

# SEROX - ein synthetischer Al-Glasrohstoff

R. Feige, Industrieberater, Schwelm

G. Merker, ALSA Aluminium-Salzschlacke Aufbereitungs GmbH, Lünen

Vortrag von R. Feige bei der Sitzung des Fachausschusses III „Glasrohstoffe und Glasschmelze“ der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft (DGG) am 11. Oktober 2006 in Würzburg

## 1. Einleitung

SEROX ist ein  $Al_2O_3$ -Träger, der sich seit rund 20 Jahren bei der Herstellung von Portlandzement bewährt. Seit etwa 10 Jahren wird SEROX als Al-Rohstoff auch bei der Herstellung synthetischer Glasfasern, insbesondere bei Mineralwolle, eingesetzt und substituiert dort natürliche Tonerdeträger (Bauxit, Feldspat, Nephelin) aufgrund

- der gesicherten Verfügbarkeit,
- der konstanten Produktqualität und
- des - vom Dollarkurs unabhängigen - günstigen Preises.

Die Hauptbestandteile von SEROX sind Aluminiumoxid und Aluminiumhydroxid, wie sie in reiner Form als synthetische Al-Rohstoffe z.B. für silicatische Massengläser und für Spezialgläser verwendet werden [1-2]. Aluminiumhydroxid wird aus Bauxit gewonnen und zu Aluminiumoxid kalziniert. Etwa 95 % der Weltproduktion an Aluminiumoxid gehen in die Primärerzeugung von Aluminium-Metall.

In steigendem Maße wird Aluminium auch durch Recycling als Sekundär-Aluminium erzeugt, bei dessen Einschmelzen eine  $Al_2O_3$ -haltige Salzschlacke anfällt. Durch Aufbereitung dieser Salzschlacke gewinnt die Firma ALSA Aluminium-Salzschlacke Aufbereitungs GmbH den synthetischen Al-Rohstoff SEROX. ALSA betreibt drei Werke in Deutschland sowie ein Werk in Kanada, mit folgenden Produktionskapazitäten für SEROX:

Hannover	65.000	t/Jahr
Lünen	105.000	t/Jahr
Töging	50.000	t/Jahr (ab 2007)
Kanada	25.000	t/Jahr .

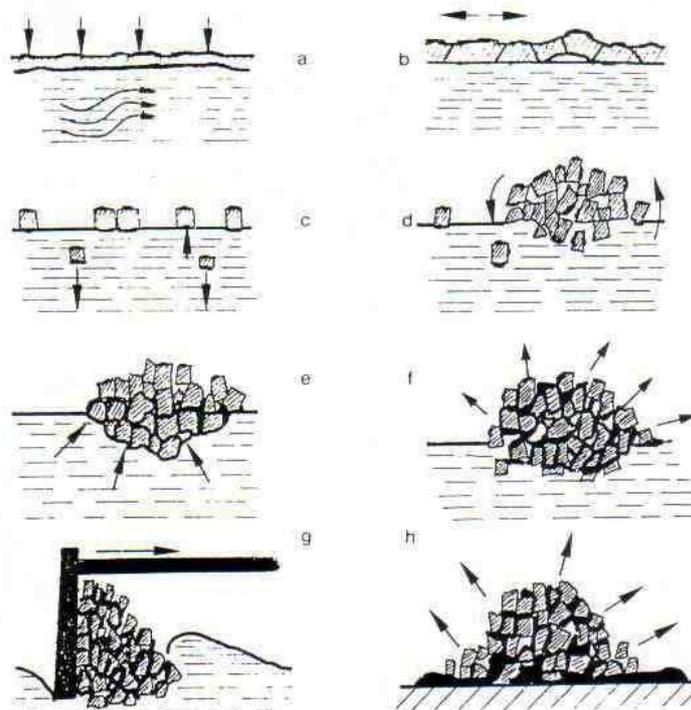
Mit der Inbetriebnahme der neuesten Produktionsanlage in Töging wird die Erschließung weiterer Einsatzgebiete für SEROX ermöglicht. Aufgrund des wachsenden Verbrauchs an Aluminium-Metall und der vergleichsweise stärker steigenden Recyclingrate ist davon auszugehen, dass die Verfügbarkeit von Aluminium-Salzschlacke zunimmt, und somit auch die Verfügbarkeit von SEROX steigt, und vor allem auch langfristig gesichert ist.

## 2. SEROX - ein Produkt des Aluminium-Kreislaufs

Aluminium-Metall wird primär durch Schmelzelektrolyse von Aluminiumoxid erzeugt. Der Prozess der primären Metallgewinnung hat einen hohen Bedarf an Rohstoffen und elektrischer Energie und ist mit einer erheblichen Deponie von Reststoff und einer hohen  $CO_2$ -Emission verbunden. Der gesamte Energiebedarf für die Erzeugung von Primär-Aluminium beträgt 174 GJ/t. Wenn durch Recycling von Aluminium-Schrott wieder hochwertiges Aluminium hergestellt wird, das "Sekundär-Aluminium", dann beträgt der Energieeinsatz insgesamt nur 20 GJ/t. [4]

Zur Rückgewinnung von Aluminium werden Schrotte und Krätzen in Trommelöfen eingeschmolzen. Als Krätze wird ein Gemisch aus Metall und feinkörnigen Oxidpartikeln bezeichnet, das sich beim Schmelzen von Aluminium bei etwa 800°C durch Reaktion mit dem Luft-Sauerstoff wie eine Haut auf der Oberfläche der Metallschmelze bildet. Aluminium hat eine hohe Sauerstoff-Affinität. Al-Metall oxidiert deshalb verhältnismäßig leicht wieder zu Aluminiumoxid. Da dieser Vorgang schon bei Raumtemperatur einsetzt, sind auch bereits die Oberflächen von Al-Schrottmetall mit einer Oxidhaut überzogen, die zwar nur wenige nm dick ist, aber ebenfalls an der Krätzebildung beteiligt ist.

Eine Krätzeschicht kann die Oberfläche der Metallschmelze cm-dick bedecken. In einer Veröffentlichung von I. Alfaro [5] werden die Vorgänge bei der Krätzebildung dargestellt (**Bild 1**). Die Oxidpartikel in der Krätze sind bis zu etwa 0,3 mm groß. Damit diese Partikel nicht in Gußteile gelangen, wird die Krätze mittels Kratzvorrichtungen von der Metallbad-Oberfläche entfernt. Daher die Bezeichnung Krätze. In Krätze kann bis zu 70 % Metall gebunden sein.



Bilder 11a bis h: Entstehung der Krätze in Einzelschritten. Bild 11a: Ausbildung der Oxidhaut; Bild 11b: Aufbrechen der Oxidhaut; Bild 11c: Aufschwimmen der Oxidpartikel; Bild 11d: Zusammenbacken der Oxidpartikel; Bild 11e: Auffüllen der Zwischenräume mit metallischem Aluminium; Bild 11f: Verbrennen metallischen Aluminiums; Bild 11g: Abziehen der Krätze; Bild 11h: Abtropfen außerhalb des Ofens

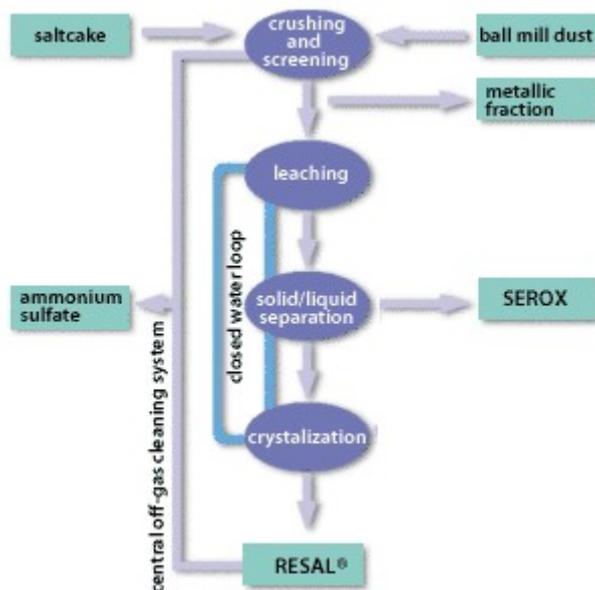
### **Bild 1: Bildung von Aluminium-Krätze [5]**

Um beim Einschmelzen von Schrott und Krätze die zusätzliche Bildung von Krätze möglichst gering zu halten, wird die Schmelzeoberfläche mit Salz abgedeckt. Das Schmelzsatz - eine Mischung aus in der Regel etwa 70 % NaCl, 28 % KCl und 2 % CaF<sub>2</sub> - bindet außerdem die Oxide zu einer Salzschlacke, die nur noch etwa 10 % Aluminium enthält. Der Salzschlackenanteil bei einer Tonne produzierten Sekundär-Aluminiums kann allerdings bis zu 700 Kilogramm erreichen [6].

Al-Salzschlacke war in Deutschland vor 20 Jahren noch ein Deponiematerial. Heute wird die gesamte anfallende Schlackemenge aufbereitet und daraus der Al-Rohstoff SEROX erzeugt, sowie Al-Metall und Schmelzsatz zurückgewonnen. **Bild 2** zeigt das ALSA-Verfahren der

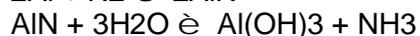
Aufarbeitung von Aluminium-Salzschlacke, mit den folgenden wesentlichen Schritten:

- mechanische Zerkleinerung
- Metallabtrennung
- Auswaschen der Salzkomponenten mit Wasser
- Abfiltrieren des wasserunlöslichen SEROX und
- Auskristallisieren des Recycling-Salzes RESAL.



**Bild 2:** ALSA-Verfahren der Aufbereitung von Al-Salzschlacke

Das Aluminium-Metall läßt sich nach der trockenen Zerkleinerung der Salzschlacke durch Siebung als metallische Fraktion weitgehend abtrennen. Der in der zerkleinerten Salzschlacke verbleibende metallische Restanteil kommt in der anschließenden Nassaufbereitung in Kontakt mit Wasser und bildet dabei Al-Hydroxid und Wasserstoff: Aluminium reagiert jedoch beim Schmelzen an Luft nicht nur mit dem Luft-Sauerstoff, sondern - zu einem geringeren Anteil - auch mit dem Luft-Stickstoff zu Aluminiumnitrid, das wiederum reagiert mit Wasser zu Aluminiumhydroxid und Ammoniak:



Der Ammoniak wird in einer Gasreinigung aufgefangen und zu Ammoniumsulfat-Düngemittel umgewandelt. Ein Restanteil an Ammoniak verbleibt allerdings im Prozeßwasser gelöst. Das filterfeuchte SEROX weist deshalb noch einen Geruch nach Ammoniak auf, und hat - bei einer Feuchte von 30-35 % - eine schlammige Konsistenz. Zur Verbesserung der Produkteigenschaften wird eine Zwischenlagerung und mehrfaches Umwälzen in Hallenboxen durchgeführt, wodurch sich die Restfeuchte auf < 25 % verringert und auch der Geruch nach Ammoniak deutlich abnimmt. Dieses lagerfeuchte SEROX hat eine krümelige, rieselfähige Konsistenz. Wird SEROX vollständig getrocknet, verschwindet der Ammoniak-Geruch, und das Produkt ist pneumatisch förderbar.

Bezogen auf getrocknete Substanz hat SEROX folgende typische chemische Zusammensetzung (**Tabelle 1**):

**Tabelle 1:** Chemische Zusammensetzung von SEROX

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66 %
SiO <sub>2</sub>	10 %
MgO	7 %
CaO	3 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5 %
F	1,5 %
Cl	≤ 0,3 %
TiO <sub>2</sub>	≤ 0,2 %
Glühverlust	ca. 10 %.

Die Gehalte an MgO und SiO<sub>2</sub> sind durch die Legierungsbestandteile des Aluminium-Metalls (im wesentlichen Silizium und Magnesium) vorgegeben. Durch sorgfältiges Auswaschen der Salzreste kann ein Chlorid-Gehalt von weniger als 0,3 % erreicht werden. Der Fluorid-Gehalt beruht darauf, dass der in der Salzschlacke vorhandene Flußspat CaF<sub>2</sub> aufgrund seiner sehr geringen Wasserlöslichkeit im SEROX verbleibt.

Das Aluminiumoxid liegt hauptsächlich als Al-Hydroxid, Korund und Spinell vor (**Tabelle 2**).

**Tabelle 2:** Phasenanalyse von SEROX

Al-Hydroxid	Al(OH) <sub>3</sub>	30 - 35 %
Korund	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25 - 30 %
Mg-Spinell	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	20 - 25 %
Siliziumoxid	SiO <sub>2</sub>	6 - 10 %
Flußspat	CaF <sub>2</sub>	2 - 4 %
Al-Metall	Al	2 - 3 %

Das Vorhandensein von Aluminiumhydroxid ist, wie bereits erläutert, auf die Reaktionen von Al-Metall und Al-Nitrid mit Wasser zurückzuführen. Die Bildung von Korund und Spinell erklärt sich dadurch, dass die Oxidation von Aluminium beim Schmelzen stark exotherm abläuft. Hierbei entstehen - zumindest punktuell - so hohe Temperaturen, dass das gebildete Aluminiumoxid in der Hochtemperaturmodifikation Korund anfällt. Das Magnesium reagiert noch leichter und stärker exotherm mit Sauerstoff als das Aluminium. Daher bildet sich in der Krätze zunächst Magnesiumoxid, das sich dann mit dem Aluminiumoxid in Spinell MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> umwandelt [7].

SEROX hat typisch folgende Kornverteilung:

< 500 µm	ca. 95 %
< 250 µm	ca. 85 %
< 90 µm	ca. 70 %
< 30 µm	ca. 45 %
< 20 µm	ca. 25 %

### 3. SEROX als Al-Rohstoff für Glasfasern

Bedingung für die Einsetzbarkeit von SEROX als Glasrohstoff ist die Vereinbarkeit der chemischen Zusammensetzung mit der Glas-Zusammensetzung. Bei der chemischen Zusammensetzung von Mineralwolle-Fasern (**Tabelle 3**) ist dies sehr gut gegeben.

**Tabelle 3:** Chemische Zusammensetzung von Mineralwolle-Fasern [8]

SiO <sub>2</sub>	38 - 46 %
CaO	15 - 38 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 - 32 %
MgO	2 - 10 %
TiO <sub>2</sub>	0,5 - 3 %
FeO	0,3 - 7 %
Na <sub>2</sub> O	0,3 - 3 %
K <sub>2</sub> O	0,3 - 1,3 %

Die Verwendung Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltiger Rückstände aus Al-Schmelzprozessen zur Herstellung von Mineralfasern ist bereits in einem US-Patent der Firma ALCAN aus dem Jahr 1989 beschrieben [9]. Die Firma ROCKWOOL hat 1997 ein EU-Patent [10] angemeldet, das bei der Herstellung synthetischer Glasfasern (Mineralwolle) die Verwendung mineralischer Feststoffe schützt, die einen Halogengehalt von mehr als 1 Gew.-% aufweisen (wie z.B. halogenhaltige, aufbereitete Aluminium-Salzschlacke, also SEROX).

Bei der Herstellung von Mineralwolle hat sich gezeigt, dass die in SEROX vorhandenen Gehalte an Fluor von Vorteil sind, weil sie weitgehend in die Glasschmelze eingebaut werden, wodurch

- eine Verringerung der Viskosität und der Oberflächenspannung der Schmelze,
- eine niedrigere Schmelztemperatur und
- eine bessere Bio-Löslichkeit der Fasern

erreicht wird.

Üblicherweise wird SEROX in die Mineralwolle-Schmelze in einer Größenordnung von etwa 10 Gew.-% eingebracht. Da die Schmelze in Schachtöfen (Kupolöfen) durchgeführt wird, wobei eine Beschickung mit stückigen Rohstoffen erforderlich ist, wird SEROX aufgrund seiner Feinkörnigkeit in die Briketts mit eingebracht, über die auch Mineralwolle-Abfälle und andere feinkörnige Gemengebestandteile (z.B. Flugasche) dosiert werden.

#### 4. SEROX als Al-Rohstoff für Behälter-Glas

In einem Untersuchungsbericht von E. Stötzel [11] sind Ergebnisse von Schmelzversuchen mit Behälterglas-Gemenge dargestellt. In einem ersten Schritt wurde dabei die chemische Zusammensetzung von SEROX mit üblichen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägern verglichen, wie Al-Hydroxid, Nephelin, Feldspat und Calumite (eine aufbereitete Hochofenschlacke) (**Tabelle 4**).

**Tabelle 4:** Al-Rohstoffe - Vergleich der chemischen Zusammensetzung [%]

Al-Rohstoff	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	F
Al-Hydroxid	0,02	64,7	-	-	0,02	0,30	-	-	-	-
Nephelin	55,6	24,1	1,6	-	0,10	8,1	8,6	0,11	-	-
Feldspat	68,1	16,7	0,39	-	0,12	1,6	11,4	-	-	-
Calumite	36	14	38,5	8,5	0,23	0,3	0,3	0,6	2,1	0,2
SEROX	9,5	62,0	3,7	7,2	1,7	1,2	0,65	0,4	0,75	0,7

Um zu sehen, wie SEROX die Zusammensetzung von Behälterglas beeinflusst, wurde die erwartete Analyse berechnet (**Tabelle 5**).

**Tabelle 5:** Behälterglas mit verschiedenen Al-Rohstoffen (berechnet)

Al-Rohstoff	Nephelin	Calumite	SEROX
% SiO <sub>2</sub>	72,1	72,3	72,3
% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2	1,2	1,2
% CaO	10,0	10,1	10,1
% MgO	2,6	2,6	2,6
% Na <sub>2</sub> O	13,4	13,4	13,4
% K <sub>2</sub> O	0,39	0,02	0,01
% TiO <sub>2</sub>	0,009	0,04	0,01
% SO <sub>3</sub>	0,23	0,30	0,23
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06	0,07	0,09
ppm F	63	131	114

Versuchsweise wurden Glasschmelzen mit SEROX bzw. Nephelin bei 1450°C und 8 h Schmelzdauer durchgeführt, mit folgenden Gemenge-Zusammensetzungen (**Tabelle 6**):

**Tabelle 6:** Behälterglas mit SEROX bzw. Nephelin (Gemenge in kg)

	Nephelin	SEROX
Sand	104,77	108,72
Al-Rohstoff	6,41	2,44
Soda	32,57	33,40
Kalk	16,70	17,26
Dolomit	18,30	17,51
Sulfat	1,52	1,56
Kohlenstoff	0,15	0,15
Einwaage	180,42	181,04
Glasgewicht	150	150

**Bild 3** zeigt Schmelzproben dieser beiden Glasmischungen. Wegen des etwas höheren Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehaltes von SEROX hat diese Glasprobe eine leichte Grünfärbung.



**Bild 3:** Schmelzproben von Behälterglas mit Nephelin (oben) und SEROX (unten)

## 5. Schlußbemerkung

SEROX hat sich mit seinem F-Gehalt als Al-Glasrohstoff bei glasigen Mineralfasern bewährt. Ist SEROX auch in anderen Glas-Zusammensetzungen einsetzbar? Denkbar wären Gläser, die Fluor enthalten, wie E-Glas (mit bis zu 0,6 % F) [12].

## 6. Literatur

- [1] E. Stötzel: Rohstoffe für silicatische Massengläser. Schriftenreihe HVG-Fortbildungskurse. Verlag der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft, Offenbach/Main (2004), S. 63-76
- [2] U. Jakob: Rohstoffe für die Spezialglas-Produktion. Schriftenreihe HVG-Fortbildungskurse. Verlag der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft, Offenbach/Main (2004), S. 77-128
- [3] VAW aluminium AG, Bonn: Umweltbericht 2000, S. 12
- [4] G. Kirchner: The European and Global Dimension of Aluminium Recycling at Present and in Future. BHM 147. Jg. (2002), Heft 7&8, S. 235-239
- [5] I. Alfaro: Technische und wirtschaftliche Gesichtspunkte bei der Entstehung und Verarbeitung von Aluminiumkrätze. Aluminium 62 [1986] 4, S. 259-267
- [6] M. Beckmann: Aufarbeitung von Aluminiumsalzschlacken in Nordrhein-Westfalen. Aluminium 67 [1991] 6, S. 586-593
- [7] R. Rault, M. Allibert: In situ observation of aluminium-magnesium melts oxidation. Aluminium 72 [1996] 12, S. 900-905
- [8] T. Knudsen, M. Guldborg, V.R. Christensen, S.L. Jensen: New type of stonewool (HT fibres) with a high dissolution rate at pH =5. Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol. 69 (1996) No. 10, S. 331-337.
- [9] US-Patent 5,045,506: Process for producing mineral fibers incorporating an alumina-containing residue from a metal melting operation and fibers so produced. Alcan International Ltd. Priorität: 31. Juli 1989
- [10] EU-Patent 1 036 044 B1: Herstellung von synthetischen Glasfasern. Rockwool International A/S. Priorität: 2. Dezember 1997
- [11] E. Stötzel: Study about SEROX ALSA as raw material for float or container glass. RWTH Aachen, Institut für Gesteinshüttenkunde, Dezember 2004
- [12] T.P. Seward III, T. Vascott: Glassmelt Properties Database for Process Modeling. Amer. Ceram. Soc. Bulletin, Oktober 2004, S. 24-25