

Über den Abbau von organischen Substanzen bei der Verarbeitung von australischem Gove-Bauxit

E. HERRMANN und M. JUNG

Der Abbau von organischen Substanzen im Rahmen des Bayer-Verfahrens ist mit einem Cracking-Prozeß vergleichbar. Nach etlichen Laugenumläufen wird die höhermolekulare Huminsäure in kleinere Bausteine zerschlagen, wobei das Natriumsalz der Oxalsäure dominiert. Gleichzeitig werden jedoch auch höhermolekulare, stark färbende Produkte bei der Lauge-neindampfung ausgeschieden. Diese Vorgänge verlaufen nicht kontinuierlich, sondern diskontinuierlich. Aufgrund von Bilanzen des organischen Kohlenstoffs läßt sich einwandfrei nachweisen, daß der mit dem Bauxit und anderen Substanzen in das Reaktionssystem des Bayer-Verfahrens eingebrachte organische Kohlenstoff den Prozeß auch wieder als organischer Kohlenstoff — allerdings in Form von anderen organischen Verbindungen — verläßt.

1. PROBLEMSTELLUNG

In der Regel enthalten europäische böhmische Bauxite (z.B. Bauxite aus Frankreich, Jugoslawien und Griechenland) nur relativ geringe Mengen an organischen Substanzen, so daß deren Verarbeitung nach der europäischen Variante des Bayer-Verfahrens zu keinen nennenswerten Betriebsstörungen durch Abbauprodukte organischer Stoffe führt. Meist wurden unseres Wissens in den europäischen Fabriken zur Erzeugung von Aluminiumoxid auch keine besonderen Maßnahmen zur Lösung dieses technologischen Problems vorgesehen. Eine Ausnahme davon bilden einige ungarische Bauxitqualitäten, die einen höheren Gehalt an organischem Kohlenstoff aufweisen. Aus diesem Grunde haben sich in Europa wohl nur ungarische Autoren intensiver mit dem Problem des Abbaus von organischen Substanzen befaßt [1-4]. Wegen der mengenmäßigen Begrenztheit von Bauxitvorkommen in Europa sind viele europäische Produzenten dazu übergegangen, überseeische, meist hydrargillitische Erze zu verarbeiten. Diese tropischen Erze enthalten oft größere Mengen an organischen Substanzen, die zu zahlreichen Störungen im Betriebsablauf führen können.

Im Martinswerk wird seit einigen Jahren australischer Weipa-Bauxit und seit 2 Jahren australischer Gove-Bauxit mitverarbeitet. Die Eigenschaften des Weipa-Bauxits können als bekannt vorausgesetzt werden, so daß sich eine nähere Beschreibung der Eigenschaften dieses Erzes erübrigt. Nicht so gut bekannt dürfte dagegen der australische Bauxit von der im Norden dieses Kontinents gelegenen Halbinsel Gove (Northern Territory, Nhulunbuy, ca. 600 km östlich von Darwin) sein. Es handelt sich dabei um ein hydrargillitisches Erz mit folgender Zusammensetzung:

$\text{SiO}_2\text{total} = 2,5-3,2\%$; $\text{SiO}_2\text{Quarz} = 0,8\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{total} = 50,0-51,5\%$;

$\text{TiO}_2 = 2,70-3,40\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 15-18,0\%$; $\text{Glühverlust} = 25,7-26,8\%$.

Ferner werden folgende Nebenbestandteile gefunden:

$\text{MnO} = 0,006-0,009\%$; $\text{P}_2\text{O}_5 = 0,07-0,09\%$; $\text{V}_2\text{O}_5 = 0,05-0,08\%$;

$\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0,012-0,022\%$; $\text{ZnO} = 0,004-0,005\%$; $\text{Ga}_2\text{O}_3 = 0,006-0,007\%$;

$\text{F} = 0,036-0,043\%$; $\text{SO}_3 = 0,06-0,07\%$; $\text{C-Karbonat} = 0,078-0,100\%$;

$\text{C-organisch} = 0,165-0,182\%$.

Kalzium und Magnesium sind in diesem Erz nur in Spuren vorhanden.

Die mineralogische Analyse zeigte folgende Ergebnisse:

Die Al_2O_3 -Komponente ist dominierend als gut kristallisierter Hydrargillit vorhanden; Böhmit und Diaspor bzw. gelartige Bestandteile des Monohydrats sind nur in Mengen von 1-1,5% anwesend. Unter den Eisenmineralien überwiegt Hämatit neben Maghemit und Limonit. TiO_2 ist als Anatas und Rutil anwesend.

In dieser Arbeit wird ausschließlich über Vorgänge beim Abbau von organischen Substanzen bei der Mitverarbeitung von Gove- und Weipa-Bauxit berichtet. Die dabei im Betrieb im Jahre 1972 erzielten Resultate beziehen sich auf einen Anteil von 46,0% Gove- und 12,4% Weipa-Bauxit (zusammen 58,4%) am Gesamt-Bauxitdurchsatz. Neben den genannten Erzen wurden in diesem Zeitraum noch afrikanischer Sierra Leone-Bauxit und jugoslawischer Mostar- und Montenegro-Bauxit mitverarbeitet, die relativ arm an organischen Substanzen sind. Über die Natur der im Bauxit enthaltenen organischen Bestandteile wurden von den Verfassern bisher keine Untersuchungen durchgeführt. In Anlehnung an die Ergebnisse anderer Autoren [3] wird angenommen, daß der größte Teil des organischen Kohlenstoffs im Bauxit von dem an der Oberfläche herrührenden Lignit stammt und einen huminsäureartigen Charakter hat. Die Untersuchungen waren ganz auf die betriebliche Praxis des Bayer-Verfahrens ausgerichtet, wobei optische Messungen und die Erstellung von monatlichen Bilanzen des organischen Kohlenstoffs als Untersuchungsmethodik angewandt wurden. Bei der Anwendung dieser Methoden lassen sich gewisse Schlußfolgerungen über den Abbaumechanismus von huminsäurehaltigen Substanzen während des Laugenkreislaufes im Bayer-Verfahren ziehen.

Der Abbau von huminsäurehaltigen Stoffen in Betriebsaluminatlaugen ist ein qualitatives, aber auch ein quantitatives Problem. Das qualitative Problem konzentriert sich auf die Aufgabenstellung, die färbenden Abbauprodukte der huminsäurehaltigen Substanzen aus dem Laugenkreislauf zu entfernen mit dem Ziel, eine Gelb- bis Braunfärbung des Aluminiumhydroxids inklusive aller Spezialprodukte auf $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Basis zu verhindern. Das quantitative Problem läßt sich wie folgt formulieren: Im Laugenkreislauf lösen sich beim Aufschluß die huminsäurehaltigen Bestandteile im Bauxit teilweise auf und reichern sich nach mehreren Laugenumläufen an, wobei gleichzeitig auch Abbaureaktionen stattfinden. Nach einer gewissen Zeit kommt es zu einer Art « Quasi-Gleichgewichtszustand » im Reaktionssystem, wobei sich die Summe der Eingänge aller organischen Substanzen mit den Summen aller Ausgänge die Waage halten. Es gilt dann — wie noch bewiesen wird — die Beziehung

$$\Sigma \text{ Eingänge org. C} = \Sigma \text{ Ausgänge org. C} \quad (1)$$

Wenn man diese Entwicklung verfolgen will, muß man von Zeit zu Zeit Bilanzen des organischen Kohlenstoffs aufstellen. Eine wichtige Rolle unter den organischen Abbauprodukten spielt das Natriumoxalat. Es wird meist als lästiges Produkt angesehen. Wer sich jedoch intensiv mit den Problemen des Abbaus von organischen Substanzen befaßt, der stellt fest, daß die Eliminierung von $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ eigentlich kein schwieriges betriebliches Problem darstellt.

2. DER KREISLAUF VON NATRIUMOXALAT IM BAYER-PROZESS

In Abbildung 1 sind die Löslichkeitsgleichgewichte von $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ in einer synthetisch hergestellten Natriumaluminatlösung mit einem Molekularfaktor von 3,8 in Abhängigkeit von der Temperatur und bei verschiedenen Na_2O -Konzentrationen graphisch dargestellt.

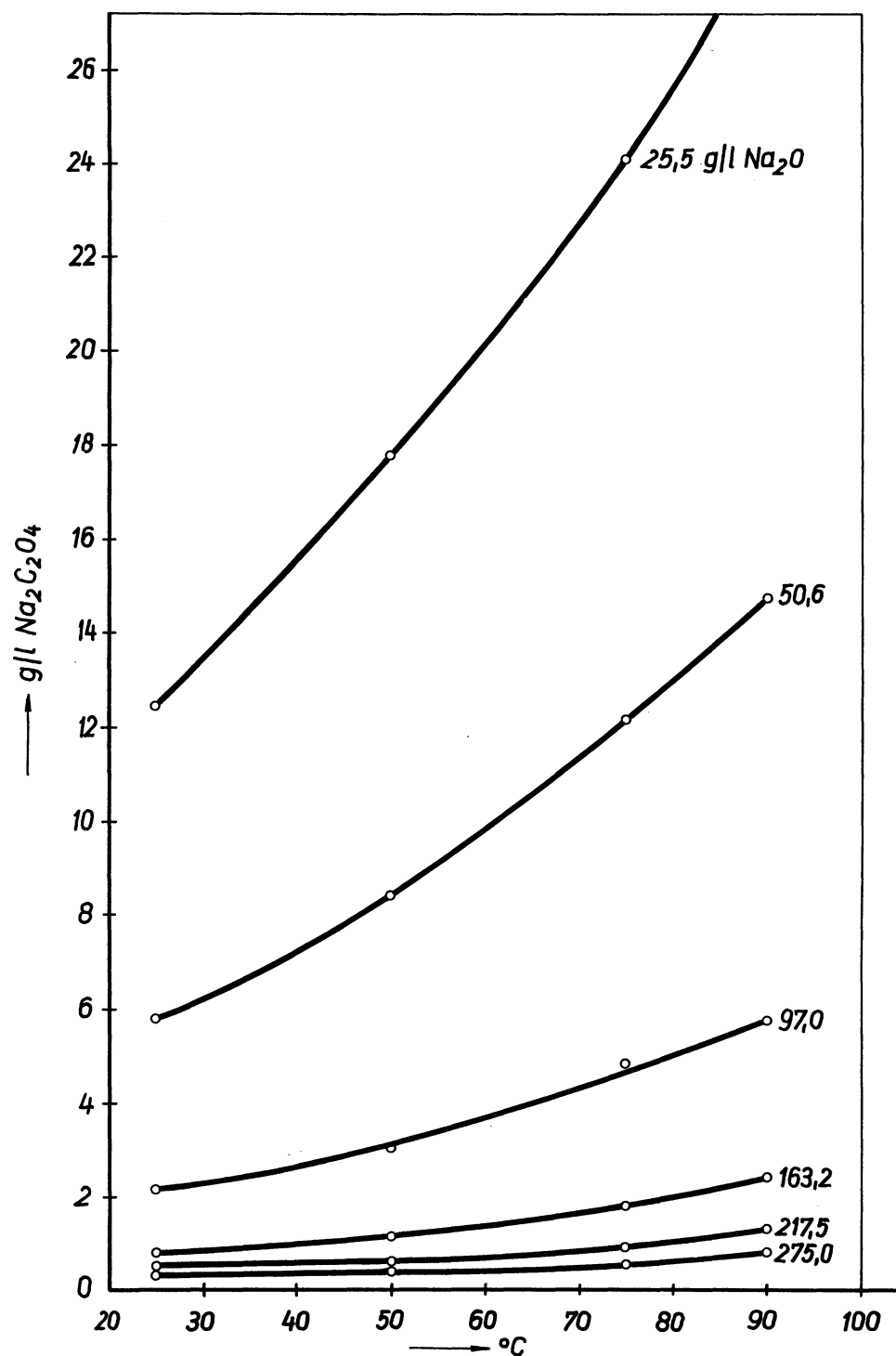


Bild. 1. — Die Löslichkeit von $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ in einer synthetisch hergestellten Natriumaluminatlösung mit einem Molfaktor von 3,8 in Abhängigkeit von der Temperatur und bei verschiedenen Na_2O -Konzentrationen

Die Zahlen an den einzelnen Kurven geben jeweils den Na_2O -Gehalt per Liter der entsprechenden Natriumaluminatlösung an, die für die Bestimmung des Löslichkeitsgleichgewichtes angewandt wurde.

Aufgrund der in Abbildung 1 dargestellten Löslichkeitsgleichgewichte von $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ in Natriumaluminatlösungen läßt sich der Hauptkreislauf von Natriumoxalat im Rahmen des Bayer-Prozesses festlegen. Dieser Hauptkreislauf ist in Abbildung 2 dargestellt.

Solange die Bildung von $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ im Bayer-Verfahren mit allen Ausgängen (z. B. Laugenentsalzung, $\text{Al}(\text{OH})_3$) von $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ im Gleichgewicht steht, kommt es zu keinem massiven Oxalat-Problem. Die Relevanz des Oxalatproblems tritt erst bei einem Zustand des Ungleichgewichts auf, nämlich wenn sich im Laugenkreislauf mehr $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ bildet

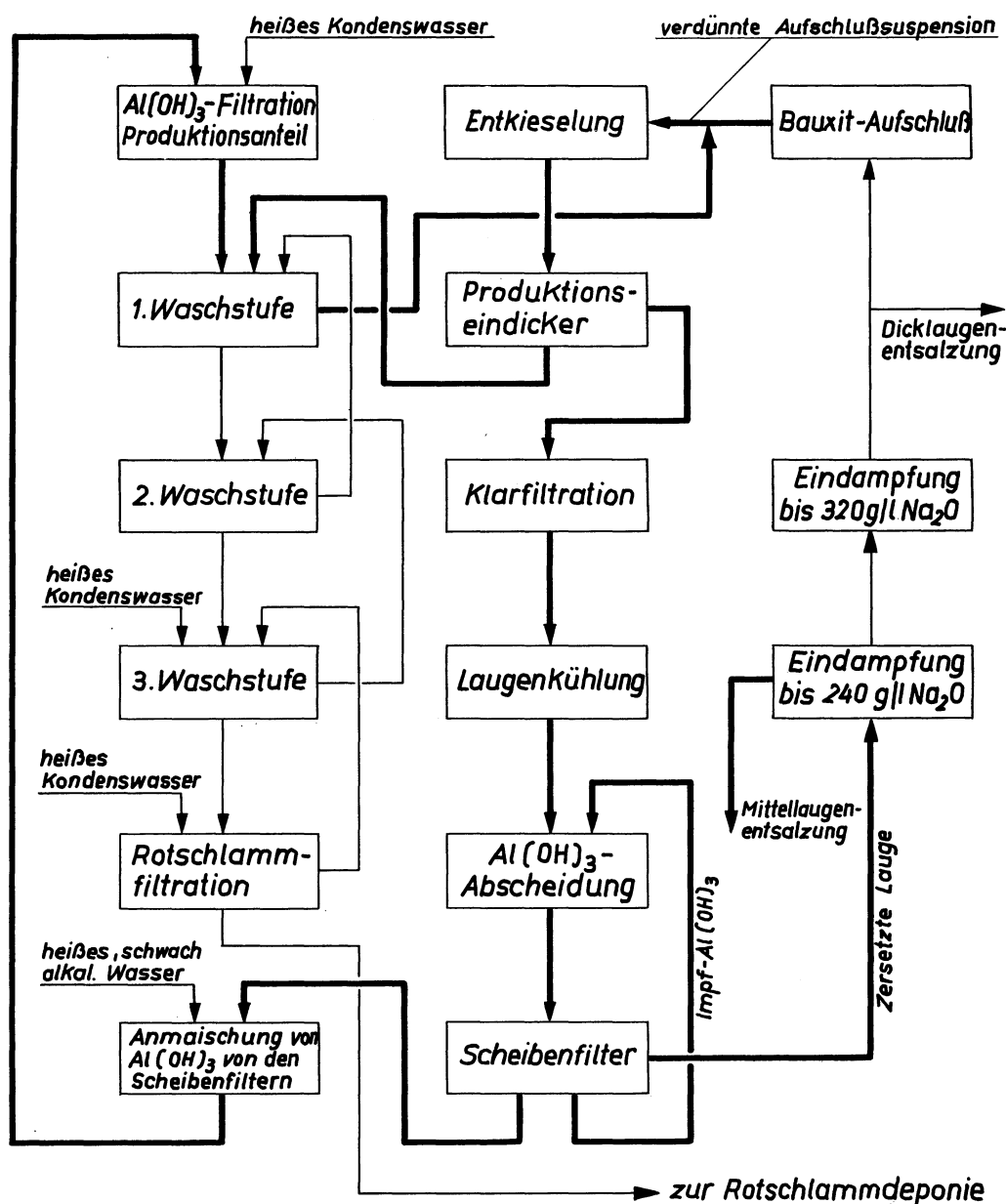


Bild. 2. — Hauptkreislauf des $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ im Rahmen des Bayer-Verfahrens nach Erreichung des Löslichkeitsgleichgewichtes für Na-Oxalat in Natriumaluminatlauge. Die stark ausgezogenen Linien kennzeichnen den Hauptkreislauf

als mit den Ausgängen abgeführt werden kann. Im Bereich der konzentrierten Aluminatlauge ist nur wenig $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ vorhanden. Am meisten ist das $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ im Waschwasser der $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Wäsche angereichert; es kann an dieser Stelle aus dem Prozeß entfernt werden.

3. MESSUNGEN DER EXTINKTIONSKOEFFIZIENTEN VON BETRIEBSLAUGEN UND DER SICH IM BAYER-ZYKLUS ABSCHIEDENDEN SALZE

Die huminsäurehaltigen Stoffe und deren Abbauprodukte verleihen den Betriebslaugen eine tiefbraune Färbung. Auch die sich aus der Lauge abscheidenden Salze wie Fluor-, Vanadin-, Karbonat- und Oxalatsalz sind dunkelbraun gefärbt. Es liegt daher nahe, die Betriebslauge und die sich ausscheidenden Salze optisch durch Messungen der Extinktionskoeffizienten bei verschiedenen Wellenlängen zu charakterisieren. Für die optischen

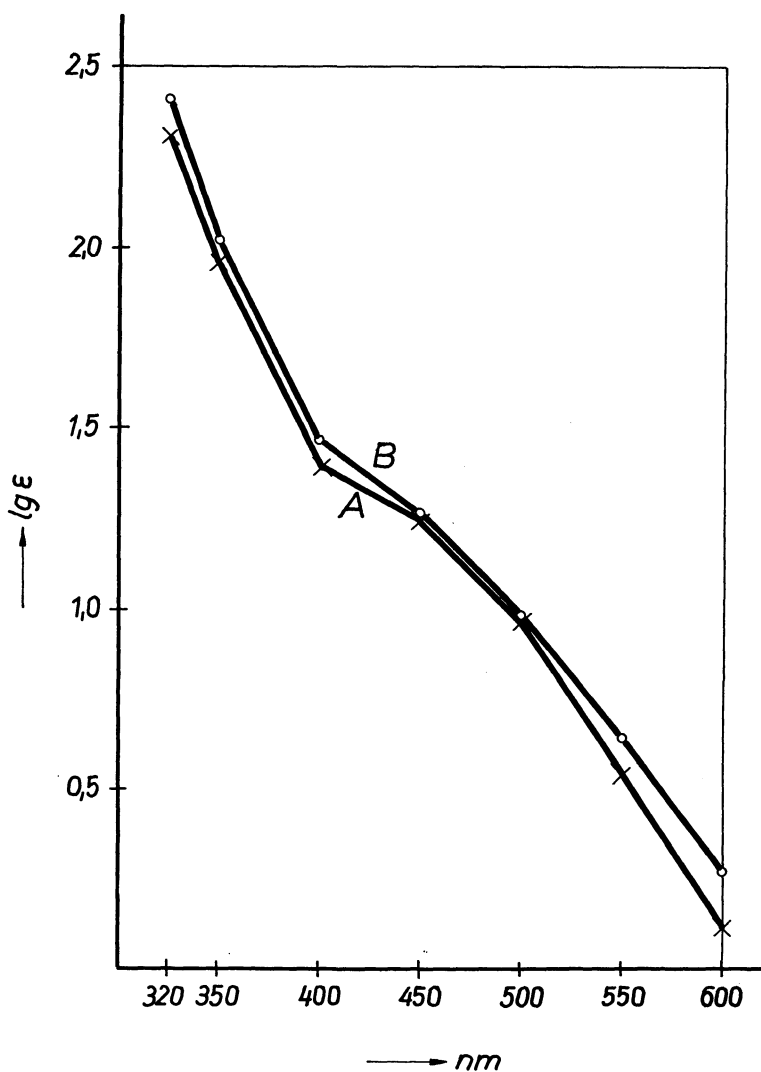


Bild. 3. — Extinktionswerte von Lauge nach der $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Abscheidung in logarithmischer Darstellung in Abhängigkeit von der Wellenlänge, bezogen auf 1 cm Schichtdicke und 1 g $\text{Na}_2\text{O}/\text{cm}^3$
 Kurve A: Halbmonatsdurchschnitt vom 1.-15.7.71. Die Lauge enthielt 2,7 g org. C/100 g Na_2O (vor der Verarbeitung von Gove-Bauxit). Kurve B: Halbmonatsdurchschnitt vom 16.-19.2.72. Die Lauge enthielt 3,5 g org. C/100 g Na_2O (bei der Mitverarbeitung von Gove-Bauxit)

Messungen diente ein Beckmann-Photometer, Modell DU. Alle Messungen wurden auf 1 g Na₂O/cm³ (ν = Konzentration) und 1 cm Schichtdicke (= s) bezogen. Die allgemeine Gleichung des Lambert-Beer'schen Gesetzes

$$E_n = \ln \nu = \varepsilon_n \gamma s \text{ bzw. } E = -\lg \nu = \varepsilon \gamma s \quad (2)$$

erhält, da γ und s gleich 1 sind, dann die Form

$$E = -\lg \nu = \varepsilon (320, 350, 400, 450, 500, 550 \text{ und } 600 \text{ nm}) \quad (3)$$

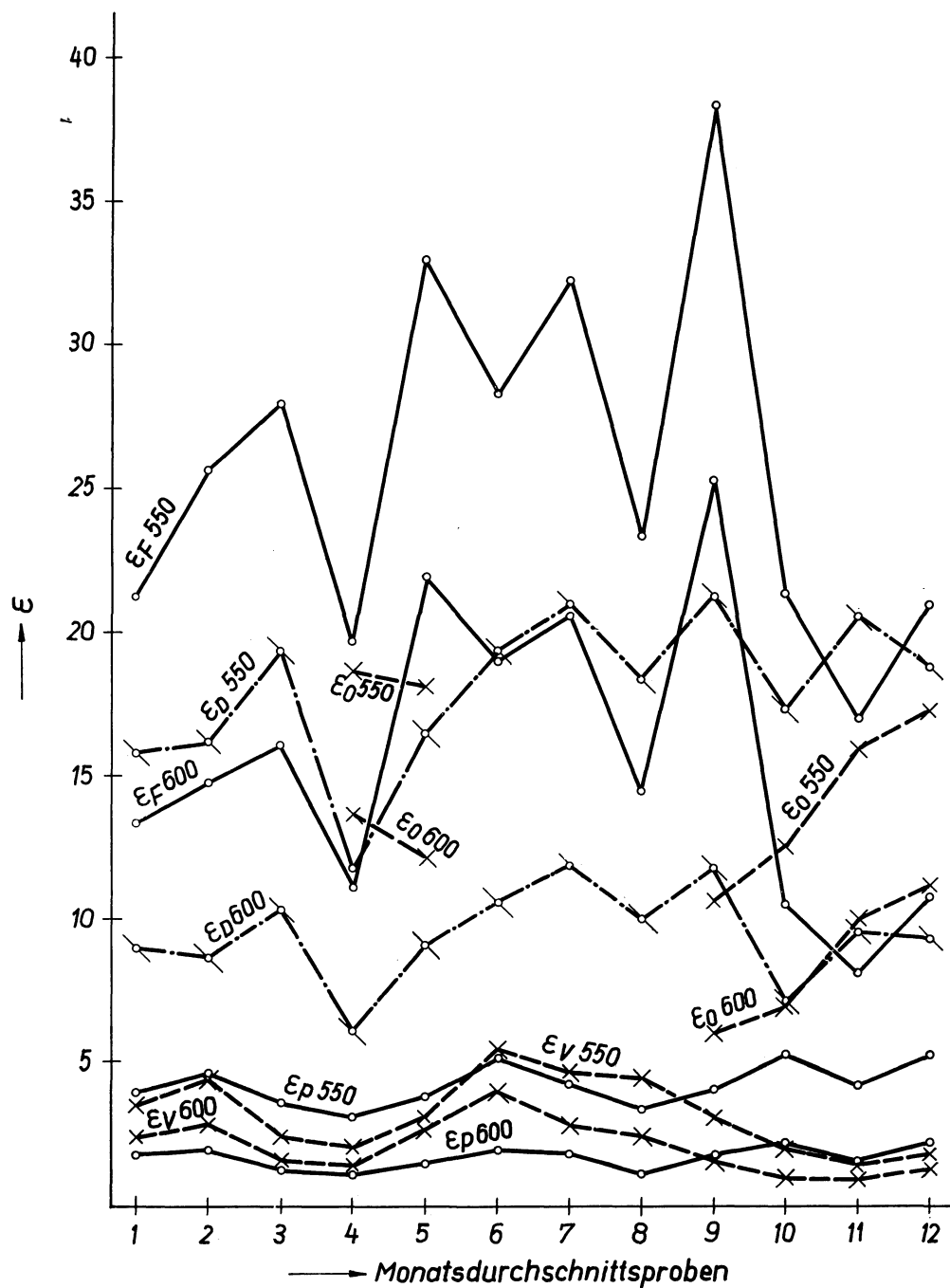


Bild. 4. — Extinktionsmessungen bei 550 und 600 nm
 ε_P = Lauge nach der Al(OH)₃-Abscheidung; ε_F = Fluorsalz; ε_V = Vanadinsalz;
 ε_D = Karbonatsalz; ε_O = Oxalatsalz

In Abbildung 3 ist auf der Abszisse die Wellenlänge, auf der Ordinate der dekadische Logarithmus der Extinktionskoeffizienten ($\lg \epsilon$) von 2 Laugenproben eingetragen.

Es läßt sich leicht feststellen, daß mehr oder minder eine gewisse Konstanz der Extinktionswerte auch bei der Verarbeitung von Gove-Bauxit vorliegt. Dagegen zeigen die Extinktionswerte von Fluor-, Karbonat- und Oxalatsalz weit höhere Werte. Das läßt sich leicht in Abbildung 4 feststellen. Lediglich die Extinktionswerte von Vanadinsalz sind vergleichsweise niedrig.

4. ÜBER DEN AUSTRAG FÄRBENDER SUBSTANZEN VON ORGANISCHEN ABBAUPRODUKTEN HUMINSÄUREHALTIGER STOFFE

Aus Abbildung 4 ist zu ersehen, daß die im Bayer-Prozeß anfallenden anorganischen Salze wie Fluor-, Vanadin-, Karbonat- und Oxalatsalz färbende Abbaustoffe von Huminsäure austragen. Dabei ist die Intensität des Farbaustrages sehr unterschiedlich. Für die graphische Darstellung wurden die Wellenlängen 550 und 600 nm gewählt, weil in diesem Bereich die stark färbenden, hochmolekularen Abbaustoffe am stärksten zum Ausdruck kommen. Die verschieden starke Tendenz des Farbaustrages läßt sich besonders klar veranschaulichen, wenn die Quotienten aus den Extinktionskoeffizienten der ausgetragenen Salze und den zeitlich entsprechenden Extinktionskoeffizienten der Lauge nach der Zersetzung (ϵ_P) gebildet werden:

$$\frac{\epsilon_F}{\epsilon_P} = \epsilon_{KF}; \quad \frac{\epsilon_V}{\epsilon_P} = \epsilon_{KV}; \quad \frac{\epsilon_D}{\epsilon_P} = \epsilon_{KD}; \quad \frac{\epsilon_O}{\epsilon_P} = \epsilon_{KO} \quad (4)$$

ϵ_P = Extinktionskoeffizient der Lauge nach der $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Abscheidung

ϵ_F = Extinktionskoeffizient von Fluorsalz

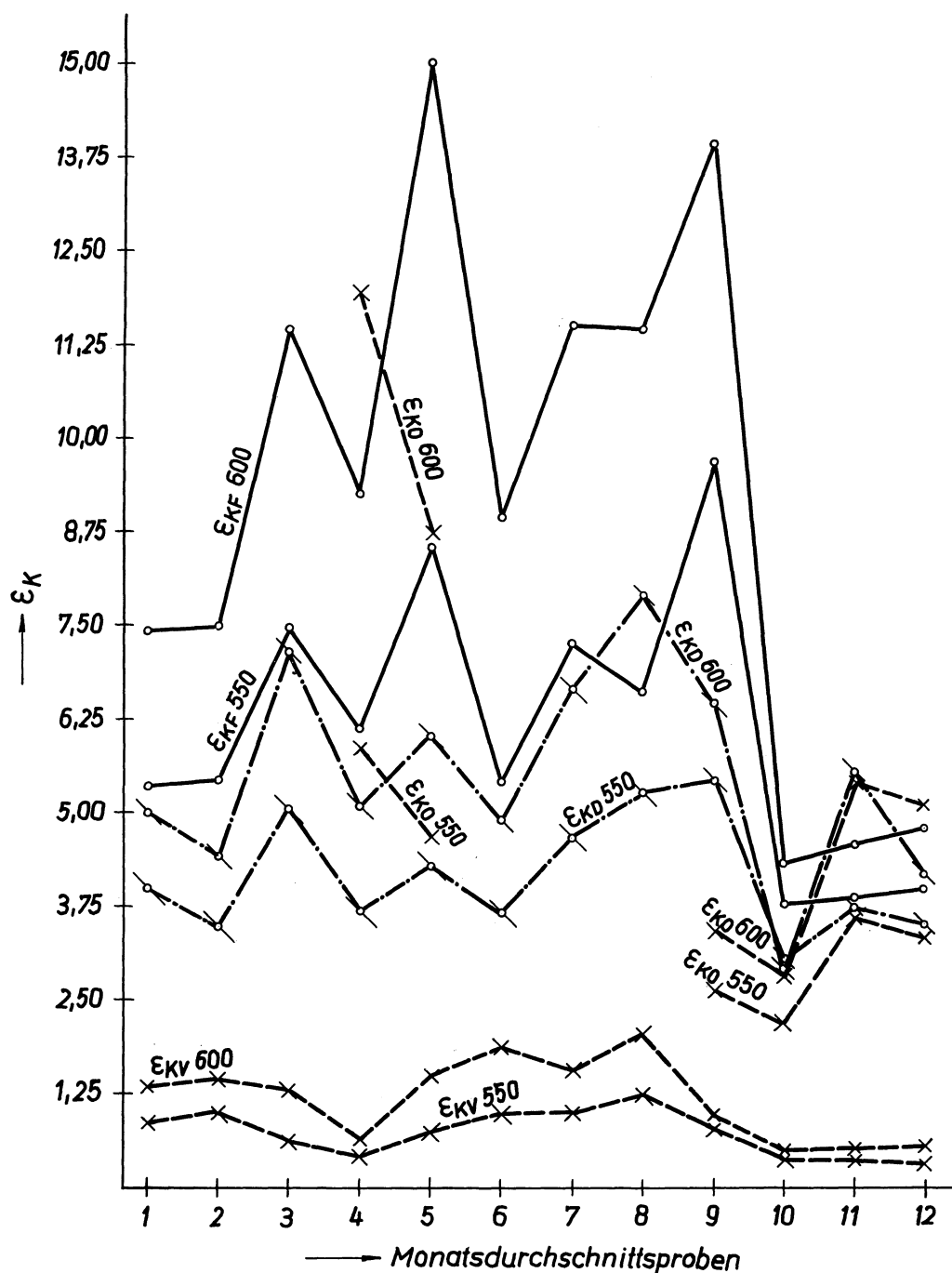
ϵ_V = Extinktionskoeffizient von Vanadinsalz

ϵ_D = Extinktionskoeffizient von Natriumkarbonatsalz

ϵ_O = Extinktionskoeffizient von Natriumoxalat

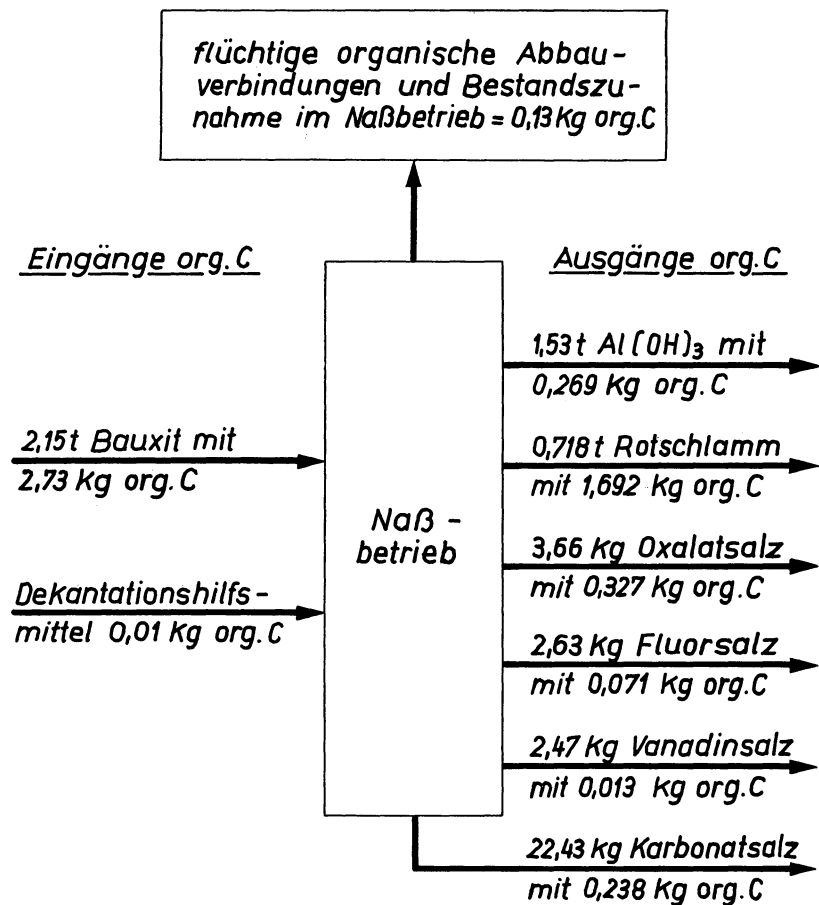
Diese Quotienten sind in Abbildung 5 dargestellt; sie sind charakteristische Kennzahlen für den Farbaustrag von Abbauprodukten der Huminsäure. Die höchste Farbintensität haben die Fluorsalze, dann folgen die Karbonat- und Oxalatsalze. Dagegen ist der Farbaustrag beim Vanadinsalz gering. Die starke Aufnahme von färbenden Substanzen während der Laugeneindampfung zeigt, daß ein Abbau der huminsäurehaltigen Stoffe stattfindet. Es bilden sich höhermolekulare — und zwar höhermolekulare als Huminsäure — Abbauprodukte mit längeren Molekülketten, die in der Lauge unlöslich sind und deshalb auf den anorganischen Salzen abgeschieden werden. Dieser Abbau ist mit einem Cracking-Prozeß vergleichbar. Die Abbauprodukte mit der längsten Molekülkette werden auf dem Fluorsalz abgeschieden.

Nun schwanken die drei Quotienten ϵ_{KF} , ϵ_{KD} und ϵ_{KO} von Monat zu Monat trotz einem gleichmäßigen Bauxitsortiment außerordentlich stark. Diese Schwankungen sind ein Hinweis, daß das Angebot an färbender Substanz aus der Betriebslauge nicht gleichmäßig erfolgt. Der Vorgang des Abbaus huminsäurehaltiger Stoffe in der Betriebslauge verläuft somit in seinem Reaktionsablauf nicht kontinuierlich, sondern diskontinuierlich.


 Bild. 5. — Darstellung der Quotienten ϵ_{KF} ; ϵ_{KV} ; ϵ_{KD} und ϵ_{KO} bei 550 und 600 nm

5. BILANZ DES ORGANISCHEN KOHLENSTOFFS

Gleichung [1] für den « Quasi-Gleichgewichtszustand » des organischen Kohlenstoffs im Betriebsinventar entspricht einem Idealzustand, der in einem produzierenden Betrieb niemals gegeben ist. Es gibt im Betriebsinventar — selbst wenn der Produktionsablauf völlig gleichmäßig ist — immer Veränderungen (Zu- bzw. Abnahmen), die bei der Aufstellung einer Bilanz des organischen Kohlenstoffs Berücksichtigung finden müssen. Gleichung [1] ändert sich dann, wenn diese auf den Betriebsablauf eines Monats bezogen wird, wie folgt:



Σ Eingänge :

2,74 kg org. C / t Al₂O₃

*Bestandsvermehrung im Inventar
und flüchtige Bestandteile*

Σ Ausgänge :

2,610 kg org. C / t Al₂O₃

0,130 kg org. C / t Al₂O₃
2,740 kg org. C / t Al₂O₃

Bild. 6. — Bilanz des organischen Kohlenstoffs bezogen auf 1 t Al₂O₃ für das Jahr 1972

$$\begin{aligned} \Sigma \text{Eingänge org. C} + C_{\text{org, A}} + C_{\text{Ox(fest)A}} = \\ \Sigma \text{Ausgänge org. C} + C_{\text{org, E}} + C_{\text{Ox(fest)E}} \end{aligned} \quad (5)$$

In Gleichung (5) bedeuten:

$C_{\text{org, A}}$ = totaler Gehalt an organischem C im Betriebsinventar am Monatsanfang (inkl. gelöstes Na₂C₂O₄).

$C_{\text{Ox(fest)A}}$ = Gehalt an organischem C, der in Form von festen Na₂C₂O₄-Kristallen im Betriebsinventar am Monatsanfang vorhanden ist.

$C_{\text{org, E}}$ = totaler Gehalt an organischem C im Betriebsinventar am Monatsende (inkl. gelöstes Na₂C₂O₄).

$C_{Ox}(fest)_E$ = Gehalt an organischem C, der in Form von festen $Na_2C_2O_4$ -Kristallen im Betriebsinventar am Monatsende vorhanden ist.

Σ Eingänge org. C umfaßt alle Bauxitqualitäten, die organischen Kohlenstoff in das Reaktionssystem einbringen und die Menge Dekantationsbeschleuniger, die zum Rotschlamm zugegeben wird. Bei den Σ Ausgänge org. C handelt es sich um folgende Substanzen: Aluminiumhydroxid, Rotschlamm, Fluor-, Vanadin-, Natriumkarbonat- und Natriumoxalatsalz. Die Bilanz des organischen Kohlenstoffs wurde monatlich durchgeführt. Die Jahresdurchschnittswerte für 1972 enthält Abbildung 6.

Wie man aus den Zahlen in Abbildung 6 erschen kann, ist eine gute Übereinstimmung von Ein- und Ausgängen vorhanden. Daraus läßt sich eine grundlegende Erkenntnis ableiten: Bei den im Martinswerk angewandten Aufschlußtemperaturen und Na_2O -Konzentrationen für Gove- und Weipa-Bauxit ist eine nennenswerte Umwandlung von organischem Kohlenstoff in Karbonatkohlenstoff nicht festzustellen. Das heißt also, daß die weit verbreitete These [5], wonach der organische Kohlenstoff beziehungsweise ein Teil davon sich beim Abbau über verschiedene Zwischenverbindungen letzten Endes in Na_2CO_3 verwandelt, für Gove- und Weipa-Bauxit nicht zutrifft. Ferner sprechen theoretische Überlegungen gegen die These einer Bildung von Na_2CO_3 aus organischem Kohlenstoff. So sind die aromatischen Verbindungen wie Benzoesäure, Phthalsäure, Mellithsäure, Trimesinsäure, Bernsteinsäure [6] nicht einmal mit einem so starken Mittel wie Kaliumpermanganat oxidierbar.

Die Auswertung der Bilanz des organischen Kohlenstoffs führt zu folgendem Ergebnis:

Vom eingebrachten Kohlenstoff (= 100%) gehen 61,7% mit dem Rotschlamm weg, 25,6% wandeln sich in $Na_2C_2O_4$ um, die färbenden Abbauprodukte und anderen organischen Verbindungen machen 8% aus und 4,7% gehen auf das Konto der Bestandsvermehrung des org. C im Betriebsinventar und flüchtige organische Verbindungen. Der Anteil « flüchtige Bestandteile » beträgt jedoch maximal 1%.

LITERATUR

- [1] SOLYMÁR (K.), FEHÉR (I.), MAGYAROSY (I.) und ZAMBÓ (J.), 1961. — *Fémipari Kutató Intézet Közleményei*, 5, p. 29.
- [2] MÁTYÁSI (I.) und NÉMETH (K.), 1960. — *Fémipari Kutató Intézet Közleményei*, 4, p. 83.
- [3] SOLYMÁR (K.) und ZSINDELY (S.), 1965. — *Freib. Forsch.-H. B 103*, p. 61. Leipzig.
- [4] FEHÉR (I.) und ORBÁN (L.), 1969. — *Freib. Forsch.-H. B 138*, p. 65. Leipzig.
- [5] GINSBERG (H.) und WRIGGE (Fr. W.). — Die Tonerde (Aluminiumoxid), *Walter de Gruyter*, Berlin, 1964, p. 13.
- MAZELJ (V. A.), 1953. — Timföldgyártás, *Nehézipari Könyvkiadó*.
- [6] BREUER (G.), 1954. — Untersuchungen über Huminsäuren im Bauxit und deren im Bayer-Verfahren entstehende Abbauprodukte, *Technische Hochschule*, Aachen.

*Martinswerk GmbH
Luisenstrasse, 16, 515 Bergheim/Erft (R.F.A.)*