

Recycling Li-haltiger Aluminiumlegierungen

Alexander Arnold, Roger Sauermann, Bernd Friedrich

Das in Al-Li-Reststoffen enthaltene Lithium repräsentiert einen Wert, der deutlich über dem des Aluminiuminhalts liegt. Dazu kommen noch die enormen Herstellungskosten der Al-Li-Legierungen. Um eine breitere Anwendung dieser Legierungsgruppe zu gewährleisten, muss ein komplettes Recyclingkonzept für die anfallenden Reststoffe ausgearbeitet werden, das einen 100%igen Wiedereinsatz der recycelten Al-Li-Reststoffe ermöglicht. Durch ther-

Recycling of Li-Containing Aluminium Alloys

The lithium contained in Al-Li-scrap represents a value, which lies clearly over that of aluminium. In addition, the enormous manufacturing and processing costs of Al-Li alloys further limit their application range. To ensure a broader application of this group of alloys, a complete recycling concept for the resulting residual substances must be developed, so that a 100 % recyclability is guaranteed.

Le recyclage d'alliages d'aluminium contenant du Li

Reciclado de aleaciones de aluminio que contienen Li

Vortrag anlässlich der Tagung des GDMB-Leichtmetallfachausschusses vom 2. bis 3. Juni 2005 in Landshut.

1 Einleitung

Die auffälligsten Eigenschaften von Aluminium-Lithium-Legierungen sind ihre geringe Dichte von ca. 2,5 bis 2,36 g/cm³ (Dichtereduzierung im Vergleich zu konventionellen Aluminiumlegierungen von 7 bis 15 %) und ihr hoher E-Modul von über 80 GPa. Typische Anwendungen finden sich daher in der Luft- und Raumfahrt sowie im Rennsport, wo der Leichtbau die Hauptanforderung darstellt. Eine stärkere Verbreitung wird vor allem durch hohe Herstellungs- und Verarbeitungskosten, hohe Zerspanungsquoten (80 % und mehr) [1] sowie bisher nicht verfügbare Recyclingkonzepte verhindert. An die Na- und K-Gehalte werden sehr hohe Anforderungen gestellt. Diese müssen kleiner als 20 bis 50 ppm sein [2], sogar kleiner als 3 ppm in Al-Cu-Li- und Al-Cu-Mg-Li-Legierungen [3, 13], wie auch die Untersuchungen an Al-Li-Thixobauteilen bestätigten [4]. Eine Erhöhung der Na- und K-Gehalte über diese Toleranzgrenze hinaus führt zum raschen Abfall der mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Dehnung. Diese Anforderungen treiben die Herstellungskosten von Al-Li-Legierungen weiter in die Höhe. Geschätzte Anhaltswerte über tolerierbare Mehrkosten in Transportsystemen durch Gewichtsreduzierung je kg bzw. je Gew.-% des Gesamtgewichts gibt Tabelle 1 wieder.

modynamische Berechnungen sowie experimentell wurde gezeigt, dass das Umschmelzen von Al-Li-Reststoffen in LiCl eine nahezu 100%ige Rückgewinnung von Al und Li und den Wiedereinsatz des Produkts ermöglicht.

Schlüsselwörter:

Al-Li-Legierungen – Salzschnmelze – Sekundäre Reststoffe – Umschmelzen – Ausbeute – Restgehalt

By thermodynamic calculations as well as experimental investigations it was proven that the complete recovery of the initial Al-Li alloys is possible with the aid of melting under high purity LiCl.

Keywords:

Al-Li alloys – Salt melt – Residuals – Scraps – Recovery

Seit der kommerziellen Einführung von Al-Li-Knetlegierungen Ende der 1980er Jahre stellten sich in mehrfacher Hinsicht Fragen zum Recycling [1]:

- das in Al-Li-Reststoffen enthaltene Lithium repräsentiert einen Wert, der deutlich über dem des Aluminiuminhalts liegt;
- die anfallenden Reststoffe können, wenn sie in den normalen Recyclingkreislauf gelangen, zu nicht absehbaren Schwierigkeiten insbesondere im Foliensektor führen;
- Spezifikationen von Sekundärgusslegierungen weisen bisher keine Lithiumgehalte auf und
- eine Lagerung von Al-Li-Reststoffen ist nicht ohne weiteres möglich, da sie mit Feuchtigkeit unter Wasserstoffbildung reagieren können.

Um eine breitere Anwendung dieser Legierungsgruppe zu gewährleisten muss ein komplettes Recyclingkonzept für

	€/kg	€/Gew.-%
Kraftfahrzeug	5	50
Regionalflugzeug	250	50 000
Großraumflugzeug	500	500 000
Raumfahrt	5000	5 000 000

Tab. 1: Anhaltswerte über tolerierbare Mehrkosten des Gesamtsystems durch Gewichtsreduzierung je kg bzw. Gew.-% des Gesamtgewichts [5]

die anfallenden Reststoffe ausgearbeitet werden, das einen 100%igen Wiedereinsatz der recycelten Al-Li Reststoffe ermöglicht. Beim Recycling wird zuerst eine möglichst geschlossene Prozesskette („closed-loop-Recycling“) angestrebt, bei der die anfallenden Reststoffe direkt in den bestehenden Verarbeitungsprozess zurückgeführt werden können und nicht den Umweg über den gesamten Aluminium-Sekundärkreislauf gehen müssen. Dies wird im Falle des Altschrottrecyclings aufgrund der Schwierigkeiten zur typenreinen Vorsortierung wahrscheinlich nicht realisierbar sein, so dass Lithium verloren geht.

2 Stand der Forschung und Technik des Recyclings von Al-Li-Reststoffen

Die publizierten Recyclingstrategien für Al-Li-Legierungen können in folgende alternative Grundkonzepte aufgeteilt werden:

1. Abtrennung des Lithiums von der Legierung und Gewinnung in metallischer Form,
2. Abtrennung des Lithiums von der Legierung und Gewinnung in Form einer Verbindung,
3. Überführung in eine alternative Al-Li-Legierung,
4. Umschmelzen der Al-Li-Legierungen unter Salz mit Gewinnung wieder einsetzbarer Al-Li-Legierungen.

Zum Konzept 1 gehören das Vakuumdestillationsverfahren, die Dreischichtelektrolyse sowie die fraktionierte Kristallisation.

Bei der Aufarbeitung von Al-Mg-Li-Reststoffen durch Vakuumdestillation bei ca. 1000 °C und < 0,5 mbar wurden Destillate mit bis zu 60 % Li, 30 % Mg, Rest Al gewonnen. Die Destillationsgeschwindigkeit betrug max. 14 kg Li/m²·h, in der Restschmelze verbleiben noch ca. 0,01 % Li und 0,01 % Mg [1]. Durch Vakuumdestillationsverfahren können keine reinen und ohne weitere Aufbereitung einsetzbaren Produkte gewonnen werden, da die Destillate durch Al und Mg verunreinigt sind und die Restschmelze noch relativ hohe Li- und Mg-Gehalte aufweist.

Bei der Abtrennung des Lithiums von der Legierung durch fraktionierte Kristallisation kann nur eine Al-Li-Legierung, die theoretisch bis 9,9 % an Lithium angereichert ist, gewonnen werden, wobei die dabei entstehende Restschmelze noch 0,4 % Lithium enthält [6].

In [6] wurde Lithium an der Kathode durch Dreischichtelektrolyse einer Al-Li-Anode in einer Salzschnmelze mit 70 % LiCl, 25 % KCl und 5 % LiF abgeschieden. Dabei wurde in den Laborversuchen eine 90- bis 100%ige Li-Rückgewinnung bei anodischen Stromdichten von 0,15 bis 0,93 A/cm² erreicht, wobei der Li-Gehalt in den Anodenresten 0,3 bis 1,3 % betrug. Bei Pilotversuchen in einer Zelle mit einer Strombelastung von 7000 A wurde der Li-Gehalt der anodischen Al-Li-Legierung von 0,77 bis 1,85 % auf 0,12 bis 0,67 % reduziert. Die Gehalte von Na und Ca im Lithium betragen entsprechend 0,41 und 0,11 %, der Li-Rückgewinnungsgrad erreichte 62 bis 98 % [6]. Auch durch Dreischichtelektrolyse können keine reinen einsetzbaren Produkte gewonnen werden, da das gewonnene Lithium mit Na, Ca und Mg verunreinigt ist und die Rest-

schmelze noch relativ hohe Li-Gehalte aufweist. Da sich die Abscheidungspotentiale von Lithium und Kalium aus ihren Chloriden nicht wesentlich unterscheiden, sollte das kathodisch abgeschiedene Lithium noch zusätzlich hohe K-Gehalte aufweisen.

Beim Konzept 2 wird Lithium aus der Al-Li-Me-Schnmelze durch Behandlung mit Chlor oder Salzmischungen in einer Verbindung gebunden, die in fester oder flüssiger Form von der Metallschnmelze abgetrennt wird. Durch eine Chlorbehandlung von Al-Li-Mg-Schnmelzen wurde Lithium bis auf 0,006 % entfernt, die Reinheit des LiCl betrug 99,8 %. Anstatt der Verwendung von Chlor können Chloride (AlCl₃, MgCl₂, NaCl, CaCl₂) eingesetzt werden [6]. Bei der Verwendung von Chloriden muss das gewonnene LiCl weiter zur Li-Gewinnung behandelt werden. Alternativ wird vorgeschlagen, die Al-Li-Legierungen in die Zellen zur primären Aluminiumherstellung einzusetzen. Dabei geht Aluminium in die Al-Kathode über, Lithium reagiert mit AlF₃ unter Bildung von LiF, das die Elektrolyteigenschaften verbessert und eine Erhöhung der Stromausbeute bewirkt. Zur Verarbeitung von Al-Li-Cu-Schnmelzen können diese neben Hüttenaluminium in die Anodenlegierung der Dreischichtelektrolyse eingesetzt werden, wobei Lithium ebenfalls mit dem Elektrolyt (AlF₃) reagiert und dessen Leitfähigkeit erhöht [7]. Bei diesem Konzept wird das wertvolle metallische Lithium in ein Salz umgewandelt.

Konzept 3 ist der Dreischichtelektrolyse des Konzepts 1 ähnlich, Lithium wird aber an einer flüssigen Al-Kathode in einer LiCl-Schnmelze abgeschieden und eine Al-Li-Legierung wird gewonnen. Der Rückgewinnungsgrad des Lithium erreicht ca. 90 % [8]. Auch bei diesem Verfahren ist es schwierig, die anodische Al-Restlegierung, die durch Li kontaminiert bleibt, weiter einzusetzen. Das als Elektrolyt eingesetzte LiCl muss sehr rein sein. Es darf kein KCl enthalten, weil die Abscheidungspotentiale von Lithium und Kalium fast gleich sind und sich sonst Kalium an der Kathode abscheiden wird [9].

Das direkte Umschmelzen von Al-Reststoffen unter Salz (Konzept 4), welches die an den zu recycelnden Reststoffen anhaftenden Verunreinigungen (insbesondere Oxide und Nitride) aufnimmt und die Schnmelze vor Oxidation schützt, ist Stand der Technik [1]. Das Schnmelzsalz besteht in Deutschland gewöhnlich aus 70 % NaCl, 30 % KCl und geringem Zusatz (1 bis 3 %) an CaF₂. Es können auch andere F-Zusätze wie NaF, AlF₃ oder Na₃AlF₆ zum Einsatz kommen. Die Legierungselemente, die unedler als Aluminium sind, wie z.B. Mg, Na, Li usw., werden bei der Verwendung von F-Zusätzen (AlF₃ oder Na₃AlF₆) in die Salzschnmelze überführt [1]. In [10, 11] wurden die Recyclingmöglichkeiten von Mg-Li- sowie Mg-Al-Li-Legierungen durch Salzschnmelzebehandlung untersucht. Bei Verwendung von MgCl₂-LiCl-Salzschnmelzen wird Lithium in die Salzschnmelze überführt, abhängig vom LiCl/MgCl₂-Verhältnis sowie von der Salzschnmelzemenge. Versuche mit einer KCl-MgCl₂-Salzschnmelze führten ebenfalls zur Li-Überführung in die Salzschnmelze. Bei der Verwendung von LiCl-KCl- bzw. LiCl-LiF-Salzschnmelzen hat sich die Zusammensetzung der Legierung nach der Behandlung

kaum geändert. Auch die Zusammensetzungen von Mg-Al-Li-Si-Legierungen nach einer Behandlung mit LiCl-LiF-Salzschnmelze zeigten fast keine Änderung. Dagegen kann Li vollständig in die Salzschnmelze überführt werden durch eine Behandlung mit MgCl₂-haltiger Salzschnmelze. Dieser kurze Überblick über die bekannten Recyclingkonzepte von Al-Li-Legierungen zeigt, dass durch die konventionellen Recyclingkonzepte keine wieder einsetzbaren Al-Li-Produkte gewonnen werden können.

3 Untersuchungen zu Recyclingkonzepten für Li-, Mg- und Cu-haltige Al-Reststoffe

Das Recycling von Al-Li-Mg(Cu)-Thixoreststoffen, wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereiches SFB 289 an der RWTH Aachen untersucht. Prinzipiell bieten sich zwei Möglichkeiten für das Recycling an. Die erste Möglichkeit besteht darin, die wertvollen Legierungselemente in der Legierung zu halten. Dies ist vor allem für saubere Schrotte interessant, die unter einer Salzschnmelze geschmolzen werden können. Andererseits ist es, wie oben beschrieben, möglich, die Legierungselemente (Mg, Li) aus der Legierung in die Salzschnmelze zu überführen, um sie ggf. aus dieser zurückzugewinnen. Ein solches Verfahren kann sowohl auf saubere als auch auf Schrotte niederer Qualität angewendet werden. Aus wirtschaftlicher Sicht wäre es wünschenswert, die für die Sekundäraluminium-Wirtschaft übliche Salzschnmelze (70 % NaCl + 30 % KCl mit 2 bis 3 % CaF₂-Zusatz) zu verwenden, da dieses Salzgemisch verfügbar ist, gegenüber dem in [10, 11] vorgeschlagenen sehr hygroskopischen Gemisch aus LiCl und KCl. Dadurch könnte auch das Recycling der entstehenden Schlacke weitestgehend auf konventionellem Weg erfolgen.

3.1 Thermodynamische Berechnungen der Gleichgewichte Al-Li-Mg-Cu-Schnmelze/Salzschnmelze

Um eine Aussage treffen zu können, welche Salzgemischzusammensetzungen für die oben genannten Recyclingvarianten in Frage kommen, ist es sinnvoll, zunächst die Gleichgewichte zwischen den Legierungen und den Salzschnmelzen durch thermodynamische Rechnungen zu untersuchen. Diese wurden mit dem Programm FACTSAGE unter Verwendung der Datenbanken: BINS-LIQU, FACT-SALTA, FACT-MgCl, FACT-MgF₂, FACT-LiFS, FACT-ALMg, FACT-LMLQ, FACT-ALLQ, FThall-Bath, FThall-LiF, FThall-MgF₂, FThall-Lig, FThall-FCC, FThall-ALMg, FThelg-AQID, FTsalt-SALTA durchgeführt. Die Berechnungen erfolgten für vier Legierungstypen unter Annahme von Salzgemischen einerseits auf Basis NaCl und KCl mit Zusätzen von CaF₂, MgCl₂, LiF, und andererseits unter Verwendung eines Gemischs von KCl und LiCl (Tabelle 2).

Die Berechnungen zeigen, dass Lithium beim Umschnmelzen der AlLi₄Cu₄-Legierung unter großer Menge (ca. 75 % von der Metallschnmelze) des Salzgemischs 71 NaCl + 26 KCl + 3 CaF₂ vollständig durch NaCl zu LiCl umgesetzt wird, das freiwerdende Natrium reichert sich dabei in der Al-Schnmelze an.

Bei kleineren Salzzugabemengen (ca. 3 bis 7,5 %) verbleiben ca. 90 % Lithium in der Metallschnmelze, wobei

Tab. 2: Systeme Legierungen/Salzgemische der thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen

Legierung	Salzgemisch [Masse-%]	Temperaturbereich der Berechnungen [°C]	Verhältnis Salzschnmelze/Metallschnmelze [Masse-%]
AlLi ₄ Cu ₄	71 NaCl + 26 KCl + 3 CaF ₂	830	75/1,5/3
	KCl / (10-90%) LiCl	650-850	100
AlLi ₄ Mg ₈	71 NaCl + 26 KCl + 3 LiF	850	200/20/5/2,5
AlLi _{2,5} Mg ₄	70 NaCl + 20 KCl + 10 MgCl ₂	750-800	240/100/10/5
	53 NaCl + 45 KCl + 2 CaF ₂	750-800	2,3/1,1
	NaCl / KCl + (0-72%) LiCl	650-850	100/50/110/12
AlLi ₂ Mg _{5,5} (A1420)	NaCl / KCl / LiCl	650-850	100
	KCl / (10-90%) LiCl	650-850	100

aber auch in diesem Fall die Legierung noch mehr als 15 000 ppm Natrium enthielt. Experimentelle Untersuchungen zeigen jedoch [12], dass die maximale Na-Löslichkeit in Aluminium 1800 ppm beträgt; deswegen schwimmt der darüber hinausgehende Na-Anteil in der Salzschnmelze auf und verbrennt.

Vergleichbare Ergebnisse zeigt die Behandlung einer AlLi₄Mg₈-Legierung mit einer 71 NaCl + 26 KCl + 3 LiF-Salzschnmelze bei großer Menge an Salzschnmelze. Selbst bei einem Salzzusatz von nur 2,5 % erreicht man Na-Werte in der Legierung von ca. 1600 ppm.

Bei Verwendung einer 70 % NaCl + 20 % KCl + 10 MgCl₂-Salzschnmelze zum Umschnmelzen einer AlLi_{2,5}Mg₄-Legierung reagiert Lithium mit MgCl₂ und teilweise mit NaCl zu LiCl. Auch in diesem Fall steigen die Na-Gehalte der Metallschnmelze mit Erhöhung der Salzmenge von ca. 7800 ppm auf 22 000 ppm an (entsprechend 5 Masse-% bzw. 100 Masse-% Salzzusatz). Dabei steigt der Mg-Gehalt der Metallschnmelze ebenfalls an. Selbst bei der Verwendung geringster Mengen eines Salzgemischs 53 NaCl + 45 KCl + 2 CaF₂ wird Lithium spürbar durch NaCl zu LiCl umgesetzt, der Na-Gehalt der Metallschnmelze steigt bis auf 800 ppm an. Bei einem Zusatz von LiCl zur NaCl/KCl-Schnmelze bleiben die Mg- und Li-Gehalte der Metallschnmelze fast unverändert, die Na-Gehalte der Metallschnmelze sind aber wieder sehr hoch. Lediglich bei einem sehr geringen Salzanteil von 2 Masse-% bezogen auf die Metallmenge zeigen die Berechnungen einen Na-Gehalt von nur 14 ppm. Mit so einer geringen Menge von Salz können Al-Li-Schrotte jedoch nicht umgeschmolzen werden.

Bei der Verwendung einer KCl/NaCl/LiCl-Salzschnmelze zeigen die Berechnungen für AlLi₂Mg_{5,5}, dass die Mg- und Li-Gehalte der Metallschnmelze unverändert bleiben, aber die Na- und K-Gehalte sehr hohe Gehalte annehmen (Abbildung 1). Dabei bleiben die Na- und K-Gehalte bis ca. 50 % des LiCl-Gehalts in der Salzmischung bei allen Temperaturen (Abbildung 1, °C sind in Klammern angegeben) konstant und fallen danach mit wachsendem LiCl-Gehalt der Salzmischung stark ab.

Bei einem Anteil von nur 10 % LiCl in der Salzmischung führt eine Erhöhung der Behandlungstemperatur zu höhe-

ren K-Gehalten in der Metallschmelze bei unveränderten Na-Gehalten. Eine Erhöhung des LiCl-Gehalts von 10 auf 90 % in der Salzmischung senkt die Na- und K-Gehalte in der Metallschmelze um den Faktor 25 ab (Abbildung 2).

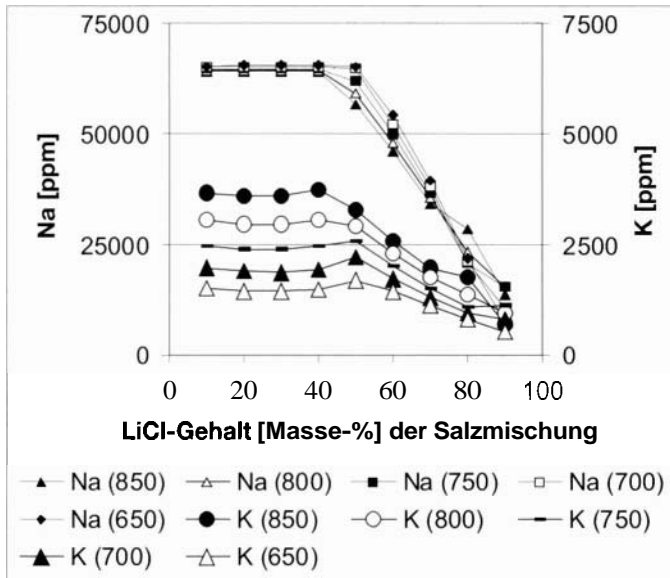


Abb. 1: Berechnete Na- und K-Gleichgewichtgehalte der Metallschmelze nach Behandlung einer AlLi2Mg5,5-Legierung mit einer NaCl/KCl/LiCl-Salzmischung (Metall/Salzmenge 1/1) in Abhängigkeit von dem LiCl-Gehalt der Salzmischung

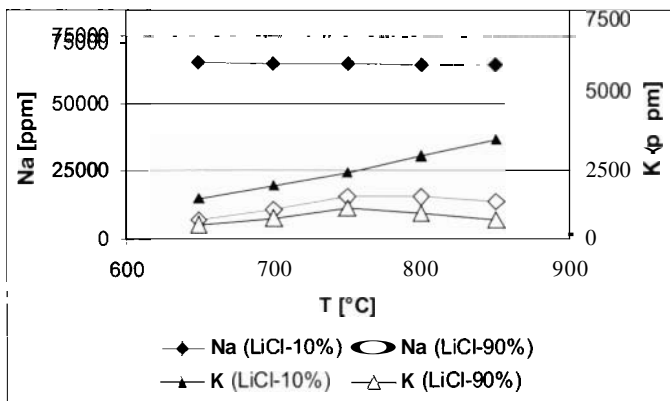


Abb. 2: Berechnete Na- und K-Gleichgewichtgehalte der Metallschmelze nach Behandlung einer AlLi2Mg5,5-Legierung mit einer NaCl/KCl/LiCl-Salzmischung (Metall/Salzmenge 1/1) in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Berechnungen zeigen, dass durch Behandlung einer AlLi2Mg5,5-Legierung mit einer NaCl/KCl/LiCl-Salzmischung generell keine einsatzfreien AlLiMg-Legierungen gewonnen werden können, da die Na- und K-Gehalte der gewonnenen Legierung inakzeptabel hoch sind. Bei Verwendung einer binären KCl/LiCl-Salzmischung erreicht der berechnete K-Gehalt der Metallschmelze bei 650 °C und 90 % LiCl in der Salzmischung um eine Größenordnung niedrigere Werte (Abbildung 3).

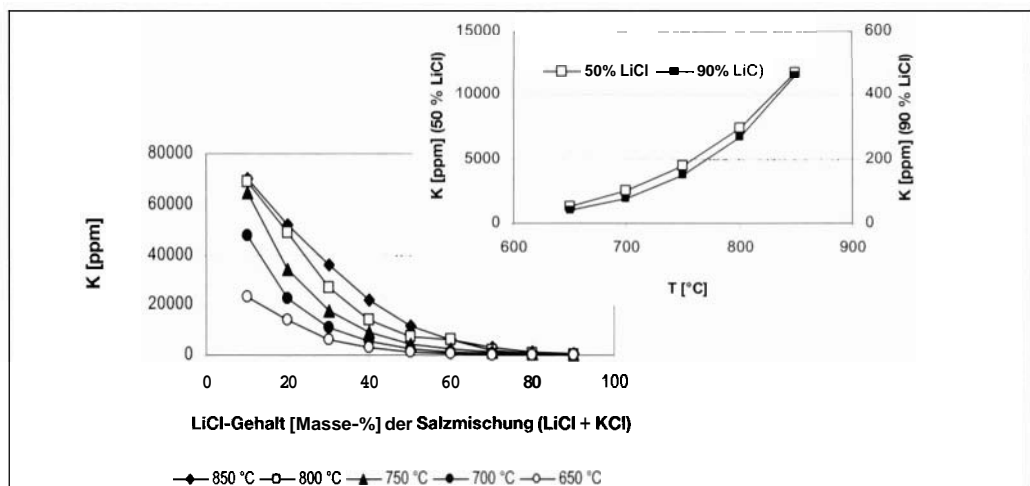
Bei der Behandlung einer AlLiCu4-Legierung mit einem KCl/LiCl-Salzmischung sind die K-Gehalte in der Metallschmelze bei kleinen LiCl-Gehalten in der Salzmischung größer und bei hohen LiCl-Gehalte kleiner als die bei der Behandlung der o.a. AlLi2Mg5,5-Legierung (Abbildung 4).

Die K-Gehalte bei allen Behandlungstemperaturen der AlLi4Cu4-Legierung mit einer Salzmischung 50%KCl/50%LiCl sind um Faktor 25 bis 30 höher als bei der Behandlung mit einer Salzmischung 10%KCl/90%LiCl (Abbildung 4).

Zusammenfassend zeigen o.a. Berechnungen, dass bei Behandlungen von AlLi2Mg5,5 und AlLi4Cu4-Legierungen mit binären KCl/LiCl Salzmischungen die Li- und Mg-Rückgewinnung in einer Legierung ca. 98 bis 99,5 % beträgt (Abbildung 5), wobei jedoch der zulässige K-Gehalt in der Legierung nur bei LiCl-Gehalten über 90 % in der Salzmischung eingehalten wird. Bei der Verwendung einer ternären NaCl/KCl/LiCl-Salzmischung dagegen wird Lithium durch NaCl zu LiCl umgesetzt; selbst bei einem LiCl-Gehalt der Salzmischung von 75 % beträgt die Lithiumrückgewinnung in der Legierung nur ca. 25 % (Abbildung 5), bei unzulässig hohen Na-Gehalten der Legierung.

Man könnte vermuten, dass für eine sichere Vermeidung der Na- und K-Aufnahme in AlLi-Legierungen beim Recycling die Behandlung mit einem Salzmischung aus LiCl und LiF erfolgen sollte. Aber die thermodynamischen Berechnungen zeigen, dass bei der Behandlung einer AlLiMg-Legierung mit einem Salzmischung 50LiCl/50LiF ca. 10 bis 15 % des Magnesiums in MgF2 und MgCl2 umgesetzt wird. Ein weiterer Nachteil der Verwendung eines LiCl/LiF-Salzmischungen besteht in der Unmöglichkeit des Recyclings der sich dabei bildenden Salzschlacke durch das Löse-Kristallisations-Verfahren, da die Löslichkeiten von LiF sowie des sich bildenden MgF2 in Wasser sehr gering sind.

Abb. 3: Berechnete K-Gleichgewichtgehalte der Metallschmelze nach Behandlung einer AlLi2Mg5,5-Legierung mit einer KCl/LiCl-Salzmischung (Metall/Salzmenge 1/1) in Abhängigkeit von dem LiCl-Gehalt der Salzmischung und der Temperatur



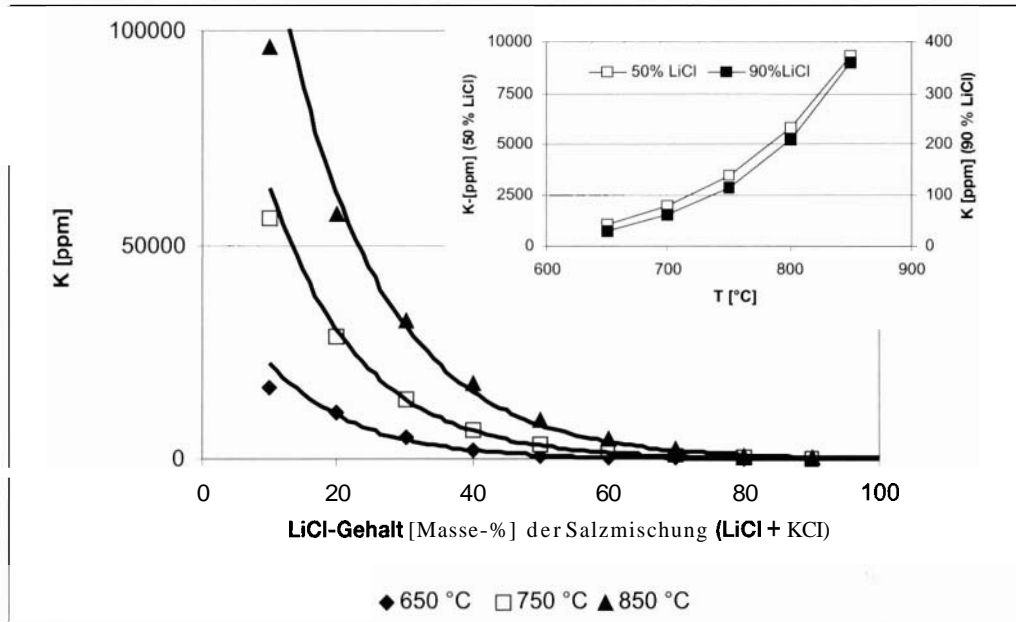


Abb. 4: Berechnete K-Gleichgewichtgehalte der Metallschmelze nach Behandlung einer AlLi_4Cu_4 -Legierung mit einer KCl/LiCl -Salzschnmelze (Metall/Salzmenge 1/1) in Abhängigkeit von dem LiCl -Gehalt der Salzmischung und der Temperatur

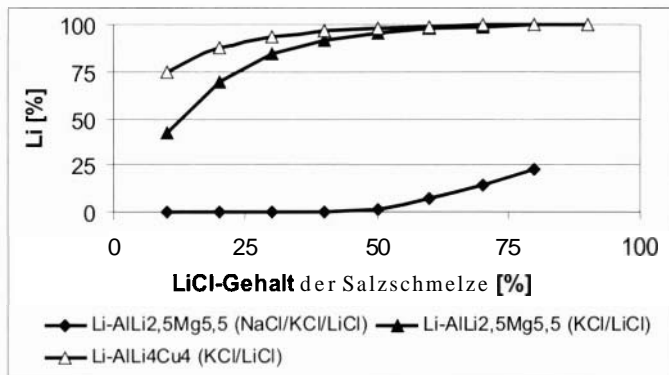


Abb. 5: Berechnete Li-Ausbeute der Legierung nach Behandlung bei 750 °C der $\text{AlLi}_{2,5}\text{Mg}_{5,5}$ und AlLi_4Cu_4 -Legierungen mit Salzmischen NaCl-KCl-LiCl und KCl-LiCl in Abhängigkeit vom LiCl -Gehalt der Salzschnmelze

Die thermodynamischen Berechnungen zeigten, dass nur durch das Umschmelzen von Al-Li -Reststoffen in LiCl eine 100%ige Li -Rückgewinnung ermöglicht, die geforderten Minimalwerte an Natrium und Kalium in die Legierung erreicht und einsatzfreie Produkte hergestellt werden können.

3.2 Experimentelle Validierung der thermochemischen Berechnungen

3.2.1 Methodik

Die berechneten Gleichgewichtszusammenhänge zwischen Legierungen und Salzschnmelzmischungen wurden

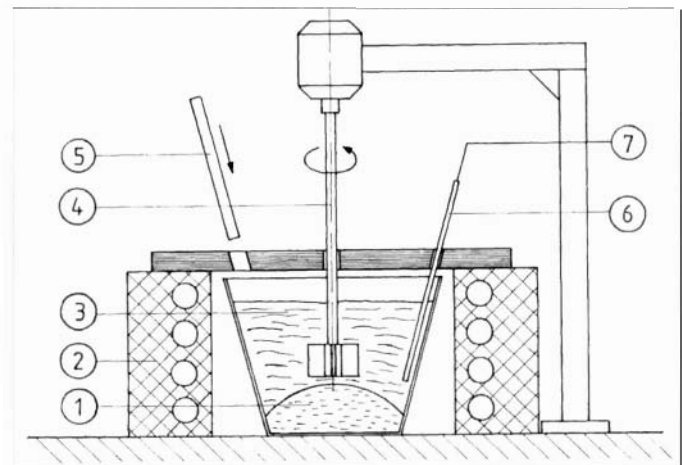


Abb. 6: Versuchsaufbau zur Untersuchung von Gleichgewichten zwischen Metall- und Salzschnmelzen. (1 Metallschnmelze, 2 Ofen mit elektrischer Beheizung, 3 Salzschnmelze, 4 Rührer, 5 Salzschnmelze-zeprobenehmer, 6 Schutzrohr, 7 Thermoelement)

experimentell überprüft. Um die Diffusionshemmungen bei der Gleichgewichtseinstellung zu minimieren, wurde eine intensive Rührung der Salzschnmelze vorgesehen. Bei allen Versuchen wurde das Salzgemisch in einen Schamott-graphittiegel ($\varnothing 80\text{ mm}$, $H 100\text{ mm}$) eingesetzt, geschmolzen, ein Rührer (Blätterrührer $O 20\text{ mm}$) in die Schnmelze eingesetzt und die Salzschnmelze auf Versuchstemperatur gebracht (Abbildung 6). Der Rührer wurde in Rotation (400 min^{-1}) versetzt und Späne der entsprechenden Legie-

Serie	Zusammensetzung Legierung	Salzschnmelze [Masse-%]	Temperatur [°C]	Salz-/Metall-Massen- verhältnis
1	AlLi_4Cu_4	68 NaCl , 29 KCl , 3 CaF_2	830	1,28
2	$\text{AlLi}_{2,5}\text{Cu}_{1,2}\text{Mg}_{0,7}$	68 NaCl , 29 KCl , 3 CaF_2	850	1,58
3	$\text{AlLi}_{2,2}\text{Cu}_{2,7}$	71 NaCl , 26 KCl , 3 CaF_2	830	1,60
4	$\text{AlLi}_{2,5}\text{Mg}_4$	70 NaCl , 20 KCl , 10 MgCl_2	750 800	2,45 1,80
5	AlLi_4Mg_8	68 NaCl , 29 KCl , 3 LiF	800, 850	2,15
6	AlLi_4Mg_4	$\text{KCl}/(10-90\%) \text{LiCl}$	650-850	100
7	AlLi_4Cu_4	$\text{KCl}/(10-90\%) \text{LiCl}$	750, 800	1,00

Tab. 3: Versuchsbedingungen der Gleichgewichtsuntersuchungen Metallschnmelze-Salzschnmelze

rung zugegeben. Nach vollständigem Einschmelzen und nach weiteren 1, 3, 6, 10, 20, 30, 40, 50 und 60 min wurden Salzproben entnommen. Vor und nach dem Versuch wurden Metallproben gezogen. In den Metall- und Salzproben wurden die Li- und Mg-Gehalte durch ICP-Analyse bestimmt. Die behandelten Metallschmelzen sowie die verwendeten Salzschnmelzgemische und -mengen zeigt Tabelle 3.

3.2.2 Ergebnisse der experimentellen Gleichgewichtsuntersuchungen Metallschmelze/Salzschnmelze

Die Zeitabhängigkeit des Übergangs von Lithium und Magnesium in eine NaCl/KCl/CaF₂-Salzschnmelze (Abbildung 7) zeigt, dass sich nach ca. 20 min ein Gleichgewicht einstellt. Der Abfall der Li-Konzentration nach ca. 20 min lässt sich durch Erreichen der Löslichkeitsgrenze von LiF in der Salzschnmelze und deren Absetzen erklären. Da das Einschmelzen der Legierung im Salzbad ca. 1 bis 3 min dauert und Reaktionen zwischen der Salzschnmelze und der Legierung bereits beim Einschmelzen stattfinden, konnten die Änderungen der Salzschnmelzezusammensetzung in diesen ersten Minuten nicht verfolgt werden. Dadurch war es unmöglich, die Reaktionsordnungen zu bestimmen. Lithium wird fast vollständig (Restgehalt in der Metallschnmelze kleiner als 0,1 %) in die Salzschnmelze überführt; diese AlLi-Legierungen können somit in diesem Salzgemisch nicht recycelt werden.

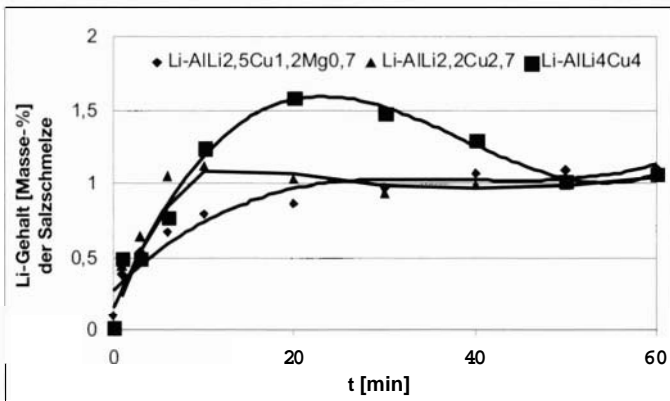


Abb. 7: Kinetik der Gleichgewichtseinstellung beim Zusammenwirken von AlLi₄Cu₄, AlLi_{2.5}Cu_{1.2}Mg_{0.7} und AlLi_{2.2}Cu_{2.7}-Metallschnmelzen mit einer 71NaCl/26KCl/3CaF₂-Salzschnmelze bei 830 °C

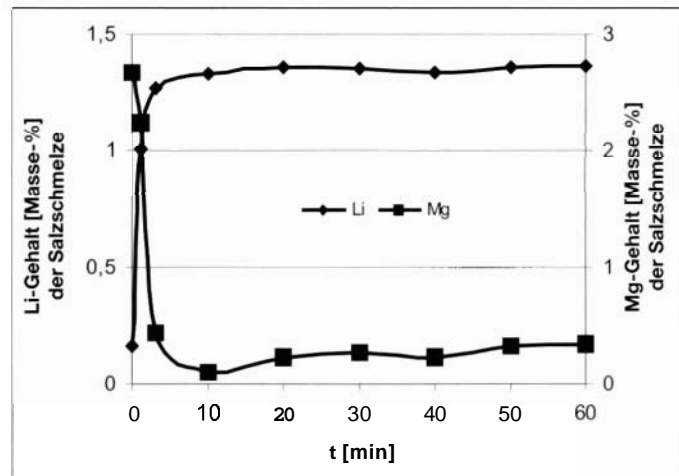


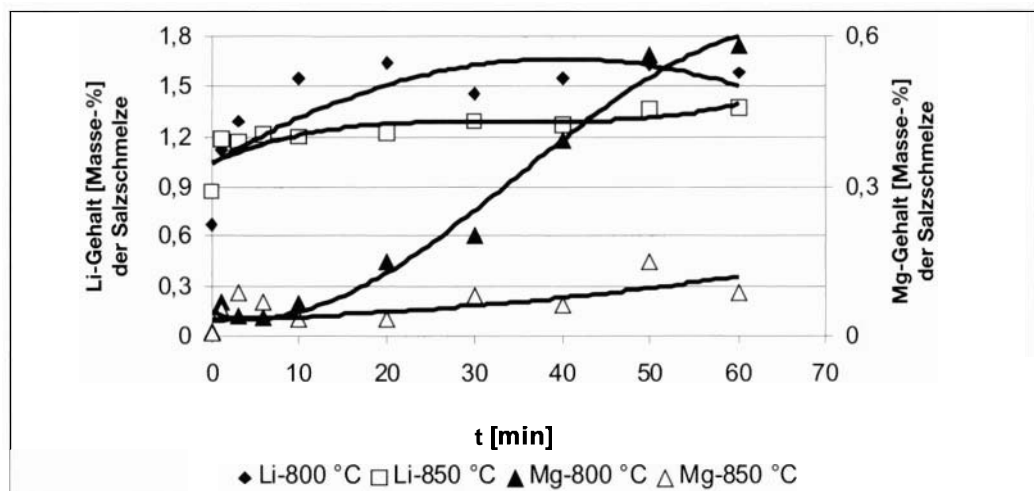
Abb. 8: Kinetik der Gleichgewichtseinstellung beim Zusammenwirken einer AlLi_{2.5}Mg₄-Metallschnmelze mit einer 70NaCl+20KCl+10MgCl₂-Salzschnmelze bei 750 °C

Bei der Behandlung einer AlLi_{2.5}Mg₄-Metallschnmelze mit der 70NaCl/20KCl/10MgCl₂-Salzschnmelze wird Lithium durch MgCl₂ vollständig in LiCl umgesetzt (Abbildung 8), so wie es die thermodynamischen Berechnungen vorausgesagt haben (vgl. Kap. 3.1). Das Gleichgewicht stellt sich in diesem Fall schon nach 3 bis 4 min ein.

Bei der Behandlung der AlLi₄Mg₈-Legierung mit einer 70NaCl/27KCl/3LiF-Salzschnmelze wird Lithium durch NaCl vollständig zu LiCl und ein kleiner Anteil an Magnesium durch LiF zu MgF₂ umgesetzt (Abbildung 9). Die experimentellen Untersuchungen bestätigen damit größenordnungsgemäß die thermodynamischen Berechnungen. Die Verwendung eines NaCl/KCl-Salzgemisches mit Zusätzen an LiF, CaF₂ oder MgCl₂ führt zur Überführung von Lithium aus der Metalllegierung in die Salzschnmelze. Bei Verwendung von MgCl₂ als Zusatz steigt der Mg-Gehalt der Metallschnmelze entsprechend des Li-Überganges in die Salzschnmelze an und kann eventuell durch LiF-Zugabe in Teilen kompensiert werden. Durch CaF₂-Zusatz findet parallel mit dem Li-Übergang auch ein Mg-Übergang in die Salzschnmelze statt.

Die Versuche mit einem Salzgemisch von KCl und LiCl zum Schmelzen von AlLiMg- und AlLiCu-Reststoffen bestätigten, dass es möglich ist, Lithium bzw. Magnesium

Abb. 9: Kinetik der Gleichgewichtseinstellung beim Zusammenwirken einer AlLi₄Mg₈-Metallschnmelze mit der 70NaCl/27KCl/3LiF-Salzschnmelze bei 800 und 850 °C



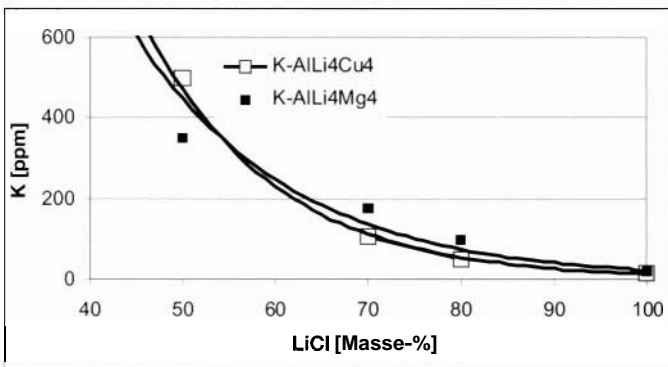


Abb. 10: Experimentelle K-Gehalte in der Metallschmelze bei der Behandlung von AlLi4Mg4- und AlLi4Cu4-Legierungen mit Salzgemischen KCl/LiCl bei 750 °C

vollständig in der Metallschmelze zu halten, sofern ein LiCl-Gehalt von über 90 % im KCl/LiCl-Salzgemisch sichergestellt wird. Dabei liegen die experimentellen Werte des K-Gehalts im Metall wesentlich niedriger, als es die thermodynamischen Berechnungen vorhersagen (Abbildung 10).

Im Zuge der Behandlung der AlLiMg-Metallschmelze mit reinem LiCl wurde ein K-Gehalt der Metallschmelze von 14 ppm erreicht bei einer Li- und Mg-Ausbeute von jeweils über 99,4 %. Der Grund für die niedrigeren experimentellen K-Gehalte gegenüber den thermodynamischen Berechnungen ist das Nichtvorhandensein einer K-Löslichkeit im festen und flüssigen Aluminium.

4 Recyclingkonzept für Al-Li-Legierungen und Salzschlacke

Um den Kreislauf beim Recycling von AlLi-Reststoffen zu schließen, muss auch die Möglichkeit des Recyclings

der sich dabei bildenden Salzschlacke bestehen. Bei der Verwendung von reinem gut wasserlöslichem LiCl zum Recycling der AlLi-Reststoffe ist es möglich, die sich bildenden Salzschlacken durch das bekannte Löse-Kristallisations-Verfahren, das in der Sekundäraluminiumindustrie üblich ist [1], zu behandeln. Dieser geschlossene Kreislauf beim Recycling von AlLi-Reststoffen (Abbildung 11) ermöglicht eine nahezu vollständige Rückgewinnung einsatzfertiger AlLi-Legierungen und die Rückführung des verwendeten LiCl in den Recyclingprozess.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Das in Al-Li-Reststoffen enthaltene Lithium repräsentiert einen Wert, der deutlich über dem des Al-Gehaltes liegt. Um eine breite Anwendung dieser Legierungsgruppe zu ermöglichen, muss ein Recyclingkonzept für die anfallenden Reststoffe ausgearbeitet werden, das einen nahezu 100%igen Wiedereinsatz der zu recycelnden Al-Li-Reststoffe ermöglicht.

Die bestehenden Recyclingkonzepte für Al-Li-Reststoffe ermöglichen nur eine Rückgewinnung von Zwischenprodukten, die erst nach zusätzlicher Behandlung einen beschränkten Wiedereinsatz ermöglichen, was zu Verlusten wertvoller Legierungskomponenten führt. Außerdem sind in allen bisher publizierten Verfahren die erreichten Na- und K-Gehalte unzulässig hoch (> 50 bis 100 ppm).

Durch thermodynamische Berechnungen wurde gezeigt, dass das Einschmelzen von Al-Li-Reststoffen in LiCl eine nahezu 100%ige Rückgewinnung von allen Legierungskomponenten ermöglichen könnte. Die auf diese Weise behandelten Al-Li-Reststoffe sollten direkt in den bestehenden Verarbeitungsprozess zurückgeführt werden können.

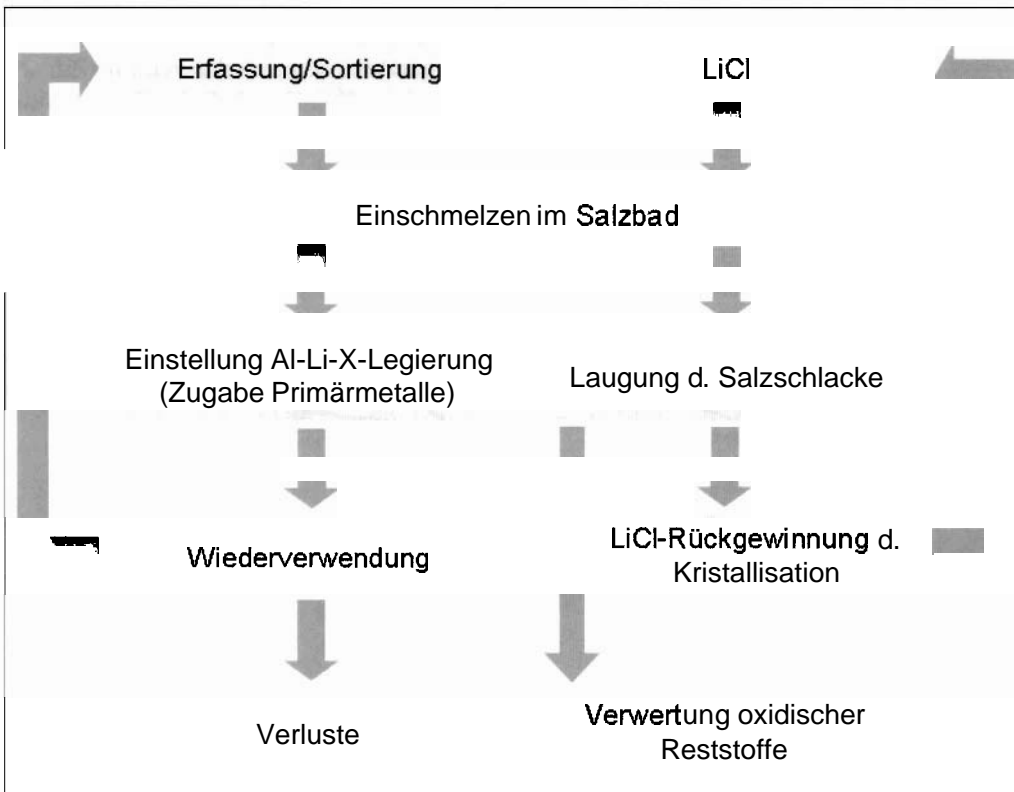


Abb.11: Weitgehend geschlossener Kreislauf beim Recycling von AlLi-Reststoffen

Experimentelle Untersuchungen bestätigen, dass nur das Einschmelzen unter LiCl-Salz eine nahezu vollständige Rückgewinnung einsatzfertiger Al-Li-Legierungen unter Einhaltung der Toleranzgrenzen für die Na- und K-Gehalte (< 3 bis 5 ppm [3, 13]) ermöglicht. Eine Rückführung des verwendeten LiCl in den Recyclingprozess erscheint zudem realistisch.

Danksagung

Diese Arbeit wird durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft DFG, im Rahmen der Förderung des Sonderforschungsbereiches SFB 289 „Formgebung metallischer Werkstoffe im teilerstarrten Zustand und deren Eigenschaften“, unterstützt. Die Autoren bedanken sich hierfür bei der DFG für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] KRONE, K. (2000): Aluminium Recycling. Vom Vorstoff bis zur fertigen Legierung. Düsseldorf (Aluminium-Verlag Marketing und Kommunikation GmbH).
- [2] KOVALEV, F.I. & FRIDLJANDER, I.N. (1984): Industrielle Aluminiumlegierungen: Taschenbuch, M. Metallurgie; S. 229; russ.
- [3] KOLPATSCHEV, B.-A., ELAGIN, V.I. & LIVANOV, V.A. (2001): Metallkunde und thermische Behandlung der NE-Metalle und Legierungen: S. 119; Moskau (MISiS); russ.
- [4] Arbeits- und Abschlussbericht 2001/2002/2003 des Sonderforschungsbereichs SFB 289 „Formgebung metallischer Werkstoffe im teilerstarrten Zustand und deren Eigenschaften“; RWTH Aachen.
- [5] KAMMER, C. (1995): Aluminium-Taschenbuch, B. 1, Grundlagen und Werkstoffe: 15. Aufl., S. 303; Düsseldorf (Aluminium-Verlag).
- [6] CHRISTINI, R.A. & WEAVER, M.L. (1990): Lithium Recovery from Al-Li Scrap: Light Metals 1990: S. 819-827.
- [7] SALNIUKOV, V.I. & LEBEDEV V.A. (2004): Recovery of Waste from Al-Li Production in Aluminium Electrolysis. – Cvetnye **Metally**, 2004, No. 2: 45-47; in translation from Russian.
- [8] DEWING, E.W. (1989): Electrolytic Recovery of Li from Al-Li Alloys: Light Metals. 1989: S. 661-665.
- [9] Kathodenpolarisation des Al in LiCl-KCl und LiF-LiCl-Schmelzen: Nachrichten der Hochschulen, Nichteisenmetallurgie; 1985, Nr. 2, S. 72-75, russ.
- [10] MUTALE, K. (2000): Recycling von Mg-Li-Legierungen: Gleichgewichte zwischen Metall- und Salzschnmelzen. **Dissertation**; Technische Universität Clausthal.
- [11] SCHWERDTFEGER, K., MULATE, CH.-TH. & DITZE, A. (2002): Recycling of Magnesium Alloys: Chemical Equilibria between Magnesium-Lithium-Based Melts and Salt Melts. – **Metallurgical and Materials Transactions V.**, 33B, Jun. 2002: 335-364.
- [12] LJAKISCHEV, N.P. (1996): Zustandsdiagramme der binären Systeme: B. 1; Moskau (Verlag Maschinenbau).
- [13] POLMEAR, I.J. (1989): Light Alloys-Metallurgy of the light metals: S. 130-132; London-New York-Sydney-Auckland (A member of the Hodder Headline Group).

Dr.-Ing. Alexander Arnold
 Dipl.-Ing. Roger Sauer
 Prof. Dr.-Ing. Bernd Friedrich
 IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling
 RWTH Aachen
 Intzestr. 3
 52056 Aachen
 Deutschland