

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

B 103 Metallhüttenwesen

1965

Moderne Verfahren in der Leichtmetallgewinnung

Vorträge des XVI. Berg- und Hüttenmännischen Tages
vom 20. bis 23. Mai 1964 in Freiberg

Molnár/Solymár:

Enteisenen von Bauxit mit Ammoniumchlorid

Dobos/Kaptay/Osvald:

Gewinnung von Eisen und Aluminium aus ungarischen Rotschlämmen

Perczel/Mátyási:

Über einige Probleme der Aluminatlaugendialyse

Solymár/Zsindely:

Der Einfluß der organischen Substanz bei der Aluminiumoxiderzeugung nach Bayer

Fekete:

Zur Frage der Wirbelschichtkühlung von kalzinierter Tonerde

Balázs/Ádám:

Neuere Untersuchungen über die Anwendung von Salzzugaben bei der Elektrolyse von Kryolith-Tonerdeschmelzen

Dötzel:

Die Senkung der Kosten bei der Erzeugung von Hüttenaluminium

Woźniak/Galanty:

Raffination schmelzflüssigen Hüttenaluminiums — vorzugsweise mit Hexachloroäthan — für nachfolgendes Verwalzen

Seliger/Deuther:

Die Herstellung von Schaum- und Zellaluminium

Reisner:

Untersuchungen zur Galliumgewinnung aus Bauxit

Solymár/Somosi:

Spektrometrische Bestimmung des Galliumgehaltes der Aluminatlaugen

FFH
B 103
b

DEUTSCHER VERLAG FÜR GRUNDSTOFFINDUSTRIE

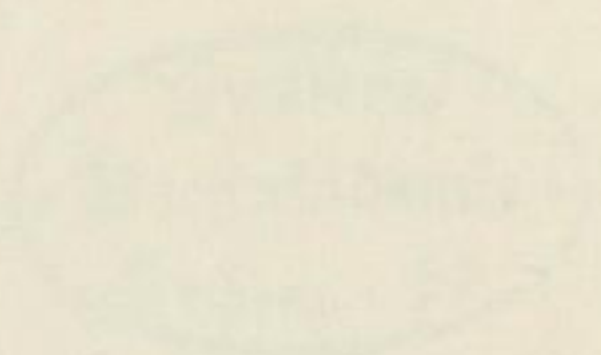
XVI 1142 b



TU BERGAKADEMIE FREIBERG



XVI 1142 . B103B



FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

20

Herausgegeben vom Rektor der Bergakademie Freiberg Halbl.

B. 103
METALLGÜTTENWESEN

Moderna Verfahren in der Leichtmetallgewinnung

Vortragstag XVI. Berg- und Hüttenmännischen Tages
vom 22. bis 24. Mai 1954 in Freiberg

VERFAHRENZUR ERHOLUNG DER ERZEUGNISSE AUS ANODISCHER OXYDATION - (SCHNEIDER)
VERFAHRENZUR ERHOLUNG VON LEIEN UND MANGAN AUS UNREINEM NICKELERZEUGNISSE - (SCHNEIDER)
VERFAHRENZUR ERHOLUNG DER ERZEUGNISSE AUS ALUMINIUMERZEUGNISSEN - (SCHNEIDER)
VERFAHRENZUR ERHOLUNG DER ERZEUGNISSE AUS ALUMINIUMERZEUGNISSEN - (SCHNEIDER)
VERFAHRENZUR ERHOLUNG DER ERZEUGNISSE AUS ALUMINIUMERZEUGNISSEN - (SCHNEIDER)
VERFAHRENZUR ERHOLUNG DER ERZEUGNISSE AUS ALUMINIUMERZEUGNISSEN - (SCHNEIDER)
VERFAHRENZUR ERHOLUNG DER ERZEUGNISSE AUS ALUMINIUMERZEUGNISSEN - (SCHNEIDER)
VERFAHRENZUR ERHOLUNG DER ERZEUGNISSE AUS ALUMINIUMERZEUGNISSEN - (SCHNEIDER)
VERFAHRENZUR ERHOLUNG DER ERZEUGNISSE AUS ALUMINIUMERZEUGNISSEN - (SCHNEIDER)

mit 30 Bildern und 14 Tabellen



Verlag Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin - Leipzig 1954

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF FREIBERG

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Herausgegeben vom Rektor der Bergakademie Freiberg

B 103

METALLHÜTTENWESEN

Moderne Verfahren in der Leichtmetallgewinnung

Vorträge des XVI. Berg- und Hüttenmännischen Tages

vom 20. bis 23. Mai 1964 in Freiberg

MOLNÁR/SOLYMÁR: Enteisenen von Bauxit mit Ammoniumchlorid — DOBOS/KAPTAY/
OSVALD: Gewinnung von Eisen und Aluminium aus ungarischen Rotschlämmen —
PERCZEL/MÁTYÁSI: Über einige Probleme der Aluminatlaugendialyse — SOLYMÁR/
ZSINDELY: Der Einfluß der organischen Substanz bei der Aluminiumoxiderzeugung nach
Bayer — FEKETE: Zur Frage der Wirbelschichtkühlung von kalzinierter Tonerde — BALÁZS/
ÁDÁM: Neuere Untersuchungen über die Anwendung von Salzzugaben bei der Elektrolyse
von Kryolith-Tonerdeschmelzen — DÖTZEL: Die Senkung der Kosten bei der Erzeugung
von Hüttenaluminium — WOŹNIAK/GALANTY: Raffination schmelzflüssigen Hütten-
aluminiums — vorzugsweise mit Hexachloroäthan — für nachfolgendes Verwalzen — SELIGER/
DEUTHER: Die Herstellung von Schaum- und Zellaluminium — REISNER: Untersuchungen
zur Galliumgewinnung aus Bauxit — SOLYÁMR/SOMOSI: Komplexometrische Bestimmung
des Galliumgehaltes der Aluminatlaugen

Mit 96 Bildern und 54 Tabellen



VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie · Leipzig 1965

Manuskriptabnahme: Bergakademie Freiberg
Arbeitsgruppe Publikationen
August-Bebel-Str. 5



XVI 1142 (B 103)
b

„Freiberger Forschungshefte“, Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften. Herausgeber: Der Rektor der Bergakademie Freiberg, Prof. Dr.-Ing. habil. Joachim Wrana. — Verlag: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 7031 Leipzig, Karl-Heine-Straße 27 (Fernruf 44441). — Die Freiberger Forschungshefte erscheinen in zwangloser Folge in den Reihen A, B, C und D. Ausführliches Verzeichnis aller lieferbaren Hefte von der Bergakademie Freiberg oder vom VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. — Vertrieb: In der Deutschen Demokratischen Republik durch den Buchhandel; in der Deutschen Bundesrepublik und in Westberlin durch den Buchhandel (Auslieferung KUNST UND WISSEN, Erich Bieber, Stuttgart S, Wilhelmstr. 4—6); in Österreich durch den Globus-Buchvertrieb, Wien I, Salzries 16; im übrigen Ausland durch eine Importbuchhandlung, den deutschen Buch-Export und -Import, GmbH, 701 Leipzig, Postschließfach 160, oder den Verlag.

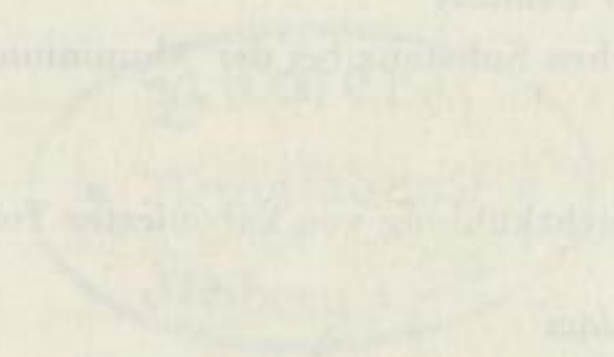
Gesamtherstellung: B. G. Teubner, Leipzig (III/18/154). — VLN 152-915/165/65. — Printed in Germany. —
Alle Rechte vorbehalten. — ES 20 F 7, F 11 — EVP 37,30 MDN

(65.2767)

INHALT

	Seite
<i>Lajos Molnár und Károly Solymár</i>	
Enteisenen von Bauxit mit Ammoniumchlorid	7
<i>Georg Dobos, Georg Kaptay und Zoltán Osvald</i>	
Gewinnung von Eisen und Aluminium aus ungarischen Rotschlämmen.	19
<i>Árpád Perczel und Josef Mátyási</i>	
Über einige Probleme der Aluminatlaugendialyse	35
<i>Károly Solymár und Sándor Zsindely</i>	
Der Einfluß der organischen Substanz bei der Aluminiumoxiderzeugung nach Bayer	61
<i>László Fekete</i>	
Zur Frage der Wirbelschichtkühlung von kalzinierter Tonerde	81
<i>Endre Balázs und János Ádám</i>	
Neuere Untersuchungen über die Anwendung von Salzzugaben bei der Elektrolyse von Kryolith-Tonerdeschmelzen	91
<i>Otmar Dötzel</i>	
Die Senkung der Kosten bei der Erzeugung von Hüttenaluminium, dargestellt am Beispiel des Aluminiumwerkes im VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld	103
<i>Mieczysław Wóznik und Adam Galanty</i>	
Raffination schmelzflüssigen Hüttenaluminiums — vorzugsweise mit Hexachloro- äthan — für nachfolgendes Verwalzen.	115
<i>Hellmuth Seliger und Ulrich Deuther</i>	
Die Herstellung von Schaum- und Zellaluminium	129
<i>Klaus Reisner</i>	
Untersuchungen zur Galliumgewinnung aus Bauxit	159
<i>Károly Solymár und István Somosi</i>	
Komplexometrische Bestimmung des Galliumgehaltes der Aluminatlaugen	183

1871
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100



Enteisenen von Bauxit mit Ammoniumchlorid

Von *Lajos Molnár* und *Károly Solymár*, Budapest

Einleitung

In Ungarn werden zur komplexen Verarbeitung der Bauxite Versuche durchgeführt, die neben dem möglichst größten Teil des Aluminiumgehaltes auch die Ausgewinnung des Eisengehaltes zum Ziel haben. Da die ungarischen Tonerdebetriebe nach dem Bayer-Verfahren arbeiten, bieten sich zwei Wege zur Verwertung des Eisengehaltes:

1. Die Entfernung bzw. Verminderung des Gehaltes an Eisenoxid mit physikalischen oder chemischen Methoden vor dem Aufschluß mit Lauge oder
2. die Ausgewinnung des Eisengehaltes aus dem nach dem Aufschluß zurückbleibenden Rotschlamm.

Die auf letzterem Gebiet erzielten Resultate behandelt der auf dieser Tagung gehaltene Vortrag von *Dobos* [1]. Wir möchten im folgenden die chemische Methode bekanntgeben, die zur Ausgewinnung des Eisengehaltes vor dem Aufschluß erarbeitet wurde. Zur Gewinnung des Eisenoxidgehaltes der eisenarmen Erze sind mehrere Verfahren bekannt, aber keines fand industrielle Anwendung. Die entwickelten Methoden sind folgende:

Aufschluß mit Schwefelsäure und Schwefeldioxidgas [2], Reduktion und anschließende Ausfällung mit Ammoniumsulfat [3], Destillation in Form von Eisenpentacarbonyl [4] oder Herstellung von flüchtigem Eisenchlorid mit Chlor und Salzsäuregas [5], [6]. Es wurden auch die Gleichgewichtswerte der Chlorierung des Eisenoxids mit Salzsäuregas bestimmt [7].

Unser im Forschungsinstitut für Nichteisenmetalle entwickeltes und patentiertes Verfahren [8] behebt den gemeinsamen Nachteil der mit Chlor und Salzsäure arbeitenden Methoden, nämlich die schwierige Regeneration des Reagens. Der größte Vorteil unserer Methode besteht in der einfachen, wirksamen Rückgewinnung der Reagenzien und in der verhältnismäßig niedrigen Behandlungstemperatur. Diese Vorteile werden durch die Anwendung von Ammoniumchlorid als Chlorierungsmittel gesichert.

Theoretische Grundlagen des Enteisens von Bauxit mit Ammoniumchlorid

Die bei Umsetzung von Eisenoxid und Ammoniumchlorid möglichen Reaktionen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Reaktionen beim Enteisens mit NH_4Cl

1. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{NH}_4\text{Cl} = 2 \text{FeCl}_3 + 6 \text{NH}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$
2. $\text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{337^\circ\text{C}} \text{NH}_3 + \text{HCl}$
3. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{HCl} = 2 \text{FeCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$
4. $2 \text{FeCl}_3 = 2 \text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2$
5. $3 \text{FeCl}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} = 3 \text{FeCl}_2 + 4 \text{HCl} + \text{N}$
6. $3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{NH}_3 = 6 \text{FeO} + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$
7. $2 \text{FeCl}_3 + 8 \text{NH}_3 = 2 \text{Fe} + 6 \text{NH}_4\text{Cl} + \text{N}_2$
8. $2 \text{FeCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{HCl}$
9. $\text{FeCl}_3 + 3 \text{NH}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{NH}_4\text{Cl}$
10. $\text{FeCl}_2 + 2 \text{NH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$

Während des Enteisens von Bauxit mit NH_4Cl läuft die der Gl. (1) entsprechende Gesamtreaktion ab. In Wirklichkeit besteht die Reaktion aus den mit Gl. (2) und (3) beschriebenen Teilvorgängen, d. h., das NH_4Cl sublimiert und dissoziiert infolge der Einwirkung der Glühung, und die entstandene Salzsäure reagiert mit dem Eisenoxid. Es besteht aber die Möglichkeit, daß sich außer FeCl_3 auch FeCl_2 bildet. Hierauf weist unsere experimentelle Erfahrung, daß gewöhnliche Produkte von Magnetitgefüge erhalten werden.

FeCl_2 kann infolge thermischer Zersetzung — nach der Gl. (4) — entstehen. Diese Zersetzung ist aber im untersuchten Temperaturbereich nicht bedeutend [9]. Wahrscheinlicher scheinen die Reaktionen nach Gl. (5) und (6), wonach das durch Dissoziation entstehende NH_3 zu Stickstoff oxydiert und der Eisengehalt des Eisenoxids zu zweiwertigem Eisen reduziert wird, das sich wieder in FeCl_2 umwandelt. Die Reduktion kann auch, der Gl. (7) entsprechend, bis zur teilweisen Entstehung von Eisenmetall vordringen [9]. In der Praxis soll daher neben dem FeCl_3 auch mit Anwesenheit von FeCl_2 gerechnet werden. Das Verhältnis der beiden Verbindungen hängt von den Reaktionsbedingungen ab.

Durch Einwirkung von Feuchtigkeit tritt eine Rückreduktion des entstandenen FeCl_3 — der Gl. (8) entsprechend — ein; derselbe Vorgang verläuft bei Glühung an Luft bei erhöhter Temperatur.

Das im Laufe der Reaktionen sich bildende FeCl_3 und FeCl_2 scheidet sich — laut Gl. (9) und (10) — in Form von Hydroxid aus, und dadurch erfolgt die Regenerierung des Ammoniumchlorids.

Die Löslichkeit der während der Chlorierung entstandenen Eisenoxide ist äußerst hoch. In einem Liter Wasser können — wenn die Komponente allein anwesend ist — 4800 g FeCl_3 , 900 g FeCl_2 und 720 g NH_4Cl gelöst werden.

Die Eisenoxide wandeln sich bei Erwärmung der Lösung in einen schwarzen, gut absetzbaren, magnetischen Niederschlag, der Magnetitstruktur aufweist, um.

Beschreibung des Verfahrens

Den beim Enteisenen von Bauxit verlaufenden Vorgang stellt Bild 1 dar. Als erste Stufe wird der gemahlene Bauxit mit kristallinem Ammoniumchlorid homogen vermischt. Ein mögliches Verfahren ist aber auch die Zugabe von Ammoniumchloridlösung zu gemahlenem Bauxit, d.h. das Nachmahlen des Bauxits mit Ammoniumchloridlösung. Das Reaktionsgemisch wird dann bei 400°C geblüht – diese Temperatur erwies sich als die geeignetste. Dadurch erfolgt die Chlorierung des im Bauxit

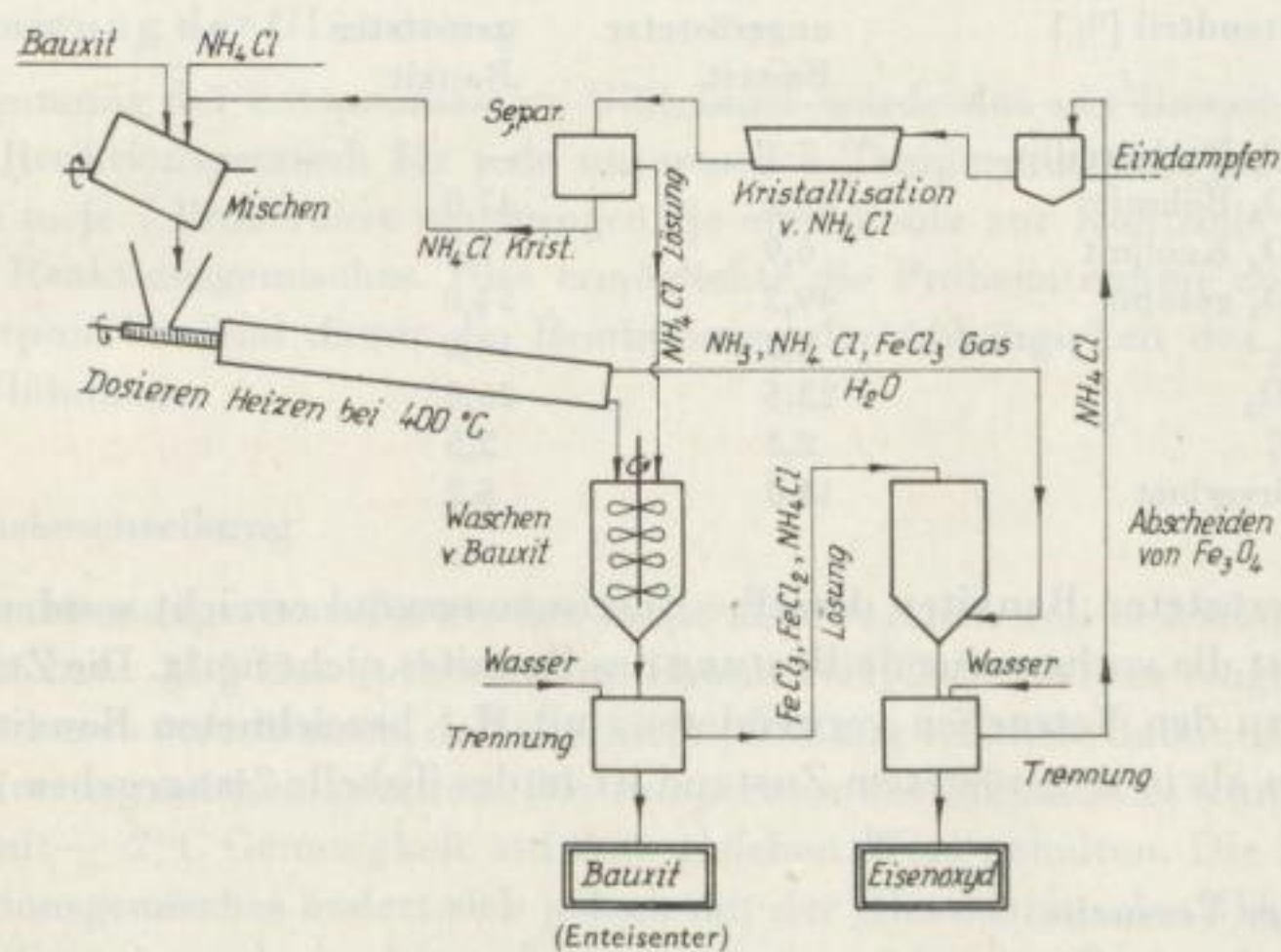


Bild 1. Verfahrensschema der Enteisenung von Bauxit

enthaltenen Eisenoxids FeCl_3 und teils zu FeCl_2 , die von der Entwicklung von Ammoniumchlorid begleitet ist. Ein Anteil des FeCl_3 wird in der wässrigen Lösung der HCl - und NH_3 -Gase absorbiert. Die zurückbleibenden Eisenchloride werden samt den nicht zur Reaktion gelangten oder kondensierten Ammoniumchloriden gleichfalls mit Wasser gelöst. Wird das bei der Reaktion gebildete Ammonium in die bei der Auslaugung des enteisenen Bauxits anfallende Lösung eingeführt bzw. die zur Absorption der Reaktionsgase verwendete Lauge mit der Ausgangslösung gemischt, so scheidet sich ein magnetischer Niederschlag ab, wobei die Regenerierung des NH_4Cl erfolgt. Aus der vom Eisenoxiddniederschlag getrennten Lösung kann das Ammoniumchlorid durch Kristallisation gewonnen oder auch in Lösungsform in der folgenden Prozeßstufe verwendet werden.

Die Hauptmenge des entstandenen Eisenchlorids verbleibt unbedingt in dem Bauxit; daher ist das Auswaschen mit Wasser unvermeidlich. Das FeCl_2 sublimiert nämlich nur bei $670,4^\circ\text{C}$, und auch ein beträchtlicher Teil des FeCl_3 bleibt zurück, obwohl sein Siedepunkt bei 315°C liegt.

Laboratoriumsuntersuchungen zur Bestimmung der optimalen Bedingungen des Enteisens

Zur Bestimmung der optimalen Arbeitsbedingungen wurden Laboratoriumsuntersuchungen vorgenommen. Um die in der Gl. (8) der Tabelle 1 angegebene Reaktion, die durch Einwirkung von Feuchtigkeit hervorgerufene Zersetzung des FeCl_3 zurückzudrängen, wurden unsere Versuche meist mit gerösteten Bauxiten 2 Stunden lang bei 450°C durchgeführt. Im Laufe der Versuche konnten wir aber beobachten,

Tabelle 2. Zusammensetzung des Bauxits

Bestandteil [%]	ungerösteter Bauxit	gerösteter Bauxit
Al_2O_3 Hydrargillit	7,1	—
Al_2O_3 Böhmit	35,2	47,0
Al_2O_3 Kaolinit	6,9	7,8
Al_2O_3 gesamt	49,2	54,8
SiO_2	8,8	10,0
Fe_2O_3	23,5	26,6
TiO_2	2,3	2,5
Glühverlust	14,0	5,2

daß mit ungerösteten Bauxiten derselbe Enteisungsgrad erreicht werden konnte; demzufolge ist die vorhergehende Röstung des Bauxites nicht nötig. Die Zusammensetzung der zu den Versuchen verwendeten, mit H/1 bezeichneten Bauxite sowohl in geröstetem als in ungeröstetem Zustand ist in der Tabelle 2 angegeben.

1. Planung der Versuche

Im Laufe der Versuche wurden das günstigste Bauxit- NH_4Cl -Verhältnis, die optimale Temperatur des Reaktionsraumes und die optimale Glühdauer bestimmt.

a) Bestimmung des NH_4Cl -Überschusses

Wir verwendeten bei den Versuchen anfangs ein Gemisch aus auf die Feinheit 900 vermahlenem geröstetem Bauxit H/1 und vermahlenem Ammoniumchlorid von handelsüblicher *puriss.* Reinheit. Das Gemischverhältnis Bauxit : NH_4Cl und der an Hand der Gl. (1) der Tabelle 1 berechnete Wert des stöchiometrischen Überschusses (für 1 Mol Fe_2O_3 sind 6 Mol NH_4Cl nötig) sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3. Eingewogene NH_4Cl -Versuchsmengen

Masseverhältnis Bauxit : NH_4Cl	stöchiometrischer Überschuß an NH_4Cl
1 : 0,75	1,38
1 : 1,00	1,85
1 : 1,50	2,67
1 : 2,00	3,70

b) Auswahl der Glühtemperatur

Im Temperaturbereich unter 350°C sublimiert das NH_4Cl nur sehr langsam, über 450°C dagegen treten schon die mit der Oxydation der entstandenen Eisenchloride verbundenen Nebenreaktionen in den Vordergrund. Unsere Untersuchungen wurden deshalb bei Ofenraumtemperaturen von 350 , 385 , 415 , 440 und 490°C durchgeführt. Die Temperatur des Reaktionsgemisches blieb während des Vorganges selbstverständlich unter diesen Werten, da die thermische Dissoziation des NH_4Cl ein stark endothermer Vorgang ist. Dazu sind ungefähr $42\,080$ kal/mol Wärme erforderlich.

c) Bestimmung der Glühdauer

Zur Bestimmung der entsprechenden Glühdauer wurde das aus Bauxit und NH_4Cl bereitete Reaktionsgemisch für jede untersuchte Temperatur und jedes Gemischverhältnis in je 7 Proberohre eingewogen; je eine diente zur Kontrolle der Temperatur des Reaktionsgemisches. Dies ermöglichte die Probeentnahme zu 6 verschiedenen Zeitpunkten und damit die Bestimmung der Abhängigkeit des Enteisenens von der Glühdauer.

2. Versuchsbeschreibung

Für die Enteisenungsversuche wurden in die abgewogenen und bezeichneten Proberohre je 23 bzw. 25 g des vorbereiteten Bauxit- NH_4Cl -Gemisches eingewogen. Die Rohre wurden so verschlossen, daß eine kleine Öffnung verblieb, damit die entstehenden Gase frei entweichen konnten. Die Temperatur des Ofenraumes wurde bei jedem Versuch mit $\pm 2^{\circ}\text{C}$ Genauigkeit auf dem gleichen Wert gehalten. Die Temperatur des Reaktionsgemisches ändert sich jedoch mit der Dissoziation des NH_4Cl . Um dies zu kontrollieren, wurde in dem schon erwähnten siebenten Proberohre ein Thermometer mit einem Meßbereich von 530°C unterbracht, dessen Quecksilbergefaß in der Mitte des Proberohres im Stoff eingebettet lag, während sein Skalenteil aus dem Ofen herausragte. Die zu je einer Versuchsreihe gehörenden Rohre wurden in den vorerst bis zur gewünschten Temperatur erwärmten Muffelofen gleichzeitig eingebracht. Der Reaktionsablauf konnte zu den gewünschten Zeitpunkten durch Herausheben von je einem Probegefäß verfolgt werden. Zur Bestimmung des Masseverlustes nach dem Abkühlen wurden die Rohre mit dem verbliebenen Rest zurückgewogen. Danach folgten das Entleeren des Bauxit- NH_4Cl -Gemisches und das sorgfältige Auswaschen der Reaktionsgefäße, um die Eisenchloride und Ammoniumchloride zu lösen. Der enteisenete Bauxit wurde dann von der Lösung abgetrennt, bei 105°C getrocknet, abgewogen und analysiert. Der Wirkungsgrad des Enteisenens wurde auf Grund der Analysenangaben mit zweierlei Methoden berechnet. Einmal wurde vorausgesetzt, daß die Menge des SiO_2 während der Reaktion unverändert blieb, während nach der zweiten die Menge des zurückgebliebenen Eisenoxids und der Massenverlust zugrunde gelegt wurden. Die sehr gute Übereinstimmung der mit beiden Methoden erhaltenen Werte bewies die Genauigkeit der Versuche und Analysen.

3. Bewertung der Versuche

a) Bestimmung der optimalen technologischen Bedingungen

Die Ergebnisse der Eisentfernungsversuche sind in Tabellen zusammengefaßt [10]. Aus diesen Angaben wurde Bild 2 konstruiert, welches die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (die zum maximalen Enteisenen nötige Zeitdauer) und die Eisenausbeute darstellt. Jede Kurve entspricht einem anderen Bauxit-NH₄Cl-Mischverhältnis. Aus dem Bild ist ersichtlich, daß das Enteisenen

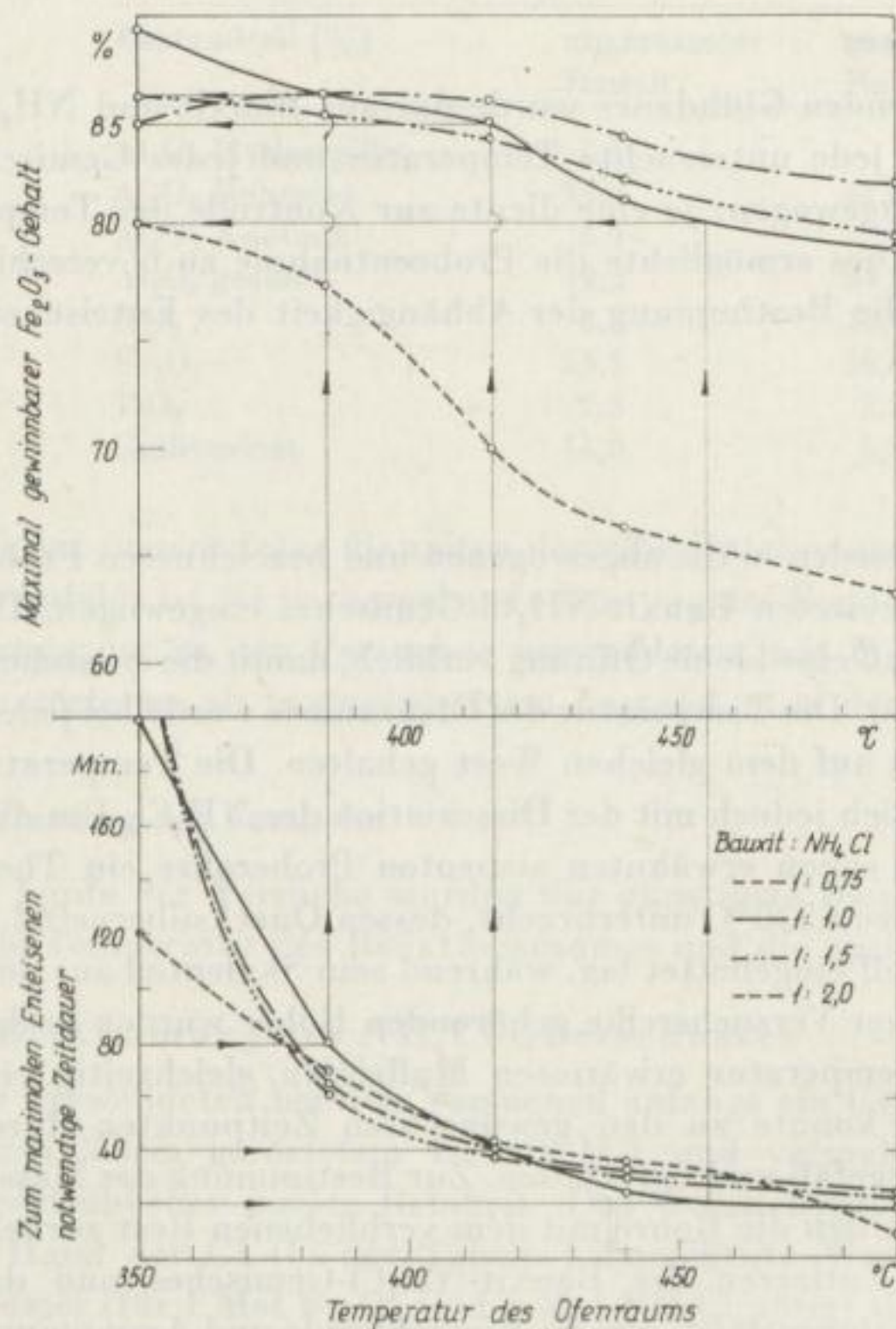


Bild 2
Reaktionsgeschwindigkeit und Eisenausbeute bei der Enteisung von Bauxit in Abhängigkeit von der Temperatur

bei Temperaturen unter 420°C ein Maximum erreicht. Durch Vergleich der beiden Teile der Abbildung ergibt sich für die zweckmäßige Glühtemperatur das Temperaturgebiet von 380 bis 420°C, da in diesem Temperaturbereich die Glühdauer noch nicht allzu lang ist (40 bis 80 min). Unter diesen Temperaturen steigt die zum guten Enteisenen nötige Zeitdauer beträchtlich; bei höheren Temperaturen ist jedoch die sehr genaue Einhaltung der kurzen Glühdauer eine Bedingung, und

auch die Eisenausbeute vermindert sich. Aus den Kurven ist sowohl das optimale Mischverhältnis als auch der nötige Überschuß an Ammoniumchlorid gut ersichtlich. Für die zweckmäßig anzuwendende Menge von Ammoniumchlorid ergibt sich ein stöchiometrischer Überschuß von 1,4 bis 1,9; dies bedeutet ein Gemischverhältnis von 1 : 0,75 und 1 : 1.

Im Bild 3 sind die Temperaturen des Reaktionsgemisches bei Glühung des Bauxit- NH_4Cl -Gemisches (1 : 1) sowie die Menge des im behandelten Bauxit zurückgebliebenen Eisenoxids in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Eine jede Kurve entspricht je einer konstanten Ofentemperatur. Vergleicht man die oberen und

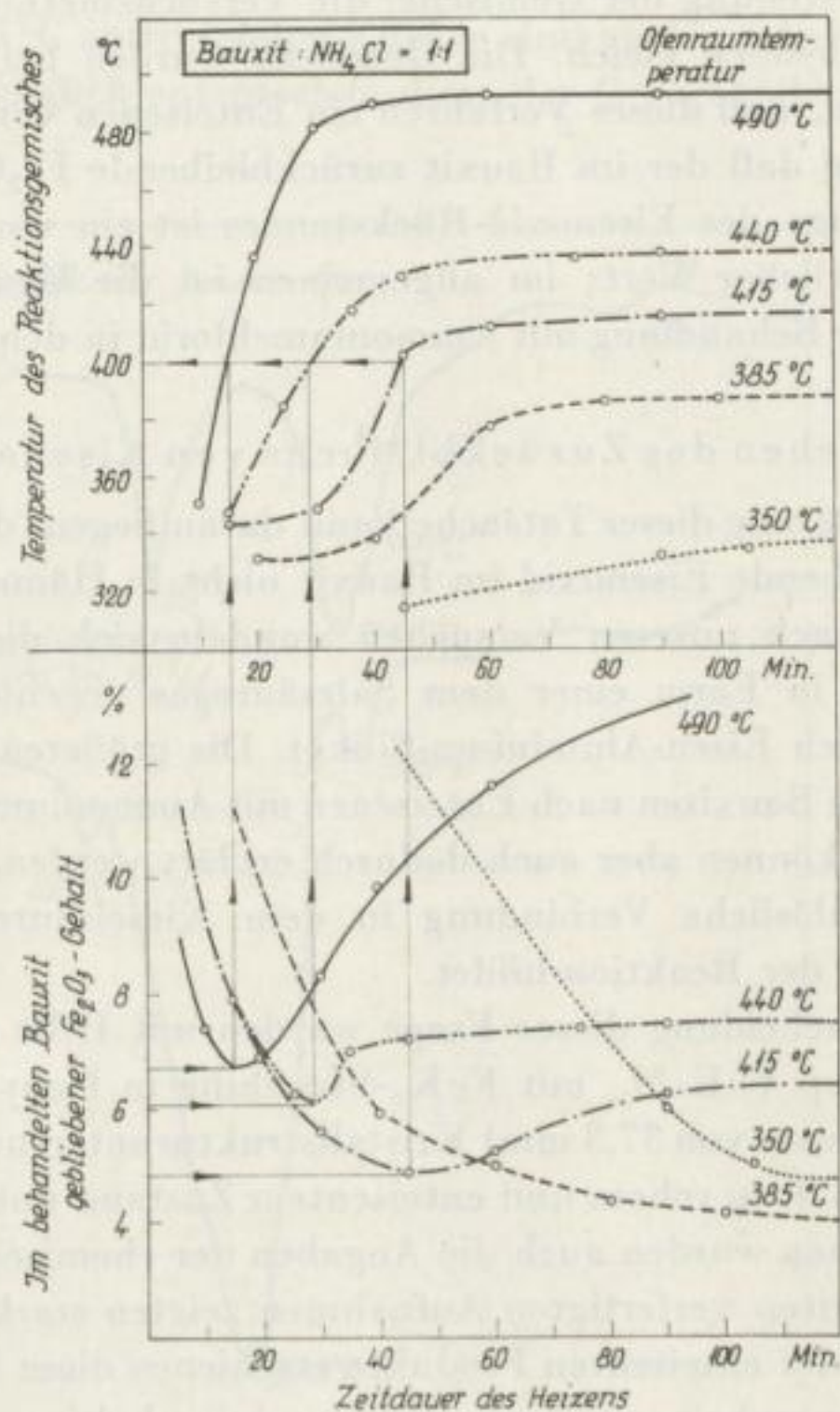


Bild 3. Temperatur des Reaktionsgemisches und im Bauxit verbliebener Fe_2O_3 -Gehalt in Abhängigkeit von der Heizdauer

unteren Teile des Bildes, so ist klar ersichtlich, daß die im Bauxit zurückbleibende Eisenoxidmenge bei einer Gemischtemperatur von 400°C am kleinsten ist. Stieg die Temperatur des Ofenraumes über diesen Wert, so erhöht sich die Temperatur des Reaktionsgemisches weiter, aber gleichzeitig wuchs auch die im Bauxit zurückbleibende Hydroxidmenge. Dies beweist, daß bei über 400°C liegenden Temperaturen die Zersetzung der Eisenchloride schon bedeutend ist. Der Zersetzungsgrad ist

um so größer, je höher die Temperatur des Ofenraumes und infolgedessen des Reaktionsgemisches liegt. Die der Ofentemperatur von 490°C entsprechenden Kurven des Bildes 3 veranschaulichen diese Tatsache sehr deutlich.

Die im Laufe der Versuche gewonnenen Ergebnisse beweisen eindeutig, daß die optimale Glüh­temperatur bei 400°C liegt.

b) Enteisenen von Bauxiten verschiedener Zusammensetzung

An Hand der erhaltenen Resultate wurde auch die Möglichkeit des Enteisenens von Bauxiten verschiedener Zusammensetzung untersucht. Das Ammoniumchlorid wurde bei diesen Versuchen in doppeltem stöchiometrischem Überschuß zugegeben. Die Herstellung der Gemische, die Versuchsmethode und -bedingungen waren den vorangehenden gleich. Die Gemische wurden bei 400°C geglüht. Die Ergebnisse beweisen, daß dieses Verfahren ein Enteisenen von verschiedenen Bauxiten ermöglicht und daß der im Bauxit zurückbleibende Fe_2O_3 -Gehalt 3 bis 7% beträgt [11]. Die Menge des Eisenoxid-Rückstandes ist ein von den Bauxitarten abhängender veränderlicher Wert; im allgemeinen ist die Menge des zurückbleibenden Eisens nach der Behandlung mit Ammoniumchlorid in den minderwertigen Bauxiten höher.

c) Ursachen des Zurückbleibens von Eisenoxid

Die Erklärung dieser Tatsache kann daran liegen, daß das nach dem Enteisenen zurückbleibende Eisenoxid im Bauxit nicht in Hämatit- oder Goethitform anwesend war — nach unseren Versuchen wandeln sich diese nämlich vollkommen um —, sondern in Form einer dem Salzsäuregas gegenüber beständigeren Verbindung, vermutlich Eisen-Aluminium-Silikat. Die größeren Mengen der in den kieselsäurereicheren Bauxiten nach Enteisenen mit Ammoniumchlorid zurückbleibenden Fe_2O_3 -Gehalte können aber auch dadurch erklärt werden, daß sich die nichtflüchtige und wasserunlösliche Verbindung in dem Kieselsäuregehalt entsprechenden Mengen während der Reaktion bildet.

Zur Entscheidung dieser Frage wurden mit Hilfe eines Röntgenfeinstrukturapparates (Typ V. E. M., mit FeK_α -Strahlung in Debye-Scherrer-Kammern von einem Durchmesser von 57,3 mm) Kristallstrukturuntersuchungen an Bauxiten von hohem SiO_2 -Gehalt in rohem und enteisenem Zustand unternommen. Zur Auswertung der Aufnahmen wurden auch die Angaben der chemischen Analyse zugezogen. Die von Rohbauxiten gefertigten Aufnahmen zeigten starke Hämatit-Linien. An den Aufnahmen der enteisenen Produkte erschienen diese Linien nicht; gleichzeitig konnte die Anwesenheit von eisen- und aluminiumhaltigen Silikaten nachgewiesen werden.

d) Thermische Untersuchungen

Zur Beobachtung der im Gefüge der Bauxite bei Einwirkung des Enteisenens auftretenden Änderungen wurden auch thermische Aufnahmen mit Hilfe eines von F. Paulik, J. Paulik und L. Erdey entwickelten *Derivatographens* angefertigt. Dieser Apparat ermöglicht die gleichzeitige Messung der Temperatur der geglühten Probe (T), der Masseänderung (TG) und deren Geschwindigkeit (DTG) wie auch der sich

bei den Gefügeänderungen des geglühten Stoffes ergebenden Enthalpieänderungen (*DTA*). Die Registrierung erfolgt photographisch.

In Bild 4 sind nur die *DTA*-Kurven dargestellt. Die bei 550 und 910 °C erscheinenden Enthalpieänderungen an der vom Rohbauxit H/1 aufgenommenen Kurve Nr. 1 lassen auf Anwesenheit von Kaolinit schließen. An Hand der *TG*-Kurve sind 7,1% des 49,2% betragenden Al_2O_3 -Gehaltes des Bauxites als Hydrargillit, 35,2% als Böhmit und 6,9% als Kaolinit gebunden. Die Kurve Nr. 2 ist die *DTA*-Kurve eines aus ungeröstetem Bauxit H/1 und NH_4Cl bestehenden Gemisches vom Masseverhältnis 1 : 1. Leider gibt diese Kurve wenig Aufklärungen über den Verlauf des Enteisenungsvorganges, da die sehr stark endothermen Effekte der Sublimation und Dissoziation des Ammoniumchlorids (maximale Temperatur 370 °C) die anderen Erscheinungen überdecken. Die bei 210 und 595 °C auftretenden Effekte sind auch an Aufnahmen von reinem NH_4Cl feststellbar; folglich entsprechen diese der Gefügeänderung des

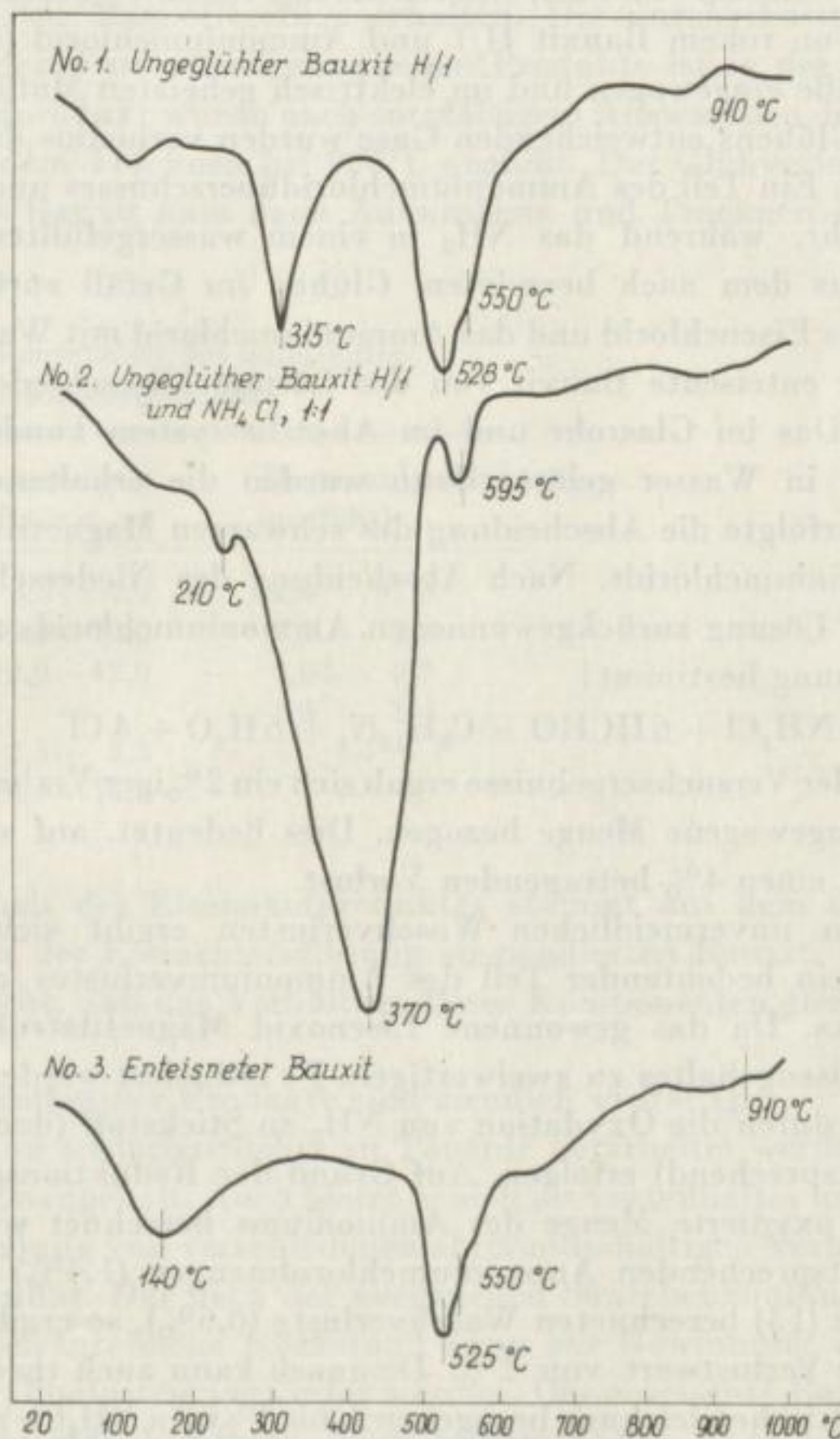


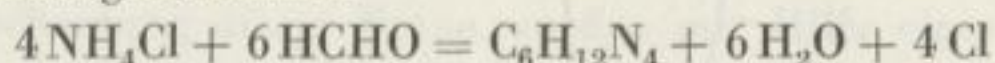
Bild 4. *DTA*-Kurven von ungeglühtem Bauxit, eines Gemisches von ungeglühtem Bauxit und NH_4Cl (1 : 1) und von enteisenem Bauxit

NH_4Cl ; in diesem Gebiet sind aber noch weitere, mit Röntgenuntersuchungen ergänzte Forschungen nötig.

Die Kurve Nr. 3 des Bildes 4 zeigt die *DTA*-Kurve des nach dem Enteisenen aufgenommenen Derivatogramms vom Bauxit H/1. Die bei 140°C auftretende Enthalpieänderung entspricht dem durch Adsorption verursachten Wasserverlust. Dieser beträgt – laut der *TG*-Kurve – 8% der Probe. Folglich tritt während des Enteisenens ein bedeutendes Anwachsen der spez. Oberfläche ein; das ist die Ursache des hohen Adsorptionsvermögens. An dieser Kurve ist das für Hydrargillit charakteristische Maximum nicht mehr zu beobachten; nur Böhmit und Kaolinit können nachgewiesen werden.

e) Bestimmung und Ursachen der Ammoniumchloridverluste

Zur Beurteilung des Verfahrens war die Bestimmung der Verluste an Ammoniumchlorid unbedingt notwendig. Im Laufe unserer Vorversuche zeigte sich Nickel gegenüber Salzsäure und den entstehenden Produkten beständig, deshalb wurde das Gemisch von rohem Bauxit H/1 und Ammoniumchlorid (Masseverhältnis 1 : 1) in Nickelgefäße eingewogen und im elektrisch geheizten Muffelofen geglüht. Die während des Glühens entweichenden Gase wurden verlustlos durch ein dickes Glasrohr abgesaugt. Ein Teil des Ammoniumchloridüberschusses und des FeCl_3 kondensierte im Glasrohr, während das NH_3 in einem wassergefüllten Absorber aufgefangen wurde. Aus dem nach beendetem Glühen im Gefäß zurückgebliebenen Material wurden das Eisenchlorid und das Ammoniumchlorid mit Wasser gelöst, anschließend wurde der enteisente Bauxit von der Lösung abgeschieden und sorgfältig ausgewaschen. Das im Glasrohr und im Absorbersystem kondensierte Material wurde gleichfalls in Wasser gelöst, dann wurden die erhaltenen Lösungen vermengt. Dadurch erfolgte die Abscheidung des schwarzen Magnetits und die Regenerierung des Ammoniumchlorids. Nach Abscheidung des Niederschlages wurde die Menge des in der Lösung zurückgewonnenen Ammoniumchlorids mit der folgenden Reaktionsgleichung bestimmt:



An Hand der Versuchsergebnisse ergab sich ein 2%iger Verlust an Ammoniumchlorid, auf die eingewogene Menge bezogen. Dies bedeutet, auf stöchiometrische Mengen berechnet, einen 4% betragenden Verlust.

Außer den unvermeidlichen Waschverlusten ergibt sich nach folgenden Überlegungen ein bedeutender Teil des Ammoniumverlustes aus der Zersetzung des Ammoniaks. Da das gewonnene Eisenoxid Magnetitstruktur besitzt, müßte ein Teil des Eisengehaltes zu zweiwertigem Fe reduziert werden. Im gegebenen System kann dies durch die Oxydation von NH_3 zu Stickstoff (den Gl. (5) und (6) der Tabelle 1 entsprechend) erfolgen. Auf Grund der Reduktionsgleichungen kann die zu Stickstoff oxydierte Menge des Ammoniums berechnet werden. Addiert man die diesem entsprechenden Ammoniumchloridmengen (1,4%) und die auf Grund der Stoffbilanz (13) berechneten Waschverluste (0,6%), so ergibt sich der experimentell bestimmte Verlustwert von 2%. Demnach kann auch theoretisch mit dem auf die stöchiometrische Gleichung bezogenen 2- bis 3%igen NH_4Cl -Verlust gerechnet werden.

f) Entwicklung des kontinuierlichen Enteisenungsverfahrens

Es wurden Versuche in einem von außen über der ganzen Länge gasbeheizten Laboratoriumsofen durchgeführt. Das aus Bauxit und Ammoniumchlorid bestehende Gemisch wurde laufend beschickt, das Auswaschen des enteisenen Produktes erfolgte jedoch intermittierend. Das gebildete Ammonium wurde in der wäßrigen Lösung der beim Waschen erhaltenen Eisenoxide absorbiert, wodurch die Regenerierung des Ammoniumchlorids und die Abscheidung des Eisenoxidproduktes erfolgte. Die Versuche zeigen, daß das Enteisenen von Bauxit mit Ammoniumchlorid auch im indirekt geheizten Drehofen mit befriedigendem Wirkungsgrad ausgeführt und folglich ein kontinuierlicher Betrieb verwirklicht werden kann.

g) Die mit dem Verfahren gewinnbaren Produkte und ihre Verwertung

Im Laufe des Verfahrens werden Bauxit von niedrigem Eisengehalt, weiterhin magnetisches Eisenoxid von Magnetitgefüge erhalten. Die durchschnittliche Zusammensetzung der bei den Versuchen gewonnenen Produkte ist in der Tabelle 4 angegeben. Das Eisenoxidprodukt wurde nach sorgfältigem Auswaschen des Niederschlages und anschließendem Trocknen bei 900°C geblüht. Der Glühverlust betrug 6 bis 8%. Der enteisenete Bauxit kam nach Auswaschen und Trocknen bei 105°C zur Analyse.

Tabelle 4. Zusammensetzung des enteisenen Bauxits und des Eisenoxidproduktes

Bestandteil [%]	enteisener Bauxit	Eisenoxidprodukt (geblüht)
Fe ₂ O ₃	3,5... 7,0	94,0 ... 97,0
Al ₂ O ₃	60,0... 70,0	0,8 ... 3,5
SiO ₂	10,0... 12,0	0,02... 0,3
CaO + MgO	—	1,0 ... 1,4
TiO ₂	2,5... 3,3	—
Glühverlust	10,0... 14,0	—

Der Al₂O₃- und SiO₂-Gehalt des Eisenoxidproduktes stammt aus dem durch das Filter gegangenen und in der Eisenchloridlösung suspendierten Bauxit, was auch aus der Tatsache hervorgeht, daß das Verhältnis dieser Komponenten gleich wie im enteisenen Bauxit ist.

Die Anwendungsmöglichkeiten der Produkte sind ziemlich vielfältig.

Der enteisenete Bauxit kann wirtschaftlicher zu Tonerde verarbeitet werden als das Erz von ursprünglichem Eisengehalt. Auch bietet er sich als vorteilhaftes und billiges Grundmaterial zur Herstellung von verschiedenen aluminiumhaltigen Verbindungen an, z. B. von Aluminiumsulfat. Der nach der eventuellen Säurebehandlung zurückbleibende titan- und kieselsäurereiche Rückstand kann zur Gewinnung von Titan oder als Klärmittel in der Ölindustrie verwertet werden. Der enteisenete Bauxit kann infolge der Ammoniumchloridbehandlung dank seinem hohen Al₂O₃-Gehalt und

der Größe der spezifischen Oberfläche auch als sogenannter aktiver Bauxit Anwendung finden.

Der Reinheitsgrad des gewonnenen Eisenoxids kann durch sorgfältigere Behandlung der Eisenoxidlösung noch erhöht werden. Vorteilhaftere Anwendungsgebiete sind beispielsweise die Herstellung von hochreinem Eisenmetall, Stahlerzeugung, Pulvermetallurgie und die chemische Industrie.

Zusammenfassung

Dem beschriebenen Verfahren nach erfolgt die Gewinnung des Eisenoxids der Bauxite mit Hilfe einer Ammoniumchloridbehandlung. Vorteile sind die einfache und mit gutem Wirkungsgrad erzielte Regenerierung der Reagenzien und die verhältnismäßig niedrige Behandlungstemperatur. Das Enteisenen von Bauxit mit Ammoniumchlorid kann sowohl in intermittierendem wie auch in kontinuierlichem Betrieb erfolgen. Die optimale Glühtemperatur liegt bei 400°C. Die Glühdauer beträgt bei dieser Temperatur 40 bis 80 min, und es scheint die Anwendung von doppeltem stöchiometrischem Überschuß von NH_4Cl zweckmäßig. Das NH_4Cl kann mit einem Verlust von 2% regeneriert werden. Der Wirkungsgrad des Enteisens ist etwa 70 bis 90%. Da im enteisenen Bauxit nur 3 bis 7% Fe_2O_3 zurückbleiben, bieten sich außer der Verwertung in der Tonerdeindustrie auch sämtliche weiteren Anwendungsmöglichkeiten. Das Eisenoxid ist dank seiner Reinheit (Fe_2O_3 94 bis 97%) ein gleichfalls sehr wertvolles Grundmaterial.

Literatur

- [1] Dobos, G., G. Kaptay und Z. Osvald: Die Gewinnung von Eisen und Aluminium aus ungarischen Rotschlämmen. Vortrag, Freiberg, 1964
- [2] Papp, J.: Ungarisches Patent 129, 334 und 130, 857 (1938)
- [3] Horváth, Z., und N. Wieder: Bauxitok vastalanitása hidrometallurgiai úton, Kohászati Lapok 89 (1956) S. 179, Budapest
- [4] Französisches Patent. Amélioration des bauxites en vue de leur traitement par la procédé Bayer. Nr. 1 248 529
- [5] Aradi, A., und A. Héjja: Néhány újabb dúsítási irány a TiO_2 tartalmú bauxit eredetű nyersanyagoknál. Fémipari Kutató Intézet Közleményei I. (1956)
- [6] Kangro, W.: D. R. P. 631 842 (1936), 666 352 (1938), Berlin
- [7] Schäffer, H.: Untersuchungen am System $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—FeCl}_3\text{—H}_2\text{O—HCl}$, die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Eisenoxid und die Auswertung des Reaktionsgleichgewichts. Z. Anorg. Chem. 259, 53 (1948)
- [8] Molnár, L., J. Zámbo, Z. Osvald und K. Solymár: Eljárás különböző vastartalmu anyagok, különösen bauxitok feldolgozására. Ung. Patent 150 471 (1962) Budapest
- [9] Gmelin: Handbuch der anorganischen Chemie. System No. 59 Eisen B. Berlin (1932)
- [10] Schlußbericht der tonerdetechnologischen Abteilung des Forschungsinstitutes für NE-Metalle, Budapest, 1962
- [11] Molnár, L.: Bauxitok vastalanitása NH_4Cl — es kezeléssel. Veszprémi Vegyipari Egyetem, Diplomarbeit (1963)
- [12] Enciklopedial of Chemical Technology. Bd. I. S. 815. New York (1952)
- [13] Molnár, L.: Az NH_4Cl — es vastalanitás anyagmérlege. Mitteilung. Fémipari Kutató Intézet Budapest (1963)

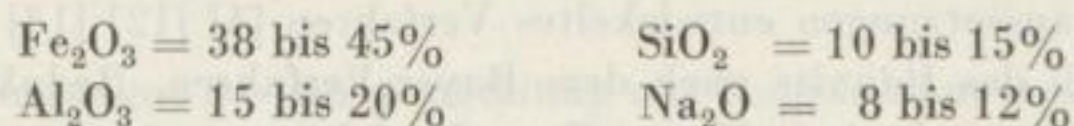
Gewinnung von Eisen und Aluminium aus ungarischen Rotschlämmen

Von *Georg Dobos, Georg Kaptay und Zoltán Osvald*, Ungarn

Einleitung

Die vorgesehene Entwicklung der Tonerdeindustrie in Ungarn forderte – zur Ausbreitung der Rohstoffbasis – auch die Verarbeitung von Bauxiten mit höherem Kieselsäuregehalt. Dabei ist Ungarn an Eisenerzen sehr arm, und ein beträchtlicher Teil des Eisenerzbedarfes wird durch Import gedeckt. Die beiden Faktoren begründen gemeinsam, daß die im Laufe der Tonerdeherstellung als Nebenprodukte erhaltenen wertvollen Bestandteile – wie Al und Fe – möglichst ausgewonnen werden, d. h. die komplexe Verarbeitung des Rotschlammes verwirklicht wird.

Die wichtigsten Bestandteile des in den ungarischen Tonerdebetrieben erhaltenen Rotschlammes können nach den Werten bezeichnet werden:



Dabei ist die wahrscheinliche Zusammensetzung des zu verarbeitenden Bauxites auf bei 105°C getrocknetes Material bezogen.

Hinsichtlich des Eisenoxidgehaltes kann der Rotschlamm als ein minderwertiges Eisenerz bezeichnet werden. Die mit der Verarbeitung verbundenen Probleme werden durch die Natur der Oxidbeimengungen und ihr gegenseitiges Verhältnis verursacht.

Die Gewinnung des im Rotschlamm anwesenden Eisenoxidgehaltes wird auch in an Eisenerzen reichen Ländern angestrebt. Das ergibt sich aus der Tatsache, daß die Kosten der Eisenerze einen etwa 30 bis 40% betragenden Anteil der Selbstkosten des Roheisens ergeben [1]. Der Rotschlamm dagegen ist praktisch wertlos, es können sogar durch das Verarbeiten des Rotschlammes die mit dessen Lagerung verbundenen Probleme erleichtert werden.

Verfahren zur Verwertung des im Rotschlamm befindlichen Eisen- und Aluminiumgehaltes

Beim Verarbeiten des Rotschlammes kann es folgende Möglichkeiten geben:

1. Verwendung des Rotschlammes als Zusatzstoff im Hochofen [2] oder Krupp-Renn-Ofen [3]

2. Reduktion des Rotschlammes im Drehofen [4]; die gleichzeitige Gewinnung des Eisen- und Tonerdegehaltes der aluminiumhaltigen Stoffe in Drehofen, bei Anwesenheit von Soda und Kalk als Reduktionsmittel [5] [6]; Ausführung der Reduktion in zwei nacheinandergeschalteten Öfen [7]

3. Reduktionsschmelzen des Rotschlammes in Hochöfen [8], in Niederschachtöfen [8] [9] [10] oder in elektrischen Öfen [11]

Bei dem aufgeführten Verfahren liegt der Nachteil der Verwendung des Rotschlammes als Zusatzstoff darin, daß nur der Eisengehalt gewonnen werden kann. Daneben ist das Fördern des Rotschlammes zum Eisenwerk nötig. Zur Verhüttung des Rotschlammes allein dagegen wird Koks guter Qualität benötigt, der spezifische Schlackenanteil steigt, und die Raumausnutzung ist gering. Unserer Meinung nach erscheinen die Drehofenverfahren hinsichtlich der Technologie und Wirtschaftlichkeit selbst dann vorteilhafter, wenn die Sinterung der entstehenden Schlacke mit Kalk und Soda und die Eisenreduktion nicht in einer einzigen Stufe gelöst werden können. Bei dieser Annahme wurde auch der Umstand berücksichtigt, daß die Verwertung des Eisengehaltes der Bauxite sowie die Verbesserung der Tonerdeausgewinnung derart gelöst werden sollen, daß sich diese nach Möglichkeit in den Gang des Bayer-Prozesses einfügen.

Zur komplexen Verarbeitung von Bauxit vorgeschlagenes Verfahren

Unser unter obigen Voraussetzungen entwickeltes Verfahren [4] [12] [13] [14] besteht aus dem Aufschluß des Bauxits nach dem Bayer-Verfahren, Reduktion des erhaltenen Rotschlammes nach dem Krupp-Renn-Verfahren, weiterhin aus der magnetischen Abscheidung des erhaltenen Produktes und zuletzt aus der Sinterung der nicht magnetischen Schlackenfraktion mit Soda und Kalk. Es handelt sich also um eine mit zwischengeschaltetem Enteisenen modifizierte Kombination des Bayer-Verfahrens mit dem Sinter-Verfahren.

Die sich an die Bayer-Tonerdetechologie anschließenden Phasen des Verfahrens sind im Bild 1 dargelegt. Der filtrierte Rotschlamm (I) und das Reduktionsmittel

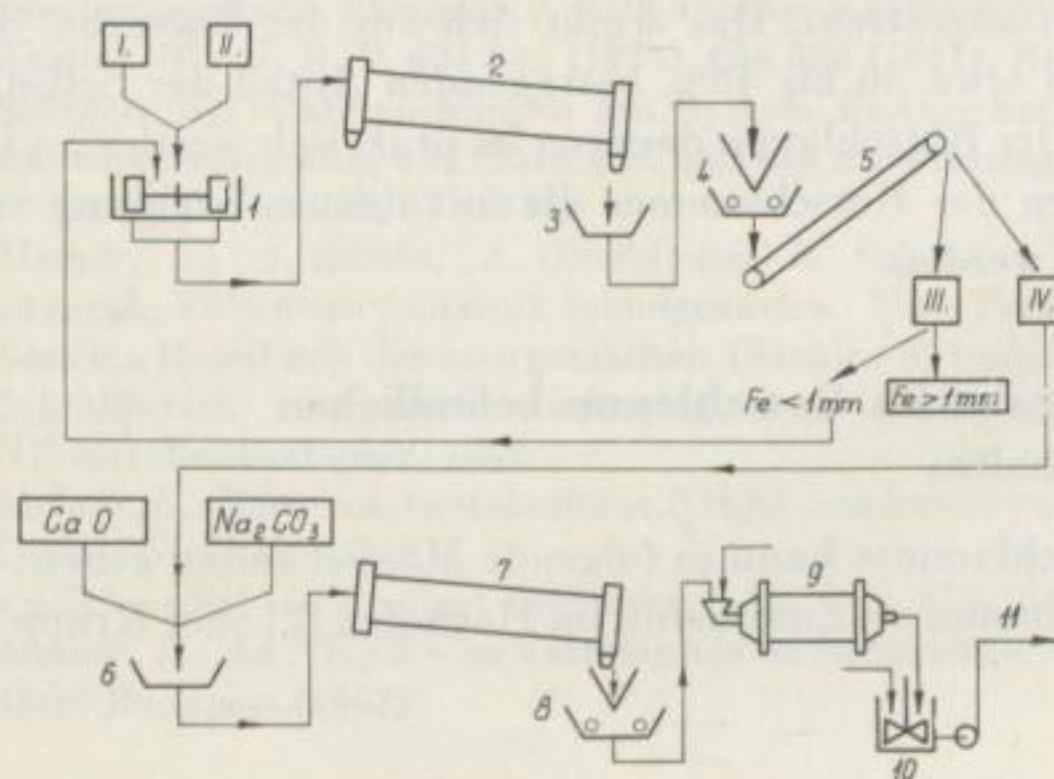


Bild 1
Schema der Rotschlamm-
verarbeitung nach dem ungarischen Patent Nr. 146434

(II) werden aus dem Möllereinsteller 1 in den reduzierenden Drehofen 2 gebracht, wo die Reduktion und Eisenluppenbildung bei 1200 bis 1300°C erfolgt. Das aus dem Ofen ausgetragene glühende Material gelangt in den Wasserkühler 3 und wird dann nach Zerkleinerung und Sortierung 4 mit dem magnetischen Separator 5 zu eisenreichem Konzentrat (III) und nichtmagnetischer Schlacke (IV) getrennt. Die Eisenluppen unter 1 mm werden eventuell in den Ofen zurückgebracht. Im Möllereinsteller 6 wird zur Schlacke die berechnete Menge von Soda und Kalkstein zugegeben, nachher wird das Gemisch im Drehofen 7 bei 1150 bis 1250°C gesintert. Das Sintergut gelangt anschließend aus dem Brecher 8 in die Kugelmühle 9 und von dort in den Auslaugebehälter 10. Hiernach wird die erhaltene Aluminatlauge nach Abscheidung vom Weißschlamm in den Bayer-Kreislauf übergeführt. Mit der Methode können voraussichtlich 90% des Tonerdegehaltes und 85 bis 90% des Eisengehaltes gewonnen werden, und bis zu einem gewissen Grad scheint auch der Ersatz der Laugenverluste des Bayer-Verfahrens mit Soda günstig zu sein.

Unsere Versuche richteten sich hauptsächlich auf die im Drehofen ausgeführte Reduktion des Rotschlammes, da dieser Produktionsabschnitt des Verfahrens technologisch wenig geklärt und auch in der technischen Literatur sehr mangelhaft besprochen ist.

Versuche zur Verarbeitung des Rotschlammes nach dem Krupp-Renn-Verfahren

Die Bedingungen der Luppenbildung aus Rotschlamm wurden bisher im Laboratorium, weiterhin in 10 bzw. 20 m langen Drehöfen untersucht. Auf Grund der Laboratoriumsangaben wurde die optimale Zusammensetzung des zu Luppen zu verarbeitenden Gemisches bestimmt [12], und die halbtechnischen Versuche wurden mit einem Gemisch solcher Zusammensetzung durchgeführt. In der gegenwärtigen, im folgenden bekanntgegebenen Etappe unserer Versuche wurde mit durch Aufschluß von Bauxit mit 4 bis 5% SiO_2 -Gehalt erhaltenem Rotschlamm gearbeitet.

1. Laboratoriumsversuche zur Bestimmung der optimalen Gemischzusammensetzung

Bei der Verarbeitung des Rotschlammes nach dem Krupp-Renn-Verfahren sind solche Schlacken vorteilhaft, deren Schmelzpunkt der Gewinnung des Eisens in Luppenform entspricht, deren Temperaturintervall zwischen dem Erweichungspunkt und Schmelzpunkt breit ist, die die sich bildenden Luppen nicht benetzen und teigartig zäh sind (ziehen Fäden, *lange Schlacke*). Das breite Intervall zwischen dem Erweichungs- und Schmelzpunkt ermöglicht den gleichmäßigen Ofengang ohne Einschmelzen der Schlacke; somit kann der Koks nicht an die Oberfläche der Schmelze geraten, und die Reduktion erfolgt. Die geeignete Viskosität und Zähigkeit der Schlacke ermöglicht das Zusammenbacken der Eisenkörner. Die große Oberflächenspannung d.h. die schlechte Benetzungsfähigkeit gegenüber dem Eisen, verhindert die starke

Einbettung der Luppen in der Schlacke, und daher erfolgt die Trennung durch magnetische Separation mit einem günstigeren Wirkungsgrad.

Die mit Krupp-Renn-Verfahren verarbeiteten Erze enthalten 26 bis 30% Fe, 25 bis 30% SiO₂ und 8 bis 12% Al₂O₃. Im Rotschlamm dagegen ist das Al₂O₃ : SiO₂-Verhältnis 1 bis 1,5, und daneben ist auch eine beträchtliche Menge von Na₂O und TiO₂ vorhanden. Deshalb war die experimentelle Bestimmung der günstigsten Zusammensetzung des Möllers bei Verarbeitung des Rotschlammes nötig.

Die Laboratoriumsschmelzversuche wurden in einem Tammanschen Tiegelofen mit einer Gemischmenge von 1,5 kg und bei Zugabe von 10% Koks durchgeführt. Die aus dem Reduktionsschmelzen erhaltenen Produkte wurden zerkleinert und magnetisch getrennt. Die Bestimmung der Schmelz- und Erweichungspunkte der Schlacken erfolgte mit Hilfe einer in einer separaten Mitteilung bekanntgegebenen Methode [15], während ihre Oberflächenspannung qualitativ mit einem heizbaren Leitz-Mikroskop untersucht wurde.

Aus praktischen Erwägungen kann die Änderung des CaO- und Na₂O-Gehaltes des Rotschlammes teils durch Kalkzusatz, teils wegen Kaustifizierung erfolgen.

a) Die prozentuale Zusammensetzung der zur Bestimmung der Einwirkung des Kalziumoxid-Zusatzes durchgeführten Laboratoriumsschmelzungen gebrauchten Rotschlammgemische und der nach der magnetischen Trennung erhaltenen Schlacken sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Das Verhalten der Muster Nr. 2 bis 4 war sowohl hinsichtlich der Viskosität als auch der Reduktion günstig. Der Schmelz- und Erweichungspunkt und das sogenannte Luppenbildungs-Temperaturintervall dieser Schlacken sind im Bild 2 enthalten.

Tabelle 1. Zusammensetzung der Rotschlammgemische [%]

Nr. der Muster	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	MnO	Glühverlust
1	43,7	11,8	15,3	2,1	1,6	5,6	7,0	0,47	10,0
2	42,4	11,5	14,9	4,9	1,5	5,4	6,8	0,43	9,7
3	41,1	11,0	14,4	7,9	1,5	5,2	6,6	0,42	9,4
4	39,8	10,7	13,9	10,9	1,4	5,1	6,4	0,41	9,1
5	38,4	10,4	13,5	13,8	1,3	4,9	6,2	0,39	8,8
6	37,2	10,0	13,0	16,7	1,3	4,8	6,0	0,38	8,5

Zusammensetzung der Schlacken [%]

Nr. der Muster	FeO	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	MnO	SO ₃	Koks-rückstand
1	2,63	1,21	24,7	31,3	4,3	3,0	10,5	12,1	0,66	1,39	8,3
2	4,48	1,45	23,1	29,8	9,5	2,7	10,0	11,3	0,68	1,66	5,3
3	5,05	0,41	23,4	29,7	15,0	2,6	9,5	11,0	0,66	1,51	1,2
4	4,32	0,35	22,1	28,6	18,8	2,4	9,5	10,7	0,66	1,39	1,2
5	1,39	0,23	22,1	27,0	24,5	2,2	9,0	9,9	0,56	1,28	1,8
6	2,08	0,12	20,2	25,2	29,0	2,1	8,5	8,9	0,57	1,40	1,9

Hieraus ist ersichtlich, daß das zur Luppenbildung geeignete Temperaturintervall bei den 4 bis 7% CaO enthaltenden Rotschlammern das breiteste ist, nämlich 100 bis 120°C. Derselbe CaO-Gehalt bewährt sich auch vom Gesichtspunkt der Benetzungsfähigkeit am besten. Es soll bemerkt werden, daß die untersuchten Muster etwa 1,1 bis 1,6% MgO enthielten, einen Bestandteil, dessen Einwirkung der des CaO ähnlich ist.

b) Bei Rotschlammgemischen ist die Klärung der Einwirkung des Na_2O -Gehaltes auf die Eigenschaften der sich während der Reduktion bildenden Schlacke von grundlegender Wichtigkeit. Bild 3 stellt das Verhalten von 16 bis 18% CaO enthaltenden Rotschlammgemischen in Abhängigkeit des durch Kaustifizierung eingestellten, veränderlichen Na_2O -Gehaltes dar. Aus dem Bild ist ersichtlich, daß das Luppenbildungsintervall bei diesem hohen Kalkgehalt das Temperaturbereich von 60 bis 80°C nur im Fall von gänzlich natronfreiem Rotschlamm erreicht. Hiermit sind aber das starke Steigen des Schmelz- und Erweichungspunktes und eine ungünstige Viskosität verbunden. Sehr gut kann der den Schmelz- und Erweichungspunkt herabsetzende Einfluß des Na_2O beobachtet werden; die Schmelz- und Erweichungspunkterniedrigung kann bei einem 2%igem Na_2O -Gehalt 120 bis 150°C

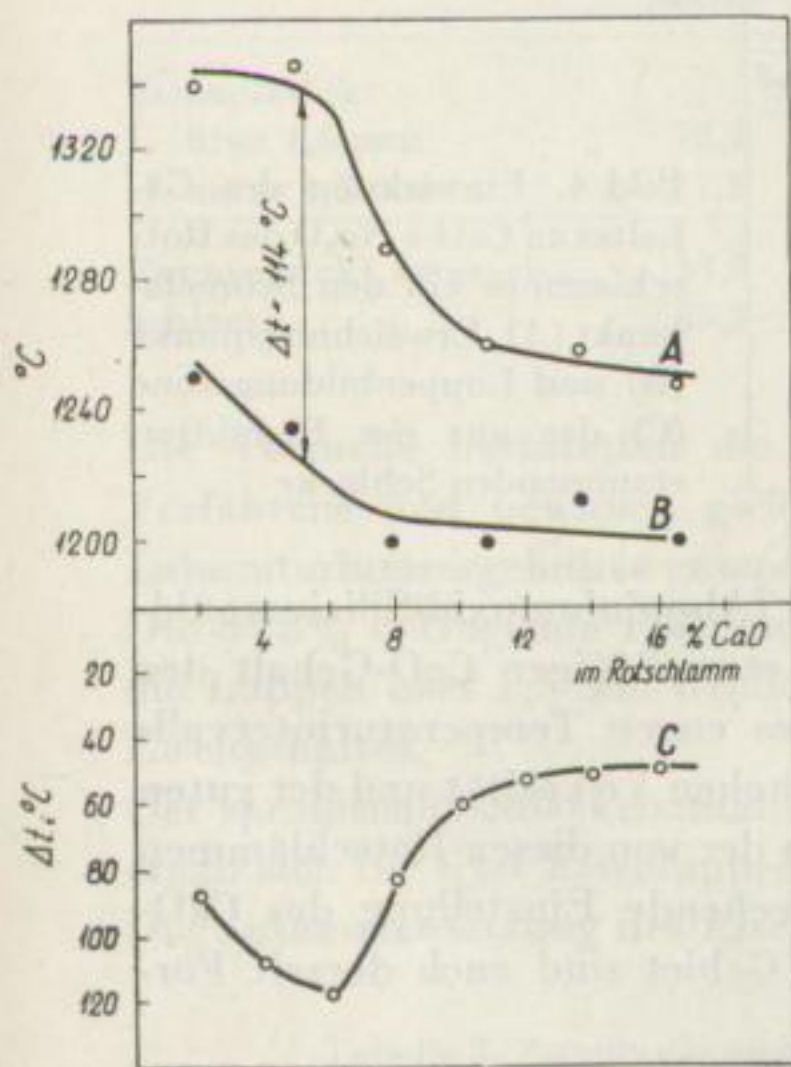
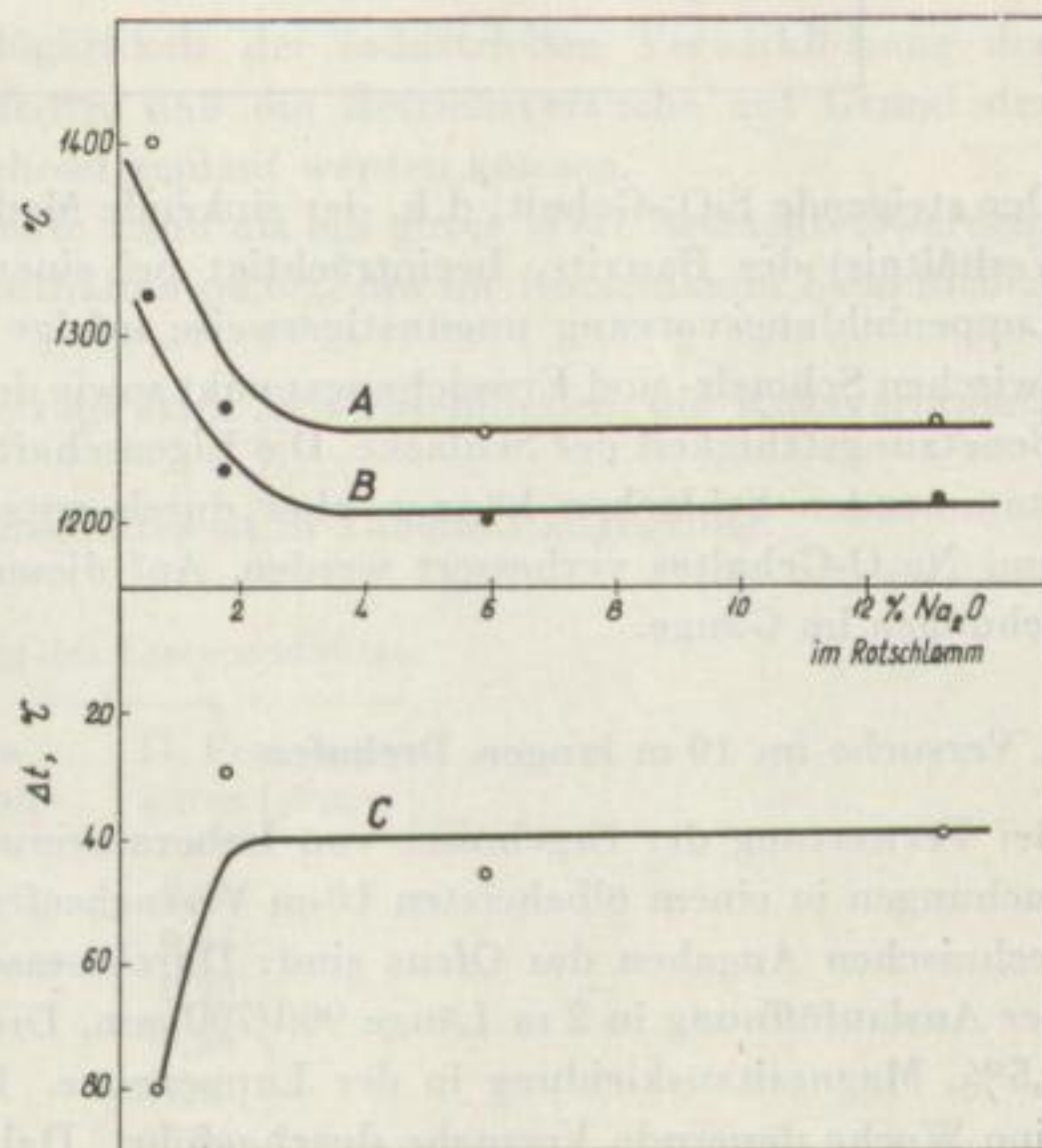


Bild 3. Einwirkung des Gehaltes an Na_2O des Rotschlammes auf den Schmelzpunkt (A), Erweichungspunkt (B) und Luppenbildungszone (C) der aus der Reduktion stammenden Schlacke.

Der CaO-Gehalt des untersuchten Rotschlammes beträgt 16 bis 18%

Bild 2. Einwirkung des Gehaltes an CaO des Rotschlammes auf den Schmelzpunkt (A), Erweichungspunkt (B) und Luppenbildungszone (C) der aus der Reduktion stammenden Schlacke.

Der Na_2O -Gehalt des untersuchten Rotschlammes beträgt 6 bis 7%



erreichen. Gleichzeitig verengt sich aber auch das Luppenbildungsintervall bedeutend, und die Eigenschaften der Schlacke werden ungünstig.

c) Die gemeinsame Einwirkung des CaO- und Na₂O-Gehaltes auf die Luppenbildungsverhältnisse ist im Bild 4 angegeben. Der Na₂O-Gehalt der Rotschlammgemischmuster war 6 bis 7%, während der Gehalt an CaO zwischen 2 und 22% variierte. In Einklang mit Bild 2 kann auch aus Bild 4 festgestellt werden, daß die Eigenschaften der Schlacke im Fall des gegebenen Na₂O-Gehaltes im zur Reduktion kommenden Gemisch bei 4- bis 7%igem CaO-Gehalt optimal sind.

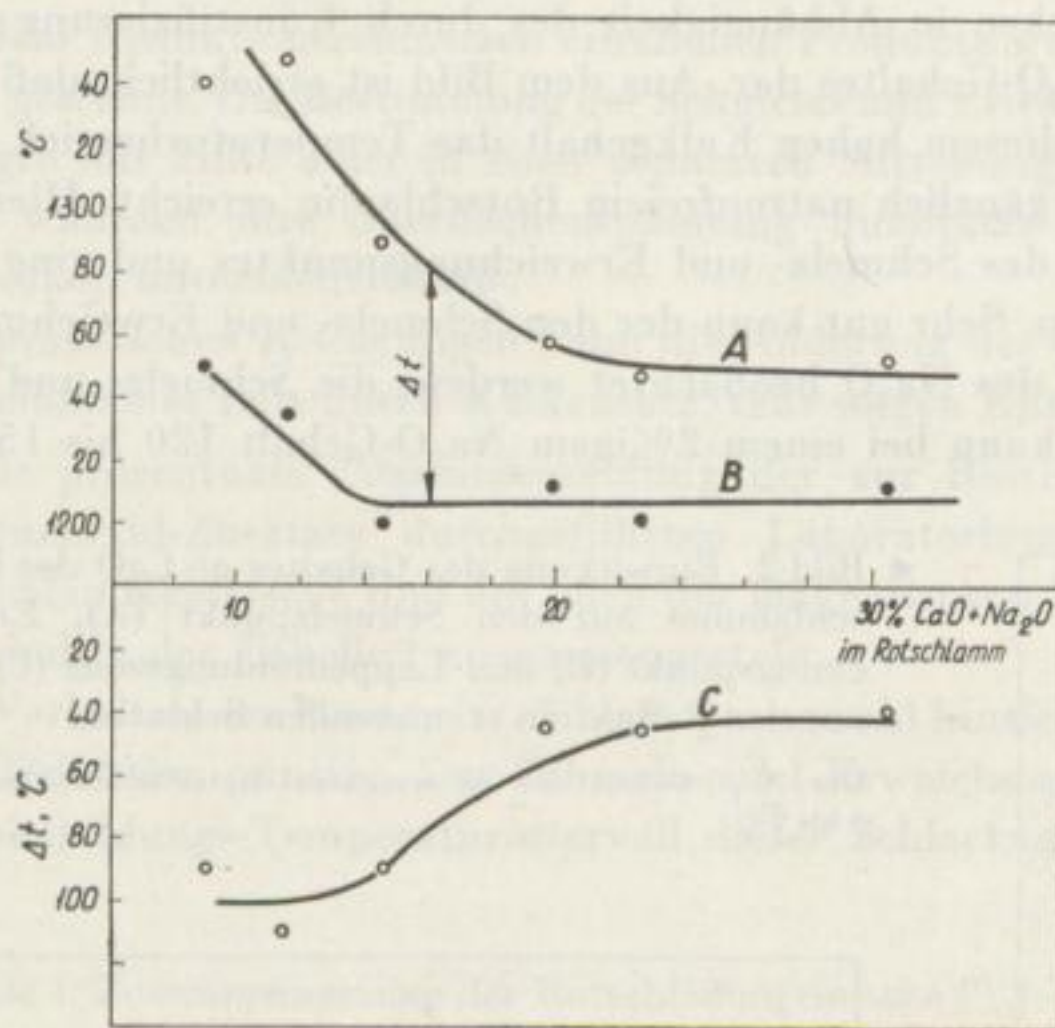


Bild 4. Einwirkung des Gehaltes an CaO + Na₂O des Rotschlammes auf den Schmelzpunkt (A), Erweichungspunkt (B) und Luppenbildungszone (C) der aus der Reduktion stammenden Schlacke

Der steigende SiO₂-Gehalt, d. h. der sinkende Modul (Aluminiumoxid-Siliziumoxid-Verhältnis) des Bauxits, beeinträchtigt bei einem etwa 2%igen CaO-Gehalt den Luppenbildungsvorgang ungünstigerweise infolge des engen Temperaturintervalls zwischen Schmelz- und Erweichungspunkt sowie der hohen Viskosität und der guten Benetzungsfähigkeit der Schlacke. Die Eigenschaften der von diesen Rotschlammstammenden Schlacken können aber durch entsprechende Einstellung des CaO- und Na₂O-Gehaltes verbessert werden. Auf diesem Gebiet sind auch derzeit Forschungen im Gange.

2. Versuche im 10 m langen Drehofen

Bei Verwertung der Ergebnisse von Laboratoriumsversuchen wurden auch Untersuchungen in einem ölbeheizten 10-m-Versuchsofen unternommen. Die wichtigsten technischen Angaben des Ofens sind: Durchmesser = 600/400, Durchmesser nach der Auslauföffnung in 2 m Länge 900/700 mm, Drehzahl 1,35/min, Neigungswinkel 2,5%, Magnesitauskleidung in der Luppenzone. In diesem Ofen wurden sechs je eine Woche dauernde Versuche durchgeführt. Dabei wurden Rotschlammgemische

mit den als optimal gefundenen Kalkgehalt verwendet. Zu 100 kg trockenem Einsatz wurden 30 kg Koks zugegeben und von diesem Gemisch stündlich 200 kg beschickt. Der Betriebsgang war ziemlich gleichmäßig. Das erhaltene Produkt wurde nach Abkühlung mit Backenbrecher zerkleinert, dann in einer Siebkugelmühle vermahlen und magnetisch geschieden.

In Tabelle 2 sind die technischen Daten einer Versuchsperiode wiedergegeben.

Tabelle 2. 1. Zusammensetzung des Rotschlammes und der Schlacke

Bestandteil [%]	Eisen (Oxide bzw. Metall)	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	TiO ₂
Rotschlamm-gemisch	40,0 in Form von Fe ₂ O ₃	18,4	14,3	8,9	6,0	1,2	5,8
Schlacke	9,1 in Form von FeO + Fe	26,1	25,8	11,4	10,6	2,1	10,0

2. Eisenverteilung in der Schlacke und in den Eisenluppen

	Masse-%	Fe[%]	Eisenausbeute [%]
Eisenprodukt			
I. über 1,5 mm	72,7	86,5	68,6
II. unter 1,5 mm	27,3	51,0	15,2
Eisenprodukt insgesamt	34,5	76,8	83,8
Schlacke	65,5	7,8	16,2

Die Versuche bestätigten die Möglichkeit der industriellen Verwirklichung des Verfahrens und bewiesen gleichzeitig, daß die Betriebsversuche auf Grund der Laboratoriumsergebnisse entsprechend geplant werden können.

Die 83,8% betragende Eisenausbeute kann als ein guter Wert betrachtet werden, die Luppen über 1,5 mm Größe enthalten 68,6% des im Rotschlamm befindlichen Eisengehaltes.

Der spezifische Schlackenanteil beträgt etwa 2 t/t Eisenluppen, der Koksverbrauch ergab sich für 1 t/t Eisenluppen.

Die Zusammensetzung des Eisenproduktes ist in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3. Zusammensetzung des Eisenproduktes

Bestandteil [%]	I. Fraktion über 1,5 mm	II. Fraktion unter 1,5 mm
C	0,30	0,46
Mn	0,05	0,05
P	0,20	0,20
S	0,68	0,56
Fe	86,50	51,00
Schlacke	12,20	47,00

Unseren Versuchen nach gehen 60% der im Rotschlamm befindlichen Phosphormenge durch die Reduktion in das Eisen über. Die Schlacke übt keine entschwefelnde Wirkung aus. Bei Anwendung von Hochofenkoks von 1,5%igem Schwefelgehalt beträgt der Schwefelgehalt der Eisenluppen 0,6 bis 0,7%. Etwa 20% des eingebrachten Na_2O -Gehaltes entweichen im Ofen.

3. Untersuchung der Ofenausmauerung

Eine der grundlegenden Fragen des Verfahrens durch Luppenbildung ist die entsprechende Auswahl der Ofenausmauerung. Der Kostenaufwand und die Lebensdauer der Ausmauerung beeinträchtigen entscheidend die Selbstkosten der Produkte.

Die Auswahl der geeigneten Ausmauerung suchten wir durch halbtechnische Versuche zu klären. In der wärmsten Zone des 10-m-Ofens wurden je ein aus „CB-34“-Schamotte,¹⁾ bzw. aus Silurit und „2H-16“-Magnesitsteinen verfertigter Ring eingemauert. Nach dreitägigem Betrieb wurden die Steine aus dem Ofen entfernt. Die Abnutzung ist in Bild 5 angegeben. An den Steinen kann eine im Bild sichtbare dreifache Schichtung von abweichenden Farben beobachtet werden. Man kann feststellen, daß zur Ausführung des Verfahrens – wenigstens in der wärmsten Ofen-

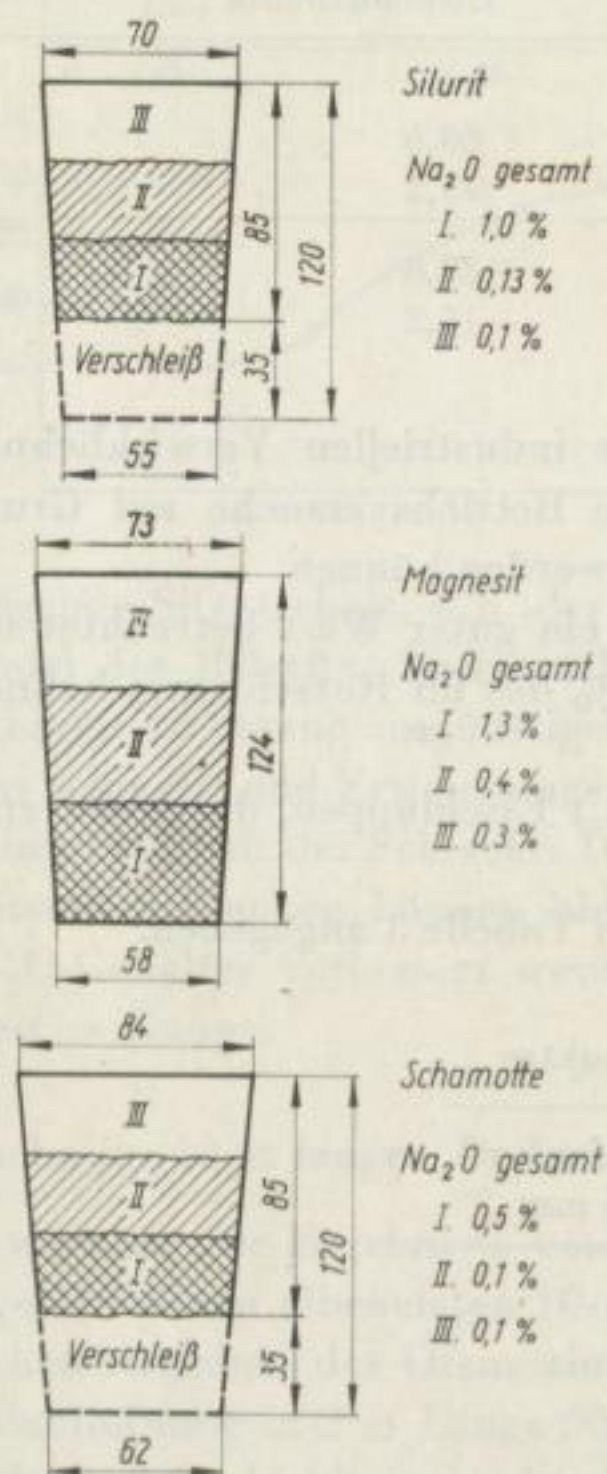


Bild 5. Verschleiß der Ausmauerung während eines dreitägigen Versuchs

¹⁾ Laut Erzeugnisliste der Magnesitwerke Budapest.

zone — nur die Anwendung von Magnesit, d. h. einem basischen, feuerfesten Stoff, brauchbar zu sein scheint. Die Silurit- und Schamotteauskleidungen wurden täglich um 10 bis 12 mm dünner, diese sind daher völlig ungeeignet. Obwohl das Na_2O auch von den Magnesitsteinen in bedeutendem Maße aufgesaugt wurde, können diese doch als brauchbar betrachtet werden.

Die starke Abnutzung der Schamotte bestätigten auch weitere Beobachtungen. Das Austragsende des Ofens erhielt eine Schamotteauswandung. Die ursprüngliche Dicke der Wandung von 120 mm verminderte sich während eines Dreitagebetriebes bis zu 40 mm und verschlackte infolge der Berührung mit dem geschmolzenen bzw. plastischen Gemisch. In Bild 6 ist ein Segment der verschlissenen Wandung und daneben ein intakter Stein ersichtlich. Auf Bild 7 kann beobachtet werden, daß



Bild 6. Segment der verschlissenen Wandung; daneben ein intakter Stein

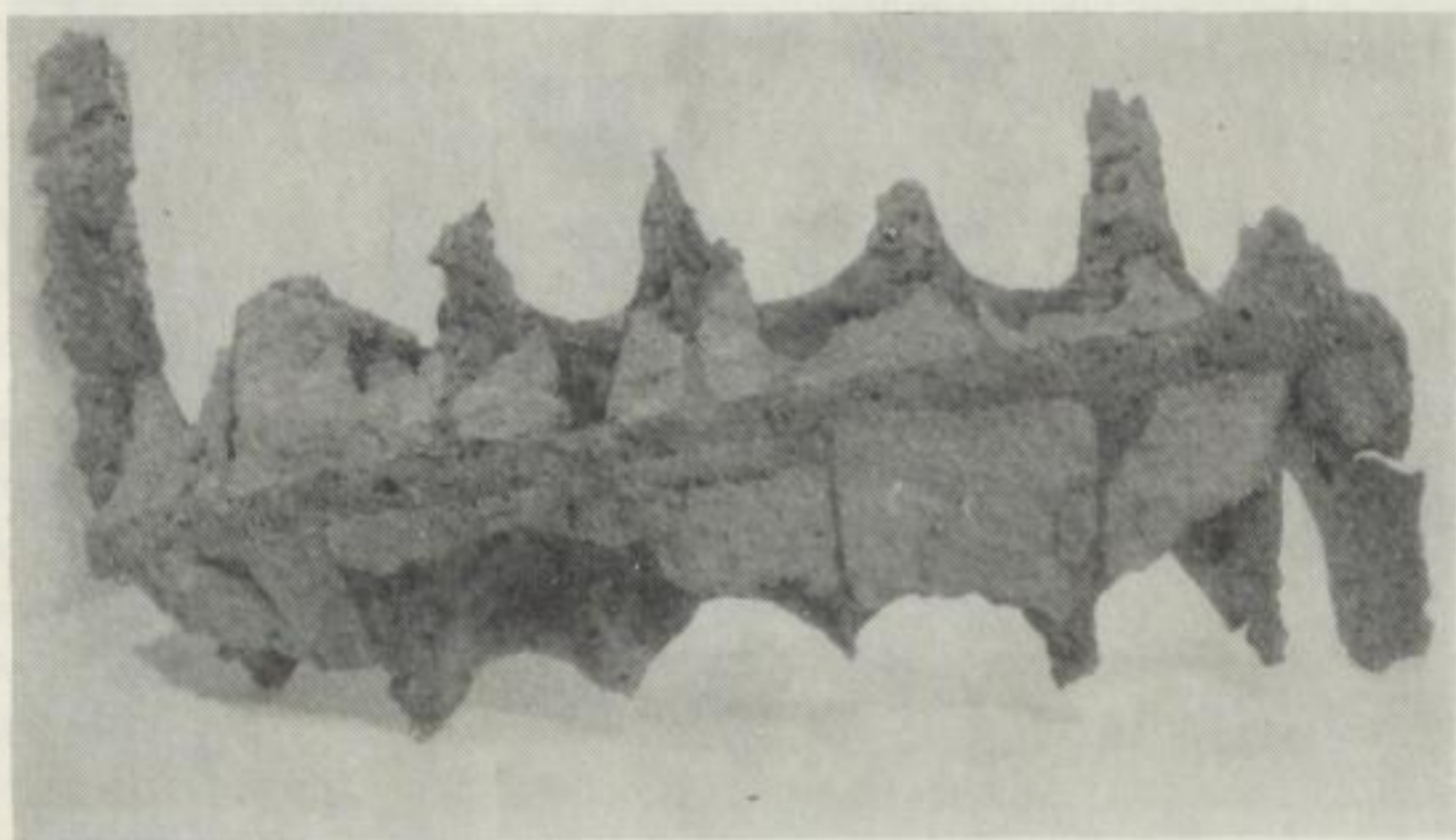


Bild 7. Verbliebene Steinschicht, die durch das eingesickerte Eisen zusammengehalten wird

die verbliebene dünne Steinschicht durch das zwischen die Fugen und die Steine eingesickerte Eisen zusammengehalten wird.

Demnach wurde der zu den Versuchen angewendete Drehofen in der ganzen Länge der Reduktions- und Luppenzonen mit Magnesit ausgestattet, und nun konnte nach einem eine Woche lang dauernden Versuch nur ganz geringe Abnutzung (einige mm) wahrgenommen werden.

An Hand dieser Erfahrungen wurden die Reduktions- und Luppenbildungszonen der zu den weiteren Versuchen angewendeten 20-m-Öfen mit Magnesit- und Chrommagnesit-Auskleidung versehen.

4. Versuche im 20-m-Drehofen

Nach Klärung der grundlegenden Bedingungen der im Drehofen ausgeführten Reduktion des Rotschlammes wurde ein Versuchsbetrieb in der Almásfüzitöer Tonerdefabrik zur Feststellung der zur Überführung in den Industriemaßstab der komplexen Verarbeitung der Bauxite auszuarbeitenden Technologie nötigen Angaben angelegt.

Zur Ausführung der Rotschlammreduktionsversuche wurde ein mit Masut beheizter Drehofen mit einem Durchmesser von $1800/1400 \times 19200$ mm gebaut, und auch die zur Gemischvorbereitung und Produktverarbeitung nötigen Einrichtungen wurden besorgt. Der Ofen ist in den Bildern 8 und 9 dargestellt.

Die bisherigen Versuche erfolgten mit einem Gemisch aus Bauxit vom Modul 9 bis 10 gewonnenem, auf Ajko-Filterpressen filtriertem, auf 5 bis 6% CaO-Gehalt eingestelltem Rotschlamm (anhaftende Feuchtigkeit 28%) und aus 30% Koks von 0 bis 10 mm Korngröße. Beschickung: 0,8 bis 1 t Gemisch/h. Die Länge der Luppen-

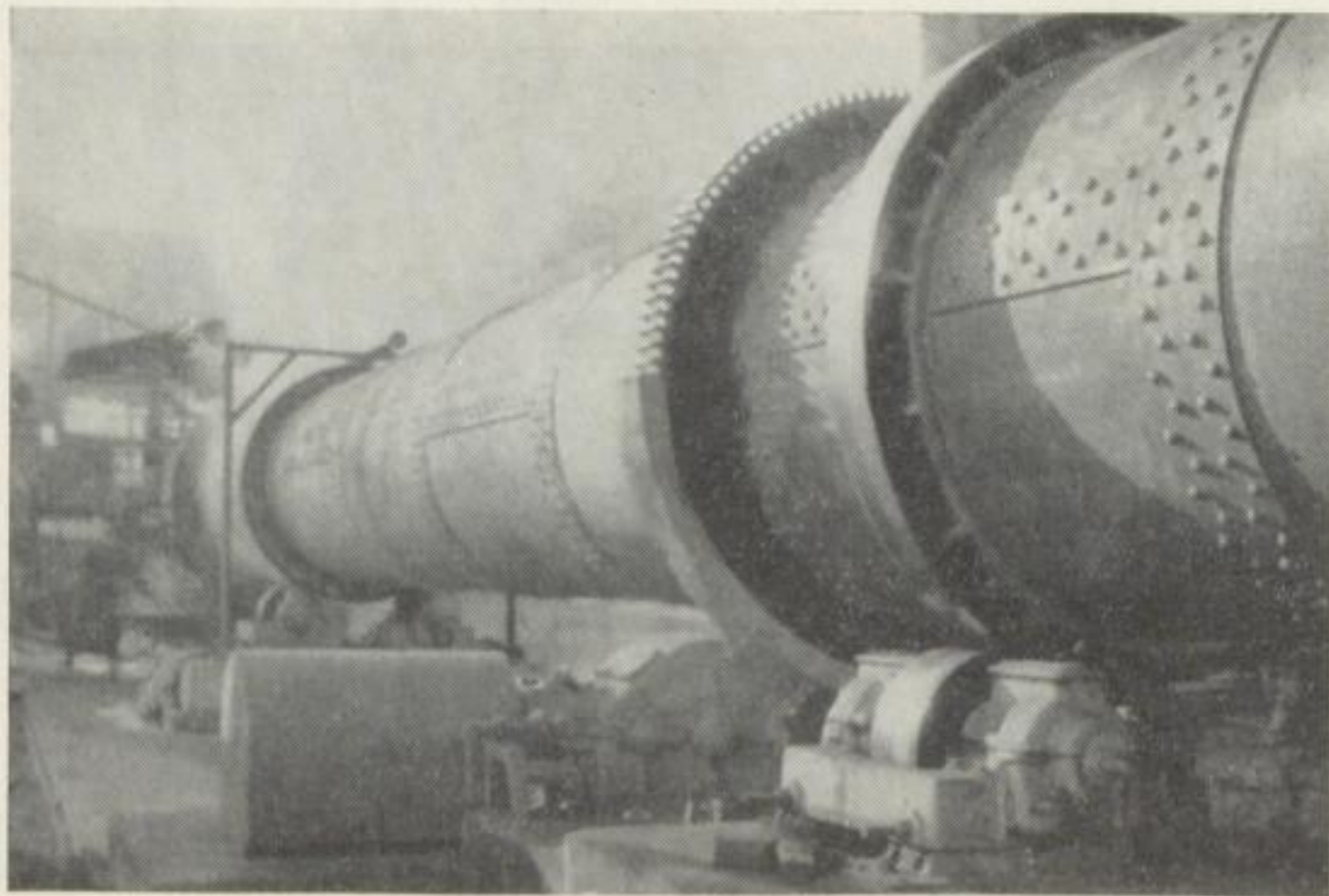


Bild 8
Mit Masut
beheizter
Drehofen

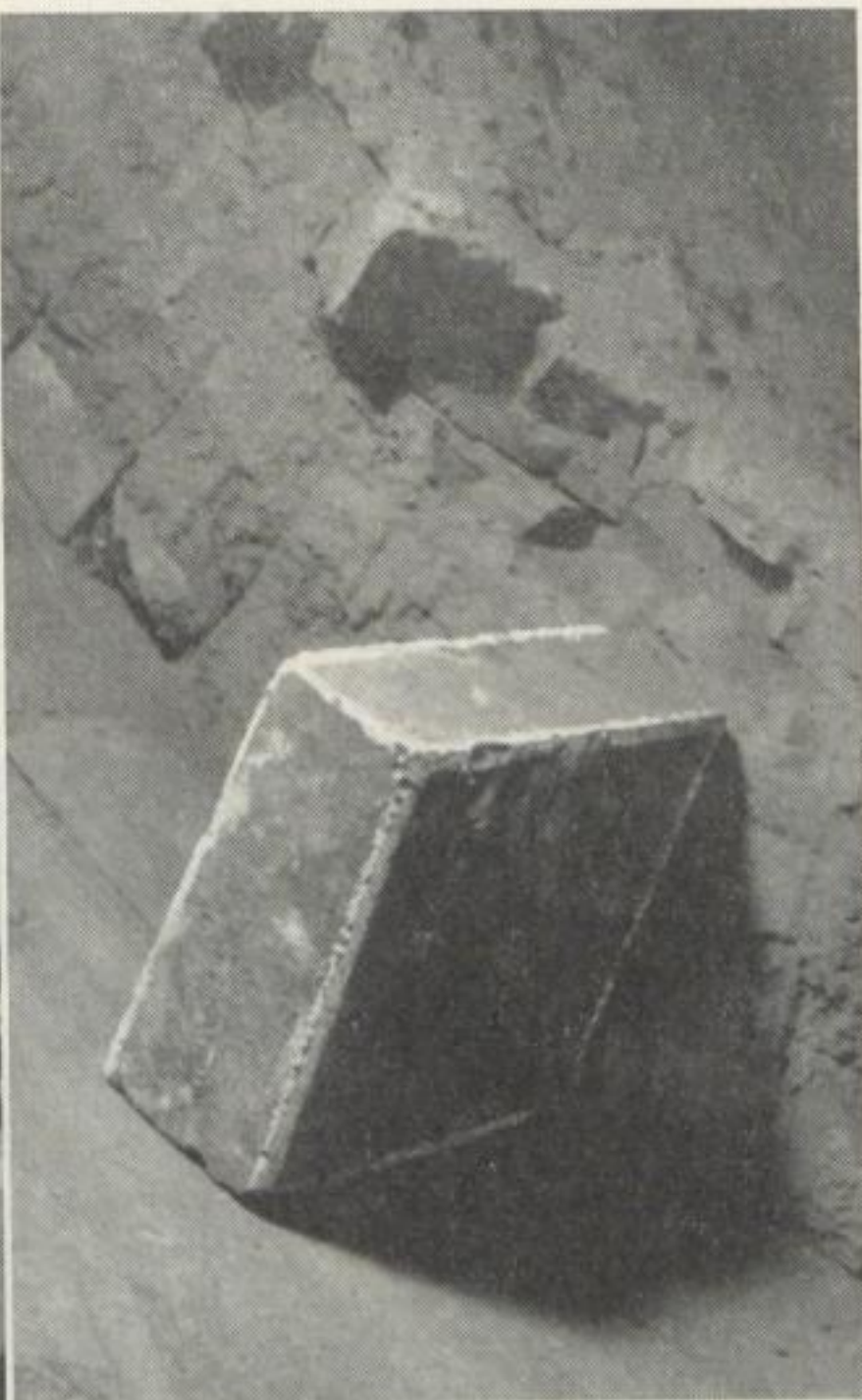


Bild 9. Mit Masut beheizter Drehofen

Bild 10. Abnutzung der Chrommagnesitziegel

zone wurde auf 3 bis 4 m eingestellt, die Temperatur betrug 1200 bis 1250°C. Das aus dem Ofen ausgetragene, glühende Material wurde mit Wasser gekühlt; dadurch ergab sich ein leicht zerkleinbares Gut.

Das Produkt wurde mit Backenbrecher und Siebkugelmühle bzw. mit Schlagflügelbrecher zerkleinert; danach wurde die magnetische Fraktion mit Hilfe eines Magnetabscheiders von der Schlacke getrennt.

Das Ziel unserer ersten Versuchsreihe war es, die Brauchbarkeit der mechanischen Einrichtungen und der feuerfesten Auswandung zu prüfen. Die weitere Zielsetzung war, durch Einstellen der technologischen Parameter die im 10-m-Ofen erhaltenen Resultate zu reproduzieren. Nach einem 52tägigen kontinuierlichen Betrieb wurden die Versuche – da die zum Ziel gesetzte Aufgabe vollendet war – beendet, obwohl die Beschaffenheit der feuerfesten Auskleidung des Ofens noch einen weiteren, längeren Betrieb ermöglicht hätte. Dies beweist Bild 10, wo die drei schon erwähnten, verschiedenen Zonen (Einsickerung, Verfärbung, ursprüngliche Steine) im Längsschnitt der Chrommagnesitziegel und das geringe Maß der Abnutzung klar ersichtlich sind. (In der Luppzone war der Verschleiß 20 bis 50 mm/52 Tage.)

Während der Versuchsperiode verursachte die Ringbildung die größten Schwierigkeiten, darum mußten die gleichmäßige Zusammensetzung des Gemisches, die Beschickung und die technologischen Vorschriften genau eingehalten werden. Infolge der Überhitzung der Charge kam es vor, daß diese vollkommen geschmolzen war, wodurch sich einige Wandungsteile nach der Abkühlung mit Eisen überzogen.

Bei gleichmäßigem Betrieb und guter Reduktion ist die Farbe der Schlacke bläulichgrau oder tabakbraun. Die Hauptmenge des Eisens befindet sich, in Form von Eisenschuppen von 1 bis 3 mm Größe, in der Schlacke eingebettet (Bild 11 vierfache Vergrößerung). Ist die Schlacke beinahe flüssig, von dunkelgrauer Farbe und glasartigem Bruch, so koagulierte der größte Teil des Eisens zu schlackenfreien Eisenschuppen, wovon ein Teil innen hohl ist (Bild 12).

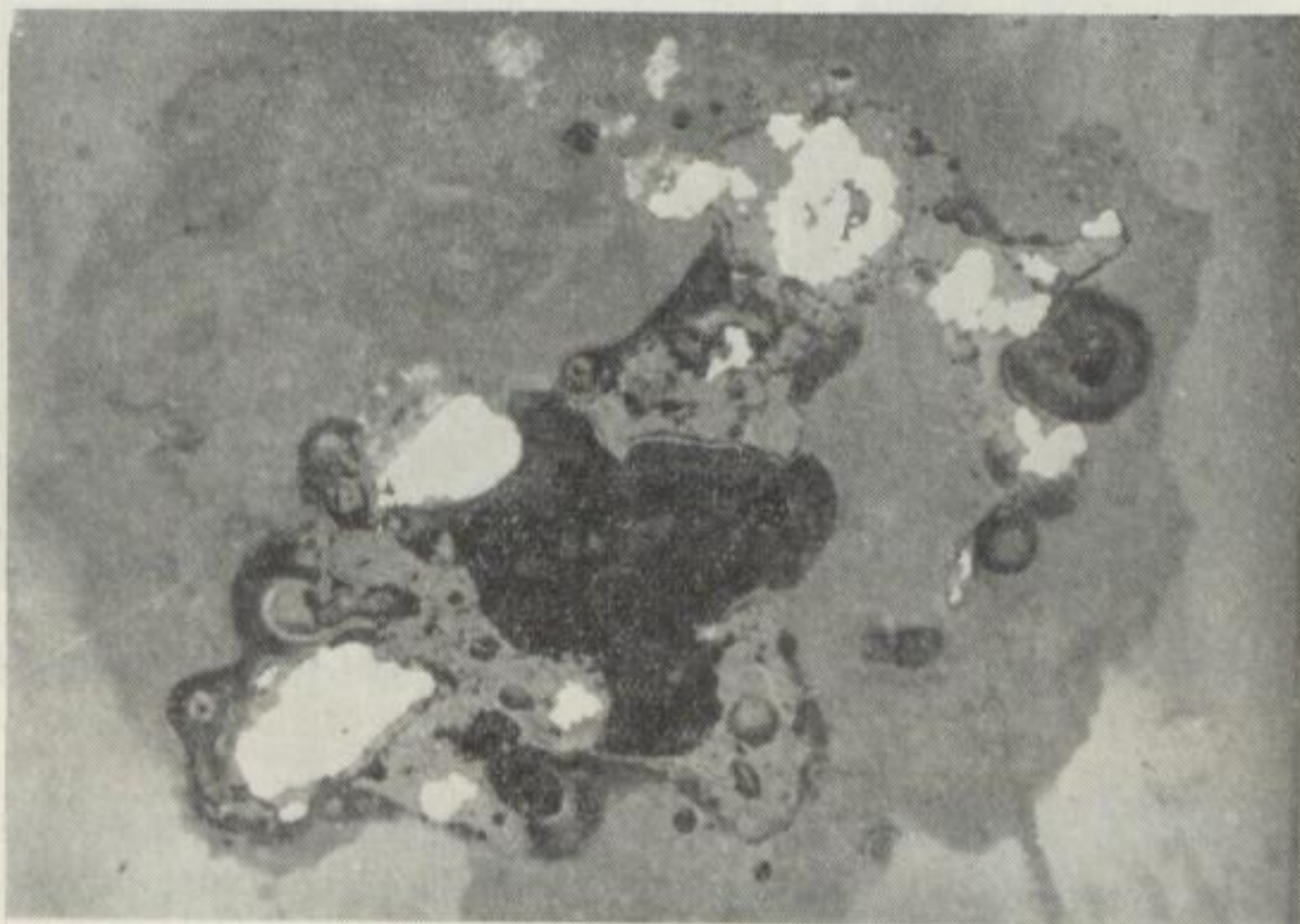


Bild 11
Eisenschuppen
(Vergr. 4fach)

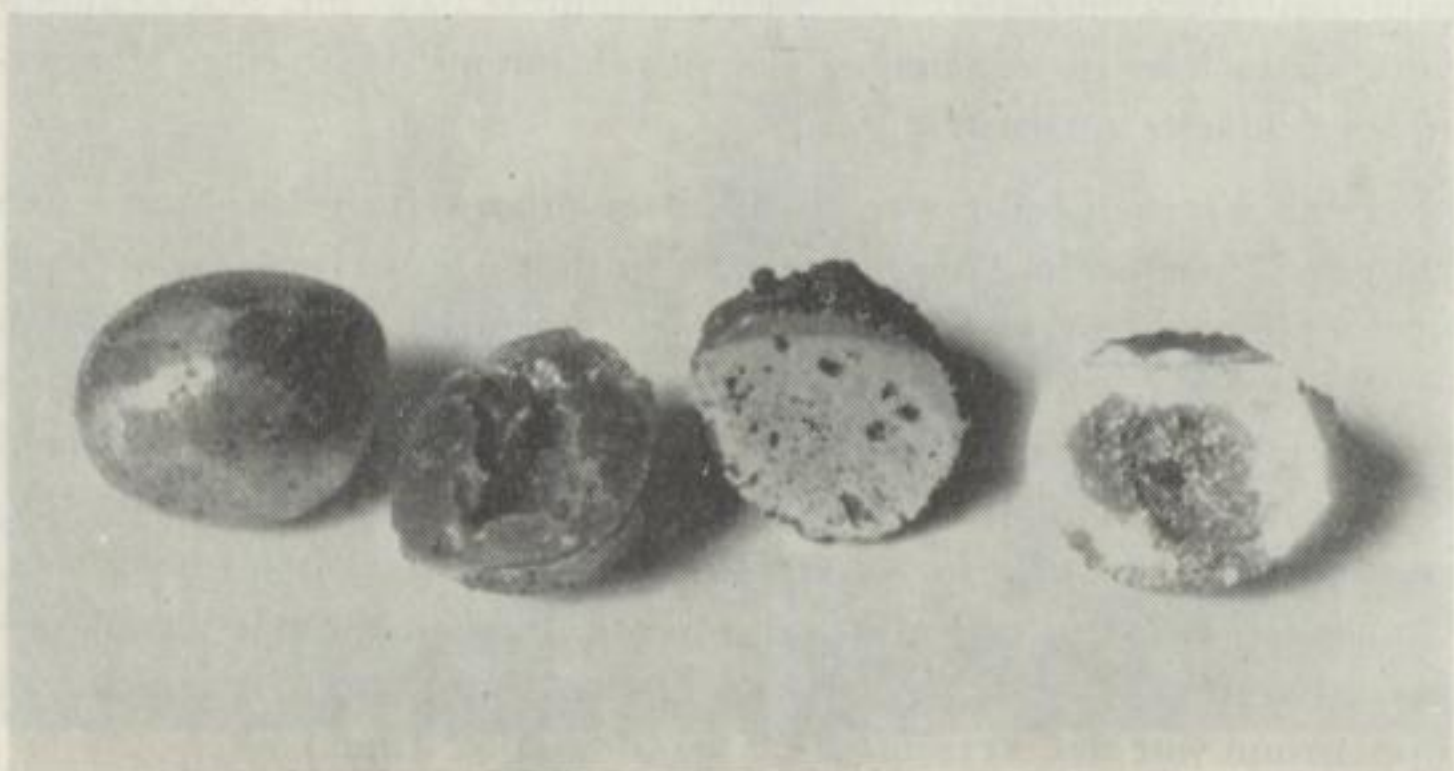


Bild 12
Schlacken-
freie
Eisenschuppen

Wird der Ofen überhitzt, schwimmt der Koks auf der Schmelzoberfläche, die Reduktion des Eisens verläuft mangelhaft, der FeO-Gehalt setzt den Schmelzpunkt der Schlacke noch mehr herab, und die Farbe letzterer wird schwarz. Deshalb ist eine solche Überhitzung des Ofens unbedingt zu vermeiden.

In der Tabelle 4 sind die technischen Angaben eines zwei Wochen dauernden Abschnittes der Versuchsperiode zusammengefaßt.

Tabelle 4

1. Zusammensetzung des Rotschlammes und der Schlacke

Bestandteil [%]	Eisen (Oxide bzw. Metall)	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	TiO ₂
Rotschlamm	42,4 in Form von Fe ₂ O ₃	15,7	11,0	9,0	5,0	0,5	5,0
Schlacke	8,12 in Form von FeO + Fe	29,1	21,7	12,8	10,3	2,4	8,0

2. Eisenverteilung in der Schlacke und in den Eisenluppen

Eisenprodukt	Masse-%	Fe[%]	Eisenausbeute [%]
I. über 1,5 mm	61,1	86,8	59,0
II. unter 1,5 mm	38,9	65,2	28,1
Eisenprodukt insgesamt	36,6	78,4	87,1
Schlacke	63,4	7,1	12,9

In der untersuchten Periode konnten die im 10-m-Ofen erzielten Resultate mit Erfolg reproduziert werden. Die Kornverteilung der durchschnittlichen Eisenluppen zeigt sich — an Hand der Literaturangaben — kaum ungünstiger als die im Großbetrieb erreichte.

Es soll noch erwähnt werden, daß erfolgreiche Versuche an vorzerkleinertem Stoff auch mit einer Schlagflügelmühle durchgeführt wurden, dabei konnte ein sehr reines Produkt (über 95% Fe-Gehalt) erhalten werden.

Da die Schlacke weiterverarbeitet wird, ist die möglichst vollkommene Abtrennung der Eisenluppen sehr wichtig. Zu diesem Zweck ist nach unseren Versuchen die Schlagflügelmühle gut verwendbar.

Die bisherigen Betriebsversuche zur Verarbeitung des Rotschlammes im Drehofen bewiesen die Verwendbarkeit des Renn-Verfahrens für Rotschlamm aus Bauxiten vom Modul 9 bis 10. Im Laufe unserer weiteren Versuche kommt — nach den auf Grund der jetzigen Erfahrungen ausgeführten mechanischen Veränderungen — die

Bestimmung der im kontinuierlichen Betrieb zu den Wirtschaftlichkeitsberechnungen nötigen technischen Daten an die Reihe. Dann möchten wir das Verfahren auch für aus Bauxiten vom Modul 6 bis 7 erhaltene Rotschlämme ausarbeiten.

Sinterung der Renn-Schlacke

Zur Ausarbeitung der Sinterungs- und Auslaugungstechnologie der im 10-m-Ofen erhaltenen eisenarmen Schlacke wurden Laboratoriumsuntersuchungen durchgeführt. Um die maximale Ausgewinnung des Na_2O - und Al_2O_3 -Gehaltes zu erreichen, soll die Schlacke zweckmäßig bis unter 0,1 mm Größe vermahlen und wenigstens 1 h lang in der Nähe ihres Erweichungspunktes (1200 bis 1250°C) gehalten werden.

Die Auslaugung dauert in einer Lösung von 40 bis 60 g Na_2O /l 10 bis 30 min. Eine annehmbare Al_2O_3 -Auflösung (77 bis 90%) kann dann erreicht werden, wenn der Kalkzusatz auf Bildung von Dikalziumsilikat und Kalziummetatitanat, während der Sodabeitrag auf Natriumaluminat und Natriumferritbildung berechnet wird. Von dem Na_2O -Gehalt der Schlacke lösen sich 50 bis 75%.

Nach den Vorversuchen im Laboratorium wurden auch im 10-m-Drehofen erfolgreiche Untersuchungen zur Sinterung der Schlacke ausgeführt. Diese Produktionsstufe kann vom chemisch-technologischen Gesichtspunkt aus als gelöst betrachtet werden, doch sind weitere Forschungen zur Klärung der einzelnen Teilvorgänge und der geeignetsten mechanischen Lösungen nötig.

Zusammenfassung

Auf Grund der im Laboratorium ausgeführten Reduktionsversuche, weiterhin der Bestimmung der Schmelz- und Erweichungspunkte sowie des Benetzungsvermögens von Schlacken wurde festgestellt, daß der Rotschlamm der bei der Bayer-Tonerdeerzeugung üblichen Bauxite dann am vorteilhaftesten nach dem Renn-Verfahren verarbeitet werden kann, wenn der CaO-Gehalt der sich ergebenden Schlacke 7 bis 13% beträgt. Unter solchen Bedingungen ist das Temperaturintervall zwischen dem Schmelz- und Erweichungspunkt etwa 80 bis 120°C, und dank der vorteilhaften Oberflächenspannung scheiden sich die Eisenluppen von der Schlacke ab.

Im Laufe von halbtechnischen Versuchen wurde ein kontinuierlicher Betrieb in Öfen von 10 und 20 m, mit 6 bis 8% CaO enthaltendem Rotschlamm verwirklicht. Im magnetisch getrennten Produkt konnte 80- bis 90%ige Fe-Ausbeute erreicht werden; der Fe-Gehalt der Luppen über 1,5 mm variierte von 83 bis 95%. Mit Hilfe von Sinterung mit Kalk und Soda wurde im Laboratorium optimal 75%ige Na_2O - und 90%ige Al_2O_3 -Ausgewinnung erreicht.

Weitere Untersuchungen sind – sowohl im Laboratorium als auch im halbtechnischen Maßstab – im Gange.

Literatur

- [1] Iron ore reduction. Symposium, Chicago, 1960. (Pergamon Press 1962) S. 358
- [2] Szász, K.: Kohászati Lapok 96 (1963) S. 301 bis 304
- [3] Schnittger, F. G.: Stahl und Eisen 77 (1957) S. 1529
- [4] Ungarisches Patent Nr. 146 434
- [5] DDR Patent Nr. 11 739
- [6] USA Patent Nr. 2 964 838
- [7] Bytschin, A. J., und B. S. Kudinow, Buntmetalle 36 (1963) S. 49 bis 52
- [8] Visnyovszky, L.: Kohászati Lapok 97 (1964) S. 34 bis 39
- [9] Logomerac, V. G.: Vortrag auf dem Symposium der Jugoslawischen Akademie der Wissenschaften, Zagreb, vom 1. bis 3. Oktober 1963.
- [10] Französisches Patent Nr. 1 204 811
- [11] Miller, W. Ja., und A. J. Iwanow: Buntmetalle 36 (1936) S. 45 bis 49
- [12] Dobos, G., und K. Solymár: Vortrag am Symposium der Jugoslawischen Akademie der Wissenschaften, Zagreb, am 1. bis 3. Oktober 1963
- [13] Dobos, G.: Kohászati Lapok 97 (1964) S. 76 bis 80
- [14] Dobos, G., J. Zámbo und L. Visnyovsky: Buntmetalle 37 (1964) Nr. 2, S. 36 bis 40
- [15] Temesi, S.: Kohászati Lapok 95 (1962) S. 193 bis 198

Bestimmung der im Kristalle enthaltenen Bestandteile. A. Die chemische Analyse...

Bestimmung der Harn-Schmelze

Zur Ausarbeitung der Harn-Schmelze... Nach der Verwitterung der Harn-Schmelze...

Zusammenfassung

Auf Grund der im Laboratorium... Bestimmung der Harn-Schmelze...

Im Laufe der halbjährlichen Versuche... Die Harn-Schmelze...

Während der Versuche... Harn-Schmelze...

Über einige Probleme der Aluminatlaugendialyse

Von *Árpád Perczel* und *Josef Mátyási*, Budapest

Einleitung

Ausgehend von der Erkenntnis, daß in wäßriger Lösung die Abmessungen der Natriumionen kleiner sind als die der Aluminatkomplexe und deshalb die Beweglichkeit der Natriumionen im Vergleich zu den anderen Ionen groß ist, haben wir die Trennung dieser beiden Komponenten der Aluminatlauge durch Dialyse versucht. Bei unseren Versuchen haben wir eine Aluminatlauge bestimmter Konzentration gegen Wasser und verdünntere Aluminatlaugen dialysiert. Die zur Dialyse benutzte Aluminatlauge bestimmter Konzentration wird von der verdünnteren Lösung durch entsprechende Membranen getrennt. Als Membranmaterial haben wir Zellophan, Pauspapier und imprägniertes Leinen benutzt.

Im Laufe des Versuches wurden die durch die Membran getrennten Lösungen umgerührt und von Zeit zu Zeit aus beiden Räumen Proben entnommen, um die Konzentrationen zu bestimmen.

Die Materialwanderung durch das Diaphragma geht mittels Diffusion von der konzentrierteren zur verdünnteren Stelle vonstatten, und zwar so lange, bis die anfänglich bestehenden Konzentrationsunterschiede ausgeglichen sind. Die Triebkraft der Diffusion besteht aus der zwischen den Stellen verschiedener Konzentration auftretenden chemischen Potentialdifferenz, unter deren Einfluß die Substanz von der Stelle, wo das chemische Potential höher ist, von selbst an die Stelle wandert, wo das chemische Potential kleiner ist.

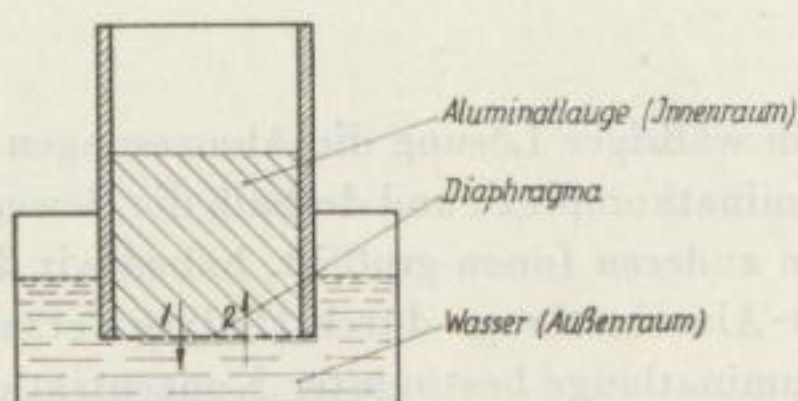
Prinzipielle Darstellung des zur Dialyse angewandten Apparates und des Dialysiervorganges

Der Apparat bestand aus einem Glaszylinder, dessen unteres Ende durch das Diaphragma verschlossen war. Der Zylinder tauchte in ein Glasgefäß ein, welches 0,5 l Wasser enthielt. In den Glaszylinder wurden ebenfalls 0,5 l Aluminatlauge eingegossen. Wasser und Aluminatlauge wurden umgerührt.

Im folgenden werden wir der Kürze halber jene Seite des Diaphragmas, über welcher sich die Aluminatlauge befindet, als *Innenraum*, und diejenige, welche die unter dem Diaphragma befindliche wäßrige Phase enthält, als *Außenraum* bezeichnen.

Da zwischen dem Innen- und dem Außenraum ein Konzentrationsunterschied besteht, beginnt sofort eine Diffusion der Natriumionen aus dem Innenraum durch das Diaphragma hindurch in den Außenraum. Das kann man an der Lichtbrechung, die in dem anfangs klaren Wasser auftritt, unmittelbar beobachten. Infolge des Konzentrationsunterschiedes beginnt jedoch auch ein anderer, entgegengesetzter Vorgang. Um den osmotischen Druck auszugleichen, dringt das sich im Außenraum befindende Wasser durch das Diaphragma hindurch in den Innenraum, um die konzentriertere Lösung zu verdünnen.

Kurz gesagt: Es wandern also durch das Diaphragma in der einen Richtung (hinunter) die Natriumionen und in entgegengesetzter Richtung (hinauf) die Wassermoleküle hindurch. Der Vorgang ist im Bild 1 dargestellt.



- ↓ Die Richtung der Diffusion der Natriumionen
 ↑ Die Richtung der Wanderung der Wassermoleküle

Bild 1. Wanderung der Natriumionen und der Wassermoleküle durch das Diaphragma

Infolge der entgegengesetzt gerichteten Diffusion der Natriumionen und Wassermoleküle wird das Volumen des Außenraumes ständig kleiner und seine Natriumionenkonzentration ständig größer. Gleichzeitig steigt das Volumen des Innenraumes stetig an, und seine Natriumionenkonzentration nimmt stetig ab.

Kann man ein Diaphragma ausfindig machen, welches die Natriumionen durchläßt, die Aluminatkomplexe jedoch nicht oder nur in geringfügigem Maße, so müssen die Konzentration und das Molverhältnis des Innenraumes im Laufe des Prozesses ständig abnehmen, im Außenraum aber muß eine Aluminatlauge gewonnen werden, deren Konzentration und Molverhältnis größer ist als dasjenige der Ausgangslauge. Die Anforderungen an ein gutes Diaphragma sind:

1. Die Durchlässigkeit soll groß sein (der Vorgang des Konzentrationsausgleiches soll möglichst wenig verhindert werden),
2. die größeren Aluminatkomplexe sollen möglichst nicht hindurchgehen (die selektive Durchlässigkeit soll gut sein),
3. das Diaphragma soll das basische Medium längere Zeit hindurch ohne Beschädigung aushalten,
4. die mechanische Festigkeit soll hoch sein.

Die verschiedenen Zellophanarten und Pergamentpapiere können diesen Anforderungen einigermaßen entsprechen. Wir haben aber auch Versuche mit imprägniertem

Leinen ausgeführt, welches bei Betriebsdialysen in der Viskosefabrikation zur Regenerierung der hemizellulosehaltigen Lauge angewandt wird.

Beide Räume des Apparates konnten geheizt werden; deshalb war es möglich, die Dialyse bei verschiedenen Temperaturen zu verfolgen.

Die Konzentrationsänderung des Innen- und Außenraumes wurde durch chemische Analyse bestimmt. Zu diesem Zweck wurden zu verschiedenen Zeitpunkten aus dem Außen- und Innenraum 5-ml-Proben entnommen.

Die Oberfläche des Diaphragmas betrug $56,7 \text{ cm}^2$.

Beschreibung des Dialyseapparates und seiner Anwendung

Bild 2 zeigt die Skizze des zu den Versuchen verwendeten Dialyseapparates.

Der Dialyseapparat besteht aus zwei Hauptteilen, dem äußeren Glasgefäß (A) und dem inneren, heizbaren Teil (B) aus Plexiglas. Dieser Teil ist unten durch das

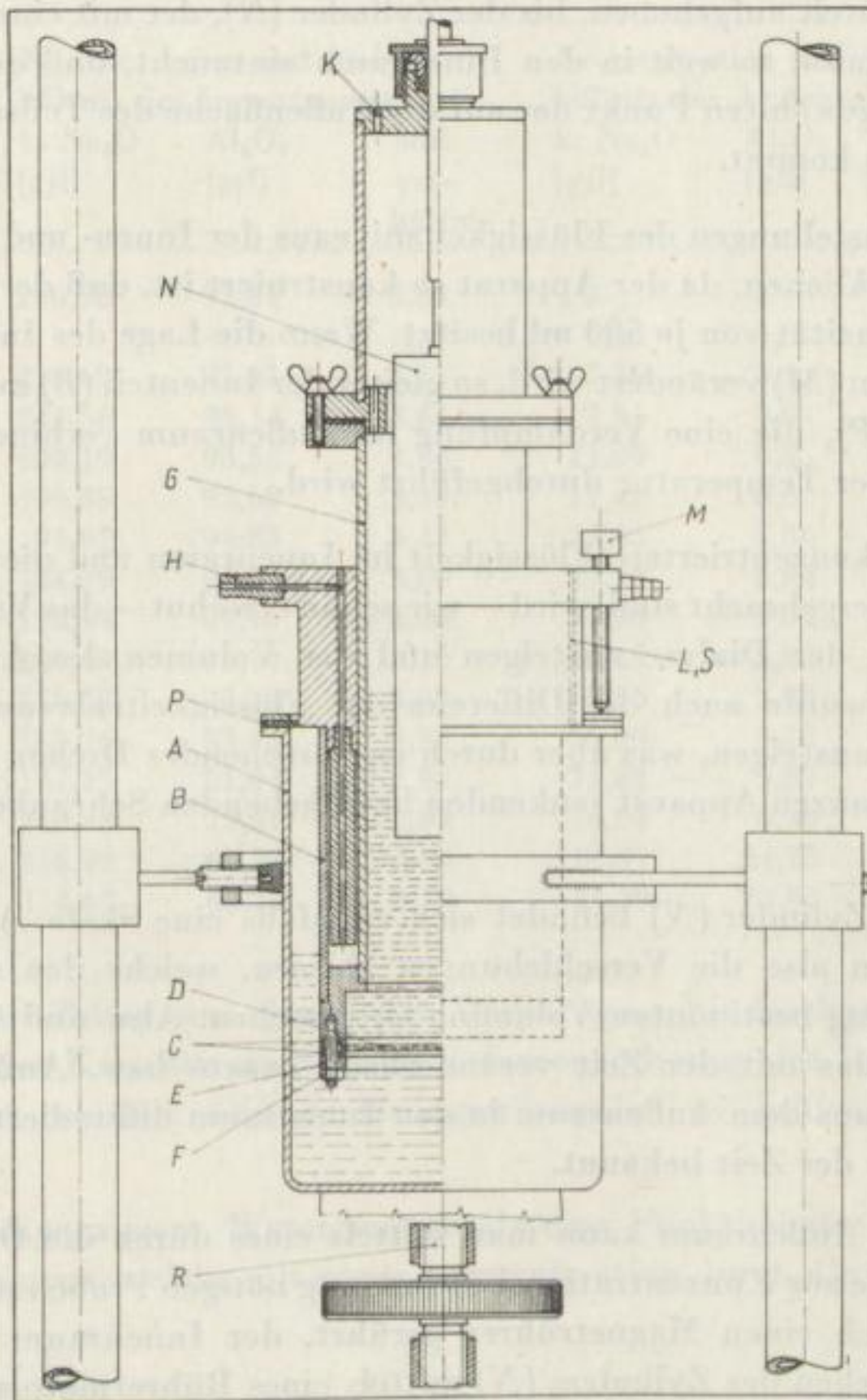


Bild 2. Skizze des verwendeten Dialyseapparates

Diaphragma (*D*) verschlossen, welches mittels des Eisenringes (*E*) und der Schraubenmutter (*F*) zwischen die Gummidichtungen (*C*) eingeklemmt wird.

Durch die Ein- und Ausführrohre (*H*) hindurch zirkuliert in dem doppelwandigen Mantel des heizbaren Teiles (*B*) die temperierte Flüssigkeit des Thermostaten, welche den Innen- und Außenraum heizt. Der Innen- und Außenraum kann durch die Füllöffnungen (*K*) und (*L*) mit Flüssigkeit gefüllt werden. Danach können die Füllöffnungen zur Verhinderung der Verdampfung mit einem Stopfen verschlossen werden, der mit einem Atmungsventil versehen ist. Bei unseren Versuchen wurde die Aluminatlauge immer in den Innenraum und die Dialysierflüssigkeit in den Außenraum eingefüllt, und zwar immer von beiden Flüssigkeiten je 500 ml.

Mittels der Schrauben (*M*) kann die Lage des Innenteiles (*B*) im Verhältnis zum Glasgefäß (*A*) so weit verändert werden, bis das Flüssigkeitsniveau des Außenraumes in der Mittelgegend der an die Oberfläche des Innenteiles (*B*) beätzten mm-Skala auf dem gewünschten Punkt steht. Dann wird der ganze Apparat von unten so weit aufgehoben, bis der Zylinder (*N*), der mit einem Rührermotor gedreht werden kann, so weit in den Innenraum eintaucht, daß dessen Flüssigkeitsniveau auf dem gewählten Punkt der auf die Außenfläche des Teiles (*G*) geätzten mm-Skala zu stehen kommt.

Diese Einstellungen des Flüssigkeitsniveaus der Innen- und Außenräume sind leicht zu verwirklichen, da der Apparat so konstruiert ist, daß der Innen- und Außenraum eine Kapazität von je 500 ml besitzt. Wenn die Lage des Innenteiles (*B*) mittels der Schrauben (*M*) verändert wird, so gleitet der Innenteil (*B*) zwischen den Gummidichtungen (*P*), die eine Verdampfung im Außenraum verhindern, wenn der Versuch bei höherer Temperatur durchgeführt wird.

Weil die konzentriertere Flüssigkeit im Innenraum und die verdünntere im Außenraum untergebracht sind, wird — wie schon erwähnt — das Volumen des Innenraumes im Laufe der Dialyse ansteigen und das Volumen des Außenraumes abnehmen. Deshalb würde auch die Differenz der Flüssigkeitsniveaus zwischen den beiden Räumen ansteigen, was aber durch entsprechendes Drehen der Schrauben (*M*) und der den ganzen Apparat senkenden bzw. hebenden Schraubenspindel (*R*) verhindert wird.

Auf dem Zylinder (*N*) befindet sich ebenfalls eine Skala. An den mm-Einteilungen kann man also die Verschiebungen ablesen, welche den durch Kalibrieren bzw. Berechnung bestimmten Volumina entsprechen. Also sind im Zeitpunkt jeder Einstellung das mit der Zeit veränderliche Innen- bzw. Außenvolumen und daraus auch die aus dem Außenraum in den Innenraum diffundierte Wassermenge als eine Funktion der Zeit bekannt.

Aus dem Außenraum kann man mittels eines durch die Öffnung (*S*) eingeführten Rohres die zur Konzentrationsbestimmung nötigen Proben nehmen. Der Außenraum wird durch einen Magnetrührer gerührt, der Innenraum — wie schon erwähnt — durch Drehen des Zylinders (*N*) mittels eines Rührermotors.

Auswertung eines Dialyseversuches

Die Auswertung wird am Beispiel eines der durchgeführten Versuche dargestellt. Dieses Beispiel zeigt auch, welche Daten zur Auswertung beobachtet und registriert werden müssen.

Die Zusammensetzung der dialysierten synthetischen Aluminatlauge war:

kaust. Na ₂ O	226,28 g/l
Al ₂ O ₃	97,81 g/l
Molverhältnis	3,81

Als Diaphragma wurde Pauspapier verwendet. Die Oberfläche des Diaphragmas betrug 56,7 cm². Als Dialysierflüssigkeit wurde Wasser benutzt. In den Dialysator wurde je 0,5 l Aluminatlauge und Wasser eingefüllt. Der Vorgang verlief bei Zimmertemperatur.

Tabelle 1. Versuchsdaten

Zeitdauer [h]	von außen nach innen durchgegangene Wassermenge	Konzentration und Molverhältnis des Innenraumes			Konzentration und Molverhältnis des Außenraumes		
		k. Na ₂ O [g/l]	Al ₂ O ₃ [g/l]	Molverhältnis	k. Na ₂ O [g/l]	Al ₂ O ₃ [g/l]	Molverhältnis
0	0	226,28	97,81	3,81	0	0	—
0,25	2,83	—	—	—	1,83	0,0	—
0,5	5,00	214,63	95,03	3,71	3,36	0,1	—
0,75	10,00	211,56	95,14	3,66	7,91	0,0	—
1	12,17	208,19	93,53	3,66	11,09	0,0	—
1,5	14,34	196,85	92,68	3,49	17,42	0,5	57,3
2	22,17	191,02	91,83	3,42	24,45	1,06	37,9
2,5	30,00	184,89	82,32	3,69	29,58	0,80	60,8
3	35,00	178,14	89,16	3,28	34,90	2,02	28,4
4	40,00	166,49	86,70	3,16	46,45	3,09	24,7
5	50,67	156,68	85,42	3,00	55,56	3,73	24,5
6	55,67	150,24	83,18	2,98	65,09	5,12	20,9
7	63,50	141,35	81,04	2,87	71,82	5,87	20,1
8	71,33	140,43	79,01	2,92	76,04	6,40	19,5
24	130,19	118,96	64,28	3,04	110,07	24,70	7,3
28	135,19	114,67	60,75	3,10	111,30	28,08	6,5

Die in einer bestimmten Zeitspanne durch das Diaphragma hindurchgewanderte Na₂O-Menge kann aus der Konzentrations- und Volumenänderung des Innen- oder Außenraumes bestimmt werden. Die Änderungen wurden in beiden Räumen bestimmt.

Wenn man die hindurchgegangene Wassermenge als eine Funktion der Zeit darstellt, erhält man eine Kurve, welche mit guter Approximation durch die Gleichung

$$F(t) = \log \left(\frac{t}{A} + 1 \right)^B \quad (1)$$

dargestellt wird, wobei t die Zeitspanne, A und B Konstanten bedeuten. Wenn man die Gleichung mit der Methode der kleinsten Quadrate auf die durch Messung bestimmten Punkte anwendet, so erhält man für den dargestellten Fall

$$A = 5,3898 \dots$$

$$B = 173,83 \dots$$

Die gemessenen und berechneten Daten sind in Bild 3 dargestellt.

Die Bestimmung der in einem gewissen Zeitpunkt durch das Diaphragma hindurchgegangenen Na_2O -Menge kann – unter Beachtung der Volumenänderung – aus den Daten der Konzentrationsbestimmung durchgeführt werden. Diese Meßwerte sind als Funktion der Zeit in Bild 4 dargestellt worden.

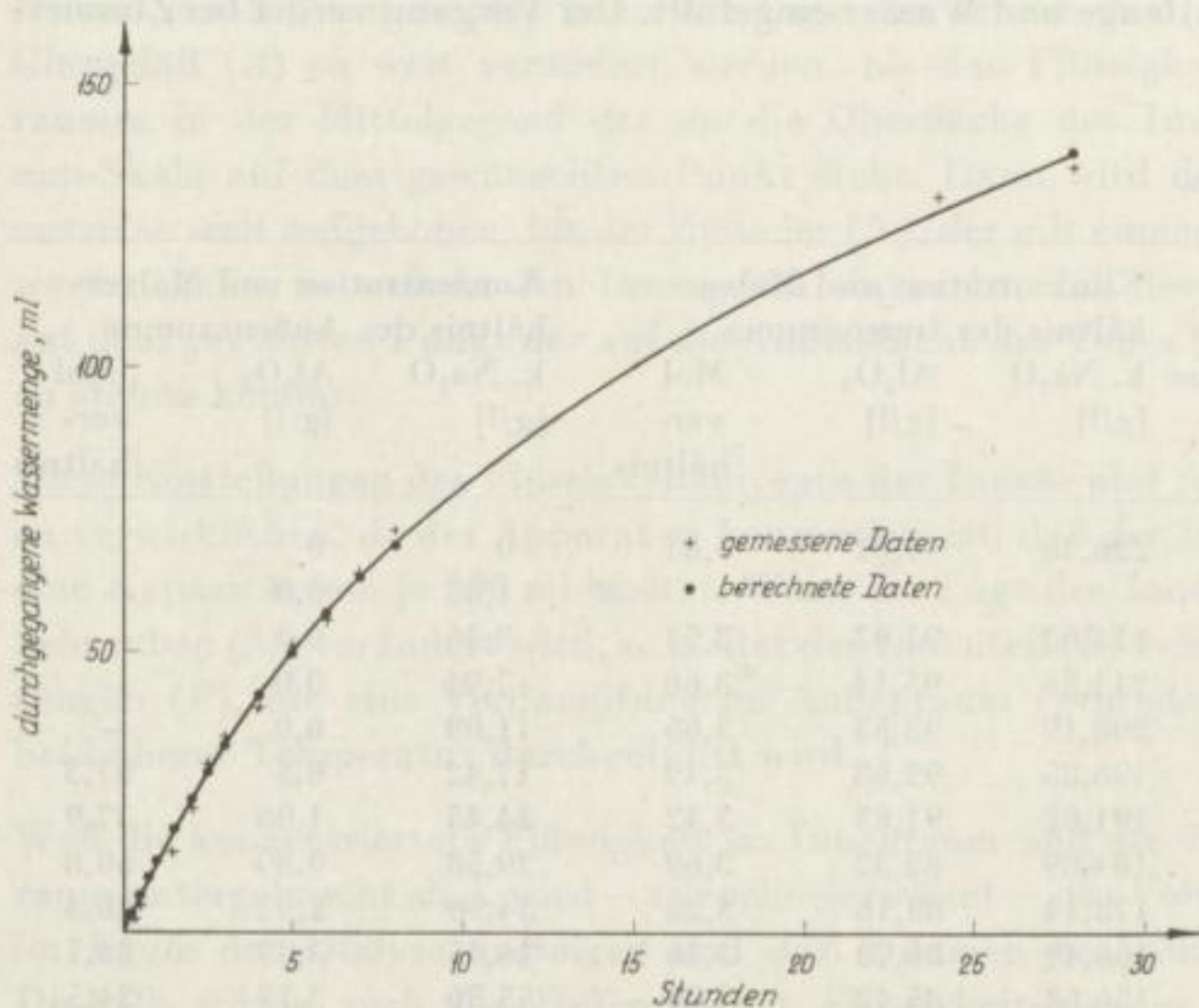


Bild 3. Die durch das Diaphragma aus dem Außenraum in den Innenraum übergetretene Wassermenge

Da der Diffusionsverlauf am umfassendsten durch das II. Gesetz von *Fick* beschrieben wird, kann mit dessen Hilfe die hindurchdiffundierte Na_2O -Menge als eine Funktion der Zeit bestimmt werden.

Das II. Gesetz von *Fick* lautet:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_t \quad (2)$$

und eine seiner Partikularlösungen hat folgende Form:

$$c = e^{\alpha \cdot x + D \cdot \alpha^2 \cdot t} \quad (3)$$

c Konzentration [g/l]

α eine Konstante

x die Ortskoordinate

D die Diffusionskonstante mit der Dimension $[D] = [\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$

Es sei die zeitliche Konzentrationsänderung, von dem Halbwert der Ausgangskonzentration an gerechnet, mit f/t bezeichnet. Wenn man den Diffusionsvorgang vom Standpunkt der Konzentration des Innenraumes betrachtet, so wird dort die im Laufe der Zeit abnehmende Konzentration dann konstant werden, wenn die Konzentrationsabnahme die Konzentration des Außenraumes erreicht, das wäre aber im Idealfall die Hälfte der Konzentration der Ausgangs-Aluminatlauge. Wenn man deshalb sagt, daß zu diesem Ausgleichs-Zeitpunkt die Konzentration des Innenraumes in Hinsicht auf die Konzentrationsänderung bis auf Null abnimmt (weil der

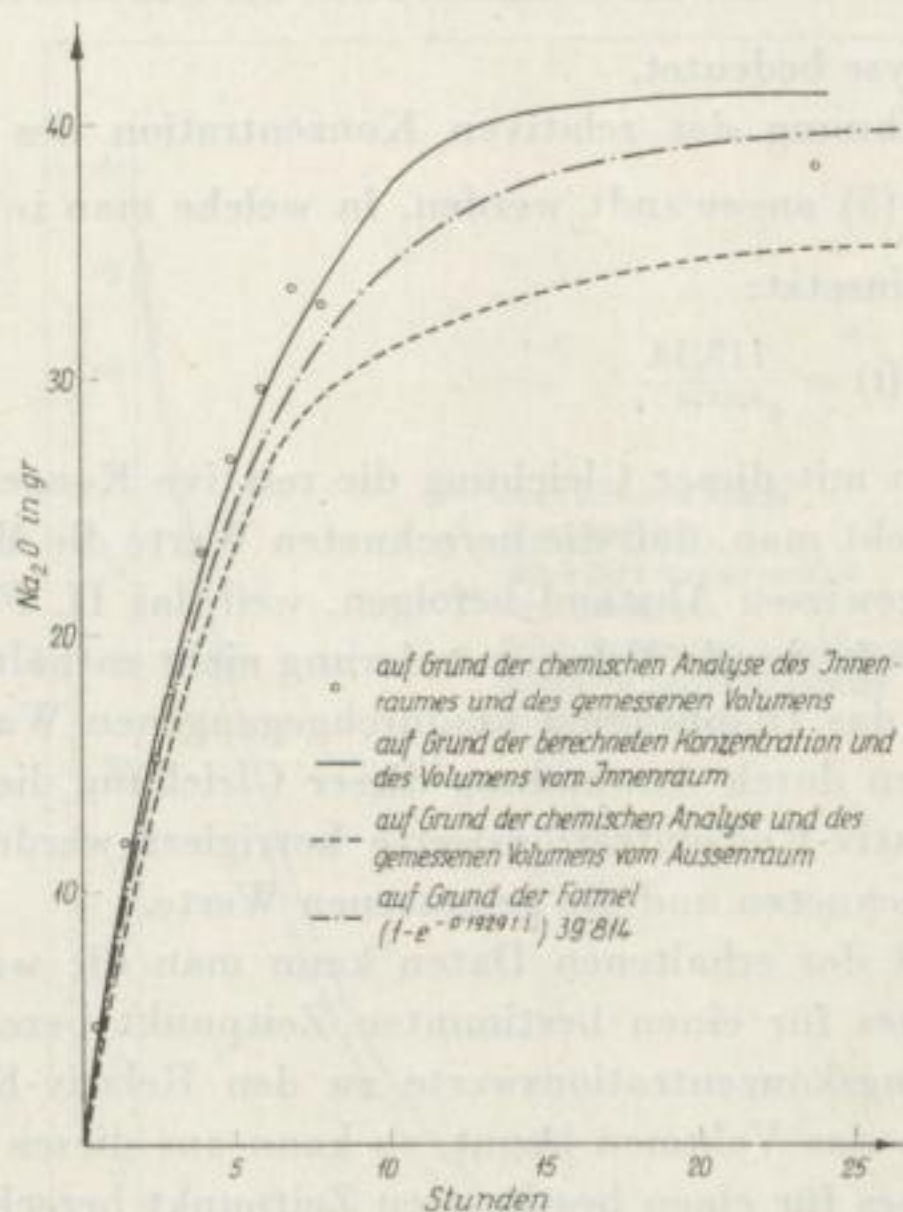


Bild 4. Die durch das Diaphragma hindurchgegangene Na_2O -Menge

Vorgang nicht weiterläuft), dann muß man als Ausgangskonzentration des Innenraumes (im Zeitpunkt C) den Halbwert der Konzentration der angewandten Aluminatlauge annehmen.

Die auf diese Weise definierte Konzentration des Innenraumes wird im weiteren *relative Konzentration* genannt. Wenn man also die Hälfte der Konzentration der Ausgangs-Aluminatlauge zu den zu einem beliebigen Zeitpunkt gehörigen Werten dieser relativen Konzentration addiert, erhält man die wirkliche Konzentration des Innenraumes.

In diesem Sinne wird die Konzentrationsänderung des Innenraumes als eine Funktion der Zeit durch die Gleichung

$$f(t) = \frac{1}{e^{\alpha \cdot x} + D \cdot \alpha^2 \cdot t} \quad (4)$$

beschrieben. Wenn man diese Gleichung mit der Methode der kleinsten Quadrate auf die bei unseren Messungen gewonnenen Punkte anwendet, ergibt sich für diesen Fall (unter Weglassung der Ableitung)

$$D\alpha^2 = 0,1640 \dots$$

Aus Gleichung (4) jedoch ist

$$f(t) = \frac{\frac{c_0}{2}}{e^{D \cdot \alpha^2 \cdot t}}, \quad (5)$$

wobei $\frac{c_0}{2}$ die Hälfte der Konzentration der dialysierten Aluminatlauge im Zeitpunkt 0 der Dialyse bedeutet.

Zur Berechnung der relativen Konzentration des Innenraumes kann also die Gleichung (5) angewandt werden, in welche man in diesem Fall die Werte von $\frac{c_0}{2}$ und $D\alpha^2$ einsetzt:

$$f(t) = \frac{113,14}{e^{0,1640 \cdot t}} \quad (6)$$

Wenn man mit dieser Gleichung die relative Konzentration des Innenraumes berechnet, sieht man, daß die berechneten Werte die Meßwerte recht gut, wenn auch in einem gewissen Abstand befolgen, weil das II. Ficksche Gesetz die infolge der Diffusion auftretende Volumenänderung nicht enthält. Da wir aber die Zeitfunktion der durch das Diaphragma hindurchgegangenen Wassermenge kennen [Gleichung (1)], können durch Anwendung dieser Gleichung die mit der Gleichung (6) erhaltenen Relativ-Konzentrationswerte korrigiert werden. Bild 5 zeigt die auf diese Weise berechneten und die gemessenen Werte.

Auf Grund der erhaltenen Daten kann man die wahre Na_2O -Konzentration des Innenraumes für einen bestimmten Zeitpunkt berechnen, wenn man die Hälfte der Ausgangskonzentrationswerte zu den Relativ-Konzentrationswerten addiert. Wenn man das Volumen kennt, so kann aus diesen Werten der Na_2O -Gehalt des Innenraumes für einen bestimmten Zeitpunkt berechnet werden. Subtrahiert man diesen Wert vom Ausgangsgehalt an Na_2O des Innenraumes, so erhält man die durch das Diaphragma hindurchgetretene Na_2O -Menge als eine Funktion der Zeit. Die berechneten Werte und die Meßwerte sind ebenfalls im Bild 4 angeführt.

Aus diesen Funktionen kann man mit der Methode der kleinsten Quadrate eine weitere Beziehung aufstellen, die auf Grund der Untersuchung des Innen- und Außenraumes die durch das Diaphragma hindurchgegangene Na_2O -Menge als eine Funktion der Zeit mit dem kleinsten Fehler angibt. Diese Funktion hat folgende Form:

$$f(t) = (1 - e^{-A \cdot t}) \cdot B, \quad (7)$$

wobei t die Zeitspanne und A und B Konstanten bedeuten, und zwar ist für diesen Fall

$$A = 0,1929 \dots$$

$$B = 39,814 \dots$$

(siehe in Bild 4 die gestrichelte Kurve)

Der Differentialquotient der Funktion (7) nach t ergibt die Geschwindigkeit der durch das Diaphragma hindurchgetretenen Na_2O -Menge in der geprüften Zeitspanne. Die erhaltene Funktion lautet also:

$$f(t) = A \cdot B \cdot e^{-A \cdot t} \quad (8)$$

Diese Beziehung ist zur Beurteilung der Diaphragmen und des Dialysenvorganges nötig.

Die mit der Gleichung (8) erhaltenen Geschwindigkeitswerte kann man als eine Funktion der Zeit darstellen. Man erhält jedoch ein charakteristischeres Bild, wenn

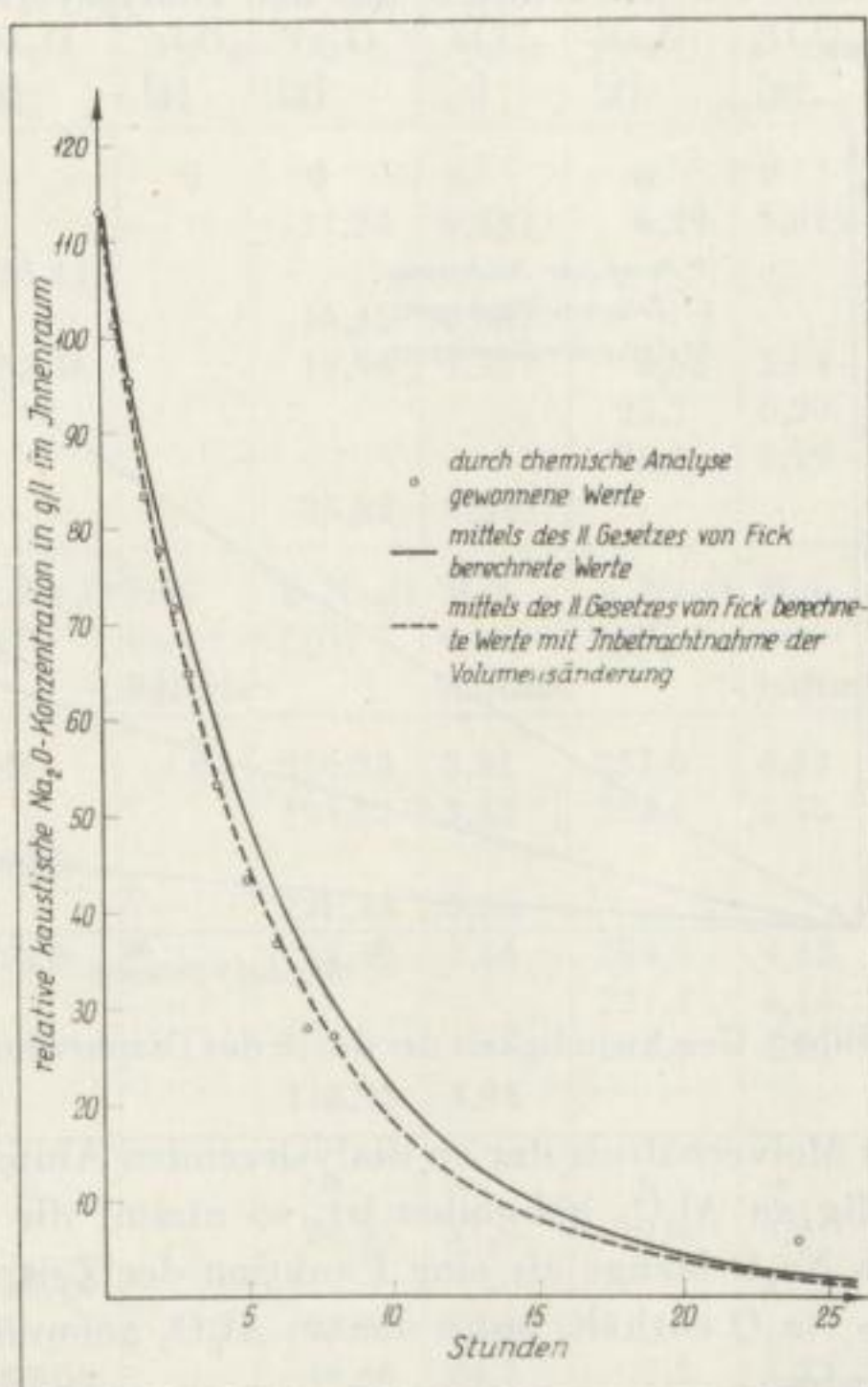


Bild 5. Relative Konzentrationen des Innenraumes

man die Werte in Abhängigkeit von den zum gegebenen Zeitpunkt zwischen dem Innen- und Außenraum bestehenden Konzentrationsunterschieden darstellt. So erhält man schwach ansteigende Kurven, welche mit guter Annäherung durch Geraden ersetzt werden können, deren Richtungstangente die Durchlässigkeit der verschiedenen Diaphragmen charakterisiert, wenn die Ausgangskonzentrationen der im Innen- und Außenraum befindlichen Lösungspaare mit untereinander verschiedenen Konzentrationen einander gleich sind, oder für den Fall eines gleichen Diaphragmas mit Lösungen wechselnder Konzentration die Änderung der Durchlässigkeit des Diaphragmas. Es kann ja auch an so eine Dialysenmethode gedacht

werden, bei der im Außenraum nicht Wasser, sondern eine Lauge mit geringerer Konzentration als im Innenraum vorliegt.

Auf diese Weise erhält man die in Bild 6 dargestellten Kurven. Die Kurve *P* bezieht sich auf den oben behandelten Versuch (mit Pauspapier als Diaphragma). Die Kurven *C I* und *C II* stellen die Durchlässigkeit für den Fall eines Zellophandaphragmas dar. Im Fall der Kurve *C I* enthielt der Innenraum eine Aluminatlauge mit einer Na_2O -Konzentration von 240 g/l und einem Molverhältnis von 4, im Fall der Kurve *C II* betrug die Konzentration 228 g/l und das Molverhältnis 1,57. In beiden Fällen war im Außenraum Wasser als Ausgangssubstanz zugegen.

Im weiteren werden wir unsere aus den Dialyseversuchen abgeleiteten Folgerungen beschreiben.

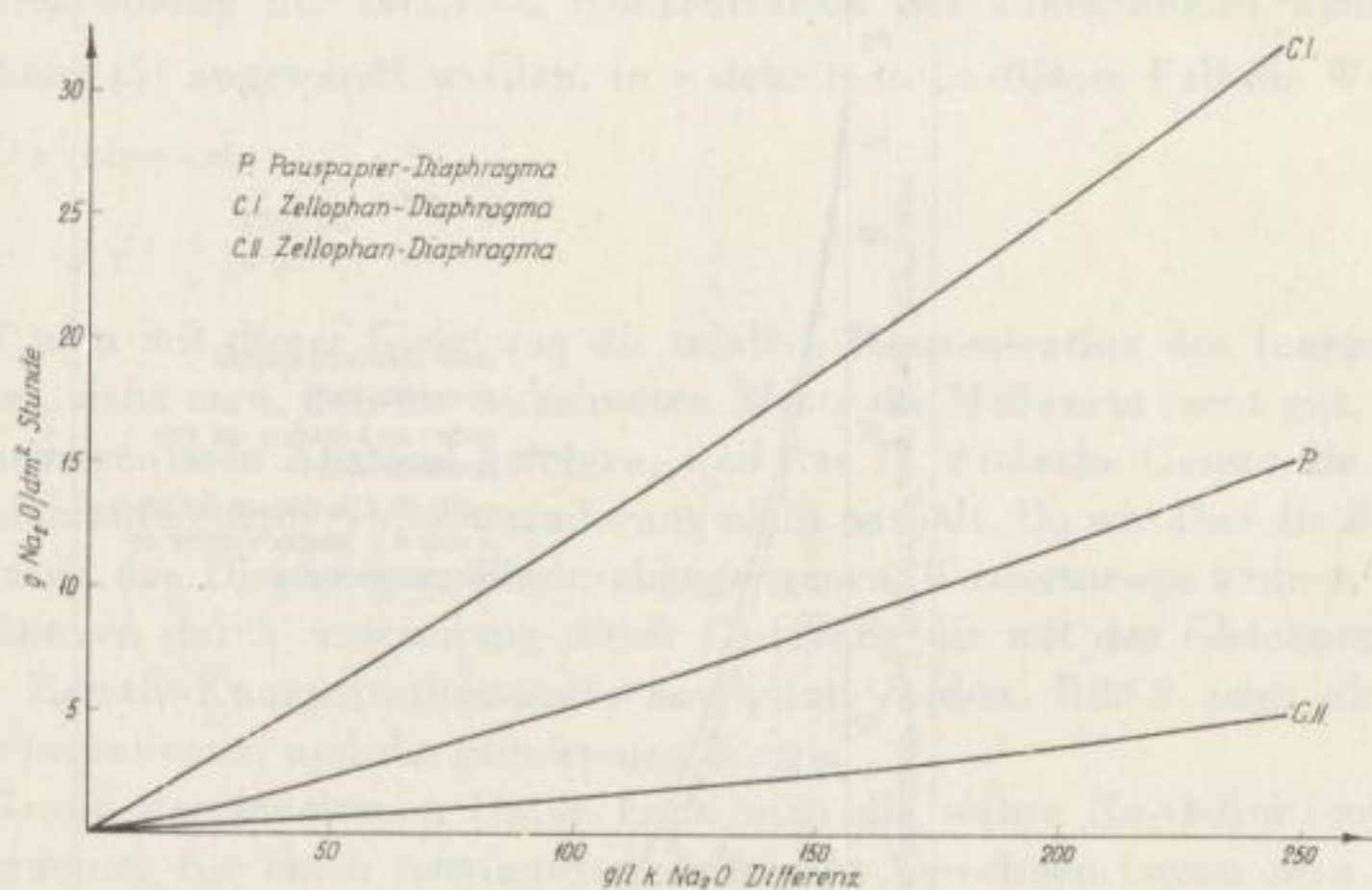


Bild 6. Geschwindigkeit der durch das Diaphragma hindurchgegangenen Na_2O -Menge

Wenn das Molverhältnis der zu dialysierenden Aluminatlauge so gering ist, daß das Na_2O völlig an Al_2O_3 gebunden ist, so nimmt die durch das Diaphragma durchgegangene Na_2O -Menge als eine Funktion der Zeit stark ab. Wenn also die Lauge kein freies Na_2O enthält, kann das an Al_2O_3 gebundene Na_2O nur sehr schwer dialysiert werden.

Bei den Versuchen, die zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf den Dialysevorgang durchgeführt wurden, ergab sich, daß durch eine Erhöhung der Temperatur von 25 auf 40 °C die durch das Diaphragma hindurchgegangene Na_2O -Menge in der untersuchten Zeitspanne auf fast das Doppelte anstieg.

Wenn man in den Außenraum nicht Wasser, sondern eine Lauge einfüllt, deren Konzentration bei gleichem Molverhältnis kleiner ist als die Konzentration der im Innenraum befindlichen Lauge, so sinkt die durch das Diaphragma hindurchgegangene Na_2O -Menge während der dazugehörigen Zeitspanne stark ab. Durch Erhöhen der Temperatur kann man jedoch auch hier einen dreifachen Anstieg des Na_2O -Durchganges in der gemessenen Zeitspanne erzielen.

Tabelle 2

Durch das Diaphragma in Abhängigkeit von der Zeit hindurchgegangene Na_2O - und Al_2O_3 -Menge für verschiedene Diaphragmen

Versuchsbezeichnung Diaphragma	1 Zellophan		P Pauspapier		7 imprägniertes Leinen		8 imprägniertes Leinen			
Temperatur	Zimmer- temperatur		Zimmer- temperatur		Zimmer- temperatur		Zimmer- temperatur			
Substanz im Außenraum	Wasser		Wasser		Wasser		Wasser			
	Zeitdauer [h] [min]		Na_2O [g]	Al_2O_3 [g]	Na_2O [g]	Al_2O_3 [g]	Na_2O [g]	Al_2O_3 [g]	Na_2O [g]	Al_2O_3 [g]
Durch das Dia- phragma hin- durchgegangene Na_2O - und Al_2O_3 - Menge in g	0	0		0	0	0	0	0	0	0
	2				11,24	0,483	6,29	1,615		
	2	10	26,42							
	3				15,45	0,882			2,62	0,765
	4		38,46		19,94	1,321	6,55	2,04		
	18						25,7	6,29		
	20						26,3	6,29		
	24				35,22	7,649			26,15	5,95
			k. Na_2O [g/l]	Mol- ver- hältnis	k. Na_2O [g/l]	Mol- ver- hältnis	k. Na_2O [g/l]	Mol- ver- hältnis	k. Na_2O [g/l]	Mol- ver- hältnis
Konzentration und Mol- verhältnis des Innenraumes	0	0	240	4,0	226,28	3,81	257,6	4,53	257,6	4,53
	2				191,02	3,42	254,5	4,50		
	2	10	182,1							
	3				178,14	3,28			253,9	4,48
	4		154,6		166,49	3,16	254,5	4,53		
	18						227,2	4,14		
	20						221,6	4,07		
	24				118,96	3,04			224,7	4,02
Konzentration und Mol- verhältnis des Außenraumes	0	0	0		0	—	0	—	0	—
	2				24,45	37,9	7,4	5,4		
	2	10	58,24							
	3				34,9	28,4			3,1	5,66
	4		88,66		46,45	24,7	7,7	5,27		
	18						30,3	6,73		
	20						31,0	6,89		
	24				110,07	7,3			30,8	7,23
Konzentrations- unterschied zwischen dem Innen- und Außenraum	0	0	240,0		266,28		257,6		257,6	
	2				166,57		247,1			
	2	10	123,86							
	3				143,24				250,8	
	4		65,94		120,04		246,8			
	18						196,9			
	20						190,6			
	24				8,89				193,9	

In der vom Anfangspunkt der Dialyse an gerechneten Zeitspanne hängt die durch das Diaphragma hindurchgegangene Na_2O -Menge außer vom anfänglichen Konzentrationsunterschied auch noch vom Verhältnis der Ausgangskonzentrationen des Innen- und Außenraumes ab. Wenn das Konzentrationsverhältnis klein ist, so diffundieren die Ionen auch unter der Wirkung desselben Konzentrationsunterschiedes langsamer aus dem Raum mit der konzentrierteren Lösung in den Raum mit der verdünnteren Lösung. Unseren Erfahrungen gemäß lohnt es sich nicht, die Dialyse zum Verändern des Molverhältnisses der Laugen nach einer gewissen Zeitspanne noch weiterzuführen; wenn nämlich der Na_2O -Konzentrationsunterschied zwischen den beiden Räumen schon klein ist, so wird die in der Zeiteinheit übergetretene Na_2O -Menge stark abnehmen, wogegen das Al_2O_3 auch weiter mit derselben Geschwindigkeit übertritt, die durch den Widerstand des Diaphragmas und durch die zwischen den beiden Räumen bestehenden Ionenkonzentrations-Unterschiede bestimmt wird. Die Natriumionen passieren das Diaphragma schneller als die Aluminationen, und deshalb tritt das Gleichgewicht der Natriumionenkonzentration zwischen den beiden Räumen rascher ein als das der Aluminationenkonzentration. Nach einer gewissen Zeit wird also der Ionenkonzentrations-Unterschied zwischen den beiden Räumen hauptsächlich durch den Unterschied der Aluminationenkonzentration verursacht. Deshalb nimmt nach einer Weile das zum Minimum abgesunkene Molverhältnis des Innenraumes wieder zu und das zum Maximum angestiegene Molverhältnis des Außenraumes ab.

In der Tabelle 2 sind schließlich die bei Anwendung verschiedener Diaphragmen vom Innenraum in den Außenraum übergegangenen Na_2O - und Al_2O_3 -Mengen als Funktionen der Zeit mit den Versuchsparametern zusammen angeführt, welche die Durchlässigkeit der Diaphragmen charakterisieren.

Für die bisher beschriebenen Versuche sind die durch das Diaphragma hindurchgegangenen Na_2O - und Al_2O_3 -Mengen in den untersuchten Zeiträumen in den Bildern 7 und 8 dargestellt. Bild 8 zeigt, daß die durch das Diaphragma hindurchgegangene Al_2O_3 -Menge in der für die Dialyse in Frage kommenden Zeitspanne eine lineare Funktion der Zeit ist. Deshalb ist die Übergangsgeschwindigkeit der Aluminationen durch das Diaphragma eine Konstante, welche durch die Richtungstangenten der Geraden angegeben wird. Das unterstützt auch unsere Beobachtungen, daß nach einer gewissen Zeitspanne das zum Minimum abgesunkene Molverhältnis des Innenraumes wieder zu steigen beginnt bzw. das Molverhältnis des Außenraumes nach Erreichen des Maximums wieder sinkt. Die Molverhältnisse der durch das Diaphragma hindurchgegangenen Aluminatlaugen sind in Abhängigkeit von der Zeitdauer in der Tabelle 3 dargestellt. Wie man sieht, ist das Molverhältnis der in der gegebenen Zeitspanne durch das Diaphragma aus dem Innenraum in den Außenraum übergetretenen Aluminatlauge bei Anwendung eines Zellophan-diaphragmas anfänglich (bis zu einer Dauer von 2 Stunden) recht groß (in der Größenordnung von 100), wenn im Außenraum Wasser als Ausgangsflüssigkeit vorhanden war. Befindet sich im Außenraum eine verdünntere Aluminatlauge als im Innenraum, so erhält man einen um ungefähr vier Fünftel kleineren Wert, der

Bild 7. Durch das Diaphragma hindurchgegangene Na_2O -Menge (Diaphragmenoberfläche $56,7 \text{ cm}^2$)

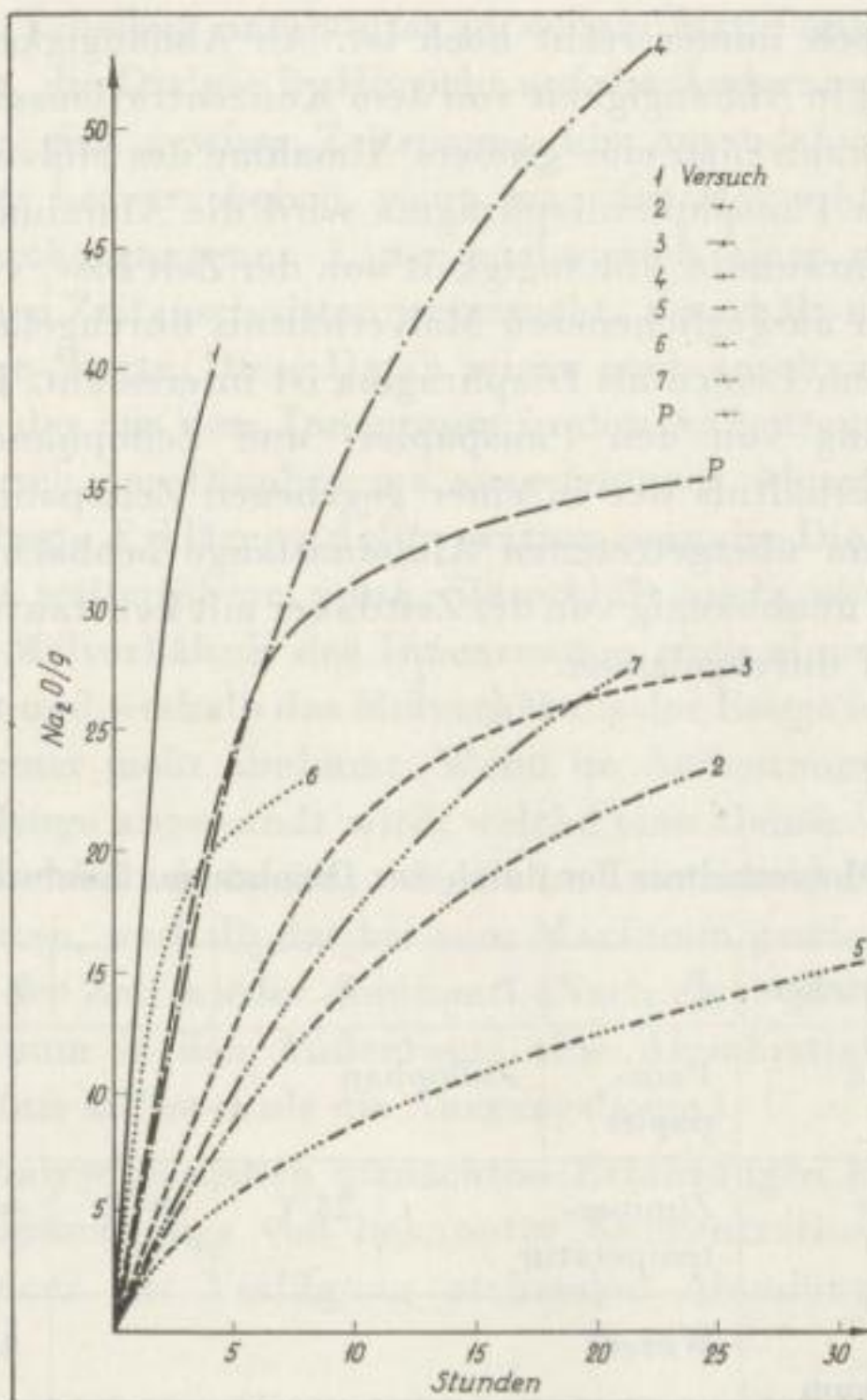
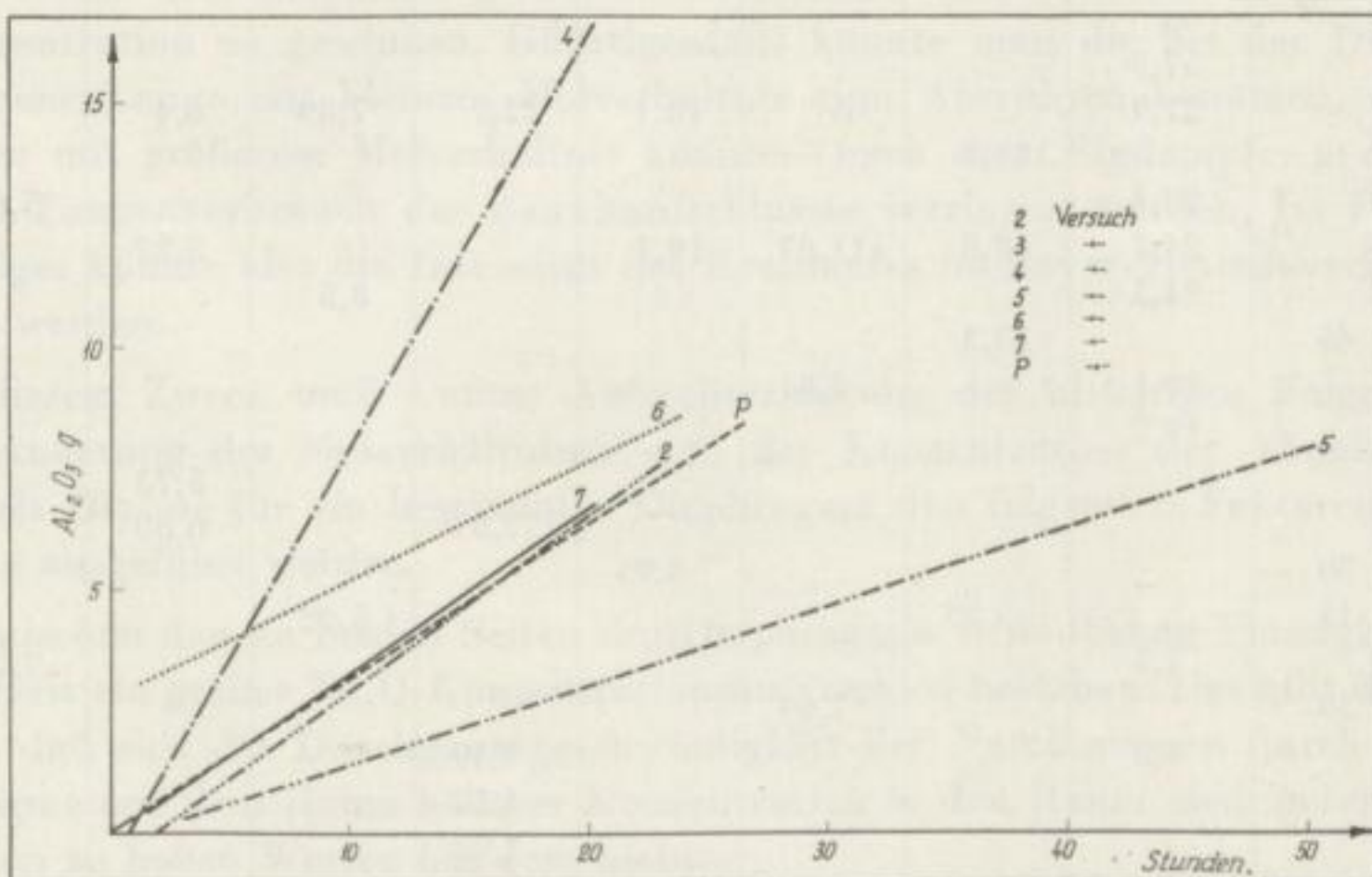


Bild 8. Durch das Diaphragma hindurchgegangene Al_2O_3 -Menge (Diaphragmenoberfläche $56,7 \text{ cm}^2$)



jedoch noch immer recht hoch ist. An Abhängigkeit von der Zeit bzw. dementsprechend in Abhängigkeit von dem Konzentrationsunterschied zwischen den beiden Räumen kann man eine größere Abnahme des Molverhältnisses feststellen.

Durch ein Pauspapierdiaphragma wird die Aluminatlauge aus dem Innenraum in den Außenraum in Abhängigkeit von der Zeit bzw. vom Konzentrationsunterschied mit einem ausgeglicheneren Molverhältnis durchgelassen. Die Anwendung von imprägniertem Leinen als Diaphragma ist interessant. Bei dem Leinen kann man eine Abweichung von den Pauspapier- und Zellophandiaphragmen in Hinsicht auf das Molverhältnis der in einer gegebenen Zeitspanne aus dem Innenraum in den Außenraum übergetretenen Aluminatlauge beobachten; hier wird die Aluminatlauge fast unabhängig von der Zeitdauer mit konstantem Molverhältnis von ungefähr bis 5 bis 7 durchgelassen.

Tabelle 3. Molverhältnis der durch das Diaphragma hindurchgegangenen Aluminatlauge

Versuchszeichen	P	2	3	4	5	6	7	8	
Diaphragma	Pauspapier	Zellophan					imprägniertes Leinen		
Temperatur	Zimmer-temperatur		25°C	40°C	≈ 25°C	90°C	Zimmer-temperatur		
Substanz im Außenraum	Wasser				Aluminatlauge		Wasser		
Zeitdauer [h]	[min]	Molverhältnis							
1		∞							
1,5		57,3							
2		37,9							
2	10		111,8	∞	18,1	22,7	7,89	6,4	
3		28,4							5,66
4		24,7	13,8	11,87	10,7			5,27	
5		24,5					8,5		
5	45		13,3						
7		20,1		7,81					
8		19,5							
18								5,73	
20						7,87		6,89	
21	30				4,95				
22	15		5,23				5,22		
24		7,3							7,23
24	30			7,69					
28		6,5				4,39			
49						4,32			
146						3,93			

Die Bewertung der Daten der Tabelle 3 unterstützt in vollem Maße unsere obige Feststellung, daß es unnötig ist, die Dialyse in Hinsicht auf die Änderung des Molverhältnisses der Laugen über eine gewisse Zeitspanne hin auszudehnen. Diese Tatsache wird aber noch besser hervorgehoben, wenn man das Molverhältnis der durch das Diaphragma hindurchgegangenen Lauge nicht nach einer gegebenen Zeitspanne, sondern in gegebenen Zeitabschnitten untersucht. So erhält man die in der Tabelle 4 zusammengefaßten Werte. Diese Daten zeigen noch anschaulicher die Abnahme des Molverhältnisses der aus dem Innenraum in den Außenraum in verschiedenen Zeitabschnitten durch das Diaphragma ausgetretenen Aluminatlauge. Diese rasche Abnahme ist die beste Erklärung dafür, warum man die Dialyse nach einer gewissen Zeit nicht mehr weiterführen sollte. Sie erklärt auch, weshalb das bis zum Minimum abgefallene Molverhältnis des Innenraumes nach einer gewissen Zeit wieder anzusteigen beginnt und weshalb das Molverhältnis der Lauge im Außenraum im Laufe der Dialyse immer mehr abnimmt. Wenn im Außenraum als Ausgangsflüssigkeit eine Aluminatlauge angewandt wird, welche eine kleinere Konzentration, aber fast dasselbe Molverhältnis besitzt wie die im Innenraum befindliche Lauge, so zeigen auch diese Daten, weshalb das bis zum Maximum gestiegene Molverhältnis im Außenraum mit der Zeit wieder abnimmt. (Nach einer gewissen Zeit tritt nämlich aus dem Innenraum in den Außenraum eine Aluminatlauge über, welche ein kleineres Molverhältnis aufweist als die Ausgangslauge.)

Auf Grund unserer bei den Dialyseversuchen gemachten Erfahrungen haben wir uns das Ziel gesetzt, eine Aluminatlauge von bekannter Konzentration und bekanntem Molverhältnis mit einer zur Verfügung stehenden Aluminatlauge zu dialysieren.

Deren Konzentration soll kleiner, deren Molverhältnis jedoch möglichst dasselbe sein wie das der Ausgangslauge, um so auf der einen Seite des Diaphragmas eine Aluminatlauge mit möglichst kleinem Molverhältnis, auf der anderen Seite jedoch eine solche mit möglichst großem Molverhältnis und eventuell möglichst hoher Konzentration zu gewinnen. Günstigenfalls könnte man die bei der Dialyse gewonnene Lauge mit kleinem Molverhältnis zum Ausrühren benützen, mit einer Lauge mit größerem Molverhältnis könnte — nach dem Eindampfen — der spezifische Laugenverbrauch des Bauxitaufschlusses verringert werden. Im Falle eines Erfolges könnte also die Intensität des Kreislaufes im Bayer-Tonerdeverfahren erhöht werden.

Zu diesem Zweck muß — unter Aufrechterhaltung der bisherigen Folgerungen — die Änderung des Molverhältnisses und der Konzentration der Aluminatlaugen mittels Dialyse für ein bestimmtes Diaphragma den folgenden Faktoren entsprechend ausgeführt werden.

1. Zwischen den an beiden Seiten des Diaphragmas befindlichen Flüssigkeiten soll jederzeit ein großer Na_2O -Konzentrationsunterschied bestehen. Das gibt die Sicherheit, daß sich die Durchgangsgeschwindigkeit der Natriumionen durch das Diaphragma aus dem Raum höherer Konzentration in den Raum niedrigerer Konzentration zu hohen Werten hin verschiebt.

2. Die Temperatur erhöht die Diffusionsgeschwindigkeit der Natriumionen nach einer Exponentialfunktion; deshalb muß bei der optimalen Temperatur gearbeitet werden.

3. Die sich auf beiden Seiten des Diaphragmas befindenden Flüssigkeiten sollen gut umgerührt werden.

Tabelle 4. Molverhältnis der durch das Diaphragma in einzelnen Zeitabschnitten hindurchgegangenen Aluminatlauge

Versuchszeichen		2	3	4	5	6	7	8	
Diaphragma	Pauspapier	Zellophan					imprägniertes Leinen		
Temperatur	Zimmertemperatur	25°C	40°C	≈ 25°C	90°C	Zimmertemperatur			
Substanz im Außenraum	Wasser				Aluminatlauge		Wasser		
Zeitdauer von [h] [min]	bis [h] [min]	Molverhältnis							
0	1	∞							
0	1 30	58,15							
0	2			∞	18,2	22,7	7,89		
0	2 10		112,9						
0	3							5,63	
0	4						5,28		
1 30	2	20,03							
2	3	17,46							
2	4		7,42*	5,9	7,16				
2	5						10,95		
2	20					5,9			
3	4	16,82							
3	24							7,46	
4	5 45		12,51						
4	6	13,93							
4	7			5,08					
4	18						7,41		
4	21 30				3,82				
5	22						2,05		
5 45	22 15		3,52						
6	7	12,53							
7	8	9,24							
7	24 30			7,51*					
8	24	1,82							
20	49					2,46			
22 15	29 30		1,46						
49	146					1,44			

4. Es ist unser Ziel, aus dem Raum höherer Konzentration möglichst viel Na_2O in den Raum geringerer Konzentration zu überführen, was bei einer bestimmten Diaphragmenoberfläche und bestimmten Versuchsbedingungen von der Zeit abhängt, wobei jedoch der zu dem Ausgleich der Natriumionenkonzentration führende Vorgang möglichst rasch vonstatten gehen soll. Wir haben nämlich gesehen, daß die Durchgangsgeschwindigkeit der Aluminatkomplexe zwischen den beiden Räumen mit der Zeit im linearen Zusammenhang steht; je länger der Vorgang dauert, mit desto kleinerem – also für uns ungünstigerem – Molverhältnis wird die Aluminatlaugung in den vom Anfang der Dialyse gerechneten späteren Zeitabschnitten aus dem Raum höherer Konzentration in den Raum kleinerer Konzentration übertreten. Dadurch wird in der ersten Zeit der Dialyse das Molverhältnis der Aluminatlaugung, welches sich in der gewünschten Richtung verändert, verringert. Um das zu vermeiden, muß man eine der zu dialysierenden Laugenmenge entsprechend große Diaphragmenoberfläche anwenden. Damit jedoch bei den gegebenen Bedingungen (Konzentrationsunterschied, Temperatur usw.) die nötige Diaphragmenoberfläche nicht allzu groß wird, muß man ein Diaphragma auswählen, das eine hohe und selektive Durchlässigkeit aufweist.

Auf diesen Betrachtungen fußend, kann man das gesteckte Ziel am besten mittels der kontinuierlichen Gegenstrom-Dialyse erreichen.

Kontinuierliche Gegenstrom-Dialyse

Zu diesen Versuchen haben wir die in Bild 9 dargestellte Laboratoriumseinrichtung konstruiert. Diese ist der schematischen Darstellung entsprechend eine in Serie geschaltete Zellenreihe. Jede Zelle ist durch das Diaphragma geteilt, das zwischen den an die Eisenplatten angepreßten Gummidichtungen liegt. In die Eisenplatten sind die Ein- und Ausführleitungen für die Flüssigkeit eingebaut.

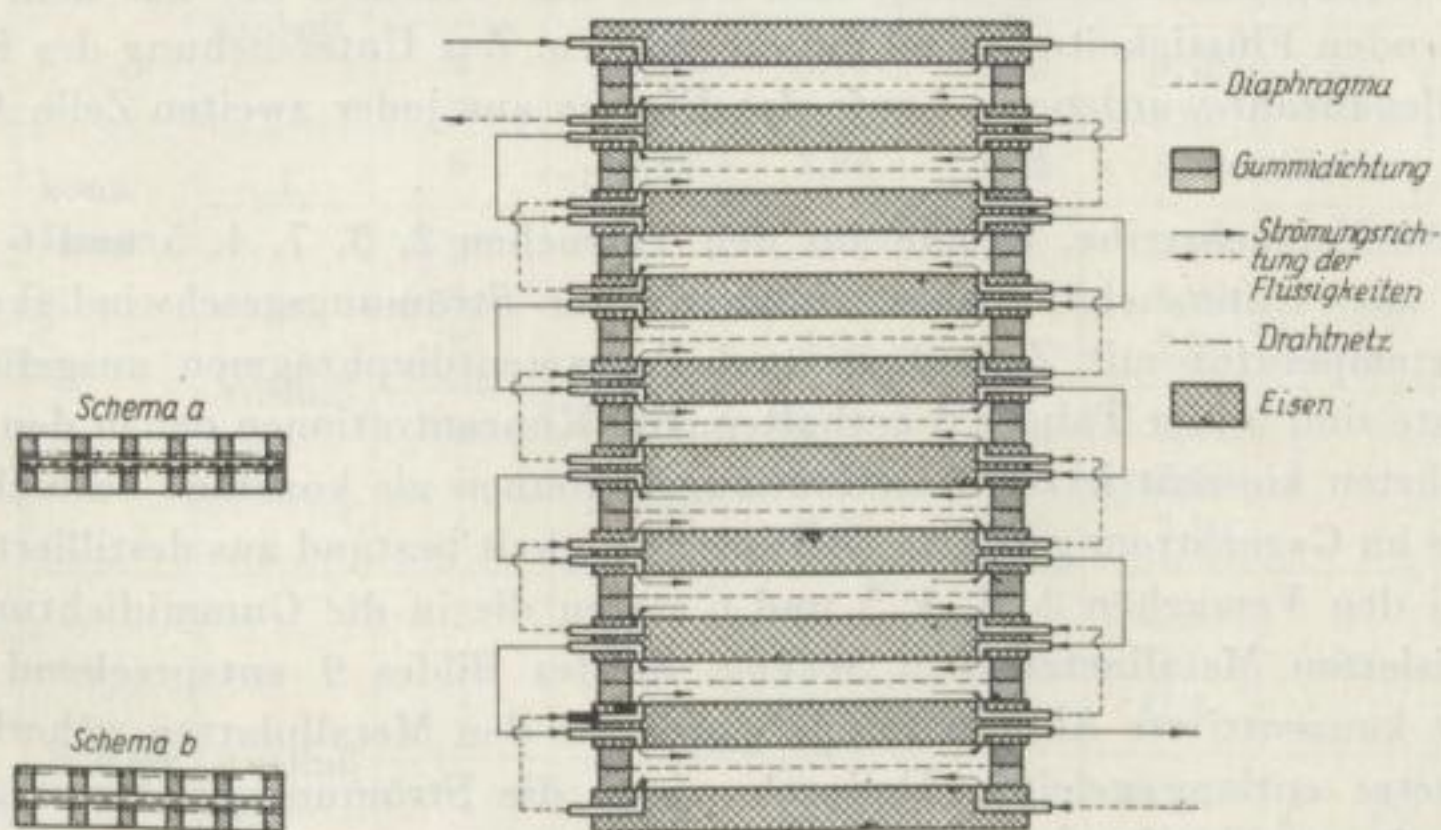


Bild 9. Prinzipieller Aufbau einer kontinuierlichen Gegenstrom-Dialysierung

Das Diaphragma liegt in einer Entfernung von 33 oder 41 mm von den Platten, da so die Diaphragmenoberfläche im Verhältnis zum Flüssigkeitsvolumen groß ist.

Die Figur zeigt die Gummidichtungen, welche die Flüssigkeit dazu zwingen, im Labyrinth der Dichtung in der angegebenen Richtung zu strömen. In dem Apparat ist also außer den im Gegenstrom geschalteten Zellen das Gegenstromprinzip auch innerhalb der einzelnen Zellen in der Richtung der Labyrinthverwirklicht. In die Gummidichtungen wurde auch ein Metallnetz einvulkanisiert, wodurch verhindert werden kann, daß die infolge der bei Flüssigkeiten eventuell auftretenden Druckschwankungen gedehnte Membran die für die Strömung bestimmten Kanäle versperrt. Da das Volumen zwischen dem Diaphragma und den Eisenplatten klein ist, wird die Strömungsgeschwindigkeit auch beim Durchfluß kleiner Flüssigkeitsmengen bedeutend sein: Dadurch ist die gute Vermischung der das Diaphragma entlangströmenden Flüssigkeit gewährleistet, und es wird auch ein Konzentrationsausgleich mittels Selbstdiffusion zwischen den in der Lösung weiter auseinanderliegenden Stellen mit verschiedener Konzentration verhindert. An einem Ende des Apparates wird in der Richtung, die in der Figur angegeben ist, die zur Dialyse gelangende konzentrierte Aluminatlauge und am anderen Ende die Dialysierflüssigkeit (Wasser oder verdünnte Aluminatlauge) eingeführt. Diese beiden Flüssigkeiten strömen also an beiden Seiten des Diaphragmas im Gegenstrom einander entgegen.

Die Zellen und Dichtungen sind so bemessen, daß je Zelle die Diaphragmenoberfläche 1 dm² beträgt. Bei den Versuchen ist immer die Anzahl der Zellen angegeben; diese bedeutet also gleichzeitig die angewandte Diaphragmenoberfläche in dm².

Unsere Versuche wurden mit aus einer Tonerdefabrik stammenden Aluminatlaugen durchgeführt; als Diaphragma wurden Zellophan und Pergamentpapier verwendet. Der Vorgang der Gegenstrom-Dialyse wurde in Abhängigkeit von der Zellenanzahl und der Strömungsgeschwindigkeit untersucht.

Die Strömungsgeschwindigkeiten sind durch das Volumen der aus dem Apparat austretenden Flüssigkeiten in ml/min angegeben. Zur Untersuchung des Einflusses der Zellenanzahl wurden im Laufe der Dialyse aus jeder zweiten Zelle Analysenmuster genommen.

Die erste Versuchsreihe, welche aus den Versuchen 2, 3, 7, 4, 5 und 6 bestand, wurde zur Untersuchung des Einflusses der Strömungsgeschwindigkeiten bei Zimmertemperatur mit Zellophan- und Pergamentdiaphragmen ausgeführt. Die Resultate sind in der Tabelle 5 enthalten. Die Konzentrationen der in den Apparat eingeführten konzentrierten Aluminatlaugen können als konstant betrachtet werden, die im Gegenstrom geführte Dialysierflüssigkeit bestand aus destilliertem Wasser. Bei den Versuchen 2, 3, 4, 5 und 6 waren die in die Gummidichtungen einvulkanisierten Metallnetze dem Schema b) des Bildes 9 entsprechend verteilt, und die konzentrierte Aluminatlauge wurde die den Metallplatten näherliegenden Metallnetze entlang geleitet. Dadurch wurde die Strömungsgeschwindigkeit der konzentrierten Aluminatlauge bei identischen Ausflußgeschwindigkeiten im Apparat größer als die Strömungsgeschwindigkeit des Dialysierwassers. Bei dem Versuch 7

Tabelle 5. Zusammensetzung der Eingangs- und Ausflußflüssigkeiten der kontinuierlichen Gegenstromdialyse. Diaphragma: bei den Versuchen 2, 3, 7 Zellophan, bei den Versuchen 4, 5, 6 Pergament; Zellenanzahl: 9

Ausflußgeschwindigkeiten: ml/min			10	20	30	40	50	80		
			Ver- suchs- zeichen							
k. Na ₂ O [g/l]	konz. Lauge	Einlauf	2				196,8			
			3	196,8	196,8	196,8	196,8	196,8		
			7		201,8		201,8	201,8		
		Auslauf	4	198,3	198,3	198,3	198,3			
			5	198,3	198,3	198,3	198,3			
			6	201,8	201,8	201,8	201,8			
			Wasser	Auslauf	2				117,8	
					3	86,8	114,7	102,2	125,5	127,1
					7		124,0		139,5	
	Wasser	Auslauf	4	139,5	139,5	161,2	167,4			
			5	111,2	120,9	147,2	158,2			
			6	117,8	114,8	148,8	155,0			
			Mol- ver- hältnis	konz. Lauge	2				3,75	
					3	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75
					7		3,88		3,88	3,88
	Ausfluß	4		3,70	3,70	3,70	3,70			
		5		3,70	3,70	3,70	3,70			
		6		3,88	3,88	3,88	3,88			
Wasser	Ausfluß	2				2,60				
		3	2,58	2,68	2,56	2,90	2,84			
		7		2,98		2,96				
		4	2,96	2,98	3,25	3,34				
		5	2,56	2,74	3,05	3,20				
		6	2,80	2,78	3,21	3,30				
Wasser	Ausfluß	2				15,8				
		3	13,1	15,4	14,8	17,0	17,6			
		7		18,9		21,5				
		4	32,4	32,8	35,2	37,6				
		5	21,7	21,8	26,1	28,5				
		6	20,8	20,6	26,2	28,8				

wurden die Metallnetze dem Schema a) des Bildes 10 entsprechend in den Apparat eingesetzt; so waren die zu beiden Seiten der Diaphragmenoberfläche befindlichen Volumina – und dementsprechend bei gleicher Ausflußgeschwindigkeit auch die Strömungsgeschwindigkeiten im Apparat – die gleichen.

Aus der Tabelle 5 kann man entnehmen, daß bei einem Zellophandiaphragma eine konzentrierte Aluminatlauge mit einem Molverhältnis von 3,75 bis 3,88 in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit eine verdünntere Aluminatlauge mit einem Molverhältnis von 2,58 bis 3,26 ergibt. Das Dialysierwasser verläßt den Apparat als eine verdünnte Aluminatlauge mit einem Molverhältnis von 13,1 bis 21,5. Bei einem Pergamentdiaphragma wird das Molverhältnis der konzentrierten Aluminatlauge auf 2,56 bis 3,34 verringert und das Wasser in eine verdünnte Aluminatlauge mit einem Molverhältnis von 20,6 bis 37,6 umgewandelt.

Unseren Beobachtungen zufolge steigt das Molverhältnis der zu beiden Seiten des Apparates austretenden Aluminatlaugen mit dem Ansteigen der Strömungsgeschwindigkeit an. Wenn wir die Seite des Apparates, durch welche die zu dialysierende Aluminatlauge geführt wird, der Kürze halber im weiteren *konzentrierte Seite* und jene, durch welche die Dialysierflüssigkeit (Wasser oder verdünnte Aluminatlauge) fließt, *verdünnte Seite* nennen, so zeigen die Resultate, daß mit der Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit die Konzentration der an der konzentrierten Seite austretenden Aluminatlauge ansteigt und diejenige der an der verdünnten Seite austretenden Aluminatlauge abnimmt.

Zur Untersuchung des intermediären Ablaufes der Dialyse wurden aus jeder zweiten Zelle Analysenmuster entnommen. Bild 10 zeigt die Konzentrationen der konzentrierten und verdünnten Lösung in Abhängigkeit von der Zellenanzahl bei verschiedenen Ausflußgeschwindigkeiten mit Angabe der Versuchsnummer. Aus diesen Werten wurden die zwischen der konzentrierten und verdünnten Seite auftretenden Konzentrationsunterschiede berechnet und in Bild 11 dargestellt. Die aus der Analyse der konzentrierten Seite berechneten Molverhältnisse sind in Abhängigkeit von der Zellenanzahl für verschiedene Ausflußgeschwindigkeiten in Bild 12 dargestellt. Im Bild wurden die aus verschiedenen Ausgangsmolverhältnissen ausgehenden Geraden durch Parallelverschiebung alle zu dem Ausgangsmolverhältnis von 4 versetzt.

Zur eingehenden Untersuchung des Einflusses der Strömungsgeschwindigkeit auf den Dialysiervorgang wurde eine zweite Versuchsreihe durchgeführt, welche aus den in Tabelle 6 zusammengestellten Versuchen 8 bis 14 besteht. Die Zellenanzahl wurde verdoppelt, und bei allen Versuchen wurde ein Zellophandiaphragma benützt. Die in den als Diaphragmenstütze dienenden Gummidichtungen eingebetteten Metallnetze wurden so in den Apparat eingesetzt, daß zu beiden Seiten des Diaphragmas die Flüssigkeitsvolumina gleich waren. Es wurden Aluminatlaugen mit fast gleicher Ausgangskonzentration dialysiert, als Dialysierflüssigkeit wurde ebenfalls Wasser benützt.

Bei den bisherigen Versuchen haben wir jedoch festgestellt, daß die konstante Ausflußgeschwindigkeit der Flüssigkeiten aus dem Dialysator nicht mit der konstanten Zuflußgeschwindigkeit identisch ist. Aus dem Wasser oder der verdünnten Lauge

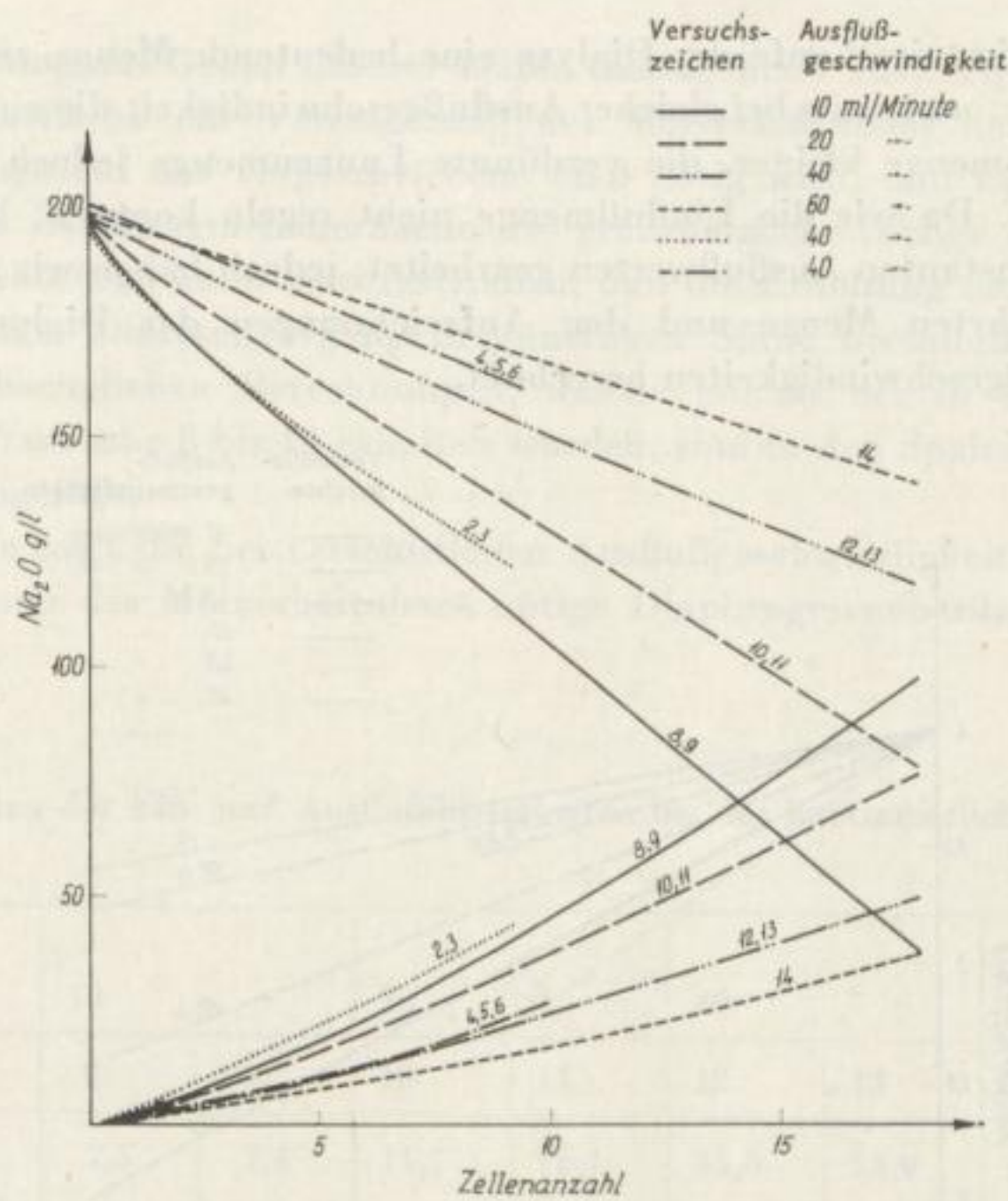


Bild 10. An der konzentrierten und verdünnten Seite gemessene Konzentrationen

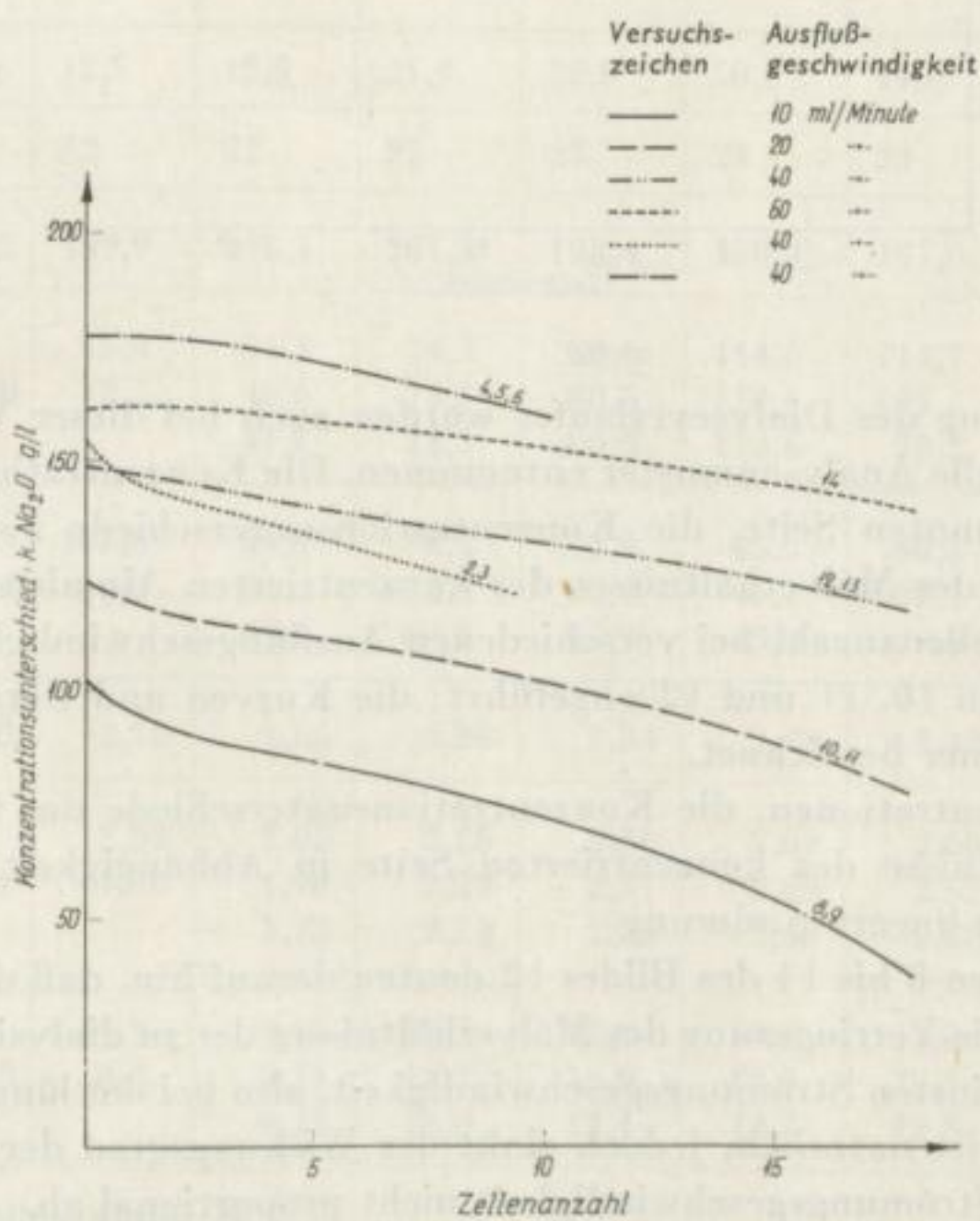


Bild 11. Konzentrationsunterschiede zwischen den beiden Räumen

diffundiert im Laufe der Dialyse eine bedeutende Menge zur konzentrierten Seite hinüber, und so ist bei gleicher Ausflußgeschwindigkeit die eingeführte konzentrierte Laugenmenge kleiner, die verdünnte Laugenmenge jedoch größer als die ausgetretene. Da wir die Einflußmenge nicht regeln konnten, haben wir auch weiter mit konstanten Ausflußwerten gearbeitet, jedoch haben wir aus den Messungen der eingeführten Menge und den Aufzeichnungen der Dialysendauern die wahren Einflußgeschwindigkeiten berechnet.

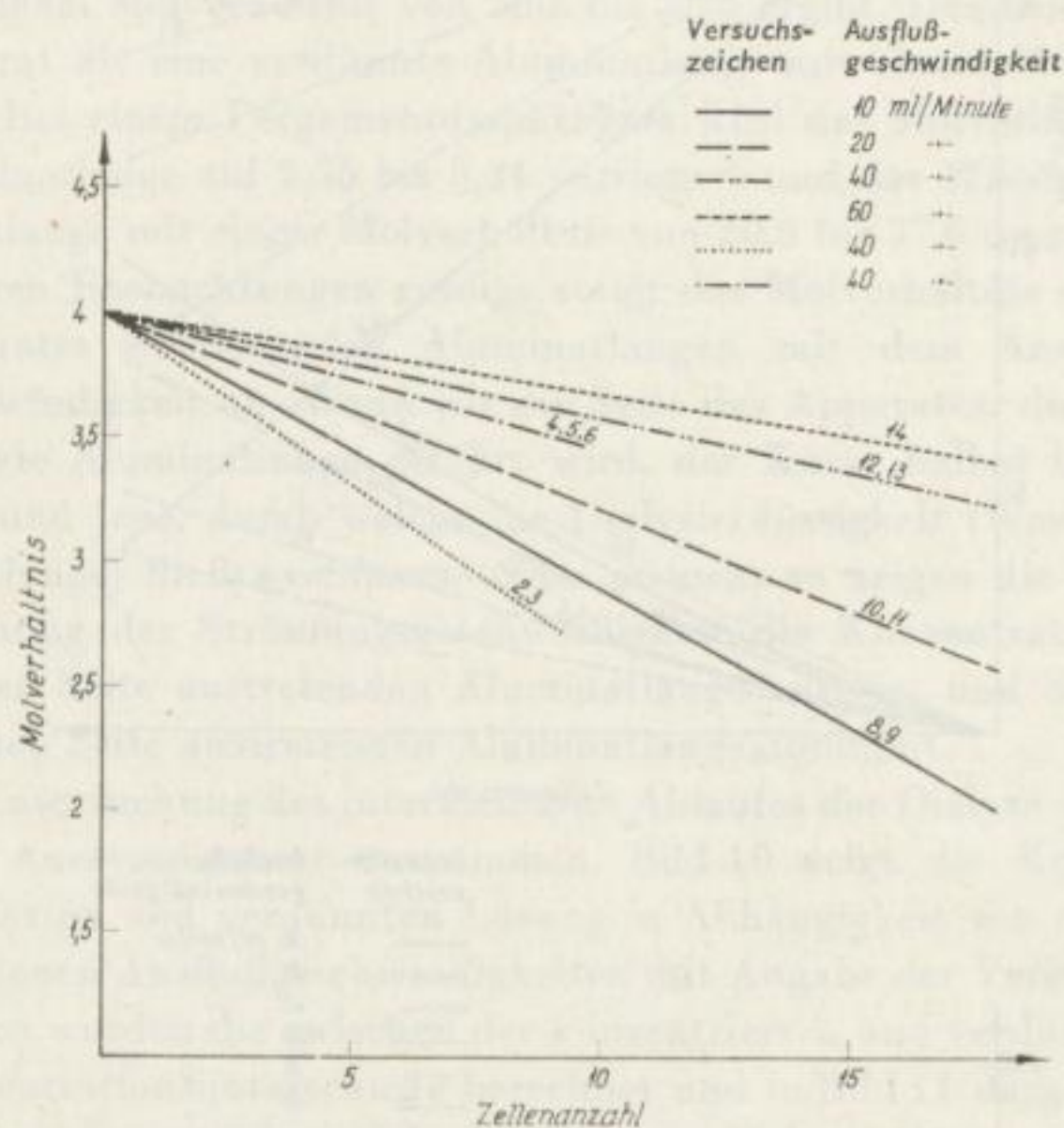


Bild 12. Änderung des Molverhältnisses der Aluminatlauge während der Dialyse in Abhängigkeit von der Zellenanzahl

Zur Klärung des Dialyseverlaufes wurden auch bei dieser Versuchsreihe aus jeder zweiten Zelle Analysenmuster entnommen. Die Konzentrationen der konzentrierten und verdünnten Seite, die Konzentrationsunterschiede zwischen diesen und die Änderung des Molverhältnisses der konzentrierten Aluminatlauge in Abhängigkeit von der Zellenanzahl bei verschiedenen Ausflußgeschwindigkeiten sind ebenfalls in den Bildern 10, 11 und 12 angeführt; die Kurven und Geraden sind mit der Versuchsnummer bezeichnet.

Die Konzentrationen, die Konzentrationsunterschiede der beiden Räume und die Molverhältnisse der konzentrierten Seite in Abhängigkeit von der Zellenanzahl zeigen eine lineare Änderung.

Die Geraden 8 bis 14 des Bildes 12 deuten darauf hin, daß der beste Effekt in Hinsicht auf die Verringerung des Molverhältnisses der zu dialysierenden Aluminatlauge bei der kleinsten Strömungsgeschwindigkeit, also bei der längsten Verweilzeit erzielt wird. Das ist natürlich, jedoch sinkt der Wirkungsgrad der Dialyse mit der Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit nicht proportional ab.

Wenn man die Feststellung auf Grund unserer Daten dahingehend auswerten will, welche Diaphragmenoberfläche zur Verringerung des Molverhältnisses der konzentrierten Aluminatlauge auf das vorgeschriebene Maß nötig wird, und zwar so, daß zu der Einheit der Diaphragmenoberfläche die größtmögliche Menge der zu dialysierenden Lauge gehört, so kann man feststellen, daß die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit den Dialysenvorgang in günstigem Sinne beeinflusst. Die Resultate unserer diesbezüglichen Berechnungen, welche mittels der in Bild 12 enthaltenen Daten der Versuche 8 bis 14 erhalten wurden, sind in den Spalten 1 : 1 der Tabelle 7 zusammengefaßt.

Die Spalte 1 der Tabelle zeigt die bei verschiedenen Ausflußgeschwindigkeiten zur gewünschten Verringerung des Molverhältnisses nötige Diaphragmenoberfläche in dm^2 .

Tabelle 6. Zusammensetzung der Ein- und Ausflußflüssigkeiten bei der kontinuierlichen Gegenstromdialyse

Ausflußgeschwindigkeiten: ml/min		10		20		40		60		
Versuchszeichen		8	9	10	11	12	13	14		
Einflußgeschwindigkeit: ml/min	konz. Lauge	7,5	7,5	15,7	16,1	35,0	33,0	58		
	Wasser	12,5	12,5	25,9	25,0	50,0	49,0	75		
Temperatur [°C]		22	22	22	23	24	23	18		
k. Na_2O [g/l]	konz. Lauge	Einfluß	199,9	198,4	201,5	198,4	198,4	197,0	198,4	
		Ausfluß	55,9	51,1	74,5	80,6	114,6	114,7	133,3	
	Wasser	Ausfluß	32,5	49,6	74,5	80,6	114,6	105,4	136,3	
		Ausfluß		41,8	74,5	80,6	114,6	99,2	136,3	
	Wasser	Ausfluß	103,8	89,9	68,2	72,9	45,0	46,5	37,2	
		Ausfluß	99,2	91,4	74,5	72,9	45,7	51,1	36,4	
Mol- ver- hältnis	konz. Lauge	Einfluß	3,76	3,86	3,88	3,84	3,48	3,43	3,58	
		Ausfluß	2,02	2,05	2,28	2,36	2,60	2,66	2,88	
	Wasser	Ausfluß	1,56	1,90	2,29	2,37	2,60	2,52	2,91	
		Ausfluß		1,73	2,28	2,36	2,60	2,42	2,88	
	Wasser	Ausfluß	9,7	9,19	12,2	13,0	14,5	12,0	14,9	
		Ausfluß	8,4	9,11	11,7	12,9	12,7	12,5	16,2	
			9,33	12,0	13,1	12,3	12,8	16,1		

Diaphragma: Zellophan; Zellenanzahl: 18

Die Werte in Spalte 2 bedeuten das Verhältnis der Aluminatlaugenmenge und der Diaphragmenoberfläche, also die zu 1 dm² der Diaphragmenoberfläche gehörige Aluminatlaugenmenge.

In der Spalte 3 wurden noch die zur Dialyse der bei den größten Strömungsgeschwindigkeiten erzielten Aluminatlaugenmenge bei kleineren Strömungsgeschwindigkeiten nötigen Diaphragmenoberflächen angegeben. Mit dem Anstieg der Strömungsgeschwindigkeit nimmt die auf die Menge der zu dialysierenden Aluminatlaugenmenge bezogene Diaphragmenoberfläche ab.

Tabelle 7. Werte über den infolge veränderter Strömungsgeschwindigkeit beeinflussten Dialysenvorgang

		1 [dm ²] Diaphragma		2 [ml/dm ²] Diaphragma		3 [dm ²] Diaphragma/60 ml	
Volumenverhältnis verd./konz. Seite		1 : 1	4 : 1	1 : 1	4 : 1	1 : 1	4 : 1
Mol- verhältnis- abnahme	Ausflußge- schwindig- keit [ml/min]						
4-3,6	10	3,55		2,818		21,3	
	20	5,0		4,0		15,0	
	40	91,5	2,85	4,37	14,05	13,72	
	60	11,8		5,083		11,8	
4-3,4	10	5,35		1,869		32,1	
	20	7,5		2,666		22,5	
	40	13,9	4,3	2,877	9,3	20,85	
	60	17,6		3,41		17,6	
4-3,2	10	7,15		1,398		28,6	
	20	10,0		2,0		20,0	
	40	18,2	5,7	2,198	7,01	18,2	
	60						
4-3,0	10	9,0		1,111		18,0	
	20	12,5		1,60		12,5	
	40		7,15		5,59		
	60						
4-2,8	10	10,8		0,926		21,6	
	20	15,0		1,333		15,0	
	40		8,65		4,62		
	60						
4-2,6	10	12,55		0,797		25,1	
	20	17,5		1,143		17,5	
	40						
	60						

Aus den Daten der Versuche 8 bis 14 wurden für die untersuchten Strömungsgeschwindigkeiten die je Zelle und je h im Durchschnitt durchgegangenen Na_2O - und Al_2O_3 -Mengen angegeben. Die Resultate sind in der Tabelle 8 angeführt. Sie zeigen eindeutig, daß die durch die Einheit der Diaphragmenoberfläche in der Zeiteinheit durchgehende Na_2O -Menge mit dem Anstieg der Strömungsgeschwindigkeit proportional ansteigt. Die durchgegangene Al_2O_3 -Menge steigt in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit wesentlich langsamer an, deshalb ist bei größerer Strömungsgeschwindigkeit das Molverhältnis der durch das Diaphragma hindurchgegangenen Lauge höher; also werden Laugen mit besserem Molverhältnis erzielt.

Tabelle 8. In der Zeiteinheit durch die Diaphragmenoberflächen-Einheit passierte durchschnittliche Na_2O - und Al_2O_3 -Menge als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit

Ausflußgeschwindigkeiten [ml/min]	10	20	40	60
Das Diaphragma passierte				
Na_2O g/dm ² · h	3,453	5,218	7,067	9,27
Al_2O_3 g/dm ² · h	0,757	0,758	1,135	1,397
Molverhältnis	7,5	11,32	10,24	10,91

Die aus den Kurven des Bildes 12 erhaltenen und in der Tabelle 7 zusammengefaßten Resultate sind also auch durch die Berechnung bestätigt worden.

Es muß noch die wesentliche Tatsache erwähnt werden, daß durch Erhöhung des Volumenverhältnisses der verdünnten/konzentrierten Seite die Menge der zur Diaphragmenoberflächen-Einheit gehörigen Lauge weiter erhöht werden kann.

In Bild 12 war für die Geraden 2 und 3 das Volumenverhältnis der verdünnten/konzentrierten Seite 4 : 1, für die Geraden 12 und 13 jedoch 1 : 1. In beiden Fällen betrug die Strömungsgeschwindigkeit 40 ml/min, und die Ausgangskonzentrationen der zu dialysierenden Laugen können ebenfalls als identisch betrachtet werden, und trotzdem war bei einem Volumenverhältnis von 4 : 1 die Abnahme des Molverhältnisses der zu dialysierenden Lauge viel günstiger als bei einem Volumenverhältnis von 1 : 1. Bei dem Volumenverhältnis von 4 : 1 nimmt das Molverhältnis in Abhängigkeit von der Zellenanzahl viel mehr ab als bei einer Ausflußgeschwindigkeit von 10 ml/min und einem Volumenverhältnis von 1 : 1.

Das wird auch durch die numerischen Daten der Tabelle 7 belegt. Bei den Geraden 4, 5 und 6 des Bildes 12 bestand das Diaphragma aus Pergament, das Volumenverhältnis der verdünnten/konzentrierten Seite betrug 4 : 1, die Ausflußgeschwindigkeit war 40 ml/min. In diesem Fall war die Abnahme des Molverhältnisses in Abhängigkeit von der Zellenanzahl viel ungünstiger als bei dem Zellophandiaphragma und kaum besser als die bei einem Volumenverhältnis 1 : 1 und einer Ausflußgeschwindigkeit von 40 ml/min mit Zellophandiaphragma erhaltenen Werte.

Bei den Versuchen 2 und 3 wurde die Verteilung der Verunreinigungen der betrieblichen Aluminatlauge im Verlauf der Dialyse untersucht. Die Resultate sind in der Tabelle 9 enthalten. Die Anionen der in der Aluminatlauge enthaltenen verunreinigenden Salze diffundieren wesentlich langsamer durch das Zellophandiaphragma als die Natriumionen. Infolgedessen werden sie in der dialysierten Lauge angereichert, und auf der verdünnten Seite entsteht eine relativ reine Lauge.

Tabelle 9. Verteilung der Verunreinigungen der betrieblichen Aluminatlauge während der kontinuierlichen Dialyse

Art der Verunreinigung	Na ₂ CO ₃	F	C	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	Na ₂ O ⁻
konz. Einfluß g/l	86,2	2,47	3,72	0,59	0,64	288,2
Lauge Ausfluß g/l	83,0	2,01	2,91	0,415		192,2
Wasser Ausfluß g/l	2,44	0,24	0,18	0,143	0,016	61,1
die auf Grund der Na ₂ O-Verteilung zwischen verd. Seite/konz. Seite berechnete Konzentration der Verunreinigung in den Ausflüssen	konz. Seite 57,45 verd. Seite 18,28	1,647 0,524	2,48 0,789	0,393 0,125	0,427 0,135	
Durch das Diaphragma pass. prozentuale Menge der Verunreinigung der konz. Lauge	3,22	11,06	5,50	27,6	2,84	

Die bei der Dialyse erreichte Abtrennung der schädlichen Salze in der betrieblichen Aluminatlauge schafft eine günstigere Lage für die intensivere Entfernung der verunreinigenden Salze als nach den bisherigen Methoden.

Der Einfluß der organischen Substanz bei der Aluminiumoxid- erzeugung nach Bayer

Von *Károly Solymár* und *Sándor Zsindely*, Budapest

Einleitung

Bei dem Bayer-Verfahren lösen sich auch organische Verbindungen in der im Kreislauf geführten Aluminatlauge auf. Die organische Substanz befindet sich in der Lauge in Form bräunlichroter und farbloser Verbindungen und kann ihrem Ursprung entsprechend in drei Gruppen geteilt werden:

- a) genetische organische Substanzen vom Bauxit
- b) Zersetzungsprodukte jener organischen Stoffe, welche zur Verbesserung der Rotschlamm sedimentation dem System absichtlich zugegeben wurden (Mehl, Stärke)
- c) sonstige Verunreinigungen (Holz, Pakura, Schmieröl usw.)

Bei einem gut geführten Betrieb kann die letzte Gruppe vernachlässigt werden. Die ungarischen Bauxite, besonders diese von Iszkaszentgyörgy, sind verhältnismäßig reich an organischen Substanzen. Nach *Pearson* [1] ist der in der Lauge lösliche organische Substanzgehalt zweimal größer als jener der jugoslawischen und achtmal größer als der der französischen Bauxite und wird nur durch den Bauxit von Jamaica überboten.

Die organische Substanz beeinflußt die Vorgänge des Bayer-Verfahrens ungünstig, sie behindert die Sedimentation des Rotschlammes, vermindert den Ausrühreffekt, erschwert das Eindicken der Lauge und das Entfernen der Ballastsalze. In Ungarn traten die von der organischen Substanz hervorgerufenen Schwierigkeiten hauptsächlich in der Tonerdefabrik von Almásfüzitő auf, nachdem das Naßmahlen des Bauxites eingeführt wurde, wobei die Gleichgewichtskonzentration der organischen Substanz in der Aluminatlauge binnen zwei Monaten auf mehr als das Doppelte gestiegen ist.

Da im allgemeinen die organische Substanz in anderen Ländern kein ernstes Problem gestellt hat, findet man in der Literatur diesbezüglich nur wenige und nur auf Teilprobleme beschränkte Daten. Die Verfasser bemühten sich gemeinsam mit *I. Fehér*, den Ursprung, die Zusammensetzung und den Einfluß der organischen Substanz auf die Tonerdeerzeugung näher zu untersuchen [2] [3] [4]. Man benötigte dazu auch eine zuverlässige analytische Methode, die unter der Mitarbeit von

L. Maros ausgearbeitet wurde [5] [6]. Auch in der Tonerdefabrik von Almásfüzitő entwickelte sich eine aktive Forschungstätigkeit, wo *J. Mátyási*, *K. Németh* und *M. Orbán* den kolloidalen Charakter [7], den auf die einzelnen Teilvorgänge des Bayer-Verfahrens ausgeübten Effekt [8] [9] der organischen Substanz sowie die Möglichkeiten des Entfernens derselben aus der Aluminatlauge [10] studierten.

1. Untersuchung der organischen Substanz des Bauxites

Am Anfang der Arbeit muß die Frage geklärt werden, in welcher Form die organische Substanz in dem Bauxit vorliegt. *T. Gedeon* [11] setzte auf Grund seiner Bauxit-aufschlußversuche die Existenz organischer Vanadinverbindungen voraus. *F. Matthes* und *H. Bach* [12] [13] wiesen darauf hin, daß in den Bauxiten von Jugoslawien keine Huminsäuren anwesend seien, sondern daß deren verschiedene Homologe, von dem Druck abhängig, beim Aufschluß entstehen würden. Demgegenüber halten *W. Fulda* und *H. Ginsberg* [14] den organischen Substanzgehalt der Bauxite für Huminsäuren. Die Huminsäuren zersetzen sich bei der Erhitzung, und scheiden sich nach *W. A. Mazelj* [15] hauptsächlich in Form von Karbonaten aus der Dicklauge aus, ein kleinerer Teil wird mit dem Hydrat und dem Rotschlamm entfernt. *Don Utley* [16] untersuchte die 0,3 bis 0,6% Kohlenstoff enthaltenden Bauxite von Arcansas und stellte fest, daß der größte Teil der im Bauxit befindlichen organischen Substanzen von dem an der Oberfläche befindlichen Lignin herrührt und einen huminsäureartigen Charakter besitzt. Er extrahierte vom Bauxit 52 bis 56% kohlenstoffhaltige Huminsäure. *F. F. Wolf* und *O. I. Pudowkina* [17] teilten den organischen Substanzgehalt der Bauxite in: in Lauge lösliche, 58% C, 4% H und 36% O enthaltende Humine und in Lauge unlösliche Bitumine ein. Zwischen dem Lignin und der Huminsäure besteht laut Literaturangaben große genetische Verwandtschaft [18] [19] [20] [21]. Von den Pflanzenfasern bzw. Pflanzenresten kann das Lignin entweder so isoliert werden, daß man die Fasern auflöst oder daß man das Lignin und die Huminsäure gemeinsam in Lauge oder in alkalischem Alkohol auflöst und sie von der dunkelbraunen Lösung mittels Salzsäure abscheidet [22] [23]. *H. Pallmann* [24] hält das Lignin für röntgenamorph [24], die Humussäure für kryptokristallin. *Buzágh* [25] und Mitarbeiter zählten das Lignin und die Humussäure auf Grund der ultramikroskopischen Untersuchungen sowie Diffusions-, Ultrafiltrier- und Peptisationseigenschaften zu den Eukolloiden. Da den Literaturdaten und auch eigenen Erfahrungen gemäß die Anwesenheit von Huminsäure in den Aluminatlaugen vorausgesetzt werden konnte, wurden die oben angegebenen Versuche zwecks Isolierung und Untersuchung der huminsäureartigen organischen Substanz durchgeführt.

Der Hauptgrund der Versuche war das Studium des auf den Bayer-Prozeß ausgeübten Effektes der organischen Substanz; die eventuelle Änderung des im Bauxit befindlichen organischen Substanzgehaltes während des Aufschlusses wurde nicht untersucht. Nach den Aufschlußversuchen löst sich ungefähr 50% des Kohlenstoffgehaltes der Bauxite in der Lauge auf, welcher Wert mit den Daten anderer Forscher gut übereinstimmt [8] [16] [17].

a) Das Ausscheiden und die Zusammensetzung der Huminsäurefraktion

Erfahrungsgemäß reichert sich die organische Substanz am stärksten im von der Dicklauge abfiltrierten Salz an, und so wurde die Isolation von diesem vorgenommen. Das Laugensalz wurde in Wasser gelöst und die Hauptmenge der Ballastsalze mittels fraktionierter Kristallisation entfernt. Danach wurde die gesamte organische Substanz enthaltende Mutterlauge mit Salzsäure angesäuert, um die wasserunlöslichen, größeres Molegewicht besitzenden organischen Säuren, welche 20% des gesamten organischen Substanzgehaltes ausmachen, trennen zu können. Die in der Lösung gebliebenen Verbindungen, welche ebenfalls einen säureartigen Charakter besaßen, wurden aus der schwach alkalischen Lösung in Form ihrer Barium- bzw. Kalziumsalze abgeschieden. Diese Fraktion machte weitere 60% des gesamten organischen Kohlenstoffgehaltes aus. Die noch in der Lösung gebliebenen letzten 20% der organischen Substanz werden beim Kochen in saurer Lösung verflüchtigt. Die mit Salzsäure ausgeschiedene und in der Lauge mit bräunlichroter Farbe lösliche Huminsäurefraktion, welche auch als färbende Substanz bezeichnet wurde, kann durch wiederholtes Ausfällen soweit gereinigt werden, bis die Menge an organischen Verunreinigungen kleiner als 1% blieb. Die Zusammensetzung dreier solcher gereinigten Substanzen, zwei von der Tonerdefabrik Almásfüzitö und eine von Magyaróvár, wird auf Grund der analytischen Bestimmungen von *Medzihradsky-Schweiger* (Univ. Budapest) in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Die Daten wurden auf aschenfreien Zustand bezogen.

Tabelle 1. Chemische Zusammensetzung einiger mittels Säure ausgeschiedener huminsäureartiger, organischer Substanzproben

Probe Element	Almásfüzitö I		Almásfüzitö II		Mosonmagyaróvár	
	Masse-%	Atom-%	Masse-%	Atom-%	Masse-%	Atom-%
C	61,22	42,0	60,37	43,9	66,86	42,6
H	5,00	41,2	4,31	37,6	5,86	44,8
O	29,95	15,4	30,92	16,8	24,29	11,6
N	1,35	0,8	1,27	0,8	0,88	0,5
S	2,48	0,6	3,11	0,9	2,14	0,5

Aus den Daten geht hervor, daß die Probe von Mosonmagyaróvár wasserstoffreicher und sauerstoffärmer ist als die Proben von Almásfüzitö. Der Stickstoff- und Schwefelstoffgehalt sind zwar gering und wahrscheinlich nur als Verunreinigung anwesend, doch erfordert diese Frage wegen der in der Literatur auffindbaren, sich widersprechenden Daten noch weitere Untersuchungen.

Auf Grund der Löslichkeit gehört die mittels Salzsäure ausgeschiedene färbende organische Substanz zu den wasserunlöslichen starken Säuren, deren Äquivalentmasse 165 bis 170 beträgt [26]. Ihre Zusammensetzung kann in einem Dreieckdiagramm dargestellt werden [28] (Bild 1). (Der Schwefel- und Stickstoffgehalt wurde

wegen seiner Geringfügigkeit nicht in Betracht gezogen.) Nach Bild 1 ist die ausgeschiedene organische Substanz eine lignithaltige Braunkohle oder eine ähnliche huminsäure- und huminhaltige Substanz. Im weiteren wird deshalb diese Fraktion der organischen Substanz als Huminsäurefraktion bezeichnet. In Bild 1 wurden die nachweisbaren Atomprozent-Verschiebungen während der Verkohlung sowie die Fläche der Bitumine, Humine und Oxinite eingezeichnet. Die in Bild 1 sichtbare senkrechte Linie, deren zwei Endpunkte die Oxalsäure bzw. das Benzol sind, teilt das Diagramm in zwei Teile: Links befinden sich — abgesehen von einigen Ausnahmen — die aliphatischen, rechts die zyklischen Verbindungen. Auf Grund dieser Elementarzusammensetzung könnte man vielleicht an eine zyklische Struktur denken.

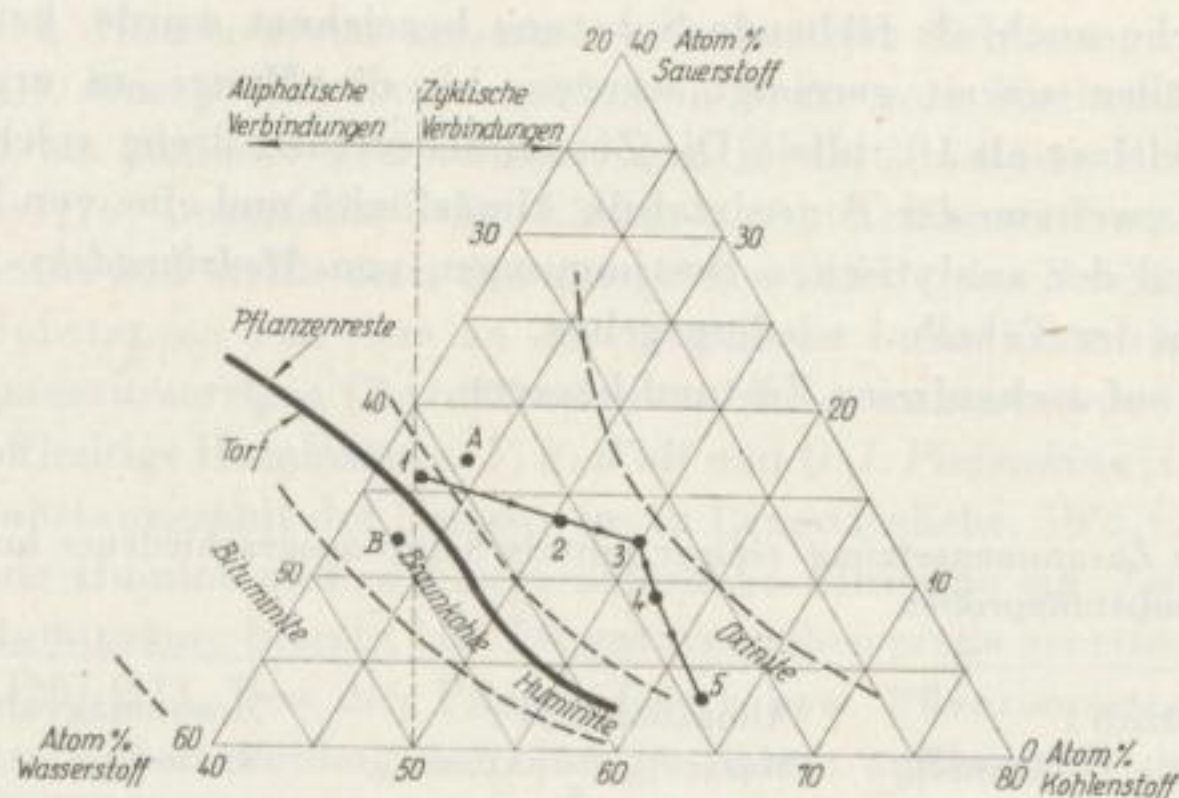


Bild 1. Zusammensetzung von organischen Substanzproben

- 1 Mit Salzsäure ausgeschiedene huminsäureartige organische Substanzprobe von Almásfüzitő (Probe I)
- 2 Wie Probe 1 nach 2stündigem Brennen bei 250°C
- 3 Wie Probe 1 nach 2stündigem Brennen bei 325°C
- 4 Wie Probe 1 nach 2stündigem Brennen bei 400°C
- 5 Wie Probe 1 nach 2stündigem Brennen bei 600°C
- A Mit Salzsäure ausgeschiedene huminsäureartige organische Substanzprobe von Almásfüzitő (Probe II)
- B Mit Salzsäure ausgeschiedene huminsäureartige organische Substanzprobe von Mosonmagyaróvár

b) Das Brennen sowie die derivatographischen Untersuchungen der Huminsäurefraktion

Es wurden Proben einer Huminsäurefraktion (Farbsubstanz) im geschlossenen Tiegelofen in Anwesenheit von Luft bei Temperaturen von 250, 325, 400 bzw. 600°C gebrannt. Die Substanz verliert ungefähr bei 100°C ihren geringen Wassergehalt, dann beginnt unter Kohlendioxidentwicklung die Zersetzung. Zuerst schwellt die Substanz auf, dann trat eine Verkohlung ein, schließlich verbrannte sie beim weiteren Brennen bis 1000°C, und es blieb nur eine kleine Menge (ungefähr 1%) von anorganischen Verunreinigungen stammende Asche zurück. Die Änderung der Zusammensetzung beim Brennen, auf aschenfreie Substanz bezogen, ist aus der Tabelle 2 zu entnehmen. Bei der Berechnung der Atomprozente wurden die Mengen des Stickstoffes und des Schwefels vernachlässigt. Die Verkohlung kann gut mit der Änderung der Zusammensetzung verfolgt werden (s. Bild 1). Mit steigender Verkohlung vermindert sich die Löslichkeit der Substanz in der Aluminatlauge, da sich die huminartige, färbende organische Substanz zuerst zu Oxinit, dann zu Kohle zersetzt. Beim Brennen tritt eine Decarboxylierung ein. Dieser Vorgang wird durch das starke Anwachsen der in alkoholiger Lösung potentiometrisch bestimmbarer Äquivalentmasse gekennzeichnet.

Tabelle 2. Einfluß des Brennens auf die Änderung der Elementarzusammensetzung der mittels Säure ausgeschiedenen organischen Substanzprobe von Almásfüzitö

Probe	Masse-%					Atom-%		
	C	H	O	N	S	C	H	O
Originalprobe	61,22	5,00	29,93	1,95	2,48	42,7	41,6	15,7
Brenn- temperatur								
250° (2 h)	67,69	3,92	25,16	0,60	2,62	50,7	35,2	14,1
325° (2 h)	71,28	3,49	22,08	0,61	2,53	55,0	32,2	12,7
400° (2 h)	75,78	3,71	16,44	0,61	3,44	57,2	33,5	9,3

Die mittels Salzsäure ausgeschiedene Huminsäureprobe wurde mit der Thermo- waage von *L. Erdey, F. Paulik* und *J. Paulik* [29] untersucht. Als Beispiel wird in Bild 2 die differentialthermogravimetrische (*DTG*) und die thermogravimetrische (*TG*) Kurve der organischen Substanz von Almásfüzitö gezeigt. Nach Bild 2 beginnt die Zersetzung der organischen Substanz zwischen 300 und 400°C in zwei Stufen, wobei sich hauptsächlich Kohlendioxid entwickelt. Im weiteren Verlauf verbrennt die gebildete Kohle. Die *DTG*-Kurven der Huminsäurefraktionen der von den drei einheimischen Tonerdefabriken stammenden organischen Substanzproben hatten einen gleichen Verlauf.

Die zwischen 300 und 400°C stattfindende Umwandlung verursacht die Verminderung der Löslichkeit der organischen Substanz.

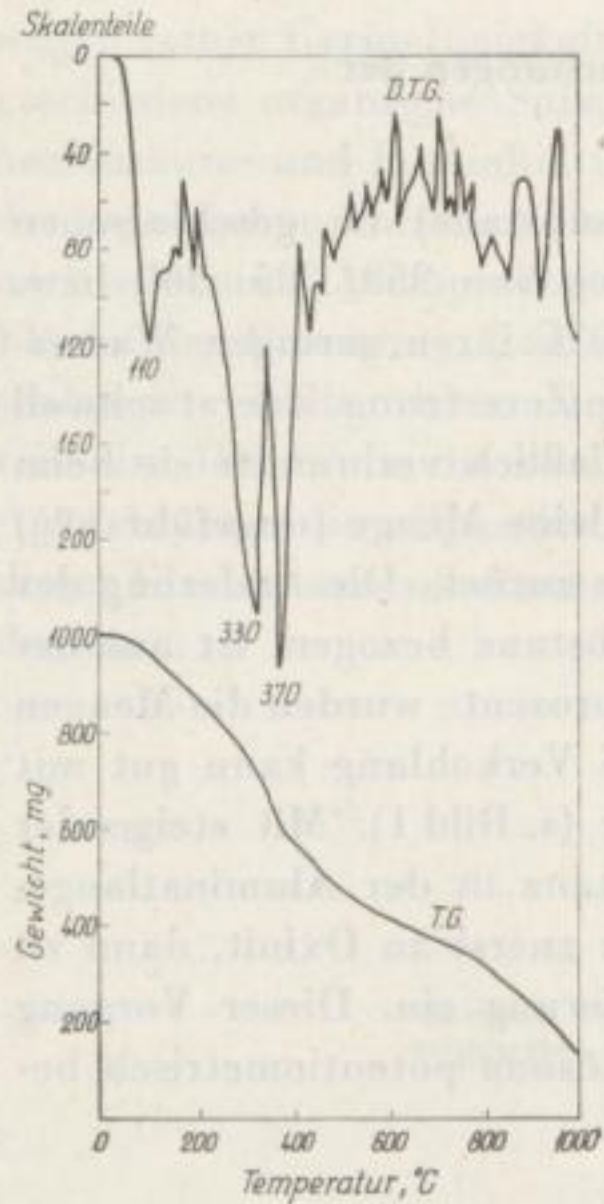
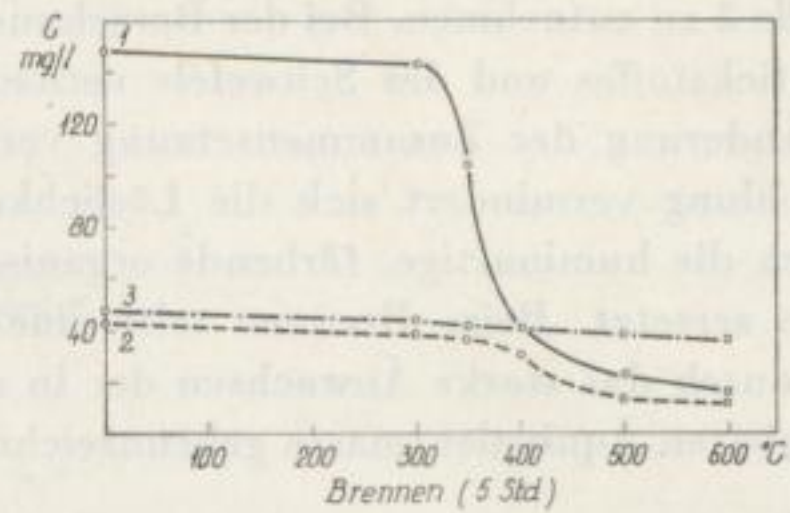


Bild 2. Derivatogramm einer mittels Ansäuern ab-
geschiedenen färbenden organischen Substanzprobe
von Almásfüzitő



- 1 Durchschnittsbauxitprobe von
Iszkaszentgyörgy
- 2 Bauxit von Darvastó
- 3 Bauxit von Nyirád

Bild 3. Das Auflösen der organischen Substanz aus
natürlichem und gebranntem Bauxit

Laugenzusammensetzung; kaust. Na_2O 250 g/l, Al_2O_3 100 g/l.
Aufschlußtemperatur 205 °C, Aufschlußdauer 2 Std.,
Einwaage; 250 g Bauxit/l Lauge

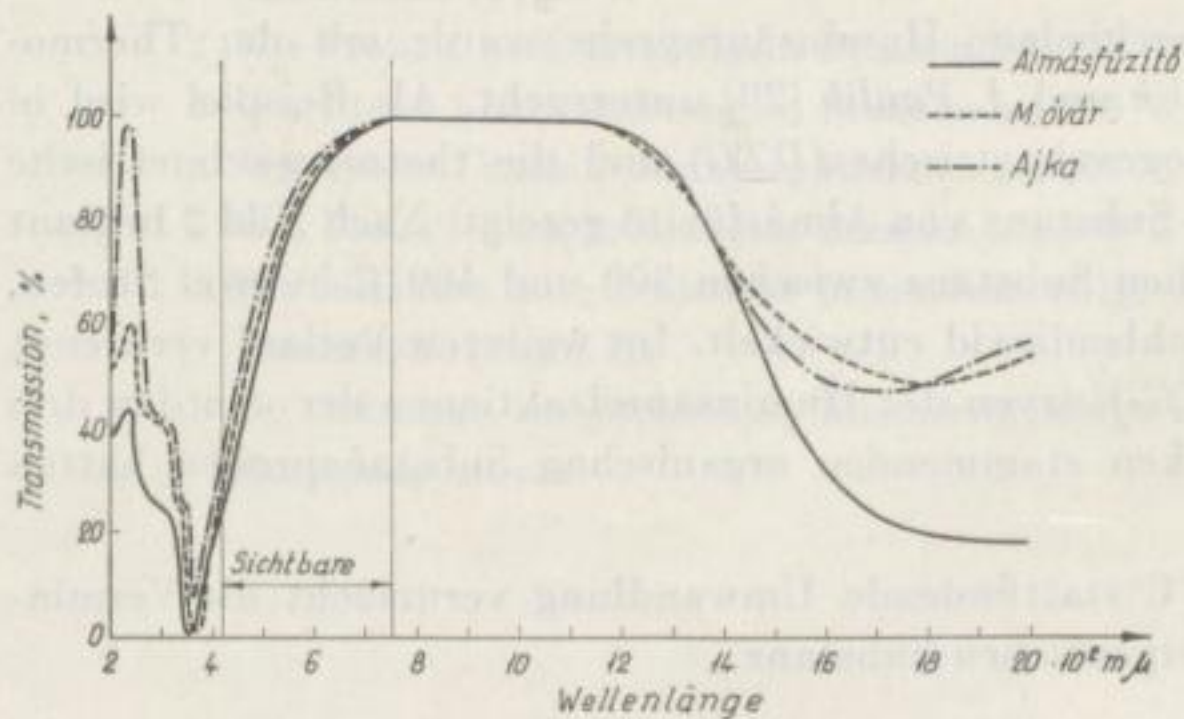


Bild 4. Die Extinktion der
huminsäureartigen, färbenden
organischen Substanz
als Funktion der Wellen-
länge

c) Auflösung der organischen Substanz von natürlichem und gebranntem Bauxit

Laut Literaturangaben [12] [17] wird bei einem Brennen von 350 bis 450°C ungefähr 50% des organischen Substanzgehaltes der Bauxite verbrannt bzw. in eine in der Lauge unlösliche Form umgewandelt.

Um die Frage zu klären, wie sich diese Verhältnisse in unserem Falle gestalten würden, wurden mit frisch bereiteter Aluminatlauge und mit verschiedenen natürlichen und gebrannten Bauxiten Aufschlußversuche durchgeführt. Die Daten sind in Bild 3 dargestellt. Es ist klar ersichtlich, daß der Umfang der Auflösung der organischen Substanz beim Bauxit von Iszkaszentgyörgy drei- bis viermal größer ist als bei den anderen zwei Proben. Die starke Abnahme der aus Bauxit von Iszkaszentgyörgy gelösten organischen Substanz kann als Folge der Erhitzung auf 300 bis 400°C gut erkannt werden, was mit den derivatographischen Untersuchungen übereinstimmt. Aus dem Bild ist aber auch ersichtlich, daß das Brennen nicht bei allen Bauxitsorten erfolgreich war. Auch *Wolf* [17] stellte fest, daß eine 50- bis 60%ige Verminderung des gesamten organischen Substanzgehaltes des Bauxites eine 80- bis 90%ige Verminderung des laugenlöslichen organischen Substanzgehaltes zur Folge hat. Dies ist eine charakteristische Eigenschaft der Huminsäure, und daher kann in einigen Fällen auch das Brennen der Bauxite für die Tonerdeindustrie günstig sein [13].

d) Extinktionskurven der Huminsäurefraktion

Es wurden die Extinktionsspektren der Huminsäurefraktion der drei einheimischen Tonerdefabriken aufgenommen [30]. Die Bestimmungen wurden mittels eines *Beckmann*-Spektrometers durchgeführt (*Kovács, B.*), die Extinktionskurven sind in Bild 4 dargestellt. Die Absorptionsspektren besitzen einen einheitlichen Charakter.

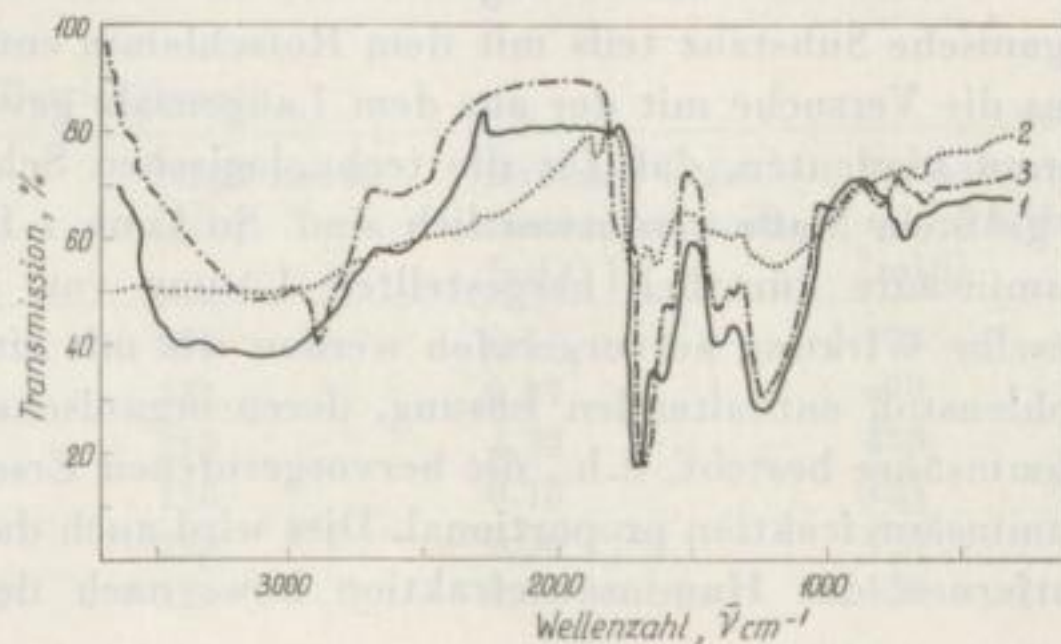
e) Infrarot-Spektrum der Huminsäurefraktionen

Die Infrarot-Spektren der färbenden organischen Substanz wurden von *J. Giber* und Mitarbeitern [31] mit Hilfe eines UR-10-Gerätes mit der Kaliumbromid-Methode aufgenommen.

Die Kurve 1 des Bildes 5 zeigt das Infrarot-Spektrum einer aus dem Laugensalz von *Almásfüzitő* mittels Salzsäure abgeschiedenen organischen Substanz. (Auf der

Bild 5. Die infraroten Spektren der organischen Substanzproben

- 1 Aus einer Laugensalzprobe von *Almásfüzitő* mittels Salzsäure abgeschiedene organische Substanz
- 2 Probe 1 nach 2stündig. Brennen bei 205°C
- 3 Aus einer Laugensalzprobe von *Mosonmagyaróvár* abgeschiedene organische Substanz



Abszisse wurde die Wellenzahl, auf der Ordinate die Transmission in Prozenten aufgetragen.)

Aus der Aufnahme geht hervor, daß der größte Teil der Probe (ungefähr 95%) aus weniger, aliphatische CH_2 -Gruppen enthaltender organischer Substanz besteht (2526 bis 2855 cm^{-1}), deren größter Teil eine aliphatische Karbonsäure bildet (1350 cm^{-1}). Neben der Karbonsäure ist auch das zyklische Anhydrid (1843 bis 1771 cm^{-1}) und in kleinerem Maße auch das Salz der Säure (1619 cm^{-1}) anwesend. Die Substanz besteht außerdem aus einer wenig OH enthaltenden (weniger als 10%) und spezifisch wenig CH_2 -Gruppen enthaltenden Verbindung. Aus der Kurve 2 des Bildes 5 sind die stärkeren Absorptionsbanden des Anhydrids ersichtlich, die durch Einwirkung des Brennens entstanden sind. Gleichzeitig kann auch eine Verminderung der für die Karbonsäuregruppe charakteristischen Banden festgestellt werden. Das Infrarot-Spektrum der von der Laugensalzlösung der Tonerdefabrik von Mosonmagyaróvár auspräparierten organischen Substanz (Kurve 3) zeigt bezüglich der ähnlichen Probe von Almásfüzitő eine höhere Anhydrid- und eine niedrigere Karbonsäurekonzentration. Die Spektren der aus der Lauge und der aus dem Laugensalz gewonnenen Proben stimmten genau überein. Im weiteren scheint es zweckmäßig zu sein, diese Spektren mit den Spektren verschiedener Huminsäuren zu vergleichen.

f) Andere Beweise für den Huminsäurecharakter

Der Huminsäurecharakter der mittels Salzsäure ausgeschiedenen färbenden organischen Substanzfraktion ist auch durch weitere Versuche bewiesen worden. Die Präparate erwiesen sich als röntgenamorph [8], und die Peptisationskurven [7] stimmten mit der des Lignits und der Huminsäure völlig überein.

g) Die Huminsäurefraktion als Modellsubstanz der technologischen Versuche

Die obigen Versuche stellten einwandfrei fest, daß die im Bauxit befindliche organische Substanz zum größten Teil tatsächlich aus Huminsäure bzw. aus einer solchen Substanz besteht, aus welcher während des Bayer-Verfahrens Huminsäuren entstehen können. Die Möglichkeit des Auspräparierens der organischen Substanz in reinem Zustand erlaubt die Untersuchung des Einflusses dieser auf die einzelnen Teilvorgänge des Bayer-Verfahrens mittels Modellversuchen. Solche Modellversuche sind um so begründeter, da erstens die von dem Mehl stammende organische Substanz teils mit dem Rotschlamm entfernt, teils zersetzt wird, zweitens die Versuche mit der aus dem Laugensalz gewonnenen organischen Substanz darauf hindeuten, daß für die technologischen Schwierigkeiten die Huminsäuren in größtem Maße verantwortlich sind. So kann z. B. mit einer aus präzipitierter Huminsäure künstlich hergestellten Lösung von 1 g/l Kohlenstoffkonzentration dieselbe Wirkung hervorgerufen werden wie mit einer 3 g/l gesamten organischen Kohlenstoff enthaltenden Lösung, deren organischer Substanzgehalt zu 30% aus Huminsäure besteht, d. h., die hervorgerufenen Erscheinungen sind der Menge der Huminsäurefraktion proportional. Dies wird auch dadurch bewiesen, daß nach dem Entfernen der Huminsäurefraktion bzw. nach der wesentlichen Verminderung

dieser mittels selektiver Adsorption die ungünstigen Erscheinungen (hohe Übersättigung der Soda, hohe Viskosität, ungünstige Aufschluß-, Sedimentations- und Salzabscheidungsbedingungen usw.) wegfielen, obwohl noch andere organische Komponenten in großen Mengen anwesend waren.

2. Analytische Untersuchung der organischen Substanz der Tonerdeindustrie

Zur Charakterisierung des organischen Substanzgehaltes der Aluminatlaugen wird im allgemeinen die sogenannte Permanganatzahl zugezogen [17], welche mit der Menge der zur Oxydation in saurem Medium verbrauchten Kaliumpermanganatlösung gekennzeichnet wird. Dadurch kann einfach und schnell die annähernde Menge der oxydierbaren organischen Substanz angegeben werden. Zu der Bestimmung des absoluten Wertes des Kohlenstoffgehaltes wurde im allgemeinen die Oxydation mittels Chromsäure verwendet [16] [17] [33] [34]; diese Methode ist auch genauer als die Permanganatmethode.

Die photometrische Bestimmung der färbenden Huminsäuren liegt auf der Hand und wurde schon von *Oden* [35] vorgeschlagen; sie wurde auch von *Kononowa* [36], *Flaig* und Mitarbeitern [37], *Wagner* [38] sowie von *Springer* [39] angewendet. *Matthes* und *Bach* [12] [13] haben diese Methode auch erfolgreich benützt. Hingegen weist *Don Uteley* darauf hin, daß der Vergleich der organischen Farbstoffen der Bauxite und Lignite nicht für die Bestimmung des organischen Substanzgehaltes der Bauxite ausreicht. Bei Untersuchungen verfährt man am zweckmäßigsten so, daß man die gesamte Menge sowie den Kohlenstoffgehalt der Huminsäurefraktion gravimetrisch bzw. mittels Verbrennens bestimmt und die photometrische Eichkurve mit dieser Substanz aufstellt. Nach den Untersuchungen, die gemeinsam mit *I. Fehér* durchgeführt wurden [2] [4], eignet sich die photometrische Methode zur schnellen Betriebskontrolle, und so können die Mengenverhältnisse der sich auf die Technologie am ungünstigsten auswirkenden organischen Substanzfraktion im Kreisprozeß kontinuierlich verfolgt werden. Den Versuchen entsprechend benötigt man zur Oxydation von 1 g Huminsäuresubstanz 90 bis 100 ml normale Kaliumpermanganatlösung. Die Daten der auf Grund der photometrischen und der Permanganatmethode analysierten Dicklaugen bzw. Retourlaugen sind in der Tabelle 3 wiedergegeben. Daraus geht hervor, daß der organische Substanzgehalt der Laugen der Tonerdefabrik Almásfüzitő zweimal so hoch ist wie in den zwei anderen Fabriken.

Tabelle 3. Die Analysendaten von Betriebslaugen

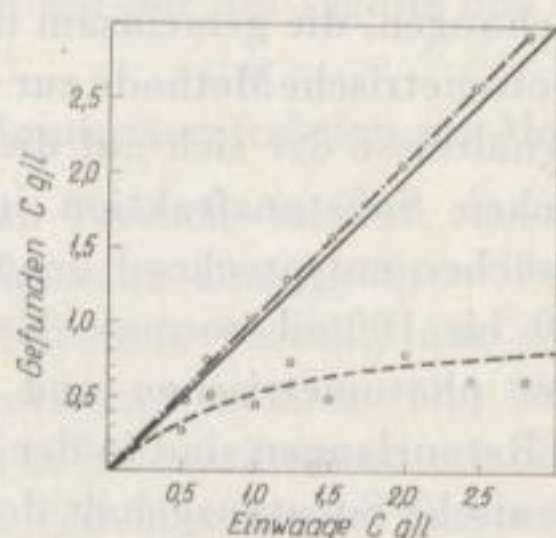
Probe	Na ₂ O kaust. [g/l]	färbende organische Substanz [g/l C.]	Permanganatzahl n KMnO ₄ [ml/l]
Dicklauge von <i>Ajka</i>	255	0,57	174
Retourlauge von <i>Ajka</i>	131	0,27	90
Dicklauge von <i>Almásfüzitő</i>	218	1,30	438
Retourlauge von <i>Almásfüzitő</i>	118	0,75	184
Dicklauge von <i>Mosonmagyaróvár</i>	250	0,56	184
Retourlauge von <i>Mosonmagyaróvár</i>	126	0,31	110

In der letzten Zeit wurde von *L. Maros* und Mitarbeitern eine exaktere Methode für die Bestimmung des organischen Substanzgehaltes von wäßrigen Lösungen ausgearbeitet. Das Verfahren beruht auf der Bestimmung des bei der totalen Oxydation entstandenen Kohlendioxides. Die Methode eignet sich auch für die Bestimmung des organischen Substanzgehaltes der Aluminatlaugen [5] [6].

Die Bestimmung des organischen Substanzgehaltes erfolgt in drei Etappen.

1. Die Vorbereitung der Probe: Die Lauge soll von ihrem Karbonatgehalt so befreit werden, daß während dieser Operation keine Verluste an organischen Substanzen eintreten.
2. Das Oxydieren der gesamten organischen Substanzmenge zu Kohlensäure.
3. Die Absorption und die Bestimmung der bei der Oxydation entstandenen Kohlensäure. Die Absorption soll quantitativ, d. h. ohne Verluste vor sich gehen.

Die Oxydation mittels Chromsäure entspricht nicht den obigen Anforderungen. Die Zersetzung der in der Lauge in großer Konzentration vorhandenen Karbonate mittels Säure und das darauf folgende Kochen der Lösung hat das Entweichen der flüchtigen organischen Substanz zur Folge, d. h., es entsteht ein negativer Fehler. Der größte Fehler stammt jedoch von der unvollkommenen Oxydation der huminsäureartigen Fraktion mittels Chromsäure. Dies ist aus Bild 6 ersichtlich. Der mittels Chromsäure bestimmte Kohlenstoffgehalt der huminsäureartigen organischen Substanzfraktion wurde immer niedriger gefunden als der tatsächliche, und der Fehler



- 1 Einwaage, g C
- 2 Photometrisch gefunden, g C
- 3 Mit chromsaurer Oxydation gefunden, g C

Bild 6. Die Bestimmung der mit Salzsäure ausgeschiedenen huminsäuren Fraktion mittels Photometers bzw. chromsaurer Oxydation

wuchs mit der Vergrößerung der Einwaage ständig an. Es können im günstigsten Falle in verdünnten Lösungen nur 80 bis 85% der Huminsäurefraktion mittels Chromsäure oxydiert werden.

Zur Überwindung der Schwierigkeiten mußte die Kohlensäure statt durch Erwärmen mittels Durchsaugens von Luft entfernt und zur Oxydation statt Chromsäure Peroxiddisulfat verwendet werden. Bei der silberkatalysierten Oxydation mittels Peroxidsulfats wurde der Kohlenstoffgehalt der huminsäureartigen organischen Substanzfraktion zu 59,6 bis 59,8 gefunden, was mit den durch klassische Verbrennverfahren

erhaltenen Werten gut übereinstimmt. Untersuchungen zufolge kann der größte Teil der flüchtigen organischen Substanzen aus den angesäuerten Aluminatlaugen durch 25 bis 30 min langes Kochen vertrieben werden. Mit Rücksicht darauf wurde jener Bruchteil des Gehaltes an organischen Substanzen der Aluminatlaugen, welcher innerhalb 30 min vom Anfang des Siedens durch gleichmäßiges Kochen entfernt werden kann, willkürlich als *flüchtige organische Substanz*, der zurückbleibende Teil als *nichtflüchtige organische Substanz* bezeichnet. Die freigesetzte Kohlensäure wird ohne Verluste in eine Barytlösung destilliert, auf deren Oberfläche Pentan geschichtet wird, um den Störeffekt der Luftkohlensäure vermeiden zu können. Die Destillation kann in der dargestellten Apparatur (Bild 7) so geführt werden, daß während dieses Vorgangs keine Blasen durch den Rezipienten entweichen.

Nach der Oxydation wird der Überschuß der Barytlaug in Anwesenheit des gebildeten Bariumkarbonates alkalimetrisch unter Verwendung von Thymolblauindikator bestimmt.

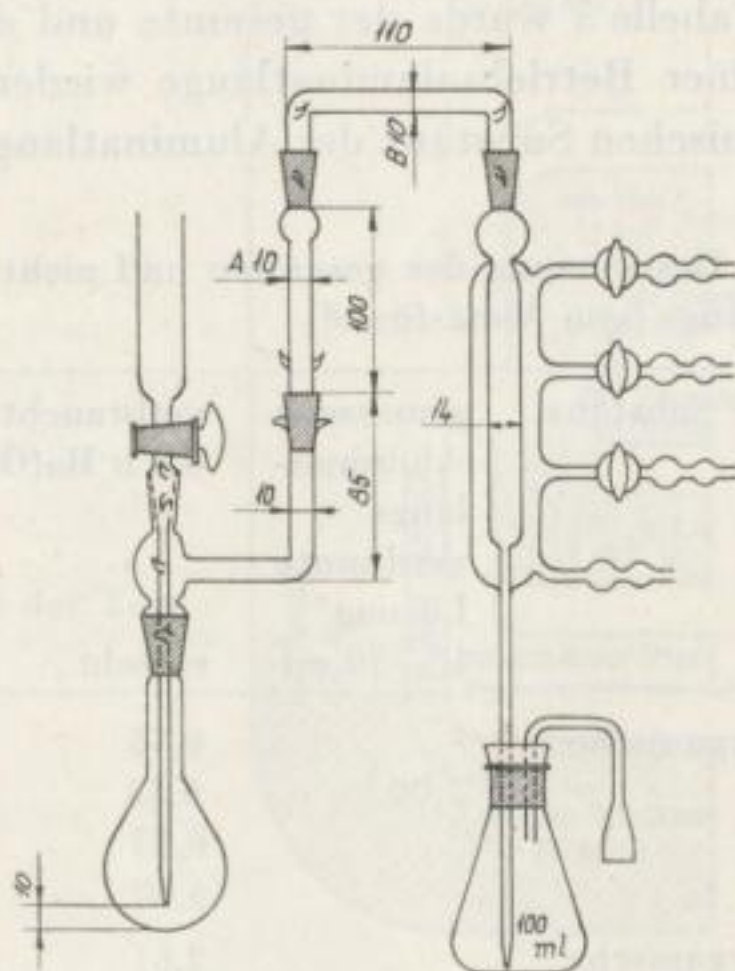


Bild 7. Destillierapparatur für die Bestimmung der organischen Substanz

Um das bei der Oxydation neben der Kohlensäure gebildete Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid zu oxydieren, wird dem Destillierkolben ein senkrecht angebrachtes, mit elektrischem Strom bis zur Rotglut heizbares Röhrchen aus Supremas- oder Quarzglas, welches mit geglühtem Silberpermanganat gefüllt ist, nachgeschaltet. Der von der Zersetzung des Peroxiddisulfates stammende Sauerstoff wird durch Kupferspäne gebunden, die sich in einem waagrecht angebrachten, elektrisch heizbaren Quarzglasrohr befinden. Die Apparatur ist im wesentlichen eine geänderte Kohlensäuredestillationseinrichtung nach Maros [41].

In der Tabelle 4 werden die Analysenresultate der Huminsäurefraktion dargestellt. Der relative Fehler der Bestimmung liegt zwischen + 0,3 und + 1,2%.

Tabelle 4. Bestimmung des Gehaltes an organischer Substanz der färbende Substanz enthaltenden Modell-Aluminatlaugen

gewogene färbende Substanz (59,5% C) g/200 ml	gemessene Lösung [ml]	verbrauchte 0,1 n Ba(OH) ₂ -Lösung [ml]		organischer Substanzgehalt [mg]		
		einzel	Mittelwert	ber.	gef.	[%]
0,2141 (0,1275 gC)	10,02	10,70	10,70	6,39	6,42	+ 0,5
		10,74				
		10,66				
	4,99	5,32	5,32	3,18	3,19	+ 0,3
		5,33				
		5,30				
2,00	2,14	2,15	1,275	1,29	+ 1,2	
	2,17					

In der Tabelle 5 wurde der gesamte und der nicht flüchtige organische Substanzgehalt einer Betriebsaluminatlauge wiedergegeben. Den Daten gemäß sind 30% der organischen Substanz der Aluminatlauge flüchtig.

Tabelle 5. Bestimmung des gesamten und nicht flüchtigen Substanzgehaltes einer Betriebsaluminatlauge (von Almásfüzitö)

bestimmte Substanz	gemessene Aluminatlauge verdünnte Lösung 1% 10 ml	verbrauchte 0,1 n Ba(OH) ₂ -Lösung [ml]		gef. organischer Kohlenstoff	
		einzel	Mittelwert	[mg]	[%] bezogen auf Vol. der Dicklauge
gesamte organische Substanz	5,00	6,56	6,59	3,96	0,792
		6,58			
		6,63			
		6,60			
gesamte organische Substanz	2,00	2,61	2,64	1,59	0,793
		2,64			
		2,67			
		2,65			
Nicht flüchtige organische Substanz	5,00	4,70	4,64	2,79	0,558
		4,58			
		4,63			
		4,66			

Es kann also festgestellt werden, daß zu der Bestimmung des gesamten organischen Substanzgehaltes der Tonerdeindustrieprodukte die Peroxiddisulfatmethode am günstigsten ist. Zur informativen Betriebskontrolle kann die photometrische Bestimmung der Huminsäurefraktion angewendet werden.

3. Der Einfluß der organischen Substanz auf das Bayer-Verfahren

a) Die Lage des organischen Substanzgleichgewichtes

Die organische Substanz reichert sich bis zu einer Gleichgewichtskonzentration in der Aluminatlauge an, deren Höhe vom organischen Substanzgehalt des Bauxites, von der Menge des zur Verbesserung der Sedimentation zugefügten Mehls sowie von der mit dem Hydrat und mit dem Laugensalz absorptiv gebundenen, aus dem System entfernten organischen Substanzen abhängig ist. Die Bilanz der zirkulierenden organischen Substanzmenge wurde in der Tonerdefabrik von Almásfüzitő im Jahre 1956 von *Perczel* und *Héjja* aufgenommen. Bild 8 zeigt den Zustand von 1962. Das so entstehende Gleichgewicht ist aber ziemlich labil, da die Menge des Laugensalzes und dessen organischer Substanzgehalt sich stark verändern können und das Absorptionsvermögen des Tonerdehydrates auch von der Korngröße desselben abhängt.

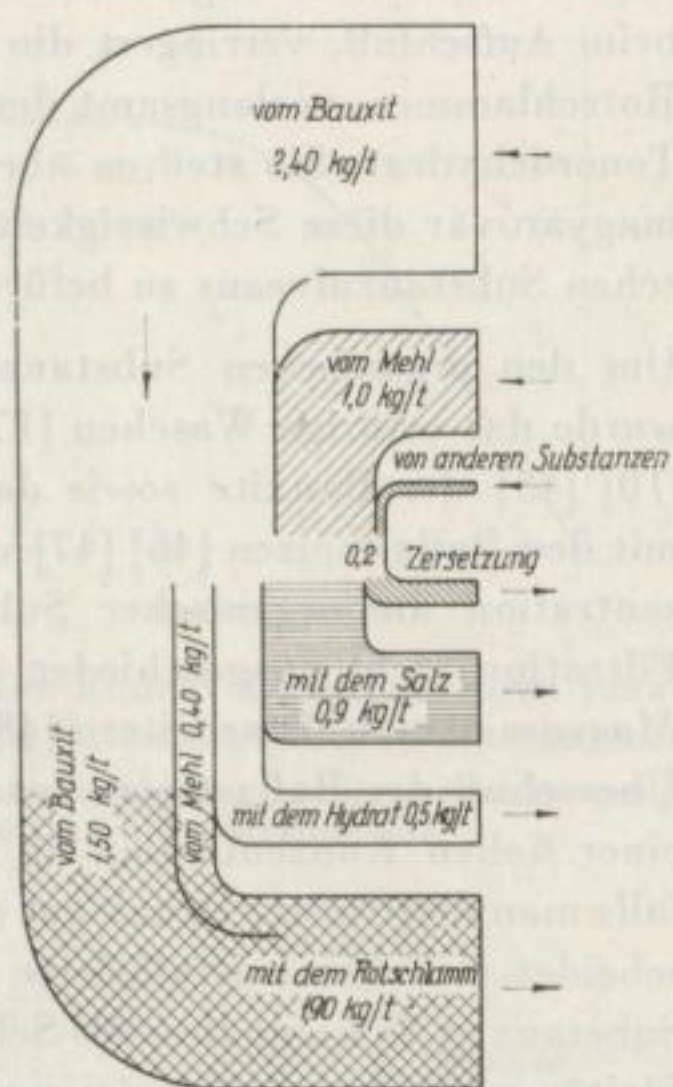


Bild 8. Die Bilanz der organischen Substanz der Tonerdefabrik von Almásfüzitő im Jahre 1962.

Die Daten beziehen sich auf 1 t Tonerde

Falls sich der organische Substanzgehalt in der Lauge ohne besondere Maßnahmen anreichern würde, könnte man ernste technologische Schwierigkeiten befürchten. In diesem Fall muß das Gleichgewichtsniveau durch besondere Vorkehrungen vermindert werden.

b) Literaturdaten über den ungünstigen Einfluß der organischen Substanz und über die Verminderung derselben

Schon *Wolf* [17] stellte fest, daß der organische Substanzgehalt schon binnen 4 bis 6 Zyklen die Gleichgewichtskonzentration erreicht. Nach seinen Versuchen war diese bei den ungebrannten Bauxiten dreimal so groß wie bei den gebrannten. Er

betonte die Wichtigkeit des sich bei dem Ausrühren der Aluminatlaugen einstellenden Gleichgewichtes. Je weniger Literaturangaben man über das Einstellen des organischen Substanzgleichgewichtes findet, um so mehr Forscher untersuchten den Einfluß des organischen Substanzgehaltes der Aluminatlauge auf das Ausrühren [9] [13] [17] [42] [43]. Danach verringert sich der Ausrühreffekt unter einem gewissen Kohlenstoffgehalt (ungefähr 0,5%) nicht oder nur in geringem Maße, über einer kritischen Konzentration dagegen ist diese Abnahme bereits stark, und über einem gewissen Wert verläuft das Ausrühren überhaupt nicht mehr. *Mazelj* [15] deutet auf den Umstand hin, daß die organische Substanz die Löslichkeit der Soda steigert. Unlängst wurde der Einfluß der organischen Substanz auf das Bayer-Verfahren von *Mátyási* und *M. Orbán* [8] [9] in eingehenden Serienversuchen bestimmt.

Die Mitarbeiter der Tonerdefabrik Magyaróvár [44] deuteten auch auf die ungünstigen Einflüsse der organischen Substanz hin. Danach verursacht sie Natronverluste beim Aufschluß, verringert die Aufschlußausbeute, hindert die Sedimentation des Rotschlammes, verlangsamt den Ausrührprozeß und verfeinert das ausgeschiedene Tonerdehydrat. Sie stellten aber auch fest, daß in der Tonerdefabrik von Mosonmagyaróvár diese Schwierigkeiten erst nach dem Verdoppeln des jetzigen organischen Substanzniveaus zu befürchten sind.

Um den organischen Substanzgehalt bei der Tonerdeherstellung zu verringern, wurde das wäßrige Waschen [17], das Brennen [13] [17], das oxydative Zersetzen [10] [45] der Bauxite sowie das Entfernen der organischen Substanz gemeinsam mit den Ballastsalzen [46] [47] vorgeschlagen. Aus Aluminatlaugen mit hoher Konzentration an organischer Substanz können diese mittels Sedimentation oder Filtration nicht ausgeschieden werden. In diesem Fall kann man die Patente von *Magyarosy* und Mitarbeitern [48] sowie von *Anderson* [49] anwenden, wonach der Überschuß der Ballastsalze aus einer eingedampften Dicklauge auch in Gegenwart einer hohen Konzentration an organischen Substanzen abgetrennt werden kann, falls man diese unter Druck auf eine Temperatur von 150 bis 250°C erhitzt. Dadurch scheidet sich das kristallisierte Salz gut ab und zersetzt teilweise die organische Substanz; z. T. kann diese als Schaum entfernt werden. In der Tonerdefabrik Almásfüzitő erarbeiteten *Mátyási* und *Németh* [10] eine Methode zur Entfernung der organischen Substanz mittels Aktivkohle, welche sich in der Praxis gut bewährt hat.

Matthes und *Bach* [13] schlagen zur Verringerung des Gehaltes an organischen Substanzen beim Weglassen des Brennens der Bauxite einen Aufschlußdruck von mindestens 15 at und das Entfernen der aufgelösten organischen Substanzen mittels Adsorbenten vor.

c) Der Einfluß der huminsäureartigen organischen Substanz auf den Bayer-Prozeß

Es wurden mit der mittels Salzsäure ausgeschiedenen färbenden huminsäureartigen Substanz Modellversuche durchgeführt, deren Resultate in folgenden Bildern dargestellt werden. Aus Bild 9 kann die Verminderung des Aufschlußeffektes bis

zu einem Kohlenstoffgehalt von 2 bis 3 g wahrgenommen werden, bei weiterer Erhöhung der organischen Substanzkonzentration vermindert sich jedoch der Aufschlußgrad nicht mehr. Auf den von den organischen Säuren verursachten erhöhten Natronverbrauch soll nur hingedeutet werden.

Die Bilder 10 und 11 stellen den Einfluß der Huminsäurefraktion auf die Sedimentation des Rotschlammes bzw. des Ausrührens dar. Gemäß den Abbildungen machen sich die ungünstigsten Auswirkungen nur beim Erreichen des kritischen Kohlenstoffgehaltes von 2 bis 3 g/l bemerkbar. In Bild 12 wird die Viskosität von sodahaltigen Aluminatlaugen als Funktion des organischen Substanzgehaltes gezeigt. Das Ansteigen der Viskosität ist bei kleineren organischen Substanzgehalten gut bemerkbar. In Anwesenheit eines hohen organischen Substanzgehaltes nimmt die Viskosität wieder ab. Diese Erscheinung hängt mit dem die Sodalöslichkeit steigernden Einfluß der Huminsäuren zusammen.

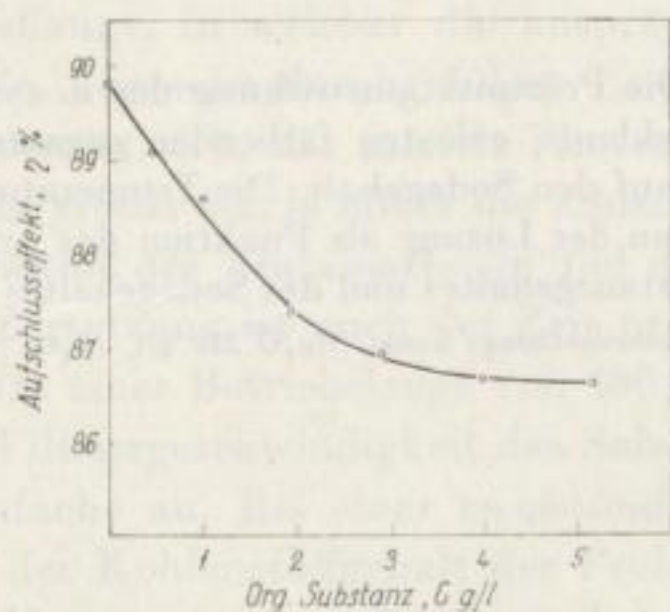


Bild 9. Die Änderung des Aufschlusseffektes in Anwesenheit von organischer Substanz

Laugenzusammensetzung Na_2O 250 g/l, Al_2O_3 100 g/l: Molverhältnis am Ende 1,60, Aufschlußdauer 2 Std.

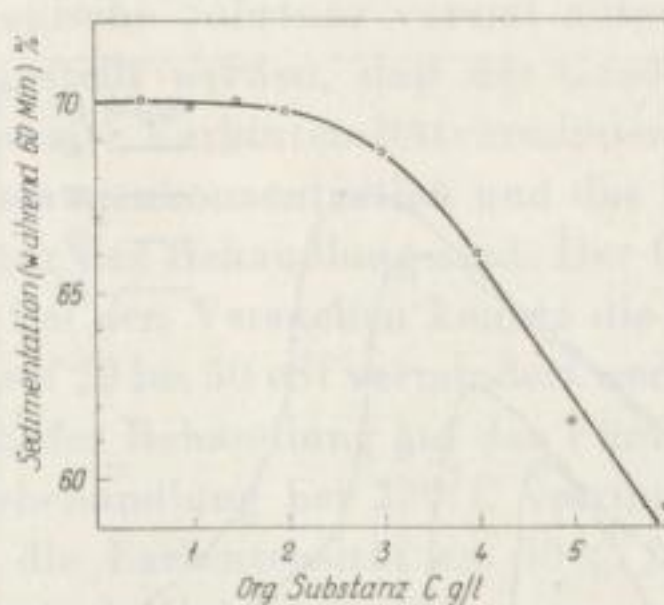


Bild 10. Der Einfluß der huminsäuren Fraktion auf die Sedimentation des Rotschlammes

Trockensubstanzgehalt 80 g/l, Laugenzusammensetzung, kaust. Na_2O 135 g/l. Molverhältnis 1,75

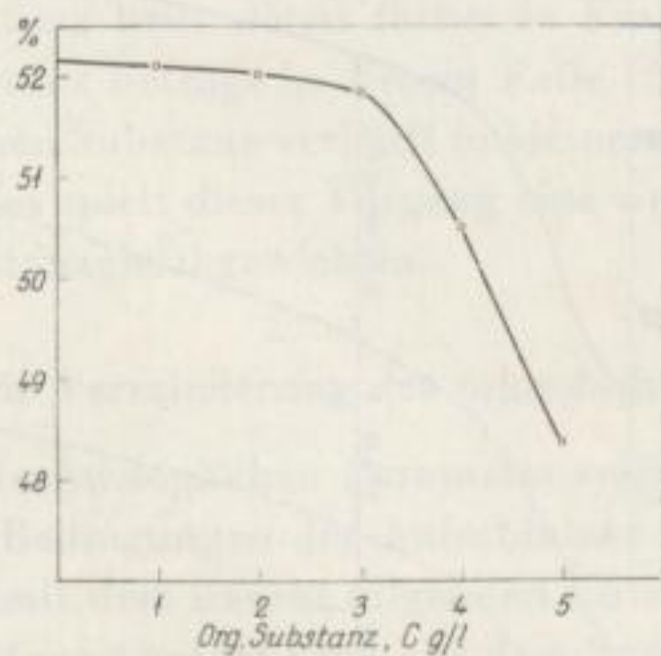


Bild 11. Der Einfluß der huminsäuren Fraktion auf den Ausrühreffekt

Laugenzusammensetzung, kaust. Na_2O 135 g/l Molverhältnis am Anfang 1,75

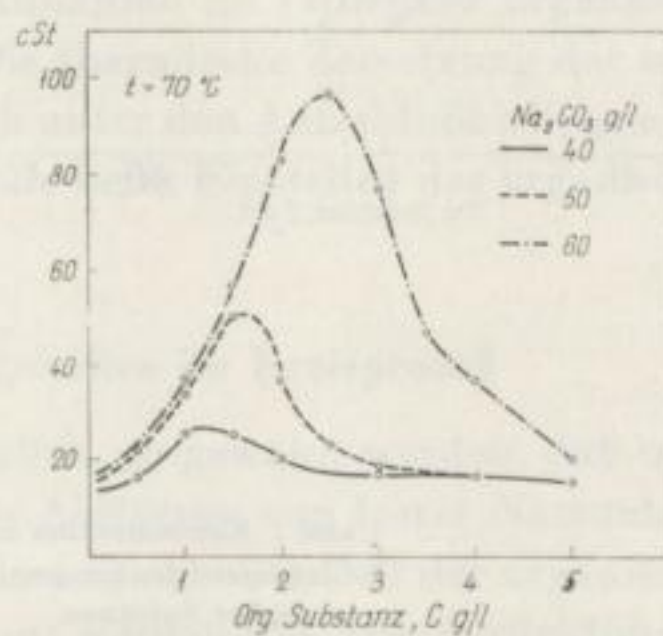


Bild 12. Die Viskosität der sodahaltigen synthetischen Dicklauge in Anwesenheit von organischer Substanz

Laugenzusammensetzung Na_2O 250 g/l, Al_2O_3 100 g/l

In Bild 13 wurden jene Temperaturen aufgetragen, bei welchen die Huminsäuren den Sodagehalt der Aluminatlaugen in Form eines Gels ausscheiden und so die ganze Lösung als Gelee erstarren lassen. Diese Erscheinung erklärt die stark anwachsende Viskosität sowie die Eindickungsschwierigkeiten der Laugen mit hoher Soda- und organischer Substanzkonzentration.

Bild 14 zeigt den Einfluß der organischen Substanz auf die Salzausscheidung. Beim Eindampfen einer Dicklauge mit 2 g/l Kohlenstoff und 240 g/l Na_2O auf eine Konzentration von 290 g/l Na_2O zeigt die Lauge nach dem Abfiltrieren der ausgeschiedenen Salze eine 100%ige Übersättigung an Soda. Die Ursache der Übersättigung besteht in zunehmender Sodalöslichkeit durch die organische Substanz. Das Anwachsen des organischen Substanzgehaltes erhöht nicht nur die Löslichkeit des Salzes, sondern es vermindert auch die Filtrierbarkeit bzw. Abscheidbarkeit desselben. Somit wird also auch die wesentlichste Möglichkeit zum Entfernen der organischen Substanz gefährdet, da die organische Substanz zusammen mit dem Salz

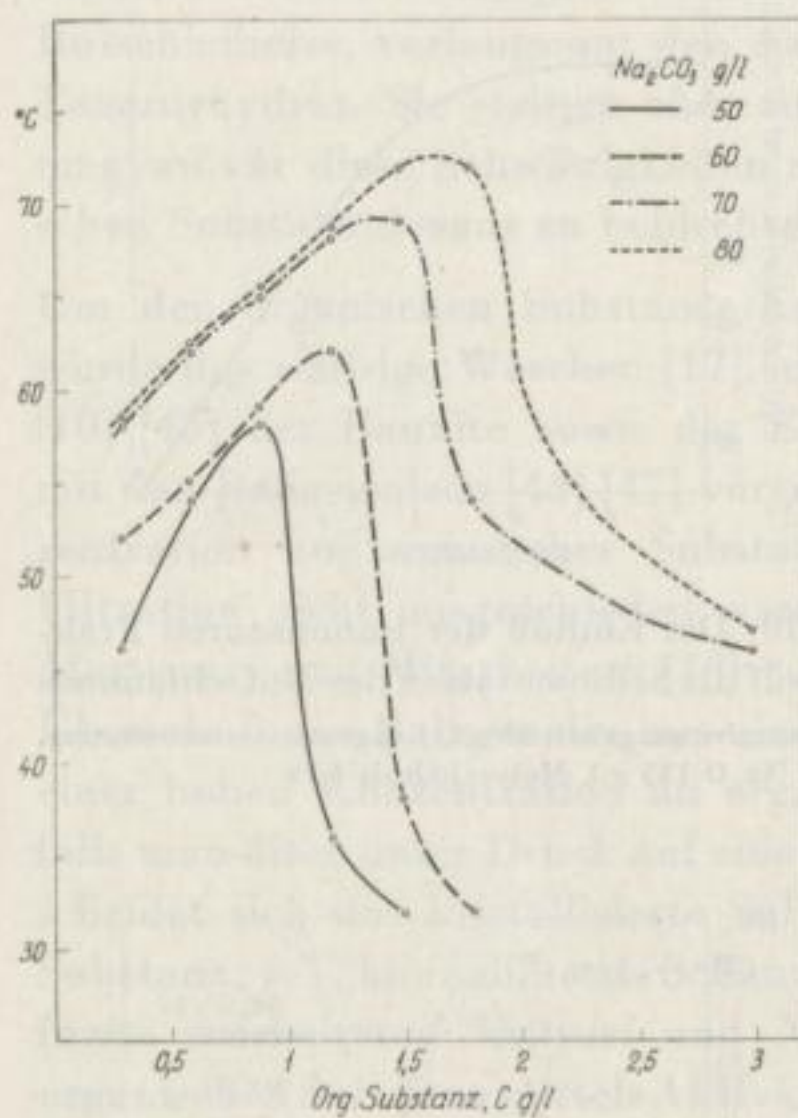
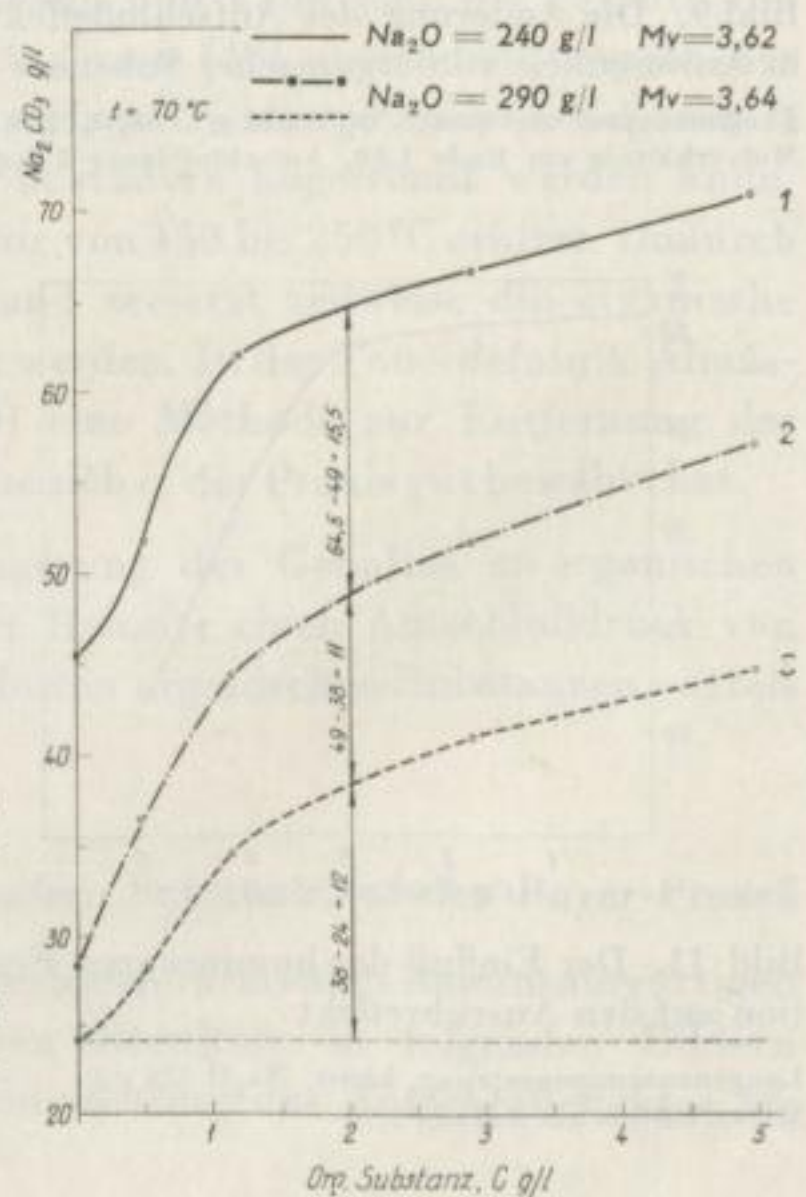


Bild 13. Die Präzipitationswirkung der in synthetischer Dicklauge gelösten färbenden organischen Substanz auf den Sodagehalt. Die Temperatur der Koagulation der Lösung als Funktion des organischen Substanzgehaltes und des Sodagehaltes

Laugenzusammensetzung; kaust. Na_2O 250 g/l, Al_2O_3 100 g/l

1 und 2 Konzentration nach Filtrieren
3 Gleichgewichtskonzentration mit organischer Substanz

Bild 14. Der Einfluß der organischen Substanz auf die Löslichkeit der Soda in der synthetischen Dicklauge



vom Kreisprozeß kaum entfernt werden kann. Dieser Einfluß wird durch das Anwachsen der absorbierten organischen Substanz an der Hydratoberfläche nur teilweise kompensiert.

Dieser Effekt führt gleichzeitig zu der nicht erwünschten Verfeinerung des Hydrates. Die Wiederherstellung und die Aufrechterhaltung des auf die obenerwähnte Weise verschobenen Gleichgewichtes der organischen Substanzkonzentration sind also sehr wichtig.

d) Das Zerstören der organischen Substanz mittels Wärmebehandlung

Als zur Verminderung der Löslichkeit der Salzverunreinigungen der Gehalt an kaustischem Natron in der Dicklauge gesteigert und anschließend die Lauge in einem Autoklaven behandelt wurde, verwandelte sich die bräunliche Farbe der Lauge in Hellgelb, und gleichzeitig verringerte sich die Viskosität auf ein Zehntel. Um diese Erscheinung zu studieren, wurden sowohl mit den Betriebslauge als auch mit der Modellauge, in welcher die auspräparierte organische Substanz vorerst aufgelöst wurde, Versuche durchgeführt. Es konnte festgestellt werden, daß der Grad der Zerstörung, d.h. die mittels Photometers bestimmte Farbintensitätsverminderung, um so größer ist, je höher die kaustische Natronlaugekonzentration und das Molverhältnis der Aluminatlauge und die Temperatur der Behandlung sind. Der Grad der Zersetzung ist auch der Zeit proportional. Bei den Versuchen konnte die Viskosität einer Betriebslauge von 400 bis 500 cSt auf 20 bis 50 cSt vermindert werden. Die Filtriergeschwindigkeit des Salzes stieg nach der Behandlung auf das Fünf- bis Zehnfache an. Bei einer zweistündigen Wärmebehandlung bei 230°C verringerte sich der Kohlenstoffgehalt der Probe um 20%, die Farbintensität um 50%. Nach den Untersuchungen findet ähnlich dem Brennen ein Dekarboxylierungsvorgang statt. Es konnte festgestellt werden, daß die Steigerung der Natronlaugekonzentration, besonders durch das Auflösen von fester Natronlauge — dem Patent von *Magyarosy* [48] gemäß —, nicht nur für das Ausscheiden des Salzes günstig ist, sondern sie zersetzt wegen der hohen lokalen Konzentration auch die organische Substanz bzw. deren färbende Fraktion. Die Abnahme an färbender organischer Substanz beträgt in diesem Falle 15 bis 20%. Die thermische Zersetzung der organischen Substanz verläuft in kleinerem Maße auch unter den Aufschlußbedingungen, und so spielt dieser Vorgang eine wesentliche Rolle beim Einstellen des organischen Substanzgleichgewichtes.

e) Die Verminderung des organischen Substanzgehaltes im Kreisprozeß

Die technologischen Parameter sollen, wenn möglich, so gewählt werden, daß unter den Bedingungen des Aufschlusses mit Hilfe des Auflöserns von fester Natronlauge und mit dem darauf folgenden Filtrieren des Salzes der größte Teil der organischen Substanz zerstört bzw. aus dem System abgetrennt werden soll. Die Zurückführung der organischen substanzhaltigen kaustifizierten Lösungen in den langen Kreislauf führt zu dem Anwachsen der Gleichgewichtskonzentration; doch kann dieser Prozeß wegen der Regenerierung des Natrons kaum weggelassen werden. Daraus kann man

auf die Untrennbarkeit der Probleme der organischen Substanz und des Ballastsalzes schließen. Man muß sich bemühen, die Salzkonzentration wie auch den Gehalt an organischen Substanzen unter einem kritischen Wert zu halten, da dann die Filtration des aus der eingedampften Dicklauge adsorptiv organische Substanz bindenden Ballastsalzes ohne Schwierigkeit vor sich geht. Um das organische Substanzniveau unter einem gegebenen Wert zu halten, könnten sich bei wenig konzentrierten alkalischen Lösungen auch verschiedene andere die organische Substanz gut adsorbierende billige und leicht regenerierbare Adsorbentia, z. B. Aktivkohle oder Harze, als zweckmäßig erweisen. In der Tonerdefabrik Almásfüzitő werden derzeit Abfälle von Aktivkohle für die Verringerung des organischen Substanzniveaus eingesetzt. Diese Adsorbentia haben die Eigenschaft, Huminsäuren leichter zu binden als die anderen organischen Verbindungen der organischen Substanz. Diese Bindung kann so stark sein, daß sie das Regenerieren des Adsorbens sehr erschwert. Es ist aber zweckmäßig, für das Entfernen der organischen Substanz eine Kostenerhebung durchzuführen, da die erforderlichen Kosten im allgemeinen unter dem Wert der Schäden sind, die die größere Anreicherung der organischen Substanz mittelbar oder unmittelbar beim Bayer-Verfahren verursachen.

Zusammenfassung

Die organische Substanz ist ein unangenehmer Begleiter der Bauxitmineralien, die sich teils beim Aufschluß nach dem Bayer-Verfahren mit bräunlichroter Farbe in der Aluminatlauge auflöst und sich bis zu einer Gleichgewichtskonzentration anreichert. Der Wegfall der Bauxitkalzination führt zu einer wesentlichen Erhöhung des organischen Substanzgehaltes. Auf Grund der Untersuchungen der mit dem Laugensalz ausgeschiedenen organischen Substanz konnte festgestellt werden, daß ein Teil der organischen Substanz mittels Salzsäure, weitere Mengen mit Barytlauge abgeschieden werden können. Die noch in der Lösung verbleibende organische Substanzfraktion zersetzt sich während des Kochens der Lösung.

Die mittels Säure abgetrennte organische Substanzfraktion löst sich in der Lauge ebenfalls mit bräunlichroter Farbe, sie ist eine in Wasser unlösliche, ziemlich starke Säure mit einer Äquivalentmasse von 165 bis 170. Sie kann ihrer Zusammensetzung sowie ihres kolloidchemischen Verhaltens gemäß als Huminsäure betrachtet werden.

Um das Verhalten der organischen Substanz untersuchen zu können, wurde ein entsprechendes analytisches Verfahren ausgearbeitet, welches darauf beruht, daß der Karbonatgehalt der zu prüfenden Substanz nach Ansäuern mittels Luftdurchsaugens kalt entfernt, die organische Substanz in der Anwesenheit von Silberionen mittels Persulfats zur Kohlensäure oxydiert wird. Die Kohlensäure wird schließlich in Barytlauge aufgefangen und der Überschuß der Lauge alkalimetrisch bestimmt. Mit Hilfe dieser Methode konnte der Kohlenstoffgehalt der zu prüfenden färbenden Substanz genau ermittelt werden, was z. B. bei der Anwendung der Dichromatmethode nicht möglich war.

Im weiteren wurden technologische Modellversuche mit der auspräparierten färbenden Substanz (Huminsäurefraktion) durchgeführt, und es konnte festgestellt werden, daß die Löslichkeit der Ballastsalze, in erster Linie der Sodasalze, in der Aluminatlauge in wesentlichem Maße (50 bis 100%) durch diese färbende Substanz erhöht wird. In Anwesenheit dieser Substanz werden die Dicklaugen beim Eindampfen zäh, das Salz scheidet sich nicht in filtrierbarer Form aus, und die Eindickung der Lauge verläuft unter Schwierigkeiten. Diese organische Substanzfraktion verringert auch die Aufschlußausbeute sowie den Ausrühreffekt des Hydrates. Auf Grund der im Laboratorium durchgeführten Modellversuche konnte bestätigt werden, daß die im Kreisprozeß der Tonerdefabrikation aufgetretenen Störungen der mit Säure ausscheidbaren, färbenden organischen Substanz zugeschrieben werden können. Diese Menge kann mit Hilfe der obenerwähnten Methode genau bestimmt werden. Bei der Lösung der von organischen Substanzen herrührenden Probleme muß also in erster Linie auf das Entfernen der sogenannten färbenden Fraktion geachtet werden.

Literatur

- [1] Pearson, P. G.: The Chemical Background of the Aluminium Industry, Royal Institut of Chemistry, London, 1955
- [2] Solymár, K.: Szervesanyag csökkentése a timföldgyári körfolyamatban. Fémipari Kutató Intézet, Schlußbericht, 1960
- [3] Solymár, K.: Sökiválasztással kapcsolatos kérdések vizsgálata. Fémipari Kutató Intézet, Schlußbericht, 1961
- [4] Solymár, K., I. Fehér, I. Magyarosy und J. Zámbo: Fémipari Kutató Intézet Közleményei 5 (1961) S. 29 bis 52
- [5] Maros, L., u. S. Zsindely: Magyar Kém. Folyóirat 68 (1962) S. 357 bis 359
- [6] Maros, L., u. S. Zsindely: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 35 (1963) S. 137 bis 146
- [7] Orbán, M., und J. Mátyási: Szervesanyag kolloid jellegének vizsgálata. Almásfüzitői Timföldgyár Kutató Laboratórium. Bericht, 1962
- [8] Mátyási, J., u. M. Orbán: Kohászati Lapok 95 (1962) S. 310 bis 315
- [9] Mátyási, J., u. M. Orbán: Kohászati Lapok 95 (1962) S. 343 bis 347
- [10] Mátyási, J., u. K. Németh: Fémipari Kutató Intézet Közleményei 4 (1960) S. 83 bis 92
- [11] Gedeon, T.: Kohászati Lapok 10 (1955) S. 229
- [12] Matthes, F., u. H. Bach: Chem. Techn. 14 (1962) S. 459
- [13] Matthes, F., u. H. Bach: Chem. Techn. 14 (1962) S. 610
- [14] Fulda, W., u. H. Ginsberg: Tonerde und Aluminium, Teil I. W. de Gruyter, Berlin, 1951
- [15] Mazelj, V. A.: Timföldgyártás. Nehézipari Könyvkiadó. 1953
- [16] Don Uteley: Ind. Eng. Chem. 30 (1938) S. 35 bis 39
- [17] Wolf, F. F.: Method Bayera w primenjenjii k uralskim boksitam. S. 36 bis 115 Swerdlowsk-Moskau, 1935
- [18] Sedletzky, J., u. B. Brunovsky: Koll. Z. 73 (1935) S. 90
- [19] Welte, E.: Z. f. Pflanzenernährung, Düngung u. Bodenkunde, 56, 105 (1952)
- [20] Freudenberg, K.: Z. f. angew. Chem. 52 (1939) S. 362
- [21] Hibbert, J.: J. Am. Chem. Soc. 61 (1939) S. 725
- [22] Beckmann, E., O. Liescher u. F. Lehmann: Z. f. angew. Chem. 34 (1921) S. 285
- [23] Willstätter, R., u. L. Zechmeister: Ber. 62 (1929) S. 722

- [24] *Pallmann, H.*: Koll. Z. 101 (1941) S. 72
- [25] *Buzágh, A.*, u. *I. Tar*: Magyar Kém. Folyóirat 63 (1957) S. 132
- [26] *Pregl, F.*, u. *H. Roth*: Quantitative organische Mikrogewichtsanalyse, 5. Aufl. Wien, 1948
- [27] *Szadeczky, E. Kardoss*: Szénközetan. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1952
- [28] *Bruckner, Gy.*: Szerves Kémia. Tankönyvkiadó, Budapest, 1952–55
- [29] *Erdey, L.*, *F. Paulik* u. *J. Paulik*: A Magyar Tudományos Akadémia Osztályközleményei 7 (1955) S. 55
- [30] *Babko, A. K.*, u. *A. J. Philipenko*: Kolorimetriás analízis. Akadémia Kiadó, Budapest, 1953
- [31] *Lengyel, S.*: Jelentés a timföldgyári szervesanyagok vizsgálatáról. Manuskript 1960
- [32] *Weissberger*: Technique of Organical Chemistry Vol. II.
- [33] *Lányi, B.*: Aluminium 1 (1949) S. 193
- [34] *Hirrumi Kondo; Fuhutaro Kuratu*: Light Met. (Tokyo) 12 (1962) S. 7
- [35] *Oden, S.*: Die Huminsäuren, Dresden, 1922
- [36] *Kononowa, M. M.*: Die Humusstoffe des Bodens. Berlin, 1958
- [37] *Flaig, W.*, *F. Scheffer* u. *B. Klamroth*: Pflanzenernährung, Düngung u. Bodenkunde (1955) S. 312
- [38] *Wagner, A.*: Dissertation, Hohenheim, 1958
- [39] *Springer, U.*: Pflanzenernährung, Düngung u. Bodenkunde 6 (1955)
- [40] *Maros, L.*, *M. Pintér-Szakács* u. *E. Schulek*: Magyar Kém. Folyóirat 68 (1962) S. 213
- [41] *Maros, L.*, *E. Schulek*, *P. Molnár, I.*; *M. Sz. Pintér*: Anal. Chim. Acta 25 (1961) S. 390
- [42] *Taichi Sato*: J. Appl. Chem. Tokyo 3 (1959) S. 50
- [43] *Ivekovic, H.*, *T. Vrbaski* u. *D. Paulovic*: Archiv Kemiju, (Zagreb) 28 S. 101
- [44] *Gyovai, J.*: Határvölgyi és darvastói bauxitok, valamint aluminátlugok organikus anyag tartalmának vizsgálata. Lugok organikus káros határértékének meghatározása. Magyaróvári Timföldgyári laboratórium. Bericht 1961 (Handschrift)
- [45] *Bogárdi, E.*: Timföldgyári aluminátlugok szennyezései és azok eltávolítása. Mérnöki Továbbképző Intézet, Budapest, 1955
- [46] *Bogárdi, E.*: Üzemi lugok sótartalmának csökkentésével kapcsolatos vizsgálatok. Bericht 1959
- [47] *Magyarosy, I.*, u. *A. Perczel*: Fémipari Kutató Intézet Közleményei 3 (1959) S. 29
- [48] *Magyarosy, I.*, *A. Perczel*, *J. Mátyási* u. *L. Nagy*: Ungarisches Patent Nr. 146 023
- [49] *Anderson, I.*: USA Patent Nr. 2 806 766 (1952)
- [50] *Máriássy, M.*, *V. Borsiczky* u. *I. Somogyi*: Kohászati Lapok 9 (1954) S. 73

Zur Frage der Wirbelschichtkühlung von kalzinierter Tonerde

Von *László Fekete*, Budapest

Das Kalzinieren von Tonerde wird normalerweise in langen Trommelöfen durchgeführt, aus denen das kalzinierte Material durch Rekuperatorkühler entweicht. Die zur Beheizung notwendige Luftmenge wird durch die Rekuperatoren derart eingeführt, daß die strömende Luft mit dem sich in Gegenrichtung bewegenden abzukühlenden Material in unmittelbarem Kontakt gelangt.

Obwohl diese Art der Kühlung an und für sich als einwandfrei bezeichnet werden kann, begrenzt sie jedoch die Leistung der Kalzinieröfen.

Größere Ofenleistungen erforderten des erhöhten Brennstoffbedarfs wegen eine Steigerung der Verbrennungsluftmenge und wären dadurch mit einer Erhöhung der Luftgeschwindigkeit in den üblichen Rekuperatorkühlern verbunden. Mit zunehmender Luftgeschwindigkeit würden aber immer größere Mengen des zu kühlenden Materials in den Ofenraum zurückgeblasen.

Da das Kalzinieren mit dem Intensivieren der Tonerdefabrikation zum Engpaß geworden ist, sollten auf diesem Gebiete neue Wege gesucht werden.

Mit Rücksicht auf die schönen Erfolge, die durch Anwendung der Wirbelschichttechnik auf zahlreichen Gebieten erreicht worden sind, wurde vorgeschlagen, eine Lösung des Problems der Kühlung auf diese Art zu versuchen.

Zu den Versuchen haben wir gewöhnliche kalzinierte Tonerde einer Tonerdefabrik eingesetzt. — Die Ergebnisse der Korngrößenbestimmung wurden als Glockenkurve der Korngrößenverteilung und Rückstandskennlinie in Bild 1 dargestellt.

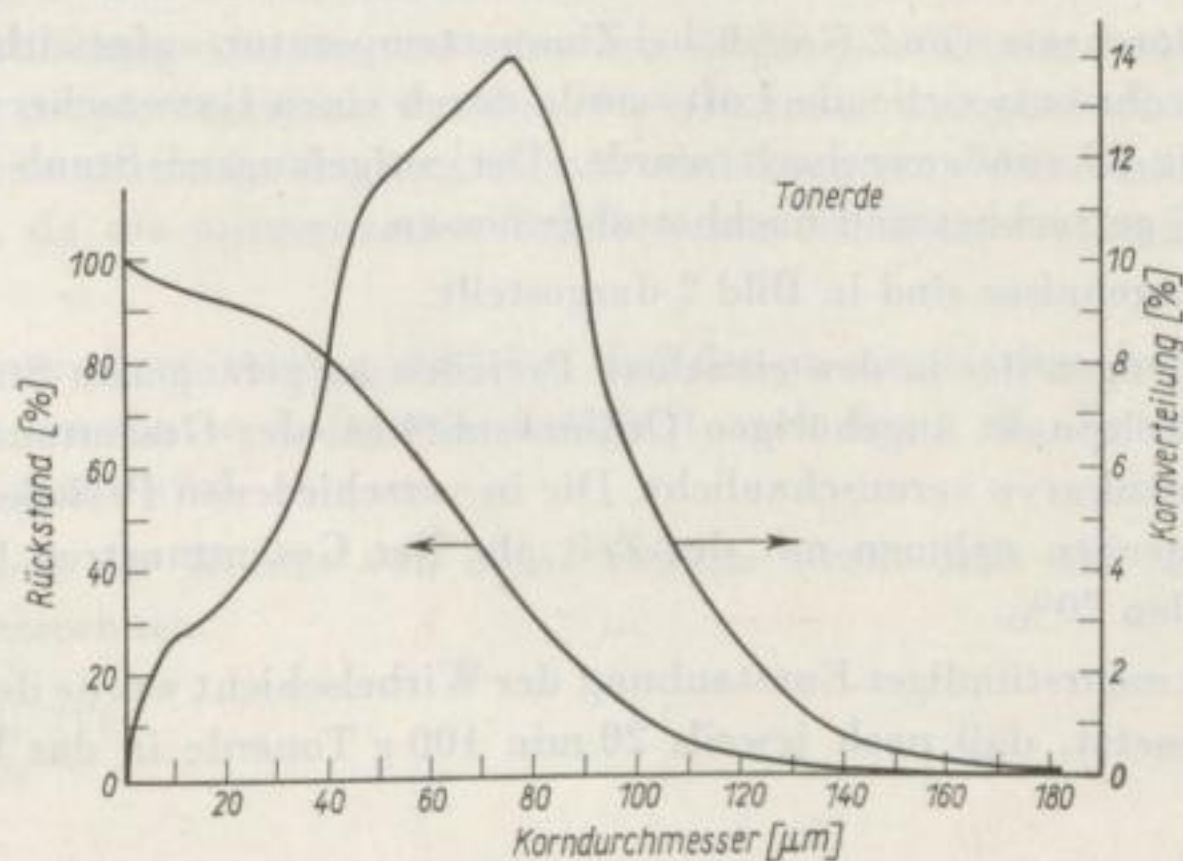


Bild 1
Korngrößenkennlinien
von Tonerde

Nach Angaben der Fachliteratur wird zur Erzielung eines gleichmäßigen Wirbelzustandes im allgemeinen ein ziemlich breiter Bereich der Korngrößen, etwa von 10 bis 300 μm , als am günstigsten bezeichnet. Die angegebenen Grenzen sind aber auch von den physikalischen Eigenschaften (z. B. Kornform, Oberflächenbeschaffenheit, Haftfähigkeit usw.) der aufzuwirbelnden Teilchen abhängig.

In der Fachliteratur gibt es zahlreiche Formeln, die zur Ermittlung der zum Aufrechterhalten eines gleichmäßigen Wirbelzustandes erforderlichen kleinsten Strömungsgeschwindigkeit des aufwirbelnden Mediums geeignet sind.

Richtige Werte können mit diesen Formeln nur dann erhalten werden, wenn das zu behandelnde Gut aus Körnern gleichen Durchmessers vorliegt; das kommt aber in der Praxis nur selten vor. In den meisten Fällen lassen sich, wie es auch bei der Tonerde der Fall ist, im gekörnten Gut innerhalb eines engeren oder breiteren Bereiches sämtliche Kornklassen auffinden. Für solche Fälle wurde empfohlen, zuerst einen Mittelwert der Korndurchmessers zu berechnen und diesen in die Formeln einzusetzen.

Die Richtigkeit einer solchen Berechnungsweise hängt davon ab, ob die Sichtwirkung der aufströmenden Luft durch die in der Wirbelschicht stattfindenden Durchmischungsvorgänge ausgeglichen werden kann.

Ob das Wirbelschichtverfahren zur Behandlung eines gegebenen körnigen Gutes verwendet werden kann, läßt sich demnach am einfachsten experimentell entscheiden.

Die Tonerde konnte in einem Glasrohr von 100 mm Durchmesser aufgewirbelt werden, dabei wurde die Druckabfallkurve der strömenden Luft ermittelt.

Die auf das Leervolumen des Rohres bezogene, kleinste Strömungsgeschwindigkeit der aufsteigenden Luft, bei der noch eine sich bis zur Luftverteilerplatte hinab verbreitende Wirbelschicht vorlag, wurde zu etwa 0,2 cm/s bestimmt.

Um die Stabilität des Wirbelzustandes sichern zu können, soll die Luftgeschwindigkeit auf ein Vielfaches dieses Wertes eingestellt werden.

In Hinblick auf die Gegenstromkühlung der Tonerde kann die Frage des pneumatischen Feststoffaustrages ein besonderes Interesse finden.

In einem Versuchsrohr von 90 mm Durchmesser wurde 1 kg Tonerde mit einem Luftdurchsatz von 2,5 m³/h bei Zimmertemperatur aufgewirbelt. Die aus dem Versuchsrohr entweichende Luft wurde durch einen Gaswäscher geleitet, welcher nach jeweils 20 min gewechselt wurde. Der aufgefangene Staub wurde abfiltriert, bei 105 °C getrocknet und nachher abgemessen.

Die Ergebnisse sind in Bild 2 dargestellt.

Die Mengen des in den einzelnen Perioden aufgefangenen Staubes wurden mit den dem Zeitpunkt angehörigen Ordinatenhöhen, der Gesamtaustrag dagegen mit der Summenkurve veranschaulicht. Die in verschiedenen Perioden ausgetragenen Feststoffmengen nahmen mit der Zeit ab. Der Gesamtaustrag betrug nach mehreren Stunden 20%.

Nach mehrstündiger Entstaubung der Wirbelschicht wurde der Versuch in der Weise fortgesetzt, daß nach jeweils 20 min 100 g Tonerde in das Versuchsrohr von oben

eingetragen, und gleichzeitig 80 g Gut vom unteren Teil der Wirbelschicht entnommen wurden.

Der pneumatische Feinstaubaustrag blieb dabei in den verschiedenen Perioden konstant und betrug 20 g, d.h. 20% der Beschickung.

Die Feinstaubteilchen können aus der oberen Zone der Wirbelschicht ohne weiteres mitgerissen werden, falls die Luftgeschwindigkeit die Fallgeschwindigkeit der Teilchen überschreitet, während ein Mitreißen aus tiefer liegenden Zonen eine längere Zeit erfordert.

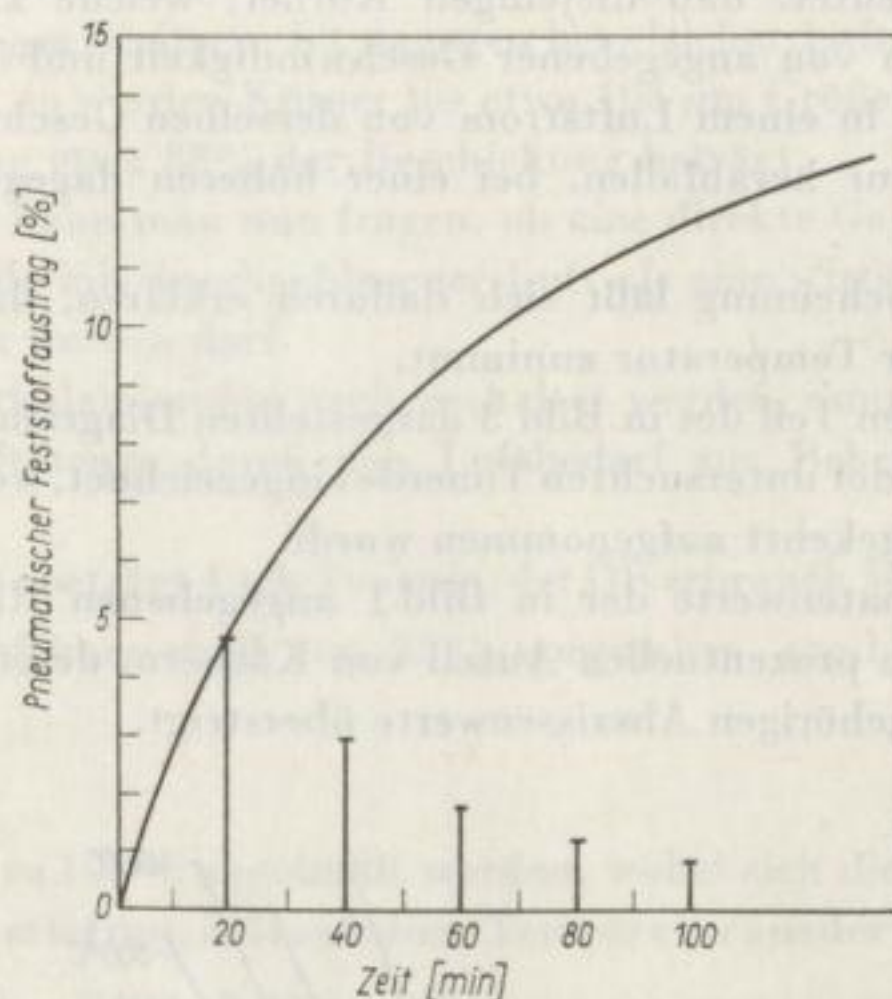


Bild 2
Pneumatischer Feststoffaustrag in
Abhängigkeit von der Wirbeldauer

Die Durchmischungstendenz der Wirbelschicht kann also die Aussichtung des Staubes verzögern, aber nicht verhindern.

Wird das zu behandelnde Gut zur aufsteigenden Luft in Gegenstrom geleitet, verläuft die Aussichtung des feinkörnigen Anteils schneller.

An einer Gegenstromkühlung können sich also nur diejenigen Körner beteiligen, welche durch die Luft nicht mitgerissen werden. Mit steigender Luftgeschwindigkeit vergrößert sich der pneumatische Austrag, damit wird auch die Wirksamkeit der Kühlung vermindert, da die mitgerissenen Teilchen nur im Gleichstrom gekühlt werden können.

Es soll nun darauf hingewiesen werden, daß das Maß des pneumatischen Austrages außer von der bisher erwähnten Luftgeschwindigkeit auch durch die Temperatur ausschlaggebend beeinflusst wird.

Die Fallgeschwindigkeit der Körner von 3 bis 100 μm Größe läßt sich aus der Stokesschen Formel berechnen.

$$v = \frac{981 d^2 (\rho_f - \rho_g)}{18 \eta_g}$$

Hierin ist:

v	Fallgeschwindigkeit [cm/s]	ρ_g	Dichte des Gases [g/cm ³]
d	Korndurchmesser [cm]	η_g	Viskosität des Gases [P]
ρ_f	Dichte des Feststoffes [g/cm ³]		

Die in Bild 3 dargestellte obere Kurvenschar wurde auf Grund der sich aus der Formel ergebenden Werte konstruiert.

Es ist sehr interessant, daß die Fallgeschwindigkeit der Körner mit steigender Temperatur abnimmt.

Dies bedeutet, daß diejenigen Körner, welche z.B. durch einen aufsteigenden Luftstrom von angegebener Geschwindigkeit und Temperatur eben ins Schweben gelangen, in einem Luftstrom von derselben Geschwindigkeit bei einer niedrigeren Temperatur herabfallen, bei einer höheren dagegen durch die Luft mitgerissen werden.

Diese Erscheinung läßt sich dadurch erklären, daß die Viskosität der Gase mit steigender Temperatur zunimmt.

Im unteren Teil des in Bild 3 dargestellten Diagramms wurde auch die Rückstandskennlinie der untersuchten Tonerde eingezeichnet, wobei die Richtung der Ordinaten-skala umgekehrt aufgenommen wurde.

Die Ordinatenwerte der in Bild 1 angegebenen Rückstandskennlinie veranschaulichen den prozentuellen Anteil von Körnern, deren Größe die den einzelnen Ordinaten angehörigen Abszissenwerte übersteigt.

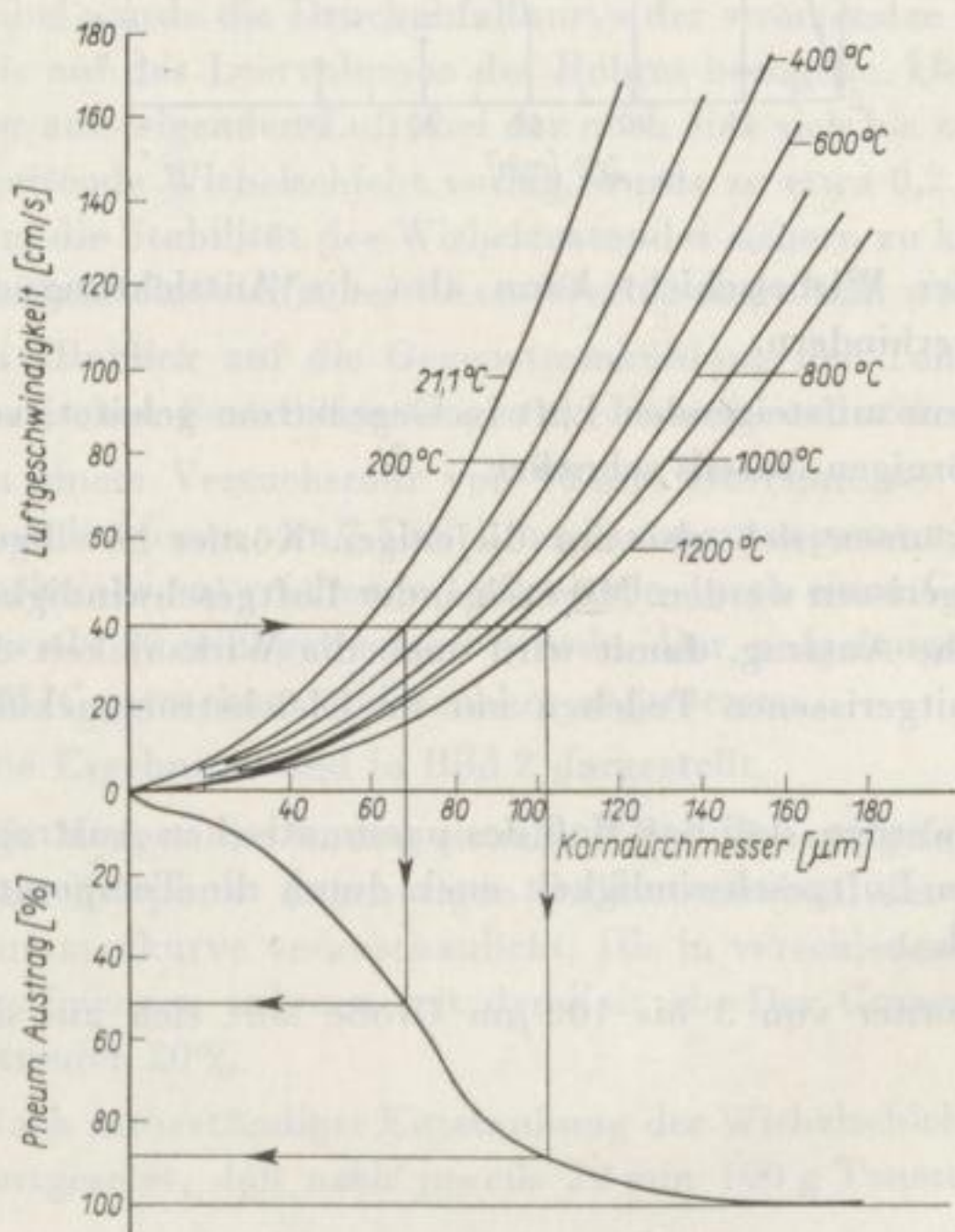


Bild 3
Fallgeschwindigkeit
und Rückstandskennlinie in
Abhängigkeit vom Korn-
durchmesser

Wird die Ablese skala an die Ordinatenachse umgekehrt aufgetragen, so geben die Ordinatenwerte den prozentualen Anteil jener Körner an, welche kleiner sind als die den einzelnen Ordinaten zugehörige Korngröße.

Dieses Nomogramm bietet die Möglichkeit, den Umfang des pneumatischen Feststoffaustrages ablesen zu können, falls die Luftgeschwindigkeit und die Temperatur angegeben bzw. aufgenommen wurden.

Der Gebrauch des Nomogramms soll an einem Zahlenbeispiel erläutert werden.

Ist die Luftgeschwindigkeit 40 cm/s, die Temperatur 200 °C, beträgt der pneumatische Gesamtaustrag 52% der Beschickung, wobei die ausgetragenen größten Körner einen Durchmesser von etwa 70 μm besitzen. Ist dagegen bei gleicher Luftgeschwindigkeit die Temperatur 1200 °C, so werden Körner bis etwa 103 μm Größe ausgetragen, während der Gesamtaustrag etwa 88% der Beschickung beträgt.

Auf Grund dieser Erörterungen kann man nun fragen, ob eine direkte Gegenstromkühlung der kalzinierter Tonerde mit durchgeblasener Luft als eine wirtschaftliche Lösung des Problems angesehen werden darf.

Soll der Kühler einem Drehrohrkalzinierofen nachgeschaltet werden, dann wird die zur Kühlung verwendbare Luftmenge durch den Luftbedarf zur Beheizung des Ofens festgelegt.

Die Leistung eines üblichen Ofens beträgt 4 t/h Tonerde, der Ölverbrauch 560 kg/h.

Wird bei der Feuerung ein Luftüberschuß von 25% vorgesehen, ergibt sich die erforderliche Luftmenge

$$L = 7400 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

Soll die Tonerde von 1100 °C bis zu 100 °C abgekühlt werden, wobei sich die Luft von 20 °C bis zu einer Temperatur t °C erwärmt, läßt sich diese Temperatur aus der Gleichung

$$4000 \cdot 0,3 (1100 - 100) = 7400 \cdot 0,32 (t - 20)$$

zu etwa 520 °C berechnen, falls die mittlere spezifische Wärme der Tonerde zu 0,3 kcal/kg, °C, die der Luft zu 0,32 kcal/Nm³, °C angenommen wird. Das Volumen der berechneten Luftmenge beträgt bei 520 °C rund 21500 m³/h.

Der lichte Raum eines Wirbelschichtreaktors muß nach dem zulässigen Maß des pneumatischen Feststoffaustrages bestimmt werden.

Soll z. B. ein Austrag von 10, 15 oder 20% zugelassen werden, so ergibt sich die bei 520 °C Temperatur zulässige Luftgeschwindigkeit aus dem Diagramm des Bildes 3 zu 4, 7,5 und 10,5 cm/s.

Der obere Teil des Kühlers sollte also in den aufgenommenen drei Fällen folgende lichten Querschnitte haben:

Zulässiger Austrag	Lichter Querschnitt
10%	$\frac{21\,500}{3600 \cdot 0,04} = 149 \text{ m}^2$
15%	$\frac{21\,500}{3600 \cdot 0,075} = 79 \text{ m}^2$
20%	$\frac{21\,500}{3600 \cdot 0,105} = 57 \text{ m}^2$

Es ist zu erkennen, daß die erforderlichen Dimensionen einer solchen Anlage irreal groß würden.

Abgesehen davon würde auch die Frage der Lösung der Staubausscheidung schwere Probleme aufwerfen.

Es ist bekannt, daß der Wirkungsgrad der Staubabscheidung mit steigender Temperatur abnimmt.

Die Entstaubung solcher mit Feinstaub schwer belasteter Luftmengen bei der angegebenen Temperatur würde große, aus besonderem Material hergestellte Einrichtungen benötigen.

Es kann also festgestellt werden, daß eine direkte Gegenstromkühlung der Tonerde mit durchgeblasener Luft aus wirtschaftlichen Gründen abgelehnt werden muß.

Die im weiteren zu erläuternden Versuchsergebnisse haben aber bewiesen, daß sich das Problem durch indirekte Kühlung lösen läßt.

Die zu kühlende Tonerde soll nur mit einer entsprechend kleinen Luftmenge aufgewirbelt werden, damit die mit den Kühlelementen in Kontakt gelangten Körner fortlaufend ausgetauscht werden können. Die eigentliche Kühlluft strömt innerhalb der Kühlelemente in der Wirbelschicht und soll nach Erwärmung als Verbrennungsluft zum Kalzinierofen geleitet werden.

Selbstverständlich könnte auch eine Wasserkühlung vorgenommen werden, welche an und für sich viel wirksamer wäre. Die Fachleute der Tonerdeindustrie glauben jedoch, daß die Fabriken keiner weiteren Heißwasser- oder Dampferzeugung bedürfen, sondern daß die Abwärme zweckmäßiger zur Senkung des Ölverbrauches eingesetzt werden kann.

Die Anordnung der Versuchsanordnung ist in Bild 4 schematisch wiedergegeben.

Der Ofen dient zum Erhitzen der Tonerde, die in der zu untersuchenden Kühleinrichtung abgekühlt werden soll.

Zur Aufnahme des zu erwärmenden Gutes dient ein hitzebeständiges Stahlrohr, dessen oberes Ende sich trichterförmig erweitert, der untere Teil dagegen mit dem schrägen Beschickungsrohr des Kühlers verbunden ist. Das Beschickungsrohr steht mit dem unteren Teil des Kühlers in Verbindung.

Der Kühler wurde aus Eisenblech mit den Abmessungen $70 \times 100 \times 1300$ mm prismenförmig derart ausgebildet, daß zwei Seitenwände gleich als Kühlelemente dienen können. Im Inneren des Kühlers wurden drei Kühlschlangen aus Kupferrohr nebeneinander derart untergebracht, daß sie auch als mechanische Hindernisse, sogenannte Schikanen, zur Zerstörung großer Blasen wirken.

Die Kühlluft wird also in fünf Zweigen von oben nach unten geleitet, welche dann unten vereinigt der aufsteigenden Heißluftleitung zugeführt werden.

Die zur Aufwirbelung der Körner nötige Luft wird durch zwei Wege eingeleitet. Die sogenannte Oberluft tritt oberhalb der Einmündung des Beschickungsrohres ein und bewirkt die Aufrechterhaltung eines Wirbelzustandes im Kühler.

Die Unterluft wird durch einen motorisch angetriebenen Luftstromunterbrecher geleitet und unterhalb der Einmündung des Beschickungsrohres in den Kühler geführt.

Dieser pulsierende Luftstrom gewährleistet den Materialtransport vom Beschickungsrohr in die Wirbelschicht, vorausgesetzt, daß im Beschickungsrohr (bzw. Ofen) eine Schicht mit genügender Höhe (bzw. Widerstand gegen Luftdurchströmen) vorliegt.

Die Durchsatzleistung kann durch die Menge der Unterluft geregelt werden.

Die abgekühlte Tonerde gelangt samt der Abluft durch eine Überlaufschwelle in einen Grobkornabscheider, aus welchem das Gut mittels einer Schüttelrinne kontinuierlich entladen werden kann, während die Abluft über ein Filter abgezogen wird.

Die mittleren Meßergebnisse aus 30 Versuchen waren folgende:

Tonerdedurchsatz	22,5 kg/h
Menge der Kühlluft	50,0 m ³ /h
Gesamte Menge der Ober- und Unterluft	0,6 ³ m/h
Temperatur der Tonerde vor dem Kühler	$t_1 = 353^\circ\text{C}$
Temperatur der Tonerde nach dem Kühler	$t_2 = 81^\circ\text{C}$
Eintrittstemperatur der Kühlluft	$t_1' = 20^\circ\text{C}$
Austrittstemperatur der Kühlluft	$t_2' = 138^\circ\text{C}$

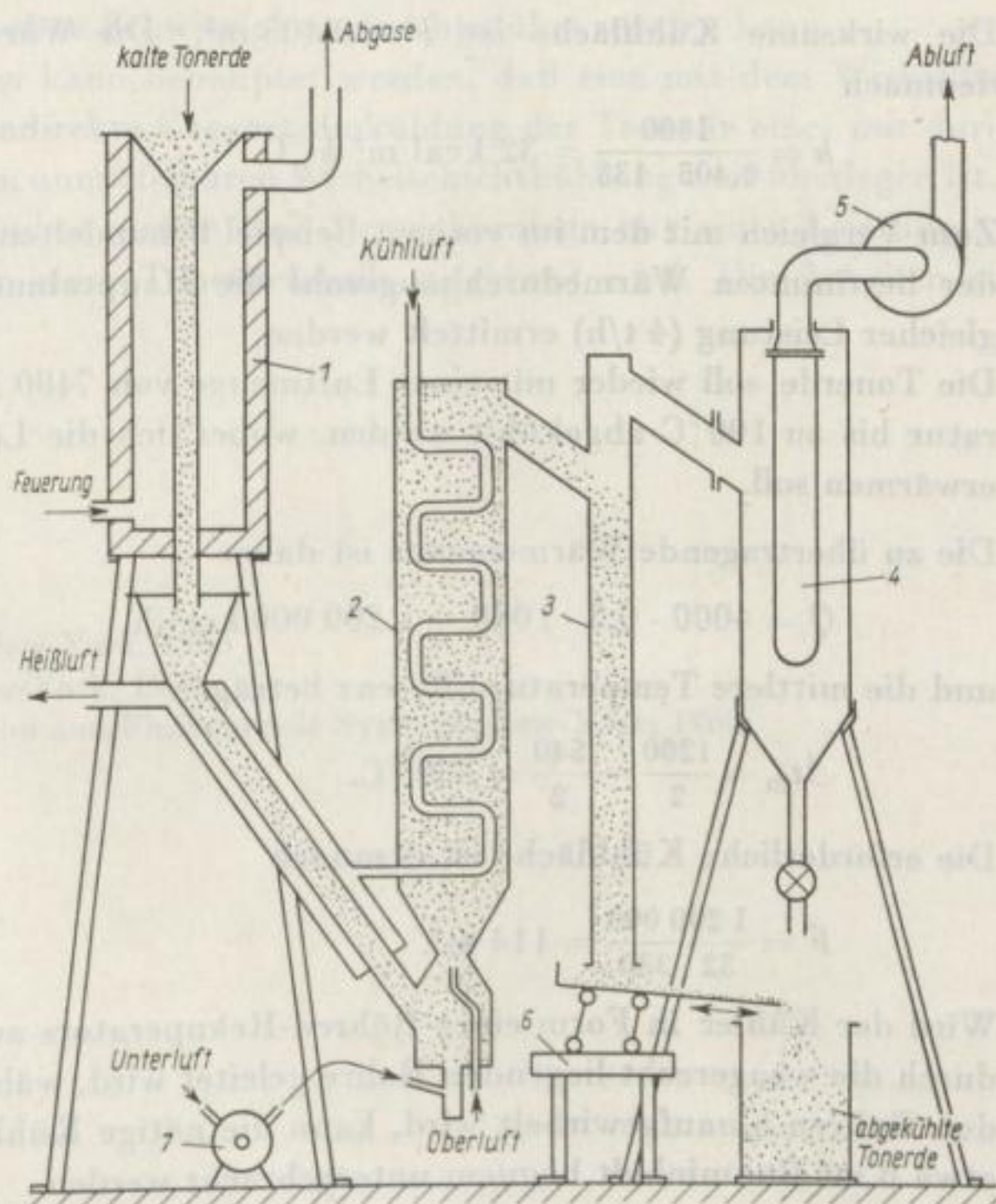


Bild 4
Versuchsapparatur

Die von der Tonerde in einer Stunde abgegebene Wärme beträgt

$$Q_1 = 22,5 \cdot 0,3 \cdot (353 - 81) = 1836 \text{ kcal/h,}$$

die von der Kühlluft in einer Stunde aufgenommene Wärme dagegen

$$Q_2 = 50 \cdot \frac{273}{293} \cdot 0,32 (138 - 20) = 1760 \text{ kcal/h.}$$

Die Kühlluft hat also etwa 96% der abgegebenen Wärme aufgenommen. Der Verlust ist der unvollständigen Wärmeisolation zuzuschreiben.

Die erhaltenen Meßergebnisse ermöglichen die Ermittlung der auf den Kühler bezogenen Wärmedurchgangszahl

$$k = \frac{Q}{F \cdot \Delta t_m} [\text{kcal/m}^2 \text{ h } ^\circ\text{C}]$$

Hierin ist

Q Wärmemenge [kcal/h]

F Heiz- bzw. Kühlfläche [m^2]

Δt_m Mittlere Temperaturdifferenz der beiden im Wärmeaustausch beteiligten Stoffe

$$\Delta t_m = \frac{t_1 + t_2}{2} - \frac{t_1' + t_2'}{2} = \frac{353 + 81}{2} - \frac{20 + 138}{2} = 138 \text{ } ^\circ\text{C.}$$

Die wirksame Kühlfläche ist $F = 0,405 \text{ m}^2$. Die Wärmedurchgangszahl beträgt demnach

$$k = \frac{1800}{0,405 \cdot 138} = 32 \text{ kcal/m}^2 \text{ h } ^\circ\text{C.}$$

Zum Vergleich mit dem im vorigen Beispiel behandelten Fall sollen nun auf Grund der bestimmten Wärmedurchgangszahl die Hauptabmessungen des Kühlers von gleicher Leistung (4 t/h) ermittelt werden.

Die Tonerde soll wieder mit einer Luftmenge von $7400 \text{ Nm}^3/\text{h}$ von $1100 \text{ } ^\circ\text{C}$ Temperatur bis zu $100 \text{ } ^\circ\text{C}$ abgekühlt werden, wobei sich die Luft von $20 \text{ } ^\circ\text{C}$ bis zu $520 \text{ } ^\circ\text{C}$ erwärmen soll.

Die zu übertragende Wärmemenge ist daher

$$Q = 4000 \cdot 0,3 \cdot 1000 = 1\,200\,000 \text{ kcal/h,}$$

und die mittlere Temperaturdifferenz beträgt

$$\Delta t_m = \frac{1200}{2} - \frac{540}{2} = 330 \text{ } ^\circ\text{C.}$$

Die erforderliche Kühlfläche ist demnach

$$F = \frac{1\,200\,000}{32 \cdot 330} = 114 \text{ m}^2.$$

Wird der Kühler in Form eines Röhren-Rekuperators ausgebildet, in dem die Luft durch die waagrecht liegenden Rohre geleitet wird, während die Tonerde zwischen den Rohren hinaufgewirbelt wird, kann die nötige Kühlfläche in einem Raum von etwa 6 m^3 Rauminhalt bequem untergebracht werden.

Das Gegenstromprinzip kann bei der Kühlung um so mehr zur Geltung gelangen, je höher der Schlankheitsgrad des Hüllschachtes gewählt wird.

Man könnte sich demnach die Lösung auch so vorstellen, daß die zu einem irgendwo oben untergebrachten Bunker führende pneumatische Förderleitung als ein indirekter Gegenstromkühler ausgebildet werden könne. Bei einer solchen Anordnung muß man aber mit einem durch die erhöhte Transportgeschwindigkeit des gekörnten Feststoffes bewirkten größeren Verschleiß der Kühlflächen rechnen.

Im untersuchten Falle könnte die berechnete Kühlfläche z. B. in einem Schacht mit $1,5 \text{ m}^2$ Querschnitt und 4 m Höhe untergebracht werden.

Zur Führung der Kühlluft soll durch Parallelschalten mehrerer Kühlelemente ein so großer lichter Raum gesichert werden, daß die Luftgeschwindigkeit in den einzelnen Elementen einen bestimmten Wert nicht übersteigt, da sonst die nötige Luftmenge nur mit einem dem größeren Druckabfall entsprechenden, erhöhten Eintrittsdruck durchgeblasen werden kann, welcher schon aus wirtschaftlichen Gründen nicht zugelassen werden darf.

Als obere Grenze sollte vielleicht jener Druck bezeichnet werden, der noch mit einem Schleudergebläse erreichbar ist.

Zum Vergleich der beiden Kühlverfahren soll noch erwähnt werden, daß im letzteren Falle der durch die Abluft mitgerissene Feinstaubanteil hinsichtlich der Wirksamkeit der Kühlung praktisch keine Rolle spielt und die Staubabscheidung bei den niedrigen Temperaturen ohne Schwierigkeit durchgeführt werden kann.

Nach obigen Erwägungen kann behauptet werden, daß eine mit dem Wirbelfließverfahren kombinierte, indirekte Gegenstromkühlung der Tonerde einer mit durchgeblasener Luft bewirkten unmittelbaren Wirbelschichtkühlung weit überlegen ist.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurde eine Versuchsanlage mit einer Leistung von $1,5 \text{ t/h}$ entworfen, die in einer Tonerdefabrik aufgebaut wird. Die Arbeiten sind schon im Gange.

Literatur

- [1] *Othmer*: Fluidization. New-York, 1956
- [2] *Lewa*: Fluidization. New-York, 1959
- [3] *Zenz-Othmer*: Fluidization and Fluidparticle Systems. New-York, 1960

Das Gesamtprinzip (s. auch die Abbildung 1) der Kälteerzeugung ist im wesentlichen durch die Schaltung des Kompressors, des Verdichters, des Expansionsventils und des Verdichters bestimmt. Man könnte sich denken, die Lösung auch so vorzunehmen, daß die zu einem bestimmten oberer Temperaturwert gehörende Kältemittelmenge in der Kälteerzeugung als ein bestimmtes Expansionsventil ausströmt, wobei jedoch bei diesen Anlagen die Kälteerzeugung nicht durch die Kälteerzeugung bestimmt wird, sondern durch die Kälteerzeugung bestimmt wird. In dem vorliegenden Falle kann man sich vorstellen, daß die Kälteerzeugung in der Kälteerzeugung durch die Kälteerzeugung bestimmt wird, wobei schon aus wirtschaftlichen Gründen nicht zulässig sein würde, die Kälteerzeugung durch die Kälteerzeugung zu bestimmen.

Ab dem Gesamtprinzip sollte sich die Kälteerzeugung durch die Kälteerzeugung bestimmen lassen. Die Kälteerzeugung durch die Kälteerzeugung bestimmt wird, wobei schon aus wirtschaftlichen Gründen nicht zulässig sein würde, die Kälteerzeugung durch die Kälteerzeugung zu bestimmen. Die Kälteerzeugung durch die Kälteerzeugung bestimmt wird, wobei schon aus wirtschaftlichen Gründen nicht zulässig sein würde, die Kälteerzeugung durch die Kälteerzeugung zu bestimmen.

Zum Vergleich der beiden Kälteerzeugungssysteme soll nachfolgend die Kälteerzeugung durch die Kälteerzeugung bestimmt werden. Die Kälteerzeugung durch die Kälteerzeugung bestimmt wird, wobei schon aus wirtschaftlichen Gründen nicht zulässig sein würde, die Kälteerzeugung durch die Kälteerzeugung zu bestimmen.

Nach obigen Erwägungen kann behauptet werden, daß die Kälteerzeugung durch die Kälteerzeugung bestimmt wird, wobei schon aus wirtschaftlichen Gründen nicht zulässig sein würde, die Kälteerzeugung durch die Kälteerzeugung zu bestimmen.

Die Kälteerzeugung durch die Kälteerzeugung bestimmt wird, wobei schon aus wirtschaftlichen Gründen nicht zulässig sein würde, die Kälteerzeugung durch die Kälteerzeugung zu bestimmen.

Die Kälteerzeugung durch die Kälteerzeugung bestimmt wird, wobei schon aus wirtschaftlichen Gründen nicht zulässig sein würde, die Kälteerzeugung durch die Kälteerzeugung zu bestimmen.

Neuere Untersuchungen über die Anwendung von Salzzugaben bei der Elektrolyse von Kryolith-Tonerdeschmelzen

Von *Endre Balázs* und *János Ádám*, Budapest

1. Einleitung

Aus der Literatur der Aluminiumelektrolyseuntersuchungen und -forschungen sind zahlreiche Arbeiten bekannt, welche die Verbesserung der Eigenschaften der Elektrolytschmelze mittels Salzzugaben bezweckten. Auf Grund dieser Angaben und unserer eigenen Untersuchungen haben wir festgestellt, daß unter den Verhältnissen der Ungarischen Volksrepublik in erster Linie solche Zusätze in Frage kommen, welche die spezifische elektrische Leitfähigkeit erhöhen und den Schmelzpunkt erniedrigen, deren Anwendung keine Verschlechterung der Stromeffekte bewirkt und die relativ einfach und billig bezogen werden können. Von diesem Standpunkt ist praktisch das NaCl als Zugabe von größter Bedeutung.

In diesem Bericht sind außer der Zusammenfassung der Schrifttumsdaten über die NaCl-Zugabe unsere bei den Laboratoriumsversuchen gewonnenen Meßresultate und während der Betriebsversuche gesammelten Erfahrungen beschrieben.

2. Darstellung und Auswertung des Schrifttums

Infolge der günstigen Eigenheiten des Héroult-Hall-Verfahrens hat man sich schon seit langem für die NaCl-Zugabe interessiert. Dieses Salz wird durch folgende Eigenschaften charakterisiert:

- a) relativ niedriger Schmelzpunkt (804°C)
- b) eine spezifische elektrische Leitfähigkeit, die ungefähr anderthalbmal so groß ist wie die des Kryoliths ($3,9 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 950°C)
- c) hoher Kochpunkt (1442°C)
- d) niedrige Dichte im geschmolzenen Zustand ($1,463 \text{ g/cm}^3$ bei 804°C)

Becker [1] und *Minett* [2] haben sich schon in den Jahren 1895 bzw. 1902 mit der Elektrolyse von Kryolith-Natriumchlorid-Schmelzen befaßt. *Askenazy* hat im Jahre 1916 die Wirkung von CaCl_2 - und NaCl-Zugaben untersucht [3]. Diese Anregungen sind jedoch nicht aufgegriffen worden, und erst in letzter Zeit ist man wieder zur betriebsmäßigen Anwendung dieser Zugaben zurückgekehrt.

In diesem Zusammenhang haben sich wieder mehrere mit der Wirkung des in Kryolith-Tonerde-Schmelzen eingeführten NaCl befaßt. Auf Grund der thermischen Analyse der Schmelzensysteme wurde festgestellt, daß durch Zugabe von Natriumchlorid eine wesentliche Senkung des Schmelzpunktes – ungefähr 4 bis 6°C/Salzprozent – bewirkt werden kann [4] [5] [6] [7] [8] [9]. Bei der Zugabe von 10% Natriumchlorid wird ein 3- bis 6%iger Anstieg der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit erzielt [4] [5] [10] [11] [12].

Die Zugabe von Natriumchlorid verursacht eine monotone Abnahme der Dichte der Kryolithschmelze [6] [10] [11]. Die Dichte einer Schmelze mit 5% Al_2O_3 und einem Molverhältnis von 2,4 wird bei 950°C nach Zugabe von 20% Natriumchlorid um ungefähr 11% verringert.

Eine für den Elektrolyten charakteristische technische Kennzahl ist die Tonerde-Lösefähigkeit. Den Schrifttumsangaben zufolge wurde festgestellt, daß das Natriumchlorid die Sättigungskonzentration des Elektrolyten an Tonerde verringert [9] [10] [13] [17] und daß sich die Lösungsgeschwindigkeit der Tonerde schon von kleinen Konzentrationen an vermindert [8] [17]. Weiter wurde festgestellt, daß bei gleicher Temperatur unter dem Einfluß des Natriumchlorids in der Kryolithschmelze der Aluminiumverlust ansteigt [6] [12].

Bezüglich der Zugaben von Natriumchlorid sind uns folgende Patente bekannt:

Das britische Patent 696 455 der ALCOA [15] empfiehlt die Anwendung eines Elektrolyten mit 12 bis 22% NaCl-Gehalt und einem NaF/ AlF_3 -Molverhältnis von 2,35 bis 3,14. Die gelöste Tonerde beträgt min. 0,4%, max. 3,5 bis 9%. Die Elektrolysetemperatur ist 890 bis 960°C. Zwei Variationen des Verfahrens sind in einem Versuchsbad bei 940 und 920°C ausprobiert worden. Bei den mit 14,5 und 17,0% NaCl-haltigen Elektrolyten ausgeführten Versuchen werden Einsparungen an Anodenkohle und Energie erwähnt. Den Beschreibungen zufolge wurde nach der Zugabe von NaCl keine Entwicklung von Chlor oder AlCl_3 beobachtet. Hier möchten wir jene Schrifttumsangabe erwähnen [14], die im Gegensatz zum obigen bei der Zugabe von 10% NaCl eine Chlorentwicklung angibt, unter Annahme des elektrolytischen Zerfalles von AlCl_3 .

Nach einem Patent DAS 1 125 190 [16] wird zu einem Elektrolyten mit einem Molverhältnis von 2,33 bis 3,20 6 bis 9% NaCl und ebensoviel CaF_2 oder MgF_2 zugegeben bei Anwesenheit von max. 2 bis 10% Al_2O_3 . Die Beschreibung erwähnt verschiedene Nachteile der alleinigen Anwendung von NaCl. Die Anwendung von NaCl als selbständige Zugabe wird deshalb nicht empfohlen.

Die Wirkung des NaCl wurde auch mittels Betriebsversuchen geprüft. In den Jahren 1954 und 1955 wurden in der Sowjetunion in dem Betrieb der Uraler Aluminiumfabrik zuerst zwei Monate lang an zwei Bädern, sodann 14 Monate lang an drei Bädern Versuche durchgeführt [17]. In dieser Zeit wurde 6,7 bis 16,8% NaCl zugegeben, der Elektrolyt hatte ein Molverhältnis von 2,65 und enthielt 3,4% CaF_2 . Die Arbeitstemperatur des Elektrolyten nahm um ungefähr 23°C ab. Es wurde eine gewisse Abnahme der Badspannung, eine Abnahme der Stromausbeute um 0,2% und eine geringe Verbesserung der Energieausbeute festgestellt. Der gemessene

Natriumchloridverbrauch betrug 41,6 kg/t, der Verbrauch an Fluorsalz nahm um 18,5 kg/t zu, der Verbrauch an Anodenmasse um 32,6 kg/t ab.

Die Versuche wurden im Jahre 1957 in acht Versuchsbädern mit einer geringfügig veränderten Elektrolytzusammensetzung wieder ausgeführt. Nach einer Versuchsperiode von neun Monaten wurden den vorigen ähnliche Resultate erhalten. Die Stromausbeute der Bäder nahm ab. Das Aluminiumausbringen war um 0,3 gr/kWh kleiner, obwohl die Badspannungen um 52 mV abgenommen hatten. Gleichzeitig wurde infolge der Verschlechterung der Löslichkeit der Tonerde am Badboden eine Tonerdeablagerung gebildet. Die Kruste des Elektrolyten wurde härter, und an den Kupferkontakten der Stromzuleitungen traten Korrosionserscheinungen auf. Diese drei letzteren negativen Erscheinungen und die Abnahme der Stromausbeute bildeten wahrscheinlich den Grund der Aufgabe der Versuche bzw. der nicht erfolgten betriebsmäßigen Einführung.

Es ist noch erwähnenswert, daß einer Schrifttumsangabe zufolge eine Zugabe von 10% NaCl zum Elektrolyten die Polarisationsspannung der Laboratoriumszelle verringert.

Die beschriebenen Untersuchungen und Betriebsversuche betonen einige günstige Auswirkungen der NaCl-Anwendung (Abnahme des Schmelzpunktes, Verbesserung der Leitfähigkeit, Verminderung des Verbrauches an Fluorsalz und Anodenmasse), doch sind sie nicht in jeder Hinsicht einheitlich (z. B. in Hinsicht auf die Änderung der Stromausbeute, auf den spezifischen elektrischen Energieverbrauch, auf die Wirkung der chlorhaltigen Gase und Betriebsprobleme). Es ist besonders auffallend, daß in Hinsicht auf die betriebliche Einführung keine wesentlichen Fortschritte zu verzeichnen sind. Man könnte zu der Überzeugung gelangen, daß die Einführung der großbetrieblichen Anwendung der NaCl-Zugabe in erster Linie durch die Tonerde-Ablagerung verhindert wird, die den dauernden Betrieb unmöglich macht. Außerdem sind dort, wo es in technologischer Hinsicht nicht recht gelang, bei der Einstellung der Arbeitstemperatur des Bades die schmelzpunktvermindernde Wirkung der NaCl-Zugabe in vollem Maße zu realisieren, oder wo man mit sogenannten stark sauren Bädern, also solchen mit kleinem Molverhältnis arbeitete, korrosive und giftige chlorhaltige Gase aufgetreten. Von der Wirkung der NaCl-Zugabe auf die betriebsmäßige Stromausbeute kann man sich auch nur ein widerspruchsvolles Bild machen.

In der ungarischen Aluminiummetallurgie wurden in den letzten Jahren in einer Versuchsbäderserie eine halbkontinuierliche Tonerdedosiereinrichtung und eine Technologie ausgearbeitet, welche die stündliche automatische Zugabe der Tonerde und die Einstellung des Tonerdegehaltes des Elektrolyten auf einen beliebigen Wert ermöglichte. Dadurch wurde die Gefahr der Bildung einer Tonerdeablagerung stark vermindert, und es wurden die Vorbedingungen zur Ausbreitung der Anwendung der die Lösung der Tonerde vermindernenden Salzzugaben geschaffen. Diese neuen Umstände haben den Anstoß zu einer neuerlichen Überprüfung der bisherigen heimischen und ausländischen Resultate der Salzzugabeversuche gegeben, in erster Linie für den Fall der wahrscheinlich günstigsten NaCl-Zugabe.

3. Laboratoriumsmessungen

Vor dem Anlaufen der Betriebsversuche wurde auf Grund eigener Messungen wiederholt die Wirkung der NaCl-Zugabe auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften des folgenden synthetischen Laboratoriums-Elektrolyten untersucht (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Wirkung der NaCl-Zugabe auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften des synthetischen Laboratoriums-Elektrolyten

Molverhältnis	CaF ₂	F ₂ O ₃	SiO ₂	Al	Al ₂ O ₃
2,63	0,2	0,08	0,10	17,22	0,20

Im Hinblick auf die hervorragende praktische Bedeutung der Lösungsgeschwindigkeit der Tonerde wurde zuerst deren Änderung in Abhängigkeit von der NaCl-Zugabe untersucht.

In Bild 1 sind die Kurven der Lösung von Aluminiumoxid in reinem und 10% NaCl enthaltendem Kunstkryolith angeführt. Auf der Abszisse ist die Zeitdauer der Lösung von 1% Aluminiumoxid in Sekunden angegeben, auf der Ordinate jene

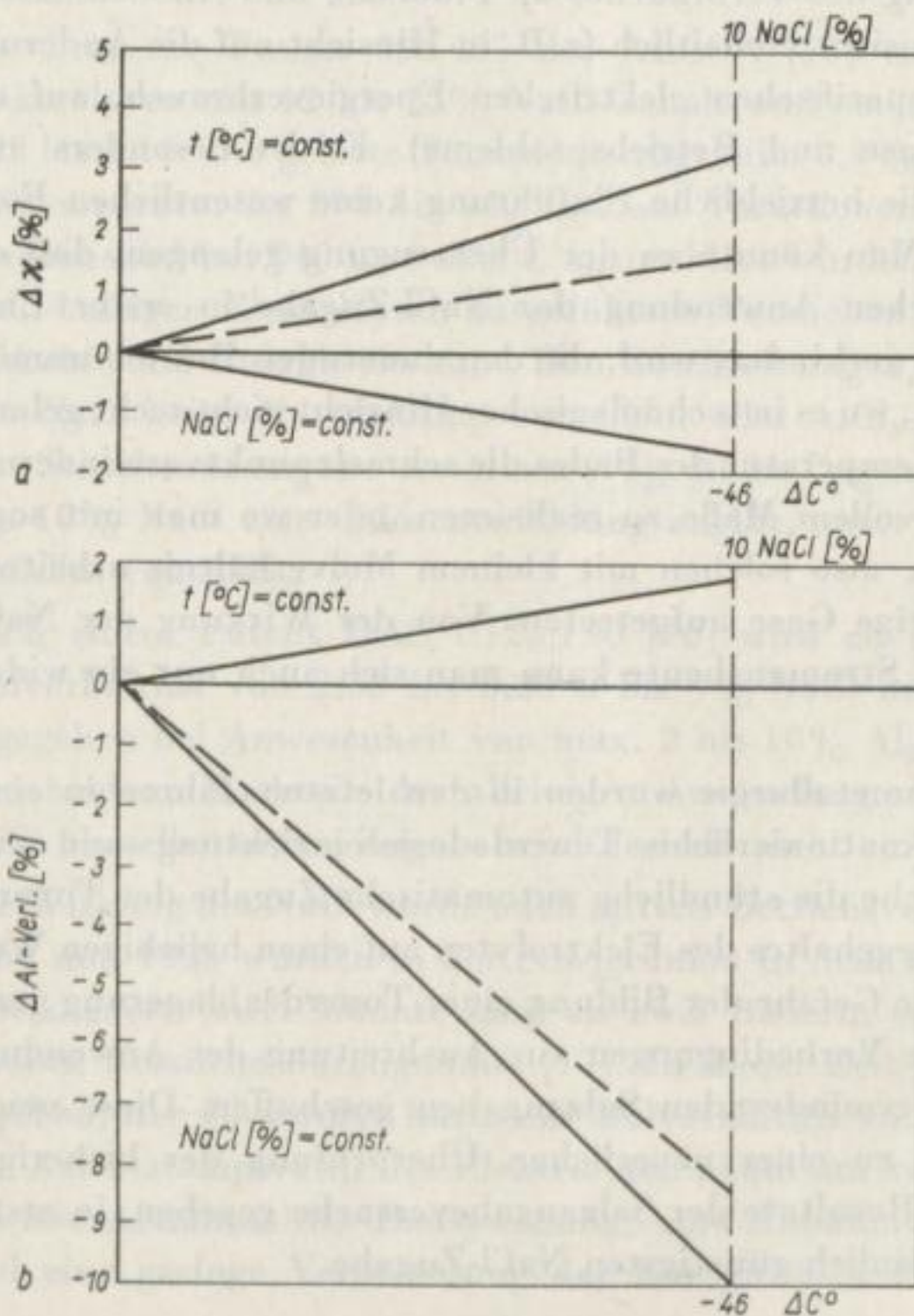


Bild 1. Gemeinsamer Einfluß der Zugabe von 10% NaCl und der entsprechenden Temperaturabnahme auf die spezifische elektrische Leitfähigkeit und den Al-Verlust der Kryolithschmelze

Aluminiumoxidkonzentration der Schmelze, zu der die weiteren aufzulösenden 1% zugegeben werden. Wie man sieht, wird im Gegensatz zu einigen Literaturangaben bei 950 bis 1000 °C die Lösungsgeschwindigkeit der Tonerde durch 10% NaCl-Gehalt bei kleinen Aluminiumoxidkonzentrationen nicht wesentlich beeinflußt, doch wird die Sättigungskonzentration recht bedeutend vermindert (siehe den Übergang der Kurve in die fast horizontale Lage). Der Abbildung zufolge nimmt bei den niedrigeren Temperaturen der Betriebselektrolyse, z. B. bei 954 °C, die Sättigungsgrenze in einer 10% NaCl enthaltenden Schmelze schon bis auf 7% ab. Bei Extrapolation auf die Durchschnittstemperatur von 925 °C der später erwähnten Betriebsversuche würden die Sättigungsgrenzen sogar bis auf 5 bis 6% abnehmen (siehe die gestrichelte Linie). Im Hinblick auf diesen Wert und auf die Möglichkeit des bei 1 bis 2% Aluminiumoxidgehalt auftretenden Anodeneffektes konnten wir aus unseren Untersuchungen provisorisch darauf folgern, daß durch eine halbkontinuierliche Tonerdedosiermethode, welche eine Schwankung des Aluminiumgehaltes um max. 1% gewährleistet, die Unregelmäßigkeiten der Tonerdeablagerungsbildung vermieden werden können, die bei der allgemein verbreiteten intermittierenden Behandlungstechnologie immer auftraten, wenn in den Elektrolyten mit 10 bis 15% NaCl-Gehalt eine Tonerdemenge eingeführt wurde, die 3 bis 8% der Elektrolytmasse entsprach.

Die Wirkungen einer 10%igen NaCl-Zugabe auf die anderen Eigenschaften der Schmelze werden durch unsere in der Tabelle 2 zusammengefaßten Meßresultate charakterisiert.

Tabelle 2. Wirkung der NaCl-Zugabe auf andere Eigenschaften der Schmelze

NaCl [%]	0	5	10	15
Schmelzpunkt [°C]	981	958	935	—
Leitfähigkeit k [$\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 1000 °C]	2,780	2,809	2,871	2,932
Leitfähigkeitsänderung [%]	0	1,04	3,27	5,47
Dichte bei 950 °C [g/cm^3] (nach <i>Vajna</i>)	2,10	2,06	2,02	1,96
Polarisationsspannung V bei 1000 °C und 0,55 A/cm ²	1,579	1,592	1,583	1,590
Al-Verlust [%] bei 1050 °C	2,77	—	2,82	—

Die Tabelle zeigt, daß auch unseren Messungen zufolge die NaCl-Zugabe den Schmelzpunkt des Kryoliths vermindert, die spezifische elektrische Leitfähigkeit und die Al-Verluste erhöht, doch wird unseren Messungen zufolge die Polarisationsspannung praktisch nicht verändert.

4. Die praktischen Auswirkungen der Anwendung der NaCl-Zugabe

Wie bekannt, ist das Bedienungspersonal der Aluminiumelektrolysebäder bestrebt, die zur Behandlung minimal nötige Seitenring-Dicke der Elektrolytschmelze einzustellen. Das bedeutet auch, daß bei einer gegebenen Badkonstruktion eigentlich die Einstellung einer bestimmten optimalen Elektrolyt-Überhitzungstemperatur

angestrebt wird. Natürlich hängt dieses Überhitzungsmaß bei richtiger Einstellung nicht von dem Schmelzpunkt des Elektrolyten ab; bei einem Elektrolyten mit niedrigerem Schmelzpunkt wird also — bei gleicher Seitenerstarrung bzw. bei gleicher Dicke des geschmolzenen Seitenringes — die Temperatur der Schmelze neben der Anode entsprechend kleiner sein. Daraus folgt, daß man zweckmäßigerweise in Hinsicht auf die betriebsmäßige Anwendung und das praktische Verhalten zwei Elektrolyte mit verschiedenem Schmelzpunkt nicht nur bei gleicher Temperatur, sondern auch bei gleichem Überhitzungsgrad über den Schmelzpunkt vergleichen muß.

Von diesem Standpunkt wurden die Änderungen der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit und der Aluminiumverluste geprüft. In Bild 2 sind die erhaltenen Resultate

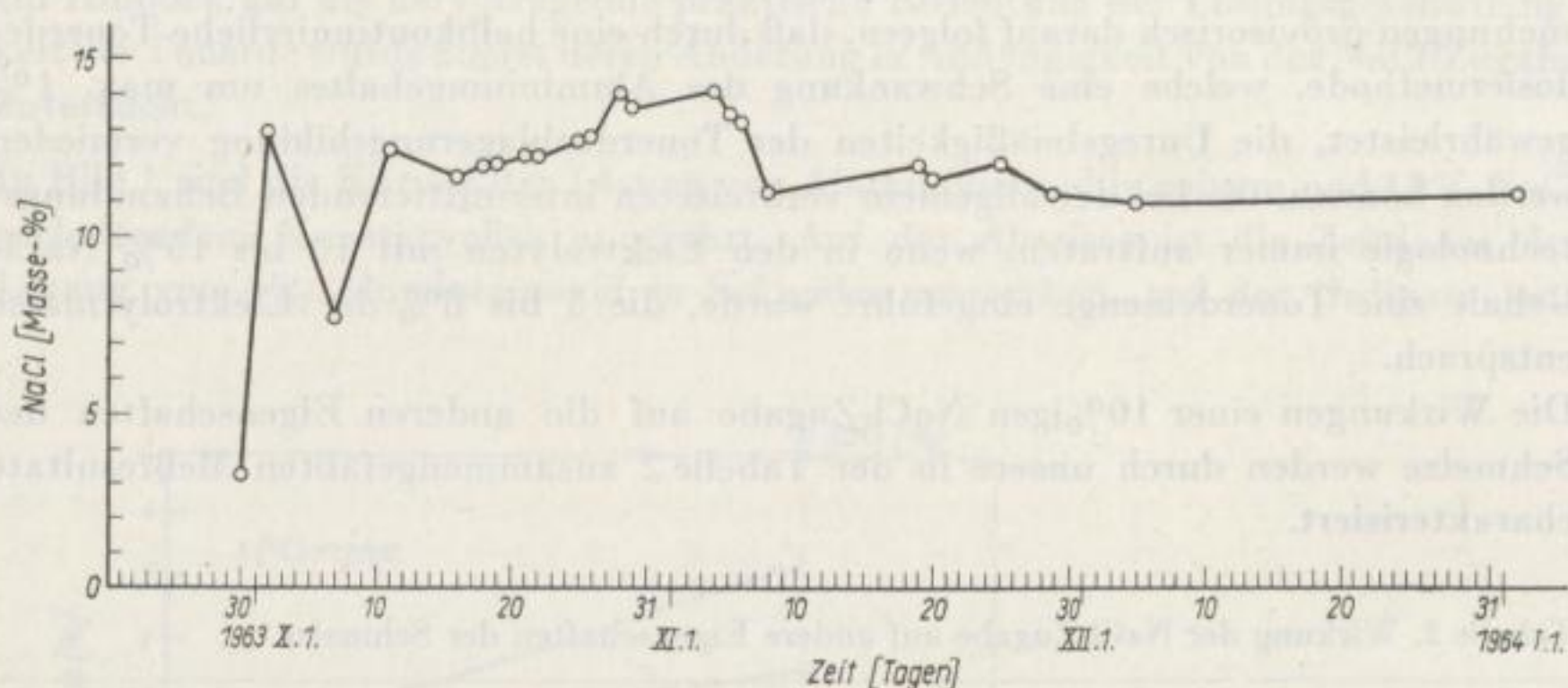


Bild 2. Änderung der NaCl-Konzentration des Elektrolysbades Nr. 505 in Ajka zwischen dem 30. Nov. 1963 und dem 1. Jan. 1964 — NaCl Masse-%

der besseren Demonstration halber nur in großen Zügen dargestellt. Der aus den Laboratoriumsmessungen zusammengestellten Abbildung zufolge steigt die Leitfähigkeit bei bestimmter Temperatur unter dem Einfluß einer 10%igen NaCl-Zugabe um ungefähr 3,3% an, und gleichzeitig wird durch die Ausnützung der durch diese Zugabe ermöglichten Temperaturverminderung von 46°C eine Verminderung der Leitfähigkeit um ungefähr 1,7% verursacht. Als Resultierende der kombinierten Wirkung der beiden Faktoren erhält man eine Erhöhung der Leitfähigkeit um ungefähr 1,6% in einem Elektrolyten mit 10% NaCl-Gehalt bei einer um 46°C niedrigeren absoluten Temperatur und einem gleichen Überhitzungsgrad wie bei dem Elektrolyten ohne Zugabe.

Dem unteren Diagramm zufolge steigen die Al-Verluste bei gegebener Temperatur unter Einwirkung einer 10%igen NaCl-Zugabe um ungefähr 1,8% an, gleichzeitig wird durch die Temperaturabnahme von 46°C allein eine Abnahme der Aluminiumverluste um ungefähr 10% verursacht.

Letzten Endes sind die Metallverluste bei der niedrigeren Temperatur des Elektrolyten mit Zugaben um ungefähr 8,2% geringer. Wenn man die Differenz zwischen

der 100%igen und der wirklichen Stromausbeute zur Gänze als Resultat der Zurückerlösung des Metalles betrachtet (was angenähert der Wahrheit entspricht), so entspricht dieser Wert bei Annahme einer Ausgangs-Stromausbeute von 86% einer Verbesserung der Stromausbeute um ungefähr 1,2%.

Es wird also wahrscheinlich die Realisierung der schmelzpunktniedrigenden Wirkung des NaCl die Leitfähigkeit in geringerem Maße verbessern, und infolgedessen sowie infolge der durch die Erhöhung der Stromausbeute verursachten Verminderung der inneren Wärmeentwicklung muß die Poldistanz, mit dem Ausgangswert verglichen, abnehmen. Gleichzeitig werden aber die durch die Abnahme der Betriebstemperatur verursachten Abnahmen der Temperaturverluste prinzipiell in entgegengesetzter Richtung wirken. Auf jeden Fall sollte infolge der durch die bessere Stromausbeute und die niedrigere Betriebstemperatur verursachten Abnahme der Temperaturverluste ein günstigerer spezifischer Energieverbrauch zu erwarten sein.

Hier möchten wir erwähnen, daß wir mittels der sogenannten Rapaport-Methode den Einfluß einer 10%igen NaCl-Zugabe auf die Schwellung von Katodenkohlenproben während der Elektrolyse untersucht haben, wobei wir die Prüftemperatur von den ursprünglichen 1000°C der Schmelzpunktabnahme entsprechend auf 954°C senkten. Den Untersuchungsergebnissen zufolge nahm die im Laboratorium gemessene Schwellung der Katodenkohle mit dem Ausgangswert verglichen um ungefähr 25% ab, was unter Betriebsbedingungen in einer Erhöhung der Lebensdauer des Katodenbodens zum Ausdruck gelangen muß.

5. Resultate des Betriebsversuches

Die Betriebsversuche wurden – unter Inbetrachtung unserer Laboratoriumsmessungen und der im Schrifttum beschriebenen Erfahrungen – in der ersten Stufe in einem Bad mit Einführung des Anodenstromes durch einen Seitendorn mit stündlicher automatischer Tonerdezugabe und einem Elektrolyten mit 10% NaCl-Gehalt durchgeführt. Der wirkliche durchschnittliche Salzgehalt konnte in der untersuchten dreimonatigen Periode (siehe Bild 3) auf ungefähr 12% eingestellt werden, und zwar mit augenscheinlich genügender Gleichmäßigkeit. Beispielsweise sind in Tabelle 3 einige typische Analysen der Elektrolytschmelze im Versuchsbad angeführt.

Wie man sieht, ist es durch die stündliche automatische Tonerdezugabe gelungen, den Aluminiumoxidgehalt des Elektrolyts bei den in Hinsicht auf die niedrige Sättigungsgrenze nötigen kleinen Konzentrationen zu halten.

Tabelle 3. Einige typische Zusammensetzungen der Elektrolytschmelze im Versuchsbad

Probennummer	Molverhältnis NaF/AlF ₃	Al ₂ O ₃ [%]	NaCl [%]
1	2,79	2,65	12,5
2	2,83	2,19	11,8
3	2,86	2,10	11,2
4	2,89	5,40	10,91

Die Arbeitstemperatur konnte der Ausgangstemperatur gegenüber auf einen niedrigeren Wert eingestellt werden; als Beispiel sind in der Tabelle 4 die Resultate einiger Kontrollmessungen angeführt.

Tabelle 4. Temperaturmessungsdaten des Elektrolyts

Probennummer	Versuchsbad [°C]	Vergleichs- Betriebsbad [°C]	Differenz [°C]
1	935	976	41
2	925	970	45
3	916	946	30
Durchschnitt	925	964	39

In dem Versuchsbad ist es also zu ungefähr 80% gelungen, die unter der Wirkung der Salzzugabe eingetretene Schmelzpunkterniedrigung zu realisieren.

Bei den Kontrollen wurde gleichzeitig mit dem Heben und Senken der Anode der Widerstand der Schmelze auf Grund der am Badvoltmeter abgelesenen Spannungsänderungen geprüft. Dabei wurden auch Elektrolytproben genommen, und deren spezifische elektrische Leitfähigkeit wurde auch im Laboratorium bestimmt. Die Daten sind in der Tabelle 5 enthalten.

Tabelle 5. Vergleich der Versuchsdaten mit den betriebsmäßigen Daten

Probenzusammensetzung	Versuchsbad	Versuchsbad	Versuchsbad	Vergleichsbad
Molverhältnis	2,79	2,89	2,93	2,83
Al ₂ O ₃ [%]	2,65	5,40	3,37	5,39
NaCl [%]	12,55	10,91	10,86	0
Badspannungsabfall/Poldistanz [mV/cm]	0,257	0,300	0,273	0,341
Leitfähigkeit [Ohm ⁻¹ cm ⁻¹ aus mV/cm] [%]	2,890	2,213	2,582	1,947
aus labor. Messungen bei 1000 °C [%]	—	113,7	—	100,0
	—	2,372	—	2,317
	—	102,4	—	100,0

Wie man sieht, ergibt sich den im Laufe der Elektrolyse durchgeführten Betriebsmessungen zufolge eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit um fast 14% im Gegensatz zu den 2,4%, die mit einer Hochfrequenz-Wechselstrom-Platinzelle im Laboratorium gemessen wurden (siehe den Vergleich der Proben Nr. 2 und 4 mit fast gleicher Zusammensetzung). Das hat seinen Grund teilweise wahrscheinlich darin, daß, wie bekannt, die Benetzung der Kohlenmasse durch den Elektrolyten infolge der NaCl-Zugabe verbessert wird. Dementsprechend wird ein relativ größerer Anteil der anodischen Elektrodenoberfläche mit der Elektrolytschmelze und ein kleinerer Anteil mit den Anodengasen in Berührung stehen. Die dadurch verursachte Abnahme des Widerstandes und der effektiven Anodenstromdichte erscheint als eine scheinbare Abnahme des spezifischen elektrischen Widerstandes des

Elektrolyten. Diese Betrachtungen werden anscheinend auch durch unsere Laboratoriumsuntersuchungen unterstützt, bei denen die Spannung einer kleinen Elektrolysezelle mit einem hochempfindlichen registrierenden mV-Meter gemessen wurde. Bild 4 zeigt, daß der Wert der im Moment der Ablösung der Gasblasen von der Anodenoberfläche auftretenden Spannungsschwankungen infolge der Zugabe von 15% NaCl um ungefähr 50 bis 60 mV abnahm.

Einige spezifische Daten des Versuchsbades sind mit betriebsmäßigen Vergleichsdaten zusammen in der Tabelle 6 zusammengestellt. Es muß hier bemerkt werden, daß der Vergleich der Zahlenreihen in der angeführten Form nicht ganz real ist. Infolge der Zunahme der Stromausbeute hat nämlich trotz der Abnahme des spezifischen Widerstandes des Elektrolyten und der Arbeitstemperatur des Bades des Spannungsabfall des Bades zugenommen, weil die Poldistanz — um das Wärme-

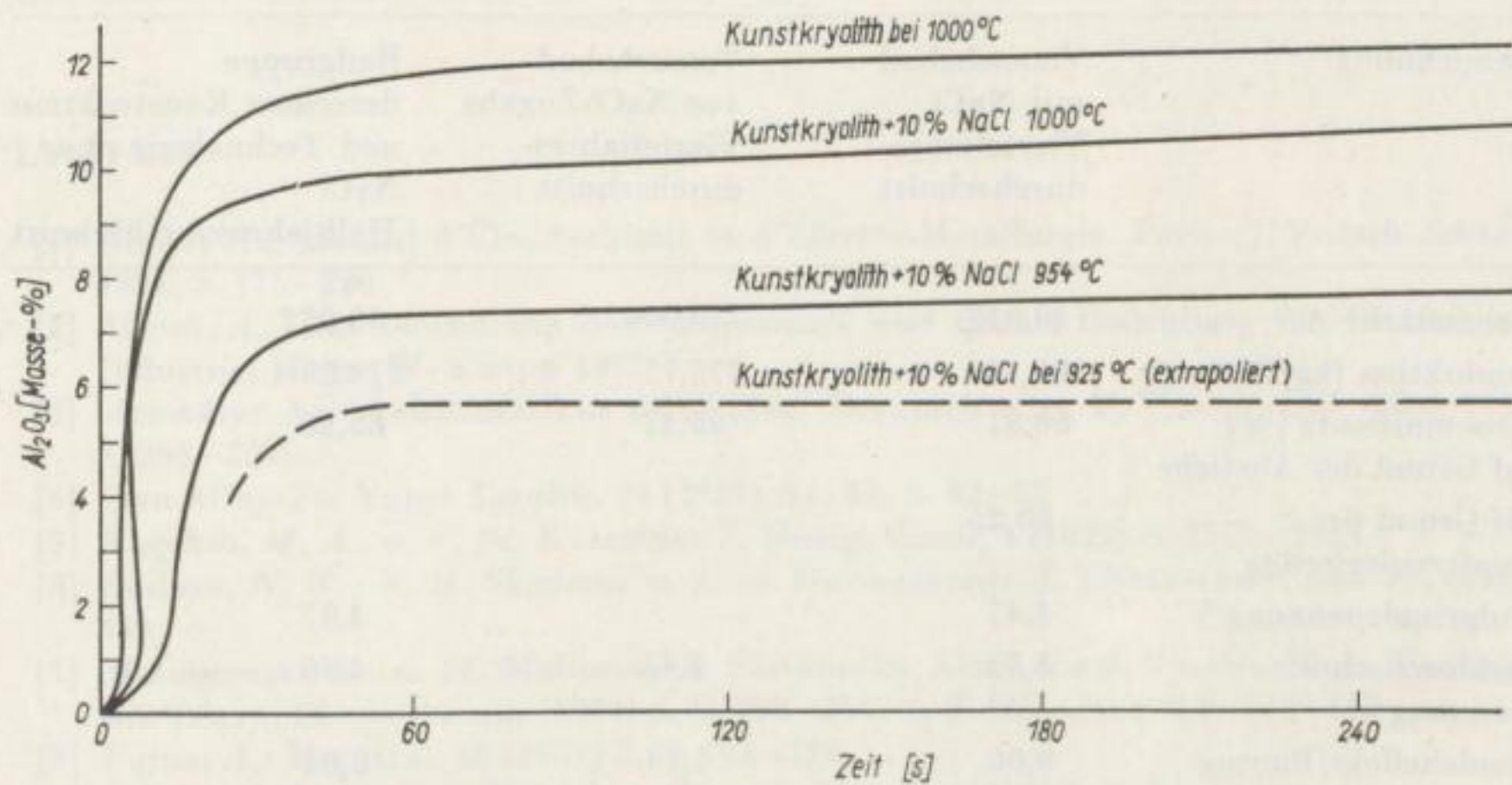


Bild 3. Zeitdauer der Lösung von 1% Al_2O_3 in s in Abhängigkeit von der Ausgangstonerdekonzentration Kunstkryolith bei 1000 °C

Kunstkryolith + 10% NaCl bei 925 °C (extrapoliert)
Zeitdauer in s

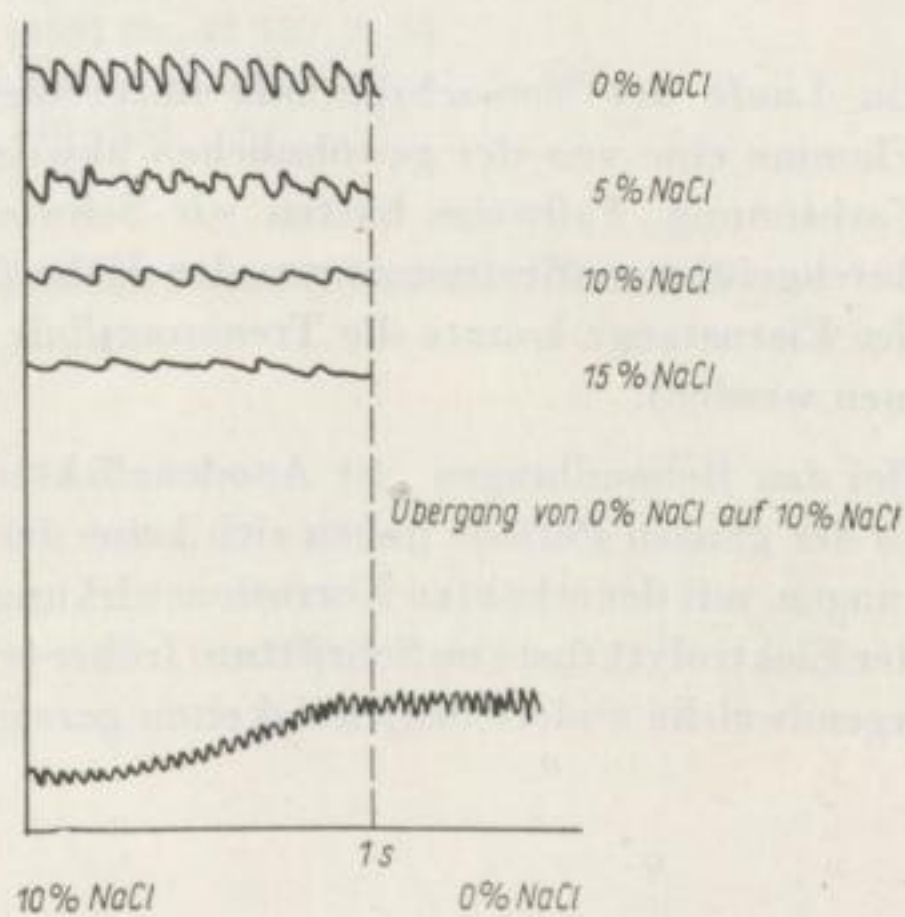


Bild 4. Diagramme der Entwicklung und des Austretens der Anodengase in einer Laboratoriumszelle in Abhängigkeit vom NaCl-Gehalt

7*

gleichgewicht aufrechtzuerhalten – erhöht wurde. Das bedeutet aber, daß die Poldistanz im Versuchsbad schließlich größer war als in den Vergleichsbädern. Das Versuchsbad ist also nicht in entsprechendem Maße mit Stromstärke belastet.

Es ist also zu erwarten, daß bei einer entsprechend erhöhten Strombelastung auch bei dem Versuchsbad eine kleinere Spannung und ein geringerer spezifischer Energieverbrauch auftreten werden.

Den ersten Messungen zufolge betrug die Anodenabnahme für ein Vierteljahr bei dem Versuchsbad 1,67 cm/Tag, bei den Vergleichsbädern 1,74 cm/Tag. Dieser Unterschied entspricht einem Unterschied des Anodenmassenverbrauches von 22 kg/t. Der NaCl-Verbrauch betrug in der geprüften Zeitspanne 26,3 kg/t.

Tabelle 6. Vergleichende Kennzahlen des Betriebsversuches

Bezeichnung	Versuchsbad mit NaCl Vierteljahres- durchschnitt	Versuchsbad vor NaCl-Zugabe Vierteljahres- durchschnitt	Badgruppe derselben Konstruktion und Technologie ohne NaCl Halbjahresdurchschnitt
Stromstärke A	40,015	40,090	40,052
Produktion [kg/Badtag]	286,13	275,75	274,89
Stromausbeute [%] auf Grund der Abstiche	88,81	85,47	85,26
auf Grund der Kupferzulegierung	88,25	—	—
Badgrundspannung V	4,47	—	4,37
Baddurchschnitt- spannung V	4,55	4,47	4,46
Anodeneffekt/Badtag	0,66	1,14	0,84
Spez. Energieverbrauch, Gleichstrom [kWh/t]	15,276	15,630	15,586

Im Laufe der Versuchsperiode hatte die durch die Elektrolytdämpfe gefärbte Flamme eine von der gewöhnlichen abweichende, ein wenig gelbliche und violette Farbtönung. Fallweise hatten wir Schwierigkeiten bei den auf gewohnte Weise durchgeführten Bestimmungen der Höhe der Metall- und Elektrolytschichten (an der Eisenstange konnte die Trennungslinie der Schichten nicht scharf wahrgenommen werden).

Bei den Behandlungen mit Anodeneffekten konnte immer gut abgezogen werden. In der ganzen Periode haben sich keine der im Zusammenhang mit Tonerdeablagerungen, mit der erhöhten Korrosionswirkung der Anodengase oder mit der Verhärtung der Elektrolytkruste im Schrifttum früher erwähnten Schwierigkeiten oder überhaupt irgendwelche andere Schwierigkeiten gezeigt.

Zusammenfassung

Die Laboratoriumsmessungen und die an einem betriebsmäßigen Versuchsbad gesammelten Erfahrungen bezeugen, daß mittels einer Technologie, die in der Elektrolytschmelze eine niedrige und gleichmäßige durchschnittliche Aluminiumoxidkonzentration aufrechterhält, ein Elektrolyt mit ungefähr 12% NaCl-Gehalt mit günstiger Wirkung bei der Aluminiumelektrolyse angewandt werden kann. Die mit halbkontinuierlicher automatischer Tonerdezugabe betriebene Versuchsperiode war durch die Zunahme der Stromausbeute und der Strombelastbarkeit des Bades und durch die Abnahme des spezifischen elektrischen Energieverbrauches und des Anodenmassenverbrauches charakterisiert. Den Laboratoriumsmessungen entsprechend ist bei Anwendung dieser Elektrolytschmelze mit NaCl-Zugabe die Schwellung der Katodenkohle um ungefähr 25% geringer, was wahrscheinlich eine Erhöhung der Lebensdauer des Katodenbodens zur Folge hat.

Literatur

- [1] *Becker, H.*: Manuel d'Électrochimie et d'Électro-Metallurgie. Paris: J. Fritsch Editeur 1895, S. 175–220
- [2] *Minett, A.*: Die Gewinnung des Aluminiums und dessen Bedeutung für Handel und Industrie. Halle: W. Knapp 1902
- [3] *Askenázy*: Az Al elektrolitikus előállítására. Braunschweig: F. Vieweg und Sohn 1916, S. 252–289
- [4] *Csen Ming-Te*: Youse Jin-shu. 11 (1957) Nr. 43, S. 42–52
- [5] *Kuvakin, M. A.*, u. *P. Sz. Kuszakin*: Z. Neorg. Himii, 4 (1959) S. 2577–2581
- [6] *Phillips, N. W.*, *R. H. Singleton* u. *E. A. Hollingshead*: J. Electrochem. Soc. 102 (1955) 648
- [7] *Matiasovszki, K.*, u. *M. Malinovszki*: Slovenszka Akad. Viecl. Vysoka Skola Technica, Bratislava, Chem. Zvesti, (1960) 4, S. 258–264; 5, S. 353–364; 6, S. 551–563
- [8] *Vajna, A.*: Met. Ital. 49 (1957) 2, S. 124–126
- [9] *Beljaev, A. I.*, u. *A. A. Kostjykov*: Cvetnye Metally (1963) 8, S. 91
- [10] *Geraszimov, A. D.*, u. *A. J. Beljaev*: IVUZ Cvetnye Metally, (1958) Nr. 5
- [11] *Beljaev, A. I.*: Chem. Zvesti 13. (1959) 11, S. 699–710
- [12] *Kuvakin, M. A.*: Bjuulleten CIIN. CM. (1959) Nr. 42 137, S. 33
- [13] *Henry, J. L.*, u. *V. M. Lafky*: Ind. Eng. Chem. 48, (1956) Nr. 1, S. 126
- [14] *Beljaev, A. I.*: Koh. Lapok 10 (1955) S. 516–523
- [15] Alcoa 696.455 Engl. Patent, 1961. jul. 11
- [16] D.A.S. Nr. 1, 125199
- [17] *Beljaev A. I.*: Elektrolyte der Elektrolyseöfen. Moskau: Metallurgizdat 1961

Die geologische Karte von Sachsen ist ein Werk, das die geologische Struktur des Landes darstellt. Sie zeigt die verschiedenen Gesteinsarten, die in den verschiedenen Teilen des Landes vorkommen. Die Karte ist in verschiedene Blätter unterteilt, die jeweils einen bestimmten Teil des Landes abdecken. Die Karte ist ein wichtiges Werkzeug für die geologische Forschung und die Planung von Bauwerken.

Blatt	Geologie	Topographie	Hydrographie	Verkehr	Bevölkerung
1:1	Granit	1000m	Elbe	Bahn	10000
1:2	Granit	1000m	Elbe	Bahn	10000
1:3	Granit	1000m	Elbe	Bahn	10000
1:4	Granit	1000m	Elbe	Bahn	10000
1:5	Granit	1000m	Elbe	Bahn	10000
1:6	Granit	1000m	Elbe	Bahn	10000
1:7	Granit	1000m	Elbe	Bahn	10000
1:8	Granit	1000m	Elbe	Bahn	10000
1:9	Granit	1000m	Elbe	Bahn	10000
1:10	Granit	1000m	Elbe	Bahn	10000
1:11	Granit	1000m	Elbe	Bahn	10000
1:12	Granit	1000m	Elbe	Bahn	10000
1:13	Granit	1000m	Elbe	Bahn	10000
1:14	Granit	1000m	Elbe	Bahn	10000
1:15	Granit	1000m	Elbe	Bahn	10000
1:16	Granit	1000m	Elbe	Bahn	10000
1:17	Granit	1000m	Elbe	Bahn	10000
1:18	Granit	1000m	Elbe	Bahn	10000
1:19	Granit	1000m	Elbe	Bahn	10000
1:20	Granit	1000m	Elbe	Bahn	10000

Die Senkung der Kosten bei der Erzeugung von Hüttenaluminium

dargestellt am Beispiel des Aluminiumwerkes
im VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld

Von *Otmar Dötzel*, Bitterfeld

In dem folgenden Vortrag soll die Entwicklung der internationalen Aluminiumgewinnung den Problemen der Bitterfelder Aluminiumhütte gegenübergestellt werden. Es ist dieser Vergleich in einer Zeit sehr starker weltweiter Investitionen auf dem Gebiet der Aluminiumgewinnung einerseits und einer wirtschaftlichen Energieanwendung in der DDR andererseits von Interesse.

Die Darstellung des Al wird bekanntlich durch seinen unedlen Charakter bestimmt, der erhebliche Energieaufwendungen notwendig macht. Zu Beginn der Al-Gewinnung wurden zur Reduktion der Al-Verbindungen die unedleren Elemente Natrium und Kalium verwendet, die aber schon bald durch die Schmelzflußelektrolyse als Reduktionsmittel abgelöst wurden. Die Schmelzflußelektrolyse ist bisher auch das einzige großtechnische Gewinnungsverfahren geblieben, das sich stürmisch ausgebreitet hat.

Vor einigen Jahren hatte es durch verstärkte Literaturangaben und Erteilung von Patenten den Anschein, als ob thermische Verfahren der Al-Gewinnung dazu berufen wären, der Schmelzflußelektrolyse Konkurrenz zu bieten. In Tabelle 1 wird ein Beispiel für die angestrebten thermischen Verfahren gezeigt. Die Entwicklung auf diesem Gebiet war immerhin so weit, daß 1960 in Frankreich und Kanada zwei Großversuchsanlagen gebaut wurden für eine Jahresproduktion von jeweils etwa 5000 bis 7000 t.

Tabelle 1. Beispiel für thermische Verfahren der Aluminiumgewinnung

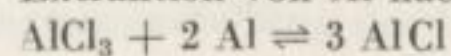
Subchloridverfahren

Erste Stufe:

Karbothermische Reduktion von Al_2O_3 -haltigen Materialien zu einer AlFeSi-Legierung

Zweite Stufe:

Extraktion von Al nach dem Subchloridverfahren



Durch die starken Investitionen auf dem Gebiet der Al-Schmelzflußelektrolyse kann diese Entwicklung jedoch als überholt angesehen werden. In Tabelle 2 werden einige neu errichtete Al-Werke bezüglich der angewendeten Stromstärken und des Anodenaufbaues gegenübergestellt.

Tabelle 2. Daten einiger neu errichteter Aluminiumwerke

Land	Ort	Jahr der Inbetriebnahme	Stromstärke KA	Anodenzustellung
Schweiz	Steg	1962	100	disk. Blockanoden
DBR	bei Norf	1962	110	kont. Blockanoden
DDR	Lauta	1964	75	Söderbergofen mit horizontalen Nippeln
UdSSR	Wolgograd 4. Serie	1962	150	Söderbergofen mit vertikalen Nippeln

Aus der Aufstellung geht hervor, daß bei der Anodenzustellung z. Z. vier Verfahren angewendet werden. Es ist nicht nur die alte Konkurrenz diskontinuierliche Blockanoden – Söderberganoden geblieben, sondern es ist als neueste Entwicklung die kontinuierliche Blockanode noch dazugekommen. Alle Verfahren haben Vor- und Nachteile, so daß auch in Zukunft die Entscheidung zugunsten einer Anodenzustellung nicht zu erwarten ist. Es ist zu bemerken, daß bezüglich der Anwendung immer größerer Stromstärken eine gewisse Stagnation eingetreten ist, es wird sogar eine leichte Rückläufigkeit beobachtet. Die Wirtschaftlichkeit einer Al-Elektrolyse ist nicht unbedingt der Stromstärke proportional.

Die Bilder 1 bis 4 zeigen den prinzipiellen Aufbau der vier verschiedenen Anodenzustellungen.

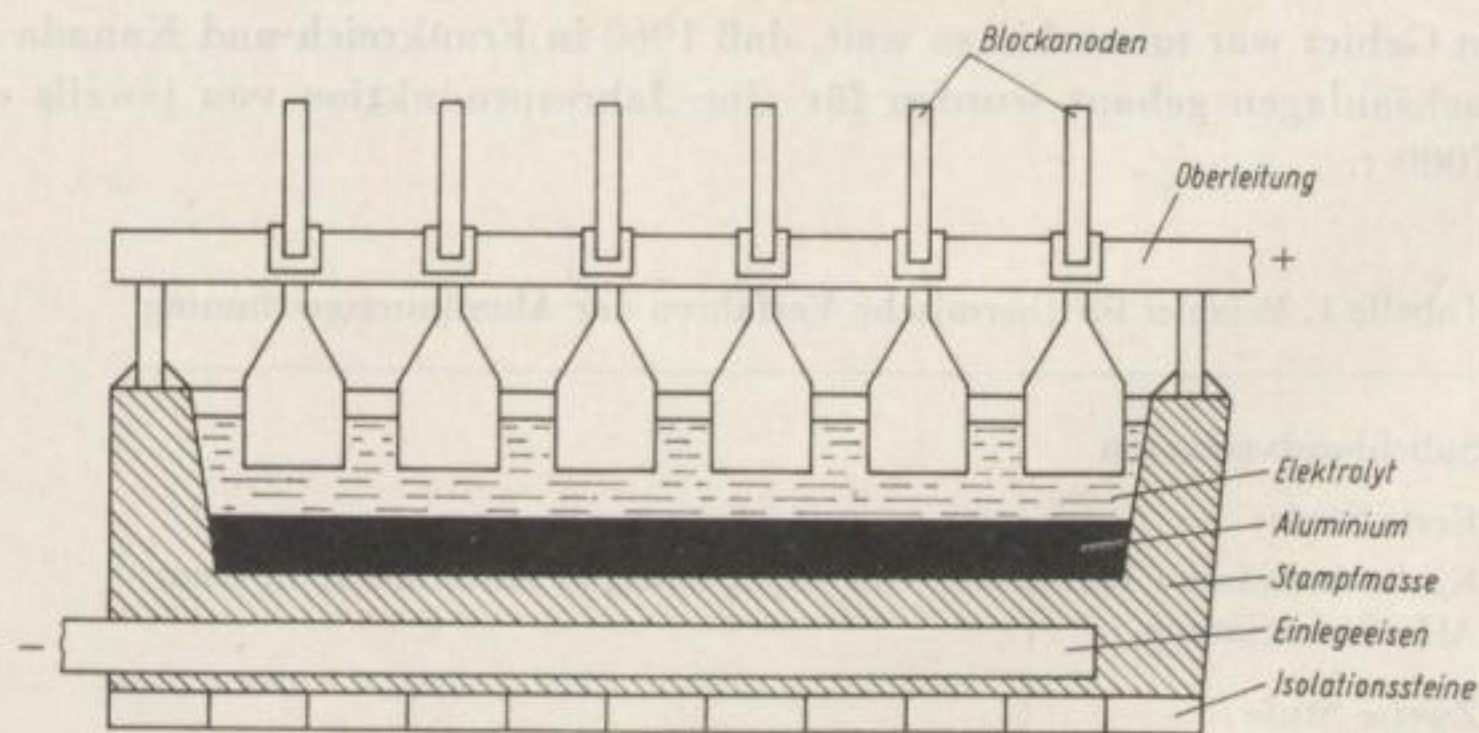


Bild 1. Prinzipskizze – diskont. Blockanoden

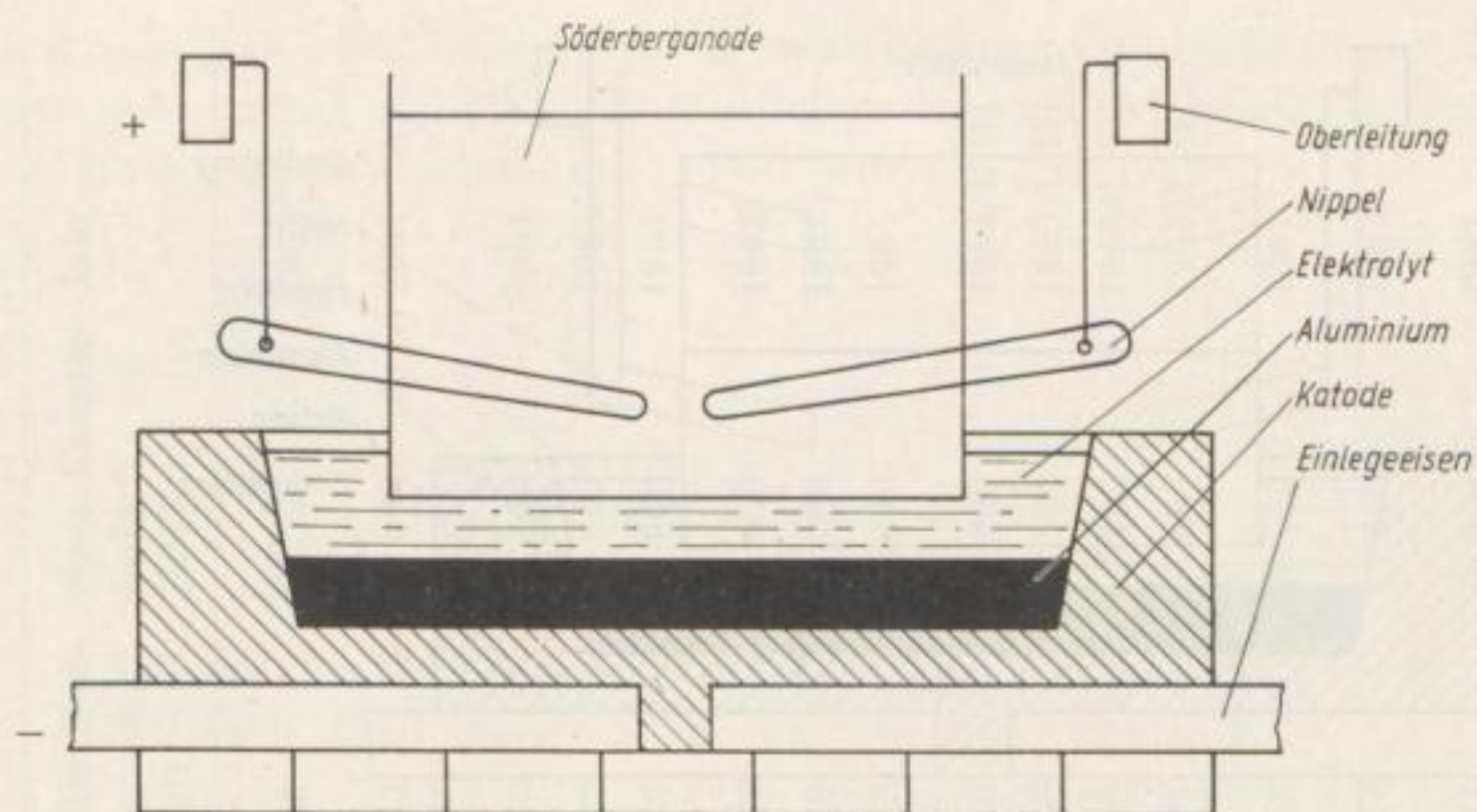


Bild 2. Prinzipskizze – Söderbergofen mit horizontalen Bolzen

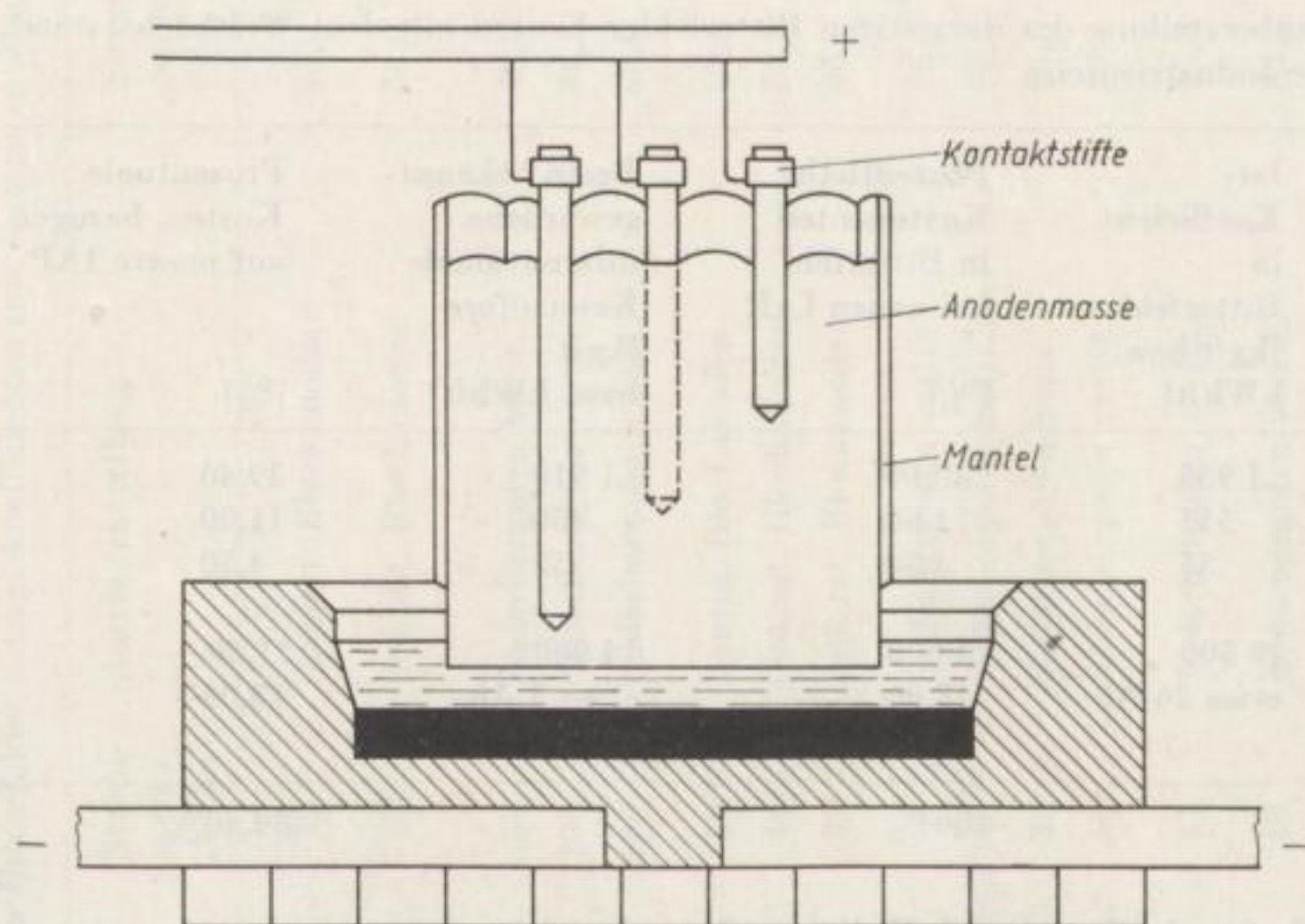


Bild 3. Prinzipskizze – Söderbergofen mit vertikalen Bolzen

Die gleichen Gedankengänge, die für die Investierung neuer Al-Hütten ausschlaggebend sind, gelten ebenso für die Intensivierung bestehender Hütten bzw. bei der Kostenverbesserung derselben, d.h., es gibt keine eindeutige Bevorzugung eines Verfahrens bezüglich Stromstärke und Anodenzustellung, auch ältere Hütten können demzufolge durch Rekonstruktion ihr Betriebsergebnis stark verbessern.

Eine Zusammenstellung der Gestehungskosten pro t Al zeigt Tabelle 3.

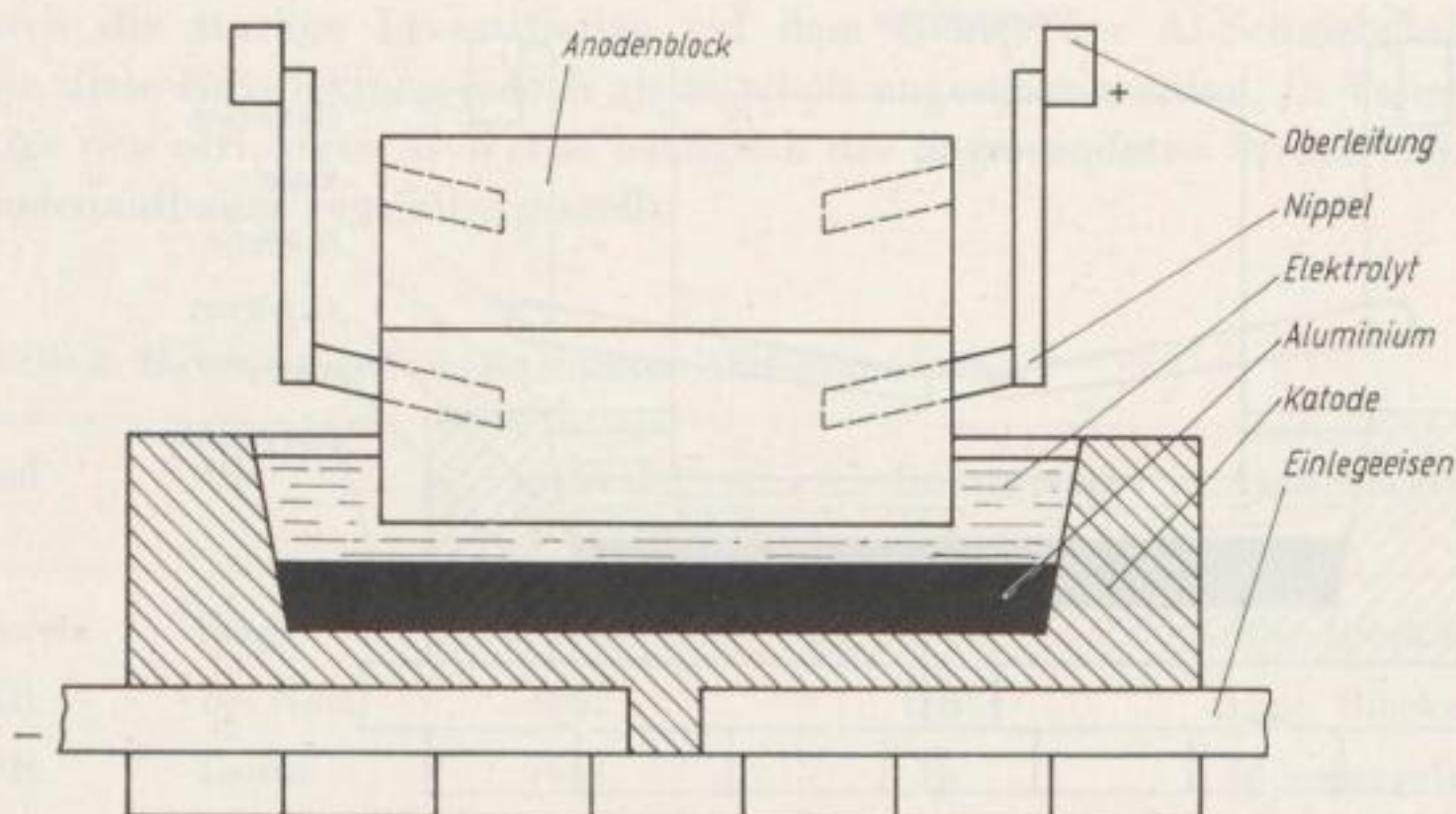


Bild 4. Prinzipskizze — Zelle mit kontinuierlichen Blockanoden

Tabelle 3. Gegenüberstellung der derzeitigen Bitterfelder Kosten mit dem Welthöchststand, bezogen auf neue Industriepreise

Verbrauchs- posten	Ist- Koeffizient in Bitterfeld [kg/t bzw. kWh/t]	Prozentualer Kostenanteil in Bitterfeld bei neuen IAP [%]	Beste bekannt- gewordene internationale Kennziffern [kg/t bzw. kWh/t]	Prozentuale Kosten, bezogen auf unsere IAP [%]
Al ₂ O ₃	1 935	40,00	1 910	39,40
E-Kohle	515	12,50	450	11,00
Fluorsalze	55	4,50	55	4,50
Elektrische Energie	19 500	30,00	14 000	21,50
Amortisation + Arbeitsstunden	etwa 26 Ah	13,00	etwa 5 Ah	13,00 ¹
		100 %		89,40 %

Aus der Tabelle 3 geht hervor, daß die größte Abweichung gegenüber dem internationalen Höchstniveau beim spezifischen Energieverbrauch eintritt, der Kennziffer, nach der im allgemeinen die Al-Produzenten beurteilt werden. Die ersten drei Verbrauchspunkte sind weder bei uns noch international wesentlich steigerungsfähig, da man ganz in der Nähe der theoretischen Grenze arbeitet. Diese Kostenpunkte sind in Gegensatz zu den beiden letzten Kostenpunkten von der Stromstärke nahezu unabhängig. Eine Stromstärkeerhöhung wirkt sich jedoch stark auf den Energieverbrauch sowie Lohnstunden und Amortisation aus.

¹ Zahl ist geschätzt, die besten ausländischen Werke haben niedrigere Lohnkosten, aber höhere Abschreibungen als Bitterfeld

Tabelle 4. Gegenüberstellung des Bitterfelder Energiekoeffizienten mit einigen ausländischen Werken

Land	Ort	Strom- stärke [kA]	Anodenzustellung	Strom- ausbeute [%]	mittl. Bad- spannung [Volt]	Spez. Energie- bedarf [kWh/t]	Jahr
DDR	Bitterfeld	35	diskont. Blockanoden	90,0	5,88	19 500	1963
Frankreich	St. Jean de Maurienne	50 33 100 150	diskont. Blockanoden	88,0	4,05	13 800	1961
"	Noqueres		Söderbergofen horiz.	90,0	4,30	14 200	1961
"	Argentiere		Söderbergofen vertik.	88,0	4,42	15 000	1961
"	Auzat		Söderbergofen vertik.	88,0	4,42	15 000	1961
DBR	Grevenbroich	80	kontin. Blockanoden	87,5	4,57	15 600	1962
"	Werk der VAW	40	diskont. Blockanoden	84,5	4,60	16 200	1961
"	Werk der VAW	82	diskont. Blockanoden	86,5	4,55	15 700	1961
UVR	Inota	66	Söderbergofen vertik.	85,8	4,40	15 300	1963/I. Hj.
"	Ajka	40	Söderbergofen horiz.	86,3	4,66	16 080	1963/I. Hj.
"	Tatabanja	25	Söderbergofen horiz.	85,0	4,90	17 190	1963/I. Hj.
"	Tatabanja	50	Söderbergofen vertik.	85,0	4,75	16 680	1963/I. Hj.
VRP	Skawina	61	Söderbergofen vertik.	86,0	4,63	16 000	1962
ČSSR	Ziar	69	Söderbergofen vertik.	85,2	5,14	17 820	1963
UdSSR	Wolgograd	128	Söderbergofen vertik.	85,0	4,71	16 350	1961
"	Wolgograd	148	Söderbergofen vertik.	84,3	4,67	16 500	1963/I. Hj.
"	Nowokusnesk	89	Söderbergofen horiz.	86,0	4,41	15 300	1956
"	Wolchowsk	46	diskont. Blockanoden	87,8	4,78	16 280	1963/I. Hj.

Senkung der Kosten bei Hüttenaluminium

107

In den weiteren Ausführungen soll auf die wichtigste Kennziffer, den spezifischen Energieverbrauch, näher eingegangen werden. Der Bedarf an elektrischer Arbeit je kg Al setzt sich entsprechend folgender Formel zusammen:

Formel für den Arbeitsbedarf je kg Al

$$A = \frac{2,980 \times U_m}{\eta} \text{ kWh/kg Al}$$

Aus der Formel geht hervor, daß der Energiebedarf durch eine Konstante (2,98 kWh/kg Al) und die beiden Variablen mittlere Badspannung und Stromausbeute bestimmt ist.

Tabelle 4 zeigt, daß der hohe Energieverbrauch in Bitterfeld nur auf sehr hohe mittlere Badspannung zurückzuführen ist, da unsere Faradaysche Stromausbeute mit 90% sehr gut ist.

Es soll deshalb in Tabelle 5 die Spannungsbilanz unserer Öfen mit 50-kA-Blockanoden-Öfen des französischen Pechiney-Konzerns verglichen werden, die augenblicklich die Weltspitze im Energieverbrauch bestimmen.

Tabelle 5. Vergleich der Spannungsbilanzen einer Bitterfelder Elektrolysezelle und einer typengleichen Anlage des Pechiney-Konzerns

Spannungsabfall	Pechiney [Volt]	Bitterfeld [Volt]
Katodischer Spannungsabfall	0,30	0,44
Anodischer Spannungsabfall	0,25	0,46
Schienenverluste	0,10	0,68
Polarisationsspannung	1,7	1,7
Anodeneffektspannung	0,10	0,25
Elektrolytspannung	1,60	2,35
Gesamt	4,05	5,88

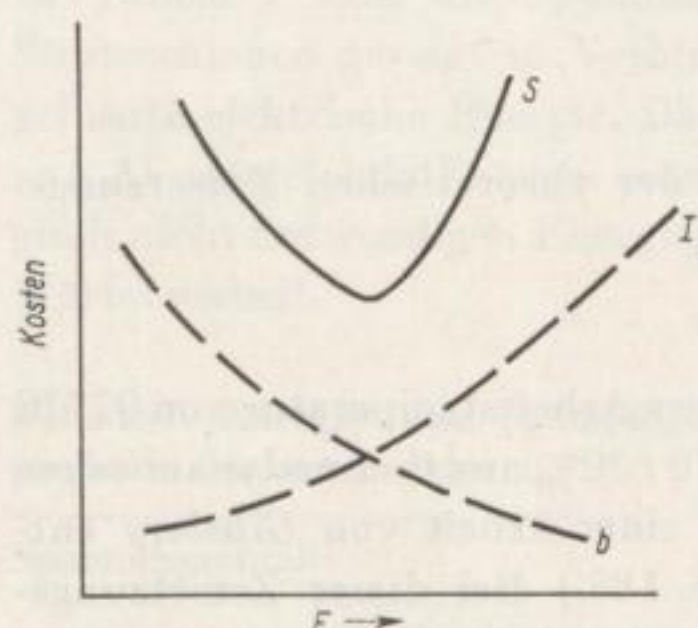
In den 0,68 Volt Schienenverluste von Bitterfeld sind alle Stromzuführungsabschnitte enthalten, deren Verlustwärme außerhalb der Zelle anfällt.

Aus dem Vergleich der Spannungsbilanzen geht hervor, daß sämtliche Spannungsabfälle der französischen Anlage tiefer liegen als bei uns. Aus dieser Tatsache sind die wesentlichsten Möglichkeiten einer Senkung des spezifischen Energieverbrauches abzuleiten.

Als erste Maßnahme bietet sich die Verringerung des Spannungsabfalles über den Stromschienen an. Aus der Spannungsbilanz war hervorgegangen, daß etwas über 10% der gesamten zugeführten elektrischen Energie außerhalb des Bades, nämlich im Stromschienensystem, in Wärme umgewandelt werden.

Dieser hohe Anteil ist durch eine zu hohe Stromdichte und einige ungünstige Preßkontakte in den Zuleitungen bedingt. In einer Aufgabenstellung wurde der volkswirtschaftlich optimale Querschnitt bestimmt, d.h. der Punkt, in dem die aufzuwendenden Investitionskosten und die Betriebskosten ein Minimum darstellen.

Bild 5 zeigt die mit der Vergrößerung des Querschnittes ansteigenden Investitionskosten und die fallenden Betriebskosten, jeweils unter Einbeziehung des volkswirtschaftlichen Mehrproduktes.



$$G = F \cdot l \cdot k_F \cdot q^n + \frac{I^2 \cdot \rho \cdot l \cdot h \cdot k_E}{F \cdot \text{Jahr} \cdot 1000} \cdot q \frac{q^n - 1}{q - 1}$$

$$\frac{dG}{dF} = l \cdot k_F \cdot q^n - \frac{I^2 \cdot \rho \cdot l \cdot h \cdot k_E}{F^2 \cdot \text{Jahr} \cdot 1000} \cdot q \frac{q^n - 1}{q - 1}$$

$$F_{\text{opt}} = \sqrt{\frac{I^2 \cdot \rho \cdot l \cdot h \cdot k_E \cdot q(q^n - 1)}{k_F \cdot l \cdot \text{Jahr} \cdot 1000 \cdot q^n \cdot (q - 1)}}$$

Die Investitionskosten sind k_F proportional MDN/mm² · m

Die Betriebskosten sind k_E proportional MDN/1000 kWh

Bild 5. Bestimmung des optimalen Querschnittes

Zur Bestimmung des Minimums der Kosten wurden die Gesamtkosten differenziert und gleich Null gesetzt. Damit wurde der optimale Querschnitt erhalten, mit dem eine Nutzensrechnung aufgestellt werden konnte. Das nächste Bild zeigt eine Gegenüberstellung der Spannungsabfälle im alten und neuen Zustand und den daraus resultierenden spezifischen Nutzen.

Tabelle 6. Gegenüberstellung der Spannungsabfälle vor und nach Rekonstruktion der Stromschienen

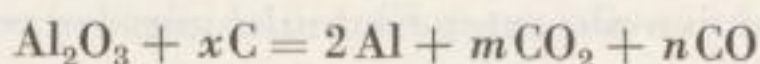
Leitungsabschnitt	alter Zustand [mV]	neuer Zustand [mV]	Differenz [mV]
Anschlußbänder	25	9	16
Kontakt Steigleitung-Oberleitung	10	4	6
Oberleitung	140	40	100
Steigleitung	160	37	123
Unterleitung	132	44	88
Kontakt Anschlußbänder-Unterleitung	4	1	3
Schleifen	61	21	40
Kontakt Oberleitung-Kupferstange	16	12	4
Zuführung zur Anode und Katode, die nicht rekonstruiert wurden	132	132	—
Gesamt:	680	300	380

$$\text{Einsparung} = \frac{2,980 \cdot 0,38}{0,90} = \text{etwa } 1300 \text{ kWh/t Al}$$

Aus der Tabelle 6 geht hervor, daß nach der Rekonstruktion der Stromschienen ein Energiebedarf von etwa 18 200 kWh/t Al erreicht werden kann.

Mit dieser Ausgangsbasis muß versucht werden, das Verhältnis von technologisch notwendiger Energie zur Verlustenergie innerhalb der Zelle zu verändern.

Entsprechend der bei der Aluminiumschmelzflußelektrolyse ablaufenden Reaktion



ist der theoretische Energiebedarf durch die Enthalpieänderung dieser Reaktion gegeben.

$$\Delta H_{\text{R}}^{\circ} = \Delta G_{\text{R}}^{\circ} + T \cdot \Delta S_{\text{R}}^{\circ}$$

Es ist dabei die freie Reaktionsenthalpie $\Delta G_{\text{R}}^{\circ}$ der theoretischen Zersetzungsspannung proportional entsprechend der Beziehung

$$\Delta G_{\text{R}}^{\circ} = -n \cdot F \cdot E_{\text{rev}}^{\circ}$$

Die theoretische Zersetzungsspannung wurde bei einer Arbeitstemperatur von 977°C und einem CO_2/CO -Verhältnis der Anodengase von $70 : 30\%$ aus thermodynamischen Daten zu $1,16$ Volt ermittelt. (Die Daten wurden einer Arbeit von Ginsberg entnommen. Zeitschrift „Metall“, 17. Jg., Heft 3, S. 185.) Bei dieser Zersetzungsspannung ist allerdings zu beachten, daß die gesamte chemische Energie der Anodenkohle elektrochemisch wirksam geworden ist, sich also in elektrische Energie umgewandelt hat. An inerten Anoden würde die Zersetzungsspannung der Reaktion $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{Al} + 3/2\text{O}_2$ in der Größenordnung von $2,2$ V liegen.

Bei dieser Betrachtungsweise, d.h. bei vollem Wirksamwerden der Anodenkohle zur Umwandlung in elektrische Energie und nicht in Wärmeenergie, ist der theoretische Energiebedarf entsprechend der obigen Gleichung gegeben durch

$$\begin{aligned} \text{die elektrische Zersetzungsarbeit } \Delta G_{\text{R}}^{\circ} &= 3,5 \text{ kWh/kg Al,} \\ \text{den Wärmebedarf } T \cdot \Delta S_{\text{R}}^{\circ} &= 2,3 \text{ kWh/kg Al,} \\ &= 5,8 \text{ kWh/kg Al} \end{aligned}$$

Dazu kommt noch die Aufheizwärme für Tonerde und Anodenkohle von etwa $0,8$ kWh/kg.

Der theoretische spezifische Energiebedarf ergibt sich damit zu $6,6$ kWh/kg Al bei 977°C und einem CO_2/CO -Verhältnis von $70 : 30$.

Im Bild 6 wird der Verlauf der Enthalpie-Änderung $\Delta H_{\text{R}}^{\circ}$ in Abhängigkeit vom CO_2/CO -Verhältnis gezeigt. Der theoretische Energieverbrauch ist um so größer, je geringer der CO_2 -Anteil im Anodengas ist.

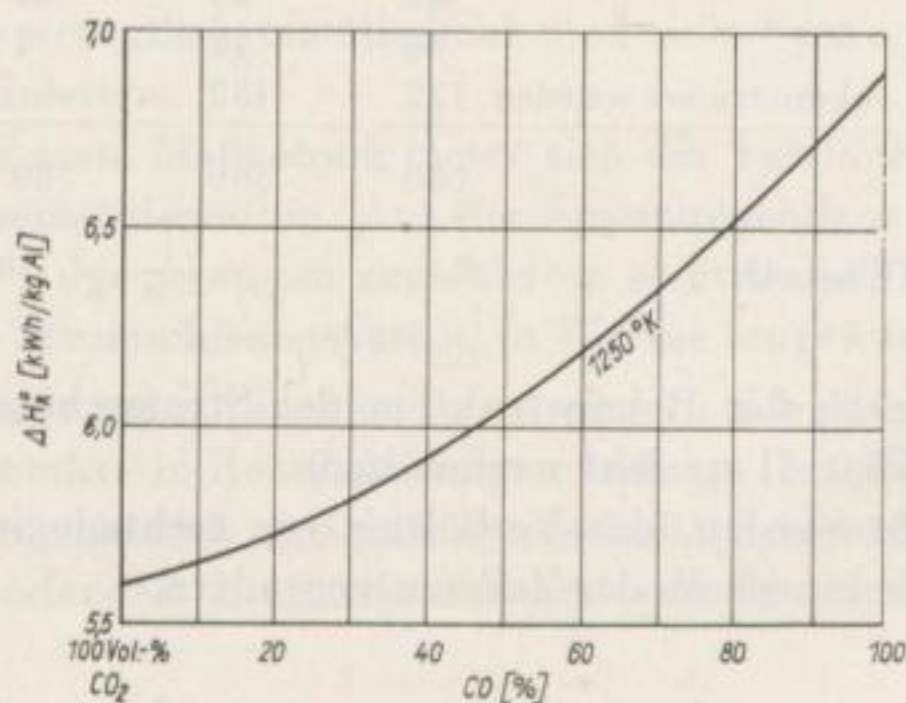
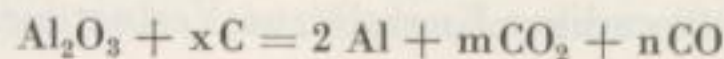


Bild 6. Verlauf der Enthalpieänderung der Reaktion



Da in Bitterfeld etwa 80% CO₂ im Anodengas gemessen wurden, haben wir im Aluminiumwerk Bitterfeld sogar einen sehr günstigen Wert des theoretischen Energieverbrauches.

In Tabelle 7 wird die Spannungsbilanz unserer Öfen nach Rekonstruktion der Stromschienen gezeigt in Verbindung mit der Energiebilanz, bezogen auf die zugeführte elektrische Energie. Dabei ist zu beachten, daß die durch Rückoxydation von Al auftretende Energie entsprechend der Stromausbeute mit in dem technologisch nicht notwendigen Energiebedarf enthalten ist, und zwar bei den 10,6 kWh/kg Wärmeverlust.

Tabelle 7. Energie- und Spannungsbilanz der Bitterfelder Elektrolysezellen nach Rekonstruktion der Stromschienen

Spannungsabfall		Spezifische Energieverteilung bei 90% Stromausbeute [kWh/kg]	Theoretisch notwendige Energie [kWh/kg]	Verlustenergie [kWh/kg]
[V]				
Schienenverluste außerhalb des Bades	0,30	1	—	1
Theoretische Zersetzungsspannung	1,16	3,5	3,5	—
Heizspannung:				
Anoden	0,46			
Katoden	0,44			
Elektrolyt	2,35	13,7	3,1	10,6
Anodeneff.	0,25			
Anod. Polar.	0,54 =	4,04		
Gesamt	5,50	18,2	6,6	11,6

Aus Tabelle 7 geht hervor, daß der Anteil der Verlustenergie in Bitterfeld sehr hoch ist. Die Verringerung derselben muß durch Verringerung der sogenannten Heizspannung erfolgen. Die Voraussetzung dazu ist die Verringerung der spezifischen Wärmeverluste.

Die Tabelle 8 zeigt die Verteilung der Verluste unserer Elektrolysezelle durch Konvektion und Strahlung entsprechend 10,6 kWh/kg Verlust.

Tabelle 8. Die prozentuale Verteilung der spezifischen Verlustenergie bei einer Bitterfelder Elektrolysezelle

Verlustposten	Spezifischer Verlust [kWh/kg]	Anteil an dem Gesamtverlust von 10,6 kWh/kg [%]
Geschlossene Ofendecke	2,13	22,0
Offene Ofendecke	2,05	19,0
Anodenkohlen	2,75	25,0
Badseiten	2,05	19,0
Badboden	1,62	15,0
Gesamt	10,60	100,0

Die hohen Werte bei Anodenkohlen und offener Baddecke sind bedingt durch eine z. Z. ungünstige Arbeitsweise. Viele kleine Einzelanoden und laufende Kontrolle des Elektrodenabstandes verursachen Wärmeverluste, da die einzelnen Anoden oft über die Schmelzkruste angehoben werden. Die dem Elektrolysebad zur Aufrechterhaltung der Arbeitstemperatur zugeführte Energie erfolgt in der Regel viel gleichmäßiger als die besonders durch Bedienungsarbeiten verursachten Spitzen bei der Wärmeabfuhr.

Es wird angestrebt, durch Änderung der Arbeitsweise diese Energieverluste entscheidend zu senken. In einem Versuch wurden drei Elektrolysebäder mit größeren, dafür aber einer geringeren Anzahl Einzelanoden bestückt, wobei die Kontrolle des Elektrodenabstandes weitestgehend über den Stand der Badvoltmeter erreicht wurde. Die Ergebnisse dieses Versuches zeigt die Tabelle 9.

Tabelle 9. Gegenüberstellung der Ergebnisse der alten und neuen Arbeitsweise nach einem Versuch an jeweils 3 Elektrolysebädern bei einer Versuchszeit von 2,5 Monaten

	Bemerkungen	Anodenzustellung	Spannungseinsparung lt. H ₂ -Zähler	Stromausbeute im Versuchszeitraum	Spezifische Energieeinsparung
3 Versuchsbäder	Versuchs- und Vergleichsbäder waren etwa gleich alt und hatten die gleiche Bedienungsmannschaft	14 Anodenstangen mit Anodensteinen größerer Grundfläche gegenüber der bisher üblichen	0,3 V/Bad	92,7 %	1 kWh/kg
3 Vergleichsbäder		18 Anodenstangen mit bisher üblichen Anodensteinen	—	92,7 %	—

Die Verringerung der spezifischen Verluste um 1 kWh/kg wird durch Verringerung an der offenen Ofendecke durch veränderte Arbeitsweise und durch geringere Verluste an den Anodenkohlen erreicht, denn bei den größeren Anodensteinen der Versuchsofen sind die Seitenflächen der Anodensteine, die sich der umgebenden Luft zur Wärmekonvektion anbieten, geringer als bei normalen Steinen. Dadurch war es möglich, den Spannungsabfall im Elektrolyten von 2,35 V auf 2,05 V zu senken und damit durch geringere Wärmezufuhr die geringere Wärmeabfuhr zu kompensieren.

Es verbleiben also 9,6 kWh/kg, welche durch Wärmeverluste an der Baddecke, den Anoden, den Badseiten und dem Badboden bedingt sind, wenn die neue Arbeitsweise eingeführt ist.

Durch Steigerung der Stromstärke, die z. Z. 35 kA beträgt, auf 40 kA, würden bei annähernd gleichen absoluten Wärmeverlusten die spezifischen Wärmeverluste entsprechend der Stromstärkeerhöhung auf

$$\frac{9,6 \cdot 35}{40} = 8,4 \text{ kWh/kg}$$

gesenkt werden. Die Differenz von 1,2 kWh/kg muß um den Anstieg der spezifischen Verluste außerhalb der Zelle entsprechend der Stromstärkeerhöhung um 0,14 kWh/kg ansteigt, vermindert werden, so daß eine Senkung von 1,06 kWh/kg erreicht wird.

Die beiden Maßnahmen, Veränderung der Arbeitsweise und Senkung der Heizspannung, haben eine Verringerung des spezifischen Energiebedarfes auf etwa 16 150 kWh/t Al zur Folge. Die Spannungsbilanz würde in Abhängigkeit der einzelnen Maßnahmen folgendermaßen aussehen (siehe Tabelle 10).

Tabelle 10. Entwicklung der Spannungsbilanz in Abhängigkeit der durchzuführenden Maßnahmen

	Alter Zustand	nach Reko-Schienen	Veränderung der Arbeitsweise	Erhöhung der Stromstärke, Verringerung der anod. Stromdichte
Schienen	0,68	0,30	0,30	0,34
Anoden	0,46	0,46	0,46	0,35
Katoden	0,44	0,44	0,44	0,50
Elektrolyt	2,35	2,35	2,05	1,74
Anodeneffekte	0,25	0,25	0,25	0,25
Zersetzungsspannung + anod. Polar.	1,70	1,70	1,70	1,70
Gesamt	5,88	5,50	5,20	4,88
Stromausbeute	90 %	90 %	90 %	90 %
Spez. Energiebedarf	19 500 kWh/t	18 200 kWh/t	17 200 kWh/t	16 150 kWh/t

Die Betrachtung der Spannungsbilanz bei 40 kA zeigt, daß es über unsere zunächst ins Auge gefaßten Maßnahmen noch weitere Möglichkeiten zur Verbesserung der Spannungsbilanz gibt. Dabei ist besonders die Verbesserung der Katodenspannung und die Senkung der Anodeneffektspannung zu nennen. Mit diesen Maßnahmen müßte zur Aufrechterhaltung des Wärmegleichgewichtes eine verstärkte Wärmeisolation parallel gehen. Zunächst ist jedoch erst einmal die geschilderte Entwicklung vorgesehen. Es ist dazu noch folgendes zu bemerken.

Die nach theoretischen Gesichtspunkten errechneten Senkungen des spezifischen Energiebedarfes finden ihren Niederschlag in der Entwicklung der Spannungsbilanz. Die technologischen Voraussetzungen für die Erhöhung der Stromstärke und das Absinken der Elektrolyt- bzw. Anodenspannung sind die Verringerung des Elektrodenabstandes und die Verringerung der anodischen Stromdichte.

Die Tabelle 11 zeigt eine Gegenüberstellung der betreffenden Daten vor und nach der Stromstärkeerhöhung.

Zur Tabelle 11 ist zu bemerken, daß auch nach Erhöhung der Stromstärke auf 40 kA eine Stromausbeute von 90% erwartet wird, da nach den Bitterfelder Erfahrungen die katodische Stromdichte ebenfalls einen großen Einfluß auf die Strom-

ausbeute ausübt und das evtl. Absinken der Stromausbeute infolge Verringerung des Elektrodenabstandes durch die Vergrößerung der katodischen Stromdichte kompensiert werden kann. Nach dem Erhöhen der Stromstärke wird bei uns ein sehr günstiges Verhältnis zwischen Anodenfläche und Katodenfläche geschaffen, welches nach heutigen Erkenntnissen einen entscheidenden Einfluß auf die Verbesserung des spezifischen Energieverbrauches hat.

Tabelle 11. Änderung der technologischen Daten bei der Erhöhung der Stromstärke von 35 auf 40 kA

	Daten bei 35 kA und veränderter Arbeitsweise	Daten bei 40 kA
Spez. Widerstand	0,52 $\Omega \cdot \text{cm}$	0,52 $\Omega \cdot \text{cm}$
Elektrodenabstand	ca. 4,5 cm	ca. 3,8 cm
Anodenfläche	ca. 32 000 cm^2	ca. 39 200 cm^2
anod. Stromdichte	ca. 1,1 A/ cm^2	ca. 1,02 A/ cm^2
Katodenfläche	ca. 50 000 cm^2	ca. 50 000 cm^2
kat. Stromdichte	ca. 0,7 A/ cm^2	ca. 0,8 A/ cm^2
Spannungsabfall im Elektrolyten	2,05 V	1,74 V
Stromausbeute	90 %	90 %
spez. Energiebedarf	17 200 kWh/t	16 150 kWh/t

Zusammenfassend soll festgestellt werden, daß die Aluminiumproduktion in Bitterfeld mit etwa 11 % höheren spezifischen Kosten arbeitet, als es dem Welthöchststand entspricht, bezogen auf unsere Industriepreise. Durch Rekonstruktion des Werkes können die Kosten gesenkt werden, so daß unsere Produktion etwa 3 bis 4 % über dem Welthöchststand liegt. Es soll dabei die Verringerung des spezifischen Energieverbrauches durch Stromschienenverstärkung, Verringerung der Wärmeverluste durch Veränderung der Arbeitsweise und Senkung der Heizspannung bzw. des Heizwiderstandes durch Stromstärkeerhöhung erreicht werden. Allgemein kann gesagt werden, daß eine bevorzugte internationale Entwicklung zugunsten eines Einheitstypes bei Al-Elektrolyseuren nicht erkennbar ist und auch ältere Werke erfolgreich rekonstruiert werden können. Diese Erkenntnis aus der Literatur und die Tatsache, daß die Intensivierung bestehender Hütten, besonders im sozialistischen Ausland, schon gelungen ist, unterstützen die Bestrebungen zur Rekonstruktion in Bitterfeld.

Raffination schmelzflüssigen Hüttenaluminiums — vorzugsweise mit Hexachloroäthan — für nachfolgendes Verwalzen

Von *Mieczyslaw Woźniak* und *Adam Galanty*, Skawina

1. Einleitung

Die hohen Erzeugungskosten für Hüttenaluminium und das hohe Anlagenkapital, das mit dem Bau der Aluminiumhütten und von Betrieben, die Rohstoffe und Materialien für diese Produktion herstellen, verbunden sind, sowie der große Einfluß des Gießens auf die nachfolgende plastische Bearbeitung des Metalls und seine Eigenschaften verpflichten die Produzenten zu besonders sorgfältiger Raffination des schmelzflüssigen Metalls und zum Einsatz der besten Gießanlagen bei Sicherung der besten Gießbedingungen.

Außerdem ist es auch ökonomisch vorteilhaft, wenn die Aluminiumhütte das schmelzflüssige Primärmetall möglichst weitgehend zu Halbfabrikaten verarbeitet, um die Wärme des Metalls auszunutzen und somit die Produktionsselbstkosten zu erniedrigen.

Die Raffinationskosten und die Kosten für den Strangguß (Arbeits- und Abteilungskosten) betragen kaum 1,39% der gesamten Barrenselbstkosten und nur 0,89% der gesamten Blechselbstkosten.

Wird in Betracht gezogen, daß die Qualität der Barren einen großen Einfluß auf die verschiedenen Phasen der Weiterverarbeitung des Aluminiums hat, so kann man zu dem Schluß kommen, daß man beim Gießprozeß in erster Linie auf eine optimale Technologie und den Einsatz der besten Gießeinrichtungen achten sollte. Allgemein kann man feststellen, daß für die Qualität der für nachfolgendes Verwalzen vorgesehenen Barren folgende Faktoren von größtem Einfluß sind:

- a) die Anwendung der richtigen Raffinationstechnologie und entsprechender Parameter beim Gießen,
- b) die Ausstattung der Gießerei mit modernen Gießeinrichtungen.

In der Aluminiumhütte Skawina wurde eine Technologie für die Raffination und das Gießen von Barren, die insbesondere für die Herstellung von Feinblechen bestimmt sind, erarbeitet, worauf besonders im Abschnitt zur Raffination während dieses Vortrages eingegangen werden soll.

2. Besprechung des Problems

Metallurgisch gesehen kann die direkte Verwendung von Primär-Hüttenaluminium zur Produktion von Halbfabrikaten für nachfolgendes Verwalzen aus folgenden Gründen mit technologischen Schwierigkeiten verbunden sein:

- a) Die hohe Temperatur des Metalls (bis 950°C) begünstigt die Auflösung von Gasen und die Oxydation des Metalls besonders beim Umgießen aus den Elektrolyseöfen in die Öfen der Gießerei;
- b) der beachtliche Gehalt an gelöstem Wasserstoff, der um etwa 70% höher liegt, als für das Gießen zugelassen ist ($0,12 \text{ cm}^3$) je 100 g Al [1];
- c) die bedeutenden Gehalte des Aluminiums an Aluminiumoxid (Tonerde), Fluorsalzen und anderen nichtmetallischen Verunreinigungen wie Karbide und Stickstoffverbindungen;
- d) manchmal auftretende höhere Gehalte an Natrium, die um etwa 100% größer sind ($0,004$ bis $0,005\%$), als in manchen Literaturstellen [2] als maximale Gehalte zugelassen werden.

Zu den am häufigsten auftretenden nichtmetallischen Verunreinigungen gehören: Aluminiumoxid, Natrium-, Kalium- und Kalziumverbindungen. Andere Verunreinigungen wie Kohlenstoff, Schwefel, Stickstoff und Phosphor können ebenfalls nichtmetallische Verunreinigungen im Aluminium bilden, doch ist ihr Einfluß auf die Walzblöcke sehr gering, so daß wir diese Verunreinigungen praktisch außer acht lassen können. Die gefährlichste Verunreinigung ist der Wasserstoff, weshalb auch seine Beseitigung aus dem flüssigen Metall sehr wichtig ist.

Das sich im Hüttenaluminium befindliche Aluminiumoxid Al_2O_3 stammt hauptsächlich aus den Elektrolyseöfen. Teilweise ist es auch sekundär durch Oxydation flüssigen Aluminiums infolge der Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit bzw. durch das Kristallwasser verschiedener Salze entstanden.

Aus der Literatur [1] [2] [3] geht hervor, daß nichtmetallische Verunreinigungen in Aluminiumblöcken allgemein in zwei Formen auftreten können:

- a) Als Makroeinschlüsse können Anhäufungen von Oxiden manchmal mit Anteilen von Korund, Karbiden, Stickstoffverbindungen, Flußspat, aber auch von komplizierteren Verbindungen, die sich infolge Einwirkung von flüssigen Aluminium mit Eisen- und Siliziumoxid (Fe_2O_3 , SiO_2) bilden, vorhanden sein.

Diese Verunreinigungen führen zur Erniedrigung der mechanischen Eigenschaften und sind die Ursache für das Entstehen verschiedener Fehler in den Blechen, besonders von Blasen und Schuppen.

Die bisher bekannten Prüfungsmethoden zur Bestimmung der Makroeinschlüsse in flüssigem Metall gestatten keine sichere Kontrolle der Technologie des Stranggusses. Infolgedessen verbleiben diese Einschlüsse oft im Metall und treten erst in der letzten Phase des Walzens in Form verschiedener Fehler zutage und sind somit die Ursache für Ausschuß.

- b) Als feinverteilte Phase, die im flüssigen Metall eine Dispersion bildet. Diese Einschlüsse verursachen keinen Ausschluß, sind jedoch für die Struktur und die physikalischen Eigenschaften des Aluminiums und seiner Legierungen von Bedeutung.

Man hat festgestellt [3], daß Al_2O_3 in Aluminiumlegierungen einen deutlichen Einfluß auf die Struktur hat, die Gießbarkeit des Metalls verringert, die Härte und den Widerstand gegen plastische Verformung vergrößert. Durch Chlorieren des Aluminiums und seiner Legierungen kann das feinverteilte Al_2O_3 aus dem flüssigen Metall nicht entfernt werden, ebenso ergibt die Salzraffination nicht immer gute Resultate [3].

Wie festgestellt wurde [5], kann man erst durch Kombination mehrerer Methoden — wie Salzraffination, Chlorieren und Abstehe lassen — gute Erfolge erzielen. Nichtmetallische Einschlüsse in Form von festen Oxiden liegen in der Größenordnung von 10 bis 2000 Å vor und sind infolge des Unterschiedes der Dielektrizitätskonstanten der Moleküle im Verhältnis zum Metall elektrisch geladen [4]. Entsprechend der Ladung dieser Moleküle können sich Wasserstoffionen anlagern.

Neuere Untersuchungen von *W. P. Iwanow* und *A. G. Spasskij* [6] über den Einfluß von Al_2O_3 im flüssigen Metall auf die Höhe der Gasabsorption in diesem Metall erbrachten neue Erkenntnisse zur Abhängigkeit der Qualität des flüssigen und festen Metalls von dem Gehalt an Al_2O_3 . Es ist bekannt, daß dem Prozeß der Auflösung eines Gases im flüssigen Metall die Dissoziation der Moleküle in Atome und Ionen vorangeht und daß das Gas erst in dieser Form von der Oberfläche des Metalls adsorbiert und so in Lösung gebracht werden kann.

Dieser Prozeß verläuft bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen der Atmosphäre und der Oberfläche des flüssigen Metalls. Die im flüssigen Aluminium gelöste Wasserstoffmenge ist eine Funktion der Temperatur und des Wasserstoffpartialdruckes in der Atmosphäre, welche das Metall umgibt. Diese Abhängigkeit wird durch das Sievertsche Gesetz ausgedrückt:

$$Q_{\text{H}_2} = K \cdot \sqrt{P_{\text{H}_2}}$$

Nach *W. P. Iwanow* und *A. G. Spasskij* [6] ist dieses Gesetz nur dann gültig, wenn das Metall frei von Oxideinschlüssen ist. Die von den genannten Autoren sowohl am flüssigen Reinaluminium als auch an Aluminiumlegierungen durchgeführten Untersuchungen ergaben, daß das von unlöslichen, nichtmetallischen Einschlüssen gereinigte Metall gegen eine Wasserstoffabsorption widerstandsfähig ist. Ein mehrmaliges Überblasen mit Wasserdampf bei konstanter Temperatur führte bei solchen Metallen zu keiner Erhöhung des Wasserstoffgehaltes. Die gelöste Wasserstoffmenge liegt unter $0,10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/100 \text{ g Al}$.

Wurde dasselbe schon oxidfreie Metall dann in Wasserdampf Atmosphäre bis auf 900°C erwärmt, hatte man schon nach 5 min einen Wasserstoffgehalt von $0,23 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/100 \text{ g Al}$ erreicht. Die Entfernung dieses Wasserstoffes bereitete dann keine größeren Schwierigkeiten, es genügte nämlich, die Temperatur mit einer Geschwindigkeit von 10 bis $50^\circ\text{C}/\text{min}$ auf 700°C zu erniedrigen, um den Wasserstoffgehalt

auf unter $0,10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/100 \text{ g Al}$ zu senken. Wurde solches in Massen vergossenes reines Metall nochmals geschmolzen, konnte man eine starke Erniedrigung der Absorptionswiderstandsfähigkeit des flüssigen Metalls für Wasserstoff feststellen. Wurden dagegen beim Schmelzen mechanisch und chemisch gereinigte Einsatzmaterialien verwendet, so konnte man eine zwei- bis dreifache Verminderung der Absorptionsfähigkeit für Wasserstoff beobachten.

Diese Erfahrungen gestatten die Schlußfolgerung, daß die Hauptursache für die Vergrößerung des Wasserstoffgehaltes im Aluminium und seinen Legierungen das Al_2O_3 ist.

Bei der Erörterung des Mechanismus der oben beschriebenen Erscheinungen gehen *W. P. Iwanow* und *A. G. Spasskij* von der Bildung von Verbindungen vom Typ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}$ oder $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H})_y \cdot \text{H}$ im flüssigen Metall aus, welche nach den genannten Autoren wie *Sammler* wirken. Diese Verbindungen zerfallen bei niedrigen Abkühlungsgeschwindigkeiten des flüssigen Metalls und verursachen Porositätserscheinungen im Guß. Nach nochmaligem Schmelzen derart langsam gekühlten Gusses zeigt das Metall keine größere Porosität. Bei höheren Abkühlungsgeschwindigkeiten zerfallen die genannten Verbindungen nicht. Daher stellt man bei solchem Guß keine Porosität fest, allerdings kann bei nochmaligem Schmelzen wieder Porosität auftreten. Bei Reinigungsprozessen zur Entfernung von Einschlüssen des Metalls sollte man stets mit der Anwesenheit von komplexen Hydroxyl-Verbindungen rechnen, die großen Einfluß auf die Qualität der Blöcke haben.

Das im Aluminium enthaltene Natrium gelangt beim Elektrolyseprozeß in das Metall. Die Höhe dieser Verunreinigung hängt von der Reinheit der Einsatzmaterialien wie auch von den Parametern des Elektrolyseprozesses selbst ab [2]. Man hat festgestellt, daß eine Zugabe von 0,02% Na zum raffinierten Aluminium eine über zweifache Erhöhung der Wasserstofflöslichkeit verursachte [2].

Kleine Menge von Kalzium oder Magnesium (bis 0,01%) zeigen keinen deutlichen Einfluß. Auf Grund langjähriger Erfahrungen in Aluminiumwalzwerken stellte man fest, daß Aluminiumbleche mit 0,008 bis 0,009% Na ungefähr zweimal soviel Blasen wie Bleche mit einem Na-Gehalt von 0,004 bis 0,005% [2] aufwiesen.

Eine Verminderung des Gehaltes an Verunreinigungen im flüssigen Aluminium kann man durch gut aufeinander abgestimmte Raffinationsprozesse erzielen.

In der Praxis der Aluminiumindustrie fanden hauptsächlich folgende Raffinationsmethoden allgemeine Anwendung:

1. Raffination mit Hilfe geeigneter Flußmittel;
2. Raffination des Metallbades durch Spülen mit chemisch aktiven Gasen oder durch Einführung chemischer Verbindungen, die bei ihrer Zersetzung im Bade selbst chemisch aktive Gase bilden;
3. Raffination durch Abstellenlassen;
4. Raffination durch Änderung der Temperatur.

Da keine dieser Methoden universell einsetzbar ist und auch nicht die Entfernung aller im Metall vorhandenen Verunreinigungen gestattet, wendet man in der Praxis eine Kombination mehrerer Raffinationsmethoden an, wobei gute Ergebnisse erzielt werden.

Für die Beurteilung der Qualität des für nachfolgendes Verwalzen einzusetzenden Aluminiums ist auch die chemische Zusammensetzung von Bedeutung.

Auf Grund von Literaturangaben [1] [7] [8] [9] [10] [11] [12] [13] und auf Grund eigener Erfahrungen können hierzu folgende Richtlinien angegeben werden:

- a) Walzbarren sollte man von Aluminium der Qualität 99,5% Al gießen, wobei das Verhältnis Fe : Si in den Grenzen 1,1 : 1,5, liegen sollte;
- b) der Zusatz von Modifikatoren, wie Ti, B, Zr u. a., ist nicht notwendig;
- c) der Wasserstoffgehalt im Aluminium sollte beim Gießen möglichst niedrig sein (als Maximum $0,12 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/100 \text{ g Al}$);
- d) der Gehalt an nichtmetallischen Einschlüssen – insbesondere Al_2O_3 – soll möglichst niedrig sein. Leider fehlen in der zugänglichen Literatur exakte Angaben über die zulässige Höhe nichtmetallischer Verunreinigungen. Die in der Praxis angewandten Methoden zur Schätzung des Gehaltes an nichtmetallischen Einschlüssen haben nur qualitativen Charakter [1];
- e) der Natriumgehalt im Barren soll 0,005% nicht überschreiten;
- f) der Gehalt an Kalzium soll 0,01% nicht überschreiten;
- g) der Vanadinegehalt soll unter 0,05% liegen.

Bei den Untersuchungen zur Technologie der Produktion von Walzbarren sollten außerdem optimale Bedingungen und Parameter für den Strangguß ermittelt werden mit dem Ziel, eine feinkristalline Struktur der Barren ohne Dendriten und ohne umgekehrte Blockseigerung von Eisen und Silizium zu gewährleisten.

3. Eigene Untersuchungen

Die in der Aluminiumhütte durchgeführten Untersuchungen hatten zum Ziel, solche Raffinationsmethoden für das flüssige Aluminium auszuwählen, mit welchen die beste Qualität der Stranggußblöcke zu erreichen ist.

Für die Überprüfung der zunächst theoretisch erörterten Methoden im Betriebsmaßstab wurden folgende Raffinationsverfahren oder entsprechende Kombinationen gewählt:

Raffination mit Flußmitteln (Salze)

Raffination mit Chlorgas oder mit TiCl_4 und in der zweiten Etappe mit Hexachloroäthan (C_2Cl_6)

Raffination durch Umrühren des flüssigen Metalls im Abstehofen

Raffination durch Abstehen

Die Untersuchungen wurden in zwei Etappen durchgeführt [5]. In der ersten Etappe wurde die Wirksamkeit der genannten Schmelzbehandlungen an Hand von Makroproben und durch das Verhalten der Blöcke beim Warmwalzen abgeschätzt. Wegen des Mangels an entsprechenden Geräten konnte während dieser Etappe die Qualität des flüssigen Metalls nicht geprüft werden.

In der zweiten Etappe wurde der Einfluß verschiedener Raffinationsmethoden auf die Erniedrigung der Wasserstoff- und Natriumgehalte bei gleichzeitiger Kontrolle der Stranggußblöcke während des Warmwalzens untersucht.

Die Versuche wurden mit flüssigem Aluminium, das aus Elektrolyseöfen (60-kA-Öfen mit kontinuierlichen Söderberganoden und seitlicher Stromzuführung) abgesaugt worden war, durchgeführt.

Das Absaugen des Aluminiums wurde nicht früher als 4 h nach dem Anodeneffekt vorgenommen. Die durch einmalige Absaugung erhaltene Aluminiummenge betrug etwa 1300 kg. Das Fassungsvermögen der Vakuum- und Gießpfannen lag bei 1300 kg, und das der elektrischen, kippbaren Abstehöfen (600 mm Badtiefe) betrug 10 t.

Alle Stranggußblöcke wurden bei denselben, nachfolgend genannten Gießbedingungen gegossen:

Gießtemperaturbereich:	690 bis 705 °C
Gießgeschwindigkeit:	7,0 bis 8,5 cm/min
Meniskushöhe:	60 bis 70 mm

Kokillen mit den Abmessungen 450 × 145 mm und 125 mm Höhe (wassergekühlt, Wassertemperatur 10 bis 15 °C)

Wasserverbrauch: etwa 10 m³/1 t Aluminium

Gleiche Geschwindigkeit und Art der Zuführung des Metalls in die Kokillen.

Für die Walzversuche wurden nur Blöcke ohne Oberflächenfehler verwendet.

Das für die Versuche verwendete Flußmittel hat folgende chemische Zusammensetzung in Masse-%:

47% KCl
30% NaCl
23% Kryolith (3 NaF · AlF ₃)

Das Flußmittel wurde vor dem Einsatz mindestens 4 h bei 300 bis 400 °C getrocknet. Es wurden 7 Möglichkeiten für eine Aluminiumschmelzbehandlung untersucht.

Die einzelnen Proben wurden mit Gußchargennummern von 78 bis 85 bezeichnet. Die Masse jeder Gußcharge betrug etwa 8 t. Die verschiedenen Versuchsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Unterschiede bei den verschiedenen Schmelzbehandlungen bestanden darin, daß die einzelnen Raffinationsmethoden in verschiedenen Prozeßstufen angewandt wurden.

Bei der Gußcharge 78 wurde das Aluminium nur im Vakuumtiegel mit Schmelzsalzen raffiniert. Das flüssige Metall wurde nicht in die Gießpfanne umgegossen und auch nicht chloriert. Bei dieser Gußcharge wurde das Aluminium in den Abstehofen gegossen, in welchem sich bereits vorgewärmte Aluminiumabfälle (etwa 1 t/7 t flüssigen Metalls) befanden.

Tabelle 1. Zusammenstellung der Versuchsmethoden

Nr.	Versuchsdurchführung	Gußcharge-Nr.						
		78	79	80	81	83	84	85
1	Das Absaugen des flüssigen Aluminiums aus dem Elektrolyseofen in den Vakuumtiegel mit Flußmitteln (0,3 kg/Tiegel)	+			+	+		+
2	Wie oben, aber in den leeren Tiegel (ohne Flußmittel)		+	+			+	
3	Umgießen in die Gießpfanne mit Flußmitteln (0,3 kg/Pfanne)		+				+	+
4	Wie oben, aber in die leere Gießpfanne (ohne Flußmittel)			+	+	+		
5	Chlorieren mit gasförmigem Chlor (Temp. 760 bis 780°C, 15 min)			+	+	+	+	+
6	Chlorieren mit flüssigem TiCl ₄ (0,3 l/Pfanne/760°C)					+		
7	Eingießen von flüssigem Aluminium in den Abstehofen mit festem Einsatzmaterial (vorgewärmte Abfälle)	+						
8	Wie oben, aber in den leeren Abstehofen		+	+	+	+	+	+
9	Umrühren des flüssigen Aluminiums im Abstehofen — 10 min	+	+	+	+	+	+	+
10	Entfernung der Schlacke sofort nach Umrühren	+	+	+	+	+	+	+
11	Entfernung der Schlacke nach 60 min Abstezeit	+	+	+	+	+	+	+
12	Entfernung der Schlacke nach 120 min Abstezeit	+	+	+	+	+	+	+
13	Die ganze Abstezeit [h]	4	4	4	4	4	3,5	3,5
14	Temperatur des flüssigen Aluminiums im Abstehofen am Anfang [°C]	740	745	740	720	720	735	735
15	Temperatur des flüssigen Aluminiums im Abstehofen am Ende [°C]	710	715	715	710	710	710	715

Der Unterschied zwischen den Gußchargen 78 und 79 bestand darin, daß beim Versuch 79 die Schmelzbehandlung mit dem Flußmittel nur in der Gießpfanne durchgeführt wurde. Das Aluminium war vorher aus dem Vakuumtiegel in die Gießpfanne unter Einsatz von 0,3 kg Schmelzsalzen umgegossen worden. Es wurde nicht chloriert und das Metall in einen leeren Abstehofen gegossen (ohne Aluminiumabfälle).

Bei der Gußcharge Nr. 80 wurde keine Raffination mit Schmelzsalzen durchgeführt, jedoch wurde das Metall in der Gießpfanne bei etwa 780°C 15 min chloriert. Bei der Gußcharge Nr. 81 dagegen hat man außer dem Chlorieren noch eine zusätzliche Raffination mit Schmelzsalzen in dem Vakuumtiegel durchgeführt.

Die Gußcharge Nr. 83 wurde ähnlich wie die Charge Nr. 81 behandelt, nur daß außer der Chlorierung eine zusätzliche Raffination mit TiCl_4 (ca. 0,3 l/1 t Al) durchgeführt wurde. Das zur Kornverfeinerung zugegebene TiCl_4 bewirkte gleichzeitig ein Spülen des Metalls mit Chlor, welches durch die Zersetzung von TiCl_4 entsteht. Die anzuwendende TiCl_4 -Menge wurde unter Annahme eines Maximalgehaltes an Titan im Gußbarren von 0,01% Ti berechnet.

Bei der Gußcharge Nr. 84 wurde die Salzraffination in einer Gießpfanne durchgeführt und das Metall nachträglich chloriert. Der Unterschied zur Gußcharge 79 besteht also in der zusätzlichen Chlorierung.

Bei der Gußcharge 85 wurde die Salzraffination sowohl im Vakuumtiegel als auch in der Gießpfanne durchgeführt. Die Weiterbehandlung geschah wie bei der Charge 84.

Die Behandlungsbedingungen im Abstehofen waren bei allen Gußchargen die gleichen (siehe Tabelle 1).

Vor dem Walzen wurden die Blöcke 2 mm tief abgefräst. Es wurden jeweils etwa 25 bis 30 Blöcke von jeder Gußcharge zu Weichblechen gewalzt. Die besten Ergebnisse hat man mit den Gußchargen 83 und 84 erzielt. Schlechtere Ergebnisse wurden mit den Blöcken der Gußcharge 78 erhalten. Die übrigen Behandlungsmethoden des flüssigen Metalls ergaben Ausschuß und wurden daher nicht in Erwägung gezogen.

Es ist bemerkenswert, daß die Barren der Gußchargen 80 und 81 trotz ihrer niedrigen Natriumgehalte (0,003%) nicht von guter Qualität waren. Wie bei späteren Versuchen festgestellt werden konnte, erfolgt eine Senkung des Natriumgehaltes hauptsächlich durch die Chlorierung des Aluminiums. Bei der Gußcharge 80 wurde jedoch keine Salzraffination durchgeführt, bzw. das Aluminium wurde nur im Vakuumtiegel mit Salz behandelt, was sich als ungenügend erwiesen hat, da beim Umgießen des im Vakuumtiegel mit Schmelzsalzen raffinierten Aluminiums in die Gießpfanne die Wirkung dieser Raffination wieder aufgehoben wird.

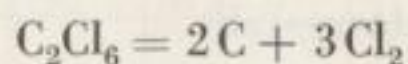
Auf Grund dieser Ergebnisse kann festgestellt werden, daß der Natriumgehalt nicht entscheidend für die Qualität des für Walzzwecke vorgesehenen Aluminiums sein kann. Es müssen daher auch andere wichtige Faktoren – wie der Wasserstoffgehalt und die nichtmetallischen Verunreinigungen – berücksichtigt werden.

Auf Grund der guten Ergebnisse wird in der Aluminiumhütte Skawina für die Produktion der Flachwalzblöcke (Abmessungen 145 × 450 mm) die Technologie der

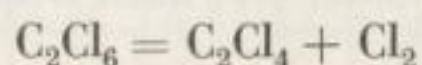
Gußcharge 84 angewandt. Die Walzwerke bestätigten die gute Qualität dieser Blöcke. Der Produktionsausschuß für dünne, weichgeglühte Bleche beträgt 0,5 bis 1,0%. Diese Raffinationstechnologie – besonders das Chlorieren – erfordert jedoch größte Aufmerksamkeit, vor allem bei hoher Luftfeuchtigkeit in der Gießerei.

Außerdem ist das Chlorieren von Aluminium in der Gießerei gefährlich und mit zusätzlichen Sicherheitsvorkehrungen verbunden. Aus diesen Gründen wurden weitere Forschungen mit dem Ziel durchgeführt, das Chlorieren mit gasförmigem Chlor durch Einsatz von Hexachloroäthan (C_2Cl_6) zu umgehen. Bei diesen Versuchen wurde der Erfolg einer solchen Behandlung durch Bestimmung des Wasserstoff- und Natriumgehaltes und an Hand der Walzergebnisse beurteilt.

C_2Cl_6 ist eine organische, nicht hygroskopische Verbindung in Form von weißen, kristallinen, feinen Blättchen. Theoretisch kann der Vorgang der Zersetzung von C_2Cl_6 im flüssigen Aluminium durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden:



Nach den Angaben von *F. Dabel* [14] verläuft diese Reaktion bei den Temperaturen der Schmelze (700 bis 800°C) nach folgender Gleichung:



Demnach ist ein Teil des Chlors noch als C_2Cl_4 gebunden, und nur 33% können als freies Chlor reagieren.

Berücksichtigt man weiterhin, daß in der Praxis bereits am Anfang des Chlorierens ein Teil des C_2Cl_6 ohne Zersetzung verdampft wird, so kann man nach Angaben von *F. Dabel* annehmen, daß von 1 kg C_2Cl_6 etwa 250 l Chlor zu erhalten sind.

Das zweite Zersetzungsprodukt C_2Cl_4 ist eine Flüssigkeit mit einer Siedetemperatur von 121°C. Bei den Temperaturen der Aluminiumschmelze ist C_2Cl_4 in Form von überhitztem Dampf vorhanden und kann in einer Art Flotation zusätzlich raffinierend wirken.

Die Raffinationsversuche mit C_2Cl_6 wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt [15]:

- a) Gegenüber der bisherigen Raffinationstechnologie wurde nur das Chlorieren des flüssigen Hüttenaluminiums, das bisher mit Chlorgas durchgeführt wurde, mit C_2Cl_6 vorgenommen. Bei den Versuchen wurde das C_2Cl_6 in Form von Pastillen oder in losem (lockerem) Zustand eingesetzt.
- b) Es wurden drei verschiedene Versuchsreihen durchgeführt:
 1. mit 0,05% C_2Cl_6 , bezogen auf die Masse des flüssigen Aluminiums;
 2. mit 0,10% C_2Cl_6 , bezogen auf die Masse des flüssigen Aluminiums;
 3. mit 0,15% C_2Cl_6 , bezogen auf die Masse des eingesetzten flüssigen Aluminiums;
 die Versuchsreihen 1 und 3 wurden sowohl mit C_2Cl_6 -Pastillen als auch mit losem C_2Cl_6 durchgeführt. Bei der 2. Versuchsreihe wurden nur C_2Cl_6 -Pastillen eingesetzt;

- c) die eingesetzte Aluminiummenge betrug bei jeder Charge etwa 8 t;
- d) die Chlorierungstemperatur lag zwischen 750 und 790 °C;
- e) das Hexachloroäthan wurde mit Hilfe eines eisernen Korbes mit Lochboden (4 Löcher mit 5 mm Durchmesser) in das flüssige Aluminium eingebracht;
- f) Proben zur Bestimmung des Wasserstoff- und Natriumgehaltes wurden entsprechend der Technologie vom Elektrolyseofen bis zum Abstehofen (siehe Tabelle 2) genommen.

Der Wasserstoffgehalt wurde nach der Dardel-Methode bestimmt. Die aus je fünf Proben erhaltenen mittleren Wasserstoff- und Natriumgehalte sind in Bild 1 graphisch dargestellt. Eine ausführliche Zusammenstellung dieser Angaben ist in einem Bericht des Instytut-Metali Niezależnych in Gliwice [5] zu finden.

In Bild 1 wurden außerdem zum Vergleich die Änderung des Wasserstoff- und Natriumgehaltes beim Absteoprozeß von flüssigem Aluminium von neun Gußchargen, die mit gasförmigem Chlor behandelt wurden, dargestellt.

Beim Vergleich der in Bild 1 dargestellten Ergebnisse kann festgestellt werden, daß man bei Verwendung von C_2Cl_6 bereits zu Beginn des Absteoprozesses solche Wasserstoffgehalte erreicht, die beim Arbeiten mit gasförmigen Chlor erst nach Beendigung des Absteoprozesses zu erzielen sind.

Aus Bild 1 geht hervor, daß der Wasserstoffgehalt in flüssigem Aluminium nach der ersten Schlackenentfernung im Abstehofen (Probeentnahme Nr. 4, siehe Tab. 2) wesentlich niedriger als der zulässige Gehalt – 0,12 cm³/100 g Al [1] – ist, während bei Raffination mit gasförmigem Chlor die Mittelwerte im Wasserstoffgehalt mit etwa 0,14 cm³/100 g Al zu hoch waren.

Tabelle 2. Probeentnahme für die Bestimmung der Wasserstoff- und Natriumgehalte in flüssigem Aluminium

Probe Nr.	Stelle und Zeit der Probeentnahme	Probe für Natriumgehalt	Probe für Wasserstoffgehalt
1	Vakuumentiegel nach Absaugen des flüssigen Aluminiums aus dem Elektrolyseofen	+	
2	Gießpfanne vor dem Chlorieren	+	+
3	Gießpfanne nach dem Chlorieren	+	+
4	Abstehofen nach der ersten Schlackentfernung (d. h. am Anfang des Abstezeit)	+	+
5	Abstehofen nach 60 min Abstezeit	+	+
6	Abstehofen nach 120 min Abstezeit	+	+
7	Abstehofen nach 210 min Abstezeit (vor dem Gießen)	+	+

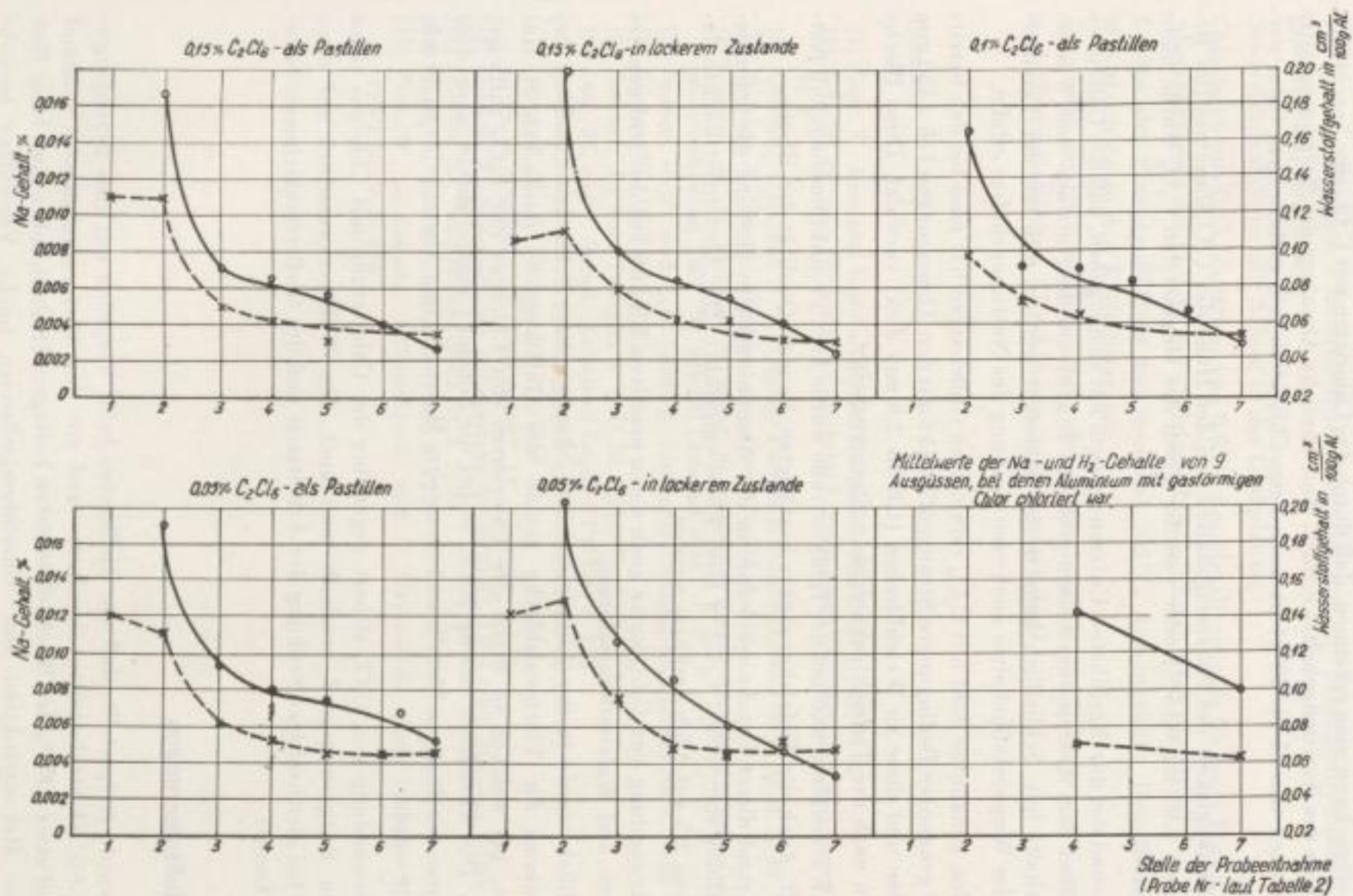


Bild 1. Veränderung des Wasserstoff- und Natriumgehaltes in flüssigem Aluminium zwischen Elektrolyseofen und Abstehofen
 ——— Wasserstoffgehalt - - - - - Natriumgehalt

Bei einer Betrachtung der Natriumgehalte in den einzelnen Stufen der Raffinations-technologie kann man erkennen, daß durch das Chlorieren mit C_2Cl_6 eine beachtliche Abnahme des Natriumgehaltes erfolgt. Eine ähnliche Abnahme des Natriumgehaltes (in Grenzen von 25 bis 30%) ist auch beim Chlorieren mit gasförmigem Chlor vorhanden.

Eine Abhängigkeit des Natriumgehaltes von der Höhe des C_2Cl_6 -Zusatzes (im Bereich von 0,05 bis 0,15%) oder von der Form des eingesetzten C_2Cl_6 wurde nicht festgestellt.

Auf Grund der durchgeführten Untersuchungen hat sich ergeben, daß das Chlorieren gegenüber dem Absteheprozeß einen größeren Einfluß auf die Natrium- und Wasserstoffgehalte hat. Schließlich kann noch festgestellt werden, daß mit der Verringerung des Wasserstoffgehaltes auch eine Senkung des Natriumgehaltes erfolgt.

Von den genannten fünf mit C_2Cl_6 raffinierten Gußchargen hat man bei den bereits früher genannten Bedingungen Stranggußblöcke mit den Abmessungen 145×450 mm gegossen und diese zu Weichblechen (1,8 bis 2,0 mm dick) verwalzt. Diese Bleche wurden nach der Tiefziehtechnologie weiterverarbeitet.

Beim Warmwalzen und bei der Endkontrolle wurde kein Produktionsausschuß festgestellt. Auch die Tiefziehprodukte bestätigten die gute Qualität der Bleche.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurde in der Aluminiumhütte Skawina die Schmelzbehandlung mit 0,05% C_2Cl_6 in loser Form eingeführt. Die Abstezeit konnte danach von 3,5 auf 2,5 h verkürzt werden.

Die Verwendung von C_2Cl_6 hatte auch einen positiven Einfluß auf die Senkung des Gießerei- und Walzwerkausschusses.

Schließlich wurde in der Aluminiumhütte Skawina diese Schmelzbehandlung des Aluminiums für Flachwalzblöcke gemäß der Gußcharge 84 (siehe Tab. 2) eingeführt, bei welcher an Stelle des Chlorierens mit Chlorgas mit C_2Cl_6 raffiniert wurde. Die Abstezeit betrug 2,5 h, wobei die Schlacke einmal direkt nach dem Umrühren des flüssigen Metalls und ein zweites Mal nach einer Abstezeit von 60 min entfernt wurde.

Die Verwendung von C_2Cl_6 sichert gegenüber der Chlorierung mit Chlorgas einen höheren Entgasungsgrad, weshalb man auch den Walzwerkausschuß auf etwa 0,05% bei gleichzeitiger Senkung der Arbeitszeit und des Gießereiausschusses reduzieren konnte.

4. Schlußfolgerungen

1. Es wurde festgestellt, daß die Gießkosten beim Vergleich mit den Erzeugungskosten für Elektrolythüttenaluminium und mit den Verformungskosten minimal sind und etwa 0,89% der Blechselbstkosten betragen. Deshalb sollte man beim Bau und der Rekonstruktion von Aluminiumgießereien solche Vorschläge berücksichtigen, die den Einsatz optimaler Raffinationsmethoden ermöglichen.

2. Auf Grund der genannten Ergebnisse wird folgende Schmelzbehandlung für die Raffination flüssigen Primärhüttenaluminiums, das für Stranggußwalzblöcke eingesetzt wird, empfohlen:

Schmelzbehandlung mit Salzen in der Gießpfanne,

Chlorieren mit C_2Cl_6 -Zusätzen von 0,05% des Metallgewichts (in loser Form),

Abstehenlassen des Metalls bei niedrigen Temperaturen über die Dauer von 2,5 h,

Gießen der Stranggußblöcke bei maximal 705°C. Automatische Regulierung der Meniskushöhe in den Kristallisatoren,

Kontrolle der Raffinationswirkung durch Bestimmung der Gehalte an Wasserstoff und nichtmetallischen Einschlüssen, insbesondere Al_2O_3 .

Literatur

- [1] Laar, T.: Femipari Kutato Intezet. Közlemenyei Bd. III (1959) S. 95
- [2] Schmidt, H., und H. Wittner: Zeitschrift f. Erzbergbau und Metallhüttenwesen 9 (1956) Nr. 9
- [3] Spasskij, A. G., und N. S. Klagina: Litiejnoje Proizwodstwo (1959) Nr. 4, S. 30
- [4] Bydalek, A.: Przegląd Odlewnictwa (1960) Nr. 11, S. 317
- [5] Galanty, A., M. Woźniak, St. Miloś, St. Skowronek und J. Lelakowski: Sprawozdanie z pracy badawczej JMN. Nr. 946/63, Listopad 1963
- [6] Iwanow, W. P., und A. G. Spasskij: Litiejnoje Proizwodstwo (1963) Nr. 1, S. 26
- [7] Büchen, W.: Gießerei (1952)
- [8] Domony, A.: Aota Technica A. S. U. 21 (1958) Nr. 3—4, S. 296
- [9] Laar, T., und I. Balogh: Kohaszati Lapok VI (1956) S. 258
- [10] Dobatkin, W. I.: Slitki aluminijewych splawow Swierdlowsk (1960)
- [11] Liwanow, W. A.: Referat RWPG, 1959
(tłum. w „Publikacjach Wybranych“, IX—X, 1959, S. 602)
- [12] Galanty, A.: Sprawozdanie z ekspertyzy Nr. 68/OML JMN-OML Skawina, März 1962
- [13] Dietrich, E.: Neue Hütte (1958) Nr. 2, S. 93
- [14] Dabel, F.: Rev. d'Aluminium (1958) S. 254
- [15] Ptak, W., A. Galanty, J. Nowakowski und St. Skowronek: Rudy i Metale Niezelane (1964) Nr. 9, S. 476

Handwritten text at the top of the page, likely a title or header.

Handwritten text in the upper middle section of the page.

Handwritten text in the middle section of the page.

Handwritten text in the lower middle section of the page.

Handwritten text in the lower section of the page.

4. Schlussfolgerungen

Handwritten text under the section header '4. Schlussfolgerungen'.

Die Herstellung von Schaum- und Zellaluminium

Von *Hellmuth Seliger* und *Ulrich Deuther*, Bitterfeld

In den letzten Jahren, besonders von 1957 bis 1962, sind in der Literatur wiederholt zwei Verfahren erwähnt und teilweise beschrieben worden, die Aluminiumblöcke bzw. -gußteile mit niedriger scheinbarer Dichte zu erzeugen gestatten und bisher in etwas größerem Maßstab Anwendung gefunden haben: das Schäumen und die Herstellung von Zellmetall.

Grundsätzliche Fragen bei der Herstellung von Schaumaluminium

Das Verfahren zur Herstellung von Schaumaluminium ist im wesentlichen von *Elliott* in den Bjorksten Research Laboratories in Fitchburg, Ill. (USA), entwickelt worden [1] [2]. Es besteht im Prinzip darin, daß in das geschmolzene Metall ein Stoff eingebracht wird, der sich bei der Arbeitstemperatur unter Gasabspaltung zersetzt. Der so erhaltene geschmolzene Metallschaum wird abgekühlt, so daß das Metall erstarrt, bevor der Schaum zerfällt. Es entsteht dabei ein schwammähnlicher Metallkörper mit geschlossenen Poren. Der verwendete gasabspaltende Stoff, der *Schäumer*, soll sich bei einer Temperatur zersetzen, die nur wenig über dem Schmelzpunkt des Metalls liegt. Wenn bei der Zersetzung des Schäumers ein Metall entsteht, das sich mit dem Grundmetall legiert oder mit ihm eine intermetallische Verbindung bildet, wird die Gasabspaltung und damit der Schäumvorgang beschleunigt [3]. Außerdem kann durch die Legierungsbildung in günstigen Fällen der Schmelzpunkt des Grundmetalls heraufgesetzt werden, wodurch natürlich die Erstarrung des Schaumes schneller erfolgt und so sein Zerfall sehr vermindert wird.

Eine weitere wichtige Voraussetzung für einen guten Erfolg des Schäumens ist eine befriedigende Benetzbarkeit des Schäumers durch das Metall.

Der Einsatz der Schäumer erfolgt in gepulverter Form, wobei die Teilchengröße nicht von entscheidendem Einfluß sein soll [1]. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß mit wachsender Kornfeinheit die Schäumeroberfläche zunimmt, wodurch die Gasentbindung und ein evtl. Lösen im Grundmetall und damit auch das Schäumen selbst beschleunigt werden.

Von *Elliott* [1] wurden an unlegiertem Aluminium und an Aluminium-Magnesium-Legierungen (5 bis 80% Mg) Schäumversuche unter Verwendung der verschiedensten Schäumer durchgeführt. Dabei wurden Metallhydride (Ti-, Zr-, Ba-, Li- und Li-Al-Hydrid) sowie anorganische $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, \text{CaCO}_3, \text{ZnSO}_4, \text{Ba}(\text{OH})_2]$

und verschiedene organische Verbindungen (u. a. organische Si-Verbindungen) erprobt.

Die besten Ergebnisse erzielte *Elliott* beim Einsatz von Aluminium mit Gehalten bis zu 20% Mg und Ti- bzw. Zr-Hydrid als Schäumer.

In den später erschienenen, die Verfahren zur Herstellung von Schaumaluminium betreffenden Patentschriften [4 bis 6] fehlen genaue Angaben über die Zusammensetzung der geschäumten Aluminiumlegierungen sowie über die Art und Menge des verwendeten Schäumers. Auch in der sonstigen Literatur ist dazu nicht viel zu finden. In einer Reihe von Mitteilungen [7 bis 11] werden alle die Metallhydride genannt, die von *Elliott* erprobt worden sind, außerdem wird auch noch Mg-Hydrid erwähnt [12]. Gut bewährt haben sich anscheinend Ti- und besonders Zr-Hydrid [3] [12 bis 17].

Eigene Versuche zur Herstellung von Schaumaluminium

Schäumeruntersuchungen

Die Versuche zur Nacharbeitung der Ergebnisse von *Elliott* wurden auf den Einsatz der aussichtsreichsten Schäumer Ti- und Zr-Hydrid und von zwei Silikonharzen beschränkt. Zunächst wurde versucht, sich ein Bild über die gewählten Schäumer hinsichtlich ihres zu erwartenden, doch wohl recht unterschiedlichen Verhaltens zu verschaffen.

Aus den Zustandsdiagrammen Ti-H und Zr-H ist ersichtlich, daß der Wasserstoffgehalt der Hydride, außer von der Temperatur, auch vom jeweiligen Wasserstoffpartialdruck abhängt. Ob und in welchem Umfang ein Hydrid bei irgendeiner Temperatur Wasserstoff abgibt oder aufnimmt, hängt von seinem Wasserstoffgehalt und dem Wasserstoffpartialdruck über ihm ab. Für die Schäumversuche ist es natürlich günstig, ein Zirkonhydrid mit möglichst hohem Gehalt an Wasserstoff zu verwenden, da sich hier bei der Erhitzung auf die Arbeitstemperatur von 600 bis 650°C die höchsten Wasserstoffpartialdrücke einstellen, das Schäumen also am schnellsten und besten vor sich gehen wird (Bild 1).

Das gleiche gilt auch für den Einsatz von Titanhydrid. Aus einem Vergleich der beiden Zustandsdiagramme läßt sich weiter entnehmen, daß bei gleichen Wasserstoffgehalten sich beim Titanhydrid bereits bei beträchtlich niedrigeren Temperaturen als beim Zirkonhydrid der gleiche Druck einstellt (Bild 2).

Auf die Bedingungen bei der Schaumaluminiumherstellung lassen sich die Zahlenwerte für den Wasserstoffpartialdruck aus den Bildern 1 und 2 allerdings nicht unmittelbar übertragen.

Es kommt beim Einsatz von Titan- und Zirkonhydrid als Schäumer für Aluminium und Aluminiumlegierungen noch ein weiterer Umstand hinzu, der neben dem Wasserstoffgehalt des Hydrids und der Arbeitstemperatur das Schäumen wesentlich

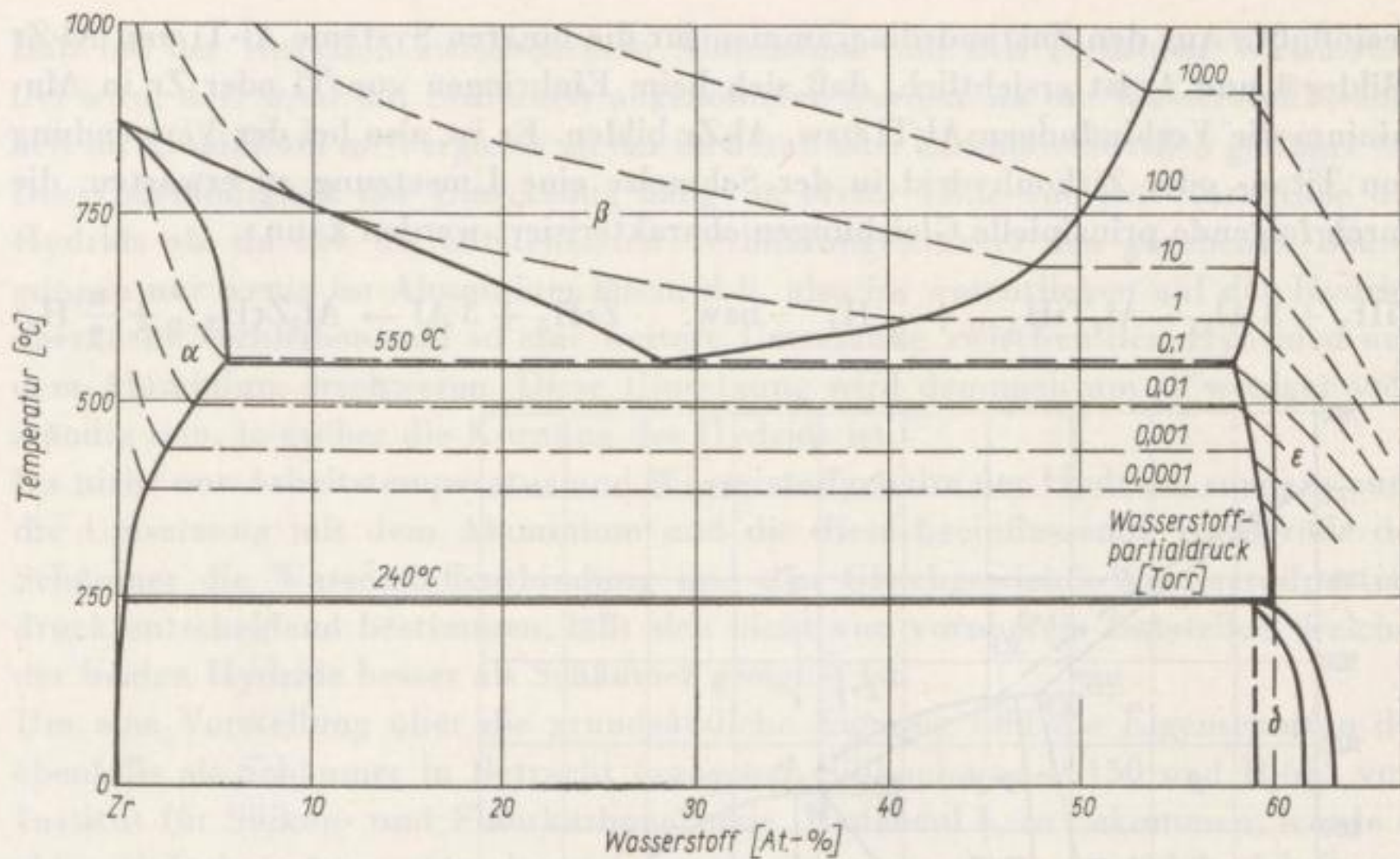


Bild 1. Zustandsdiagramm Zr-H mit Wasserstoffisobaren [18]

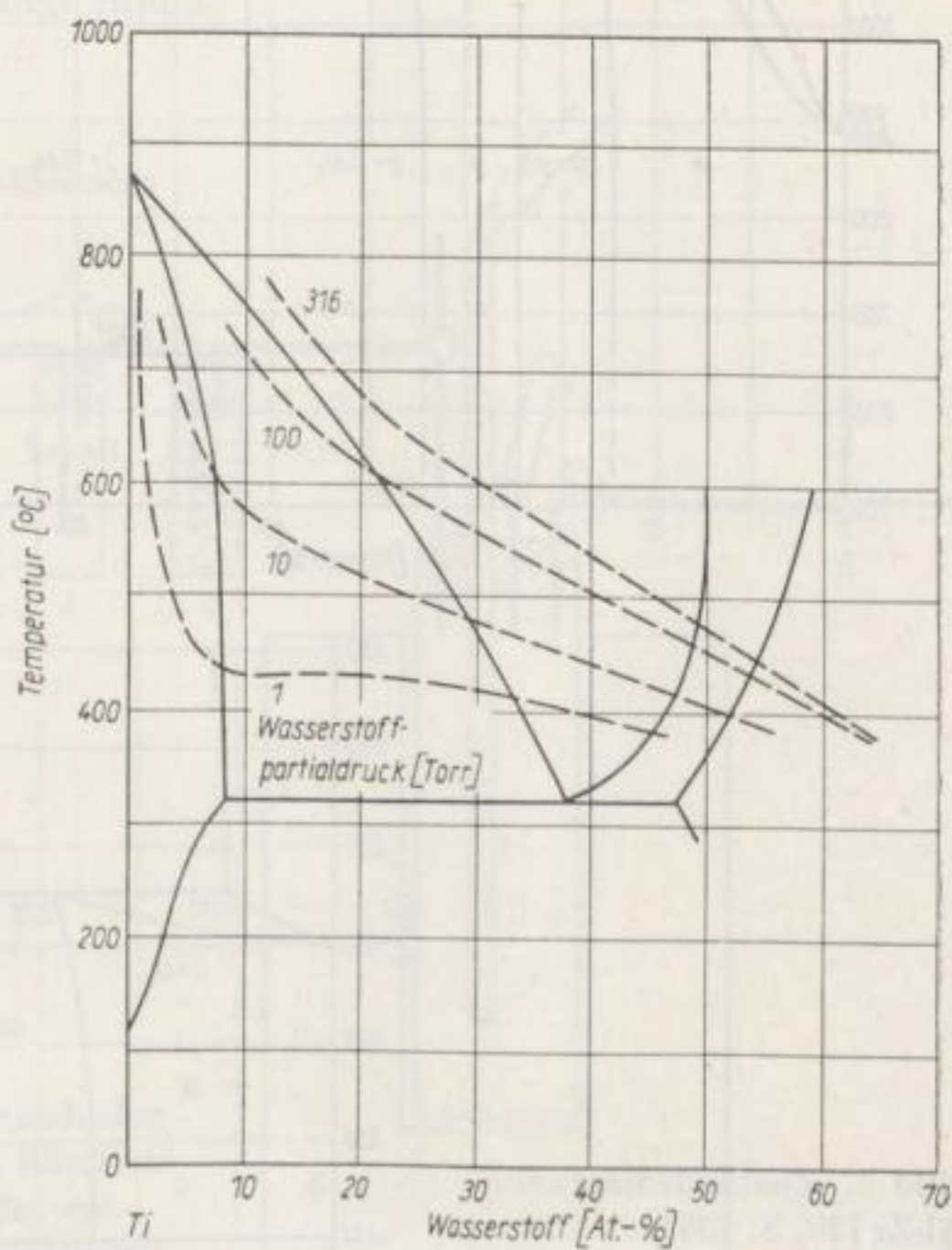


Bild 2. Zustandsdiagramm Ti-H mit Wasserstoffisobaren, gezeichnet nach [19, Fig. 72 und 73]

beeinflusst. Aus den Zustandsdiagrammen für die binären Systeme Al-Ti und Al-Zr (Bilder 3 und 4) ist ersichtlich, daß sich beim Einbringen von Ti oder Zr in Aluminium die Verbindungen Al_3Ti bzw. Al_3Zr bilden. Es ist also bei der Verwendung von Titan- oder Zirkonhydrid in der Schmelze eine Umsetzung zu erwarten, die durch folgende prinzipielle Gleichungen charakterisiert werden kann:

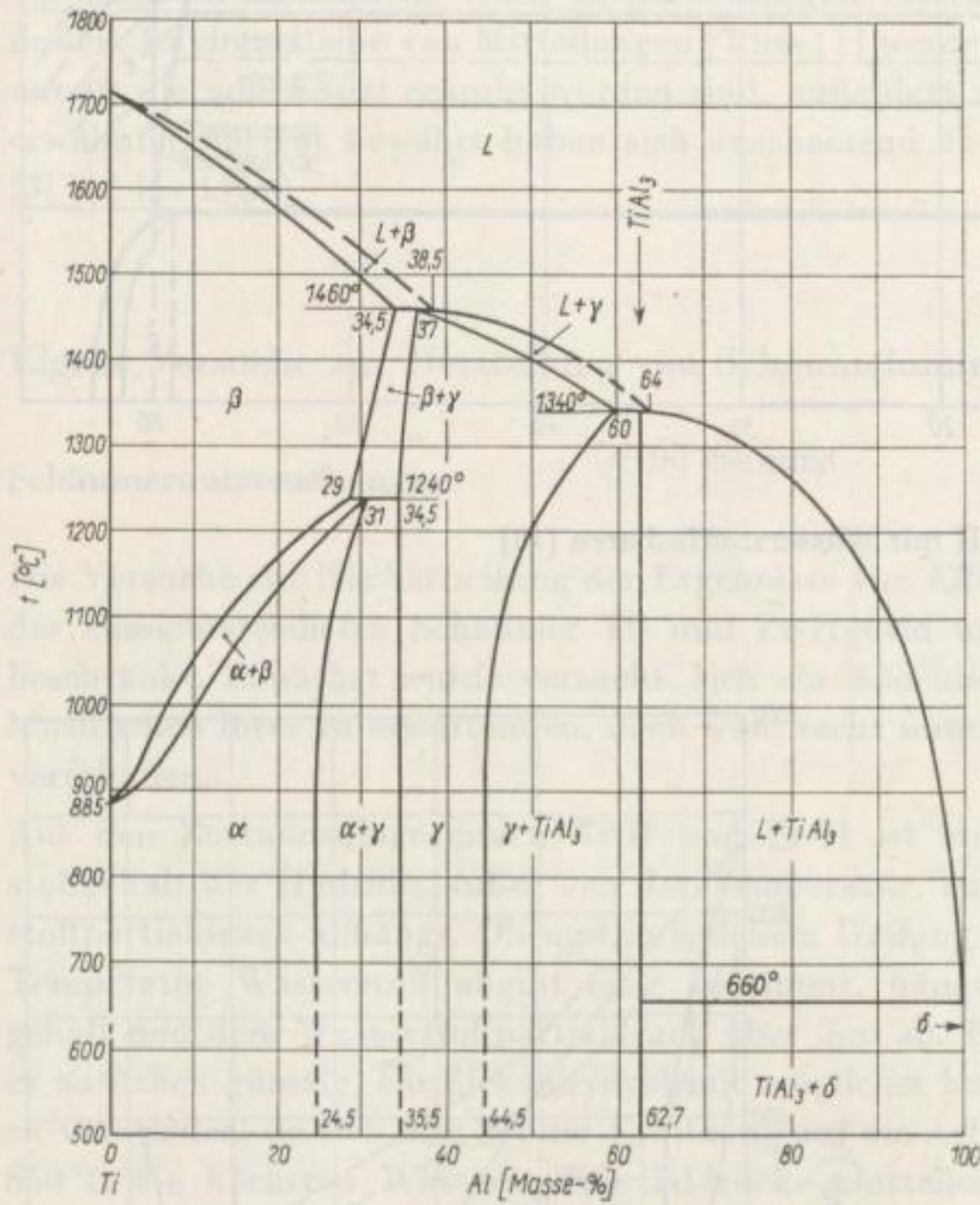
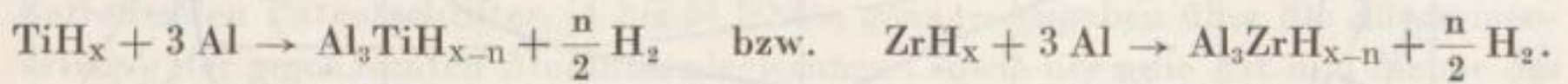


Bild 3. Zustandsdiagramm Al-Ti [20, S. 136]

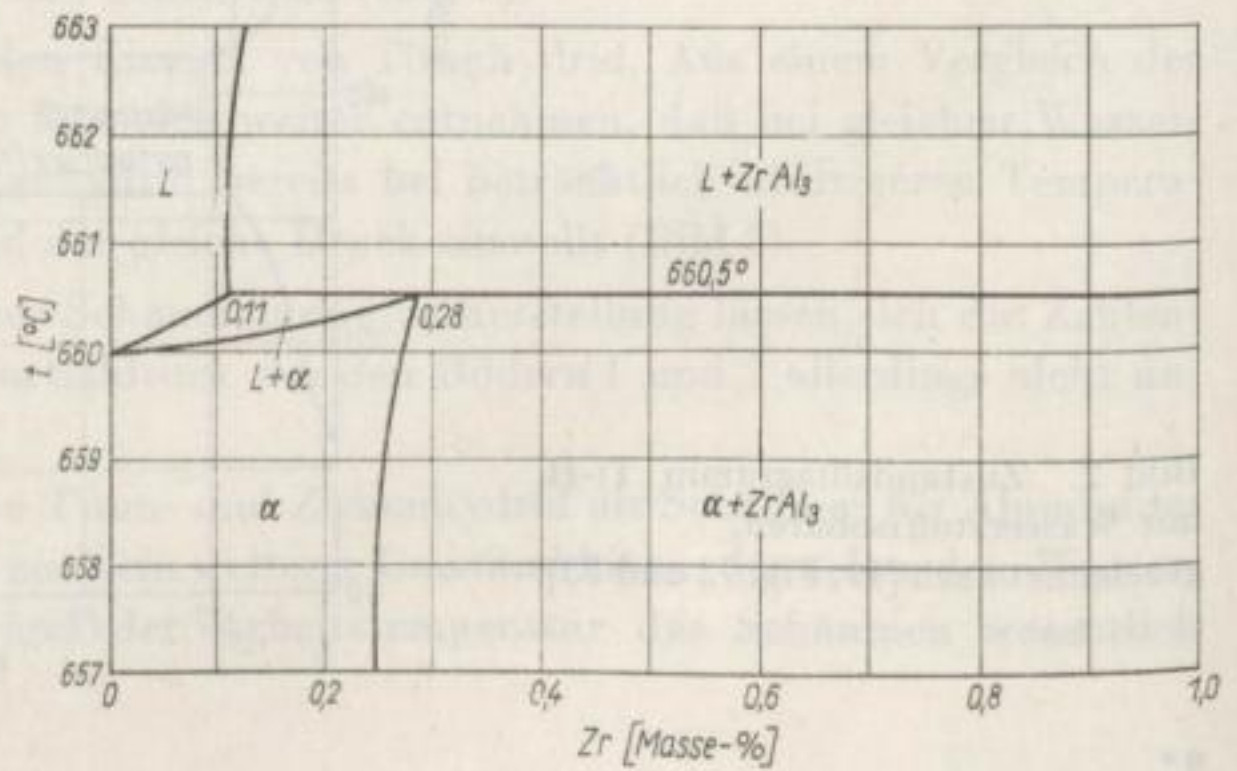


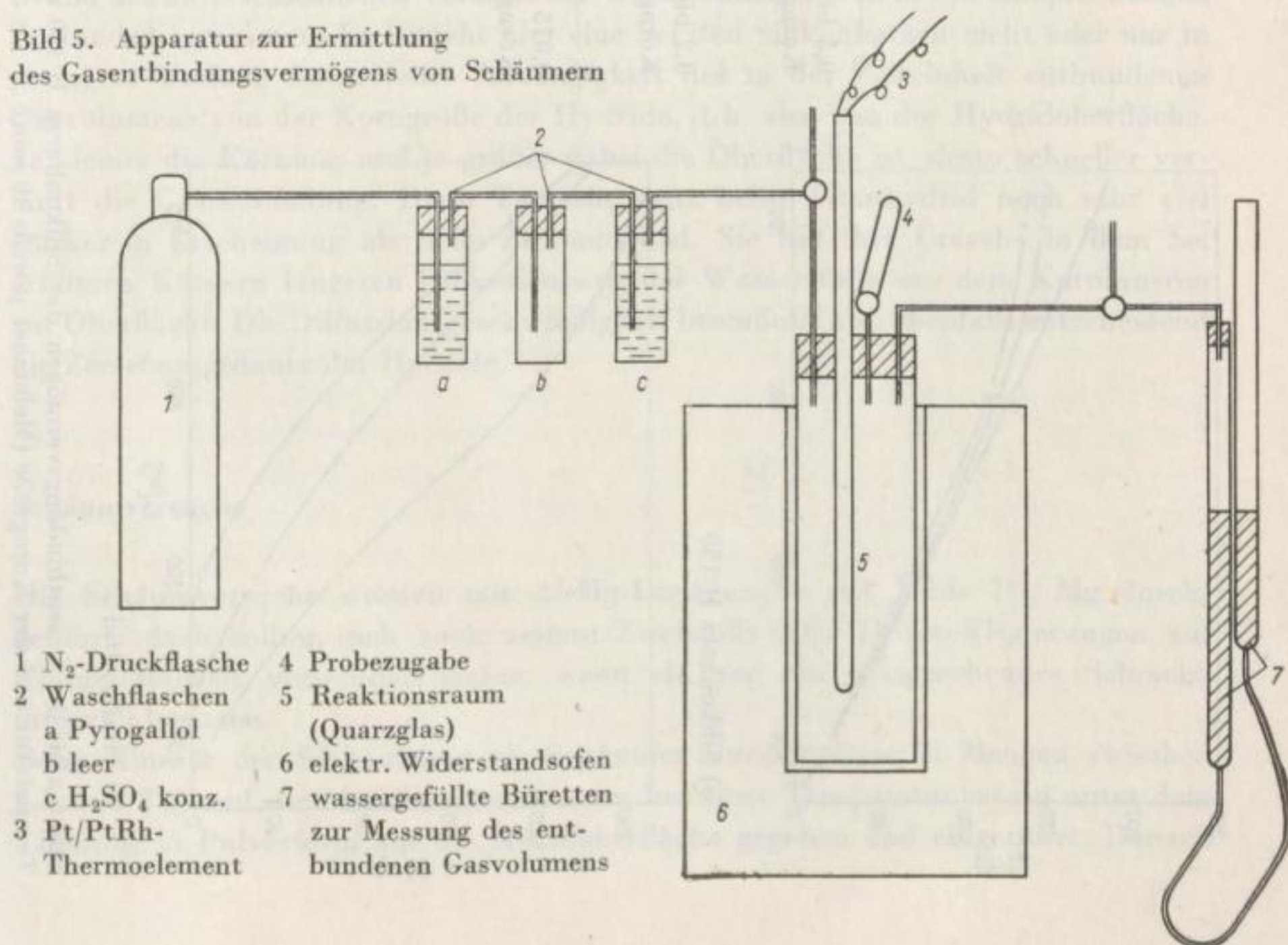
Bild 4. Zustandsdiagramm Al-Zr [20, S. 139]

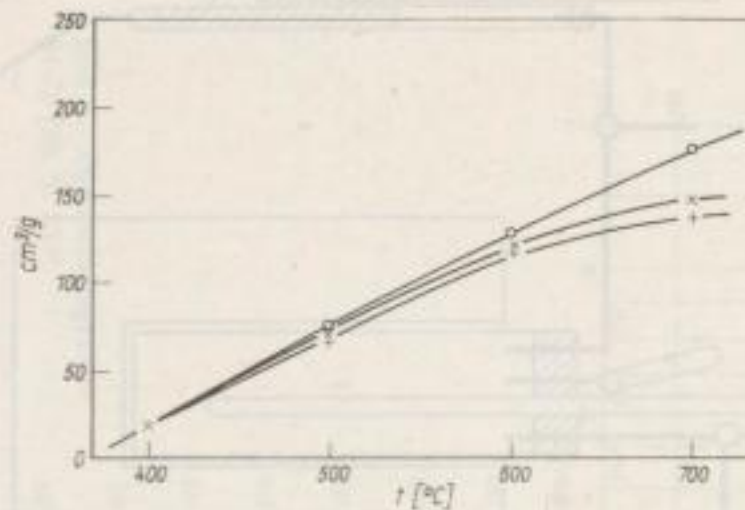
Daß bei der Reaktion zwischen dem Aluminium und den Hydriden Wasserstoff frei wird, darf wohl mit Sicherheit angenommen werden, da die Wasserstofflöslichkeit im Aluminium im Vergleich zu der im Titan oder Zirkon wesentlich geringer ist. Die Vollständigkeit der Umsetzung hängt in erster Linie von der Korngröße des Hydrids ab, da sich die entstehenden Verbindungen unter den gegebenen Bedingungen nur wenig im Aluminium lösen, d.h. also im wesentlichen auf der Hydridoberfläche verbleiben und so eine weitere Umsetzung zwischen den Hydriden und dem Aluminium erschweren. Diese Umsetzung wird demnach um so weniger vollständig sein, je größer die Körnung des Hydrids ist.

Da nicht nur Arbeitstemperatur und Wasserstoffgehalte der Hydride, sondern auch die Umsetzung mit dem Aluminium und die diese beeinflussende Korngröße der Schäumer die Wasserstoffentbindung und den Gleichgewichts-Wasserstoffpartialdruck entscheidend bestimmen, läßt sich nicht von vornherein feststellen, welches der beiden Hydride besser als Schäumer geeignet ist.

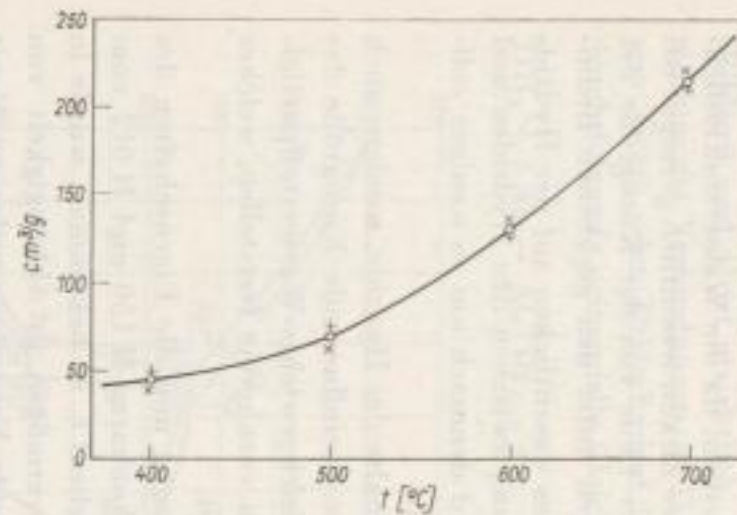
Um eine Vorstellung über die grundsätzliche Eignung und die Eigenschaften der ebenfalls als Schäumer in Betracht gezogenen Silikonharze H 150 und H 612 vom Institut für Silikon- und Fluorkarbonchemie, Radebeul I, zu bekommen, wurde in einer einfachen Apparatur deren Gasentbindungsvermögen in Abhängigkeit von Temperatur und Korngröße ermittelt. Entsprechende Versuche wurden auch mit Titan- und Zirkonhydrid durchgeführt, wobei allerdings der Einfluß der Bildung von Al_3Ti bzw. Al_3Zr nicht erfaßt werden konnte. Eine schematische Darstellung der benutzten Versuchsanordnung bringt Bild 5.

Bild 5. Apparatur zur Ermittlung des Gasentbindungsvermögens von Schäumern

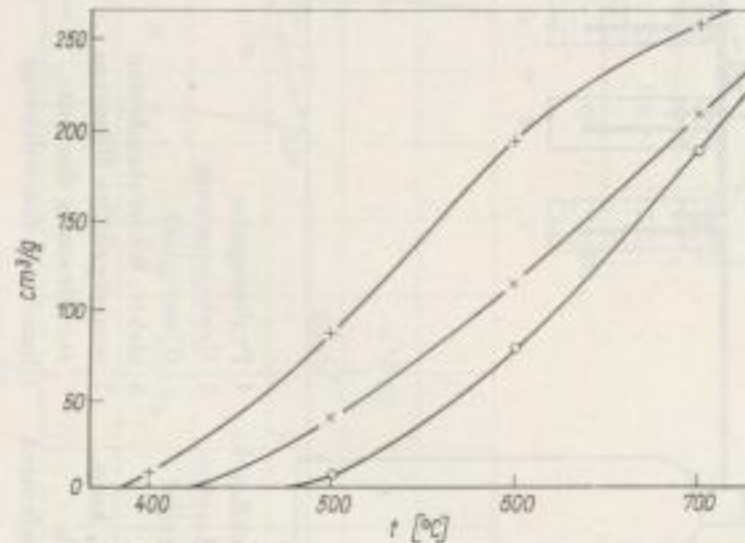




a) Silikonharz H 150



b) Silikonharz H 612

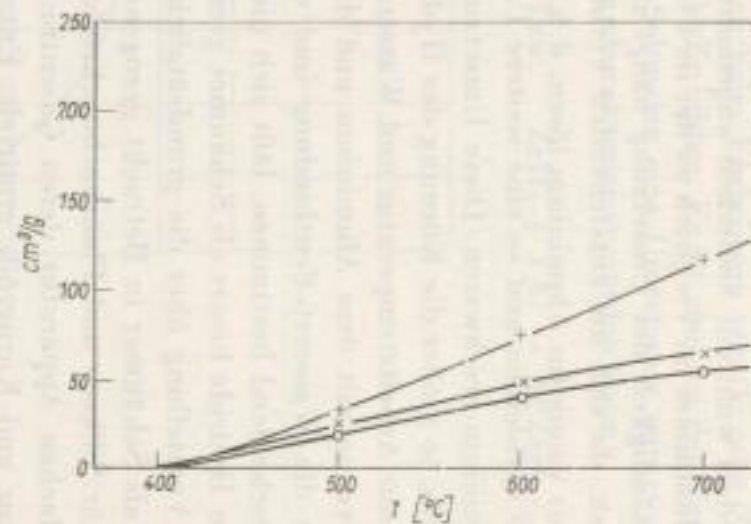


c) Titanhydrid

○ — ○
0,5 bis 0,75 mm
Korngröße

× — ×
0,2 bis 0,3 mm
Korngröße

+ — +
0,075 bis 0,12 mm
Korngröße



d) Zirkonhydrid

Bild 6 a bis d. Gasentbindungsvermögen der Silikonharze H 150 und H 612 sowie der Hydride von Ti und Zr in Abhängigkeit von der Temperatur und der Korngröße (Meßdauer jeweils 10 min)

Vor Versuchsbeginn wurde die ganze Apparatur gut mit Stickstoff gespült und dann luftdicht verschlossen. Nachdem der Reaktionsraum (5) die gewünschte Temperatur aufwies, erfolgte mit Hilfe der Meßbüretten (7) ein Abgleich des Druckes auf Außendruck. Dann wurde die Schäumerprobe durch Kippen des Proberöhrchens (4) in den Reaktionsraum gegeben und nach 10 min das entbundene Gasvolumen durch erneuten Druckabgleich mit Hilfe der Büretten ermittelt. Um die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Ergebnisse untereinander vergleichbar zu gestalten, wurden die gemessenen Volumina unter Berücksichtigung des jeweiligen tatsächlichen Luftdrucks (Barometerstand) und der Annahme, daß das Gas in der gesamten Apparatur die jeweilige Arbeitstemperatur besaß, auf normale Bedingungen umgerechnet. Diese Annahme ist natürlich nicht ganz richtig, doch ist der dabei begangene Fehler bei allen Versuchen etwa gleich, so daß die Gasmengen zwar nicht exakt in Ncm^3 bestimmt wurden, die Werte untereinander aber sehr gut vergleichbar waren.

Eine graphische Darstellung der Versuchsergebnisse bringen die Bilder 6a bis d. Es zeigt sich, daß das Gasentbindungsvermögen der Silikonharze in der Größenordnung desjenigen der beiden Hydride liegt. Dabei ist das Harz H 612 für unsere Schäumversuche besser geeignet als das Harz H 150, weil bei letzterem die Zersetzung im wesentlichen bereits bei 600°C beendet ist.

Das Ergebnis der Messungen des Gasentbindungsvermögens der Hydride (Titanhydrid mit etwa 3,25 Masse-% = 61,6 Atom-% Wasserstoff und Zirkonhydrid mit etwa 1,8 Masse-% = 62,6 Atom-% Wasserstoff) entspricht den Erwartungen auf Grund des unterschiedlichen Verlaufs der Wasserstoffisobaren in den entsprechenden Zustandsdiagrammen. Es besteht hier eine bei den Silikonharzen nicht oder nur in geringem Umfang festgestellte Abhängigkeit des in der Zeiteinheit entbundenen Gasvolumens von der Korngröße der Hydride, d.h. also von der Hydridoberfläche. Je kleiner die Körnung und je größer dabei die Oberfläche ist, desto schneller verläuft die Gasentbindung. Diese Tatsache tritt beim Titanhydrid noch sehr viel stärker in Erscheinung als beim Zirkonhydrid. Sie hat ihre Ursache in dem bei größeren Körnern längeren Diffusionsweg des Wasserstoffs aus dem Korninneren zur Oberfläche. Die Diffusionsgeschwindigkeit beeinflußt also ebenfalls entscheidend die Zersetzungsdauer der Hydride.

Schäumversuche

Die Schäumversuche wurden mit Al-Mg-Legierungen mit 3 bis 7% Mg durchgeführt, doch sollten sich auch andere Zweistoff- oder Dreistofflegierungen auf Aluminiumbasis verwenden lassen, wenn sie nur ein entsprechendes Schmelzintervall besitzen.

Beim Einsatz der Silikonharze als Schäumer wurden diese in Mengen zwischen 0,5 und 2%, auf die Metallmasse bezogen, bei einer Temperatur wenig unter dem Liquidus in Pulverform auf die Metalloberfläche gegeben und eingerührt. Danach

wurde der sich bildende Schaum noch etwa 5 min an der unteren Grenze des Erstarrungsintervalls der verwendeten Legierung gehalten, um die Gasentwicklung der Schäumer voll auszunutzen, und dann abgekühlt.

Bei diesen Versuchen konnten Schaumkörper mit einer Dichte von 0,4 bis 0,5 g/cm³ erhalten werden. Dabei bestätigte sich die bereits bei den Schäumeruntersuchungen gemachte Feststellung hinsichtlich einer gewissen Überlegenheit des Harzes H 612 gegenüber dem Harz 150.

Das Einbringen und Verteilen der Silikonharze bereitete im Prinzip keinerlei Schwierigkeiten. Es ergaben sich jedoch Komplikationen durch die Notwendigkeit, daß beides sehr schnell erfolgen mußte, da sich sonst die Harze schon in großem Maße zersetzt hatten, bevor mit dem eigentlichen Schäumen begonnen wurde. Die Zersetzung erfolgte unter starker Rußentwicklung; es war deshalb nicht möglich, das Einrühren und Verteilen der aufgegebenen Harzmenge zu beobachten. So mußten die Versuchsergebnisse sehr schlecht reproduzierbar bleiben.

Für die Versuche zur Herstellung von Schaumaluminium unter Einsatz von Hydriden als Schäumer standen Zirkon- und Titanhydrid von oben bereits genannter Zusammensetzung und in verschiedenen Kornfraktionen zur Verfügung. Vorversuche zeigten, daß die Hydride sehr schlecht von den Al-Mg-Schmelzen benetzt wurden, beim Einrühren zum größten Teil auf der Badoberfläche blieben und dort verbrannten. Es konnte kein befriedigendes Schäumen erreicht werden. So mußte also ein Weg gefunden werden, die Hydridaufmahlungen sehr schnell und vollständig in die Metallschmelzen einzubringen.

Deshalb wurden zunächst Versuche unternommen, die Hydride mit den Silikonharzen gewissermaßen zu *ummanteln*. Dazu ergaben sich zwei Möglichkeiten. Einmal wurde ein Gemisch aus Hydridpulver und pulvrigem Silikonharz H 150 erwärmt, bis das Silikonharz zu schmelzen begann. Der beim Abkühlen entstehende feste Kuchen wurde wieder aufgemahlen. Zum anderen wurde das Harz H 150 in so viel Äther gelöst, daß ein dünnflüssiger Brei entstand, in den dann das Hydridpulver eingetragen und gut verrührt wurde. Die nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende trockene Masse wurde ebenfalls wieder zerkleinert. Das nach beiden Verfahren erhaltene silikonharzsumkleidete Hydridpulver konnte auch bei sehr feiner Aufmahlung (unter 0,1 mm) leicht in die Metallschmelze eingebracht werden. Das ist dadurch zu erklären, daß das Silikonharz auf der Badoberfläche zu schmelzen beginnt und Hydrid und Metall praktisch miteinander verklebt. Allerdings ist eine Aufmahlung des Hydrid-Harz-Gemisches unter 0,3 mm nicht zu empfehlen, da dann vor allem bei größeren einzubringenden Mengen die Gefahr besteht, daß sich das Harz auf der Badoberfläche zu schnell zersetzt, so daß seine klebende Wirkung verlorengegangen war, bevor alles Hydrid in die Schmelze eingerührt werden konnte. Die Körnung des zur Herstellung dieser Mischung verwendeten Hydrids kann jedoch wesentlich feiner gewählt werden. Es reicht der Einsatz von 10% Harz H 150 aus, um einen gut einzubringenden Schäumer zu erhalten.

Die Versuche zeigten allerdings auch einen Nachteil eines solchen Gemisches. Dadurch, daß die Hydridpartikelchen auch untereinander verkleben, ist eine gute Verteilung des Schäumers in der Metallschmelze nicht immer gewährleistet. Die

Folge ist dann ein Schaummetall mit sehr unterschiedlicher Porengröße und dadurch bedingten unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften.

Die Schwierigkeiten beim Einbringen unbehandelter Hydridpulver in die Schmelzen konnten dadurch überwunden werden, daß von dem Verfahren des Einrührens von Hand oder mit Rührwerk abgegangen und die Schäumer in das in teigigem Zustand befindliche Metall eingedrückt wurden. Dazu fand eine *Mischer* Verwendung, der aus einer an einem genügend langen Eisenstab befestigten, mit Bohrungen (3 mm Durchmesser) versehenen Eisenplatte bestand. Damit wurde das auf die Badoberfläche gegebene Hydridpulver von Hand durch senkrechte Bewegungen in das Metall eingebracht und bereits in gewissem Grade in ihm verteilt. War das Hydrid auf diese Weise erst einmal vom Metall benetzt, so sonderte es sich nicht mehr ab und konnte dann durch normale Rührbewegungen gut untergemischt werden. Die Versuche zur Herstellung von Schaumaluminium unter Anwendung von Titan- und Zirkonhydrid als Schäumer wurden dann mit dieser Technik durchgeführt, da hierbei das zeitaufwendige Herstellen der Hydrid-Silikonharz-Gemische eingespart werden konnte.

Die Versuche mit Hydriden erfolgten ebenso wie die mit den Silikonharzen als Schäumer bei sehr kleinen Metallmengen im elektrischen Laborofen, bei größerem Metalleinsatz im wasserstoffbeheizten Tiegelofen. Beim Eindrücken des Hydridpulvers in das Metall nahm dessen Temperatur in der Regel so weit ab, daß sie in unmittelbarer Nähe der Solidustemperatur lag, die Schmelze also schon so fest war, daß ein Schäumen nicht mehr beginnen konnte. Deswegen mußte das Metall im Anschluß daran noch einmal bis dicht an die Liquidustemperatur aufgeheizt werden, um den flüssig-teigigen Zustand zu erreichen, bei dem das Schäumen erst erfolgen kann. Diese Arbeitsweise erwies sich unter den gegebenen Bedingungen als günstiger als das Einbringen der Hydride in das Metall bei einer Temperatur oberhalb des Liquidus, da dabei die Schmelze oft nicht stark genug abkühlte, sondern zu flüssig blieb und ein nur mangelhaftes Schäumen die Folge war.

Die Versuche im elektrischen Laborofen zeigten, daß ein gleichmäßiges Wiederaufheizen des Metalls nach Zugabe des Hydrids unbedingt erforderlich ist. Deshalb wurde eine Zusatzheizung durch eine auf den oberen Rand des Tiegels gerichtete Wasserstoffflamme benutzt. Dadurch konnte das Metall schneller und gleichmäßiger auf die notwendige Temperatur gebracht und eine Temperaturverminderung und damit ein Einfrieren der langsam nach oben steigenden Oberflächenschicht des sich bildenden Metallschaumes vermieden werden. Der Einsatz einer solchen Zusatzheizung erwies sich auch bei den etwas größeren Versuchen im Tiegelofen als unbedingt notwendig, da hier die Möglichkeit für eine gleichmäßige Temperaturführung noch geringer war. Es sollte bei diesen Kleinstversuchen die optimale Korngröße des Hydridpulvers sowie die zum Schäumen erforderliche Hydridmenge und der Einfluß auf die Dichte des sich bildenden Schaumes ermittelt werden. Dabei fand zunächst eine Al-Mg-Legierung mit 7% Mg Verwendung, die bereits ein relativ großes Schmelzintervall besitzt. Es wurde Titanhydrid in Körnungen von $< 0,06$ bis 1,0 mm eingesetzt. Es zeigte sich, daß die Schäumwirkung mit abnehmender Korngröße zunahm, bedingt durch die bereits bei den Schäumeruntersuchungen festgestellte größere und wahrscheinlich auch schnellere Gasabgabe. Allerdings

traten bei der Fraktion $< 0,06$ mm Schwierigkeiten beim Einbringen des Hydrids in das Metall auf, so daß hier die Schäumergebnisse wieder abnahmen. Die weiteren Versuche wurden deshalb mit einem Hydridpulver $< 0,1$ mm durchgeführt, das weniger als 50% der Kornfraktion $< 0,06$ mm enthielt.

Bei den Versuchen zur Ermittlung der zum Schäumen notwendigen Titanhydridmenge wurden Zusätze zwischen 2 bis 8% (bezogen auf den Metalleinsatz) erprobt. Es ließ sich dabei keine Abhängigkeit der den Schäumerfolg kennzeichnenden Dichte des erzeugten Schaummetalls von der angewendeten Hydridmenge feststellen. Das läßt den entscheidenden Einfluß der Temperaturführung während des Schäumens deutlich werden. Leider waren wir bei unserer recht primitiven Versuchsanordnung nicht in der Lage, die Temperaturführung bei allen Versuchen einheitlich zu gestalten, und wir können die optimale Arbeitsweise nicht genau angeben. Das hat seine Ursache im folgenden: Zum optimalen Schäumen ist ein gewisser flüssig-teigiger Zustand des Metalls erforderlich, in dem das Metall zwar ohne große Schwierigkeiten von dem aus den Hydridpartikelchen entweichenden Wasserstoff verdrängt und verformt werden kann (Blasenbildung), wobei es jedoch andererseits noch so zäh ist, daß es ein Entweichen der entstehenden Wasserstoffblasen weitgehend verhindert. Ist das Metall während des Schäumens zu kalt, können sich nur kleine Blasen bilden, die Dichte des entstehenden Schaumes ist zu hoch. Ist das Metall zu flüssig, entweichen die Gasblasen zum größten Teil, und das Schäumen ist ebenfalls mangelhaft. Dieser flüssig-teigige Zustand des Metalls wird bestimmt durch die Menge ungeschmolzener Al-reicher Mischkristalle, die sich in Abhängigkeit von der Temperatur noch in der Mg-reicheren Schmelze befinden. Dadurch, daß das Titanhydridpulver in die Schmelze eingebracht wird, steigt die Menge ungelöster Partikel, die Viskosität des Metalls nimmt zu. Außerdem bildet sich Al_3Ti , das in seiner Hauptmenge unter den gegebenen Bedingungen unlöslich ist. Damit der für das Schäumen erforderliche Viskositätsgrad des Metalls erhalten bleibt, muß in gleichem Maße die Menge an ungeschmolzenen Al-reichen Mischkristallen abnehmen. Das bedeutet, daß während des Schäumens die Metalltemperatur in dem dazu notwendigen Maße gesteigert werden muß. Der Umfang dieser Steigerung (etwa in $^{\circ}C/Zeiteinheit$) konnte von uns nicht exakt ermittelt werden, da die Trägheit des in einem Schutzrohr befindlichen Thermoelements zu groß war, seine Anwesenheit in der Schmelze das Schäumen behinderte und außerdem innerhalb des sich bildenden Schaumes gewisse Temperaturunterschiede nicht zu vermeiden waren. Die Temperatur des Schaumes bei Beendigung der Gasabgabe durch das Titanhydrid (Beendigung der Volumenzunahme des Schaumes im Tiegel) betrug etwa $630^{\circ}C$. Wurde zeitweise zu schnell aufgeheizt oder diese Temperatur kurzzeitig überzogen, dann wurden Schaumblöcke erhalten, die im Blockfuß eine mehr oder weniger große Menge ungeschäumtes Metall enthielten (Bild 7), bei denen also das Metallausbringen im Schaum ungenügend war.

Bei richtiger Temperaturführung konnten im elektrischen Laborofen bei einem Einsatz von 3% Titanhydrid Schaummetallblöckchen mit einer Dichte von 0,2 bis $0,4 \text{ g/cm}^3$ bei guter Reproduzierbarkeit hergestellt werden. Bild 8 zeigt vergleichsweise die Volumina des Ausgangs- und des geschäumten Metalls. Das Schaum-

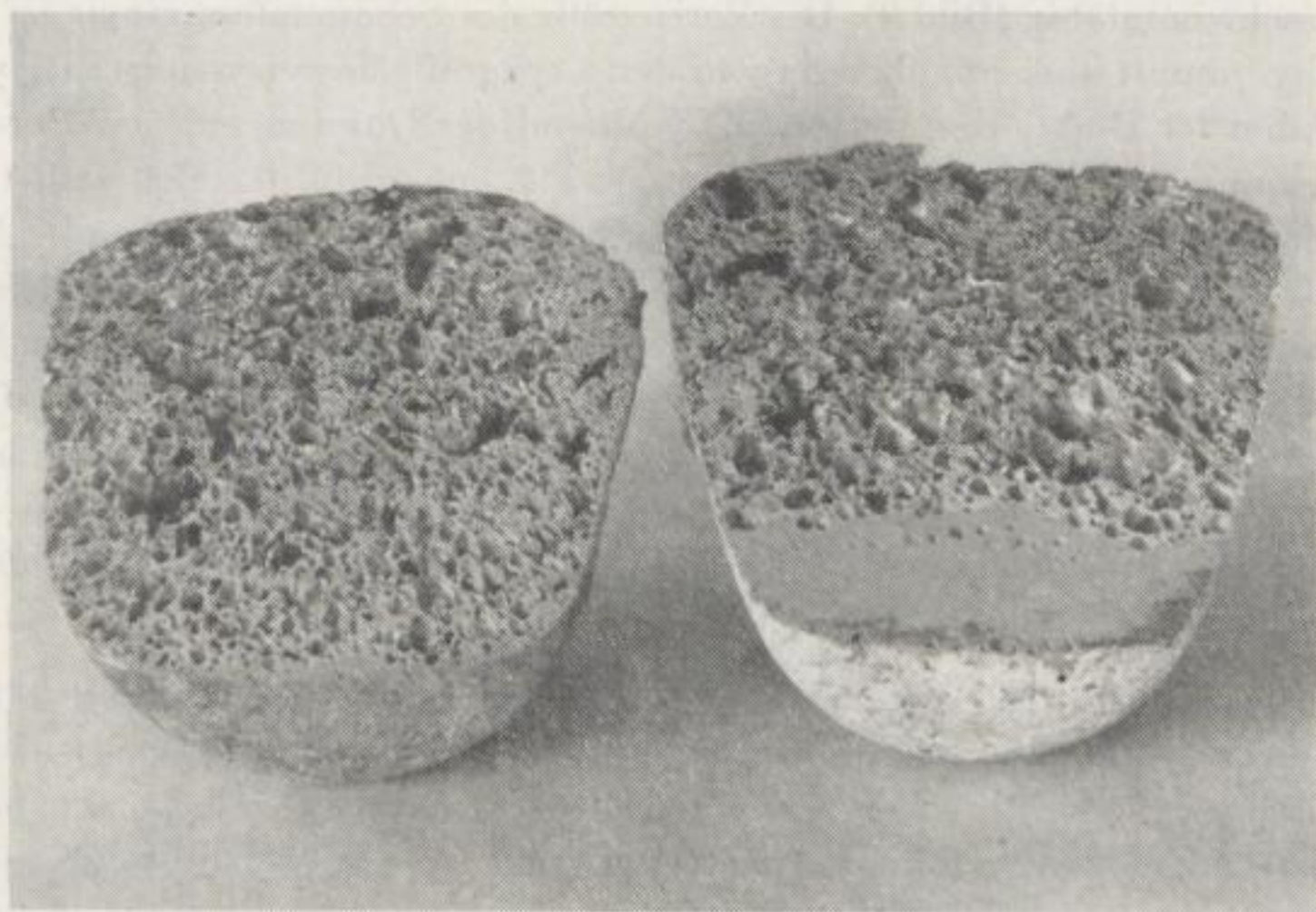


Bild 7. Schaumaluminiumblöcke bei richtiger (links) und fehlerhafter (rechts) Temperaturführung

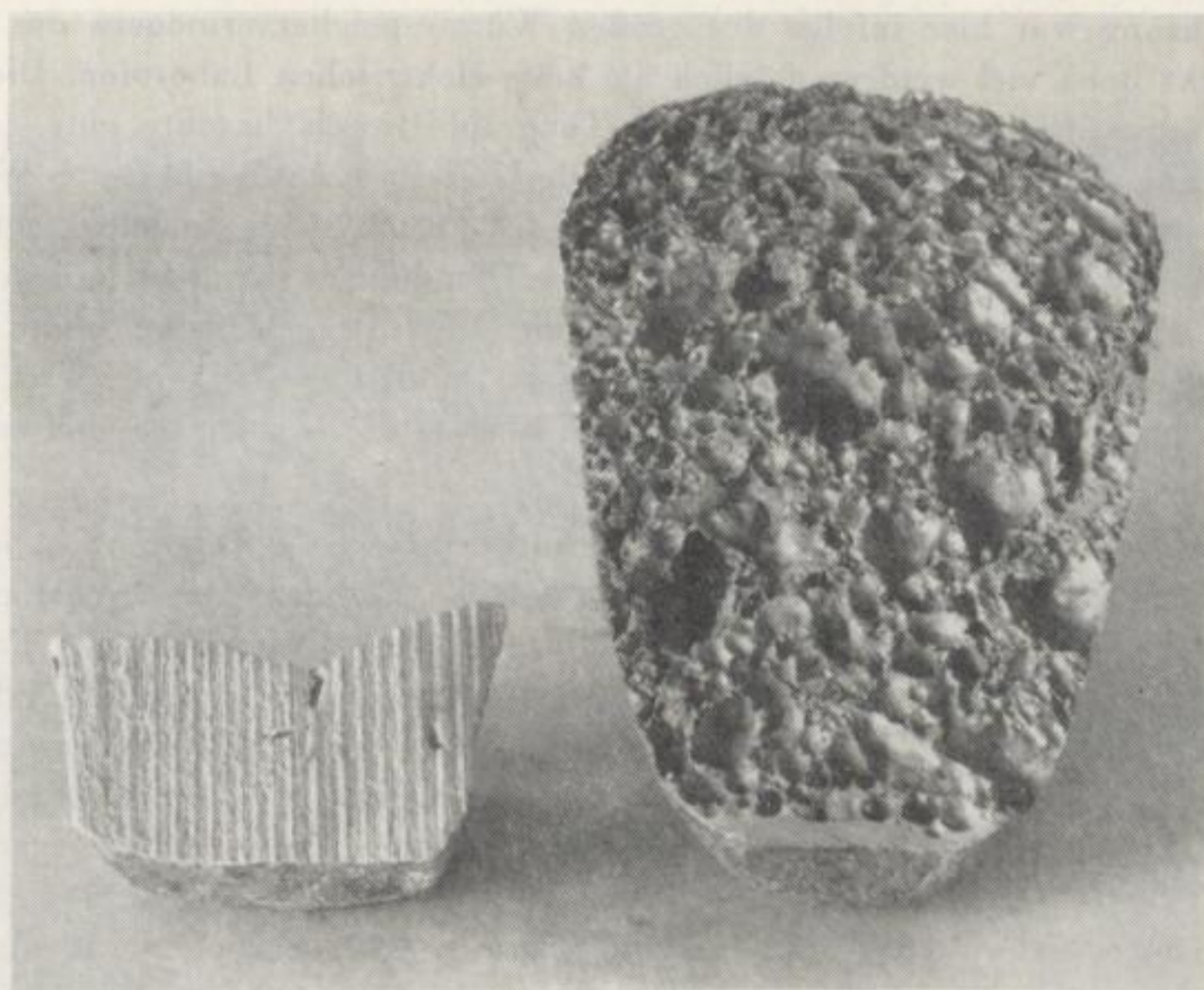


Bild 8. Volumina von ungeschäumtem und geschäumtem Aluminium
(Dichte = 2,7 bzw. 0,2 g/cm³)

metall ist schwimmfähig (Bild 9). Die Porengröße des Schaumaluminiums ist nicht gleichmäßig, nimmt aber unabhängig von der Korngröße des verwendeten Hydrids mit abnehmender Dichte des Metalls zu. Während der Durchmesser der Poren bei einem Schaummetall mit einer Dichte von etwa $0,3 \text{ g/cm}^3$ in der Mehrzahl 1,0 bis 1,5 cm nicht übersteigt, kann es auch vereinzelt zur Bildung richtiggehender *Löcher* mit erheblich größeren Abmaßen kommen, die sich bevorzugt bei sehr leichtem Schaum bilden und wohl weniger auf mangelhafte Schäumerverteilung im Metall als auf das Aufreißen von Zwischenwänden kleinerer Gasblasen zurückzuführen sind (Bild 10). Diese zu ungleichmäßigen Eigenschaften des Schaummetalls führende Erscheinung läßt sich offensichtlich nicht beim Schäumprozeß vermeiden, es sei denn, man verzichtet bewußt auf extrem niedrige Dichten des Metallschaums und begnügt sich mit Dichten von $0,5$ bis $0,6 \text{ g/cm}^3$.

Versuche, mit Titanhydrid auch eine Al-Mg-Legierung mit 5% Mg zu schäumen, brachten nicht so gute Ergebnisse. Die Ursache ist wohl einmal in dem geringeren Schmelzintervall dieser Legierung im Vergleich zu der mit 7% Mg zu suchen, das eine geeignete Temperaturführung erschwert, als auch in den absolut höheren Temperaturen dieses Intervalls, die für Titanhydrid schon nicht mehr so gut geeignet scheinen.

Ebenso brachten die Versuche, im gasbeheizten Tiegelofen mit Titanhydrid größere Mengen (1 bis 3 kg) der 7%igen Al-Mg-Legierung zu schäumen, längst nicht so gute Ergebnisse wie die im elektrischen Laborofen. Eine geeignete gleichmäßige Temperaturführung war hier infolge des großen Wärmespeichervermögens des Ofenmauerwerks noch viel weniger möglich als beim elektrischen Laborofen. Die Verwendung eines Eisentiegels anstelle des Tongraphittiegels brachte eine gewisse Verbesserung der Versuchsergebnisse, da infolge seiner wesentlich besseren Wärmeleitfähigkeit das Metall nach dem Einbringen des Titanhydrids schneller und auch gleichmäßiger aufgeheizt und dadurch auch das Ofenmauerwerk nicht in dem Maße überhitzt wurde, so daß das beim Arbeiten mit Graphittiegeln aufgetretene Überhitzen der Schmelzen infolge des Nachheizens durch das Ofenmauerwerk weitgehend vermieden werden konnte. Trotzdem blieben die Versuchsergebnisse auch hierbei mangelhaft.

Die analog den mit Titanhydrid durchgeführten Versuche im elektrischen Laborofen ergaben beim Einsatz von Zirkonhydrid als Schäumer folgendes: Durch das Eindrücken ließ sich auch dieses Material gut in das Metall einbringen und in ihm verteilen. Schwierigkeiten traten erst bei der Kornfraktion $< 0,06 \text{ mm}$ auf, bei der ein erheblicher Teil des Hydrids auf der Badoberfläche verbrannte. Deshalb wurde bei späteren Versuchen ein Zirkonhydrid mit einer Körnung von $0,06$ bis $0,2 \text{ mm}$ verwendet. Das Zirkonhydrid besitzt im Vergleich zum Titanhydrid eine geringere Triebkraft beim Schäumen. Das war einmal auf Grund der Tatsache, daß mit der gleichen Menge Zirkonhydrid viel weniger Wasserstoff eingebracht wird, als beim Titanhydrid sowie nach dem unterschiedlichen Verlauf der Wasserstoffisobaren in den jeweiligen Zustandsdiagrammen (siehe Bilder 1 und 2) und nach dem Ergebnis der Schäumeruntersuchungen zu erwarten. Es machten sich deshalb wesentlich

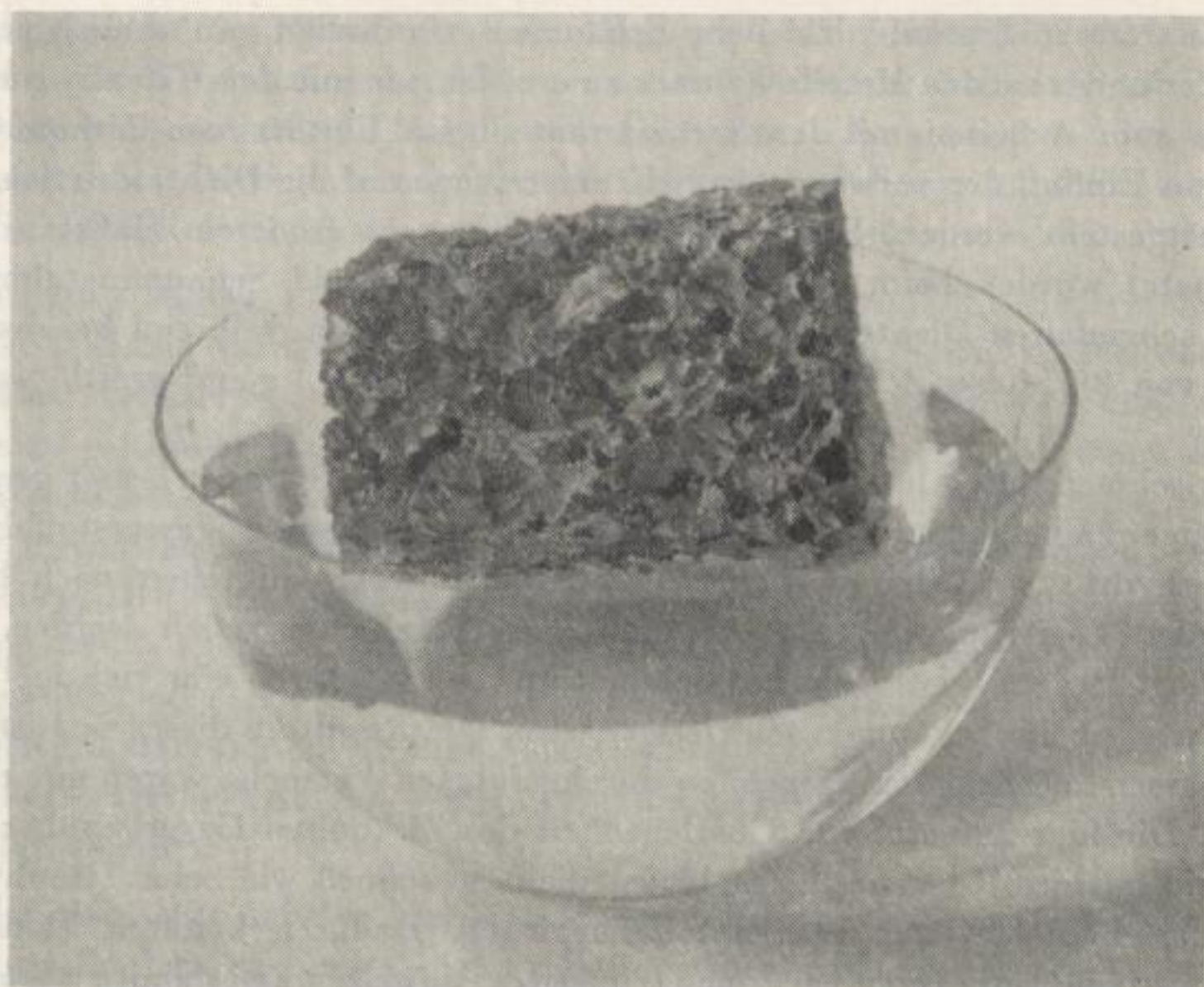


Bild 9. Auf Wasser schwimmende Schaumaluminiumprobe

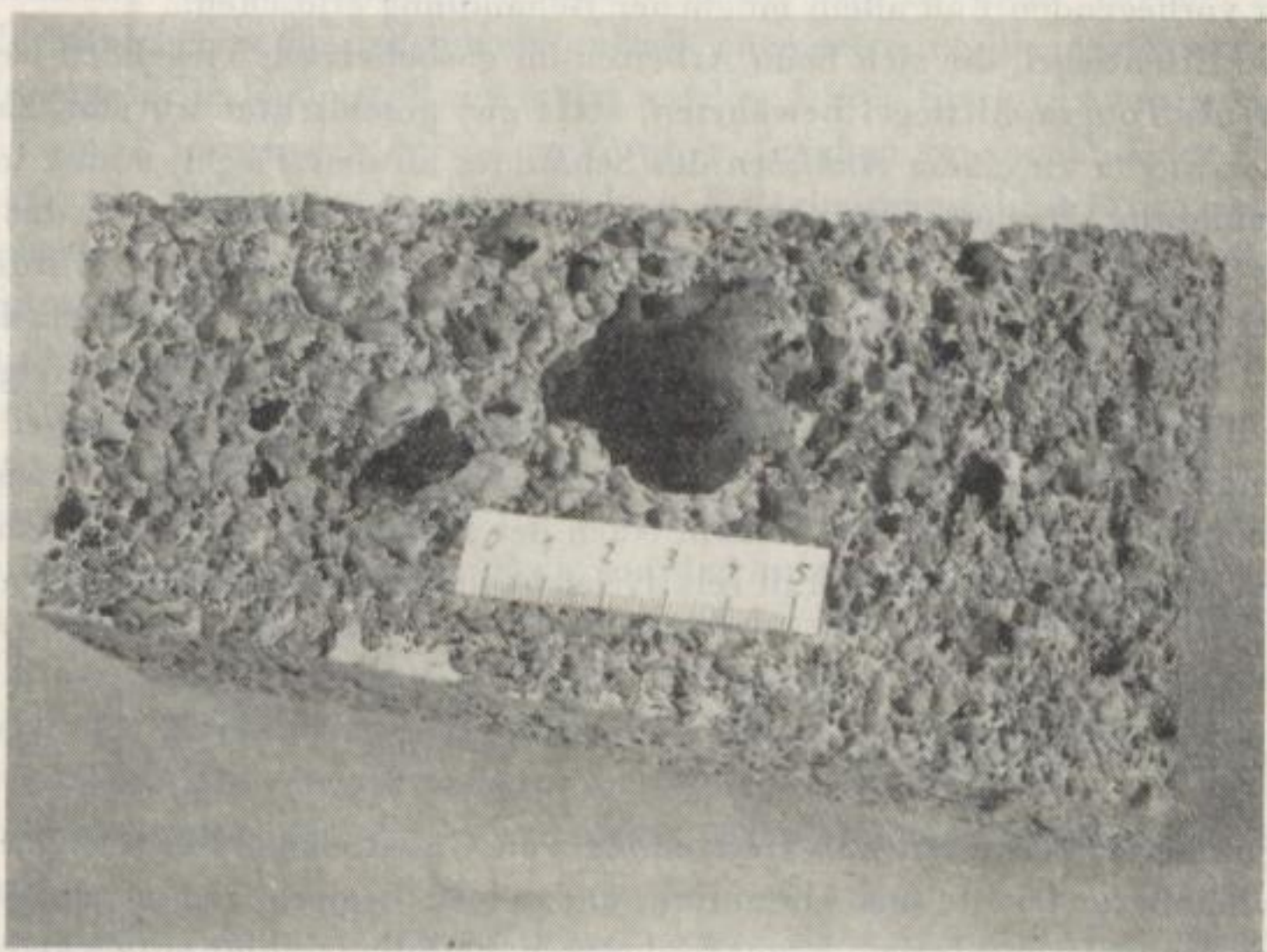


Bild 10. „Loch“ im Schaumaluminium [Maßstab in cm]

größere Zusätze an Zirkonhydrid beim Schäumen erforderlich, um ähnlich geringe Dichten des entstehenden Metallschaumes zu erzielen wie mit dem Titanhydrid. Im Gegensatz zum Arbeiten mit letzterem konnte beim Einsatz von Zirkonhydrid deutlich ein Einfluß der verwendeten Schäumermenge auf die Dichte des Schaummetalls festgestellt werden. Bei den Versuchen in etwas größerem Maßstab (3 kg Metalleinsatz) wurden beim Einsatz von 5% Zirkonhydrid Schaummetallblöcke mit einer scheinbaren Dichte von 0,5 bis 0,6 g/cm³ erhalten, während bei der Anwendung von 8% dieses Schäumers Dichten von 0,3 bis 0,4 g/cm³ erzielt werden konnten.

Die höher schmelzende Aluminiumlegierung mit 5% Magnesium ist besser geeignet als die 7%ige, da bei ihr infolge des höheren Schmelzpunktes die Wasserstoffabgabe des Zirkonhydrids kräftiger und schneller verläuft. Auch mit einer noch höher schmelzenden Legierung (3% Mg) konnten gute Ergebnisse erzielt werden. Der Nachteil liegt in dem relativ kleinen Schmelzintervall, wodurch eine richtige Temperaturführung beim Schäumen schwieriger wird. Die Resultate dieser in Eisentiegeln im wasserstoffbeheizten Tiegelofen durchgeführten Versuche waren gut reproduzierbar. Die hier aufgetretene Überlegenheit des Zirkonhydrids gegenüber dem Titanhydrid hat ihre Ursache in der längst nicht so schnell wie beim Titanhydrid erlöschenden Fähigkeit zur Wasserstoffabspaltung. Dadurch konnten Fehler in der Temperaturführung beim Schäumen (zu weites Aufheizen und damit zu flüssiges Metall) berichtigt werden, indem die Schmelze wieder auf die richtige Temperatur gebracht und mit dem Schäumen noch einmal begonnen wurde. Das Schäumen ließ erst nach 5- bis 6maligem Zerstören des Schaumes nach. Die Triebkraft des Titanhydrids war bereits nach zweimaliger derartiger, für einen Temperatureausgleich des Metalls im vorliegenden Fall allein möglicher Behandlung erloschen.

Obwohl die Eisentiegel, die sich beim Arbeiten im gasbeheizten Tiegelofen wesentlich besser als Tongraphittiegel bewährten, stets gut geschlichtet wurden, kam es doch immer wieder zu einem *Ankleben* des Schaumes an den Tiegelwänden infolge Legierungsbildung. Das erschwerte besonders bei größeren Metallmengen das Entfernen des Schaummetallblockes aus dem Tiegel. Aus diesem Grunde wurde aus 5-mm-Eisenblech ein nach unten leicht konischer Rechtecktiegel verwendet, dessen Wände und Boden innen mit dünnen Graphitplatten abgedeckt wurden. Infolge der unterschiedlichen Wärmedehnung der beiden Materialien ergab sich dabei zwar keine fugendichte Auskleidung, aber es konnten keine großen Haftflächen zwischen Schaumblock und Tiegel mehr entstehen. Nach der Erstarrung war nach dem Zerstören der Graphitplatten das Metall relativ leicht aus dem Tiegel zu entfernen.

Die Herstellung von Zellaluminium

Ein völlig anderes Verfahren zur Herstellung von Gußstücken, Platten usw. mit geringer scheinbarer Dichte aus Aluminium und seinen Legierungen wurde 1957 in den Pitman-Dunn-Laboratories, Frankford Arsenal, Philadelphia, entwickelt [13]. Dabei wurde eine feuerfeste Form mit Salzkörnern gefüllt, deren Größe der der im

Metall gewünschten Poren entsprach. Dann goß man geschmolzenes Metall in diese Füllung und löste nach seiner Erstarrung die Salzkörner heraus. Die Poren in dem auf diese Weise erhaltenen Metallgerüst sind offen, d. h., sie stehen alle miteinander in Verbindung. Darin unterscheidet sich dieses Material grundsätzlich vom Schaumaluminium und hat deshalb auch eine eigene Bezeichnung erhalten: Zellmetall.

Einzelheiten dieses Verfahrens sind von *Polonsky* und Mitarbeitern untersucht worden [14]. Sie wurden von uns nur in kleinem Umfange noch einmal nachgearbeitet. Das Material der Formen, die die Salzkörner aufnehmen sollen, muß nach *Polonsky* gasdurchlässig sein, um die in der Form enthaltene Luft beim Gießen entweichen zu lassen. Wir konnten jedoch auch in einer gut geschlichteten Stahlkokille ohne irgendwelche luftdurchlässige Auskleidung die Salzfüllungen einwandfrei umgießen. Der Formstoff soll bis zu Temperaturen von 760 °C gegenüber der Salzfüllung und auch dem Aluminium chemisch beständig sein und sich nicht mit letzterem legieren. Die Formen sollen eine Wasserkühlung zulassen, die das für eine geregelte Erstarrung notwendige Temperaturgefälle bewirkt. Am besten haben sich mit Formsand (wasserglas- oder kunstharzgebunden) ausgekleidete Stahlblechkokillen bewährt.

An das Salz, das bei der Erzeugung von Zellmetall Verwendung findet, werden folgende Forderungen gestellt: Es soll einen hohen Schmelzpunkt haben, sehr gut wasserlöslich sein, mit dem eingegossenen Metall nicht reagieren, ausreichende Standfestigkeit aufweisen und nicht hygroskopisch sein sowie billig und damit leicht erhältlich. Bei der Herstellung von Zellaluminium ist Kochsalz allen anderen Verbindungen weit überlegen. Der einzige Nachteil bei seiner Anwendung ist die Korrosionswirkung von NaCl-Lösungen. Das Kochsalz wird in einem Brecher zerkleinert und durch Sieben in die einzelnen Kornfraktionen getrennt, die je nach der gewünschten Porengröße im Zellmetall eingesetzt werden. Durch Erstarren von geschmolzenen NaCl-Tropfen lassen sich auch kugelförmige Teilchen gewinnen. Beim Eintrag der Salzkörner in die Form kann durch einen Rüttelvorgang die Körnerpackung noch verdichtet und das Leervolumen entsprechend vermindert werden. Das wirkte sich günstig hinsichtlich einer möglichst weitgehenden Verminderung der scheinbaren Dichte des zu erzeugenden Zellmetalls aus. Im Oberteil der Form muß genügend Raum für das Metall vorgesehen werden, das zur Nachspeisung des Gußstücks erforderlich ist, um Lunkerbildung zu vermeiden. Die Gießform wird nun vorgewärmt. Dabei verdampft die Feuchtigkeit aus dem Formsand und schlägt sich erst einmal im Inneren der Form auf den Salzkörnern nieder. Dadurch entsteht ein dünner Film von NaCl-Lösung auf den Körnern, der dazu führt, daß beim weiteren Erhitzen der Form und der damit verbundenen vollständigen Austreibung des Wassers die Kochsalzpartikel verkleben und ein zusammengebackenes poröses Brikett bilden. Die Zwischenräume dieses Briketts werden nun, nachdem die gesamte Form die notwendige Temperatur erreicht hat, mit flüssigem Metall gefüllt.

Eine gute Formfüllung wird beim Gießen ohne irgendwelche zusätzliche Maßnahmen nur bei relativ grobkörniger Salzfüllung gewährleistet. *Polonsky* und Mitarbeiter

geben hier als untere Grenze etwa 3,5 mm an. Wir konnten beim Einsatz gut gießfähiger Legierungen wie GAlSi 5 Cu 1 oder GAlSi 10 Mg als Mindestwert 2 bis 3 mm ermitteln, während für GAlMg 7 die untere Grenze bei der Körnung 4 bis 6 mm lag. Bei feinerem Korn reicht die Schwerkraft nicht mehr aus, um das Metall auch in die sich hier bildenden sehr engen Kanäle und Spalten zu drücken. Durch Rütteln der Form beim Eingieß auf einem Vibrationstisch soll auch bei Korngrößen bis zu etwa 2 mm ohne Druck- oder Saugzuganwendung eine befriedigende Formfüllung zu erreichen sein. Durch die bei dieser Behandlung stoßartig auftretenden Kraftwirkungen auf das in der Form befindliche flüssige Metall wird dessen Oberflächenspannung überwunden und sein Eintritt auch in die engen Zwischenräume ermöglicht. Diese Verfahrensweise wurde von uns ebenfalls erprobt. Bei den vorgegebenen

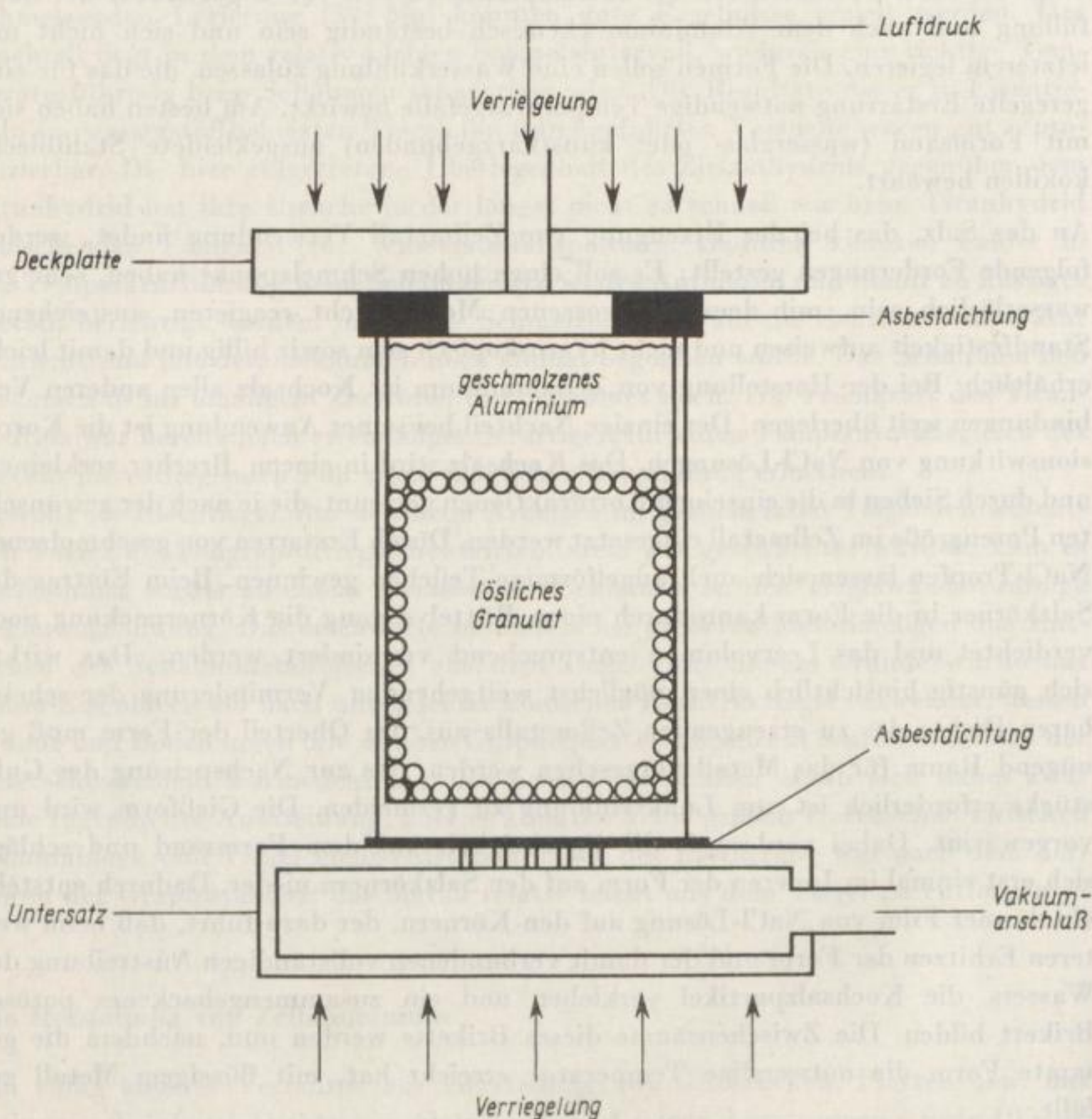


Bild 11. Kombinierte Saugzug-Druckguß-Einrichtung zur Herstellung von feinporigem Zellmetall [14]

Schwingwerten (Frequenz 50 Hz, Amplitude 5 bis 8 mm) ergab sich jedoch eine Separation von Metall und Salz dadurch, daß das Salzgerüst unter der Einwirkung der Schwingungen seinen Zusammenhalt verlor und die einzelnen Salzkörner auf der Legierungsschmelze schwammen.

Bei noch feinerem Korn macht sich die Anwendung von Druckguß erforderlich. Da mit abnehmender Korngröße die Möglichkeit von Lufteinschlüssen im Gußstück steigt, empfiehlt sich der gleichzeitige Einsatz eines Saugzuges am Boden der Gießform. Mit einer entsprechenden Einrichtung (Bild 11) sollen Gußstücke mit einer Korngröße des verwendeten Kochsalzes bis zu 0,15 mm hergestellt worden sein. Wir haben dieses Verfahren im Prinzip ebenfalls erprobt (Bild 12) und konnten Salzfüllungen bis zu 1 mm Korngröße einwandfrei umgießen. Versuche mit noch feineren Fraktionen wurden nicht unternommen.

Damit alle Hohlräume des Salzgerüsts gut von dem Metall ausgefüllt werden können, muß es lange genug flüssig bleiben. Diese Zeit wird bestimmt vom Grad der Überhitzung des Metalls und von der von ihm beim Gießen an die Form abgegebenen Wärmemenge. Es ist zweckmäßig, die Form auf eine Temperatur vorzuwärmen, die dicht unter dem Soliduspunkt der zu vergießenden Legierung liegt. Deren

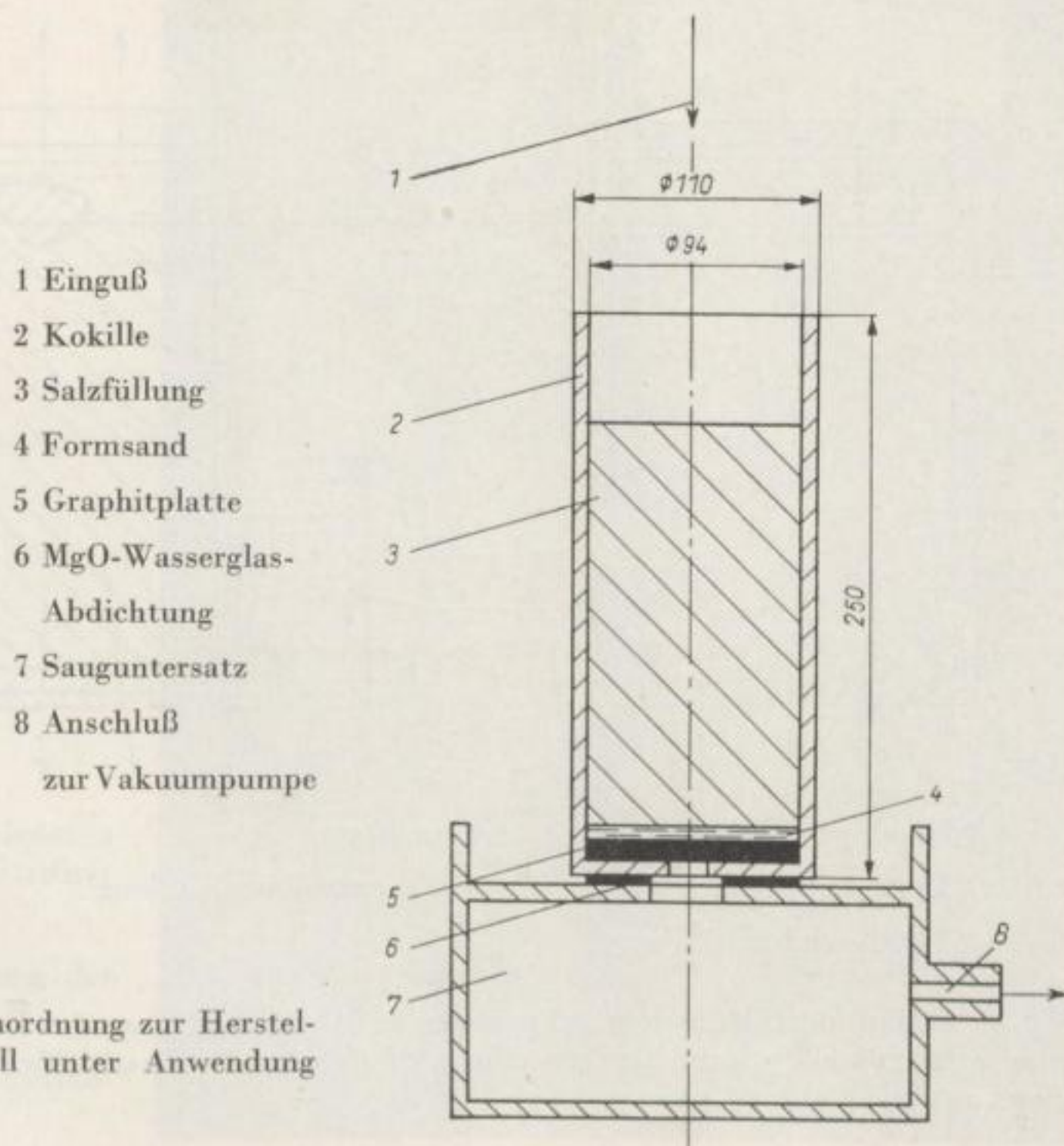


Bild 12. Versuchsanordnung zur Herstellung von Zellmetall unter Anwendung von Saugzug

Gießtemperatur ist so zu wählen, daß das Metall unmittelbar nach dem Guß in der Form noch eine höhere als die Liquidustemperatur besitzt. Bei unseren Versuchen betrug die Gießtemperatur 730 bis 750°C, wobei die salzgefüllte Kokille auf etwa 700°C vorgewärmt worden war.

Die scheinbare Dichte der erhaltenen Zellkörper lag unabhängig von der eingesetzten Kornfraktion der Salzfüllung bei 1,1 g/cm³. Es gilt bei der Salzkörperfüllung also im Prinzip das Gesetz der dichtesten Kugelpackung, nach dem das Volumen von maximal in einen Hohlraum einzuschichtenden Kugeln gleichen Durchmessers — unabhängig von deren Durchmesser — stets gleich ist (74,06% des Hohlraumes). Der Erstarrungsvorgang wird bei den üblichen Gießformen durch den beträchtlichen Temperaturunterschied zwischen Metall und Form bestimmt. Durch entsprechende Anordnung von Steigern lassen sich sonst Lunkerungen im Gußstück meist ohne Schwierigkeiten vermeiden. Die bei der Zellmetallherstellung auftretenden Temperaturgefälle sind nur gering, und es kann auch bei ausreichend dimensionierten Steigern zu Innenlunkern kommen. Diese Gefahr besteht besonders bei größeren Gußstücken, bei denen es auch bei unseren Versuchen immer wieder zur Ausbildung von Innenlunkern in der oberen Hälfte des Zellkörpers kam. Ursache dafür ist der ungünstige, fast konzentrisch von außen nach innen gerichtete Verlauf der Erstarrungsfront unter den gegebenen Bedingungen. Dadurch erstarrt das für die Speisung

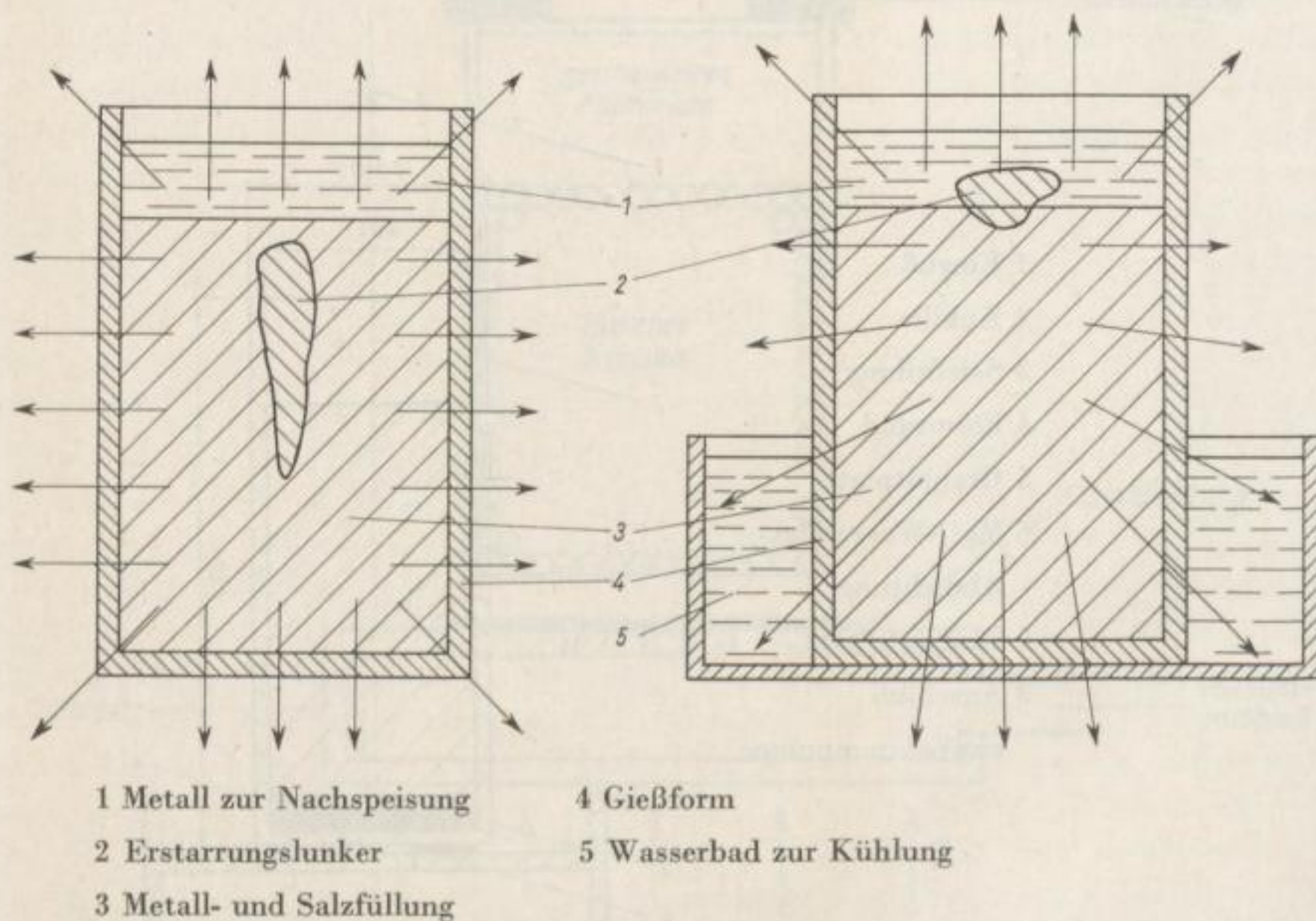


Bild 13. Einfluß der Abkühlungsbedingungen auf Größe und Lage des Erstarrungslunkers beim Zellmetallguß (prinzipielle Darstellung, Pfeile geben Größe und Richtung des Wärmeflusses an)

vorgesehene Metall früher als das im Inneren der Form befindliche, so daß sich hier der Erstarrungskern ausbildet (Bild 13). Es macht sich deshalb bei der Zellmetallherstellung die Schaffung eines künstlichen Temperaturgefälles durch Besprühen des unteren Teils der Gießform mit Wasser oder der Einsatz einer Kühlwanne erforderlich, deren Wirksamkeit Bild 14 zeigt. Die Größe der gekühlten Fläche und die Intensität der Kühlung richten sich nach den Abmessungen des Gußstückes.

Das Herauslösen des Salzes aus dem fertigen Gußstück erfolgt in zwei Stufen: Laugen und Spülen. Der Löseprozeß ist infolge der besonderen Struktur des Zellmetalls im wesentlichen ein Diffusionsvorgang, ein Rühren bringt wenig Erfolg. Bei sehr grobporigen und auch sehr dünnwandigen Teilen geht das Auslaugen relativ schnell vor sich und kann in gewissem Maße durch eine künstliche Badbewegung noch beschleunigt werden. Bei feiner Zellenstruktur erhöhen sich die Laugezeiten beträchtlich.

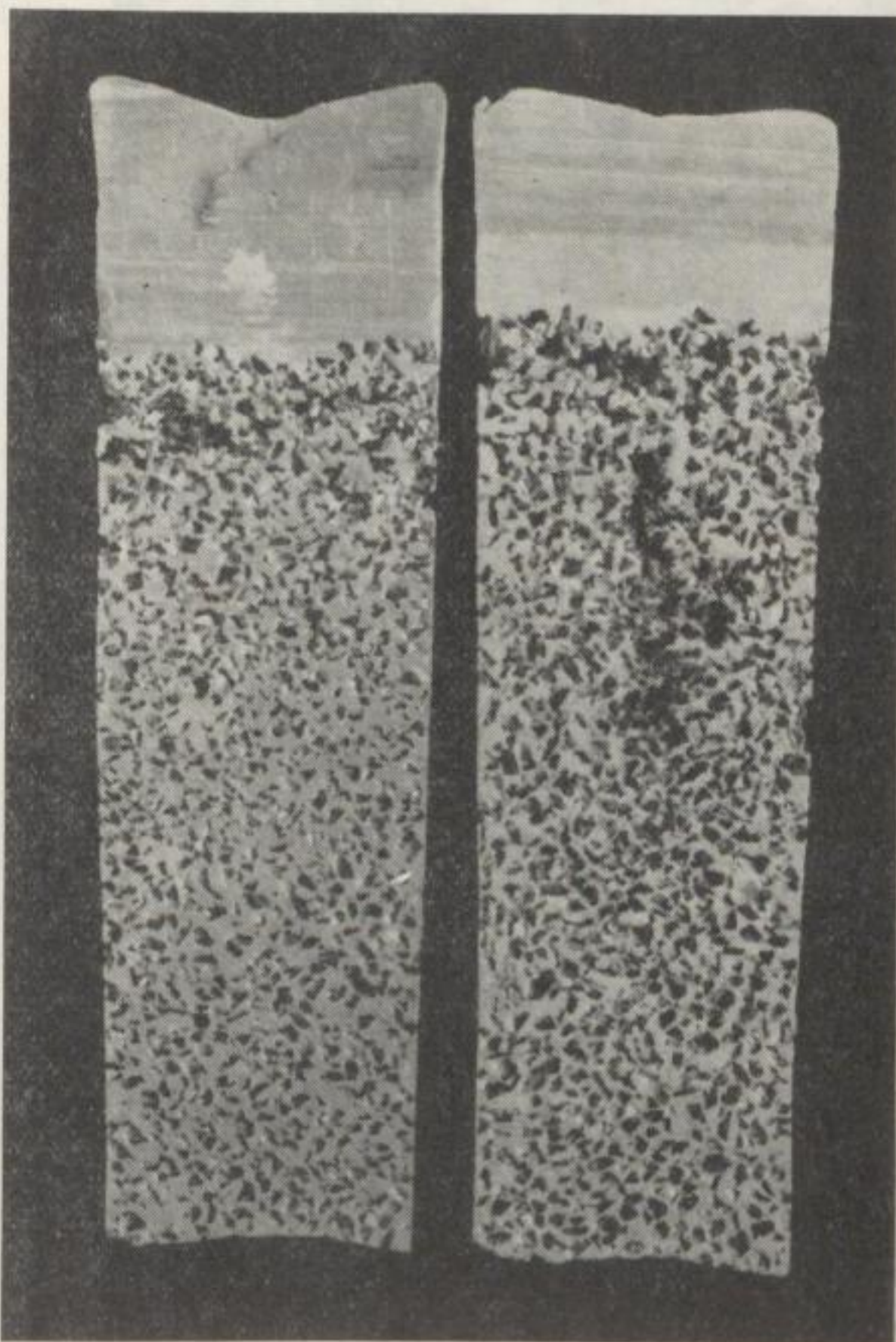


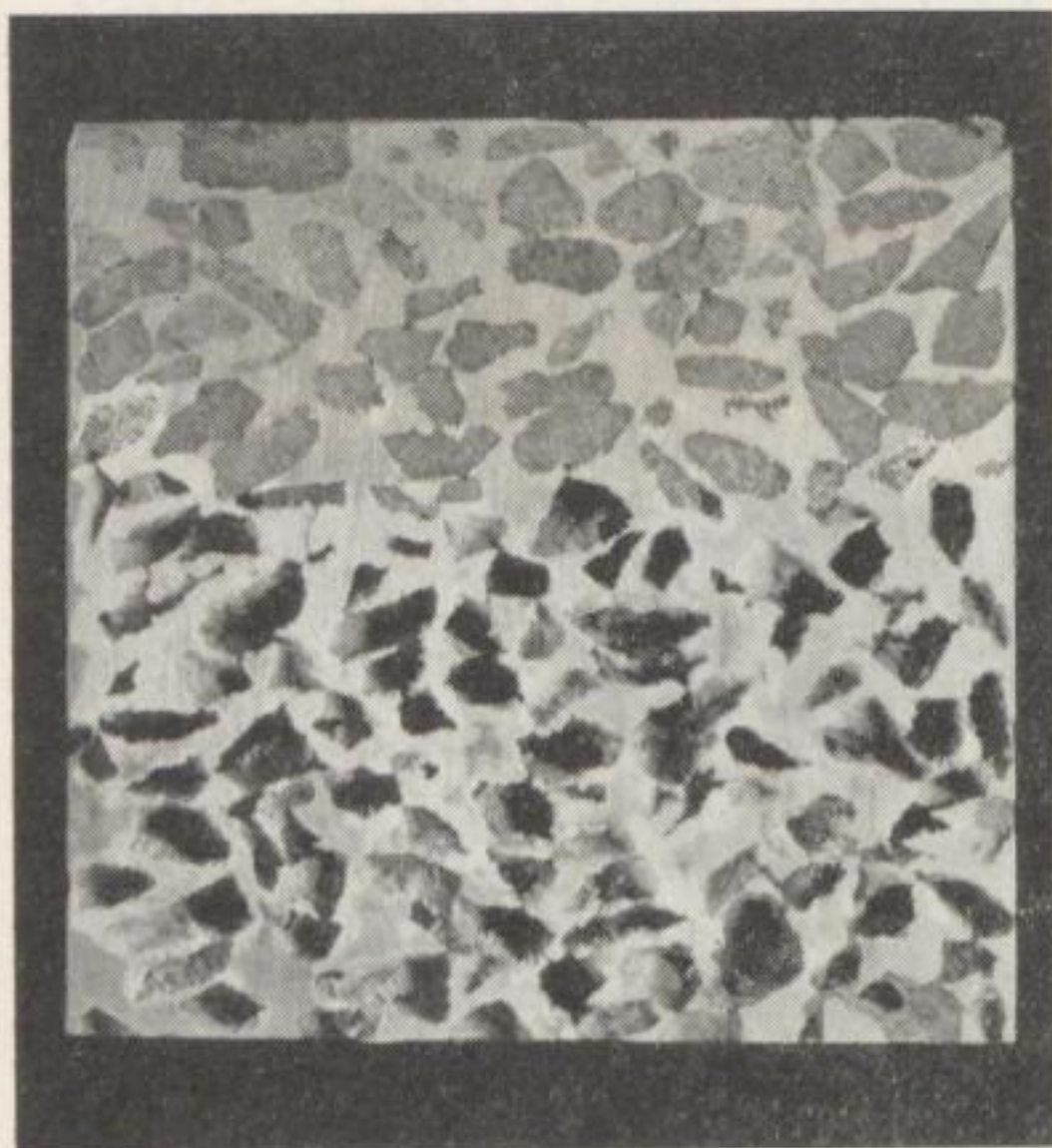
Bild 14. Unter verschiedenen Bedingungen hergestellter Zellaluminiumguß

Links: Wasserkühlung der Gießform

Rechts: langsame Luftabkühlung

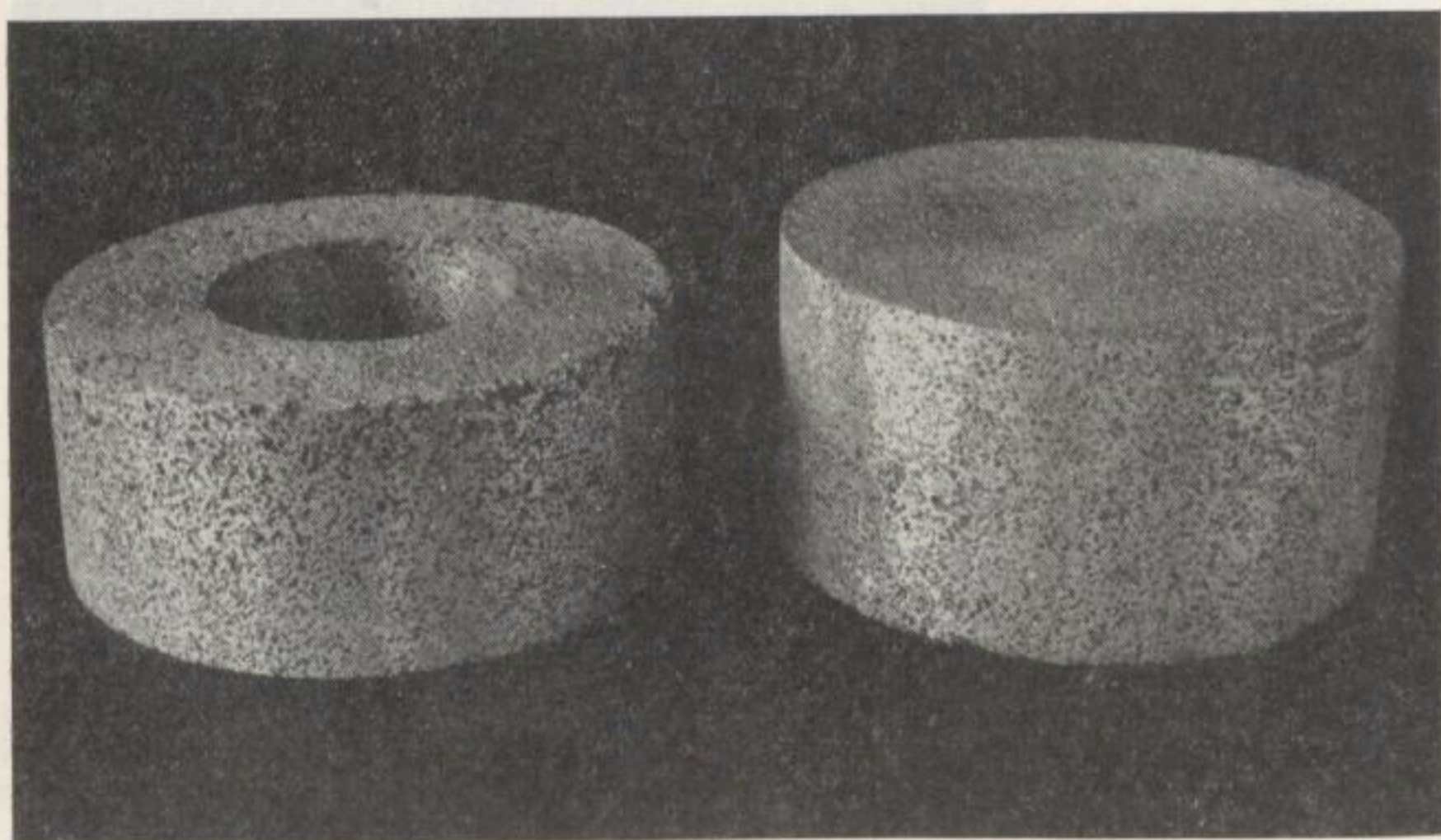
Nach Beendigung des Lösens sind die Teile gut unter fließendem Wasser zu spülen, bis die von der Probe ablaufenden Tropfen frei von Chlorionen sind. Auf Bild 15 ist ein teilweise ausgelaugter Zellaluminiumkörper abgebildet, die Bilder 16 und 17 zeigen Zellmetallkörper mit unterschiedlicher Zellengröße.

Polonsky und Mitarbeiter wiesen auch auf die Möglichkeit des Formgusses von Zellmetall hin und führten dazu erfolgreich Versuche durch. Unsere Arbeiten



◀ Bild 15. Zellaluminiumguß, Salzfüllung in der unteren Hälfte ausgelaugt

Bild 16. Zellaluminium, Zellengröße 1 bis 2 mm



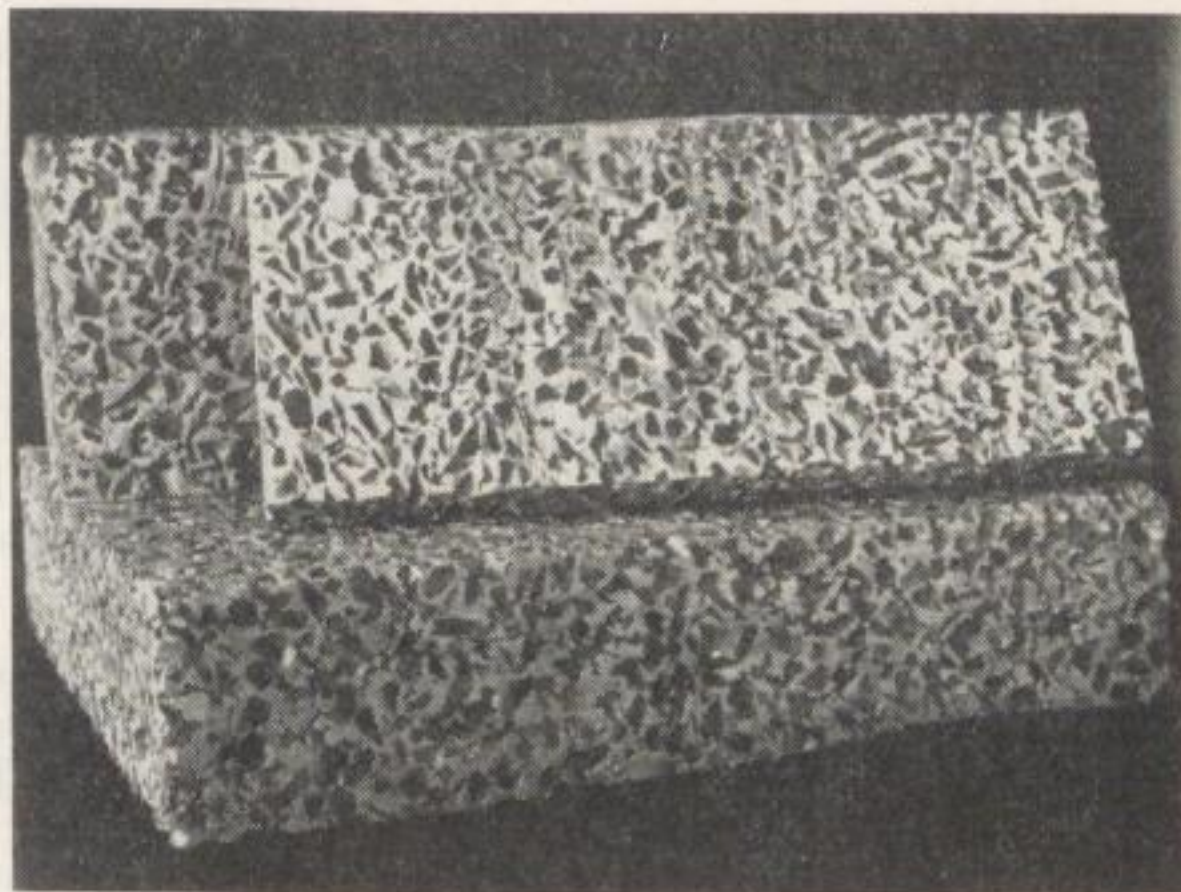


Bild 17. Zellaluminium, Zellengröße 5 bis 10 mm

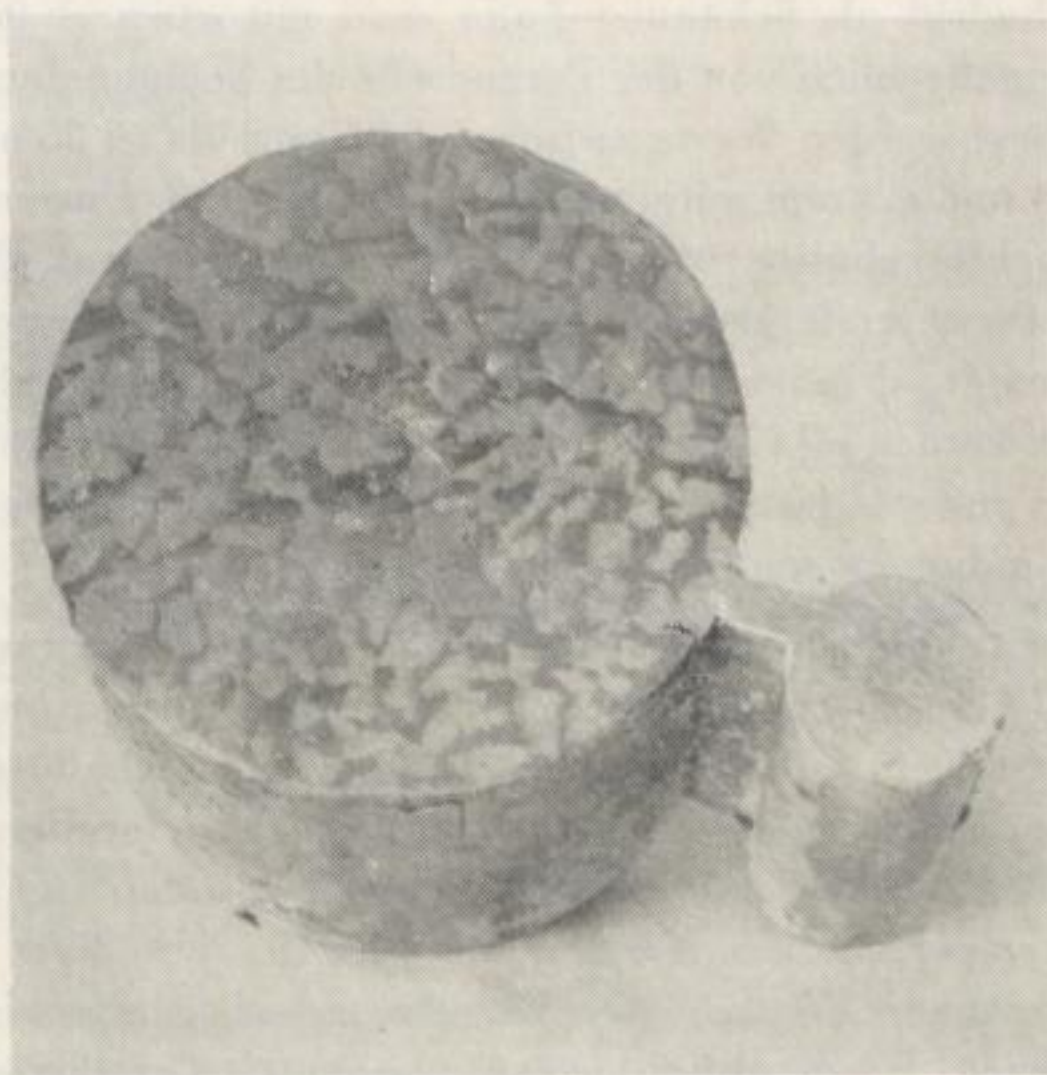


Bild 18. Zellaluminium-Blei-Kombination

beschränkten sich hier lediglich auf einige orientierende Abgüsse, bei denen die Formfüllung meist mangelhaft blieb.

Auch die erwähnte Möglichkeit der Herstellung kombinierter Körper durch Umgießen einer nicht löslichen Füllung oder Eingießen eines zweiten Metalls mit niedrigerem Schmelzpunkt in das gelaugte Zellmetall wurde von uns nur kurz überprüft (Bild 18).

Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten von Schaum- und Zellaluminium

Die in der Literatur enthaltenen Angaben hinsichtlich der Festigkeitseigenschaften, Wärmeleitfähigkeit usw. für Schaum- und Zellaluminium sind leider nicht sehr umfangreich. Vor allem fehlen solche über die Abhängigkeit der Eigenschaften von solch wichtigen Einflußgrößen wie Dichte oder Porengröße des Materials.

Ebenso sind die erwähnten Anwendungsmöglichkeiten wohl größtenteils spekulativ.

Die Dichte des Schaumaluminiums wird meistens mit Werten angegeben, die zwischen $0,19$ und $0,64 \text{ g/cm}^3$ liegen [7 bis 14] [16] [21] [22]. Es werden aber auch andere Bereiche angeführt: $0,08$ bis $1,35 \text{ g/cm}^3$ [23], $0,16$ bis $1,04 \text{ g/cm}^3$ [3], $0,19$ bis $1,12 \text{ g/cm}^3$ [24] [25] und $0,27$ bis $2,7 \text{ g/cm}^3$ [26]. Daraus läßt sich entnehmen, daß bei der Herstellung dieses Materials wohl grundsätzlich mit größeren Streuungen hinsichtlich der Dichte zu rechnen ist und man den Prozeß nur dahingehend beeinflussen kann, daß ein Produkt mit höherer oder tieferer scheinbarer Dichte entsteht, ohne aber den Absolutwert auf vielleicht $0,05$ bis $0,1 \text{ g/cm}^3$ genau festlegen zu können. Die Reproduzierbarkeit bei unseren Schäumversuchen beim Einsatz von Zirkonhydrid als Schäumer kann man mit etwa $\pm 0,1 \text{ g/cm}^3$ angeben. Die Dichte wird maßgeblich von der Porengröße des Schaumaluminiums bestimmt [7 bis 10]. Für diese werden Werte zwischen $0,25 \text{ mm}$ bis zu 25 mm , hauptsächlich aber zwischen $0,4$ und $6,3 \text{ mm}$ mitgeteilt [1] [7 bis 11] [23]. Unsere diesen Punkt betreffenden Versuchsergebnisse wurden bereits oben genannt. Mit zunehmender Dichte wird die Porengröße gleichmäßiger [22] [24] [25]. Schaumaluminium kann wie Holz verarbeitet, d.h. gesägt, genagelt, geklebt, geschraubt und außerdem auch noch gelötet werden [3] [7 bis 12] [15] [16] [21] [22] [24 bis 26]. Klebverbindungen sind mit allen anderen festen Materialien möglich. Formgebung durch Schmieden und Schweißverbindungen sind nicht durchführbar [7 bis 11].

Es finden sich Mitteilungen, daß das Schaumaluminium vergossen werden kann [11] [12] [15] [22] [24] [25], andere sprechen ihm solche Eigenschaften ab [7 bis 10]. Das ist so zu verstehen, daß sich das geschäumte, im teigig-flüssigen Zustand befindliche Metall zu Platten oder anderen, komplizierter geformten Gußstücken vergießen läßt. Dabei kommen Sandformen in Frage [24], deren Temperatur unterhalb der Erstarrungstemperatur des Aluminiums oder der jeweiligen Legierung liegen soll [12]. Entsprechende Versuche wurden von uns allerdings nicht durchgeführt. Ein Vergießen nach Wiederaufschmelzen von bereits erstarrtem Metallschaum hingegen dürfte ausgeschlossen sein. In einem solchen Schaumaluminiumgußstück nimmt die Porengröße zur Formwand hin ab. Wird die relativ dichte und schwere Oberflächenschicht des Gußstücks durch maschinelle Bearbeitung entfernt, läßt sich auch hier eine scheinbare Dichte von $0,32 \text{ g/cm}^3$ und weniger erreichen [22] [24] [25].

Zug- und Druckfestigkeit des Schaumaluminiums sollen etwa proportional mit der Dichte abnehmen und nur noch etwa 10 bis 20% von der der umgeschäumten Gußlegierung betragen [8] [10] [11]. Für einen Metallschaum mit einer Dichte von

0,26 bis 0,27 g/cm³ wird eine Druckfestigkeit von 1,50 bis 1,90 kp/mm² genannt [22] [24] [25]. Bei dieser Mitteilung fehlen allerdings nähere Angaben hinsichtlich Porengröße sowie der Abmessungen und Form der Probe und über den Stauchgrad, bei dem diese Festigkeit ermittelt wurde.

In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse einiger eigener Stauchversuche an Schaumaluminiumproben wiedergegeben. Es zeigt sich hier ganz deutlich, daß die Probengröße und -form die Ergebnisse in starkem Maße beeinflussen. Die erhaltenen Werte liegen erheblich unter den Angaben der Literatur. Die Ursache für die Unterschiede dürfte aber doch wohl weniger in der Probenform als im unterschiedlichen Stauchgrad und evtl. in der Porengröße des Probematerials zu suchen sein.

Tabelle 1. Ergebnisse von Stauchversuchen an Schaumaluminiumproben

Dichte [g/cm ³]	Form der Stauchprobe	Belastung [kp/cm ²] bei		
		beginnender Stauchung	Stauchung von 5 %	Stauchung von 10 %
0,22	Würfel mit 50 mm Kantenlänge	6,17	7,75	7,57
0,30		8,30	8,50	8,10
0,41		14,00	21,60	24,00
0,46		17,60	32,90	36,50
0,28	Platte, 150 × 100 × 45 mm	14,10	14,20	15,10
0,40		37,10	40,20	43,10
0,54		64,50	78,00	85,30

Für einen Aluminiumschaum mit einer Dichte von 0,675 g/cm³ wurde eine Wärmeleitfähigkeit $\lambda = 2,25$ kcal/m h grd angegeben [24] und für eine Dachkonstruktion unter Verwendung von Schaumaluminium mit einer Dichte von 0,19 g/cm³ eine solche von 0,19 kcal/m h grd ermittelt [16].

Gegenüber Holz besitzt das Schaumaluminium den Vorteil, daß es unbrennbar und auch in feuchter Umgebung sehr beständig ist [3] [10] [11] [16].

Für den Einsatz von Schaumaluminium werden eine Reihe von Möglichkeiten genannt. Als Material für Sandwichbauteile im Flugzeugbau [7 bis 12] [21] [23] [24], als Baumaterial in Raketen und Geschossen [7] [8] [10] [11] [23] [24], als Material für Schwimmer unterschiedlichster Abmessungen und Bestimmungen [1] [8] [10] [11] [16] [21] [26], Einsatz anstatt Holz [3] [7] [10 bis 12] [21] und bei konkurrenzfähigem Preis im Bauwesen für Decken, Wände usw. [7] [10] [11] [15] [16] [22] [24] [26].

Der Preis betrug 1958/59 für Schaumaluminiumplatten mit einer Dichte von etwa 0,2 g/cm³ etwa 2 Dollar/kg [11] [15] [16] und für Schaumaluminiumgußstücke je nach Dichte und Schwierigkeit des Gußteils 2,20 bis 5,00 Dollar/kg [22] [24] [25].

Die Dichte von Zellaluminium wird in der Literatur zum Teil zu niedrig angegeben [13] [14] und ist tatsächlich mit etwa $1,1 \text{ g/cm}^3$ anzunehmen. Druckfestigkeitswerte aus der Literatur und nach eigenen Messungen für Zellaluminium im Gußzustand zeigt Tabelle 2. Die Werte stimmen relativ gut überein.

Tabelle 2. Ergebnisse von Stauchversuchen an Zellaluminiumproben

Legierung	Stauchprobe Form	Auflagefläche [mm ²]	Höhe [mm]	Zellengröße [mm]	Dichte [g/cm ³]	Last bei 10% Stauchung [kp/mm ²]
356 ¹⁾	Zylinder	1 135	25	1,7	1,02	2,12
356	Zylinder	1 135	25	0,6	1,10	2,60
G-AlSi 10 Mg	Zylinder	12 070	41	1...2	1,13	3,06
G-AlSi 10 Mg	Quader	7 180	46	4...10	1,19	2,79

¹⁾ Legierung 356: 7% Si, 0,3% Mg, Rest Al; Werte nach [14]

Die Wärmeleitfähigkeit beträgt für Zellaluminium etwa $\lambda = 27 \frac{\text{kcal}}{\text{m h Grad}}$ [13]. Während die mechanischen Eigenschaften von der Zellengröße nicht beeinflußt werden, wächst der Widerstand bei Durchströmen von Flüssigkeiten oder Gasen mit abnehmendem Zelldurchmesser [13].

Zellaluminium kann sowohl vor als auch nach dem Laugen spangebend bearbeitet werden. Im ersteren Falle werden die Schnittwerkzeuge stark beansprucht, doch besteht nicht die Gefahr des Ausbröckelns von Zellmetallteilen [14].

In der Literatur erwähnte Anwendungsmöglichkeiten sind folgende: Einsatz entsprechend der Dichte im Bauwesen und Maschinenbau, Baumaterialien für moderne Geschosse, Filtermaterial, Einsatz in Schalldämpfern für Motorfahrzeuge, als Stoßdämpfer oder Bruchsischerung, in Wärmeaustauschern zur Verbesserung des Wärmeübergangs auf hindurchströmendes Gas, als Elektrodenmaterial und als Stützmetall für Gleitlager nach Auffüllung der Zellen mit geeigneten Legierungen auf Blei- oder Zinnbasis [13] [14].

Während über eine in größerem Umfang erfolgende Zellmetallproduktion noch nichts bekannt geworden ist, wurde die erste Schaumaluminium-Versuchsproduktion bereits 1957 von der Foamalum Co., Janesville, Wisc. (USA), durchgeführt [21]. 1958 arbeitete bei der Dynamic Metals Corp. Houston, Texas (USA), eine Versuchsanlage für 500 Tonnen/Jahr Schaummetall, während eine Großanlage im Bau war [12]. Das Schaumaluminium wurde in Form von Platten oder Bändern erzeugt, wobei die Einhaltung scharf begrenzter Formen jedoch noch Schwierigkeiten bereitete [3] [11].

1959 lieferte die Foamalum Corp., La Salle, außer Platten ($7,5 \times 10 \text{ cm}^2$ Querschnitt) auch Gußstücke aus Schaumaluminium. Ende 1959 lief die erste Großanlage für die Erzeugung von Schaumaluminium bei der Dynamic Metals Corp. an, die eine Kapazität von 2500 bis 2700 Tonnen/Jahr erhalten sollte [15] [16] [24] [25]. Auf der Grundlage der hierbei gewonnenen Erkenntnisse sollte später eine Erweiterung auf

etwa 9000 bis 10 000 Tonnen/Jahr folgen [7] [8] [10] [11] [15] [16]. Es waren außerdem 2 Mill. Dollar zur Errichtung von weiteren fünf Anlagen vorgesehen [11] [15]. Wie weit diese Pläne zur Zeit gediehen sind, ist nicht bekannt. Die letzte diesbezügliche Mitteilung stammt vom Februar 1962 [13]. Ihr ist lediglich zu entnehmen, daß die beiden erwähnten Firmen noch Schaumaluminium produzieren, und zwar die Dynamic Metals nach einem diskontinuierlichen Verfahren, während die Foamalum Corp. kontinuierlich Schaumplatten bis zu 2,4 m Länge mit einer Dicke von 1,27 bis 30,5 cm herstellt. Nähere Angaben zu diesen Verfahren fehlen.

In Europa wurde zumindest bis zum Jahre 1960 kein Schaumaluminium produziert [7] [10].

Was unsere Versuche zur Erzeugung von Schaummetall angeht, so kann eine Fortsetzung z.B. in Richtung einer kleintechnischen Produktion nicht befürwortet werden. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die zum Schäumen benötigten Hydride aus Schrottmittel hergestellt werden können, läßt sich der Preis für Titanhydrid zu 30 MDN/kg und für Zirkonhydrid zu 100 MDN/kg annehmen [27]. Dann ergeben sich an reinen Materialkosten (ohne Berücksichtigung von Energieverbrauch, Tiegelverschleiß usw.) bei der Verwendung billigster Schrottlegierungen beim Einsatz von 3% Titanhydrid zum Schäumen etwa 2,50 MDN/kg Schaumaluminium und beim Einsatz von 5% Zirkonhydrid 6,50 MDN/kg. Unter der Annahme, daß der Schaum eine Dichte von $0,25 \text{ g/cm}^3$ besitzt, ergeben sich daraus 625 bzw. 1625 MDN/m³.

Als Sandwichmaterial im Flugzeugbau ist Schaumaluminium den üblichen Wabenkonstruktionen unterlegen. Da die Porenbildung ungleichmäßig und auch die Dichte innerhalb einer Schaumaluminiumplatte nicht konstant ist, sind keine gleichbleibenden Festigkeitseigenschaften wie bei den bisher gebräuchlichen Sandwichteilen gewährleistet.

Als Material für Wärmeisolationen dürfte das Schaummetall sowohl hinsichtlich seiner isolierenden Wirkung als auch preismäßig nicht mit anderen, für höhere Temperaturen verwendbaren Isolierstoffen konkurrieren können.

Ein Einsatz im Bauwesen sollte wohl in erster Linie durch den Preis bestimmt werden und ist für unsere Verhältnisse illusorisch. 1 m³ Mauerwerk kostet bei uns etwa 70 bis 90 MDN, 1 m³ Bauholz (Kantholz) 180 bis 200 MDN.

Aus diesen Gründen erscheint es unmöglich, daß das Schaumaluminium in den USA die Entwicklung genommen hat, die ihm vorausgesagt worden ist, und es ist auch wenig wahrscheinlich, daß es gelungen ist, seinen Preis auf den für Holz abzusenken, wie das geplant war [9 bis 11]. So muß bezweifelt werden, daß es dort überhaupt zum Anlaufen der vorgesehenen relativ großen Schaummetallproduktion gekommen ist. Nicht umsonst fehlen seit etwa Anfang 1962 in der Literatur jegliche diesen Werkstoff betreffende Mitteilungen.

Zellaluminium dürfte als Werkstoff für Leichtbauteile sowie als Wärmeisolationmaterial ausscheiden. Ein Einsatz als Material für Wärmeaustauscher, Stoßfänger bzw. Bruchsicherungen wäre zu überprüfen, erscheint aber nicht sehr aussichtsreich. Das gleiche gilt für seine Verwendung als Filter und Gleitlager.

Mögliche Apparaturen zur Erzeugung von Schaumaluminium

Zum Abschluß sei noch kurz auf einige in der Patentliteratur vorgeschlagene Apparaturen zur technischen Herstellung von Schaumaluminium hingewiesen, wobei auf eine kritische Einschätzung verzichtet wird.

Da ist einmal ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Schaumaluminium, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der Schäumer zunächst in einer niedrig schmelzenden Legierung (z. B. 54,6% Mg, 45,4% Al, Schmelzpunkt 463°C) bei einer Temperatur dispergiert wird, bei der keine nennenswerte Gasentwicklung erfolgt [4]. Dieses Gemisch wird dann dem zu schäumenden Aluminium, das entsprechend hohe Temperatur besitzt, zugegeben und in ihm verteilt. Das Gemisch Schäumer-Eutektikum kann dabei entweder mit Hilfe einer Schnecke (Bild 19, oben) oder einer Mischwalze (Bild 19, unten) erzeugt und in die eigentliche Mischkammer gedrückt

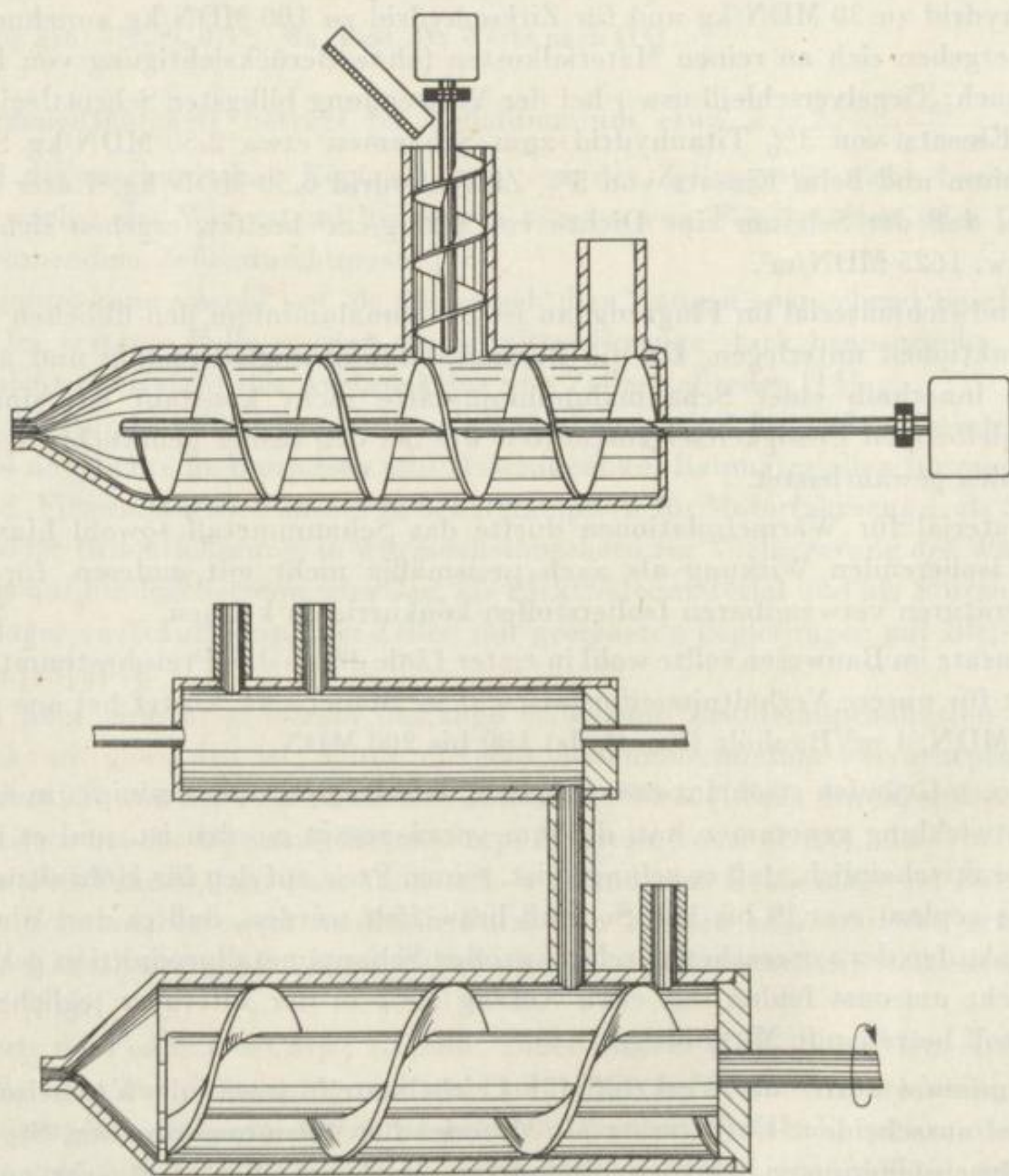


Bild 19. Apparatur zur kontinuierlichen Herstellung von Schaumaluminium [4]

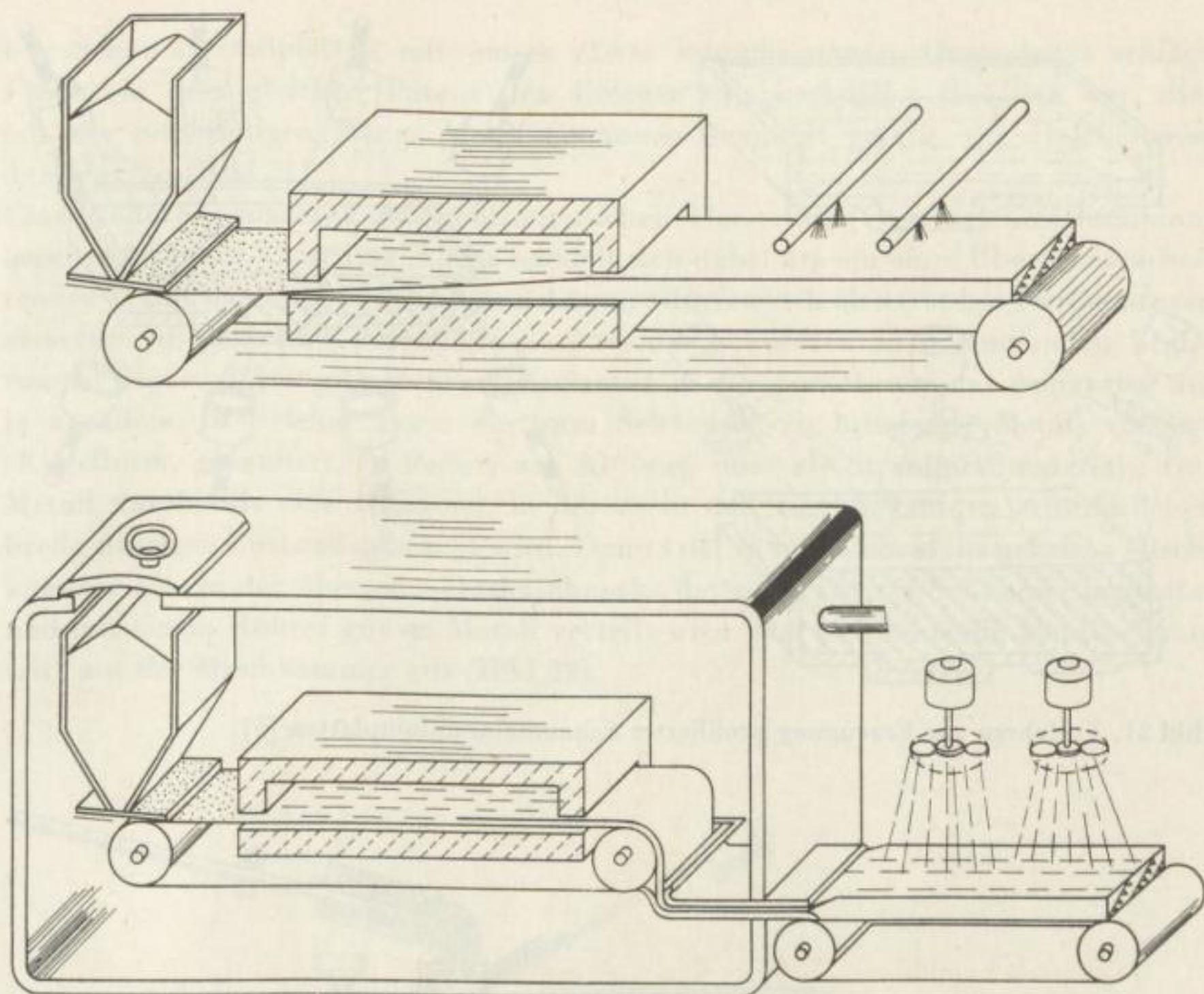


Bild 20. Apparatur zur kontinuierlichen Herstellung von Schaumaluminium [5]

werden. Je nach dem in der ganzen Apparatur eingestellten Druck tritt das Schäumen erst beim Austritt des Metall-Schäumer-Gemisches aus dem Mundstück oder bereits teilweise innerhalb der Mischkammer auf.

Eine andere Apparatur zur kontinuierlichen Herstellung von Schaumaluminium ist von *Fiedler* und Mitarbeitern vorgeschlagen worden [5]. Man geht dabei von granuliertem Material aus, das aus dem zu schäumenden Metall, welches den Schäumer bereits enthält, besteht. Die Granalien werden derart gewonnen, daß man dem Metall den Schäumer entweder direkt oder bereits dispergiert in einer niedrig schmelzenden Legierung zugibt, ihn gut verteilt und das Metall erstarren läßt, bevor eine merkliche Schaumbildung einsetzt. Dazu ist ein Arbeiten bei Temperaturen unterhalb der Zersetzungstemperatur des Schäumers notwendig. Das erhaltene feste Metallschäumer-Gemisch wird auf geeignete Weise zerkleinert. Es gelangt dann aus einem Bunker auf ein Förderband und durchläuft eine Heizkammer, in der das Schäumen eintritt (Bild 20, oben). Sollte ein Arbeiten unter Druck erforderlich sein (zu niedrige Zersetzungstemperatur des Schäumers), wird der Einbau der Heizkammer in einen Druckkasten vorgeschlagen, so daß das Schäumen im wesentlichen erst beim Verlassen der Apparatur auftritt (Bild 20, unten).

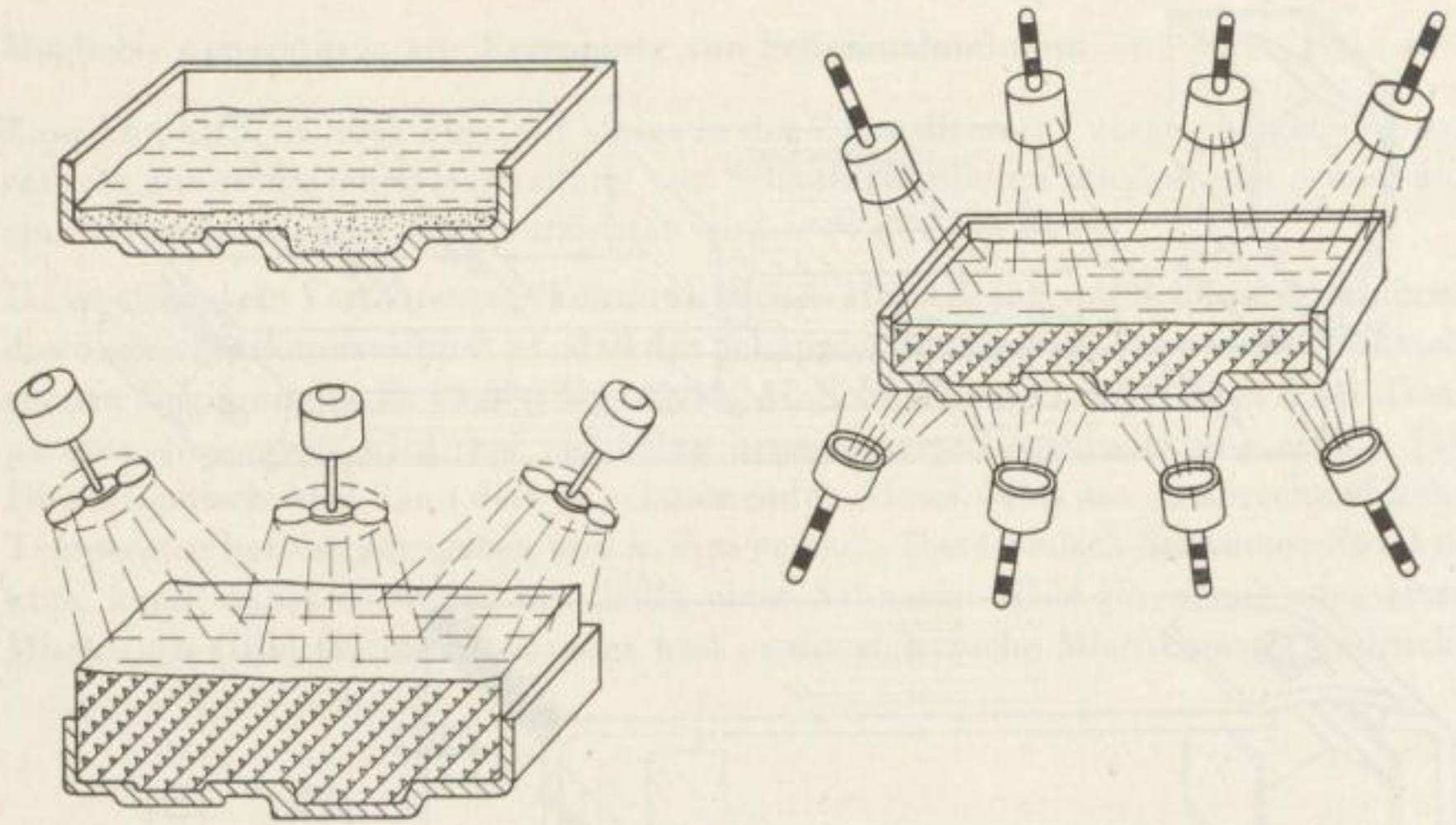


Bild 21. Verfahren zur Erzeugung profilierter Schaumaluminiumplatten [5]

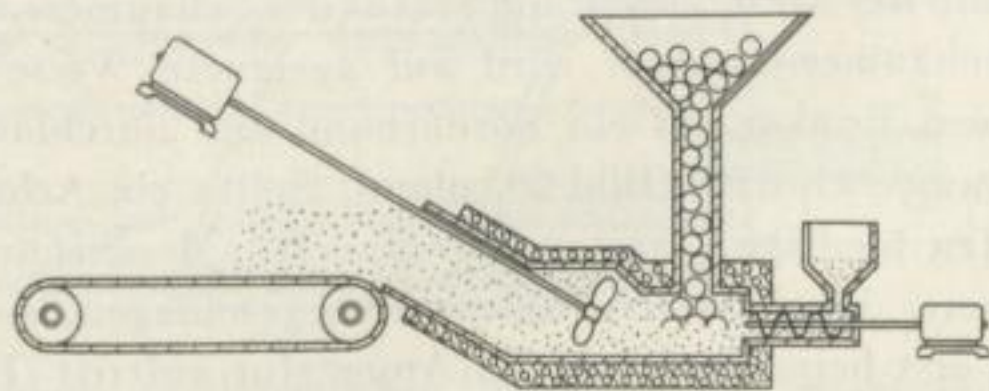
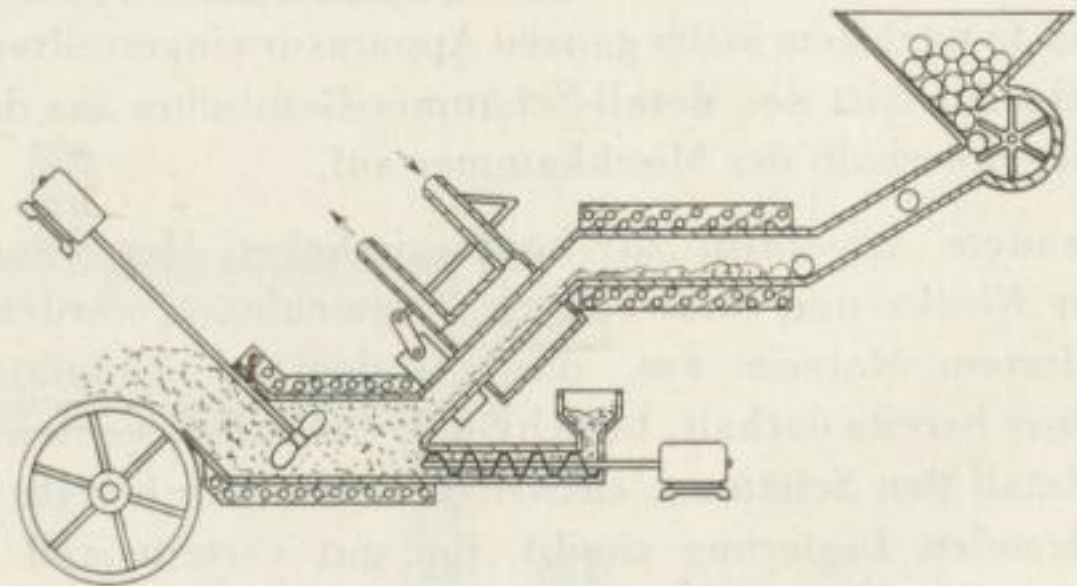
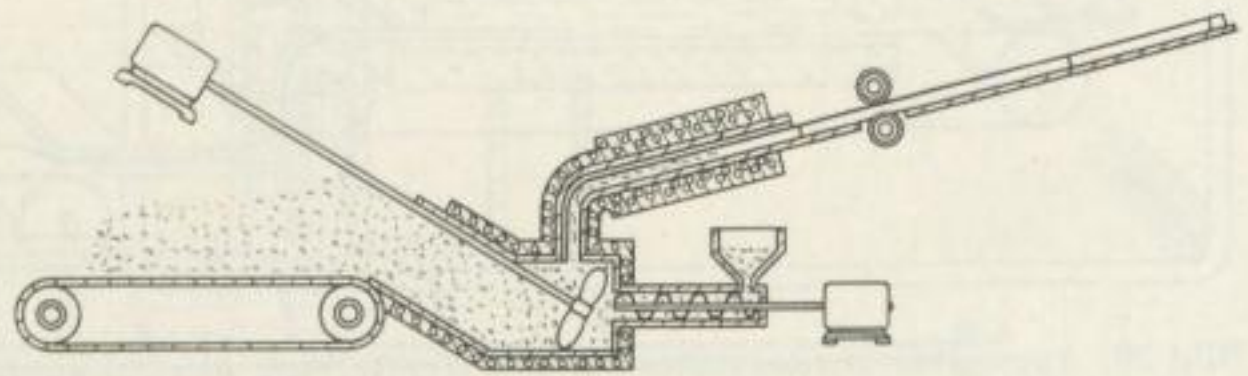


Bild 22. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Schaumaluminium [6]

Für Schaummetallplatten mit einem etwas komplizierteren Querschnitt schlägt *Fiedler* in dem gleichen Patent den Einsatz entsprechender Kokillen vor, die mit der notwendigen Menge Metall-Schäumer-Granulat gefüllt, die Heizkammer durchlaufen (Bild 21).

Eine weitere Apparatur zur kontinuierlichen Herstellung von Schaumaluminium brachte *Elliott* in Vorschlag [6]. Es handelt sich dabei um ein ohne Überdruck arbeitendes Verfahren. Die verwendeten Schäumer dürfen sich also erst bei Temperaturen zersetzen, die oberhalb des Soliduspunktes der gewählten zu schäumenden Legierungen liegen. *Elliott* gibt mehrere Varianten in der Ausführung der Apparatur an, je nachdem, in welcher Form das zum Schäumen zu bringende Metall vorliegt (Kugelform, granuliert, in Pellets aus Al-Grieß oder als Strangpreßmaterial). Das Metall durchläuft eine Heizzone, in der es in den zum Schäumen erforderlichen breiig-flüssigen Zustand gebracht wird. Dann tritt es in die ebenfalls geheizte Mischkammer ein, in der über eine Dosierschnecke der pulverisierte Schäumer zugesetzt und mit einem Rührer gut im Metall verteilt wird. Der sich bildende Metallschaum tritt aus der Mischkammer aus (Bild 22).

Literatur

- [1] *Elliott, J. C.*: Cellular Metal Product and Method of Making the Same, EP 729 339 vom 4. 5. 1955
- [2] *Elliott, J. C.*: Metal foam, AP 2 751 289 vom 19. 6. 1956
- [3] Meet Foamed Aluminium, Chem. and Eng. News **35** (1957) 29. Juli, S. 56
- [4] Bjorksten Research Laboratories, Metal Foam and Method for Making, EP 811 814 vom 15. 4. 1959
- [5] *Fiedler, S. O., J. A. Bjorksten* und *W. S. Fiedler*: Method of Foaming Granulated Metal, AP 2 974 034 vom 7. 3. 1961
- [6] *Elliott, J. C.*: Metal Foaming Process, AP 3 005 700 vom 24. 10. 1961
- [7] Schaum-Aluminium, Nachr. Chem. Techn. **8** (1960) 24, S. 369; in Angew. Chem. **72** (1960)
- [8] Schaumaluminium — ein neuer Werkstoff, Chem. Techn. **13** (1961) S. 53—54
- [9] Neuer Werkstoff: Schaumaluminium, Metall **12** (1958) 7, S. 680
- [10] Die Zukunftsaussichten für Schaumaluminium, Chem. Rundschau **13** (1960) 15, S. 392
- [11] Die Zukunftsaussichten für Schaumaluminium, Metall **15** (1961) 3, S. 266
- [12] Die Herstellung von Schaum-Aluminium, Revue de Produits Chimiques **61** (1958) 12, S. 561
- [13] Cellular Metals, New Concepts Provide Unique Properties, Iron Age 1962, Febr., S. 119—121
- [14] *Polonsky, L., S. Lipson* und *H. Markus*: Lightweight Cellular Metal, Mod. Cast. **39** (1961), S. 57—71; Gießereitechnik **8** (1962) 18, S. 312—314

- [15] Produktionsaufnahme von geschäumtem Aluminium, Chem. Industrie **II** (1959) 11, S. 660
- [16] Foamed Al, New Structural Material, Chem. Engineering **66** (1959) 21, S. 120 und 122
- [17] Schaumaluminium, Aluminium **38** (1962) S. 187
- [18] Motz, J.: Über das System Zirkonium-Wasserstoff, Z. Metallkunde **53** (1962) 12, S. 770—774
- [19] Mc Quillan, A. D., und M. K. Mc Quillan: Titanium, Butterworths Scientific Publications, London 1956
- [20] Loskiewicz, L., und M. Orman: Uklady rownowagi podwojnych stopow metali, Panstwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1956
- [21] Aluminium Foam May Compete with Wood, Mat. in Design Engng. **46** (1957) Nov., S. 200 und 202
- [22] Anorganische Schaumstoffe, Zeitschrift „Technik“ Nr. 200 (27. 8. 1959) Bl. 10
- [23] Warmfestes Schaumaluminium, Luftfahrttechnik **8** (1962) 5, S. 122
- [24] Foamed Aluminium, Mod. Cast. **35** (1959) 2, S. 37
- [25] Schaumaluminium als neuer Gußwerkstoff, Gießerei **47** (1960) 15, S. 413
- [26] Abschnitt „Metal Foams“ aus „Structural Foams“, Ind. and Engin. Chemistry **53** (1961) 1, S. 58 A — 60 A
- [27] Proft: Forschungsabt. des VEB EKB, Persönliche Mitteilung

Untersuchungen zur Galliumgewinnung aus Bauxit

Mitteilung aus der Forschungsabteilung des VEB Chemiewerk Lauta

Von *Klaus-Hagen Reisner*, Lautawerk

Einleitung

Lange Zeit besaß das zu den sogenannten Spurenelementen zählende Metall Gallium nur wissenschaftliches Interesse. Seine Erzeugung war dementsprechend gering. Erst in den letzten 10 bis 15 Jahren stieg der Bedarf, insbesondere durch erfolgreiche Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiet der Kernenergieerzeugung, wobei Gallium bzw. Gallium-Legierungen als Primärwärmeträger eingesetzt wurden, sowie durch neue Erkenntnisse bei der Erforschung und Anwendung halbleitender Legierungen und Verbindungen, sprunghaft an. Finden hierbei auch noch solche Anwendungsgebiete für Gallium und seine Verbindungen wie die Legierungstechnik, die organische Katalyse und dergl. Berücksichtigung, so wird verständlich, daß sich in vielen Ländern die Entwicklungsarbeiten zunehmend auf eine wirtschaftliche Gewinnung von Gallium in größerem Maßstab konzentrieren.

Im Rahmen erster Untersuchungen zur Galliumanreicherung wurden einige chemische Verfahren [1], wie beispielsweise das Salzsäure-, das Kohlensäure- und das Kalkverfahren, bekannt, die — ebenso wie die meisten derzeitigen Methoden zur Galliumgewinnung — von den alkalischen Laugen des liquoiden bzw. des pyrogenen Bauxitaufschlusses ausgingen. Der Nachteil dieser Verfahren liegt darin, daß dabei die Betriebslaugen in ihrem chemischen Charakter so verändert werden, daß eine Weiterverwendung im alkalischen Laugenkreislauf zunächst nicht mehr möglich ist.

Als erstes Verfahren, welches den Laugenzyklus von Tonerdefabriken nicht mehr beeinflußte, gewann die von *Breteque* [2] vorgeschlagene Elektrolyse der galliumhaltigen Laugen mit bewegter Quecksilberkatode an Bedeutung. Dieses Bretequesche Elektrolyseverfahren wurde in verschiedenen Ländern weiterentwickelt und dient heute vielerorts in technischem Maßstab zur Galliumgewinnung.

Eine interessante Weiterentwicklung dieses Verfahrens stellt die Landi-Zelle [3] dar, die eine kontinuierliche elektrolytische Gallium-Abscheidung ermöglicht. Ein nicht unbedeutender Nachteil dieser Zelle liegt jedoch in dem außerordentlich hohen spezifischen Quecksilberverbrauch, der zur Vermeidung von Korrosionsschäden in den Bauxitaufschluß-Anlagen eine aufwendige Nachreinigung der Laugen zur Wiederabscheidung des Quecksilbers bedingt.

Bei der Untersuchung des Elektrolyseverfahrens am Institut für Metallhüttenkunde der Bergakademie Freiberg/Sa. gelang es, die Zementierbarkeit des Galliums mittels Natriumamalgams nachzuweisen und damit eine neue Möglichkeit zur Galliumgewinnung zu begründen [4]. Hierüber wurde von *A. Lange* und *C. Fischer-Bartelk* [5] anlässlich des Berg- und Hüttenmännischen Tages 1962 berichtet. In der Folgezeit wurde aus verschiedenen Veröffentlichungen in der Literatur [6] [7] ersichtlich, daß auch andere Länder in zunehmendem Maße der Galliumzementation Aufmerksamkeit schenken.

Die bisher bekannt gewordenen Verfahren zur Gewinnung von Gallium aus den alkalischen Laugen des Bayer- und des Sinterverfahrens, die sich sinngemäß auch auf andere Rohstoffe anwenden lassen, können in drei Gruppen eingeteilt werden:

1. Chemische Anreicherungsverfahren

Aus den galliumhaltigen Aluminatlaugen wird zunächst durch pH-Wert-Herabsetzung selektiv Aluminiumhydrat ausgefällt, wobei das Gallium infolge unterschiedlicher Fällungsbedingungen in angereicherter Form in einem zweiten Fällprodukt gewonnen wird.

2. Elektrolytische Verfahren

Durch Elektrolyse von Aluminatlaugen mittels bewegter Quecksilberkatode wird Gallium katodisch im Quecksilber abgeschieden und daraus durch Lösen mit Wasser bzw. Natronlauge in konzentrierter Form erhalten.

3. Phasentausch-Verfahren

Innerhalb dieser Verfahrensgruppe wird Alkali amalgam mit Aluminatlaugen zur Reaktion gebracht, wobei ein Phasentausch von Alkalimetall – meist Natrium – und Gallium stattfindet und eine Anreicherung des Galliums im Amalgam erfolgt. Durch Zersetzung des Amalgams mit Wasser wird konzentrierte Alkaligallatlösung gewonnen, aus der ebenso wie bei den vorgenannten Gruppen mittels Elektrolyse Rohgallium abgeschieden wird.

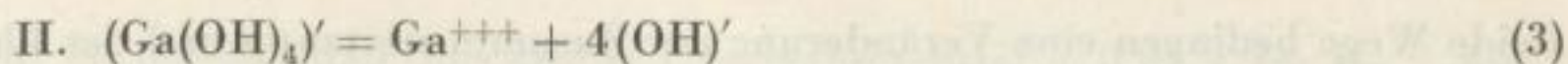
Sowohl in technologischer Hinsicht als auch bezüglich der spezifischen Abscheidungsleistung ist das unter Punkt 3 genannte Verfahrensprinzip den anderen Verfahren überlegen, so daß es sinnvoll erschien, von diesem auszugehen.

Theoretische Betrachtungen zur Galliumzementation

In Analogie zum Aluminium kann angenommen werden, daß das Gallium in den alkalischen Aufschlußlaugen als Natriumgallat $\text{NaGa}(\text{OH})_4$ vorliegt. Von dieser Verbindung ausgehend, sind folgende Dissoziationsstufen wahrscheinlich:

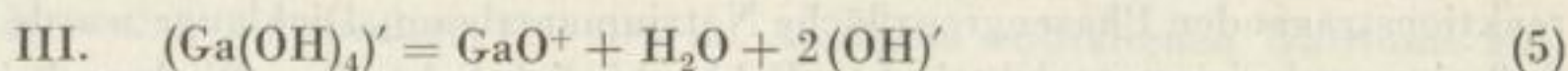


$$k_{a1} = \frac{(\text{Na}^+) \cdot [(\text{Ga}(\text{OH})_4)^-]}{[\text{NaGa}(\text{OH})_4]} = \text{const} \quad (2)$$

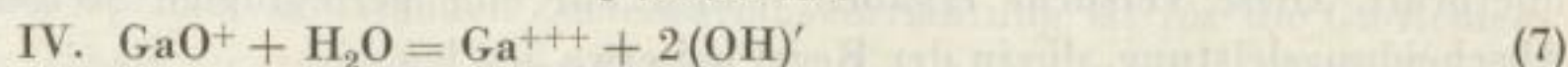


$$k_{a_{\text{II}}} = \frac{({}^a\text{Ga}^{+++}) \cdot ({}^a(\text{OH})')^4}{[{}^a(\text{Ga}(\text{OH})_4)']} = \text{const} \quad (4)$$

Die Dissoziation des Gallat-Anions kann außerdem noch über folgende Zwischenstufen ablaufen:



$$k_{a_{\text{III}}} = \frac{({}^a\text{GaO}^+) \cdot ({}^a\text{H}_2\text{O}) \cdot ({}^a(\text{OH})')^2}{[{}^a(\text{Ga}(\text{OH})_4)']} = \text{const} \quad (6)$$



$$k_{a_{\text{IV}}} = \frac{({}^a\text{Ga}^{+++}) \cdot [{}^a(\text{OH})']^2}{[{}^a(\text{GaO}^+) \cdot ({}^a\text{H}_2\text{O})]} = \text{const} \quad (8)$$

Sowohl aus der Grundgleichung der elektrolytischen Galliumabscheidung (Gl. 9) als auch aus der Zementationsreaktion (Gl. 10) läßt sich ableiten, daß beide Reaktionen um so eher und vollständiger ablaufen werden, je höher die Ga^{+++} -Ionenkonzentration in den dem jeweiligen Abscheidungsverfahren vorlaufenden Aufschlußlaugen ist.



Diese sogenannten Dicklaugen sind stark alkalische Lösungen mit einem Gehalt an freiem Na_2O von etwa 240 bis 270 g/l.

Unter derartigen Bedingungen wird also bereits die erste Dissoziationsstufe (Gl. 1) behindert, da in der Dicklauge eine hohe Konzentration an Na^+ -Ionen vorliegt. Das Dissoziationsgleichgewicht (Gl. 2) wird daher weitgehend in Richtung des undissoziierten Na-Gallates verschoben sein.

In der zweiten Stufe dissoziiert das Gallat-Anion nach Gl. 3 unter Bildung von Gallium-Kationen und OH' -Ionen. Es ist anzunehmen, daß das Gleichgewicht entsprechend $k_{a_{\text{II}}}$ (Gl. 4) noch wesentlich weiter nach links verschoben ist als bei der Reaktion (1), weil bei dieser Dissoziationsstufe OH' -Ionen entstehen — ein Vorgang, der bevorzugt im sauren Medium abläuft, mit steigendem pH-Wert jedoch zunehmend gehemmt wird. Unter Berücksichtigung der Dissoziationskonstante $k_{a_{\text{II}}}$ und des Konzentrationsverhältnisses $\text{AlO}_2'/\text{GaO}_2'$ von 710 bis 780/1 kann daher gefolgert werden, daß die Reaktion (3) nur in sehr geringem Umfang im erwünschten Sinne abläuft.

Eine Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichtes der Reaktionen (1) und (3) entsprechend den Gleichgewichtskonstanten $k_{a_{\text{I}}}$ und $k_{a_{\text{III}}}$ in der gewünschten Richtung ist möglich durch

- Veränderung des Konzentrationsverhältnisses $\text{AlO}_2'/\text{GaO}_2'$ zugunsten der GaO_2' -Konzentration und deren absoluter Erhöhung;
- Verringerung der Alkalität der Lösungen, d.h. Herabsetzung der OH' -Ionenkonzentration.

Beide Wege bedingen eine Veränderung der Zusammensetzung und des Charakters der Aufschlußlaugen. Da aber diese Laugen nach dem Prozeß der Galliumabscheidung erneut zum Bauxitaufschluß verwendet werden sollen, entfallen diese Möglichkeiten.

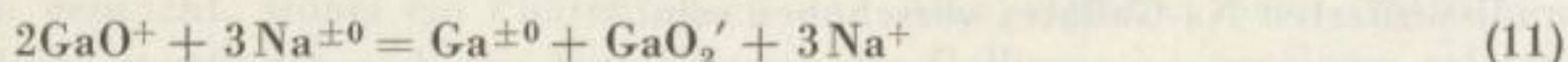
Ebenfalls mit dem Ziel einer Vergrößerung der Ga^{+++} -Ionenkonzentration an der reaktionstragenden Phasengrenzfläche Natriumamalgam–Dicklauge wurde der Einfluß eines polarisierten elektrischen Feldes hinsichtlich seiner Wirksamkeit auf die gerichtete Diffusion der Ga-Kationen zum dabei negativ polarisierten Amalgam hin überprüft. Diese Versuche ergaben jedoch nur eine geringfügige Steigerung der Abscheidungsleistung, die in der Regel bei etwa 5% lag.

In diesem Zusammenhang konnte als interessante Nebenerscheinung festgestellt werden, daß bei Zementationsversuchen mit negativem Potential der Amalgamphase eine Quecksilberzerstäubung auch unter erschwerten Bedingungen nicht mehr auftrat.

Eine Beeinflussung der Dissoziationsgleichgewichte der in Lösung befindlichen Ga-Verbindungen ist durch die Anwendung eines polarisierten elektrischen Feldes jedoch kaum anzunehmen.

Theoretisch sind noch zwei weitere Dissoziationsstufen denkbar, die durch die Reaktionsgleichungen (5) und (7) dargestellt sind. Beide Reaktionen laufen wiederum ab unter Bildung von OH' -Ionen, d. h., auch diese Gleichgewichte werden weitgehend nach links verschoben sein.

In diesem Zusammenhang ist neben der Zementation von Ga^{+++} -Ionen entsprechend Gl. (10) eine weitere Zementationsreaktion denkbar, die sich durch folgendes Reaktionsschema ausdrücken läßt:



Über die Wahrscheinlichkeit eines solchen Reaktionsablaufes können jedoch nur Potentialmessungen der betreffenden Ionenarten, deren Potentiale maßgebend für den Zementationsvorgang sind, Auskunft geben.

Den elektrochemischen Gesetzmäßigkeiten der Zementation entsprechend werden zunächst die edelsten, d. h. in ihrem Normalpotential positivsten Kationen zementiert. In der Regel werden verschiedene Kationen niemals gleichzeitig, sondern stets nacheinander abgeschieden. In den der Gallium-Zementation vorlaufenden Bayer-Laugen wird also zufolge der spezifischen Kationenpotentiale eine Abscheidung in der Reihenfolge

Gallium	(– 0,56 V)
Zink	(– 0,76 V)
Wasserstoff	(– 1,00 V)

stattfinden unter der Berücksichtigung, daß durch die an Quecksilber auftretende Potentialverschiebung des Wasserstoffes dieser ein effektives Potential von etwa – 1,0 Volt annimmt.

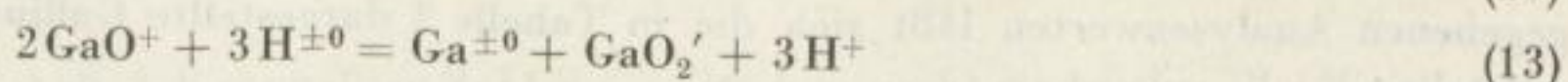
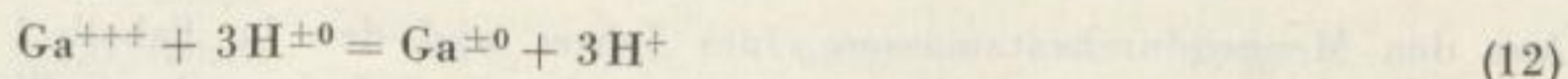
Interessant ist hierbei, daß Quecksilber (Normalpotential + 0,85 V für Hg^{++} bzw. + 0,80 V für Hg^+), welches durch unerwünschte Nebenreaktionen in echte Lösung gegangen ist, ebenfalls zementiert wird.

Unter praktischen Bedingungen erfolgt die Abscheidung dieser Kationen infolge unterschiedlichster Konzentrationsverhältnisse usw. jedoch mehr oder weniger gleichzeitig, wobei der größere Teil des im Amalgam enthaltenen Natriums zur Wasserstoffzementation verbraucht wird. In der Regel lag die Natriumausnutzung zur Galliumzementation bei den noch zu beschreibenden Versuchen bei 12 bis 15%. Neben einer optimal arbeitenden Zementationsvorrichtung ist für die Ga-Zementation der Gehalt an störenden Fremdionen (Fe, V, Cr, Mo u. a.) in der Dicklauge von besonderer Bedeutung. Letztere bewirken eine starke Herabsetzung der Wasserstoffüberspannung, so daß die Natriumausnutzung beträchtlich absinken und die Wasserstoffentwicklung sprunghaft ansteigen kann.

Aus dieser Tatsache leitet sich die Forderung ab, zur Galliumzementation nur eine sorgfältig gereinigte und an störenden Fremdstoffen arme Dicklauge zu verwenden.

An der Phasengrenzfläche Amalgam-Lauge wird der Wasserstoff *in statu nascendi* abgeschieden, rekombiniert dann und gelangt schließlich in Form kleiner Bläschen an die Oberfläche der Lauge.

Unter Berücksichtigung der besonderen Reaktionsfähigkeit des bei der Wasserstoffzementation entstehenden atomaren Wasserstoffes erhebt sich die Frage, ob nicht auch in gewissem Maße eine Pseudo-Zementation nach folgenden Reaktionsschemata möglich ist:



Das sich in Gl. (13) bildende Gallat-Anion kann wiederum in das Dissoziationsgleichgewicht (3) eingehen.

Da auch diese Reaktionen nur an der Phasengrenzfläche Amalgam-Lauge ablaufen können, wäre in einem solchen Falle ebenfalls eine Galliumabscheidung im Quecksilber denkbar.

Gallium-Rohstoffe

Neben dem einzigen bisher bekannten Galliummineral, dem Gallit CuGaS_2 mit etwa 35% Gallium, und einigen hauptsächlich Zinksulfide enthaltenden Erzen sind es im besonderen aluminiumhaltige Mineralien, Zwischen- und Abfallprodukte, die Gallium auf Grund ähnlicher Ionenradien stets in geringen Konzentrationen enthalten.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse analytischer Untersuchungen von Ton und Bauxit sowie einiger Produkte des Bayer-Verfahrens, wie sie im genannten Werk anfallen, zusammengestellt.

Tabelle 1. Zusammensetzung interessierender Feststoffe

	Al ₂ O ₃ [%]	Fe ₂ O ₃ [%]	SiO ₂ [%]	Ga ₂ O ₃ [%]	Molverhältnis Ga ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃
Ton	34,9	2,6	55,7	0,000 36	1 : 179 000
Bauxit	49,1	21,4	9,1	0,002 4	1 : 37 600
Tonerde	99,0	0,06	0,06	0,002 0	1 : 90 700
V-Rohsalz	2,0	n.b.	n.b.	0,004 7	1 : 780
Rotschlamm	24,6	35,1	14,9	0,002 15	1 : 21 000

Anmerkung: Der untersuchte Ton entstammt tonhaltigen Deckgebirgen einer nahegelegenen Braunkohlengrube. Gleichzeitig wurden auch Flugaschen eines Braunkohlenkraftwerkes untersucht. Auch darin war Gallium deutlich nachweisbar. Der Ga-Gehalt lag jedoch in diesen Aschen stets unter 0,0001%.

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß Ga₂O₃ unter den derzeitigen Betriebsbedingungen nicht im selben Maße wie Al₂O₃ beim alkalischen Druckaufschluß in Lösung geht. Der Aufschlußgrad liegt bei 42,2%. Es ist nicht eindeutig nachweisbar, ob dieser niedrige Wert nur auf nicht aufgeschlossenes Gallium oder auch teilweise auf während des Aufschlusses aus der Aufschlußblauge infolge Gleichgewichtseinstellung wieder abgeschiedenes Gallium zurückzuführen ist. Der Galliumgehalt im Vanadinrohlsalz hat sich gegenüber dem des Bauxits verdoppelt; er entspricht jedoch — bezogen auf das Molverhältnis Ga₂O₃/Al₂O₃ — etwa dem der Dicklauge (siehe Tab. 3), woraus gefolgert werden kann, daß sowohl Al₂O₃ als auch Ga₂O₃ im Vanadinsalz im wesentlichen aus anhaftender Dicklauge herrühren.

Aus den Mengendurchsatzmassen eines Jahres und den in Tabelle 1 wiedergegebenen Analysenwerten läßt sich die in Tabelle 2 dargestellte Galliumbilanz aufstellen.

Tabelle 2. Gallium-Bilanzierung im Bayer-Zyklus

	Ga-Einbringen [%]	Ga-Ausbringen [%]
Bauxit	100,0	—
Tonerde	—	28,4
V-Rohsalz	—	0,5
Rotschlamm	—	57,8
	100,0	86,7
Nichterfaßtes Ga	—	13,3
	100,0	100,0

Aus Tabelle 2 geht hervor, daß über die Hälfte des eingebrachten Galliums mit dem Rotschlamm in zunächst nicht gewinnbarer Form aus dem Bayer-Zyklus wieder abgeschieden wird. Es erscheint daher sinnvoll, bei der Aufbereitung von Rotschlamm die Gewinnung von Gallium in Betracht zu ziehen.

Der in der Bilanz auftretende Minusfehler von 13,3% dürfte in erster Linie auf die Analytik des Galliums in den Feststoffen zurückzuführen sein. Die Fehlergrenze der bei diesen Untersuchungen angewendeten und in jeder Hinsicht gut brauchbaren photometrischen Galliumbestimmung mittels Malachitgrüns beträgt für Ga-Konzentrationen der genannten Größenordnung $\pm 10\%$. Unter Berücksichtigung der großen Materialmengen ist daher ein solcher Fehlbetrag möglich.

Von besonderer Bedeutung für die Galliumzementation sind die Konzentrationsverhältnisse der im Laugenkreislauf zirkulierenden Laugen, wobei in erster Linie deren Ga-Gehalte interessieren. Die drei im Laugenkreislauf von Bayer-Anlagen vorhandenen Laugen weisen unter den Bedingungen des genannten Werkes folgende Galliumgehalte auf:

Aufschlußlauge (Dicklauge):	0,316 g/l $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cong 0,235$ g/l Ga
Aluminatlauge (Klärlauge):	0,196 g/l $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cong 0,146$ g/l Ga
Aluminatmutterlauge (Dünnlauge):	0,183 g/l $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cong 0,136$ g/l Ga

Aus den Durchschnittswerten der Laugenanalysen lassen sich die in Tabelle 3 zusammengestellten Molverhältnisse errechnen.

Tabelle 3. Vergleich interessierender Molverhältnisse

Molverhältnis	Aufschlußlauge	Aluminatlauge	Mutterlauge
$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	3,55 : 1	2,03 : 1	3,57 : 1
$\text{Na}_2\text{O}/\text{Ga}_2\text{O}_3$	2700,00 : 1	1890,00 : 1	1925,00 : 1
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$	765,00 : 1	925,00 : 1	545,00 : 1
Ga_2O_3 -Gehalt	100 %	62 %	58 %

Die in Tabelle 3 dargestellten Zahlen vermitteln in recht eindrucksvoller Weise, unter welchen Konzentrationsverhältnissen die Galliumzementation überhaupt abläuft.

Aus der Zusammenstellung der Molverhältnisse ist unter Berücksichtigung der effektiven Ga-Konzentrationen in den verschiedenen Laugen zu ersehen, daß die Aufschlußlauge (Dicklauge) die augenscheinlichsten Voraussetzungen für die Ga-Zementation besitzt. Etwas günstiger liegen die Molverhältnisse bei der Aluminatmutterlauge (Dünnlauge); allerdings beträgt deren Ga-Gehalt nur 136 mg/l, d. h. bezogen auf den Ga-Gehalt der Dicklauge nur 58%.

Für die Zementation wurde daher die Aufschlußlauge vorgesehen.

Durchschnittliche Zusammensetzung

Na_2O ges.:	285 g/l
Na_2O fr.:	260 g/l
Al_2O_3 :	132 g/l
Ga_2O_3 :	0,316 g/l $\cong 0,235$ g/l Ga
SiO_2 :	0,70 g/l
V_2O_5 :	0,70 g/l
Fe_2O_3 :	0,0065 g/l

Beschreibung einer neuen Versuchszelle zur Galliumzementation

Aus der Grundgleichung der Galliumzementation (10) läßt sich im Zusammenhang mit kinetischen Betrachtungen ableiten, daß mit steigendem Natriumangebot im Amalgam das Reaktionsgleichgewicht zugunsten einer fortschreitenden Galliumabscheidung verschoben werden kann, d.h., die Phasentauschreaktion wird mit zunehmendem Na-Angebot schneller und vollständiger im erwünschten Sinne ablaufen.

Diese Überlegungen führten dazu, die Galliumzementation mit einem maximal möglichen Natriumgehalt im Quecksilber durchzuführen. Aus diesem Grunde schied der für derartige Prozesse allgemein übliche Amalgamkreislauf aus, da zu dessen Aufrechterhaltung das Amalgam gut fließfähig sein muß, d.h. maximal 0,3% Na enthalten darf. Außerdem wirft die technisch einwandfreie Beherrschung eines solchen Kreislaufes – in den unter Berücksichtigung der jeweiligen Leistungskennwerte eine Zelle zur Amalgamzersetzung und eine separate Natriumelektrolysezelle zur Neubildung eines zementationsfähigen Natriumamalgams eingefügt werden müssen – eine ganze Anzahl schwieriger Probleme auf, die durch die Giftigkeit des Quecksilbers einen besonders unangenehmen Charakter erhalten.

Da jedoch beabsichtigt wurde, mit einem Na-Gehalt von etwa 0,9 bis 1,0% im Quecksilber, d.h. mit einem bereits teigigen Amalgam zu arbeiten, mußte hierzu eine neue apparative Konzeption gefunden werden. Die Hauptforderung an die zu entwickelnde Apparatur bestand darin, im Zementationsraum selbst das erforderliche Natriumamalgam zu bilden und Natrium in dem Maße kontinuierlich in das Quecksilber einzubringen, wie es durch die Zementation von Gallium verbraucht wird. Hierzu wurde das in Bild 1 dargestellte Prinzip entwickelt.

Der Boden eines rotierenden flachen Behälters ist mit einer dünnen Schicht Quecksilber bedeckt. In diese Schicht taucht ein beiderseits offenes Rohr aus elektrisch nicht leitendem Material (Vinidur) ein, in dem eine Anode so befestigt ist, daß sie nur einen geringen Sicherheitsabstand von der Quecksilberschicht hat. Der Behälter

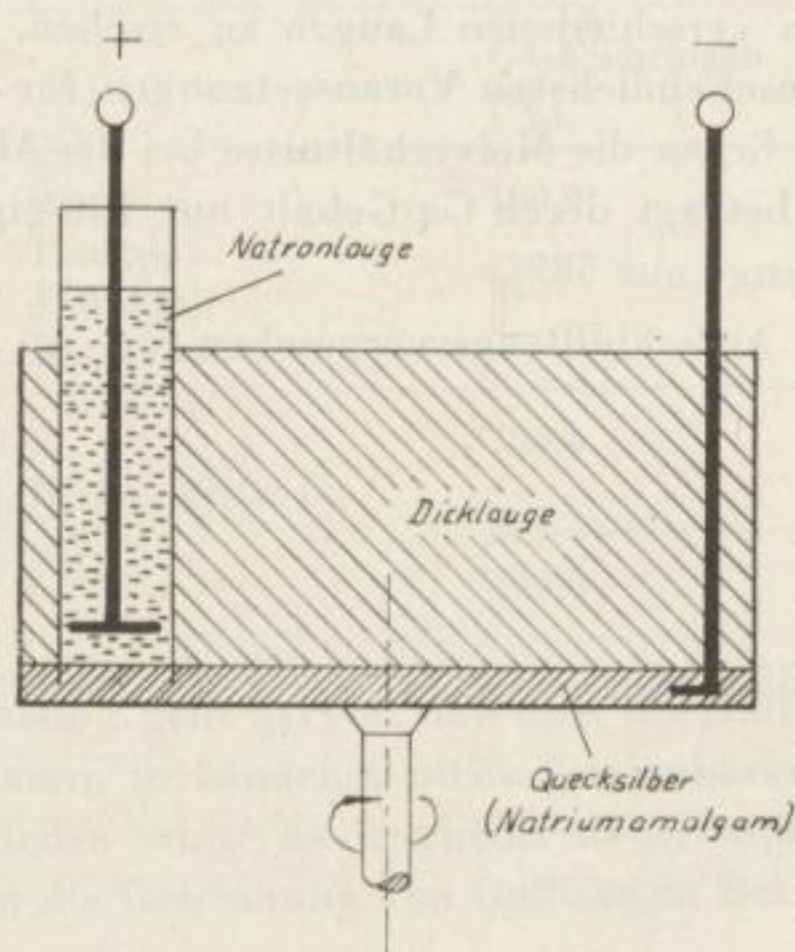


Bild 1. Prinzip einer neuen Zementationsvorrichtung

wird mit Dicklauge und das unten durch das Quecksilber verschlossene Rohr mit reiner Natronlauge optimaler Konzentration gefüllt. Durch die Rotation des Behälters, in dem eine feststehende isolierte Stromzuführung zur Quecksilberschicht angebracht ist, wird eine stetige Erneuerung der Phasengrenzfläche Quecksilber-Lauge und ein fortwährender Austausch des Quecksilbers innerhalb des Elektrolyserohres erreicht. Wird nun an die Elektroden eine Gleichspannung angelegt, so

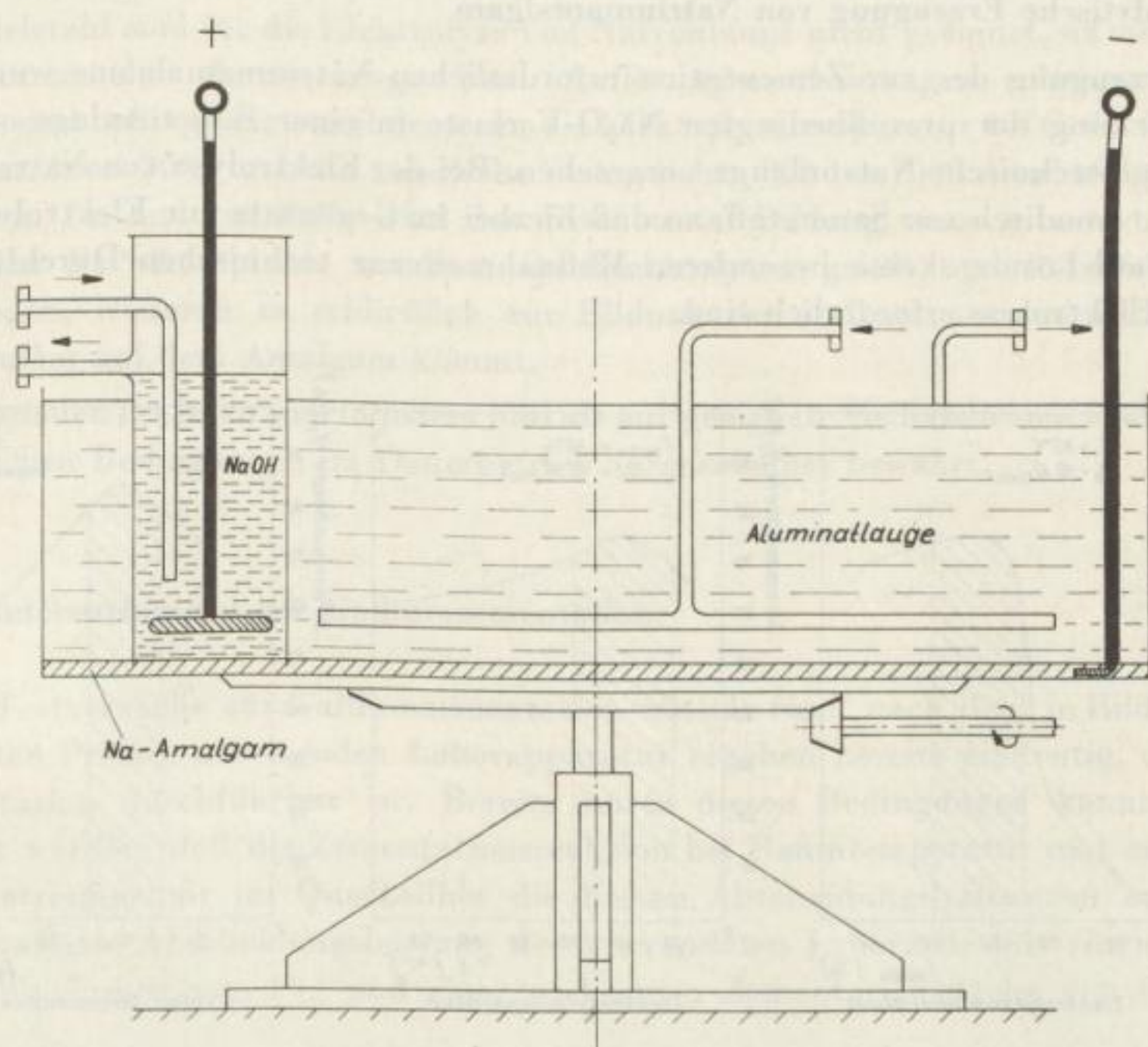


Bild 2. Schematische Darstellung der Zementationszelle

bildet die vom Elektrolyserohr eingeschlossene Fläche die Katode, an der elektrolitisch Natrium abgeschieden und vom Quecksilber aufgenommen wird. Die Rotation des Troges bewirkt eine gleichmäßige Verteilung des Natriums in der gesamten Quecksilberphase, wodurch im elektrisch neutralen Zementationsraum ein Natriumamalgam vorliegt, dessen Natriumgehalt ohne Schwierigkeiten 0,9 bis 1,0% (teigiger Zustand) betragen und durch Regelung der Elektrolyse beliebig verändert werden kann.

Es ist naheliegend, daß dieses Prinzip auch für andere technisch interessante Zementationsvorgänge mit Erfolg eingesetzt werden kann.

In Bild 2 ist eine nach dem erläuterten Prinzip arbeitende Zelle zur Galliumzementation schematisch dargestellt.

Im Labormaßstab wurden zunächst umfangreiche Versuchsreihen zur Erprobung dieser Zementationsvorrichtung durchgeführt. Hierzu waren Untersuchungen in zwei wesentlichen Richtungen erforderlich:

- Untersuchungen zur Herstellung von Natriumamalgam,
- Untersuchung der eigentlichen Galliumzementation.

Elektrolytische Erzeugung von Natriumamalgam

Zur Erzeugung des zur Zementation erforderlichen Natriumamalgams wurde die zur Deckung der prozeßbedingten Na_2O -Verluste in einer Bayer-Anlage ohnehin vorrätige technische Natronlauge vorgesehen. Bei der Elektrolyse von Natronlauge entsteht anodisch nur Sauerstoff, so daß hierbei im Gegensatz zur Elektrolyse von z. B. NaCl -Lösung keine besonderen Maßnahmen zur technischen Durchführung dieser Elektrolyse erforderlich sind.

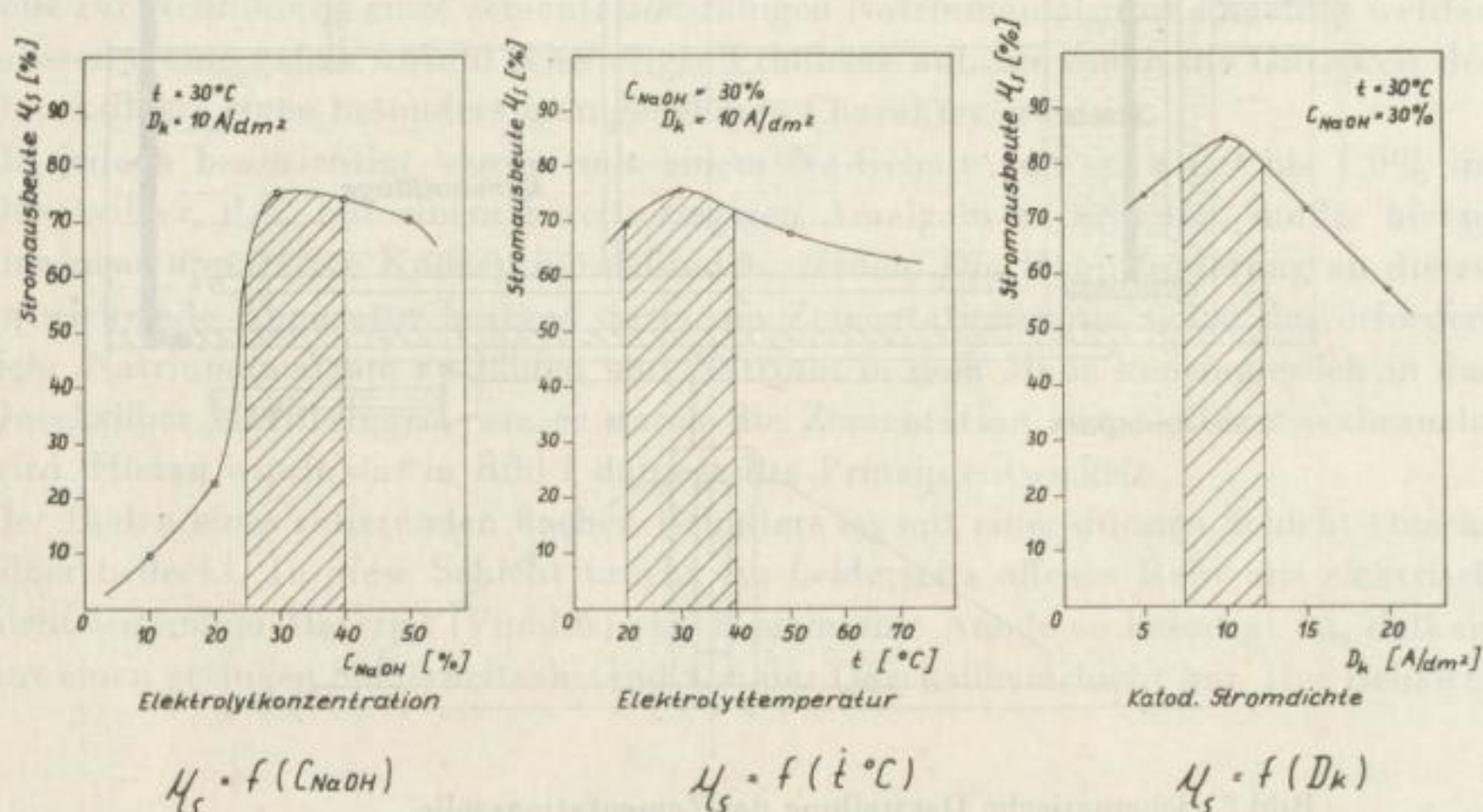


Bild 3. Optimale Arbeitsbedingungen für die elektrolytische Natriumamalgamherstellung aus Natronlauge

Über die elektrolytische Zerlegung von Natronlauge lagen jedoch in der Literatur keine Angaben vor, so daß zur Ermittlung optimaler Elektrolysebedingungen eine ganze Reihe von Laborversuchen notwendig war. Untersucht wurde im wesentlichen die Abhängigkeit der elektrolytischen Amalgambildung von der NaOH -Konzentration und der Temperatur des Elektrolyten sowie der katodischen Stromdichte.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Versuche ist unter Kennzeichnung der Optimalbereiche in Bild 3 dargestellt.

Da unter Laborbedingungen mit ruhender Quecksilberkatode gearbeitet wurde, trat in den meisten Fällen der auch aus der Chloralkalielektrolyse bekannte Bedeckungseffekt auf, so daß die Optimalwerte der unter diesen Bedingungen erreichten

Stromausbeuten bei 75 bis 85% lagen. In der eigentlichen Zementationszelle wurden demgegenüber auch unter halbtechnischen Bedingungen bei Anwendung der in Bild 3 zusammengestellten Elektrolysebedingungen Stromausbeuten von 90 bis 95% erreicht. Infolge des durch die Bewegung des Quecksilbers gewährleisteten Konzentrationsausgleichs trat der Bedeckungseffekt in keinem Falle mehr auf.

Weitere Untersuchungen galten der Ermittlung eines geeigneten Anodenwerkstoffes. Erprobt wurden Graphit, Eisen, Edelstahl und Nickel. Anoden von Graphit und Edelstahl sind für die Elektrolyse von Natronlauge nicht geeignet, da sie schon nach kurzer Zeit Zerrieselungs- bzw. Auflösungserscheinungen zeigten. Eisenanoden sind bedingt verwendbar, wenn die Elektrolysetemperatur 40°C, die NaOH-Konzentration 30% und die anodische Stromdichte 800 bis 1000 A/m² nicht überschreiten. Im anderen Falle wird das Eisen unter Bildung eines intensiv violett gefärbten Fe^{IV}-Komplexes anodisch im Elektrolyten gelöst und katodisch abgeschieden, wodurch es schließlich zur Bildung der äußerst störend wirkenden Eisenbutter auf dem Amalgam kommt.

Nickelanoden erwiesen sich in jedem Fall als gut geeignet. Sie haben sich auch unter technischen Bedingungen im Dauerbetrieb ausgezeichnet bewährt.

Laboruntersuchungen zur Galliumzementation

Erste Testversuche zur Galliumzementation mittels einer nach dem in Bild 1 dargestellten Prinzip arbeitenden Laborapparatur ergaben bereits eindeutig, daß die Zementation durchführbar ist. Bereits unter diesen Bedingungen konnte festgestellt werden, daß die Zementationsreaktion bei Raumtemperatur und maximalem Natriumgehalt im Quecksilber die besten Abscheidungsleistungen erbringt. Die maximale Abscheidungsleistung der verwendeten Laborzelle mit einem Dicklaugefüllvolumen von 10 l und einer wirksamen Zementationsfläche von 850 cm² lag bei

$$L = 3,02 \text{ g/24 h} \cong 35,6 \text{ g Ga/m}^2 \text{ 24 h.}$$

Der Galliumgehalt der Dicklauge wurde hierbei zu 64,3% ausgenutzt.

Versuchsbedingungen

Dicklaugeumsatz:	20 l/24 h
Laugetemperatur:	30°C
Na-Konzentration im Hg:	0,93%
Umfangsgeschwindigkeit der Zelle:	38 m · min ⁻¹

Aus apparativen Gründen konnten mit der Laborzelle noch keine optimalen Betriebsdaten ermittelt werden. Die erzielten Ergebnisse berechtigten jedoch zum Entwurf einer halbtechnischen Versuchszelle nach dem gleichen Prinzip, mit dem Ziel einer Erprobung unter Betriebsbedingungen im Dauerbetrieb und Feststellung der effektiven Leistungsfähigkeit.

Untersuchungen zur Galliumzementation im halbtechnischen Maßstab

Bei der Entwicklung eines technischen Zementationsaggregates waren folgende Gesichtspunkte zu berücksichtigen:

1. einfache Konstruktion,
2. zuverlässige Funktion bei kontinuierlichem Dauerbetrieb,
3. leichte Bedienbarkeit und Wartung,
4. Einbau von Regelkreisen zur Gewährleistung eines kontrollfreien kontinuierlichen Betriebes über längere Zeiträume.

Als Berechnungsgrundlage diente eine gewählte Zementationsfläche von 1 m^2 . Die Zementationszelle wurde als Stahlkonstruktion ausgeführt. Der Antrieb des Troges erfolgte über ein stufenlos regelbares Getriebe, so daß jede gewünschte Trogdrehzahl einreguliert werden konnte. Der Trog selbst war mit einer umbördelten Innengummierung versehen. Das Elektrolyserohr, lichte Weite 150 mm , bestand aus Vinidur. Dieses Rohr sowie die isolierten Anoden- und Katodenstromzuführungen wurden an einem über dem Zementationstrog angeordneten Träger zusammen mit Dicklaugezu- und -abflußrohr sowie den Halterungen für Heiz- (Kühl-) Schlange, Hilfsanode und Meßgeräten angebracht. Die Gleichstromversorgung erfolgte durch einen stufenlos regelbaren Gleichrichter $25 \text{ V}/300 \text{ A}$, der über ein Stromschienensystem mit der Zelle verbunden war.

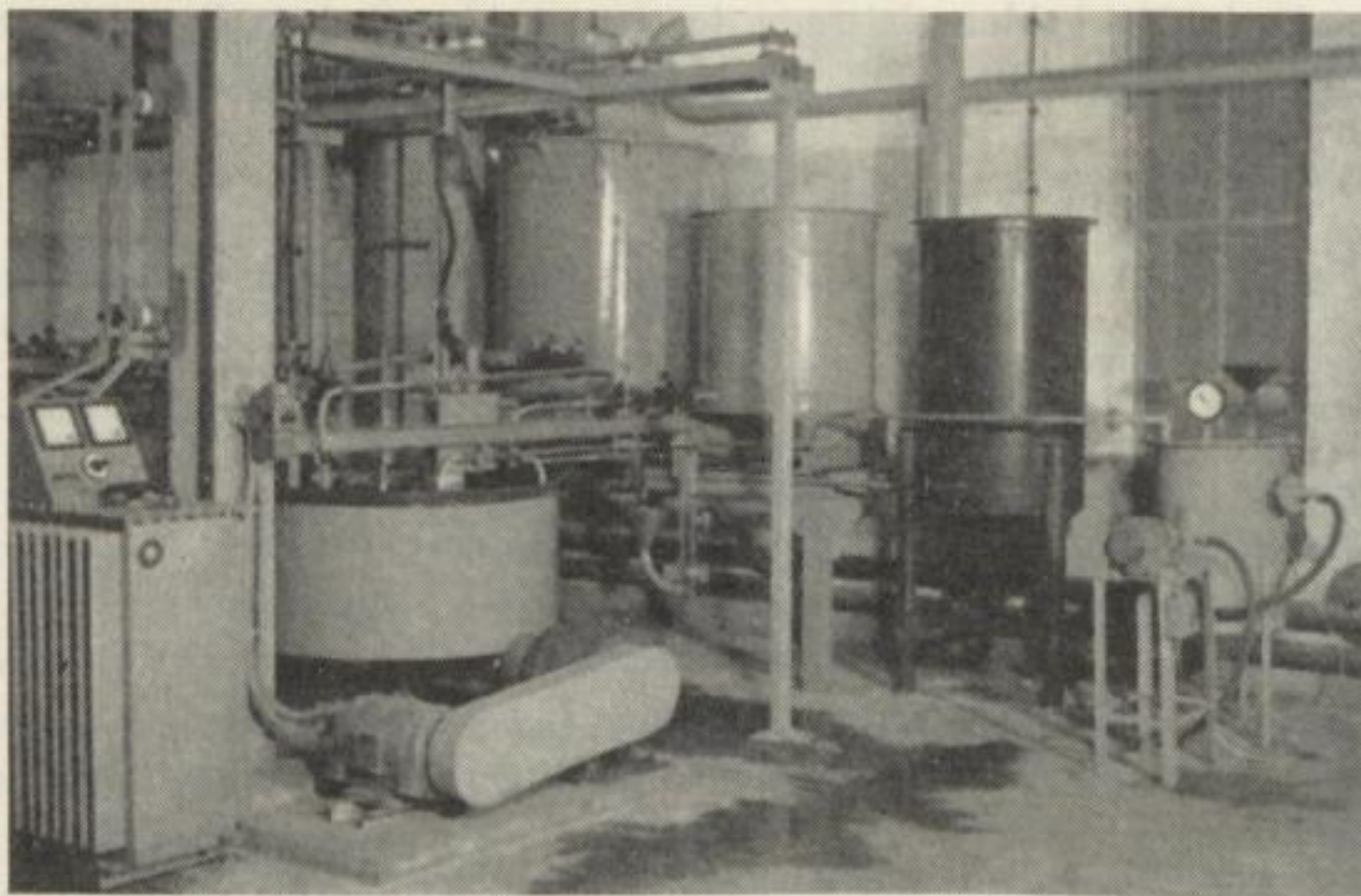


Bild 4. Teil der Pilotanlage mit der 1-m^2 -Zementationszelle

Die Bilder 4 und 5 vermitteln einen Eindruck von der zunächst erprobten 1-m²-Zementationszelle.

Technische Daten

Quecksilbereinsatz:	300 kg
Quecksilberfüllhöhe:	20 bis 22 mm
Dicklaugefüllvolumen:	450 l
Natronlaugeelektrolyt:	9 l; 30%ig
Katodenstromdichte:	1000 bis 6000 A/m ²
Anodenstromdichte:	1500 bis 9000 A/m ²
Normalstromstärke:	20 bis 100 A (150 A)

Etwa zwei bis drei Tage nach der Inbetriebnahme der Zelle beträgt die Natriumkonzentration im Quecksilber 0,9%, d.h., das Amalgam ist bereits teigig. Nach dieser sogenannten Anfahrperiode wird eine Dauerstromstärke von 15 bis 20 A eingestellt, die ausreichend ist, um die Na-Konzentration im Quecksilber auf mindestens 0,9% zu halten.

Für den kontinuierlichen Betrieb der Zementationszelle sind somit nur

1. eine konstante Elektrolysestromstärke,
2. ein konstanter Dicklaugezufluß,
3. ein konstanter Natronlaugezufluß

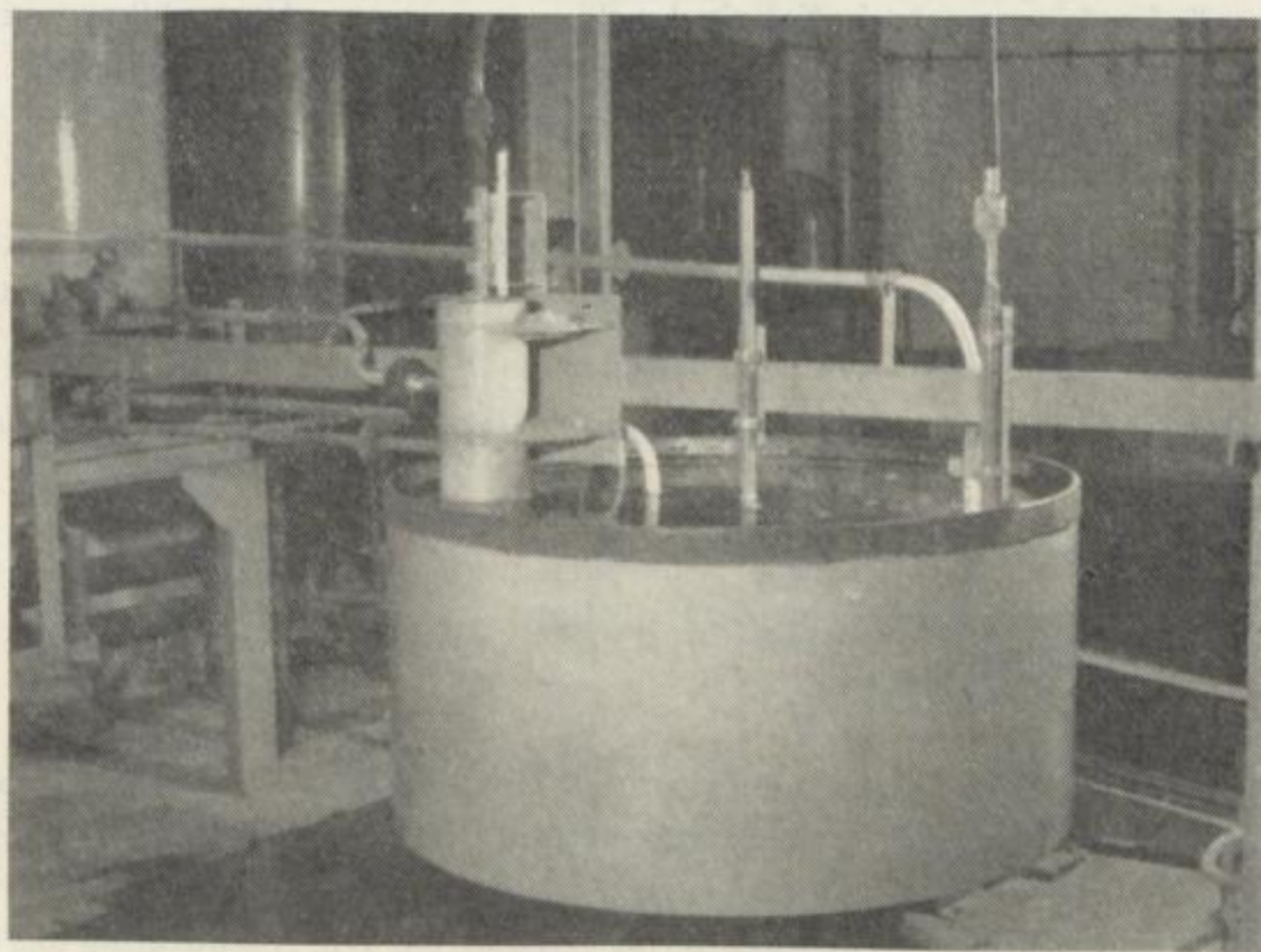


Bild 5. Ansicht der 1-m²-Zelle

innerhalb der sich nach kurzer Zeit einstellenden Gleichgewichte einzuregulieren. Danach kann die Zelle selbstgänglich über mehrere Wochen bis zur gewünschten Galliumanreicherung im Amalgam arbeiten. Mit der beschriebenen 1-m²-Zelle wurde die Galliumzementation in Abhängigkeit folgender Parameter untersucht:

- Dicklaugedurchsatz ($V = 250$ bis 1000 l/24 h)
- Temperatur im Zementationsraum ($t = 25$ bis 60 °C)
- Trogdrehzahl ($U = 35 - 80$ m · min⁻¹)
- Natriumgehalt im Quecksilber ($c_{\text{Na}} = 0,3$ bis $0,95\%$)
- Hilfsanode im Zementationsraum ($D_{\text{H}} = 0$ bis 25 A/m²)

Ferner wurde einer genauen Ermittlung der Natriumausnutzung bei der Zementation und der Quecksilberstaubbildung in Abhängigkeit der verschiedenen Versuchsbedingungen besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

Alle Versuchsreihen wurden mit technischer Natronlauge und betrieblicher Aufschlußlauge, deren V₂O₅-Gehalt nach Abkühlung und Sedimentation der auskristallisierten Salzpartikel in der Regel bei 20 mg/l lag, durchgeführt.

Zusammenfassend lassen sich aus den angestellten Untersuchungen nachfolgende optimale Betriebsdaten für den kontinuierlichen Betrieb der 1-m²-Zementationszelle ableiten:

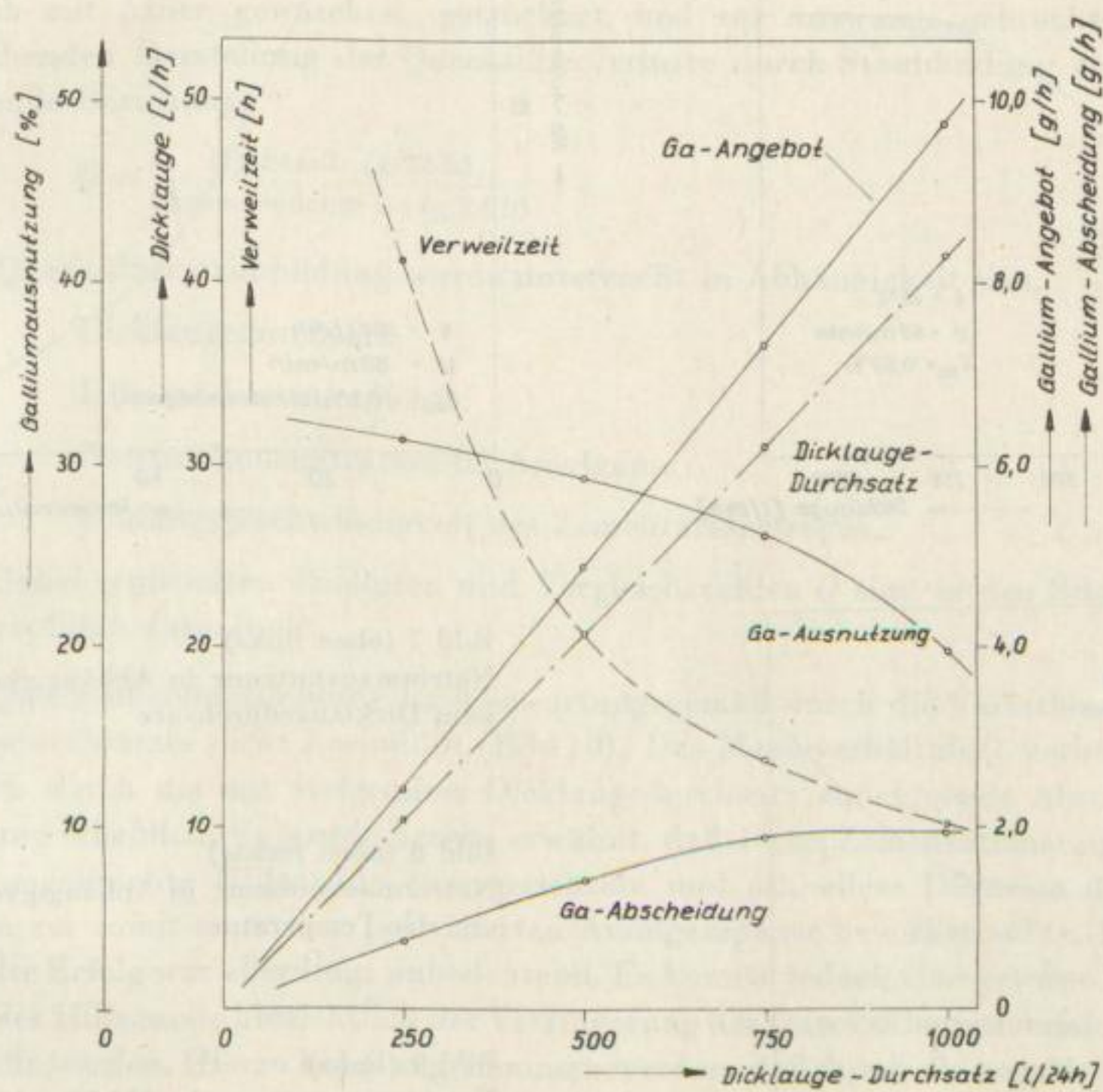
- | | |
|---------------------------------------|---------------------------------|
| 1. Dicklaugedurchsatz: | $V = 0,75$ m ³ /24 h |
| 2. Temperatur der Lauge: | $t = 20$ bis 30 °C |
| 3. Umfangsgeschwindigkeit des Troges: | $U = 60$ m · min ⁻¹ |
| 4. Na-Konzentration im Quecksilber: | $c_{\text{Na}} = 0,9\%$ |
| 5. Hilfsanodenstromdichte: | $D_{\text{H}} = 0$ |

Die Wirksamkeit der im Zementationsraum angebrachten Hilfsanode war in bezug auf eine Verbesserung der Zementation geringfügig; ihr Einsatz erbrachte keine besonderen Vorteile.

Unter diesen Betriebsbedingungen ergaben sich folgende spezifische Leistungswerte:

- | | |
|------------------------------------|--|
| Spezifische Abscheidungsleistung: | $L = 42$ bis 46 g Ga/m ² , 24 h |
| Na-Ausnutzung bei der Zementation: | $\eta = 10$ bis $15,5\%$ |
| Quecksilberverluste: | $V_{\text{Hg}} \leq 1,0$ kg/kg Ga |

In Bild 6 sind in einer zusammenfassenden Darstellung die Betriebseigenschaften der 1-m²-Zementationszelle in Abhängigkeit vom Dicklaugedurchsatz wiedergegeben. Es ist ersichtlich, daß bei einem Laugedurchsatz von 0,75 m³/24 h die Grenze der Leistungsfähigkeit dieser Zelle annähernd erreicht ist. Die Ausnutzung des Galliuminhaltes der Dicklauge beträgt hierbei 26%.



Kenngröße (1 m ² -Zelle)	Dicklaugedurchsatz			
	250 l/24 h	500 l/24 h	750 l/24 h	1000 l/24 h
Dicklauge-Durchsatz (l/h)	10,4	20,8	31,2	41,6
Verweilzeit (h)	41,3	20,7	13,8	10,3
Gallium-Angebot (g/h)	2,44	4,90	7,34	9,76
Gallium-Abscheidung (g/h)	0,77	1,44	1,92	1,95
Gallium-Ausnutzung (%)	31,5	29,4	26,2	19,9

Bild 6. Zusammenstellung von Kenngrößen der 1-m²-Zelle in Abhängigkeit vom Dicklaugedurchsatz

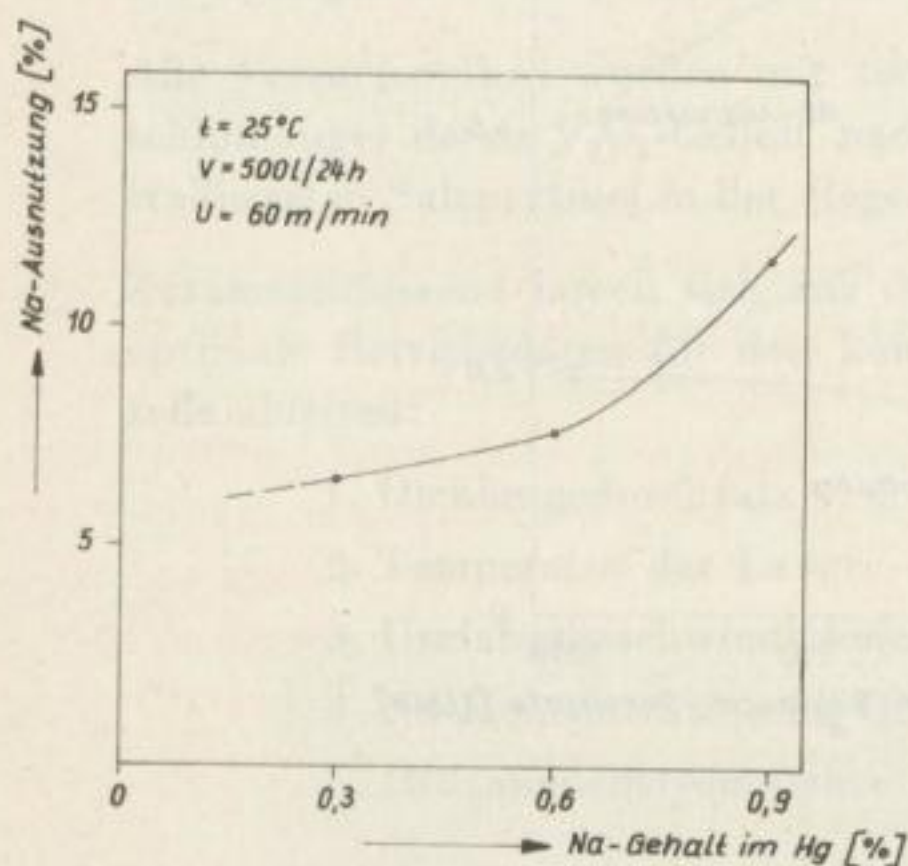
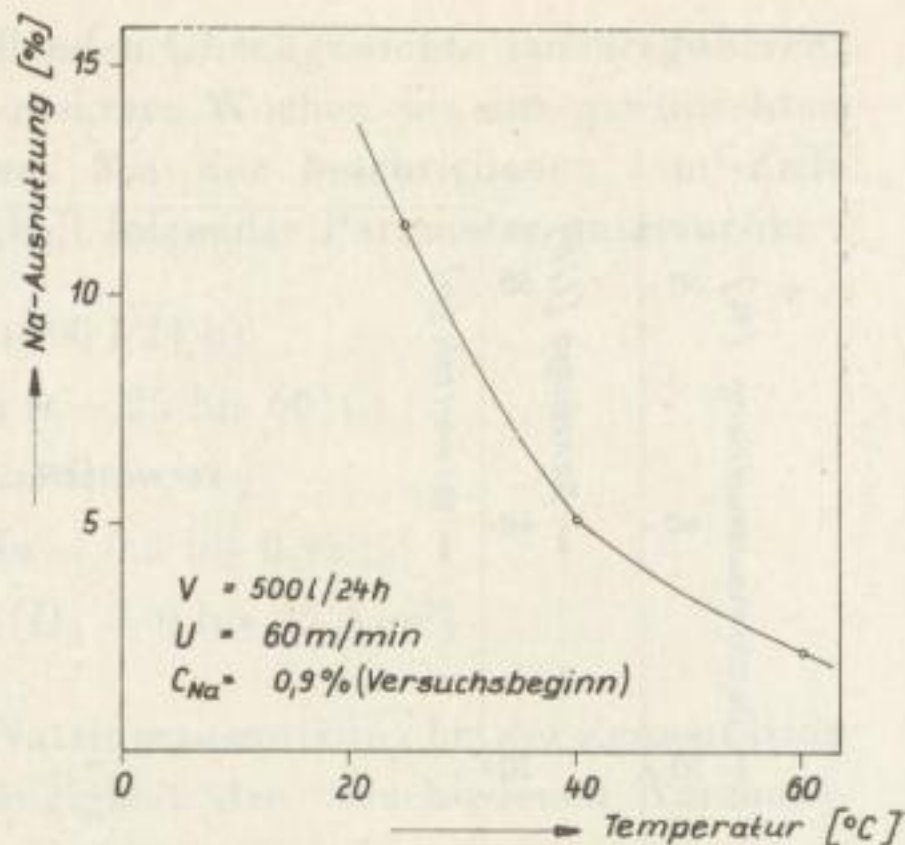
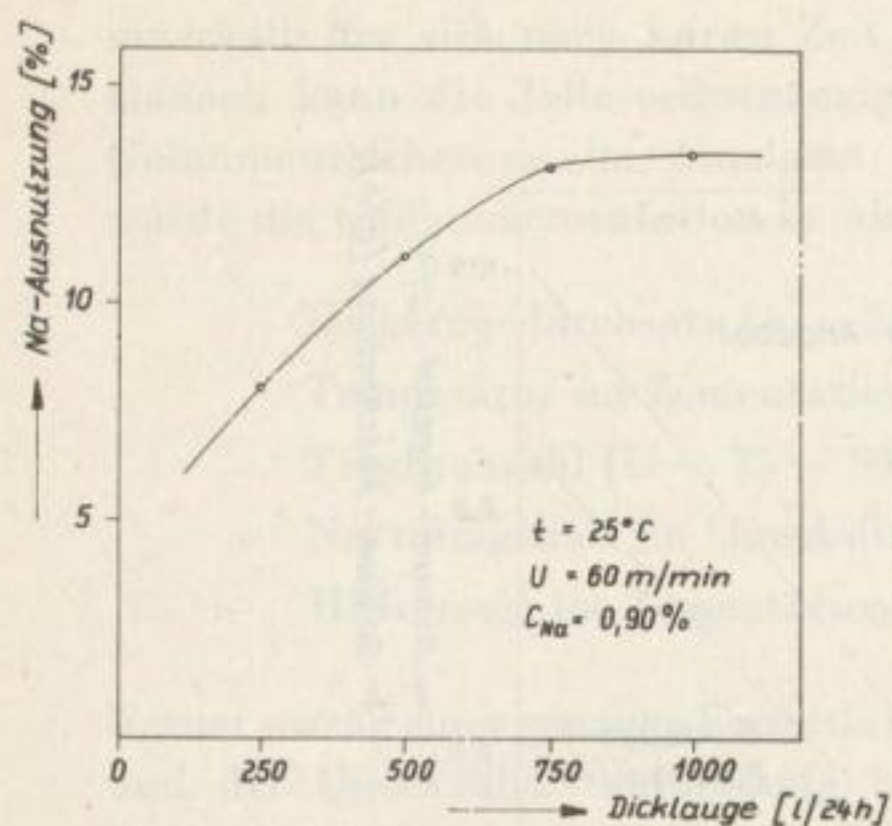


Bild 7 (oben links)
Natriumausnutzung in Abhängigkeit vom Dicklaugedurchsatz

Bild 8 (oben rechts)
Natriumausnutzung in Abhängigkeit von der Temperatur

Bild 9 (links)
Natriumausnutzung in Abhängigkeit vom Natriumgehalt des Amalgams

In den Bildern 7, 8 und 9 sind die Ergebnisse der Untersuchungen zur Feststellung der Natriumausnutzung bei der Zementation in Abhängigkeit vom Dicklaugedurchsatz, der Zementationstemperatur und des Na-Gehaltes im Amalgam dargestellt. Hierbei ist besonders augenscheinlich das Absinken der Natriumausnutzung mit steigender Temperatur (Bild 8). Im Gegensatz zu einigen bisher bekannt gewordenen Ansichten nimmt ebenso wie die spezifische Abscheidungsleistung auch — wie aus Bild 9 hervorgeht — die Natriumausnutzung mit steigendem Natriumgehalt im Amalgam zu.

Untersuchungen zur Quecksilberstaubbildung

Zur vergleichbaren Messung des im Zementationsaggregat gebildeten Quecksilberstaubes wurde unterhalb der Laugenoberfläche eine möglichst große Scheibe angebracht, auf der der Staub sedimentierte und von dort entnommen werden konnte.

Nach der Entfernung der mit dem Hg-Staub vermischten Ablagerungen teilreduzierter Niederschläge durch Dekantieren im schwach-sauren Medium wurde der Staub mit Äther gewaschen, getrocknet und zur Auswaage gebracht. Zur vergleichenden Darstellung der Quecksilberverluste durch Staubbildung eignete sich folgende Beziehung:

$$Q = \frac{\text{Hg-Staub (g/24 h)}}{\text{abgeschiedenes Ga (g/24 h)}} \quad (14)$$

Die Quecksilberstaubbildung wurde untersucht in Abhängigkeit von

Dicklaugedurchsatz,

Hilfsanodenstromdichte,

Natriumkonzentration im Amalgam,

Umfangsgeschwindigkeit des Zementationstroges.

Die dabei ermittelten absoluten und Vergleichszahlen Q sind in den Bildern 10 bis 13 graphisch dargestellt.

Die Quecksilberstaubbildung wird erwartungsgemäß durch die Variation des Dicklaugedurchsatzes nicht beeinflusst (Bild 10). Das Masseverhältnis Q verbessert sich jedoch durch die mit steigendem Dicklaugedurchsatz zunehmende Abscheidungsleistung erheblich. Es wurde bereits erwähnt, daß die im Zementationsraum zusätzlich angebrachte Hilfsanode eine gerichtete und schnellere Diffusion der Ga^{+++} -Ionen zur somit negativen polarisierten Amalgamphase bewirken sollte. Der damit erzielte Erfolg war allerdings unbedeutend. Es konnte jedoch eine gewisse Wirksamkeit der Hilfsanode hinsichtlich der Verringerung der Quecksilberpulverisierung festgestellt werden. Hierzu kann angenommen werden, daß durch die negative Polarität des Amalgams die Abspaltung von Hg-Metalltröpfchen bzw. die Bildung von Hg-Staub an der Phasengrenzfläche erschwert wird (Bild 11).

Mit der Erhöhung der Umfangsgeschwindigkeit des Zementationstroges nimmt erwartungsgemäß die Hg-Staubbildung oberhalb eines kritischen Grenzwertes

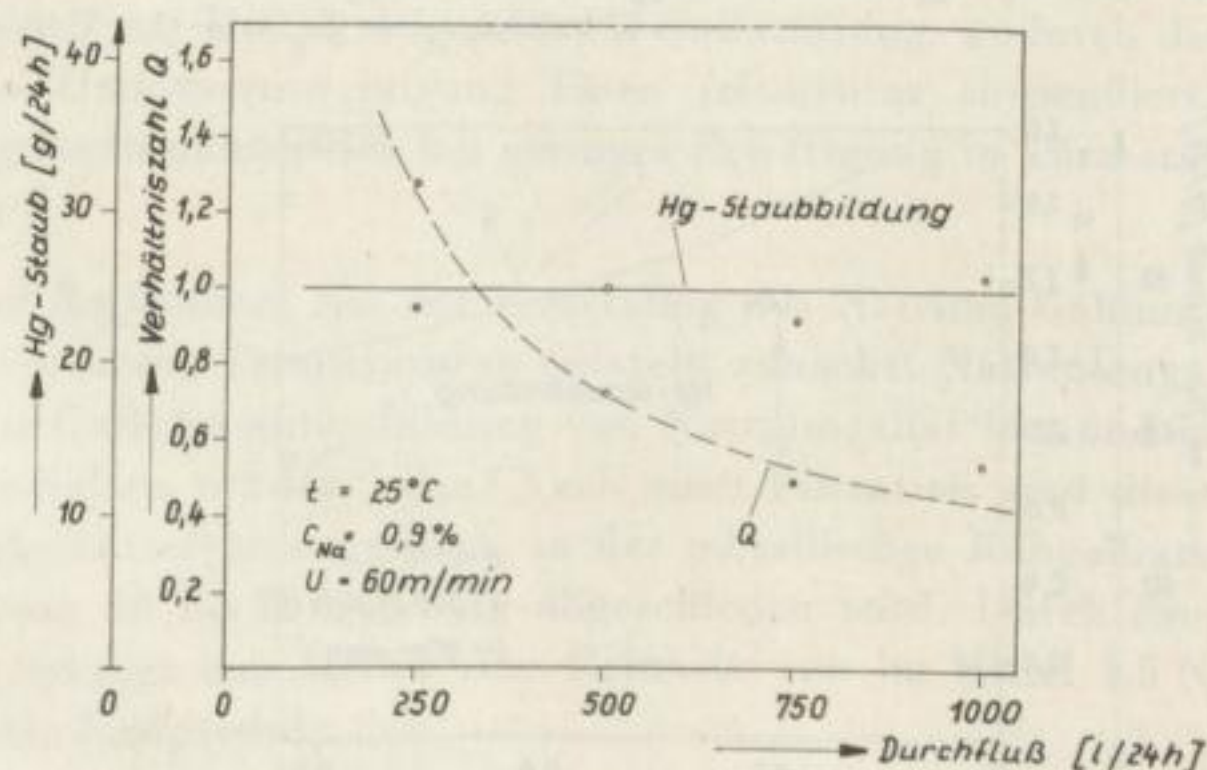


Bild 10. Quecksilberstaubbildung in Abhängigkeit vom Dicklaugedurchsatz

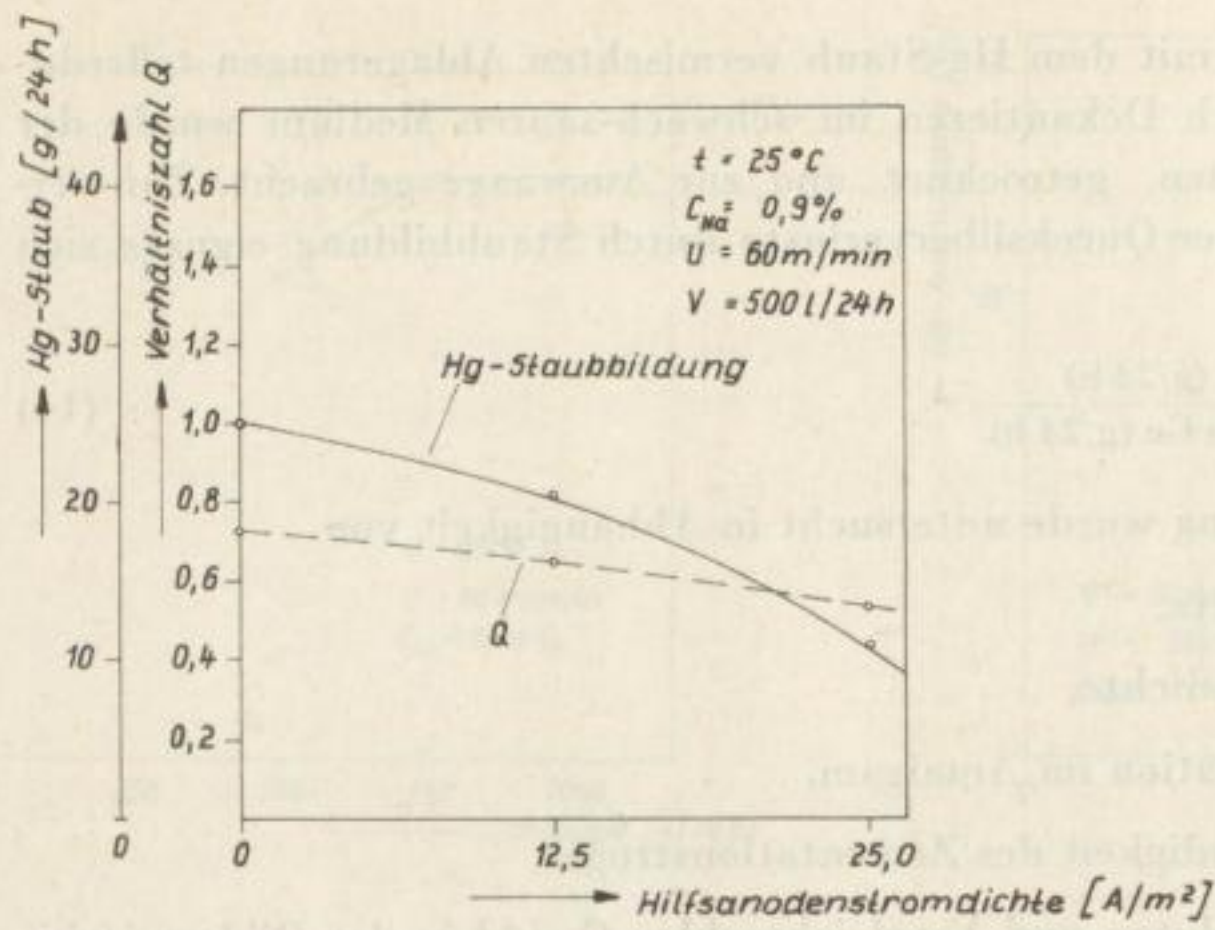


Bild 11. Quecksilberstaubbildung in Abhängigkeit von der Hilfsanodenstromdichte

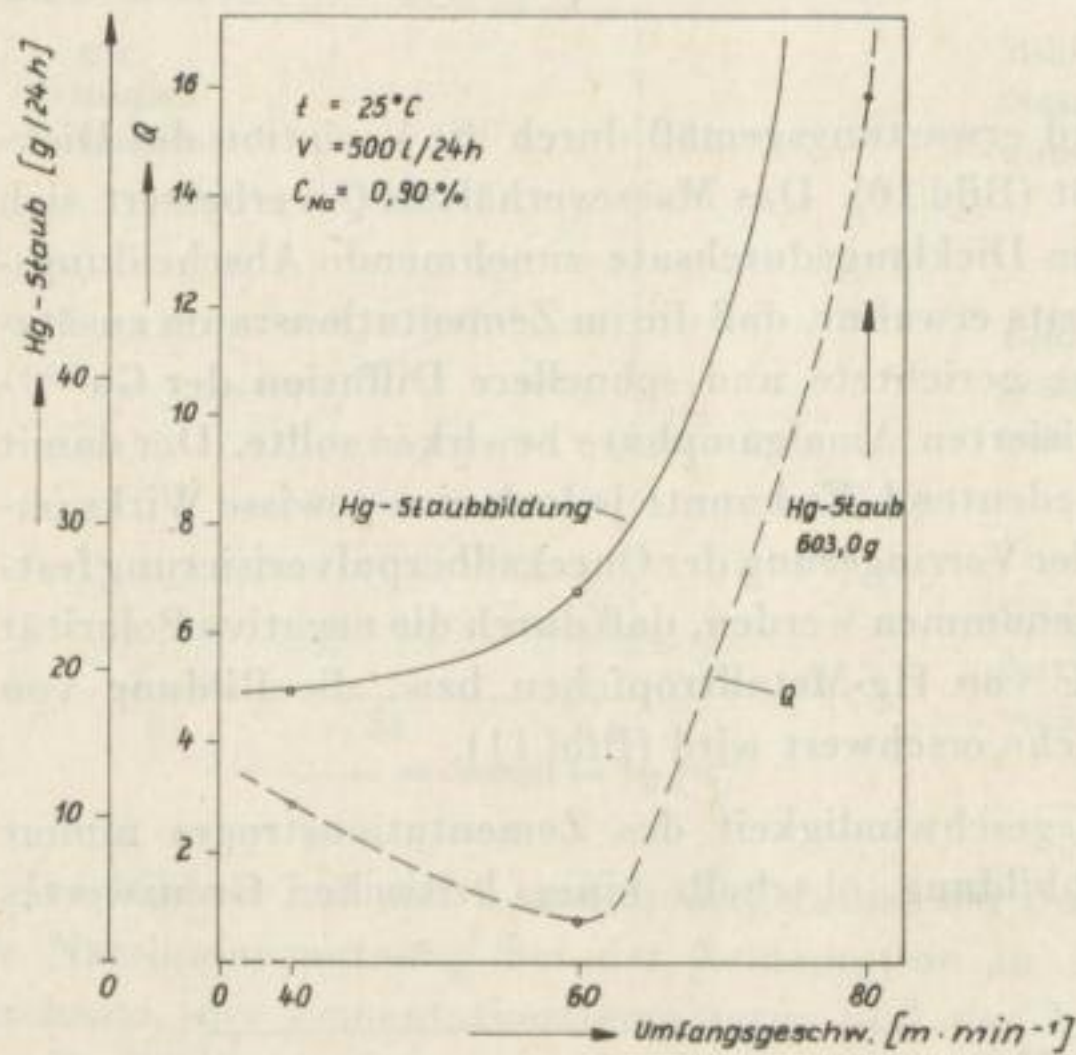


Bild 12. Quecksilberstaubbildung in Abhängigkeit von der Trogdrehzahl

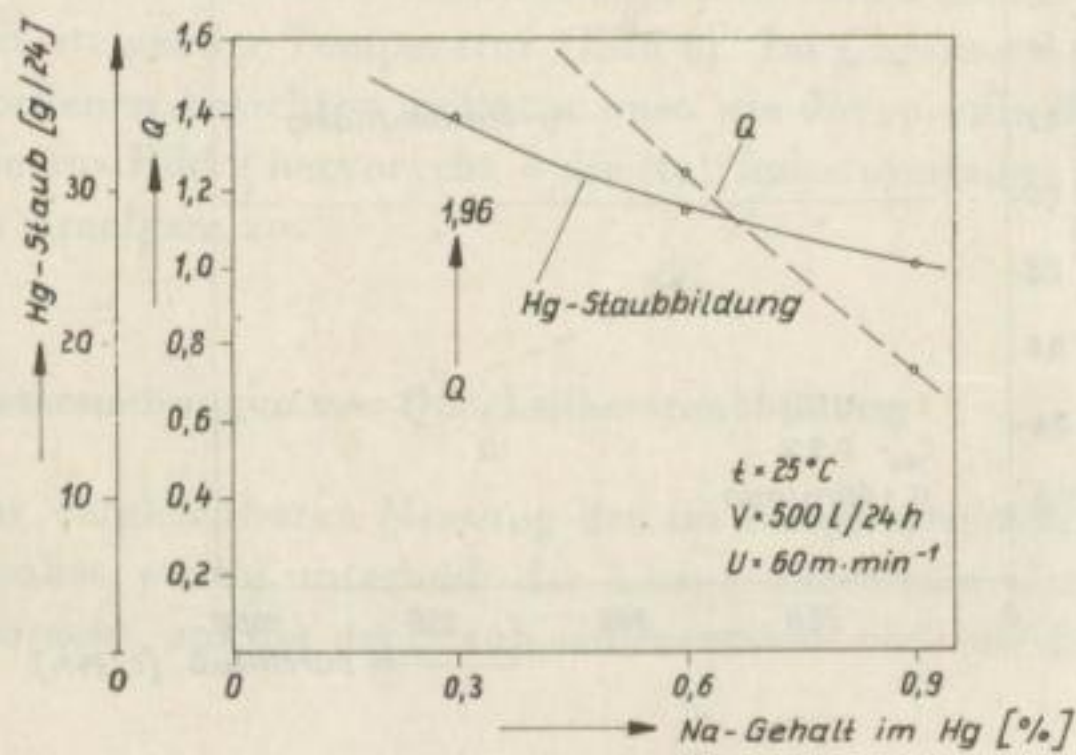


Bild 13. Quecksilberstaubbildung in Abhängigkeit vom Natriumgehalt im Amalgam

sprunghaft zu. Als obere Grenze wurde eine Drehzahl entsprechend einer Umfangsgeschwindigkeit $U = 60 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ ermittelt. Q weist hier ein Minimum auf, da mit zunehmender Trogdrehzahl die Galliumabscheidung nur geringfügig, die Hg-Staubbildung jedoch in starkem Maße ansteigt (Bild 12).

Der Natriumgehalt im Quecksilber übt demgegenüber einen wesentlich geringeren Einfluß aus. Aus Bild 13 geht hervor, daß die geringste Hg-Staubbildung bei einem Na-Gehalt im Quecksilber von 0,9% auftritt. Die Erklärung hierfür kann darin liegen, daß das teigige Amalgam im Gegensatz zum flüssigen Quecksilber bzw. Amalgam auf Grund seiner viskosen Beschaffenheit weniger zur Pulverisierung neigt.

Im Zusammenhang mit diesen Versuchen wurde die abgehende Dicklauge ständig hinsichtlich ihres Gehaltes an Hg-Staub überprüft und die Oberfläche des Amalgams auf Hg-Staubablagerungen kontrolliert. Störungen durch Quecksilberstaub traten während einer 1,5jährigen Erprobungszeit nicht auf.

Besondere Maßnahmen zur Nachreinigung der abgehenden Laugen sind nicht erforderlich. Diese Laugen werden lediglich kontinuierlich einem größeren Behälter, welcher mit einem Überlauf versehen ist, zum Abstehen zugeführt.

Beschreibung der Pilotanlage

Im Bild 14 ist das Lautawerker Zementationsverfahren, nach dem die zu beschreibende Pilotanlage arbeitet, schematisch dargestellt. Es gliedert sich im wesentlichen in drei Teile:

1. *Laugenkreislauf* mit Vanadinrohsalzabscheidung und Klärung der die Zementationsanlage verlassenden Aufschlußlauge.
2. *Quecksilberkreislauf* einschließlich Zersetzung des Na-Ga-Amalgams und Reinigung des Quecksilbers im Bedarfsfall. (Eine Säurebehandlung des Quecksilbers ist nur in größeren Zeitabständen erforderlich. In der Regel genügt ein der Zersetzung nachgeschalteter Waschprozeß mit H_2O_2 -haltiger Fe-III-Sulfatlösung, wodurch die im Quecksilber enthaltene Hauptverunreinigung Eisen (elementar suspendiert) neben anderen Verunreinigungen namentlich bei geringer Erwärmung in kürzester Zeit entfernt werden kann.)
3. *Galliumrohelektrolyse und Raffination*. Bei der Zersetzung des Natrium-Gallium-Amalgams mit Wasser bei höheren Temperaturen entsteht zunächst Natronlauge, in der sich nachfolgend das Gallium unter Bildung von Natriumgallat löst und in beliebiger Konzentration erhalten werden kann. Nach einer Filtration wird diese Gallatlauge direkt der Rohelektrolyse zugeführt, in der metallisches Rohgallium mit einer Stromausbeute von 60 bis 80% flüssig abgeschieden wird. Durch eine abschließende Raffination erlangt das Metall eine Reinheit von im Mittel 4,5 N und stellt in dieser Form das Endprodukt dar.

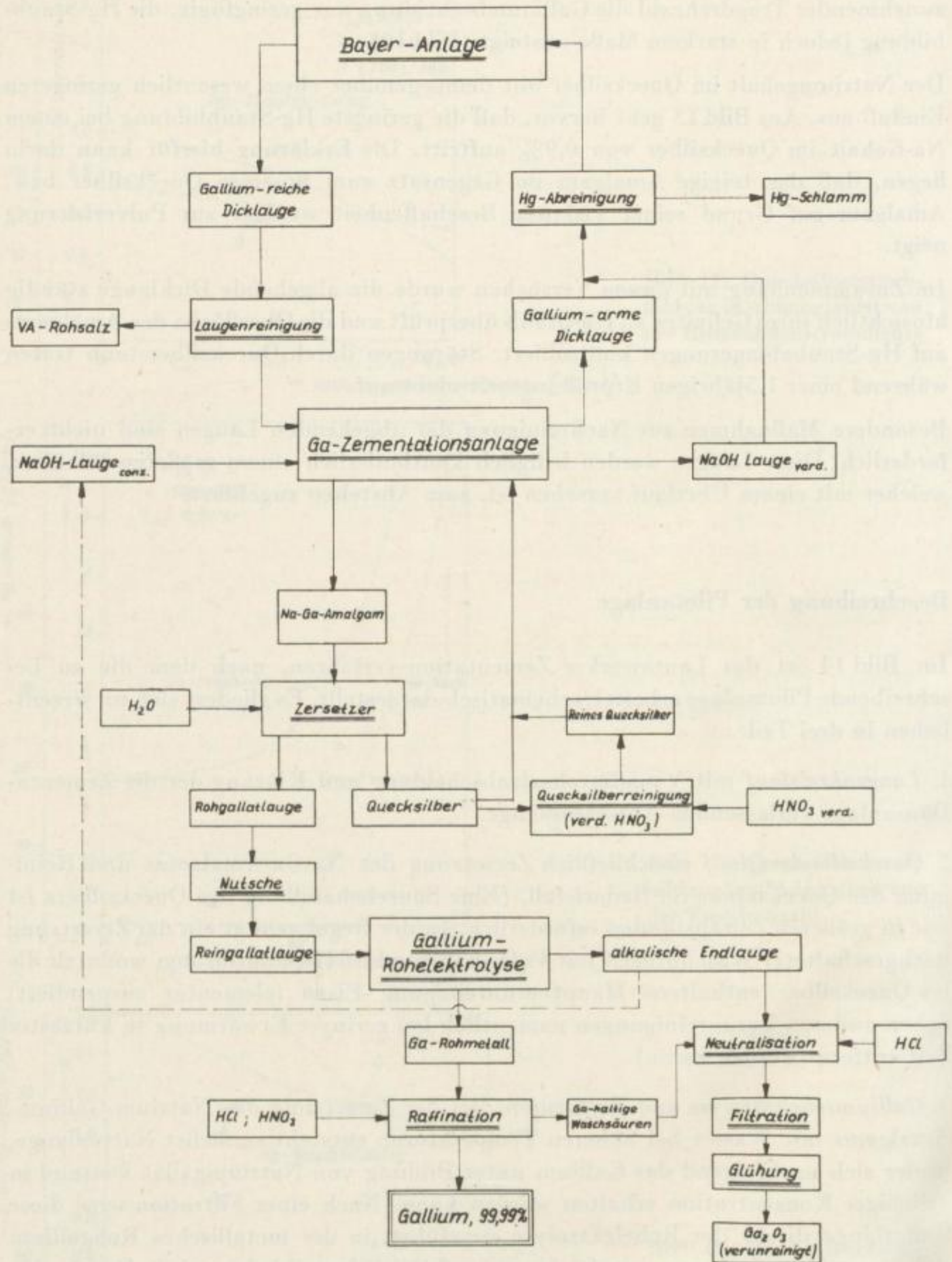


Bild 14. Schema der Gallium-Gewinnung nach dem Lautawerker Zementationsverfahren

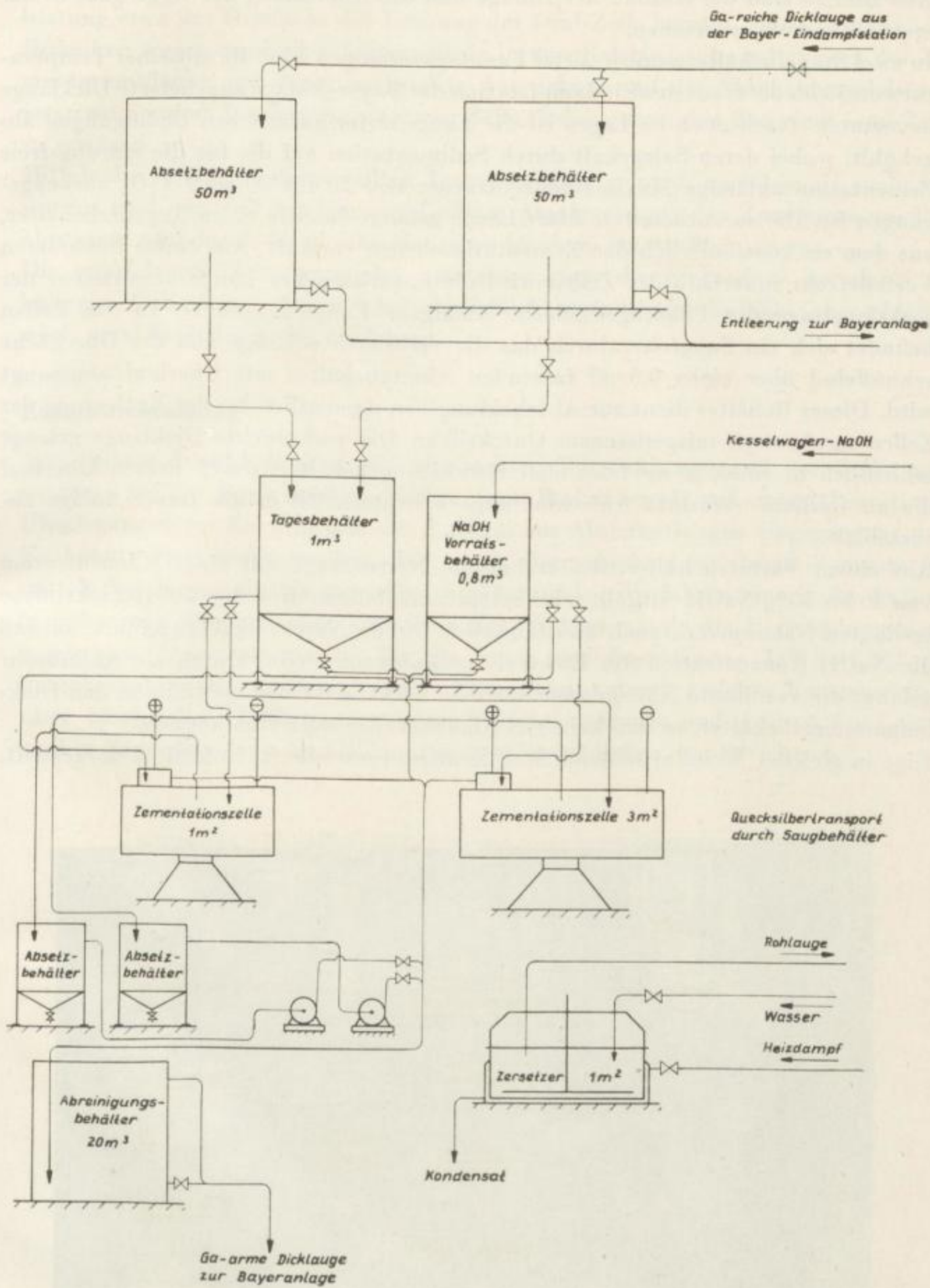


Bild 15. Aufbau der Gallium-Pilotanlage

Aus Bild 15 sind der Aufbau der Anlage und die Anordnung der Aggregate in der ersten Baustufe zu ersehen.

In zwei Stapelbehältern mit je 50 m^3 Fassungsvermögen wird die mit einer Temperatur von 55 bis 60°C aus der Eindampfstation der Bayer-Anlage angelieferte Dicklauge bevorratet. Nach etwa 10 Tagen ist die Lauge unter natürlichen Bedingungen abgekühlt, wobei deren Salzgehalt durch Sedimentation auf die für die störungsfreie Zementation zulässige Maximalkonzentration von 20 bis $30 \text{ mg/l V}_2\text{O}_5$ zurückgegangen ist. Die so vorbereitete klare Lauge gelangt dann in einen Regulierbehälter, aus dem sie kontinuierlich den Zementationszellen vorläuft. Aus einem besonderen Verteilerrohr innerhalb der Zellen wird die unverbrauchte Lauge unmittelbar der reaktionstragenden Phasengrenzfläche Amalgam-Lauge zugeführt. In den Zellen befindet sich ein Saugrohr, durch das die verbrauchte Lauge von der Oberfläche schnüffelnd über einen $0,5 \text{ m}^3$ fassenden Absetzbehälter mit Überlauf abgesaugt wird. Dieser Behälter dient zur Abscheidung von namentlich bei der Entleerung der Zellen mechanisch mitgerissenem Quecksilber. Die verbrauchte Dicklauge gelangt schließlich in einen 20 m^3 fassenden Beruhigungsbehälter, durch dessen Überlauf die an Gallium verarmte Aufschlußlauge kontinuierlich in die Bayer-Anlage zurückfließt.

Aus einem Vorratsbehälter, der technische Natronlauge mit einer Konzentration von 46 bis 50% NaOH enthält, wird entsprechend dem durch die NaOH-Elektrolyse bedingten Natriumverbrauch kontinuierlich frische Natronlauge zugeführt, so daß die NaOH-Konzentration des Elektrolyten konstant bleibt. Durch ein Abflußrohr gelangt die verdünnte Natronlauge aus dem Elektrolyserohr ebenfalls in den Dicklaugesammelbehälter, so daß keinerlei Alkaliverluste auftreten können.

Eine in gleicher Weise arbeitende 3-m^2 -Zementationszelle ist in Bild 16 dargestellt.

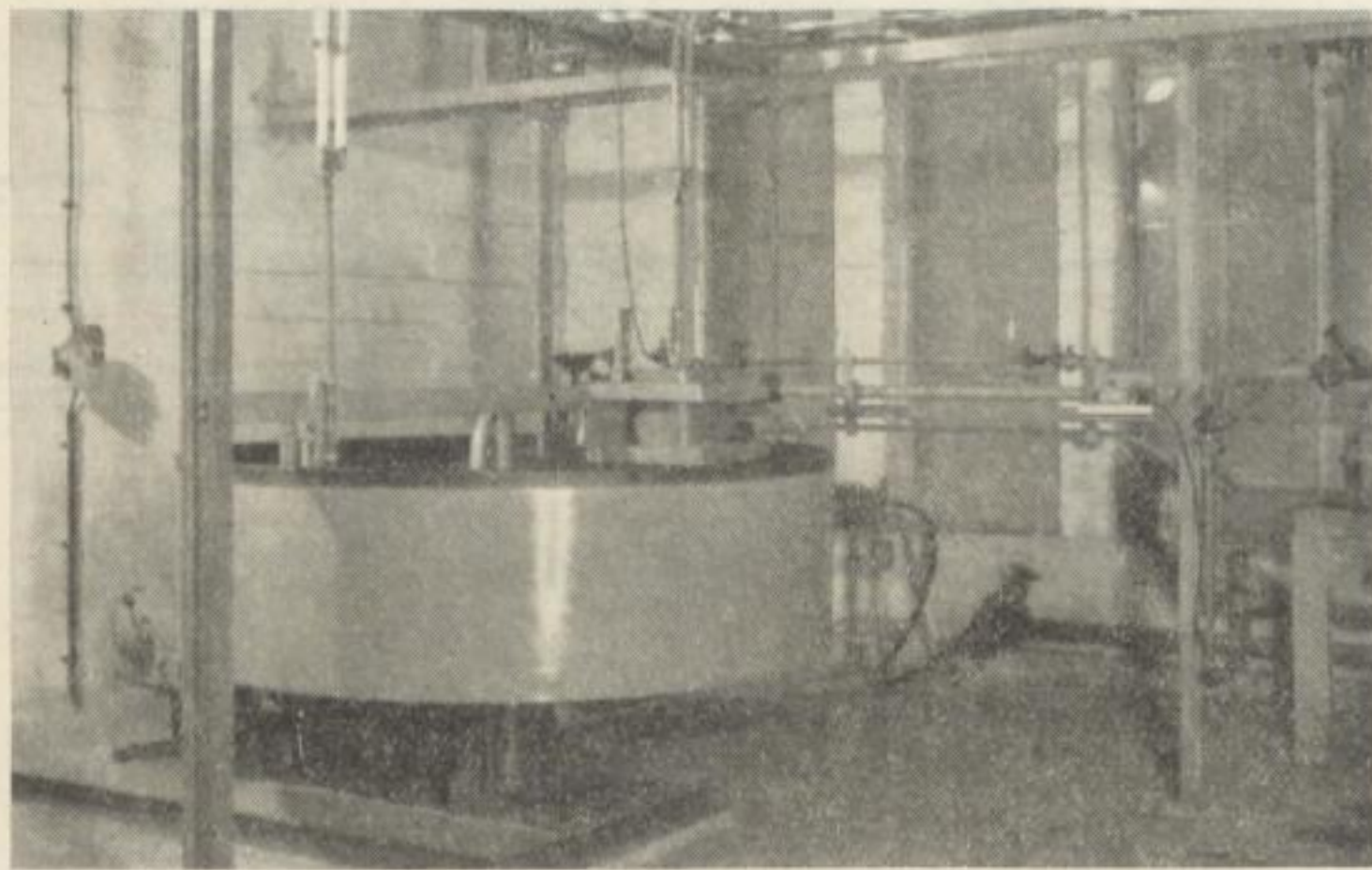


Bild 16. Ansicht einer 3-m^2 -Zementationszelle

Aus den Produktionsergebnissen dieser Zelle geht hervor, daß deren Abscheidungsleistung etwa das Dreifache der Leistung der 1-m²-Zelle beträgt, so daß anfängliche Bedenken wegen zu starker Unterschiede in den Relativgeschwindigkeiten der Zementationsfläche und deren nachteilige Auswirkung auf die Abscheidungsleistung zerstreut wurden. Die Ergebnisse dieser Zelle sind angetan, den Bau einer 5-m²-Zelle zu erwägen.

Mittels der in Bild 17 dargestellten Transportbehälter wird, nachdem sie evakuiert worden sind, ein Teil des Natrium-Gallium-Amalgams aus den Zementationszellen abgesaugt und durch die gleiche Menge an frischem Quecksilber ersetzt.

Die nachfolgende Zersetzung des Amalgams sowie die Elektrolyse der dabei erhaltenen Gallatlauge, bei welcher schließlich metallisches Gallium abgeschieden wird, vervollständigen das Verfahren.

Zusammenfassung

Nach einem Überblick über den allgemeinen Entwicklungsstand der Galliumgewinnung auf der Basis der Verarbeitung von Bauxit wurde auf einige theoretische Überlegungen zur Zementation von Gallium aus Aluminatlaugen eingegangen.

Es konnte festgestellt werden, daß die Galliumabscheidung durch Zementation mittels Natriumamalgams gegenüber herkömmlichen Verfahren eine Reihe technischer und ökonomischer Vorteile bietet. Sodann wurde die Entwicklung einer neuartigen Zementationszelle, für die unter der Bezeichnung DWP 27.321 [8] Patentschutz erteilt worden ist, unter Einbeziehung damit erzielter Versuchsergebnisse beschrieben. Erläuterungen zum Verfahrensschema und Aufbau der Lautwerker Versuchsanlage zur Galliumzementation schließen den Bericht ab.

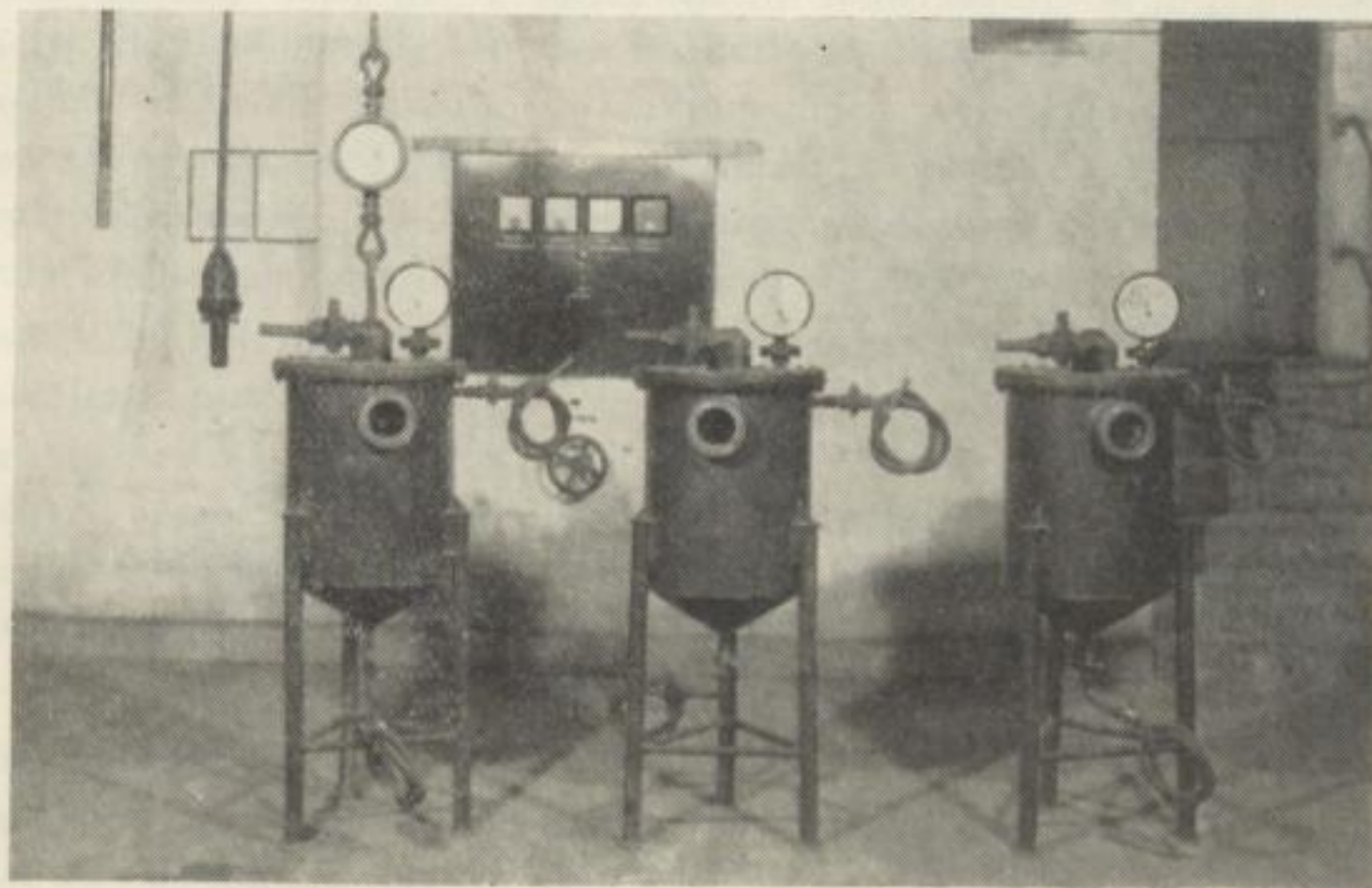
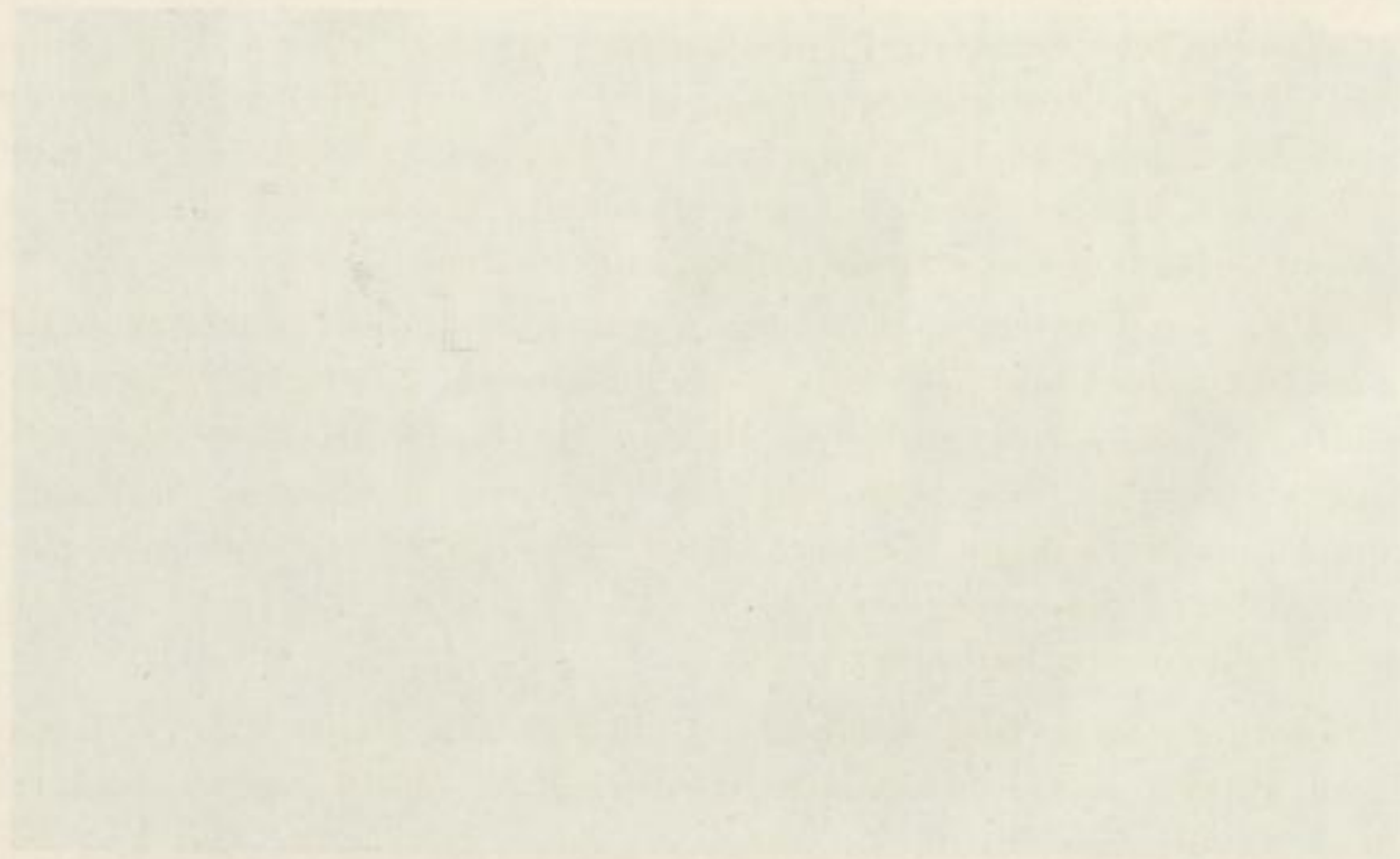


Bild 17. Quecksilbertransportbehälter

Literatur

- [1] *Bielfeldt, K., und M. Laspeyres:* Die Gewinnung des Galliums als Nebenprodukt der Aluminiumoxiderzeugung. *Erz-Metall* **12** (1959) S. 173 ff.
- [2] *Breteque, P.:* Etudes sur le Gallium. Dissertation Lausanne; Imprimerie Vaudoise, 1955
- [3] *Landi, M. F.:* Ricupero del gallio del Liquidi alcalini del ciclo BAYER per elettrolisi su catodo rotante di mercurio. *Alumino* **28** (1959) Nr. 5, S. 219–224
- [4] *Reisner, K.-H.:* Gallium-Gewinnung aus Aluminatlaugen unter Einsatz von radioaktivem Ga^{72} . Diplom-Arbeit, Bergakademie Freiberg/Sa. 1960
- [5] *Lange, A., und Chr. Fischer-Bartelk:* Verfahren und apparative Einrichtungen zur Galliumgewinnung aus Aluminatlaugen. *Bergakademie* **8** (1962) S. 556-563
- [6] *Huszk, P., u. M.:* DBP-Auslegeschrift Nr. 1.137.557, 15. 10. 1959/4. 10. 1962
- [7] *Bielfeld, K., und M. Laspeyres:* DBP-Auslegeschrift Nr. 1.115.031, 12.8.1959/12. 10. 1961
- [8] *Reisner, K.-H., und K.-H. Starosta:* DWP Nr. 27.321, 29. 6. 1962/ 25. 2. 1964



Komplexometrische Bestimmung des Galliumgehaltes der Aluminatlaugen

Von *Károly Solymár*, Budapest, und *István Somosi*, Ajka

Einleitung

Die industrielle Herstellung des Galliums erfolgt heutzutage im allgemeinen durch Elektrolyse der Tonerdebetriebslaugen [1] [2]. In Interesse der Betriebskontrolle ist eine solche Analysenmethode nötig, wodurch das Gallium verhältnismäßig schnell und mit großer Genauigkeit bestimmt werden kann, sowohl in den zu elektrolysierenden Aluminat- oder Dicklaugen wie auch im sich als Zwischenprodukt ergebenden Ga-Konzentrat.

Unter den für klassisch geltenden gravimetrischen Bestimmungsmethoden [3] ergibt das nach Ätherextraktion durchgeführte Ausfällen mit 5,7-Dibrom-Hydroxychinolin die besten Resultate [1]. Zu Serienanalysen kann – wenn eine Genauigkeit von $\pm 10\%$ genügt – auch die Spektralanalysenmethode von *I. Kotsis* erfolgreich angewandt werden [4]. In den letzten Zeiten hat sich die photometrische Bestimmung des Galliums [5] z. B. mit Rhodamin [6], Gallion [7] oder Malachitgrün [8] besonders verbreitet. Es soll noch der kolorimetrische Ionenaustausch [9], weiterhin die fluorometrische Bestimmung [10] des Galliums erwähnt werden. *Doležal* und Mitarbeiter führten die Bestimmung des Galliums nach vorhergehender Trennung, mit Hilfe von Äthylendiamin-Tetraessigsäure (ÄDTE) bzw. mit Polarograph durch [11]. Zum Endpunktanzeigen bei komplexometrischer Titration schlägt *I. Sajó* [12] das Vanadium(V)-Komplexonat-Diphenylkarbazon-System vor.

An Hand der zur Verfügung stehenden Angaben kann das Gallium im pH-Bereich von 3 bis 10 komplexometrisch [13] bestimmt werden. Zur unmittelbaren Titration kann in mit Essigsäure gepuffertem Medium bei einem pH-Wert zwischen 3 und 3,5 Cu-PAN oder Pyrokatechinviolett [11] verwendet werden. In essigsauerem Medium kann die Endpunktanzeige bei einem pH-Wert von 2,8 mit Gallozyanin erfolgen, während man zwischen pH = 4,5 und 6 in ultraviolettem Licht mit Morin einen fluoreszierenden Endpunkt erhält.

Den Literaturangaben nach kann das Gallium auch durch Zurücktitrieren [13] bestimmt werden, wobei das Zurücktitrieren des ÄDTE-Überschusses in Anwesenheit von Kryochromschwarz T, mit Blei- oder Zink-Meßlösung bei pH = 9,5 erfolgt. Wird eine Zink-Meßlösung bei pH = 5 angewendet, so eignet sich zum

Endpunktanzeigen beim Zurückmessen des ÄDTE-Überschusses das Ferro-Ferri-zyanid-Dimethylnaphthydin-System. Mit Wismut-Meßlösung kann der Überschuß an ÄDTE zwischen $\text{pH} = 2$ und 3 in Anwesenheit von Xylenolorange-Indikator zurückgemessen werden. In Anwesenheit von Vanadium(V)-Komplexonat-Diphenylkarbazon kann das Gallium im pH -Bereich $4,5$ bis 5 mit ÄDTE-Meßlösung sehr gut titriert werden. Die Bestimmungsgrenzen liegen zwischen $\text{pH} = 3,5$ und $6,8$; über $\text{pH} = 6,8$ ist das System unbrauchbar, da das Diphenylkarbazon in diesem Fall schon als Säure-Basis-Indikator wirkt. Der Endpunkt läßt sich in Anwesenheit von ein wenig Methylenblau schärfer wahrnehmen. Farbenumschlag: von Rot in farblos bzw. – mit Methylenblau – von Violett in blasses Bläulichgrün.

Bei der Galliumbestimmung wird im allgemeinen so verfahren, daß die gravimetrische, photometrische oder titrimetrische Bestimmung der chemischen Abscheidung bzw. der Extraktion nachfolgt. *Doležal* und Mitarbeiter [11] führen die Bestimmung – die vor allem für während der Gasreinigung entstehenden Flugstaub angewendet wird – z. B. so aus, daß sie nach Abscheidung mit Schwefelwasserstoff, ätherischer Chloridextraktion und nachfolgendem Ausfällen mit Kupferron Galliumoxid erhalten, worin das Gallium volumetrisch oder gravimetrisch bestimmt wird. Die Bestimmung nimmt daher viel Arbeit und Zeit in Anspruch.

Auch die Aluminatlaugen der Tonerdefabriken enthalten eine Vielzahl von Verunreinigungen; dabei wird die Bestimmung auch durch den sehr hohen Al-Gehalt gestört. Eine weitere Schwierigkeit bedeutet im Falle von photometrischen Bestimmungen die von Huminsäuren stammende bräunlichrote Farbe der Laugenlösungen.

Im Laufe der Ausarbeitung unserer unten beschriebenen Methode wurde die Möglichkeit und Genauigkeit der komplexometrischen Titration vorerst mit Hilfe von synthetischen Gallatlösungen von bekanntem Ga-Gehalt überprüft. Als Indikator bewährte sich das Vanadium(V)-Komplexonat-Diphenylkarbazon-System am besten. Nachher wurde die Vorbereitungsart der zu titrierenden Lösung durch Ätherextraktion der salzsauren Lösung untersucht. Danach wurden Galliumbestimmungen in künstlich verunreinigten Aluminatlösungen nach Ätherextraktion mit ÄDTE-Lösung titrimetrisch durchgeführt. Schließlich überprüften wir unsere auf diese Art entwickelte Methode durch Bestimmung des Ga-Gehaltes von Betriebslaugen bei Anwendung von Ga-Zugaben.

Unsere Analysenmethode besteht aus der Ätherextraktion der salzsauren Lösung, aus Zurücklösen der ätherischen Phase in Lauge und endlich aus der Titration der Pufferlösung mit ÄDTE.

Extraktion mit Äther

Die Ätherextraktion des Galliums wurde von *Swift* [14], weiterhin von *Wada* und *Ishii* [15] untersucht.

Die Löslichkeit von GaCl_3 in Äther hängt stark von der HCl -Konzentration ab. *Swift* extrahierte 50 cm^3 salzsaure Lösung ($\text{Ga}_2\text{O}_3 = 137 \text{ mg/l}$) in Äther, der mit

Salzsäure entsprechender Konzentration im voraus gesättigt wurde. Die prozentuale Menge des extrahierten Galliums in Abhängigkeit vom HCl-Gehalt der Lösung ist in der Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1. Prozentuale Menge des extrahierten Galliums

n HCl	extrahiertes Ga [%]	n HCl	extrahiertes Ga [%]
1,97	2,4	5,45	97,9
3,07	14,8	5,91	96,9
3,80	80,0	6,92	82,5
4,90	96,7	7,92	25,5

Wada und *Ishii* extrahierten 20 cm³ 100 mg bzw. 1 mg Ga enthaltende salzsaure Lösung mit 30 cm³ Äther. Ihre Ergebnisse sind aus der Tabelle 2 ersichtlich.

Tabelle 2. Extraktion salzsaurer Lösung mit 30 cm³ Äther

n HCl	in Lösung gebliebenes Ga [%]	
	aus 100 mg	aus 1 mg
6,5	9,8	0,3
6,0	0,7	0
5,5	0,5	0
5,0	1,0	0,1
4,5	1,0	0,1
4,0	4,3	0,4

Den beschriebenen Untersuchungen nach ist die optimale HCl-Konzentration 5,5 bis 6,0 n HCl, und mit zweifachem Ausschütteln kann das Gallium praktisch vollkommen in die ätherische Phase übertragen werden.

Unseren eigenen Versuchen nach gehen in einem Medium von 5,5 bis 6,0 n HCl mit einer Extraktion ungefähr 90% des Galliums in die ätherische Phase über, nach zweifacher Extraktion aber 97 bis 99%. Das Auslösen des Galliums mit NaOH aus den vereinigten ätherischen Phasen war aber auch nicht vollkommen. So gierten 5 bis 10% weniger Gallium in die zu titrierende Lösung. Dies muß bei den Bestimmungen als Korrektur in Betracht gezogen werden.

Wada und *Ishii* schlagen zweifache Extraktion und dreifaches Auswaschen mit Salzsäure vor. Sie stellten fest, daß außer GaCl₃ (in Chloridform) 76,5% von Mo, weiterhin beinahe die Gesamtmenge von Fe und Au und in sehr geringem Maße In, Re und Ir in Lösung gehen. Laut *Swift* sind auch die As-, Tl-, Ge- und Se-Chloride mehr oder weniger ätherlöslich. *Gastinger* [3] behauptet, daß es genügt, 350 bis 400 cm³

5,5 n HCl-Lösung einmal mit 200 und nachher zweimal mit je 50 cm³ Äther auszusütteln. *Swift* schlug vor, der Eisengehalt solle vor der Ätherextraktion zu zweiwertigem Eisen reduziert werden. Auch *Fryxell* und *Nachtrieb* [16] studierten die Ätherextraktion und kamen zu einem ähnlichen Schluß wie *Swift*.

Zur spektrographischen Bestimmung der Spurenverunreinigungen von Ga-Metall und Ga-Salzen extrahierten *Saltman* und *Nachtrieb* [17] 6 n salzsaure Lösung von GaCl₃ mit Isopropyläther gleichen Volumens, wobei sich die meisten Verunreinigungen in der wäßrigen Phase bedeutend anreicherten. Die prozentuale Menge der nach dreifacher Extraktion in die wäßrige Phase übergehenden Verunreinigungen ist aus Tabelle 3 ersichtlich.

Tabelle 3. Nach dreifacher Extraktion in wäßrige Phase übergehende Verunreinigungen

Element	in wäßriger Phase geblieben [%]	Element	in wäßriger Phase geblieben [%]
V	90,5	In	76,5
Al	84,0	Pt	75,5
Ca	82,0	Ge	71,5
Mg	79,5	Zn	71,0
Cr	77,5	Fe	11,5

I. Kotsis [18] führte das Ausschütteln einer 10 ml betragenden Menge von 6 n HCl-Ga-Lösung (80 mg/ml) und 10 ml Isopropyläther bis 30 s aus. Die während des Ausschüttelns von verschiedenen Verunreinigungen enthaltenden synthetischen Lösungen in der wäßrigen Phase gebliebenen Mengen sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4. In wäßriger Phase verbliebene Mengen an verschiedenen Verunreinigungen

Element	in wäßriger Phase geblieben [%]	Element	in wäßriger Phase geblieben [%]
Cu	90	Pb	25
V	85	Sb	19
Al	80	Fe	5
Zn	80		

Unter den für uns interessanten Verunreinigungen gingen ein bedeutender Teil des Aluminiums und beinahe die ganze Menge des dreiwertigen Eisens mitsamt dem Gallium in die ätherische Phase über – neben verhältnismäßig geringen Mengen Zn, V und Cu.

Die Tabelle 5 enthält die Mengen der besprochenen Verunreinigungen einer Ajkaer Dicklauge in der zu untersuchenden Ausgangslösung und – auf Grund der obigen Angaben – auch die in die ätherische Phase übergegangenen Mengen.

Unter den in die ätherische Phase übergegangenen Verunreinigungen werden das Zink und Vanadium (IV) mit ÄDTE samt dem Gallium titriert. Die Bestimmung

wird auch durch das Fe gestört; zu zweiwertigem Eisen reduziert, extrahiert es sich aber nicht. Auch das Vanadium (V) stört nicht. Wegen des Zn-Gehaltes der Lösung werden die Titrationsergebnisse etwas höher sein.

Tabelle 5. Mengen von Verunreinigungen einer Ajkaer Dicklauge

Element	mg/l	in der Ausgangslösung [mg]	in Äther [mg]	in Wasser [mg]
Ga	200	20,0	19,0	1,0
Zn	25	2,5	0,5	2,0
Pb	3	0,3	0,2	0,1
Fe	4	0,4	0,4	0,0
V	120	12,0	1,8	10,2

Komplexometrische Bestimmung von Gallium

Doležal und Mitarbeiter [11] stellten den pH-Wert der Ga-Salzlösung mit Hilfe von Azetatpuffer auf 3,78 ein. Nach *Malat* und *Šuk* [19] bildet das Gallium mit Pyrokatechinviolett eine Komplexverbindung. Mit diesem Indikator kann – gegenüber Morin – die Titration bei Tageslicht ausgeführt werden – Farbumschlag von gelb in grün. Der Fehler der Bestimmung bleibt unter 1%. Wurde die Lösung vor der Titration anstatt durch Erhöhung der Azetatpuffermenge mit Ammonium neutralisiert, so fand in gewissen Fällen bei einem pH-Wert von 3,9 bis 4,0 Hydrolyse statt, das ausgeschiedene Ga-Oxyhydrat löste sich nur langsam, und es wurden niedrige Werte erhalten. Das Gallium kann in Gegenwart von Alkalimetallen und Aluminium komplexometrisch bestimmt werden, wenn diese mit Fluoboratlösung maskiert werden.

Im Laufe unserer Untersuchungen fanden wir – wie schon erwähnt – das von *I. Sajó* [12], [13] vorgeschlagene Vanadium(V)-Komplexonat-Diphenylkarbazon-System am günstigsten im pH-Bereich 3,5 bis 5. Der pH-Wert wurde mit Azetatpuffer um 4 eingestellt. 1 ml 0,01 ÄDTE-Lösung entspricht 0,697 mg Ga. Die Pyrokatechinviolett- und Morinindikatoren erbrachten weniger reproduzierbare Ergebnisse.

Bei der Titration von reiner NaOH-Lösung, deren Na₂O-Gehalt 250 g/l betrug, erhielten wir in der Funktion der Ga-Einwägung die in Tabelle 6 mitgeteilten Ergebnisse (pH = 4).

Tabelle 6. Ergebnisse in der Funktion der Ga-Einwägung bei pH = 4

eingewogenes Ga [mg]	gefundenes Ga [mg/l]	Fehler [%]
49,9	49,2	– 0,7
99,8	99,2	– 0,6
149,6	148,5	– 0,7
199,5	198,2	– 1,4

Die Genauigkeit der Titration war demnach befriedigend, und der sich bei den praktischen Bestimmungen ergebende größere negative Fehler (-5%) ist die Folge der nicht vollkommenen Extraktion des GaCl_3 .

Der Bestimmungsgang

Es werden zu 50 ml Betriebslauge oder synthetischer Dicklauge ($\text{Na}_2\text{O} = 250 \text{ g/l}$) soviel cc HCl zugegeben, daß der Säuregrad der Lösung 5,5 bis 6,0 n sei. Dazu sind gewöhnlich 120 bis 130 cm^3 cc HCl nötig. Der während der Säurebehandlung der Betriebslauge abgeschiedene, Huminsäure enthaltende Niederschlag wird durch Glasfilter 3G filtriert. Infolge der Ausscheidung des organischen Substanzgehaltes wird die Lösung hellgelb – die organische Substanz stört die Bestimmung nach den Extraktionen nicht.

Die auf diese Weise erhaltene salzsaure Lösung wird zweimal mit je 70 ml Äther im Scheidetrichter 5 min lang extrahiert, die ätherischen Phasen werden nach der Abscheidung vereinigt und mit 80 ml HCl (1 : 1) 10 min lang im Scheidetrichter geschüttelt und gewaschen. Ein bedeutender Teil des Al-Gehaltes kann hierbei mit Salzsäure entfernt werden. Nachher wird das Gallium zuerst mit 50, dann mit 30 ml n NaOH-Lösung durch je 5 min Schütteln aus der ätherischen Phase zurückgelöst. Die galliumhaltige Lauge wird vom Äther abgetrennt und der Äther aus der alkalischen Lösung verflüchtigt. Die erhaltene Lösung wird auf 100 ml aufgeossen, und aus dieser Stammlösung werden zu einer Bestimmung 50 oder 25 ml entnommen.

Die Gallatlösung wird in Anwesenheit von Phenolphthalein mit Salzsäure (1 : 1) neutralisiert, mit Azetatpufferlösung (15 ml) auf einen pH-Wert um 4 eingestellt, und nach Zugabe von 1 bis 2 ml Fluoroboratlösung wird die Titration in Anwesenheit von festem Vanadium(V)-Komplexonat, fünf Tropfen Diphenylkarbazon und einem Tropfen Methylenblau unter ständigem Rühren kalt ausgeführt. Der Überschuß an 0,01 m ÄDTE-Lösung wird mit Zn-Azetat zurückgemessen. Das Vanadium (V)-Komplexonat wird der in der 13. Berufung beschriebenen entsprechend bereitet. Die Fluoroboratlösung enthält 34 g NaF und 20 g Borax je Liter in mit Salzsäure angesäuerter wäßriger Lösung. 1 ml dieser Lösung tarnt ungefähr 4 mg Al.

Die Extraktion und die Einwirkung der störenden Ionen auf die Bestimmung

Es wurde die Einwirkung der Ätherextraktion, weiterhin die in der Betriebslauge befindlichen Zn-, Fe- und V_2O_5 -Mengen auf die Titrationsergebnisse untersucht. Zu diesem Zweck wurden die angeführten Verunreinigungen – einzeln und gemeinsam – in eine 250 g/l Na_2O und 50 bis 200 mg/l Ga enthaltende Lösung eingewogen. Ein ähnliches Verfahren wurde auch bei der 100 g/l Al_2O_3 enthaltenden synthetischen Dicklauge angewandt.

In der Tabelle 7 sind die vor und nach den Ätherextraktionen gemessenen Titrationsergebnisse von einer 250 g/l Na_2O enthaltenden Lauge, weiterhin die von einer synthetischen Dicklauge mit 250 g/l Na_2O und 100 g/l Al_2O_3 -Gehalt angegeben.

Wie aus der Tabelle 7 ersichtlich ist, verursacht die Unvollkommenheit der Extraktion sowohl bei Al-freien wie auch bei Al-haltigen Lösungen einen bedeutenden negativen Fehler im Verlaufe der Ga-Bestimmung, der 10% erreichen kann.

Tabelle 7. Titrationsergebnisse von einer 250 g/l Na₂O enthaltenden Lauge vor und nach Ätherextraktionen

Eingewogenes Ga [mg/l]	gefundenes Ga/mg/l				
	250 g/l Na ₂ O enthaltende Lauge			250 g/l Na ₂ O und 100 g/l Al ₂ O ₃ enthaltende Lauge	
	vor Extraktion [mg/l]	nach Extraktion [mg/l]	nach Extraktion [%]	nach Extraktion [mg/l]	Fehler der Extraktion [%]
49,9	49,2	46,0	6,5	43,2	12,2
99,8	99,2	94,7	4,5	95,1	4,1
149,6	148,5	135,2	9,0	135,3	9,0
199,5	198,2	174,8	11,7	180,3	9,0

Die komplexometrische Titration der 250 g/l Na₂O enthaltenden Lauge ergab in Anwesenheit von Zn, Fe und V die in Tabelle 8 aufgeführten Ergebnisse.

Tabelle 8. Komplexometrische Titration der 250 g/l Na₂O enthaltenden Lauge

Verunreinigung	Gehalt an Verunreinigung [mg/l]	Eingewogenes Ga [mg/l]	gefundenes Ga [mg/l]	
			vor Extraktion	nach Extraktion
Zn	20	99,8	100,2	98,9
Zn	40	99,8	101,2	99,3
Zn	20	199,5	200,5	191,3
Zn	40	199,5	202,4	197,8
Fe	10	99,8	101,2	98,9
Fe	10	199,5	197,8	189,5
V ₂ O ₅	200	99,8	101,2	92,4
V ₂ O ₅	200	199,5	202,4	185,8

Vergleicht man die Angaben der Tabellen 7 und 8, so kann festgestellt werden, daß der Zn-, Fe- und V-Gehalt der Lauge die Resultate der Titration erhöht und in Anwesenheit von Zn oder Fe der ermittelte Ga-Gehalt auch nach der Extraktion nur um 1 bis 2% weniger beträgt als die gewogene Menge. In Anwesenheit von Vanadium ist der nach der Extraktion erhaltene Wert ungefähr derselbe wie beim V-freien Muster. Daraus läßt sich folgern, daß Zn und Fe den negativen Fehler der Titration vermindern, und zwar dadurch, daß sie in die ätherische Phase und dann in die zu titrierende Lösung geraten und zusammen mit dem Gallium titriert werden, während die Anwesenheit von Vanadium das Resultat der Titration praktisch nicht ändert.

Bei der nach der Extraktion ausgeführten Titration einer 250 g/l Na_2O und 100 g/l Al_2O_3 enthaltenden Lauge, deren Gehalt an Zn 40 mg/l, an Fe 10 mg/l und an V_2O_5 200 mg/l betrug, wurden 188,6 mg/l Ga festgestellt. Dementsprechend kann – infolge der Ätherextraktion – mit einem etwa 5%igen negativen Fehler gerechnet werden. Es ist ratsam, dies in die Korrektur zu nehmen.

Praktische Anwendung

Die sich während der Elektrolyse ergebende Verminderung des Ga-Gehaltes einer Betriebsaluminatlauge oder -dicklauge läßt sich mit der Methode gut verfolgen. Die Bestimmung kann in zwei Stunden ausgeführt werden. Die erhaltenen Resultate liegen durchschnittlich um 5% unter dem wirklichen Ga-Gehalt.

Zu einer Betriebsdicklauge, deren Ga-Gehalt sich mit unserer Methode zu 192,0 mg/l ergab, wurden 200 mg/l Ga zugegeben. Das Ergebnis der komplexometrischen Titration war in diesem Fall 383,1 mg/l. Dies bedeutet, daß anstatt der Ga-Zugabe von 200 mg/l 191,1 mg/l gemessen wurden, was einem negativen Fehler von 4,5% entspricht.

Die beschriebene komplexometrische Titration ist auch zur unmittelbaren Bestimmung des Ga-Gehaltes von während der Ga-Erzeugung entstehendem Gallat-Konzentrat geeignet. In diesem Fall wird 0,05 m oder 0,1 m ÄDTE-Lösung verwendet, und es ist zweckmäßig, die Ätherextraktion zu vermeiden und – nach Verdünnen und Puffern – die Original-Lösung zu titrieren. Wohl werden dabei, auf das Gallium bezogen, etwa 1 bis 2% des Zn-Gehaltes der Gallatlösung zum Gallium hinzugerechnet, aber der sich hieraus ergebende positive Fehler ist kleiner als der – 5% betragende negative Fehler der Ätherextraktion und kann in Kenntnis des Zn-Gehaltes korrigiert werden.

Beispielsweise wurden mit unmittelbarer Titration in einer 61 g/l Ga enthaltenden Lösung infolge des Zn-Gehaltes 62,5 g/l Ga gemessen, während sich nach Ätherextraktion ein Ga-Gehalt von nur 57,8 g/l ergab.

Auf Grund des oben Dargelegten ist die beschriebene komplexometrische Titration mit dem Vanadium(V)-Komplexonat-Diphenylkarbazon-Indikatorsystem zur Bestimmung des Ga-Gehaltes in Betriebsaluminatlaugen mit vorangehender ätherischer Abscheidung, in Gallat-Konzentraten aber ohne Ätherextraktion gut anwendbar. Die Methode wird im Galliumwerk der Ajkaer Tonerdefabrik seit 1959 erfolgreich angewandt.

Zusammenfassung

Die von den Verfassern beschriebene Bestimmungsmethode besteht aus der Ätherextraktion einer 5,5 bis 6,0 n HCl-Lösung von Ga-haltigen Mustern (Aluminatlauge oder Gallatkonzentrat), aus dem Auslösen mit NaOH des Ga-Gehaltes der ätherischen Phase und schließlich der Titration der mit Azetatpuffer auf einen pH-Wert von 4 eingestellten Lösung mit ÄDTE in Anwesenheit des Vanadium(V)-Komplexonat-Diphenylkarbazon-Indikatorsystems.

Es wurde festgestellt, daß im Verlaufe der Ätherextraktion ungefähr 5% des Ga-Gehaltes in der HCl-Phase zurückbleiben, daher sind die Resultate niedriger. Neben dem Ga gehen teilweise auch das Fe (III), Al, Zn, V und Cu in die ätherische Phase über. Auf Grund von mit synthetischen Laugen, des weiteren mit Betriebs-, Natron- und Aluminatlaugen ausgeführten Untersuchungen wurde in Anwesenheit von Zn und Fe ein höherer Ga-Gehalt gefunden, während das Vanadium praktisch keine störende Wirkung ausübte. Die Methode wird – bei Betriebslaugen mit Ätherextraktion und bei Gallat-Konzentraten mit unmittelbarer Titration – erfolgreich zur Kontrolle des Ga-Erzeugungsvorgangs verwendet. Der Fehler der Titration liegt innerhalb – 1%, und der der Ätherextraktion beträgt etwa – 5%.

Literatur

- [1] *Bretèque, P.*: Études sur le gallium en vue de son extraction au cours de la fabrication de l'alumine. – Imprimerie Vaudoise, Lausanne, 1955. USA Patent Nr. 2 793 179
- [2] *Solymár, K., I. Somosi und E. Papp*: Néhány szennyező szerepe a gallium elektrolitos előállításakor. – Fémipari Kutató – Intézet Közleményei V (1961) S. 115
- [3] *Fresenius, W., und G. Jander*: Handbuch der analytischen Chemie. Band III. Springer-Verlag Berlin – Göttingen – Heidelberg (1956)
- [4] *Papp, E., und K. Solymár*: Gallium kísérleti üzem. Fémipari Kutató Intézet. Schlußbericht (1958)
- [5] *Scserbov, D. P., und A. I. Ivankova*: Zavodskaja laboratorija 24 (1958) S. 667 bis 674
- [6] *Saltikova, W. S., und E. A. Fabrikova*: Z. analititseskoj himii 13 (1958) S. 63 bis 65
- [7] *Karanovics, G. G., L. A. Ionova und B. L. Podolskaja*: Z. anal. him. 13 (1958) S. 439 bis 444
- [8] *Janovsky, J.*: Talanta (London) 2 (1959) S. 29 bis 37
- [9] *Wu Ning-Sung und Han Tsin-Fung*: Acta Chimica Sinica 26 (1960) Nr. 2
- [10] *Nazarenko, V. A., und S. Ja. Vinkoveckaja*: Z. anal. him. 13 (1958) S. 327 bis 331
- [11] *Doležal, J., Patrovsky, Z. Šulcek und J. Švasta*: Collection XXI (1956) Nr. 4, S. 979
- [12] *Sajó, I.*: Acta Chimica Acad. Sci. Hung. Tom XVI (1958) Fasc. 2
- [13] *Sajó, I.*: Komplexometria. Műszaki Könyvkiadó, Budapest (1959)
- [14] *Swift, E. H.*: J. Am. Chem. Soc. 46 (1924) S. 2377
- [15] *Wada, I., und R. Ishii*: Sci. Pap. Inst. Tokyo 34 (1937/38) S. 878
- [16] *Fryxell, R. E., und N. H. Nachtrieb*: Am. Chem. Soc. 71 (1949) S. 4035
- [17] *Saltman, W. M., und N. H. Nachtrieb*: Analytical Chemistry 23 (1951) S. 1503
- [18] *Kotsis, J.*: A nagy tisztaságu gallium elemzése. Fémipari Kutató Intézet, Schlußbericht (1961)
- [19] *Malat, M., und V. Šuk*: Chem. Listy 48 (1954) S. 203

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften

B 76

Metallkunde

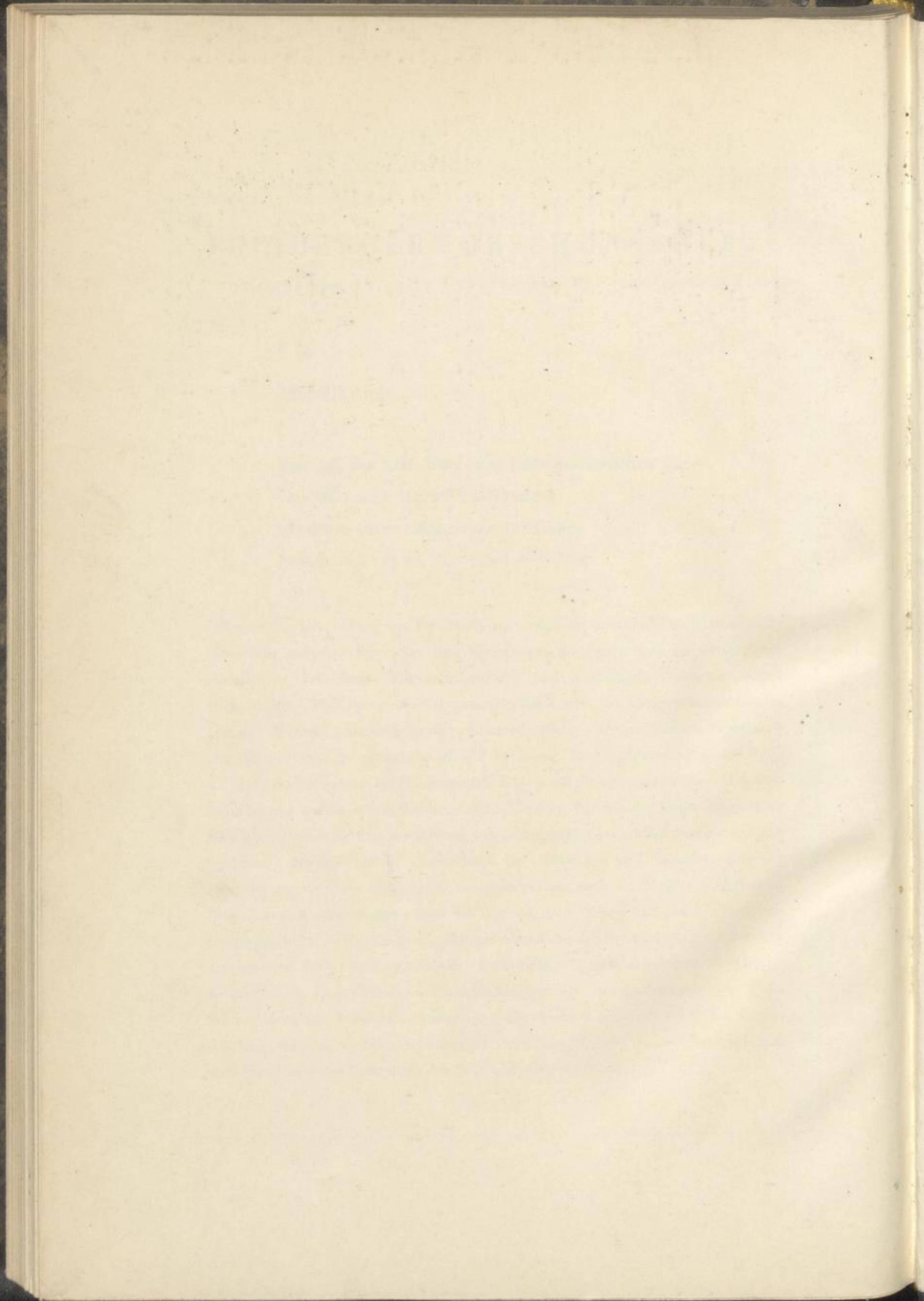
Vorträge des XIII. Berg- und Hüttenmännischen Tages

vom 24. bis 27. Mai 1961 in Freiberg

197 Seiten mit 140 Bildern und 31 Tabellen

Format 16,7 × 24 cm · Kartoniert 40,40 MDN

Gillemot: Die Beurteilung der Werkstoffe auf Grund der Brucharbeit — *Truszkowski*: Beziehung zwischen Spannung und Verformung im Zugversuch bei heterogenen Metallen — *Schumann*: Wärmebehandlung und Kaltzähigkeit martensitischer Nickelstähle — *Welfle/Kreyssing/Kronmarck*: Ergebnisse von Temperaturmessungen bei der Wärmebehandlung großer Schmiedestücke — *Drapal/Jenicek/Mahmoud*: Der Restaustenit in wärmebehandelten Stählen — *Fuchs*: Bestimmung des Restaustenitgehaltes gehärteter Stähle mittels Röntgen-Feinstrukturanalyse — *Wegerdt*: Beiträge zur Diffusion von Kohlenstoff in Eisen im Bereich der Curie-Temperatur (768 °C) — *Rusev*: Beitrag zur Bildung von Kugelgraphit bei großen Gußstücken aus Gußeisen — *Herbst/Wegerdt*: Theoretische Betrachtungen und Berechnungen zur Deutung der Gefügebereiche im Gußeisendiagramm nach Ed. Maurer — *Hofmann/Rauls*: Neue Beobachtungen über die Wirkung von Wasserstoff bei der Verarbeitung von Stahl — *Niezgodzinski*: Mikromechanische Zugfestigkeitsuntersuchungen der weichen Stähle — *Niezgodzinski*: Statistische Theorie des zähen Bruches — *Beckert/Stein*: Experimentelle Untersuchungen zur Anwendbarkeit von ZTU-Schaubildern bei Stahlschweißungen — *Zedler/Kraut/Schlaubitz*: Über die Eigenschaften elektronenstrahlgeschmolzener Metalle — *Lange*: Einige Bemerkungen zum Stand und zur Bedeutung der Selbstdiffusionsmessung



✓

Sucherei
• Bergakademie •
Freiberg a.

