



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 652 317 A5

⑤① Int. Cl.<sup>4</sup>: B 03 D 1/02  
C 25 C 3/22

# Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

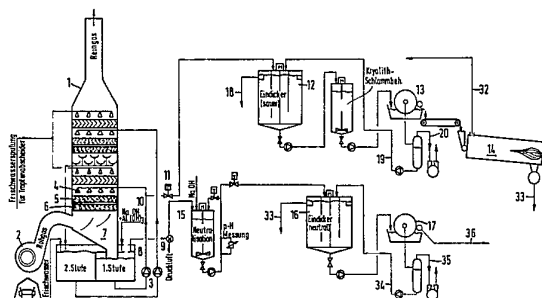
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

## ⑫ PATENTSCHRIFT A5

②① Gesuchsnummer:	40/81	⑦③ Inhaber:	Vereinigte Aluminium-Werke Aktiengesellschaft, Bonn 1 (DE)
②② Anmeldungsdatum:	06.01.1981		
③⑩ Priorität(en):	19.01.1980 DE 3001910	⑦② Erfinder:	Ruff, Wolfram, Hammah (DE)
②④ Patent erteilt:	15.11.1985		
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	15.11.1985	⑦④ Vertreter:	Bovard AG, Bern 25

### ⑤④ Verfahren und Vorrichtung zur Auftrennung und Wiederverwendung von Staubgut aus den Abgasen der Aluminiumschmelzflusselektrolyse.

⑤⑦ Eine Aufschlämmung des Staubgutes wird einer Flotation unterworfen. Dabei wird der schwimmfähige Schaum mit den Verunreinigungen Kohlenstoff, Phosphor, Vanadin, Titan, Eisen, Silicium und Schwefelverbindungen abgetrennt und als Sediment Kryolith, Chiolith und Aluminiumoxid erhalten, das nach dem Trocknen wieder in der Aluminiumschmelzflusselektrolyse eingesetzt wird. Der Vorteil liegt darin, dass die Fluoride und der Tonerdegehalt weitgehend zurückgeführt und die Verunreinigungen zusammen mit dem Kohlenstoff bis auf Restgehalte von etwa 5 % abgetrennt werden können. Die Flotationströge bestehen aus Kunststoff, Holz oder gummiertem Stahl.



## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Auftrennung und Wiederverwendung von Staubgut aus den Abgasen der Aluminiumschmelzflusselektrolyse, dadurch gekennzeichnet, dass eine Aufschlammung des Staubgutes einer Flotation unterworfen wird, wobei der schwimmfähige Schaum mit den Verunreinigungen Kohlenstoff, Phosphor, Vanadin, Titan, Eisen, Silicium und Schwefelverbindungen abgetrennt wird und als Sediment Kryolith, Chiolith und Aluminiumoxid erhalten wird, das nach dem Trocknen wieder in der Aluminiumschmelzflusselektrolyse eingesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Flotationstrübe einen pH-Wert zwischen 0,5 und 6, eine Fluoridkonzentration zwischen 0,5 und 20 g/l und eine Sulfatkonzentration zwischen 0,5 und 40 g/l aufweist.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert zwischen 1 und 3 liegt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zum Beschleunigen der Trennung eine Sammler-Schäumer-Kombination eingesetzt wird, bestehend aus mindestens einem Alkanol mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen in einer Menge zwischen 0,01 bis 10 g/l Trübe, wobei die Sammler-Schäumer-Kombination beispielsweise Äthylhexanol und Heptanolisomere enthält.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoffgehalt der Trübe zwischen 50 und 200 g/l liegt.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zur Fällung der Doppelsalze Kryolith und Chiolith aus dem Waschwasser Natronlauge oder Sodalösung sowie Aluminiumhydroxid zugegeben wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigung der Abgase in einem zweistufigen Nasswaschverfahren bei einer Fliessrate von 2 bis 10 Liter Waschwasser pro Kubikmeter Abgas und einem Feststoffgehalt von 5 bis 35 g Feststoff pro Liter erfolgt und das Waschwasser über Düsen im Gegenstrom zum Abgas auf ein Füllkörperbett aus Kunststoff-Formteilen versprüht wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der im Vorlagebecken aufschwimmende Schaum mit Gasstrahlpumpen abgesaugt und dann verbrannt oder deponiert wird.

9. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Flotationströge aus Kunststoff, Holz oder gummiertem Stahl bestehen.

10. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass ein dynamisches Füllkörperbett mit Kunststoffhohlkugeln verwendet wird.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Auftrennung von Staubgut aus den Abgasen der Aluminiumschmelzflusselektrolyse.

Moderne Anlagen zur Gewinnung von Aluminium besitzen aus Gründen der Luftreinhaltung völlig gekapselte Elektrolysezellen, um das Prozessabgas möglichst vollständig zu erfassen. Die Reinigung der Abgase erfolgt dann meist in Nasswäschern oder neuerdings mit Trockenreinigungsanlagen durch Adsorption an Aluminiumoxid.

Zusammen mit den Fluoriden und der Tonerde werden aber auch Kohlenstoff und die Verbindungen von Phosphor,

Vanadin, Titan, Eisen, Silicium und Schwefel aus dem Abgas abgeschieden, die bei der totalen Rückführung wieder in das Elektrolysebad gelangen.

Auf diese Weise reichern sich diese Verunreinigungen an und führen zu einer Verminderung der Stromausbeute und zu einer Verschlechterung der Metallqualität.

Es ist daher ratsam, den gesamten Rohgasstaub vor der Behandlung in Nasswäschern oder Trockenreinigungsanlagen separat abzuscheiden.

Der in diesem Staubgut enthaltene Fluoranteil macht die kostenintensive Beseitigung auf einer Sondermülldeponie erforderlich. Ausserdem gehen dadurch wertvolle Rohstoffe wie Kryolith und Tonerde verloren.

Eine Möglichkeit, wenigstens den Fluoranteil aus diesem Abfall zurückzugewinnen, ist in der DE-OS 24 03 282.4 beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Auftrennung von Staubgut aus den Abgasen der Aluminiumschmelzflusselektrolyse in der Weise, dass die Fluoride und der Tonerdeinhalt weitgehend zurückgeführt und die Verunreinigungen zusammen mit dem Kohlenstoff bis auf Restgehalte von etwa 5% abgetrennt werden können.

Zur Lösung wird vorgeschlagen, dass eine Aufschlammung des Staubgutes einer Flotation unterworfen wird, wobei der schwimmfähige Schaum mit den Verunreinigungen Kohlenstoff, Phosphor-, Vanadin-, Titan-, Eisen-, Silicium- und Schwefelverbindungen abgetrennt wird und als Sediment Kryolith, Chiolith und Aluminiumoxid erhalten wird, das nach dem Trocknen wieder in der Aluminiumschmelzflusselektrolyse eingesetzt wird.

Das auf diesem Wege erhaltene Gemisch aus Chiolith, Kryolith und Aluminiumoxid enthält so wenig störende Verunreinigungen, dass es nach dem Entwässern und Trocknen wieder in den Schmelzflusselektrolyseprozess eingesetzt werden kann. Der mengenmässig sehr viel kleinere Anteil an Schaum, in dem die Verunreinigungen enthalten sind, kann entweder verbrannt oder deponiert werden.

In einem speziellen Anwendungsfall des erfindungsgemässen Verfahrens ist vorgesehen, dass die Reinigung der Abgase in einem zweistufigen Nasswaschverfahren bei einer Fliessrate von 2 bis 10 Liter Waschwasser pro Kubikmeter Abgas und einem Feststoffgehalt von 5 bis 35 g Feststoff pro Liter erfolgt und das Waschwasser über Düsen im Gegenstrom zum Abgas auf ein Füllkörperbett aus Kunststoff-Formteilen versprüht wird.

Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass die Auftrennung des Staubgutes ohne besondere Zusätze erfolgen kann.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von zwei Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen

Figur 1 ein Verfahren zur Auftrennung von Rohgasstaub aus der Aluminiumelektrolyse durch Nasswäsche,

Figur 2 ein Verfahren zur Auftrennung des Rohgasstaubs durch Flotation mit einer Sammler-Schäumer-Kombination.

In dem ein- oder zweistufigen Nasswäscher 1 gemäss Figur 1 wird das mittels Ventilator 2 aus den Elektrolysezellen abgesaugte Elektrolyseabgas im Gegenstrom mit Wasser gewaschen. Das Waschwasser wird mit der Pumpe 3 umgewälzt und über ein Düsensystem 4 fein zerteilt.

Die Abscheidung der sauren Abgaskomponente HF und der Stäube erfolgt nun innerhalb der beiden dynamischen Füllkörperbetten 5 und 6 durch innigsten Kontakt mit dem Waschwasser. Als Füllkörper dienen Hohlkugeln aus Polypropylen mit einem Durchmesser unter 50 mm, die im aufsteigenden Gasstrom wirbeln, von dem im Gegenstrom herabrieselnden Waschwasser benetzt werden und so eine grosse Phasengrenzfläche für den Stoffaustausch bilden, die

durch den Zusammenstoss der Kugeln ständig zerrissen und erneuert wird.

Dadurch wird eine sehr gute Absorptionsleistung erreicht und im ablaufenden Waschwasser 7 so viel Luft mitgerissen, dass auf der Oberfläche des Vorlagebeckens ein schwimmfähiger Schaum 8 entsteht, der aus Kohlenstoff und den vorgenannten Verunreinigungen besteht.

Wenn dieser Schaum mittels Strahlsaugern 9, wie z. B. Injektoren, abgesaugt und aus dem System entfernt wird, verbleibt im umlaufenden Waschwasser nur noch Aluminiumoxid, Kryolith und Chiolith, sofern durch Zugabe von NaOH und  $\text{Al}(\text{OH})_3$  10 in geeigneter Menge die Flotations- und Fällungsbedingungen ideal eingehalten werden.

Diese Randbedingungen lassen sich wie folgt beschreiben:

pH-Wert:	zwischen 0,5 und 6, bevorzugt zwischen 1 und 3;
Fluoridkonzentration:	0,5 bis 20 g F/l;
Sulfatkonzentration:	0,5 bis 40 g $\text{SO}_4$ /l;
Feststoffgehalt:	5 bis 35 g Feststoff/l;
Waschwassermenge:	2 bis 10 $\text{l/m}^3$ Abgas.

Damit die Konzentrationen im Gleichgewicht bleiben, muss entsprechend den abgeschiedenen Mengen Fluorid und Feststoff ausgeschleust werden über das programmgesteuerte Ventil 11. Die weitere Behandlung dieses abgezweigten Teilstromes besteht im Eindicken 12, Filtrieren 13 und Trocknen 14. Das dabei erhaltene Produkt enthält Chiolith, Kryolith und Tonerde und wird wieder in den Elektrolyseofen zurückgeführt.

Aus dem Eindicker 12 kann der feststofffreie Klarlauf durch Leitung 18 in die erste Stufe des Nasswäschers zurückgegeben werden. Aus dem Vakuumtrommelfilter 13 wird ein Teilstrom durch Leitung 19 in den Eindicker 12 zurückgegeben und ein anderer Teilstrom durch Leitung 20 als fluorfreie Abluft mit der Vakuumpumpe entfernt. Aus dem Trockner 14, der hier als Drehrohrföfen dargestellt ist, kann das Abgas über Leitung 32 zum Wäscher abgeleitet werden. Die Tonerde wird über Leitung 33 evtl. über einen Silo der Elektrolyse im Kreislauf zugeführt.

Der abgesaugte Schaum kann nach Neutralisation 15 und Eindickung 16 ebenfalls filtriert 17 und danach verbrannt oder deponiert werden.

Der feststofffreie Klarlauf wird aus dem Eindicker 16 über Leitung 33 in die erste Stufe des Nasswäschers eingegeben. Aus dem Vakuumtrommelfilter 17 wird ein Teilstrom

über die Leitung 34 in den Eindicker zurückgegeben und ein weiterer Teilstrom über Leitung 35 als fluorfreie Abluft aus der Vakuumpumpe entfernt. Die Leitung 36 führt zur Deponie.

Das Verfahren gemäss Figur 2 kann wie folgt beschrieben werden:

Das Rohgas aus den Elektrolyseöfen 21 wird in einem Elektrofilter oder in einem Gewebefilter entstaubt und anschliessend in einer Trockengasreinigungsanlage 23 das Fluorwasserstoffgas an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  adsorbiert.

Der Rohgasstaub aus der Staubvorabscheidung 22 wird mit dem Flotationsmedium 24 in einem Mischer 37 aufgeschlämmt und diese Trübe mit einem Feststoffgehalt von 50 bis 200 g/l in die Flotationsanlage 25 gegeben. Die Rührwerke 26 a bis 26 e sorgen mit ihren Propellern für einen sehr feinblasigen Eintrag der angesaugten oder zwangsweise eingeblasenen Luft. Mit diesen Luftbläschen und durch Zugabe der Sammler-Schäumer-Kombination 27 werden die Verunreinigungen zusammen mit dem Kohlenstoff auf der Oberfläche ausgeschwommen.

Über die Austragsrinne 28 erfolgt der Abzug der Flotte 29, während über den Ablauf 30 das gereinigte Sediment ausgeschleust wird.

Die wertvollen Inhaltstoffe im Sediment wie Chiolith, Kryolith und Aluminiumoxid (Tonerde) werden nach dem Entwässern und Trocknen 31 direkt in den Elektrolyseofen zurückgeführt.

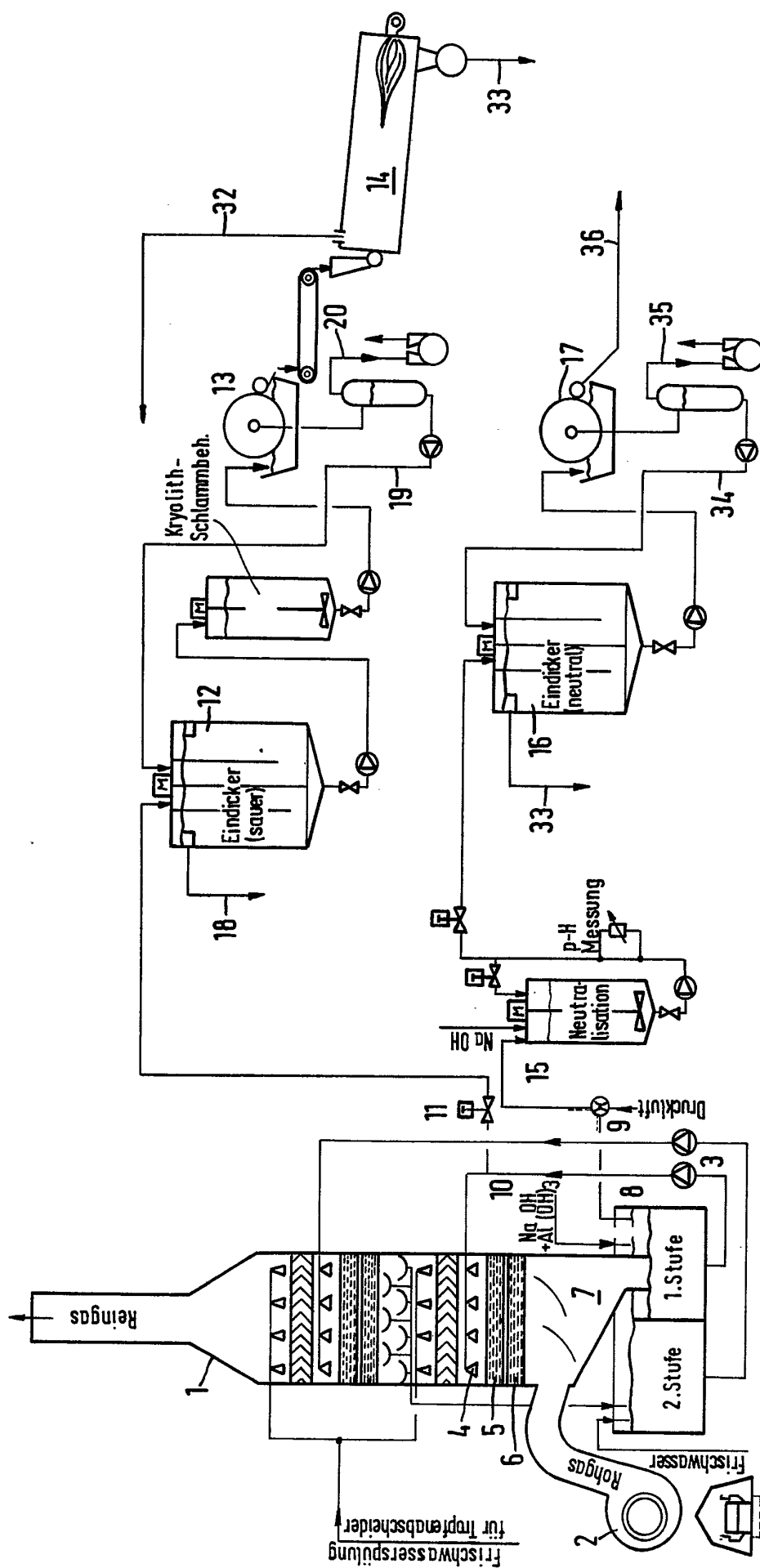
Das Flotationsmedium ist gekennzeichnet durch folgende Zusammensetzung:

Fluoridgehalt:	0,5 bis 20 g/l
Sulfatgehalt:	0,5 bis 40 g/l
pH-Wert:	0,5 bis 6, bevorzugt 1 bis 3.

Die Sammler-Schäumer-Kombination – auch als Flotationshilfsmittel bezeichnet – besteht aus einem Gemisch von Butanol und Decanol mit Zusätzen von 2-Äthylhexanol und Heptanol-Isomeren. Dieses Hilfsmittel wird in einer Menge von 0,1 bis 5 g/l der Trübe zugesetzt, um die Auftrennung in Sediment und Flotte zu beschleunigen.

Als Frischwasser kann in beiden Verfahren zur Ergänzung der Verdampfungsverluste normales Brauchwasser verwendet werden. Bei starker Verschmutzung des Brauchwassers ist es vorteilhaft, die Flotation gemäss Anspruch 4 durch Zusatz einer Sammler-Schäumer-Kombination zu verbessern. Dies geschieht zweckmässigerweise in einer nachgeschalteten Zelle.

Fig. 1



# Auftrennung von Rohgasstaub aus der Aluminiumelektrolyse durch Flotation

Fig.2

