell, D.: New TiO₂ slag plant for Cymco using 30 MW DC Furnace, The Twelfth International Ferroalloys Congress Sustainable Future, 2010, 749-758.
- [27] Pistorius, P. C.: Ilmenite smelting: the basics, The 6th International Heavy Minerals Conference "Back to Basics", 2007, 75-83.
- [28] Burger, H. und andere: Technical considerations and viability of higher titania slag feedstock for the chloride process, The 7th International Heavy Minerals Conference, 2009, 187-194.
- [29] Pistorius, P. C. und Coetzee, C.: Physicochemical aspects of titanium slag production and solidification, Metallurgical and Material Transactions B, 2013, 581-588.
- [30] Murty, R. und andere: Electro smelting of ilmenite for production of TiO₂ Slag - Potential of India as a global Player, Infacon, 2007.
- [31] Sahu, K. K.: An overview on the production of pigment grade titania from titania-rich slag, Waste Management & Research 24, 2006, 74-79.
- [32] Borowiec, K. und andere: Method to upgrade titania slag and resulting product (US5830420A), United States Patent, 1998.
- [33] Filippou, D. und Hudon, G.: Iron removal and recovery in the titanium dioxide feedstock and pigment industries, JOM, 2009, 36-42.
- [34] Chen, J. H.: Beneficiation of titaniferous ores (3825419), United State Patent Office, 1974.

-
- [35] Vartiainen, J. L.: Verfahren zur Herstellung von Titandioxid, Kemira Pigments Oy Pori, 1998.
- [36] Ginsberg, T. und Modigell, M.: Dynamic modeling of a rotary kiln for calcination of titanium dioxide white pigment, *Computers & Chemical Engineering* 35, 2011, 2473-2446.
- [37] Roche, E. G. und andere: Production of Titania (US007485269B2), United States Patent, 2009.
- [38] Stuart, A. D. und andere: A sulfate process, BHP Billiton Innovation Pty. Ltd., 2010.
- [39] Roche, E. G. und andere: Production of Titania, BHP Billiton Innovation Pty. Ltd., 2005.
- [40] Roche, E. G. und andere: Production of Titania, BHP Billiton Innovation Pty. Ltd., 2004.
- [41] Helbig, C.: Titandioxid - Kritikalität der technischen Nutzung und dissipative Entsorgungspotentiale, Augsburg, Masterarbeit, 2013.
- [42] Fu, X. und andere: Phase Transitions and Reaction Mechanism of Ilmenite Oxidation, *Metall and Mat Tran*, 2010, 1338-1348.
- [43] Bhogeswara, R. D. und Rigaud, M.: Kinetics of the oxidation of ilmenite, *Oxidation of Metals* 9, 1975, 99-116.
- [44] Zhang, G. und Ostrovski, O.: Effect of preoxidation and sintering on properties of ilmenite concentrates, *International Journal of Mineral Processing* 64, 2002, 201-218.
- [45] Janssen, A. und Putnis, A.: Processes of oxidation and HCl-leaching of Tellnes ilmenite, *Hydrometallurgy* 109, 2011, 194-201.
- [46] Chen, Y.: Different oxidation reactions of ilmenite induced by high energy ball milling, *Journal of Alloys and Compounds* 266, 1998, 150-154.
- [47] Sun, K. und andere: Kinetics of the oxidation and reduction of synthetic ilmenite, *ISIJ International* Vol. 33 No. 5, 1993, 523-528.
- [48] Vásquez, R. und Molina, A.: Effects of thermal preoxidation on reductive leaching of ilmenite, *Minerals Engineering* 39, 2012, 99-105.
- [49] Tripathy, M. und andere: Investigations on reduction of ilmenite ore with different sources of carbon, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy* 121, 2012, 147-155.
- [50] Yu-Ming, W. und andere: Reduction Mechanism of a Natural Ilmenite with Graphite, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 18, 2008, 962-968.
- [51] Zhang, L. und andere: Hydrochloric acid leaching behavior of different treated Panxi ilmenite concentrations, *Hydrometallurgy* 107, 2011, 40-47.
- [52] Van Dyk, J. P. und andere: Kinetics of ilmenite dissolution in hydrochloric acid, *Hydrometallurgy* 65, 2002, 31-36.
- [53] Sarker, M. K. und andere: Kinetics of leaching of oxidized and reduced ilmenite in dilute hydrochloric acid solutions, *International Journal of Mineral Processing* 80, 2006, 223-228.
-

-
- [54] Wills, D. und andere: The regeneration of hydrochlorid acid from ilmenite leach liquors, Industrial Minerals, 2013, 33-35.
- [55] Sehner, E.: Hydrochloric Acid HCl - Regeneration, Beijing, 2010.
- [56] ChemicalBook Inc.: Chemical Properties. Online im Internet: <http://www.chemicalbook.com/ProductIndex_EN.aspx> (Abgerufen am: 17.03.2015).
- [57] Ehrlich, P. und Siebert, W.: Über die Entfernung von VCl_4 und $VOCl_3$ aus $TiCl_4$, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Band 302, 1959.
- [58] Flynn, H. E. und andere: Methods of controlling the particle size of titanium dioxide produced by the chloride process, Tronox LLC, 2007.
- [59] Russel, B. Jr. und andere: Titanium dioxide finishing process, E. I. Du Pont de Nemours and Company, 2007.
- [60] Binningto, R. T.: Free energy of formation of binary compounds, Cambridge, 1971.
- [61] Bonnell, R.: Argex Process: The Third Generation Process to Manufacture Titanium Dioxide, Shanghai, 2014.
- [62] Deutsche Rohstoffagentur - Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe: Rohstoffpreismonitor. Online im Internet: <http://www.deutsche-rohstoffagentur.de/SharedDocs/GT_Produkte/Mineral_Rohstoffe/CPL_allergenTab_DE.html?nn=5091256> (Abgerufen am: 20.11.2015).
- [63] Kelly, T. D. und andere: Historical Statistics for Mineral and Material Commodities in the United States. Online im Internet: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/historical-statistics/>> (Abgerufen am: 20.11.2015).
- [64] Colamarino, G. und Bonome, L.: Investing in R&D in the new reality, Montreal, 2014.
- [65] Griffin, B.: Feedstock: Challenges and way forward, Shanghai, 2014.
- [66] Bender, E.: TiO_2 Pigment - Prospects for a Global Recovery, Hong Kong, 2013.
- [67] Casey, T.: Ensuring Opportunity and Growth in the TiO_2 Sector, Hong Kong, 2013.
- [68] Patel, K.: TiO_2 : Year in Review 2014, Industrial Minerals 45, 2015, 45.
- [69] Syrett, L.: TiO_2 prices expected to remain flat after modes gain, Industrial Minerals 67, 2015, 67.
- [70] Gibney, R.: Mineral Sands Dynamics, Montreal, 2014.
- [71] Davies, A.: Rio Tinto Diamonds & Minerals: Fuelling consumer-driven economic growth, 2012.
- [72] Eibon, B.: State of Pigment & TiO_2 Industries, Montreal, 2014.
- [73] Lismore-Scott, S.: Whiter than white: TiO_2 in 2014, Industrial Minerals, 2013, 29-32.
- [74] Patel, K.: TiO_2 feedstock: mind the gap, Industrial Mineral, 2014, 31-33.
- [75] Wang, L.: Outlook of China TiO_2 , Montreal, 2014.
-

-
- [76] Zhonghui, W.: The Asian Pigment Market under the changing environment: A finding release from on-line survey of CCM, Montreal, 2014.
- [77] Patel, K.: TiO₂ World Summit 2014: Dawn of a new era in TiO₂, Industrial Minerals, 2014, 19-20.
- [78] Lu, A.: Demand for Titanium Dioxide to Increase Due To PV Module Market Growth in Brazil and Spain. Online im Internet: <<http://www.ibtimes.com.au/demand-titanium-dioxide-increase-due-pv-module-market-growth-brazil-spain-1442758>> (Abgerufen am: 09.06.2015).
- [79] International Monetary Fund: World Economic Outlook Database. Online im Internet: <<http://www.imf.org/external/pubs/ft/weo/2015/01/weodata/index.aspx>> (Abgerufen am: 12.06.2015).
- [80] Patel, K.: TZMI: The China slowdown could push industry forward, Industrial Minerals, 2014.
- [81] Peyman, H.: Five Overlooked Drivers For China - Five Fallacious Concerns, Shanghai, 2014.
- [82] Lakshmanan, V. I. und andere: Process for the recovery of titanium in mixed chloride media (US7803336B2), United States Patent, 2010.
- [83] Walpole, E. A. und Winter, J. D.: The Austpac ERMS and EARS Processes for the manufacture of high grade synthetic rutile by the hydrochloric acid leaching of ilmenite, Chloride Metallurgy 2002 - International Conference on the Practice and Theory of Chloride/Metal Interaction, Montreal, 2002.
- [84] Walpole, E. A.: Acid Regeneration(5635152), United States Patent, 1997.
- [85] Sun, K. und andere: Hydrogen reduction of natural ilmenite in a fluidized bed, ISIJ International Vol. 35 No. 4, 1995, 360-366.
- [86] Fouga, G. G. und andere: The kinetics and mechanism of selective iron chlorination of an ilmenite ore, Mineral Processing and Extractive Metallurgy 116, 2007, 230-238.
- [87] Wendell, E. D. und Marx, R.: Fließbett-Chlorid-Verfahren zur Gewinnung von Metalloxid-Konzentrate, insbesondere Titandioxid(WO02/061158 A1), Weltorganisation für geistiges Eigentum, 2002.
- [88] De Freitas, L. R. und andere: Process for enrichment of anatase mechanical concentrates in order to obtain synthetic rutil with low contents of rare earth and radioactive elements (US7618601B2), United States Patent, 2009.
- [89] Verhulst, D. und andere: A new process for the Production of nanosized TiO₂ and other ceramic oxides by spray hydrolysis, Altair Nanomaterials, Nevada, 2003.
- [90] Verhulst, D. und andere: New Developments in the altair hydrochloride TiO₂ Pigment Process, Hydrometallurgy, 2003, 565-575.

- [91] Duyvesteyn, W. P. C. und andere: Processing titaniferous ore to titanium dioxide pigment (US6375923B1), United States Patent, 2002.
- [92] Grubb, G. F. und Bakshi, B. R.: Life Cycle of Titanium Dioxide Nanoparticle Production, Journal of Industrial Ecology 15, 2011, 81-95.
- [93] Lakshmanan, V. I. und andere: Chloride metallurgy: PGM recovery and titanium dioxide production, JOM, 2003, 38-41.

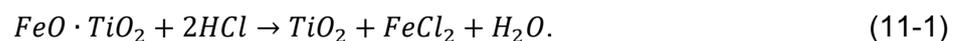
11 Anhang

Anhang A: Alternative Anreicherungsverfahren

Folgend sind einige alternative Verfahren genannt, mit welchen eine Anreicherung des Titandioxidgehalts im Ilmenit erfolgen kann. Diese Verfahren befinden sich allerdings noch in der Entwicklungsphase.

ERMS-Prozess

Das ERMS-Verfahren (Enhanced roasting an magnetic separation) ist eine weitere Möglichkeit synthetischen Rutil aus Ilmenit herzustellen [82]. Die Firma Austpac Resources entwickelte die Benelite-Technologie weiter, um einen besseren Aufschluss von silikatreichem Ilmenit zu ermöglichen. In Abbildung 11.1 ist der Prozessablauf schematisch dargestellt. Eine zweistufige Röstung bei 800-1000 °C, ermöglicht eine selektive Magnetisierung des Ilmenits und eine Aktivierung des Eisens, so dass dieses bei der Laugung leichter in Lösung geht. Die Röstung findet in Fließbettreaktoren statt. Ein Magnetscheider trennt den Ilmenit von den nicht magnetisierbaren Begleitelementen. Die vollständige Entfernung von leicht magnetisierbaren Verbindungen wie zum Beispiel Chromit ist dabei nicht möglich. Eine 20%ige Salzlösung löst diese zusammen mit dem Eisen während des Laugungsprozesses bei ca. 105 °C auf. Vorwiegend läuft folgende Reaktion ab:



Darüberhinaus löst die Salzsäure unerwünschte Begleitelemente wie Kalzium, Magnesium, Mangan und Aluminium. Ein Vakuumbandfilter trennt und wäscht die Lösung von dem Filterkuchen ab. Durch eine Kalzinierung bei 800 °C entsteht aus dem Filterkuchen synthetischer Rutil. Eine weitere Magnetscheidung verbessert die Qualität des Produkts auf einen TiO₂-Gehalt von über 97 % [22].

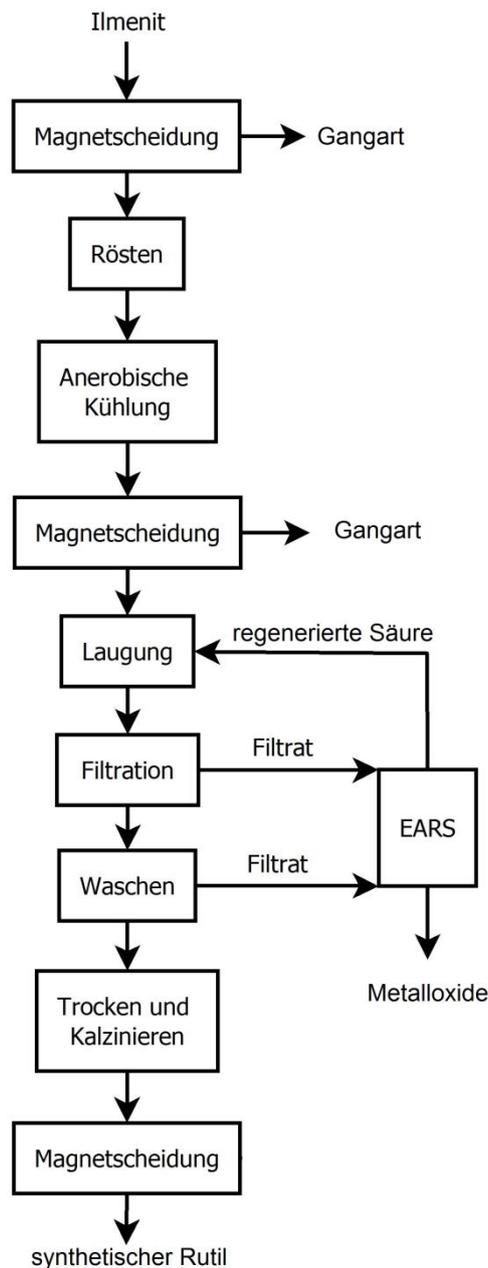


Abbildung 11.1: Schematische Darstellung des ERMS-Prozesses [83]

Der ERMS-Prozess ist kombiniert mit dem „Enhanced Acid Regeneration“-Verfahren (EARS). Diese Technologie dient dazu, die gelösten Metallchloride als Oxide zu gewinnen und um die verbrauchte Säure zu regenerieren. Dies geschieht meistens durch eine Pyrohydrolyse. Das besondere bei dem EARS-Verfahren ist, dass vor der Pyrohydrolyse die Laugungslösung in einem Fließbett-Verdampfer vorbehandelt wird. Dies entlastet den Pyrohydrolyse-Prozess, wodurch die Behandlung von größeren Mengen und eine Energieeinsparung möglich sind [84].

Murso-Prozess

Als erster Schritt findet eine Oxidation in einem Fließbettreaktor bei 900-950 °C statt. Anschließend folgt die Reduktion, welche ebenfalls in einem Fließbettreaktor abläuft. Als Reduktionsmittel kann zum Beispiel Wasserstoff dienen [85]. Der nächste Schritt beinhaltet eine Laugung mit einer 20%igen Salzsäure. Ein Magnetscheider trennt den nichtlöslichen Rückstand von der Lösung. Somit entsteht ein synthetischer Rutil mit einem Titandioxidgehalt von über 95 % [22].

Dunn-Prozess

Während des Dunn-Prozesses kommt es zu einer selektiven Chlorierung des Eisens im Fließbettreaktor. Dies ist möglich, da die Bereitschaft des Eisens eine Verbindung mit dem Chlor einzugehen größer ist, als jene des Titans [86]. Chloriertes Titan kann durch überschüssigen Ilmenit mit Eisendioxid zu Titandioxid reagieren. Der Einsatz von Koks begünstigt diese Umwandlung und liefert zusätzlich die nötige Energie für den Prozess [87]. Das Eisen und weitere unerwünschte Elemente verlassen zusammen mit dem Chlor den Reaktor als Abgas. Durch die Reaktion mit Sauerstoff entstehen Metalloxide und Chlor, welches erneut Verwendung im Prozess findet.

Katakoa-Prozess

Nach einem reduzierenden Rösten des Ilmenits folgt beim Katakoa-Prozess eine Laugung mit Schwefelsäure. Das Besondere an diesem Verfahren ist, dass das Laugungsmittel hydratisiertes Titandioxid enthält. Diese Methode vereinfacht die Trennung des reduzierten Eisen von dem TiO_2 . Die Laugung kann dadurch bei niedrigeren Temperaturen und Schwefelsäurekonzentrationen ablaufen, was sich positiv auf die Lebensdauer der Anlagen auswirkt. Die Herstellung eines synthetischen Rutils mit einem Titandioxidgehalt von ca. 95 % ist mit diesem Verfahren möglich [22].

Laporte-Prozess

Im Laporte-Prozess ist der erste Schritt eine Oxidation in einem Fließbett bei ca. 950 °C, gefolgt von einer Reduktion in einem Drehrohrofen bei ca. 900 °C mit Kohle als Reduktionsmittel. Der Einsatz von Kohlenstoffdioxidgas verhindert eine vollständige Reduktion zu metallischem Eisen. Das geröstete Einsatzmaterial ist so aktiv, dass ein einzelner Laugungsschritt mit einer 18%igen Salzsäure ausreicht, um das Titandioxid von den unerwünschten Begleitelementen zu trennen. Das Produkt ist ein grobkörniger synthetischer Rutil [22].

Alternatives Verfahren von Vale

In Brasiliens Bundesstaaten Minas Gerais und Goiás, gibt es große Reserven an Titanmineralien in Form von Anatas. Diese sind aber aufgrund ihrer Verunreinigungen nicht für den Chloridprozess geeignet. Problematische Begleitelemente sind unter anderem verschiedene Erdalkalimetalle und Seltene Erden, uran- und thoriumhaltige Verbindungen. Eine genaue Zusammensetzung des Erzes ist in Tabelle 11.1 aufgelistet.

Tabelle 11.1: Zusammensetzung des Anatas-Erzes gefunden in den Bundesstaaten Minas Gerais und Goiás, in Brasilien. [88]

| Verbindung | Massenprozent in % |
|--------------------------------|--------------------|
| TiO ₂ | 53,80 |
| Fe (total) | 16,40 |
| Al ₂ O ₃ | 5,98 |
| CaO | 0,97 |
| BaO | 1,13 |
| SrO | 0,44 |
| P ₂ O ₅ | 5,31 |
| SiO ₂ | 2,15 |
| MnO | 0,81 |
| CeO ₂ | 1,01 |
| La ₂ O ₃ | 0,44 |
| U (in ppm) | 124 |
| Th (in ppm) | 359 |

Das Unternehmen Vale S.A. hat ein Verfahren entwickelt, um die Anatas-Mineralie in synthetischen Rutil umzuwandeln und sie somit für den Chloridprozess zugänglich zu machen. Eine schematische Darstellung der Technologie ist in Abbildung 11.2 zu sehen.

Der Prozess beginnt mit einer Kalzination in einem Drehrohrofen bei 400-600 °C, gefolgt von einer Reduktion im selben Temperaturbereich in Anwesenheit eines Reduktionsmittels, wobei Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid oder das Reaktionsgas, das bei der Verbrennung von Erdgas entsteht, in Frage kommt. Anschließend findet eine zweistufige Magnetscheidung statt. Die erste Stufe entfernt die magnetische Fraktion. Das titanreiche Material verbleibt im nichtmagnetischen Rest. Im zweiten Schritt erfolgt eine Magnetscheidung mit höherer Intensität. Bei den eingesetzten 10000-15000 Gauss liegt die titanreiche Fraktion magnetisch vor und ist von der nichtmagnetischen, bestehend aus Silikaten, Phosphaten, Zirkonium, Uran und Thorium, trennbar. Alternativ findet statt der zweiten Magnetscheidung eine gravimetrische Trennung in einer Zentrifuge Einsatz. Es folgt

die erste Laugungsstufe mit 20-25%iger Salzsäure. Elemente wie Eisen, Aluminium, Mangan, Phosphor, Kalzium, Magnesium, Barium, Strontium und Thorium lösen sich. Nach dem Auswaschen erfolgt eine Oxidation des Filterkuchens in einem Drehrohrofen oder in einem Fließbettreaktor bei 900-1200 °C. Während der Oxidation findet die Umwandlung von der Anatas- in die Rutil-Kristallstruktur statt. Es erfolgt erneut eine Laugung mit Salzsäure oder alternativ mit Schwefelsäure, sowie eine Magnetscheidung. Als Produkt erhält man synthetischen Rutil mit einem Titandioxidgehalt von bis zu 95 %, mit geringem Anteil an Begleitelementen, welcher geeignet für den Einsatz im Chloridprozess ist [88].

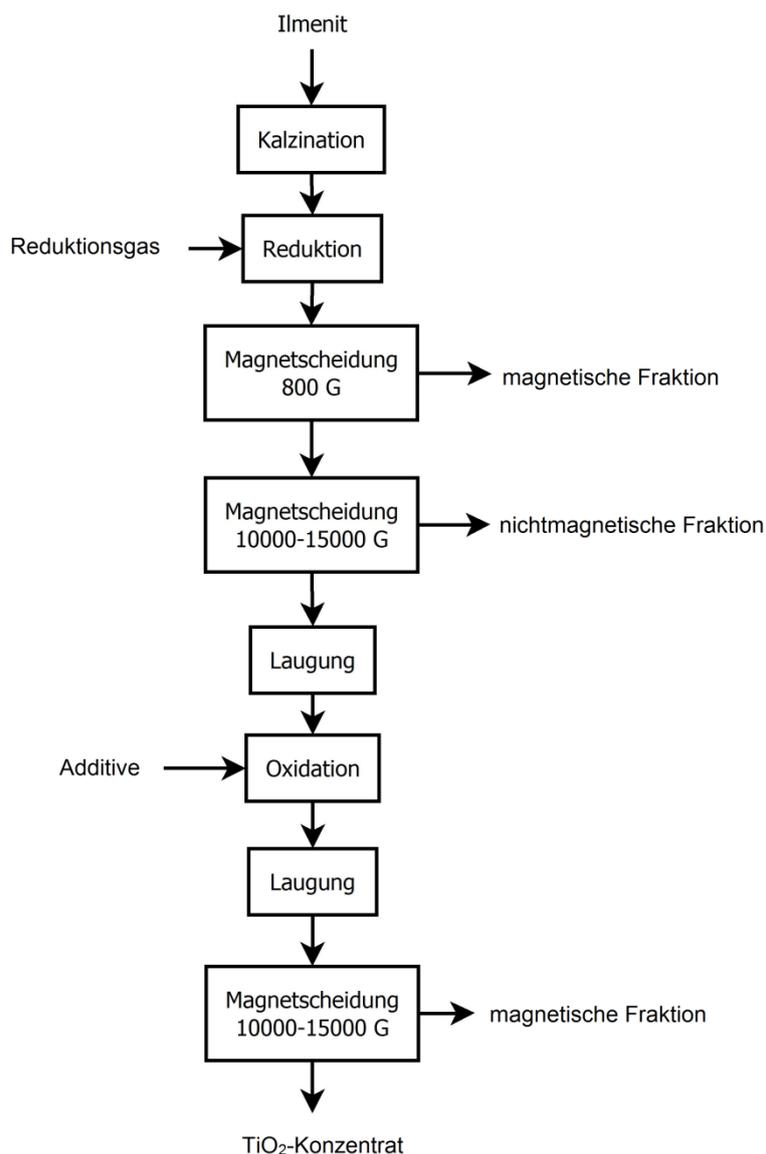


Abbildung 11.2: Schematische Darstellung der synthetischen Rutil Herstellung aus Anatase bei Vale [88]

Anhang B: ARTS-Prozess

Eine alternative Methode TiO_2 -Pigmente herzustellen, ist das sogenannte ARTS-Verfahren (Alkaline roasting of titanium slag) [6,11]. Eine schematische Darstellung der Technologie ist in Abbildung 11.3 dargestellt.

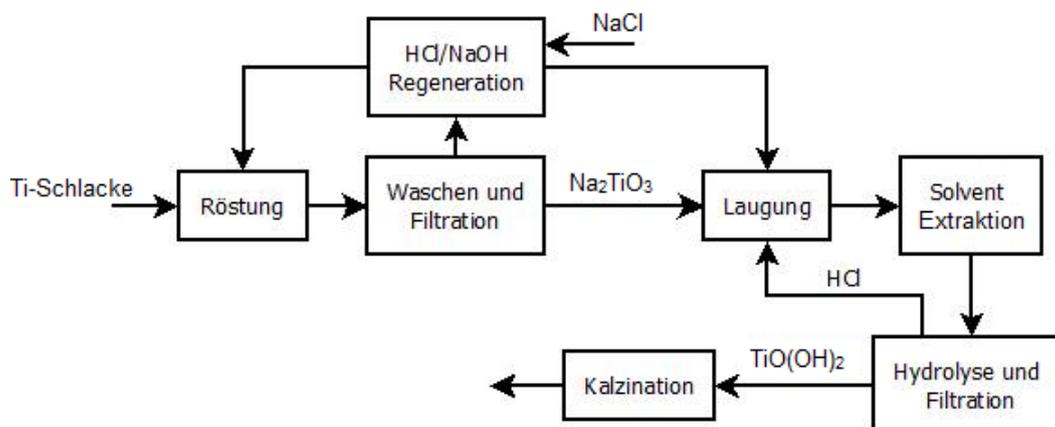
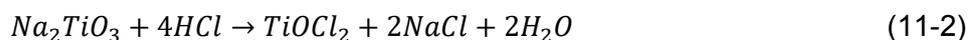


Abbildung 11.3: Schematische Darstellung des ARTS-Prozesses [6]

Im ersten Schritt findet ein Rösten der titanreichen Schlacke mit Natronlauge (NaOH) zu Na_2TiO_3 statt. Anschließend erfolgt das Auswaschen der löslichen Stoffe mit Wasser. Im nächsten Schritt löst Salzsäure das gebildete Na_2TiO_3 nach folgender Reaktion:



Verunreinigungen wie Eisen reagieren ähnlich. Aus diesem Grund ist eine Solventextraktion nachgeschaltet, welche das Eisen und andere Begleitelemente aus der Lösung entfernt. Ähnlich dem Sulfatprozess folgen nun eine Hydrolyse und eine Kalzination im Drehrohrföfen. Diese Behandlungsschritte machen es möglich, Pigmente sowohl mit Anatas-, als auch mit Rutil-Kristallstruktur herzustellen. Durch eine Regeneration der basischen und sauren Nebenprodukte ist eine Wiederverwendung von diesen möglich. Dies wirkt sich sehr positiv auf die Umweltverträglichkeit des Verfahrens aus.

Diese Technologie wurde allerdings bis jetzt nur im kleinen Maßstab getestet. Eine Aussage darüber, ob der ARTS-Prozess auch in der Industrie durchführbar ist, kann nicht eindeutig angeführt werden.

Anhang C: Kombinierte Verfahren

Altair-Verfahren

Ein neue Technologie, der sogenannte Altair-Prozess, löst den Ilmenit direkt mit konzentrierter Salzsäure. Dabei verbleibt der größte Anteil an Silikaten und Chromiten im Rückstand. Andere Begleitelemente, dazu gehören Eisen, Aluminium, Kalzium, Magnesium, Mangan und Vanadium gehen mit in Lösung. Im nächsten Schritt reduziert Eisenpulver drei- zu zweitwertigem Eisen. Dieses fällt beim nachfolgenden Abkühlen als Eisenchlorid (FeCl_2) aus. Anschließend setzt das Verfahren zwei Solventextraktionen ein. Im ersten Schritt extrahiert ein Phosphan-Oxid als organische Phase Titanatetrachlorid zusammen mit dreiwertigem Eisen. Andere Verunreinigungen und nicht auskristallisiertes Eisenchlorid bleiben in Lösung. Das dreiwertige Eisen wird in einem weiteren Extraktionsschritt von der Titanlösung getrennt. Es verbleibt eine Lösung mit einem sehr hohen Gehalt an Titanatetrachlorid. In einem Sprüh-Hydrolyser entstehen aus der Lösung durch das Verbrennen großer Mengen Methan und Titandioxid [89]. Anschließend erfolgt, wie bei dem Sulfat- oder ARTS-Prozess, eine Kalzinierung und weitere Nachbehandlungsschritte, um die gewünschten Eigenschaften des TiO_2 -Pigmentes einzustellen [90,91]. Eine schematische Darstellung des Prozesses ist in Abbildung 11.4 zu sehen. Die Zahlen, welche neben den Prozesspfeilen stehen, repräsentieren den Prozentsatz der ursprünglichen HCl-Lösung.

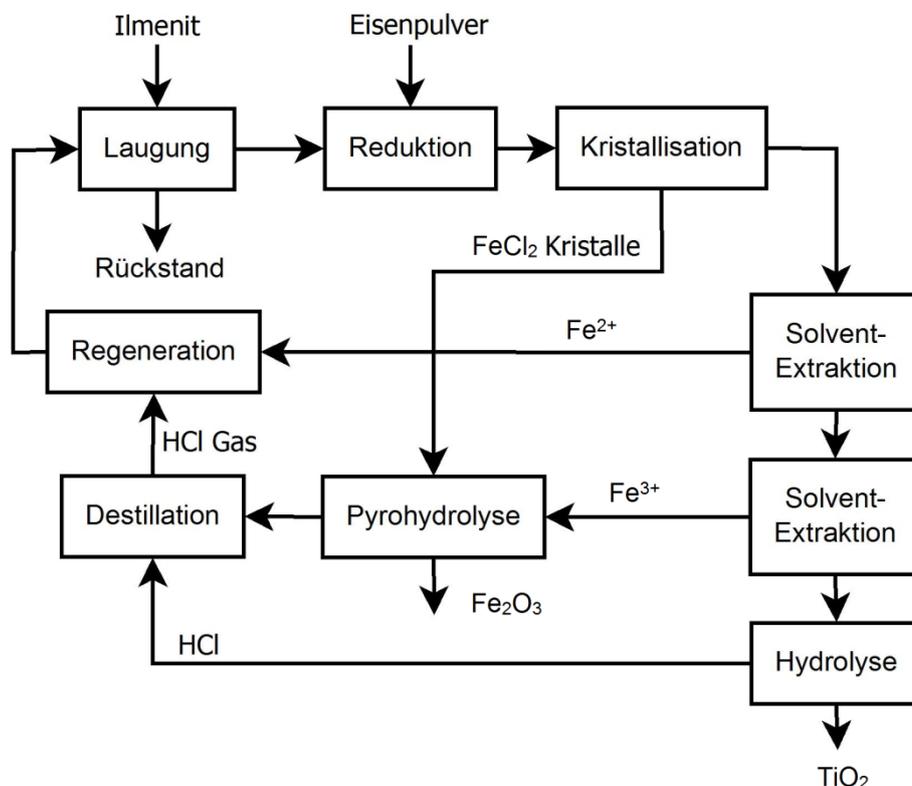


Abbildung 11.4: Fließbild des Altair-Prozesses [90]

Ein großer Vorteil des Altair-Prozesses ist die geringe Umweltbelastung. Zum einen kann durch den Einsatz einer Pyrohydrolyse die verbrauchte Salzsäure regeneriert werden und zum anderen ist es möglich, das abgetrennte Eisen in Form von Eisenoxiden weiter zu verwerten. Das Verfahren verursacht jedoch einen sehr hohen Methangas- und Energiebedarf. Wobei letztgenannter mit dem des Sulfatprozesses vergleichbar ist [92]. Zurzeit findet diese Technologie noch keine industrielle Anwendung. Laut den Entwicklern zeigten verschiedene Firmen Interesse an diesem Prozess [90].

Argex-Prozess

Eine weitere Alternative, um direkt aus Ilmenit TiO_2 -Pigmente herzustellen, ist der von Lakshmanan et. al. patentierte Argex-Prozess [82].

Eine Mischung aus Salzsäure und Magnesiumchloriden löst sowohl das Eisen als auch das Titan aus dem Ilmenit. Andere Begleitelemente bilden mit Magnesium verschiedene Verbindungen. Eine Solventextraktion trennt diese und das Eisen von der titanhaltigen Lösung. Durch eine Pyrohydrolyse können die Metalloxide rückgewonnen werden. Anstatt einer Hydrolyse sorgt bei diesem Prozess die Zugabe von Magnesiumoxid für die Bildung von Titandioxid aus dem Titan-tetrachlorid. Als letzter Schritt folgt eine Kalzinierung. Der Prozessablauf ist in Abbildung 11.5 dargestellt.

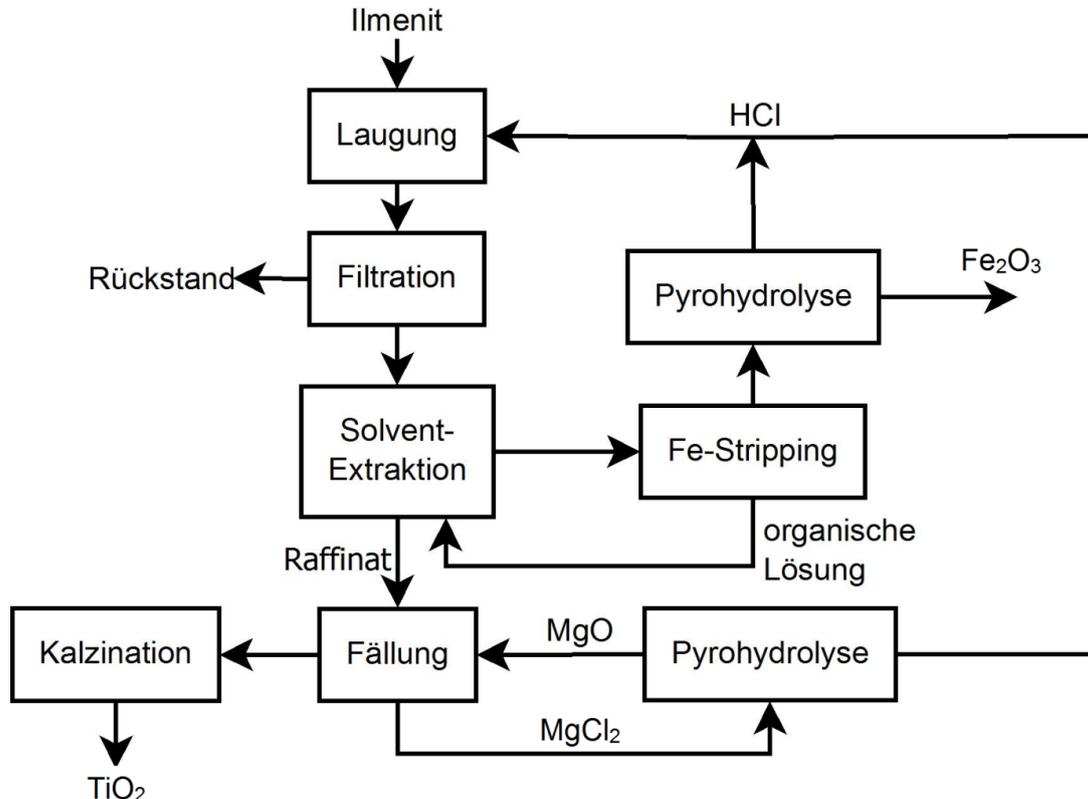


Abbildung 11.5: Schematische Abbildung des Argex-Prozesses [93]

Anhang D: Übersicht der Verfahren

In Abbildung 11.6 sind die Wege vom titanreichen Rohstoff zum Pigment über die zuvor beschriebenen Prozesse übersichtlich dargestellt.

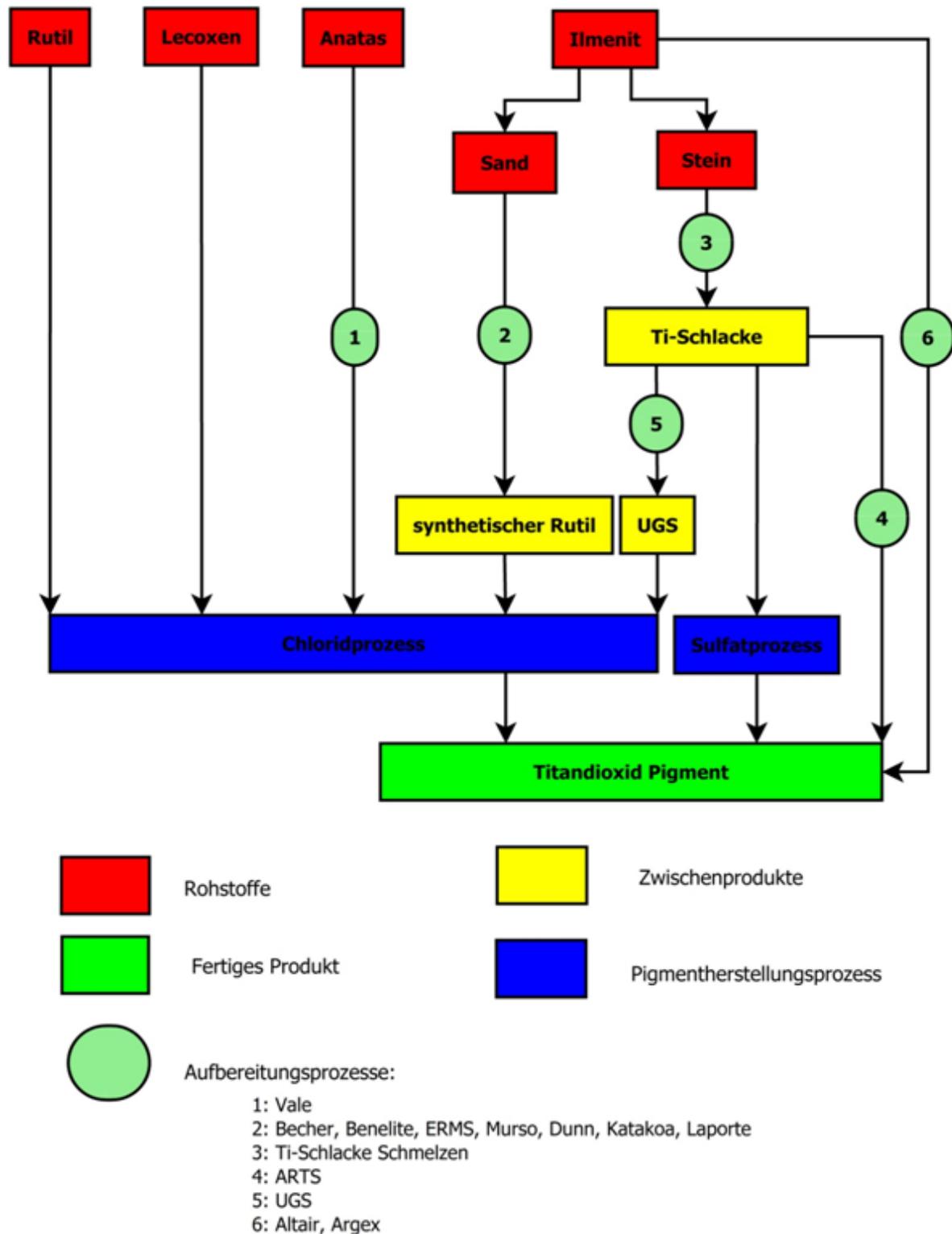


Abbildung 11.6: Übersichtsdarstellung vom titanreichen Rohstoff bis zum Pigment