

**Entwicklung eines chemischen Raffinationsverfahrens zur  
Aufbereitung unterschiedlicher Naturbauxite unter Verwendung  
computergestützter statistischer Versuchsplanung**

von

**Alena Stein, M.Ed.**

aus Koblenz

Angenommene Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
Fachbereich 3: Mathematik/Naturwissenschaften  
Universität Koblenz

Gutachter:

1. Gutachter: Prof. Dr. Dr. h.c. Peter Quirnbach
2. Gutachter: Prof. Dr. Joachim Scholz

Prüfungskommission:

Prof. Dr. Dr. h.c. Peter Quirnbach  
Prof. Dr. Joachim Scholz  
Prof. Dr. Thomas Götz

Tag der mündlichen Prüfung: 17.07.2023

**Development of a chemical refining process for the beneficiation  
of different natural bauxites using computerised statistical  
design of experiments**

by

**Alena Stein, M.Ed.**

from Koblenz

Submitted Dissertation thesis for the partial fulfilment of the requirements for a

Doctor of Natural Sciences

Fachbereich 3: Mathematik/Naturwissenschaften

Universität Koblenz

Reviewer:

1. Reviewer: Prof. Dr. Dr. h.c. Peter Quirnbach

2. Reviewer: Prof. Dr. Joachim Scholz

Examiner:

Prof. Dr. Dr. h.c. Peter Quirnbach

Prof. Dr. Joachim Scholz

Prof. Dr. Thomas Götz

Date of the oral examination: 17.07.2023

## Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst habe und alle von mir für die Arbeit benutzten Hilfsmittel und Quellen in der Arbeit angegeben habe sowie Anteile beteiligter Mitarbeiterinnen oder Mitarbeiter sowie anderer Autorinnen oder Autoren klar gekennzeichnet sind.

Ich habe keine entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- oder Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen.

Diese Dissertation wurde nicht in gleicher oder ähnlicher Form als Prüfungsarbeit für eine staatliche oder andere wissenschaftliche Prüfung im In- oder Ausland eingereicht. Ebenfalls wurde eine gleiche oder andere Abhandlung nicht in einem anderen Fachbereich oder einer anderen wissenschaftlichen Hochschule als Dissertation eingereicht.

Mir ist bewusst, dass ein Verstoß gegen einen der vorgenannten Punkte den Entzug des Dokortitels bedeuten und ggf. auch weitere rechtliche Konsequenzen haben kann.

Koblenz, 17.07.2023

---

Ort, Datum

---

Alena Stein

*„Wir müssen Ausdauer und vor allem Vertrauen in uns selbst haben.  
Wir müssen glauben, dass wir begabt sind und dass wir etwas erreichen können.“*

Marie Curie

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Integrierte Naturwissenschaften in der Arbeitsgruppe Technische Chemie und Korrosionswissenschaften an der Universität Koblenz und als Academic Fellow im Forschungskolleg Rheinland-Pfalz, Max-von-Laue Institute of Advanced Ceramic Materials Properties Studies (CerMaProS).

Teilergebnisse der Arbeit wurden vorab in folgenden Beiträgen publiziert:

Stein A., Sax A., Quirnbach P. (2022). *Iron leaching from nonrefractory grade bauxite: Individual process optimization and prediction by using DOE*. In: International Journal of Ceramic Engineering & Science, S. 1–7. <https://doi.org/10.1002/ces2.10117>

Razavi, A.; Stein, A.; Quirnbach, P. (2023). *Tomographic Imaging of Bauxite Grains Leached Using Hydrochloric Acid*. Minerals. 13 (7), 884. <https://doi.org/10.3390/min13070884>

Die nachstehend aufgeführte studentische Abschlussarbeit wurde im Kontext der vorliegenden Arbeit angefertigt. Die Definition der Zielsetzung, die Planung der experimentellen Durchführung, die Auswertung sowie Interpretation und Visualisierung von Ergebnissen erfolgten unter meiner wissenschaftlichen Anleitung. Die erzielten Ergebnisse sind zum Teil in die Dissertation eingeflossen. Entsprechende Stellen sind gesondert gekennzeichnet.

Springer, R. (2022). *Analyse und Aufbereitung eisenhaltiger Salzsäure-Lösung durch Flüssig-Flüssig Extraktion*. Unveröffentlichte Masterarbeit. Universität Koblenz-Landau. Koblenz.

## Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich auf meinem Weg zur Promotion begleitet und unterstützt haben.

Mein Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Peter Quirnbach, der es mir ermöglicht hat, dieses spannende und relevante Themenfeld im Rahmen meiner Doktorarbeit frei zu bearbeiten und mir dabei immer beratend zur Seite stand.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Joachim Scholz für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Mein besonderer Dank gilt Frau Dr. Almuth Sax für die vielen Gespräche und wertvollen Anregungen, für die fachliche Unterstützung, das Korrekturlesen meiner Arbeit und ein stets offenes Ohr.

Ich danke meinen Arbeitskolleginnen und Arbeitskollegen der AG Technische Chemie und Korrosionswissenschaften für die tolle Arbeitsatmosphäre und die gute Zusammenarbeit. Besonders hervorheben möchte ich Julia Doll, Sarah Andreas und Anita Razavi, die mir durch den wissenschaftlichen und manchmal auch weniger wissenschaftlichen Austausch sowie durch ihre Hilfsbereitschaft auch in Momenten des Zweifelns zur Seite gestanden haben. Anita Razavi danke ich zudem für die Durchführung der computertomografischen Untersuchungen. Recht herzlich bedanke ich mich auch bei Dr. Ali Masoudi Alavi für die Unterstützung bei der Durchführung der Röntgenbeugungsanalysen.

Ich möchte mich zudem bei allen Teilnehmenden des Forschungskollegs CerMaProS für die organisatorische Unterstützung, den fachlichen und persönlichen Austausch und die gebotenen vielfältigen Möglichkeiten zur persönlichen Weiterentwicklung bedanken.

Bedanken möchte ich mich außerdem bei Dr. inż. Ilona Jastrzębska von der AGH Universität in Krakau für die Durchführung der Mößbauer-spektroskopischen Messungen und ihre Unterstützung bei der Auswertung.

Herrn Dirk Auge von der COFERMIN Rohstoffe GmbH & Co. KG, Herrn Dr. Christian Dünzen von der Nabaltec AG und Herrn Dr. Christoph Wöhrmeyer von der Imerys Murg GmbH danke ich für die Bereitstellung der Bauxit-Rohstoffe.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für ihren Zuspruch und ihre Geduld sowie für ihre Unterstützung während der gesamten Zeit.

## Kurzfassung

Bauxit ist neben anderen Rohstoffen ein bedeutender Ausgangsstoff für die Herstellung von feuerfesten Materialien. Die Verfügbarkeit von refraktären Rohstoffqualitäten ist weltweit jedoch begrenzt. Da hohe Eisengehalte einen negativen Einfluss auf die Temperaturbeständigkeit des hergestellten Feuerfestmaterials haben, ist ein maximaler Eisenoxidgehalt von 2 Gew.-% im Bauxit akzeptabel. Dies führt dazu, dass nur die nativen Rohstoffe aus wenigen Lagerstätten verwendet werden können. Um der Problematik zu hoher Eisenoxidgehalte in Naturbauxiten entgegenzuwirken, sollte im Rahmen dieser Arbeit die Möglichkeit der Bauxitaufbereitung für die Feuerfestindustrie durch Anwendung eines Säurelaugungsverfahrens untersucht werden. In bisherigen Studien zu diesem Thema wurden an einzelnen Bauxiten bereits einige Untersuchungen zur Eisenlaugung durchgeführt. Dabei wurde jedoch meist die resultierende Bauxitzusammensetzung in ihrer Gesamtheit vernachlässigt und es wurden nur unabhängig voneinander die Einflüsse einzelner Laugungsparameter auf das Laugungsergebnis untersucht. Die generierten Ergebnisse und Vorgehensweisen sind zudem nicht allgemeingültig und lassen sich nicht auf Bauxite anderer chemischer oder mineralogischer Zusammensetzung übertragen.

Um die bei der Aufbereitung von Naturbauxiten bestehenden offenen Fragen zu klären, wurden im Rahmen dieser Arbeit Laugungsversuche mit Salzsäure an fünf verschiedenen Bauxiten durchgeführt. Durch die Nutzung computergestützter statistischer Versuchsplanung konnte für jeden Bauxit ein individuelles Modell zur Vorhersage der optimalen Faktoreinstellungen generiert werden. Als Faktoren wurden die Säurekonzentration, das Feststoff-Säure-Verhältnis, die Laugungstemperatur, die Laugungszeit und die Kornfraktion untersucht. Die in diesem Zusammenhang entwickelte allgemeine Planungsgrundlage zur Bauxitaufbereitung enthält alle notwendigen Faktoren, sinnvolle Faktoreinstellungen und die innerhalb der Planung und Auswertung zu berücksichtigenden Effekte. Es konnte gezeigt werden, dass ausgehend von dieser Planungsgrundlage ein signifikantes, individuelles Modell für jeden der untersuchten Bauxite erstellt werden kann, welches die optimalen Laugungseinstellungen für den jeweiligen Bauxit vorhersagt. Zudem wurde festgestellt, dass die Übertragung eines bereits erstellten Modells auf einen anderen Bauxit ähnlicher Zusammensetzung möglich ist. Ausgehend von den durch die Laugungsversuche und die Modellanpassungen erhaltenen Ergebnissen konnten, in Kombination mit weiteren Ergebnissen zur Strukturanalyse der Bauxite, Erkenntnisse über die Laugbarkeit verschiedener Aluminium- und Eisenminerale aus Bauxit gewonnen werden.

Zur Entwicklung eines möglichst nachhaltigen Säurelaugungsverfahrens wurde außerdem exemplarisch die Möglichkeit der Aufbereitung der nach dem Laugungsprozess anfallenden Säure getestet. Hier konnte gezeigt werden, dass durch Flüssig-Flüssig-Extraktion mehr als 99 % des in der Lösung vorliegenden Eisens extrahiert und die aufbereitete Säure anschließend wieder zur Laugung verwendet werden kann.

## Abstract

Bauxite is, among other raw materials, an important material for the production of refractories. However, the availability of refractory raw material grades is limited worldwide. As high iron contents have a negative influence on the temperature resistance of the refractory material produced, a maximum iron oxide content of 2 wt.-% in the bauxite is acceptable. This means that only native raw materials from a few deposits can be used. In order to counteract the problem of too high iron oxide contents in natural bauxites, the possibility of processing bauxite for the refractory industry by using an acid leaching process was to be investigated within the scope of this work. In previous studies on this topic, some investigations on iron leaching have already been carried out on individual bauxites. However, the resulting bauxite composition was mostly neglected in its entirety and only the influences of individual leaching parameters on the leaching result were investigated independently. Moreover, the results and procedures generated are not generally valid and cannot be transferred to bauxites of other chemical or mineralogical compositions.

In order to clarify the open questions in the processing of natural bauxites, leaching tests with hydrochloric acid were carried out on five different bauxites within this work. By using computerized statistical design of experiments, an individual model was generated for each bauxite to predict the optimal factor settings. The factors investigated were acid concentration, solid-acid ratio, leaching temperature, leaching time and grain fraction. The general planning method for bauxite processing developed in this context contains all necessary factors, useful factor settings and the effects to be considered during planning and evaluation. It could be shown that, based on this planning method, a significant, individual model can be created for each of the bauxites investigated, which predicts the optimal leaching settings for the corresponding bauxite. Furthermore, it was found that the transfer of an already created model to another bauxite of similar composition is possible. Based on the results obtained from the leaching tests and model fittings, in combination with further results on the structural analysis of the bauxites, insights into the leachability of various aluminium and iron minerals from bauxite could be gained.

To develop a sustainable acid leaching process, the possibility of regenerating the contaminated acid produced was also tested as an example. It was shown that liquid-liquid extraction can extract more than 99 % of the iron present in the solution and that the regenerated acid can then be reused for the leaching process.



# Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	xii
Tabellenverzeichnis.....	xviii
Abkürzungsverzeichnis.....	xxii
1 Einleitung und Zielsetzung.....	1
2 Stand der Wissenschaft und Technik.....	3
2.1 Bauxit.....	3
2.1.1 Definition und Klassifizierung von Bauxit.....	3
2.1.2 Mineralzusammensetzung von Bauxit.....	5
2.1.2.1 Aluminiumoxide und -hydroxide.....	5
2.1.2.2 Eisenoxide und -hydroxide.....	7
2.1.2.3 Weitere Bestandteile von Bauxit.....	9
2.1.3 Vorkommen und wirtschaftliche Nutzung von Bauxit.....	10
2.1.4 Thermisches Verhalten von Bauxit.....	12
2.1.4.1 Die Systeme $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ und $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ .....	12
2.1.4.2 Einfluss von Eisen auf das thermische Verhalten von Bauxit.....	14
2.1.5 Refractory grade Bauxit.....	14
2.2 Verfahren zur Rohstoffverarbeitung und Rohstoffaufbereitung.....	15
2.2.1 Bayer-Verfahren.....	15
2.2.2 Magnetabscheidung.....	16
2.2.3 Reduktion mit Wasserstoff und anschließende Chlorierung.....	16
2.2.4 Säurelaugung.....	17
2.2.4.1 Art der eingesetzten Säure.....	17
2.2.4.2 Säurekonzentration und pH-Wert.....	20
2.2.4.3 Temperatur und Zeit.....	21
2.2.4.4 Feststoff-Säure-Verhältnis.....	22
2.2.4.5 Korngröße.....	24
2.2.4.6 Rührgeschwindigkeit.....	24
2.2.4.7 Berücksichtigung der Mineralphasen.....	25
2.2.4.8 Optimierung der Laugungsparameter.....	25
2.3 Aufbereitung Eisen(III)chlorid-haltiger Salzsäurelösung.....	26
2.3.1 Eisen(III)chlorid.....	26
2.3.2 Aufbereitung von Salzsäure im technischen Maßstab.....	28

2.3.2.1	Pyrohydrolyse.....	28
2.3.2.2	Rektifikation .....	28
2.3.3	Flüssig-Flüssig-Extraktion von Eisen mit organischen Lösungsmitteln .....	29
2.4	Statistische Versuchsplanung, DOE.....	31
2.4.1	Grundlegende Begriffe .....	32
2.4.2	Klassische Versuchspläne und Design nach Maß.....	34
3	Experimentelle Durchführung.....	36
3.1	Verwendete Rohstoffe .....	37
3.1.1	Gibbsitische Bauxite Co, Na1 und IMF1 .....	38
3.1.2	Diasporisch-böhmitische Bauxite IMC1 und IMF2 .....	41
3.1.3	Diasporischer Bauxit IMC2 .....	43
3.2	Rohstoffaufbereitung durch Säurelaugung.....	45
3.2.1	Systematische Vorgehensweise bei der Erstellung der Versuchspläne .....	45
3.2.2	Durchführung der Laugungsversuche .....	49
3.2.3	Auswertung der Versuchspläne .....	50
3.2.3.1	Modellerstellung .....	50
3.2.3.2	Modellanpassung .....	51
3.2.3.3	Modellvalidierung.....	54
3.3	Untersuchungsmethoden zur Strukturanalyse der Bauxite.....	55
3.3.1	Röntgenfluoreszenzanalyse, XRF.....	55
3.3.2	Röntgenpulverdiffraktometrie, PXRD .....	55
3.3.2.1	Rietveld-Verfeinerung und halbquantitative Phasenanalyse.....	57
3.3.3	<sup>57</sup> Fe Mößbauer-Spektroskopie .....	57
3.3.4	Computertomografie, CT.....	59
3.4	Aufbereitung der Salzsäurelösung .....	61
3.4.1	Flüssig-Flüssig-Extraktion .....	61
3.4.2	Laugung mit aufbereiteter Säure .....	63
4	Ergebnisse .....	64
4.1	Rohstoffaufbereitung durch Säurelaugung.....	64
4.1.1	Versuchspläne .....	64
4.1.1.1	Gibbsitischer Bauxit Co.....	64
4.1.1.2	Bauxite mit mehreren Kornfraktionen .....	66
4.1.2	Auswertung der Versuchspläne .....	71
4.1.2.1	Gibbsitischer Bauxit Co.....	71

4.1.2.2	Gibbsitischer Bauxit Na1 .....	79
4.1.2.3	Gibbsitischer Bauxit IMF1.....	85
4.1.2.4	Diasporisch-böhmitischer Bauxit IMC1 .....	86
4.1.2.5	Diasporisch-böhmitischer Bauxit IMF2 .....	90
4.1.2.6	Diasporischer Bauxit IMC2 .....	94
4.2	Strukturanalyse der Bauxite.....	97
4.2.1	Röntgenpulverdiffraktometrie: Qualitative und halbquantitative Phasenanalyse.....	97
4.2.1.1	Gibbsitische Bauxite Co, Na1 und IMF1 .....	97
4.2.1.2	Diasporisch-böhmitische Bauxite IMC1 und IMF2 .....	100
4.2.1.3	Diasporischer Bauxit IMC2 .....	103
4.2.2	<sup>57</sup> Fe Mößbauer-Spektroskopie .....	105
4.2.2.1	Gibbsitischer Bauxit Co.....	107
4.2.2.2	Gibbsitischer Bauxit Na1 .....	108
4.2.3	Computertomografie, CT.....	109
4.2.3.1	Gibbsitische Bauxite Na1 und IMF1 .....	110
4.2.3.2	Diasporisch-böhmitische Bauxite IMC1 und IMF2 .....	112
4.2.3.3	Diasporischer Bauxit IMC2 .....	115
4.3	Aufbereitung der Salzsäurelösung .....	116
4.3.1	Flüssig-Flüssig-Extraktion .....	116
4.3.1.1	Methyl-tert.-Butylether als Extraktionsmittel.....	116
4.3.1.2	Essigsäure- <i>n</i> -Butylester als Extraktionsmittel .....	118
4.3.2	Laugung mit aufbereiteter Säure .....	121
5	Diskussion der Ergebnisse .....	122
5.1	Korrelation der Bauxitzusammensetzung mit der Laugbarkeit der Eisen- und Aluminiumphasen .....	122
5.2	Die computergestützte statistische Versuchsplanung als Methodik bei der Aufbereitung von Rohbauxiten durch Säurelaugung.....	125
5.3	Einfluss der untersuchten Faktoren auf das Laugungsergebnis .....	131
5.4	Flüssig-Flüssig-Extraktion als Möglichkeit zur Regeneration der Laugungslösung .....	133
6	Zusammenfassung und Ausblick .....	138
	Literaturverzeichnis .....	141
	Anhang .....	xxiv

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Angestrebter Kreislaufprozess zur Bauxitaufbereitung .....	2
Abbildung 2: Klassifikation von Bauxit, Kaolinit, Laterit und Ferrit nach der Mineral- Zusammensetzung [Bár90] .....	4
Abbildung 3: Korundstruktur; links: idealisierte Struktur der hexagonal-dichtesten Kugelpackung; rechts: verzerrte (OAl <sub>4</sub> )-Tetraeder [Rie11] .....	5
Abbildung 4: Gibbsitestruktur: Verbundene Sechsringe aus kantenverknüpften Al(OH) <sub>6</sub> - Oktaedern [Okr14] .....	6
Abbildung 5: Trockene und hydrothermale Entwässerung von Gibbsite. Abbildung in Anlehnung an [Mey77] und [Ces01] .....	7
Abbildung 6: Struktur von Goethit und Diaspor; links: Projektionen auf (100); rechts: auf (001) [Okr14] .....	8
Abbildung 7: Anteile einzelner Länder an der Bauxitförderung 2019; links: Weltproduktion; rechts: EU-Produktion. Abbildung erstellt aus Daten von [Rei21] .....	11
Abbildung 8: Anteile einzelner Länder an Bauxit-Lieferungen in die EU. Durchschnitt der Jahre 2012–2016. Abbildung in Anlehnung an [Eur20b] .....	11
Abbildung 9: Anteil der einzelnen Einsatzgebiete von Bauxit am Gesamtverbrauch der EU. Durchschnitt der Jahre 2012–2016. Abbildung in Anlehnung an [Eur20b] .....	12
Abbildung 10: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -Phasendiagramm [Rou11] .....	13
Abbildung 11: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Phasendiagramm [Gal58] .....	13
Abbildung 12: Eisen- bzw. Aluminiumkonzentration in Lösung in Abhängigkeit von der Laugungszeit für Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure [Dis21] .....	17
Abbildung 13: Anteil an gelöstem Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bzw. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Abhängigkeit von der Laugungszeit für verschiedene Salzsäurekonzentrationen 3 mol/L ≤ c ≤ 7 mol/L bei T = 90 °C [Cui15b] .....	20
Abbildung 14: Eisen- bzw. Aluminiumkonzentration in Lösung in Abhängigkeit von der Laugungszeit für T = 50 °C, T = 70 °C und T = 90 °C [Dis21] .....	21
Abbildung 15: Anteil an gelöstem Eisen in Salzsäure (c = 4 mol/L) in Abhängigkeit von der Laugungszeit für verschiedene Temperaturen 333 K ≤ T ≤ 363 K (entspricht 60 °C ≤ T ≤ 90 °C) [Red99] .....	21

Abbildung 16: Anteil an gelöstem Eisen bzw. Aluminium in Salzsäure ( $c = 9 \text{ mol/L}$ , $T = 90 \text{ °C}$ , $t = 60 \text{ min}$ ) in Abhängigkeit vom Säure-Feststoff-Verhältnis [Gho98] .....	23
Abbildung 17: Anteil an gelöstem Eisen bzw. Aluminium in Salzsäure ( $c = 2,88 \text{ mol/L}$ , $T = 100 \text{ °C}$ ) in Abhängigkeit von der Laugungszeit für verschiedene Feststoff-Säure- Verhältnisse $1:12 \leq s/a \leq 1:4$ [Val21].....	23
Abbildung 18: Anteil an gelöstem Eisen in Salzsäure ( $c = 6 \text{ mol/L}$ , $T = 60 \text{ °C}$ ) in Abhängigkeit von der Laugungszeit für verschiedene Rührgeschwindigkeiten $300 \text{ rpm} \leq v \leq 1000 \text{ rpm}$ [Mer04] .....	25
Abbildung 19: Eisen(III)chlorid-Polymerspezies in salzsaurer Lösung [Bra64] .....	27
Abbildung 20: Sprühhörsverfahren nach Ruthner zur Regenerierung eisenchloridhaltiger Beizsäuren [Mar16] .....	28
Abbildung 21: Anteil an extrahiertem Eisen(III) in Abhängigkeit vom verwendeten Extraktionsmitteln für $c(\text{HCl}) = 6 \text{ mol/L}$ , $c(\text{Fe}) = 10 \text{ g/L}$ und $V(\text{Extraktionsmittel})/V(\text{Lösungsmittel}) = 1$ ; MIBK = Methyl-isobutyl-keton, $C_8+C_{10} = 51,9 \text{ \% 1-Octanol} + 47,5 \text{ \% 1-Decanol}$ [Sok21] .....	30
Abbildung 22: Extraktionskoeffizient $\alpha$ verschiedener Ester in Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration für $c(\text{Fe}) = 8 \text{ g/L}$ und $V(\text{Extraktionsmittel})/V(\text{Lösungsmittel}) = 1$ [Ban58] .....	31
Abbildung 23: Säurekatalysierter Additions-Eliminierungs-Mechanismus der Esterbildung und Esterspaltung von Carbonsäureestern [Mor07].....	31
Abbildung 24: Zusammenhänge zwischen Einflussgrößen, Steuer- und Störgrößen, Faktoren und der Unterteilung der Faktoren nach Art ihrer Faktorstufen. Abbildung in Anlehnung an [Kle13] .....	33
Abbildung 25: Grafische Darstellung von Versuchsplänen mit 3 Faktoren. Abbildung in Anlehnung an [Sie10] und [Ryb12]; a) Vollfaktorieller Plan mit 2 Faktorstufen je Faktor, b) Teilfaktorieller Plan mit 2 Faktorstufen je Faktor, c) Zentral zusammengesetzter Plan mit 2 Faktorstufen je Faktor ergänzt durch Zentralpunkt und Sternpunkte, d) Box-Behnken Plan mit 3 Faktorstufen je Faktor .....	35
Abbildung 26: Konzept der Arbeit als Grundlage der experimentellen Durchführung .....	36
Abbildung 27: Bauxit Co .....	38
Abbildung 28: Kornfraktionen von Bauxit Na1 (Na11, Na12, Na13, Na14 und Na15) .....	39
Abbildung 29: Kornfraktionen von Bauxit IMF1 (IMF11, IMF12, IMF13, IMF14 und IMF15).....	41
Abbildung 30: Kornfraktionen von Bauxit IMC1 (IMC11, IMC12, IMC13, IMC14 und IMC15) .....	42

Abbildung 31: Kornfraktionen von Bauxit IMF2 (IMF21, IMF22, IMF23, IMF24 und IMF25).....	43
Abbildung 32: Kornfraktionen von Bauxit IMC2 (IMC21, IMC22, IMC23, IMC24 und IMC25).....	44
Abbildung 33: Versuchsaufbau der Laugungsversuche [Ste22] .....	49
Abbildung 34: Schematische Darstellung eines Box-Cox-Plot mit einem Minimum bei $\lambda = 0,5$ . Abbildung in Anlehnung an [Kle13].....	52
Abbildung 35: Cobalt-57 Zerfall unter Aussendung von $\gamma$ -Quanten [Güt11] .....	58
Abbildung 36: Optisches Erscheinungsbild von Na1_HCl.3.16, Na1_HCl.3.23 und Na1_HCl.3.40 nach Laugung .....	68
Abbildung 37: Verteilung der Masseverluste durch Laugung für die Bauxite Na1, IMC1, IMF2 und IMC2 (45 Versuche pro Bauxit entsprechend der Versuchspläne) .....	71
Abbildung 38: Experimentell ermittelte $Fe_2O_3$ -Gehalte (links) und $Al_2O_3$ -Gehalte (rechts) in Abhängigkeit von den vorhergesagten Gehalten nach dem ursprünglichen Modell für Bauxit Co vor der Rückwärtseliminierung .....	72
Abbildung 39: Residuen der $Fe_2O_3$ -Gehalte (links) und der $Al_2O_3$ -Gehalte (rechts) in Abhängigkeit von den vorhergesagten Gehalten nach dem ursprünglichen Modell für Bauxit Co vor der Rückwärtseliminierung .....	73
Abbildung 40: Box-Cox-Plot für den $Fe_2O_3$ -Gehalt (links) und den $Al_2O_3$ -Gehalt (rechts) nach dem ursprünglichen Modell für Bauxit Co vor der Rückwärtseliminierung.....	73
Abbildung 41: Experimentell ermittelte Box-Cox-Power-transformierte $Fe_2O_3$ -Gehalte (links) sowie zugehörige Residuen (rechts) in Abhängigkeit von den vorhergesagten transformierten Gehalten nach dem ursprünglichen Modell für Bauxit Co vor der Rückwärtseliminierung.....	74
Abbildung 42: Experimentell ermittelte Box-Cox-Power-transformierte $Fe_2O_3$ -Gehalte (links) und $Al_2O_3$ -Gehalte (rechts) in Abhängigkeit von den vorhergesagten (transformierten) Gehalten nach dem angepassten Modell für Bauxit Co.....	75
Abbildung 43: Normal-Quantil-Diagramm der Residuen der Box-Cox-Power-transformierten $Fe_2O_3$ -Gehalte (links) und der $Al_2O_3$ -Gehalte (rechts) nach dem angepassten Modell für Bauxit Co.....	76
Abbildung 44: Vorhersageanalyse für den $Fe_2O_3$ - und den $Al_2O_3$ -Gehalt mit maximaler Wünschbarkeit nach dem angepassten Modell für Bauxit Co .....	78
Abbildung 45: Experimentell ermittelte $Fe_2O_3$ -Gehalte (links) und $Al_2O_3$ -Gehalte (rechts) in Abhängigkeit von den vorhergesagten Gehalten der Validierungsversuche nach dem angepassten Modell für Bauxit Co .....	79

Abbildung 46: Experimentell ermittelte Box-Cox-Power-transformierte $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte (links) und $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte (rechts) in Abhängigkeit von den vorhergesagten (transformierten) Gehalten nach dem angepassten Modell für Bauxit Na1 .....	81
Abbildung 47: Vorhersageanalyse für den $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und den $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt mit maximaler Wünschbarkeit nach dem angepassten Modell für Bauxit Na1.....	82
Abbildung 48: Vorhersageanalyse für den $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und den $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt mit maximaler Wünschbarkeit bei $\text{KF} = \text{Na15}$ nach dem angepassten Modell für Bauxit Na1.....	84
Abbildung 49: Experimentell ermittelte $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte (links) und $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte (rechts) in Abhängigkeit von den vorhergesagten Gehalten der Validierungsversuche nach dem angepassten Modell für Bauxit Na1.....	85
Abbildung 50: Nach Laugung von IMF1 experimentell ermittelte $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte (links) und $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte (rechts) in Abhängigkeit von den vorhergesagten Gehalten nach dem angepassten Modell für Bauxit Na1 .....	86
Abbildung 51: Experimentell ermittelte Box-Cox-Power-transformierte $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte (links) und $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte (rechts) in Abhängigkeit von den vorhergesagten (transformierten) Gehalten nach dem angepassten Modell für Bauxit IMC1 .....	88
Abbildung 52: Vorhersageanalyse für den $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und den $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt mit maximaler Wünschbarkeit nach dem angepassten Modell für Bauxit IMC1.....	88
Abbildung 53: Experimentell ermittelte $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte (links) und $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte (rechts) in Abhängigkeit von den vorhergesagten Gehalten der Validierungsversuche nach dem angepassten Modell für Bauxit IMC1.....	89
Abbildung 54: Experimentell ermittelte Box-Cox-Power-transformierte $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte (links) und $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte (rechts) in Abhängigkeit von den vorhergesagten (transformierten) Gehalten nach dem angepassten Modell für Bauxit IMF2.....	91
Abbildung 55: Vorhersageanalyse für den $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und den $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt mit maximaler Wünschbarkeit nach dem angepassten Modell für Bauxit IMF2 .....	92
Abbildung 56: Experimentell ermittelte $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte (links) und $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte (rechts) in Abhängigkeit von den vorhergesagten Gehalten der Validierungsversuche nach dem angepassten Modell für Bauxit IMF2 .....	93
Abbildung 57: Experimentell ermittelte Box-Cox-Power-transformierte $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte (links) und $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte (rechts) in Abhängigkeit von den vorhergesagten (transformierten) Gehalten nach dem angepassten Modell für Bauxit IMC2 .....	95

Abbildung 58: Vorhersageanalyse für den Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - und den Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt mit maximaler Wünschbarkeit nach dem angepassten Modell für Bauxit IMC2.....	96
Abbildung 59: Experimentell ermittelte Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalte (links) und Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalte (rechts) in Abhängigkeit von den vorhergesagten Gehalten der Validierungsversuche nach dem angepassten Modell für Bauxit IMC2.....	97
Abbildung 60: Qualitative Röntgendiffraktogramme von Co und Co_HCl.4.3.xrd mit den identifizierten Phasen sowie Vergrößerung des Bereichs $20,8^\circ \leq 2\theta \leq 21,8^\circ$ .....	98
Abbildung 61: Qualitative Röntgendiffraktogramme von Na1, Na1_HCl.5.1.xrd, IMF1 und IMF1_HCl.2.1.xrd mit den identifizierten Phasen sowie Vergrößerung des Bereichs $20,9^\circ \leq 2\theta \leq 34^\circ$ .....	99
Abbildung 62: Qualitative Röntgendiffraktogramme von IMC1 und IMC1_HCl.2.6.xrd mit den identifizierten Phasen sowie Vergrößerungen des Bereichs $12^\circ \leq 2\theta \leq 13,3^\circ$ und $27,8^\circ \leq 2\theta \leq 35,5^\circ$ .....	101
Abbildung 63: Qualitative Röntgendiffraktogramme von IMF2 und IMF2_HCl.1.25.xrd mit den identifizierten Phasen sowie Vergrößerungen des Bereichs $22,8^\circ \leq 2\theta \leq 38,9^\circ$ .....	103
Abbildung 64: Qualitative Röntgendiffraktogramme von IMC2 und IMC2_HCl.1.40.xrd mit den identifizierten Phasen sowie Vergrößerungen des Bereichs $32,3^\circ \leq 2\theta \leq 37,4^\circ$ .....	104
Abbildung 65: <sup>57</sup> Fe Mößbauer-Spektren (Transmissionsmodus) von Bauxit Co, Co_HCl.6.1, Bauxit Na11 und Na11_HCl.6.1 gemessen bei Raumtemperatur (T = RT) mit einem Flächengewicht des Mößbauer-Absorbers von $\rho_A = 75 \text{ mg/2 cm}^2$ sowie angepasste Subspektren .....	106
Abbildung 66: CT-Aufnahmen von Na15 A und Na15 B, jeweils vor und nach der Laugung .....	110
Abbildung 67: CT-Aufnahmen von IMF15 A und IMF15 B, jeweils vor und nach der Laugung.....	111
Abbildung 68: Porositätsanalyse von IMF15 B vor der Laugung .....	112
Abbildung 69: CT-Aufnahmen von IMC15 A und IMC15 B, jeweils vor und nach der Laugung .....	113
Abbildung 70: Porositätsanalyse von IMC15 B nach der Laugung .....	113
Abbildung 71: CT-Aufnahmen von IMF25 A vor und nach der Laugung sowie IMF25 B vor der Laugung .....	114
Abbildung 72: CT-Aufnahmen von IMC25 A und IMC25 B, jeweils vor und nach der Laugung .....	115
Abbildung 73: Experimentell ermittelte Eisenkonzentration in Abhängigkeit von der vorhergesagten Eisenkonzentration für die Extraktion mit MTBE.....	117
Abbildung 74: Vorhersageanalyse der Eisenkonzentration bei Extraktion mit MTBE .....	118



- Abbildung 75: Experimentell ermittelte Eisenkonzentration in Abhängigkeit von der vorhergesagten Eisenkonzentration für die Extraktion mit Essigsäure-*n*-Butylester . 119
- Abbildung 76: Vorhersageanalyse der Eisenkonzentration bei Extraktion mit Essigsäure-*n*-Butylester ..... 120
- Abbildung 77: Vorhersagen der Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte maximaler Wünschbarkeit sowie zugehörige experimentell ermittelte Werte und bessere experimentell ermittelte Laugungsergebnisse für die Bauxite Co, Na1, IMF1, IMC1, IMF2 und IMC2..... 129
- Abbildung 78: Vorhersage des Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalts in Abhängigkeit von c(HCl) nach dem Modell für Bauxit Na1 bei s/a = 100 g/L, T = 90 °C, t = 300 min und KF = Na13 ..... 136

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Zusammensetzung von refractory grade Bauxit [Rou11, Sch90].....	15
Tabelle 2:	Vor- und Nachteile von optimalen Plänen im Vergleich zu klassischen Versuchsplänen .....	35
Tabelle 3:	Auszug aus der Röntgenfluoreszenzanalyse von Bauxit Co .....	38
Tabelle 4:	Qualitativer Mineralinhalt von Bauxit Co ermittelt durch Röntgenpulverdiffraktometrie .....	38
Tabelle 5:	Kornfraktionen, Korngrößen und entsprechende Benennung von Bauxit Na1 .....	39
Tabelle 6:	Auszug aus den Röntgenfluoreszenzanalysen von Bauxit Na1 und Bauxit IMF1 .....	40
Tabelle 7:	Qualitativer Mineralinhalt von Bauxit Na1 und Bauxit IMF1 ermittelt durch Röntgenpulverdiffraktometrie .....	40
Tabelle 8:	Qualitativer Mineralinhalt von Bauxit IMC1 ermittelt durch Röntgenpulverdiffraktometrie .....	41
Tabelle 9:	Qualitativer Mineralinhalt von Bauxit IMF2 ermittelt durch Röntgenpulverdiffraktometrie .....	42
Tabelle 10:	Auszug aus den Röntgenfluoreszenzanalysen von IMC1 und IMF2 .....	42
Tabelle 11:	Auszug aus der Röntgenfluoreszenzanalyse von Bauxit IMC2 .....	43
Tabelle 12:	Qualitativer Mineralinhalt von Bauxit IMC2 ermittelt durch Röntgenpulverdiffraktometrie .....	44
Tabelle 13:	Definition der Einflussgrößen sowie Einordnung in Stör- und Steuergrößen.....	46
Tabelle 14:	Definition der Faktoren und Faktorstufen für Bauxit Co .....	47
Tabelle 15:	Definition der Faktoren und Faktorstufen für die Bauxite Na1, IMC1, IMF2 und IMC2 .....	47
Tabelle 16:	Untersuchte Effekte, quadratische und Zweifaktor-Wechselwirkungen für Bauxit Co.....	47
Tabelle 17:	Untersuchte Effekte, quadratische und Zweifaktor-Wechselwirkungen für die Bauxite Na1, IMC1, IMF2 und IMC2 .....	48
Tabelle 18:	Faktoreinstellungen der Laugungsversuche zur Herstellung der Proben für die PXRD-Messungen .....	56
Tabelle 19:	Instrumentenparameter und Messeinstellungen für die qualitativen und quantitativen PXRD-Messungen .....	56

Tabelle 20:	Hyperfeinparameter der Mößbauer-Spektroskopie, in Anlehnung an [Güt85] und [Güt95] .....	58
Tabelle 21:	Faktoreinstellungen der Laugungsversuche zur Herstellung der Proben für die <sup>57</sup> Fe Mößbauer-Spektroskopie .....	59
Tabelle 22:	Instrumentenparameter und Messeinstellungen für die computertomografischen Analysen .....	60
Tabelle 23:	Faktoreinstellungen der Laugungsversuche zur Herstellung der Proben für die computertomografischen Analysen .....	60
Tabelle 24:	Nach der Laugung in der Laugungslösung enthaltene Verunreinigungen und Konzentrationen.....	61
Tabelle 25:	Definition der Faktoren und Faktorstufen für die Versuchspläne zur Flüssig-Flüssig-Extraktion mit MTBE und Essigsäure- <i>n</i> -Butylester.....	62
Tabelle 26:	Faktoreinstellungen der Extraktionsversuche mit Essigsäure- <i>n</i> -Butylester sowie daraus resultierende Volumina an konzentrierter Salzsäure und Essigsäure- <i>n</i> -Butylester für die zweifache Extraktion .....	63
Tabelle 27:	Versuchsplan für Bauxit Co (21 Versuche, ohne Randomisierung).....	65
Tabelle 28:	Auszüge aus den Röntgenfluoreszenzanalysen von Bauxit Co, Co_HCl.1.4, Co_HCl.1.12, Co_HCl.1.17, Co_HCl.1.19 und Co_HCl.1.21.....	66
Tabelle 29:	Versuchsplan für Bauxit Na1 (45 Versuche, mit Randomisierung) .....	67
Tabelle 30:	Auszüge aus den Röntgenfluoreszenzanalysen von Bauxit Na1, Na_HCl.3.15, Na_HCl.3.16, Na_HCl.3.23 und Na_HCl.3.40.....	68
Tabelle 31:	Auszüge aus den Röntgenfluoreszenzanalysen von Bauxit IMC1, IMC1_HCl.1.4, IMC1_HCl.1.7, IMC1_HCl.1.16 und IMC1_HCl.1.35 .....	69
Tabelle 32:	Auszüge aus den Röntgenfluoreszenzanalysen von Bauxit IMF2, IMF2_HCl.1.5, IMF2_HCl.1.25, IMF2_HCl.1.37 und IMF2_HCl.1.38 .....	69
Tabelle 33:	Auszüge aus den Röntgenfluoreszenzanalysen von Bauxit IMC2, IMC2_HCl.1.27, IMC2_HCl.1.28, IMC2_HCl.1.33 und IMC2_HCl.1.40 .....	70
Tabelle 34:	Effektzusammenfassung des ursprünglichen Modells für Bauxit Co vor der Rückwärtseliminierung.....	72
Tabelle 35:	Effektzusammenfassung des angepassten Modells für Bauxit Co .....	75
Tabelle 36:	Parameterschätzer für BoxCox(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0) und Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nach dem angepassten Modell für Bauxit Co .....	77

Tabelle 37:	Faktoreinstellungen, Vorhersagen und ermittelte Zielgrößenwerte der Validierungsversuche zum angepassten Modell für Bauxit Co .....	79
Tabelle 38:	Effektzusammenfassung des angepassten Modells für Bauxit Na1.....	80
Tabelle 39:	Faktoreinstellungen, Vorhersagen und ermittelte Zielgrößenwerte der Validierungsversuche zum angepassten Modell für Bauxit Na1.....	83
Tabelle 40:	Faktoreinstellungen, Vorhersagen und ermittelte Zielgrößenwerte der Laugungsversuche mit Bauxit IMF1 zum Abgleich mit dem angepassten Modell für Bauxit Na1 .....	86
Tabelle 41:	Effektzusammenfassung des angepassten Modells für Bauxit IMC1.....	87
Tabelle 42:	Effektzusammenfassung des angepassten Modells für Bauxit IMF2.....	90
Tabelle 43:	Effektzusammenfassung des angepassten Modells für Bauxit IMC2.....	94
Tabelle 44:	Halbquantitative Phasenanalyse von Bauxit Co und Co_HCl.4.3xrd mit 10 Gew.-% Zinkoxid als interner Standard .....	98
Tabelle 45:	Halbquantitative Phasenanalyse von Bauxit Na1 und Na1_HCl.5.1xrd mit 10 Gew.-% Zinkoxid als interner Standard .....	100
Tabelle 46:	Halbquantitative Phasenanalyse von Bauxit IMF1 und IMF1_HCl.2.1xrd mit 10 Gew.-% Zinkoxid als interner Standard .....	100
Tabelle 47:	Halbquantitative Phasenanalyse von Bauxit IMC1 und IMC1_HCl.2.6xrd mit 10 Gew.-% Zinkoxid als interner Standard .....	102
Tabelle 48:	Halbquantitative Phasenanalyse von Bauxit IMF2 und IMF2_HCl.1.25xrd mit 10 Gew.-% Zinkoxid als interner Standard .....	103
Tabelle 49:	Halbquantitative Phasenanalyse von Bauxit IMC2 und IMC2_HCl.1.40xrd mit 10 Gew.-% Zinkoxid als interner Standard .....	105
Tabelle 50:	Aus den angepassten Subspektren ermittelte Hyperfeinparameter der Mößbauer-Messungen von Bauxit Co, Co_HCl.6.1, Bauxit Na11 und Na11_HCl.6.1 bei Raumtemperatur (T = RT) sowie jeweils zugeordnete Eisen-Form.....	106
Tabelle 51:	Übersicht der Hyperfeinparameter der Mößbauer-Messungen von Bauxit Co, Co_HCl.6.1, Bauxit Na11 und Na11_HCl.6.1 bei Raumtemperatur (RT) mit den zugeordneten Verbindungen .....	109
Tabelle 52:	Verbleibende Eisenkonzentrationen c(Fe) sowie Konzentrationsabnahme $\Delta c(\text{Fe})$ des Eisens nach Extraktion mit MTBE .....	116
Tabelle 53:	Effektzusammenfassung für die Modellanpassung der Extraktion mit MTBE.....	117

Tabelle 54:	Verbleibende Eisenkonzentrationen $c(\text{Fe})$ sowie Konzentrationsabnahme $\Delta c(\text{Fe})$ des Eisens nach Extraktion mit Essigsäure- <i>n</i> -Butylester .....	119
Tabelle 55:	Effektzusammenfassung für die Modellanpassung der Extraktion mit Essigsäure- <i>n</i> -Butylester .....	120
Tabelle 56:	Verbleibende Eisenkonzentrationen $c(\text{Fe})$ sowie Konzentrationsabnahme $\Delta c(\text{Fe})$ des Eisens nach zweifacher Extraktion mit Essigsäure- <i>n</i> -Butylester .....	121
Tabelle 57:	$\text{Al}_2\text{O}_3$ - und $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt der Bauxitprobe vor der Laugung und nach der Laugung mit aufbereiteter Salzsäure bei $s/a = 100 \text{ g/L}$ , $T = 90 \text{ °C}$ , $t = 300 \text{ min}$ und $\text{KF} = \text{Na13}$ .	121
Tabelle 58:	Übersicht der als optimal vorhergesagten Faktoreinstellungen mit maximaler Wünschbarkeit .....	130
Tabelle 59:	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt der Bauxitprobe vor und nach der Laugung mit aufbereiteter Salzsäure sowie mit dem Modell für Bauxit Na1 vorhergesagte Zielgrößenwerte für $c(\text{HCl}) = 11,69 \text{ mol/L}$ und $c(\text{HCl}) = 8,53 \text{ mol/L}$ bei $s/a = 100 \text{ g/L}$ , $T = 90 \text{ °C}$ , $t = 300 \text{ min}$ und $\text{KF} = \text{Na13}$ .....	136

## Abkürzungsverzeichnis

2-FWW	Zweifaktor-Wechselwirkung
95 %-VB	95 %-Vertrauensbereich
$A_{\text{ex}}$	Anzahl der nacheinander durchgeführten Extraktionen
c	Konzentration
Co	Probenbezeichnung des Bauxit Cofermin (gibbsitisch)
d	Korngröße
DOE	Statistische Versuchsplanung (engl.: Design of Experiments)
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure Dinatriumsalzlösung
EM	Extraktionsmittel
EsBut	Abkürzung für Essigsäure- <i>n</i> -Butylester innerhalb der Versuchsbezeichnungen
$E_{\gamma}$	Energie der $\gamma$ -Quanten
Gew.-%	Gewichtsprozent
HCl	Salzsäure
HMF	Hyperfeinmagnetfeld
IMC1	Probenbezeichnung chinesischer Bauxit Imerys (eisenarm, böhmisch-diasporisch)
IMC2	Probenbezeichnung chinesischer Bauxit Imerys (diasporisch)
IMF1	Probenbezeichnung Bauxit Imerys (gibbsitisch)
IMF2	Probenbezeichnung Bauxit Imerys (böhmisch-diasporisch))
IS	Isomerieverschiebung (engl.: Isomer shift)
$K$	Verteilungskoeffizient
k	Anzahl der Faktoren
KI	Konfidenzintervall
L	Löslichkeit
Lsg	Laugungslösung (durch Laugung verunreinigte Salzsäure)
MTBE	Methyl-tert.-Butylether
Na1	Probenbezeichnung Bauxit Nabaltec (gibbsitisch)
OFAT	One factor at a time
p-Wert	Signifikanzwert / Wahrscheinlichkeit für das zufällige Auftreten des beobachteten Effekts oder eines noch größeren Effekts
PXRD	Röntgenpulverdiffraktometrie (engl.: Powder X-ray Diffraction)
QS	Quadrupolaufspaltung (engl.: Quadrupol splitting)
r	Atomradius

$r^2$	Bestimmtheitsmaß (engl.: r-squared)
RASE	Geschätzter Standardfehler der Regression (engl.: Root Average Square Error)
RMSE	Standardfehler der Regression (engl.: Root Mean Square Error)
RT	Raumtemperatur
s/a	Feststoff-Säure-Verhältnis
$S_N1$	nucleophile Substitution erster Ordnung
SSE	Summe der quadrierten Residuen; durch das Modell nicht erklärte Variation (engl.: Sum of Squared Errors; Sum of Squares for Error)
SSM	Durch das Modell erklärte Variation (engl.: Sum of Squares for Model)
SST	Gesamtvariation (engl.: Sum of Squares for C. Total)
STA	Simultane Thermoanalyse
T	Temperatur
t	Zeit
$T_c$	Kalzinierungstemperatur
$t_c$	Kalzinierungszeit
$t_{ex}$	Extraktionsdauer
$T_N$	Néel-Temperatur
$T_s$	Schmelztemperatur
v	Geschwindigkeit
V	Volumen
V(EM)	Volumen des (organischen) Extraktionsmittels
V(EM):(V(HCl)+V(Lsg))	Verhältnis des Volumens an verwendetem Extraktionsmittel zum Volumen der wässrigen Phase
V(HCl):V(Lsg)	Verhältnis des Volumens neuer Salzsäure ( $c = 12,00 \text{ mol/L}$ ) zum Volumen der Laugungslösung
V(Lsg)	Volumen der verunreinigten Laugungslösung
Vol.-%	Volumenprozent
XRF	Röntgenfluoreszenzspektroskopie (engl.: X-ray Fluorescence)
$\alpha$	Signifikanzniveau
v	Relativgeschwindigkeit
$\rho_A$	Flächengewicht
$\tau$	mittlere Lebensdauer
$\hat{x}$	Amplitude

# 1 Einleitung und Zielsetzung

Bauxit ist ein wichtiger mineralischer Rohstoff für die Herstellung feuerfester Materialien und von wirtschaftlich großer Bedeutung. Aus Bauxit werden beispielsweise aluminareiche Steine hergestellt, die aufgrund ihrer guten Temperaturwechselbeständigkeit in Produktionsanlagen der Grundstoffindustrie oder im Bereich der Umwelt-, Energie- und Chemieindustrie eingesetzt werden. Eine weitere wichtige Verwendungsmöglichkeit ist die Verarbeitung zu metallischem Aluminium.

Im Jahr 2020 hat die Europäische Kommission Bauxit in die Liste der kritischen Rohstoffe aufgenommen. Dies verdeutlicht, dass die Verfügbarkeit ausreichender Rohstoffqualitäten für alle Industriezweige immer schwieriger werden wird. In der Feuerfestindustrie bereiten im Hinblick auf die Qualität insbesondere Eisenoxidgehalte  $> 2$  Gew.-% im kalzinierten Rohmaterial Probleme und setzen die Temperaturbeständigkeit der Werkstoffe herab.

Um wegen der drohenden Rohstoffverknappung auch bisher nicht geeignete Bauxit-Vorkommen mit einem höheren Eisenoxidgehalt für Feuerfestanwendungen nutzbar zu machen und somit die ausreichende Rohstoffverfügbarkeit auch in Zukunft zu sichern, soll im Rahmen dieser Arbeit die Möglichkeit der Bauxitaufbereitung für die Feuerfestindustrie durch Anwendung eines Säurelaugungsverfahrens näher untersucht werden. Konkret werden hierzu Bauxite mit unterschiedlichen Mineralzusammensetzungen und unterschiedlichen Eisengehalten verwendet.

Das Thema der Rohstoffaufbereitung wird in der Wissenschaft schon seit mehreren Jahrzehnten erforscht, jedoch haben die bisher in der Literatur beschriebenen Aufbereitungstechniken häufig nicht zum gewünschten Ziel ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt  $< 2$  Gew.-%) geführt oder sind nur für ausgewählte Bauxite nutzbar. Auch im Fall des Säurelaugungsverfahrens wurden bereits einige Studien und Untersuchungen durchgeführt sowie unterschiedliche Einflussfaktoren untersucht. Insgesamt beziehen sich diese Untersuchungen aber vor allem auf recht eisenarme Bauxit-Rohstoffe und betrachten fast ausschließlich die Menge an gelöstem Eisen in der Säure. Vernachlässigt wird dabei der finale Eisenoxidgehalt im aufbereiteten Bauxit und der resultierende Aluminiumoxidgehalt. Dadurch bleibt offen, ob der erzielte Aufbereitungsgrad der von der Industrie benötigten Bauxitqualität entspricht. Ebenso werden kaum Angaben über untersuchte Korngrößen gemacht bzw. häufig nur sehr kleine Korngrößen verwendet, was für eine breite industrielle Anwendung vermutlich problematisch wäre. Die untersuchten Feststoff-Säure-Verhältnisse sind ebenfalls meist sehr gering und für eine praktische Anwendung kaum nutzbar. Bei Verwendung größerer Feststoff-Säure-Verhältnisse wird ihr Zusammenhang mit anderen Einflüssen völlig vernachlässigt. Viele Studien beschränken sich außerdem auf die Untersuchung eines einzigen Bauxit-Rohstoffs und lassen dabei die Problematik der Entwicklung eines allgemeingültigen Verfahrens bzw. einer allgemeingültigen Vorgehensweise zur Aufbereitung der großen Bandbreite existierender Bauxite mit variabler Zusammensetzung außer Acht.



Zur systematischen Untersuchung und Beantwortung dieser offenen Problemstellungen werden im Rahmen dieser Arbeit Säurelaugungsversuche an insgesamt sechs verschiedenen Bauxiten mit unterschiedlichen Mineralzusammensetzungen und unterschiedlichen Eisengehalten durchgeführt. Die Vielfalt der verwendeten Bauxit-Rohstoffe deckt dabei repräsentativ die Bandbreite der möglichen Mineralzusammensetzung ab und berücksichtigt die Variabilität der weltweit zur Verfügung stehenden Bauxit-Rohstoffe. Die Realisierung einer Untersuchung dieser Größenordnung sowie die Einordnung und Interpretation der großen Menge an generierten Ergebnissen wird nur durch die Verwendung statistischer Versuchsplanung möglich. Durch den Einsatz dieser computergestützten Methode mit dem Programm JMP® Pro [JMP] sollen Modelle erstellt werden, welche es erlauben, sowohl den Eisenoxid- als auch den Aluminiumoxidgehalt der gelaugten Rohstoffe in Abhängigkeit der gewählten Prozesseinstellungen vorherzusagen. Als mögliche Einstellungen werden im Vergleich zur Literatur insbesondere höhere Feststoff-Säure-Verhältnisse und größere Korngrößen getestet und als Zielgrößen sowohl der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - als auch der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt im aufbereiteten Material erfasst. Durch die statistische Auswertung der Versuche soll zudem ein besseres Verständnis über die Einflussstärke von Säurekonzentration, Laugungstemperatur, Laugungszeit, Feststoff-Säure-Verhältnis und Korngröße bzw. Kornfraktion sowie deren Interaktionen auf den Laugungsprozess generiert werden.

Übergeordnetes Ziel dabei ist es, eine Methodik zu beschreiben und zu entwickeln, nach der für einen beliebigen eisenreichen Bauxit-Rohstoff ein Versuchsplan aufgestellt und ein optimaler Laugungsprozess zur Aufbereitung des Rohstoffs entwickelt werden kann. Dies bildet die Grundlage zur Implementierung eines Bauxitaufbereitungsprozesses durch Säurelaugung im industriellen Maßstab und bietet eine Perspektive für die künftige Nutzung eisenreicher Bauxit-Rohstoffe in der Feuerfestindustrie.

Zusätzlich wird an exemplarischen Versuchen die Möglichkeit der Wiederverwendung der durch den Laugungsprozess verunreinigten Säure untersucht. Durch die Entfernung der gelösten Eisenverunreinigungen aus der Laugungslösung soll diese zurückgeführt werden, wodurch aus dem entwickelten Laugungsverfahren ein nachhaltiger Kreislaufprozess (vgl. Abbildung 1) mit einem geringeren Volumen an umweltschädlichem Abfall entstehen würde.

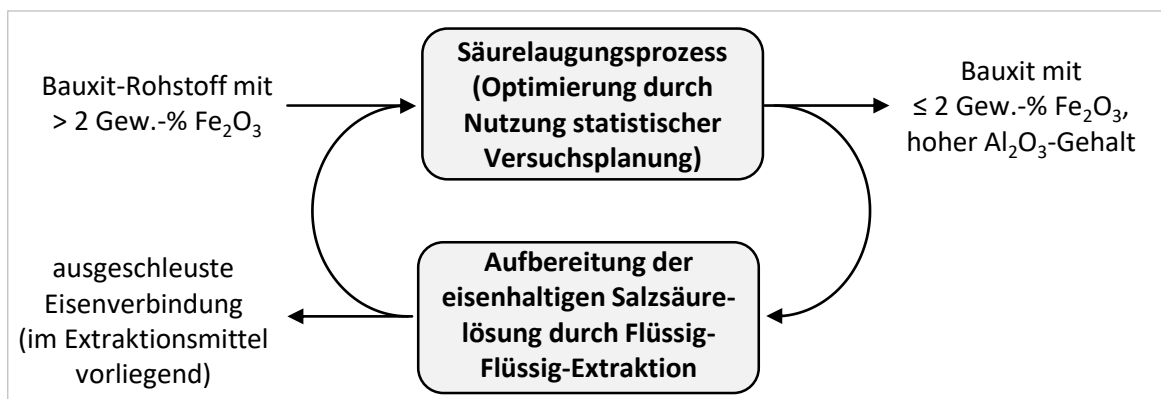


Abbildung 1: Angestrebter Kreislaufprozess zur Bauxitaufbereitung

## 2 Stand der Wissenschaft und Technik

### 2.1 Bauxit

#### 2.1.1 Definition und Klassifizierung von Bauxit

Als Bauxit wird ein aluminiumreiches Gestein bezeichnet, welches unterschiedliche chemische und mineralogische Zusammensetzungen aufweisen kann. Es wird meist zur Familie der Laterite gezählt [Bár90] und entsteht durch komplexe chemische Verwitterungsvorgänge von magmatischen, metamorphen oder sedimentären aluminiumsilikathaltigen Gesteinen über Millionen von Jahren [Val86, Nig52, Pri06, Arn18]. Als Aluminiumerz hat Bauxit vor allem wirtschaftliche Bedeutung bei der Herstellung von metallischem Aluminium aber auch als Rohstoff bei weiteren nicht-metallurgischen Anwendungen [Pri06, Eur20a, Eur20b].

Benannt wurde Bauxit nach dem südfranzösischen Ort Les Baux-de-Provence. Dort wurde das Gestein 1821 erstmals von P. Berthier entdeckt und analysiert [Val86]. Die genaue Zusammensetzung war lange Zeit umstritten. Etwa 100 Jahre nach den ersten Analysen wurde weiter versucht, eine Formel für Bauxit als Reinstoff aufzustellen. Böhm [Böh25] nahm beispielsweise an, dass es sich bei Bauxit um den kristallinen Stoff der Summenformel  $\text{AlO}_2\text{H}$  bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$  handelt, der in der Natur meist stark durch andere Minerale verunreinigt vorliegt. Er versuchte Bauxit 1925 durch röntgenographische Untersuchungen eindeutig zu beschreiben und zu identifizieren.

Noch heute existiert keine allgemeingültige Definition des Begriffs Bauxit, da es sich um ein Gestein variabler Zusammensetzung handelt. Sowohl von Lagerstätte zu Lagerstätte als auch innerhalb einer Lagerstätte schwankt die Zusammensetzung stark [Nig52].

Grundsätzlich besteht Bauxit aus den Al-Mineralen Gibbsit ( $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ ), Böhmit ( $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ ) oder Diaspor ( $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ ), welche etwa 55–65 Gew.-% des Gesteins ausmachen [Bau10, Mey04, Arn18]. Weitere Bestandteile sind vor allem Quarz ( $\text{SiO}_2$ ), Kaolinit ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) oder andere Silikate. Häufig kommen zudem Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), Goethit ( $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ ), Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), Zirkon ( $\text{ZrSiO}_4$ ), Rutil oder Anatas ( $\text{TiO}_2$ ) und Verbindungen der Alkali- oder Erdalkalimetalle vor [Raj04, Mey04, Val86, Aqu11]. Diese Bestandteile stellen Verunreinigungen des Bauxits dar [Mey04].

Bárdossy definierte Bauxit 1982 als residuales oder sedimentäres Gestein, in welchem der Gehalt an Aluminium-, Eisen- oder Titanoxiden und/oder -hydroxiden größer ist als 50 Gew.-% und die Aluminiumminerale gegenüber den Eisen- und Titanmineralen dominieren [Bár82]. In einigen Literaturquellen wird zudem zwischen Bauxit und Laterit unterschieden. Laterit bezeichnet dabei ein eisenreiches Gestein mit Gibbsit als Hauptkomponente, während Bauxit als Hauptkomponente Böhmit oder Diaspor enthält und meist ärmer an Eisen ist [Nig52].

Die chemische Zusammensetzung von klassischer Weise als Bauxit bezeichnetem Gestein ist: 50–80 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0–10 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  und 0–30 Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [Nig52].

Je nach Eisengehalt kann die Farbe von Weiß (kein Eisen) oder Gelb über Orange nach Rot bzw. Rotbraun (hoher Eisengehalt) variieren [Pri06].

Durch die variable Zusammensetzung ist eine genaue Abgrenzung der Begrifflichkeiten zur Benennung von Gesteinen schwierig und die Übergänge zwischen ihnen sind fließend. In Abbildung 2 ist die von Bárdossy und Aleva [Bár90] vorgeschlagene Klassifikation von Bauxit, Kaolinit, Laterit und Ferrit nach der Mineral-Zusammensetzung dargestellt.

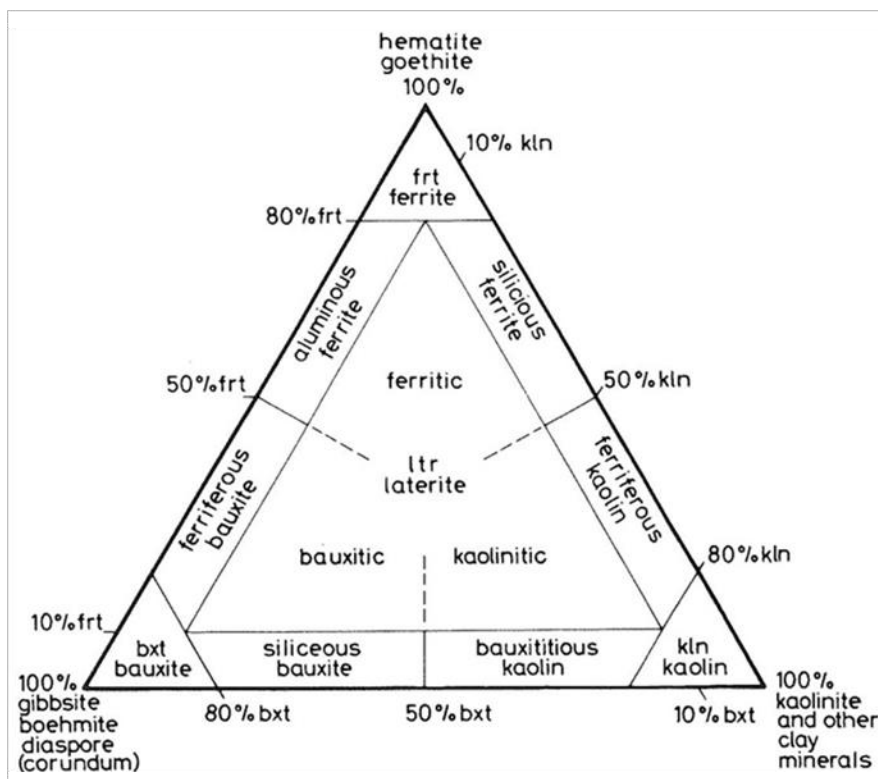


Abbildung 2: Klassifikation von Bauxit, Kaolinit, Laterit und Ferrit nach der Mineral-Zusammensetzung [Bár90]

Aufgrund des Fehlens einer eindeutigen Begriffsdefinition existieren weitere Möglichkeiten der unterschiedlichen Klassifizierung von Bauxiten. Häufig erfolgt die Einteilung nach der chemischen Zusammensetzung des verwitterten Ausgangsgesteins (lateritische Bauxite und karst Bauxite) oder nach der mineralogischen Zusammensetzung des Bauxits (gibbsitische Bauxite und böhmische bzw. diasporische Bauxite) [Bár82, Bár90, Suk19, Gow93]. Weiterhin werden Klassifikationen nach der Herkunft des Bauxits oder seiner Reinheitsklasse (low grade und high grade) vorgenommen [Suk19]. Die Reinheitsklasse bezieht sich dabei auf das Verhältnis von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und ist ausschlaggebend für die mögliche industrielle Verwendung des Gesteins. Eine direkte Klassifizierung von Bauxiten nach der

möglichen oder tatsächlichen industriellen Verwendung (z. B. metallurgical grade oder refractory grade) ist ebenfalls üblich.

## 2.1.2 Mineralzusammensetzung von Bauxit

### 2.1.2.1 Aluminiumoxide und -hydroxide

#### Korund

Korund ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ist die einzige stabile Hochtemperaturmodifikation von Aluminiumoxid und gehört mit einem Schmelzpunkt von  $T_S = 2045\text{ °C}$  zu den Grundoxiden feuerfester Werkstoffe. Im rhomboedrischen Kristallgitter des Korunds (Raumgruppe  $R\bar{3}c$ ) bilden die Sauerstoffionen ( $\text{O}^{2-}$ -Ionen) eine verzerrte hexagonal dichteste Kugelpackung. Zwei Drittel der Oktaederlücken werden dabei von den Aluminiumionen ( $\text{Al}^{3+}$ -Ionen) besetzt (vgl. Abbildung 3). Somit sind die  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen oktaedrisch von  $\text{O}^{2-}$ -Ionen koordiniert und die Koordination der  $\text{O}^{2-}$ -Ionen entspricht annähernd einem Tetraeder [Rie11, Mor07, Saa64].

In reiner Form ist Korund farblos bzw. weiß und besitzt eine hohe mechanische Festigkeit. Die Mohshärte beträgt 9 [Sch97]. Ausgehend von seiner Kristallstruktur zählt Korund zu den reaktionsträgen Oxiden, was zu einer hohen Stabilität gegenüber vielen chemischen Substanzen bei Raumtemperatur sowie zu einer hohen Beständigkeit gegenüber geschmolzenen Metallen, Glas- und Schlackeschmelzen führt. Aus diesem Grund finden Korunderzeugnisse besonders in Bereichen mit hohen Anforderungen an Temperatur- und Korrosionsbeständigkeit Anwendung [Kol09, Hol17a].

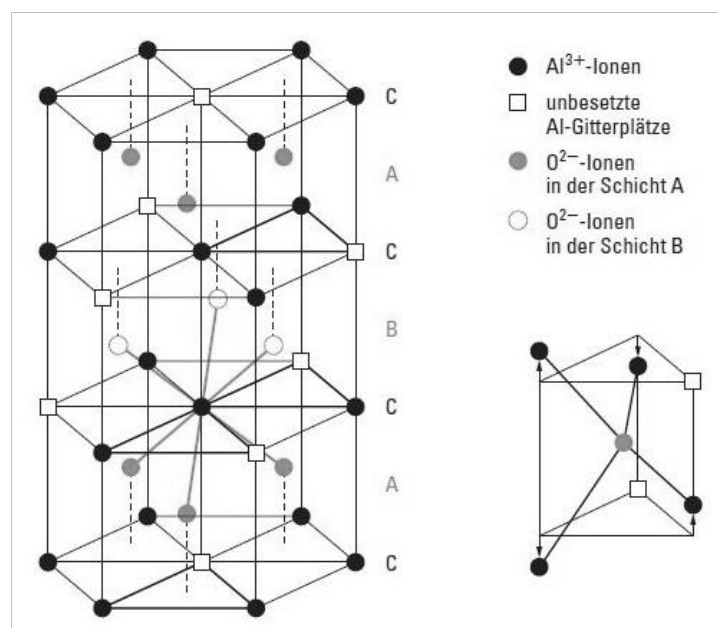


Abbildung 3: Korundstruktur; links: idealisierte Struktur der hexagonal-dichtesten Kugelpackung; rechts: verzerrte ( $\text{OAl}_4$ )-Tetraeder [Rie11]

### Diaspor und Böhmit

Bei Diaspor handelt es sich um  $\alpha\text{-AlO(OH)}$ , ein Monohydrat des Aluminiumoxids. Es ist relativ hart (Mohshärte 6,5–7) und liegt im orthorhombischen Kristallsystem, Raumgruppe  $Pbnm$ , vor. Die Struktur von Diaspor ist isomorph zu Goethit [Jas93, Okr14, Wef87].

Böhmit ist ebenfalls ein Monohydrat des Aluminiumoxids, liegt jedoch in der Raumgruppe  $Amam$  vor und hat die chemische Formel  $\gamma\text{-AlO(OH)}$  [Jas93, Ant97]. Es kommt in der Natur eher selten vor und ist häufig mit anderen Al- oder Fe-Hydroxiden, z. B. in Bauxit, verwachsen [Sch81, Okr14]. Die Mohshärte beträgt 3,5 und ist damit geringer als die des Diaspor [Wef87, Ant97].

### Gibbsit

Gibbsit, auch Hydragillit genannt, ist das Trihydrat des Aluminiumoxid. Seine chemische Formel lautet  $\gamma\text{-Al(OH)}_3$  und es kristallisiert im monoklinen Kristallsystem, Raumgruppe  $P2_1/n$  [Ant97]. Dabei bilden Sechseringe von kantenverknüpften  $\text{Al(OH)}_6$ -Oktaedern hexagonale Schichten (vgl. Abbildung 4). Die einzelnen Schichten sind untereinander nur durch Van-der-Waals- und schwache Coulomb-Kräfte verbunden, was das schuppige Aussehen, die leichte Spaltbarkeit und die geringe Härte von Gibbsit (Mohshärte 2,5–3,5) bedingt [Okr14, Sch81, Wef87, Ant97]. Die Löslichkeit von Gibbsit in wässrigen Lösungsmitteln ist sehr gering, steigt jedoch mit sinkendem pH-Wert um den Faktor 1.000 pro pH-Wert an [Jas93].

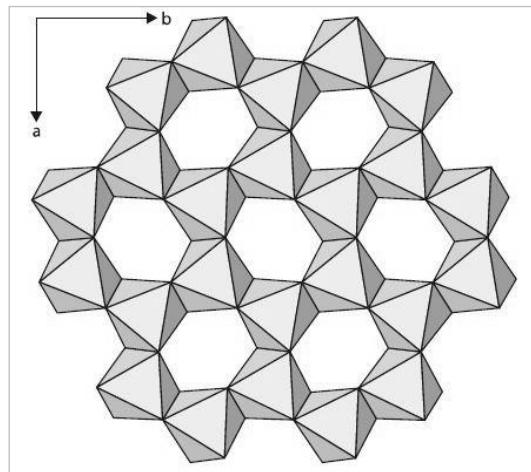


Abbildung 4: Gibbsitstruktur: Verbundene Sechseringe aus kantenverknüpften  $\text{Al(OH)}_6$ -Oktaedern [Okr14]

Beim Erhitzen auf  $T > 100\text{ °C}$  spaltet Gibbsit nach und nach sein Kristallwasser ab. Zum genauen Ablauf der Entwässerung und den entstehenden Entwässerungsstufen mit unterschiedlichen Kristallstrukturen existieren viele Untersuchungen. Generell sind zwei Wege für die thermisch bedingte Entwässerung von Gibbsit anerkannt. Diese sind in Abbildung 5 dargestellt. Über welchen der beiden Wege die Entwässerung abläuft, hängt von mehreren Faktoren ab. Dazu gehören beispielsweise die Feuchtigkeit,

die Alkalität, die Heizrate oder die Partikelgröße [Ces01, Mey77]. Feine Gibbsite-Partikel wandeln sich in der trockenen Entwässerung über  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\kappa$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  um. Unter hydrothermalen Bedingungen entwässern größere Gibbsite-Partikel hingegen über  $\gamma$ - $\text{AlO}(\text{OH})$ ,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Unter normalen Umgebungsbedingungen laufen bei größeren Partikeln beide Prozesse parallel ab [Ces01].

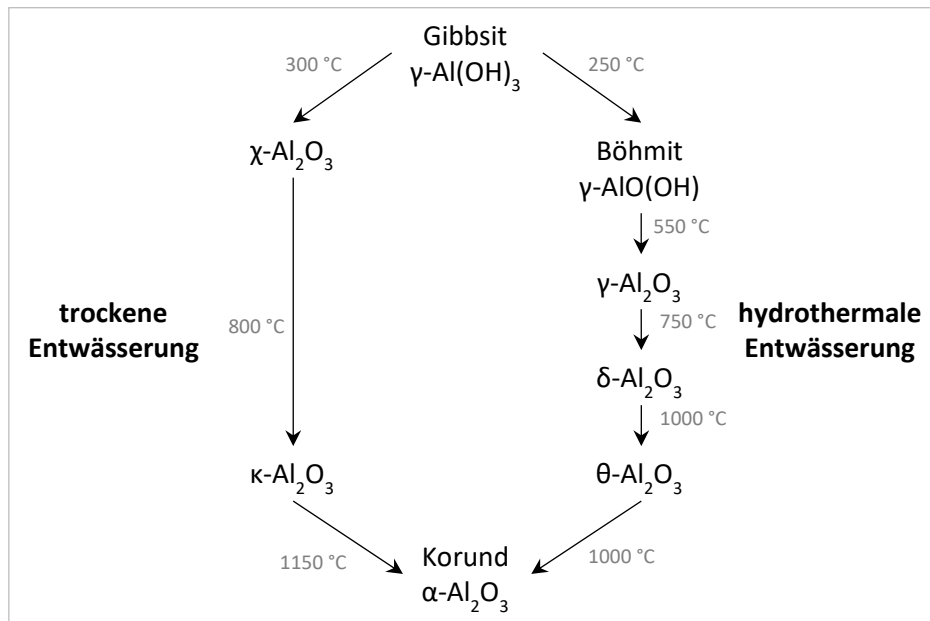


Abbildung 5: Trockene und hydrothermale Entwässerung von Gibbsite. Abbildung in Anlehnung an [Mey77] und [Ces01]

### 2.1.2.2 Eisenoxide und -hydroxide

#### Hämatit

Hämatit ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ist die häufigste natürlich auftretende Form des Eisenoxids. Eisen liegt dabei in der Oxidationsstufe +III als  $\text{Fe}^{3+}$  vor. Seinen Namen hat das Mineral aufgrund der charakteristischen blutroten Strichfarbe erhalten [Pri06]. Die meisten Hämatit-Kristalle erscheinen jedoch silber-grau bis schwarz. Hämatit kristallisiert in der Korundstruktur und ist somit isomorph zu  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [Hol17b]. Aufgrund dieser strukturellen Verwandtschaft sowie ähnlicher Ionenradien von  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  ( $r(\text{Al}^{3+}) = 54 \text{ pm}$ ,  $r(\text{Fe}^{3+}) = 65 \text{ pm}$  [Gia10]) wird häufig die Bildung von Substitutionsmischkristallen der Summenformel  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$  beobachtet. Dabei sind bis zu 1/6 der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen durch  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen substituiert [Gia10, Wel89, Kös93]. Umgekehrt ist die Substitution von  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen im Korund durch geringe Mengen an  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen ebenfalls möglich.

Im Vergleich zu Korund besitzt Hämatit eine etwas geringere Mohshärte von 5–6 [Ant97]. Gegenüber wässrigen Lösungen ist Hämatit beständig. Die Löslichkeit in Säuren ist eher gering, hängt aber von der Partikelgröße, der Kristallinität und der Genese ab [Hol17b]. Bei thermischer Behandlung bis

$T \leq 1200 \text{ °C}$  ist Hämatit beständig. Bei starkem Erhitzen auf  $T > 1200 \text{ °C}$  an Luft reagiert es jedoch unter Sauerstoffabspaltung zu Eisen(II,III)-Oxid ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nach folgender Reaktionsgleichung [Hol17b]:



### Goethit

Ein weiteres, in der Natur sehr häufig vorkommendes Eisenmineral ist Goethit ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ ). Auch hier liegt Eisen als  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion vor. Goethit besitzt eine orthorhombische Elementarzelle. Die  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen sind oktaedrisch von O-Atomen sowie von OH-Gruppen umgeben, sodass kantenverknüpfte  $\text{Fe(O,OH)}_6$ -Oktaeder entstehen [Hol17b, Okr14]. Diese Oktaeder bilden parallel zur c-Achse liegende Doppelketten, die durch Van-der-Waals-Kräfte versetzt miteinander verbunden sind [Okr14]. Die Struktur ist in Abbildung 6 dargestellt.

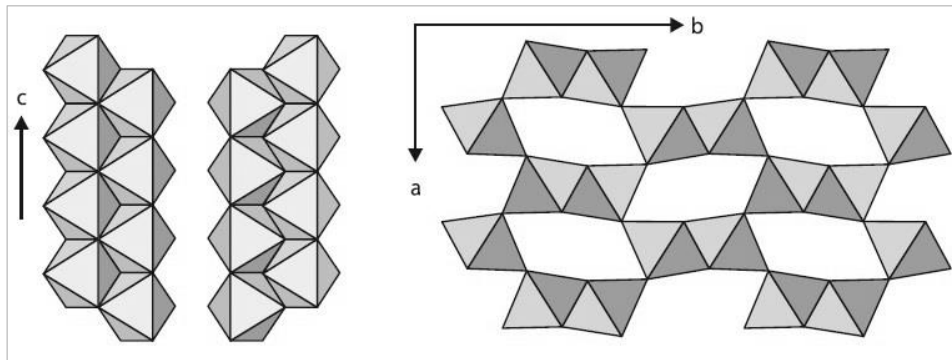


Abbildung 6: Struktur von Goethit und Diaspor; links: Projektionen auf (100); rechts: auf (001) [Okr14]

Da Goethit in der Natur meist durch Verwitterung entsteht, liegen häufig strukturelle Defekte im Kristall vor. Diese beruhen auf einem nicht-stöchiometrischen Einbau der Hydroxylgruppen. Aus diesem Grund sowie aufgrund der häufigen Absorption von Wasser zeigen Goethite häufig starke Abweichungen in ihrem tatsächlichen Wassergehalt. Der Eisengehalt liegt häufig unter 62 Gew.-% [Fro03, Okr14].

Durch die gleiche Struktur von Goethit und Diaspor ist hier ebenfalls eine Substitution der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen durch  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen möglich. Dabei beträgt die Substitution im Goethit häufig bis zu 1/3 [Kös93, Thi63]. Es wurde zudem festgestellt, dass sowohl die Änderung der Gitterkonstanten als auch der Wassergehalt sowie die Größe der nadelförmigen Kristalle von Al-substituiertem Goethit als Funktion des Aluminiumgehalts angesehen werden kann. Die Gitterkonstanten sowie die Größe der Kristalle nehmen mit zunehmendem Anteil an Aluminium ab, während der Wassergehalt steigt [Thi63].

Durch thermische Behandlung wird Goethit, ähnlich wie Gibbsit, Böhmit oder Diaspor, entwässert. Je nach Kristallinität erfolgt ab  $T \approx 200\text{--}300 \text{ °C}$  die erste Abspaltung der OH-Gruppen [Gia10]. Die

Kristallisation von Hämatit erfolgt ab Temperaturen von  $T \approx 600\text{--}800\text{ °C}$  [Cor93, Gia10]. Insgesamt läuft folgende Reaktion ab:



Im Gitter enthaltene  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen bleiben dabei verteilt im Kristallgitter vorhanden, sodass ebenfalls Al-substituierter Hämatit entsteht, oder diffundieren aus dem Gitter heraus, sodass sich Korund bildet [Gia10, Wel89].

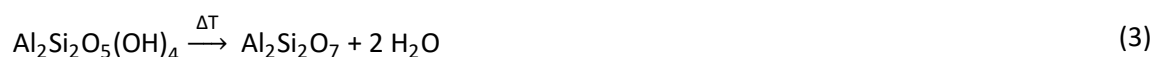
### 2.1.2.3 Weitere Bestandteile von Bauxit

Neben den zuvor genannten Aluminium- und Eisenoxiden bzw. Hydroxiden enthalten Bauxite eine Vielzahl weiterer Bestandteile. Im Folgenden werden einige von ihnen genannt.

#### Kaolinit:

Bei Kaolinit handelt es sich um ein Aluminiumsilikat. Seine Summenformel ist  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Durch thermische Behandlung wandelt sich Kaolinit ab etwa  $T > 400\text{ °C}$  in amorphen Metakaolinit ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) um, aus dem das Aluminium leicht mithilfe von Säure gelöst werden kann [Sal07, Kös93, Kak01]. Weitere thermische Behandlung führt zur Bildung von Mullit ab  $T > 1200\text{ °C}$ . Als Zwischenstufe entsteht ab  $T > 950\text{ °C}$  ein Aluminium-Silizium-Spinell der Summenformel  $\text{Al}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  [Kös93].

Formal laufen die folgenden Reaktionen (3) bis (5) ab:



#### Quarz, Rutil und Anatas:

Weitere, im Bauxit häufig vorkommende Oxide sind Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) sowie die Oxide des Titans, Rutil und Anatas ( $\text{TiO}_2$ ). Sowohl  $\text{SiO}_2$  als auch  $\text{TiO}_2$  sind chemisch sehr stabil und in Säuren nahezu unlöslich [Hol17a, Hol17b].

#### Ilmenit:

Ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ) ist ebenfalls ein Eisen-Oxid. Hier liegt Eisen jedoch in der Oxidationsstufe +II als  $\text{Fe}^{2+}$  vor. Die charakteristische Ilmenit-Struktur leitet sich von der Korund-Struktur ab. Dabei sind die



$\text{Al}^{3+}$ -Ionen abwechselnd durch  $\text{Ti}^{4+}$ - und  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen ersetzt [Hol17b]. Ilmenit tritt häufig zusammen mit Hämatit auf und bildet bei hohen Temperaturen wegen der strukturellen Ähnlichkeit entsprechende Mischkristalle.

### 2.1.3 Vorkommen und wirtschaftliche Nutzung von Bauxit

Bauxit wurde 2020 von der europäischen Kommission als kritischer Rohstoff und somit als wirtschaftlich wichtiger Rohstoff mit hohem Versorgungsrisiko eingestuft. Vor allem die Förderung des Bauxits wird als problematisch betrachtet [Eur20a, Eur20b]. In Zukunft kann vor diesem Hintergrund von steigenden Rohstoffpreisen und einer bevorstehenden Rohstoffknappheit ausgegangen werden. Durch die Covid-19-Krise ist in der jüngsten Zeit zudem deutlich geworden, wie schnell und nachhaltig globale Lieferketten unterbrochen werden können, die die Rohstoffversorgung sicherstellen sollen [Eur20a, Eur20b].

Die 2019 weltweit größten Förderer von Bauxit waren Australien (29 %), China (21 %), Guinea (19 %) und Brasilien (9 %) [Rei21], während die europäischen Länder < 1 % der weltweit jährlichen Gesamtmenge an Bauxit lieferten [Rei21]. Insgesamt wurden 2019 weltweit 363.421 kt Bauxit abgebaut. Gegenüber 2015 entspricht dies einem Anstieg von 23 % [Rei21]. Der Bedarf der EU an Bauxit betrug im Durchschnitt der Jahre 2012–2016 jährlich 15.406 kt und wurde vor allem durch Rohstoff-Importe aus Guinea und Brasilien gedeckt. In Europa ist Griechenland der größte Produzent und lieferte 2012–2016 etwa 12 % des gesamten Bauxit-Bedarfs der EU. Somit beträgt die Importabhängigkeit der EU in Bezug auf die Bauxit-Versorgung knapp 87 %. Dies ist insbesondere im Hinblick auf das anfällige Regierungssystem im Hauptlieferland Guinea und auf den wirtschaftlich steigenden chinesischen Einfluss als kritisch zu betrachten [Eur20b]. Eine größere Unabhängigkeit von Bauxit-Lieferanten außerhalb der EU und besonders von einzelnen Ländern ist deshalb wünschenswert.

Abbildung 7 stellt die von Reichl und Schatz [Rei21] angegebenen Anteile der einzelnen Länder an der weltweiten Bauxitförderung sowie der Bauxitförderung innerhalb der EU im Jahr 2019 grafisch dar. Die Lieferländer zur Deckung des jährlichen Bauxitbedarfs der EU sind in Abbildung 8 zu sehen. Die Anteile beziehen sich auf den Durchschnitt der Jahre 2012–2016 [Eur20b].

Die weltweiten Bauxit-Ressourcen wurden 2020 auf etwa 55–75 Mrd. t geschätzt. Davon ist ein Großteil jedoch heute nicht wirtschaftlich förderbar. Die nutzbaren Bauxit-Reserven werden entsprechend nur auf 30 Mrd. t geschätzt [USGS21].

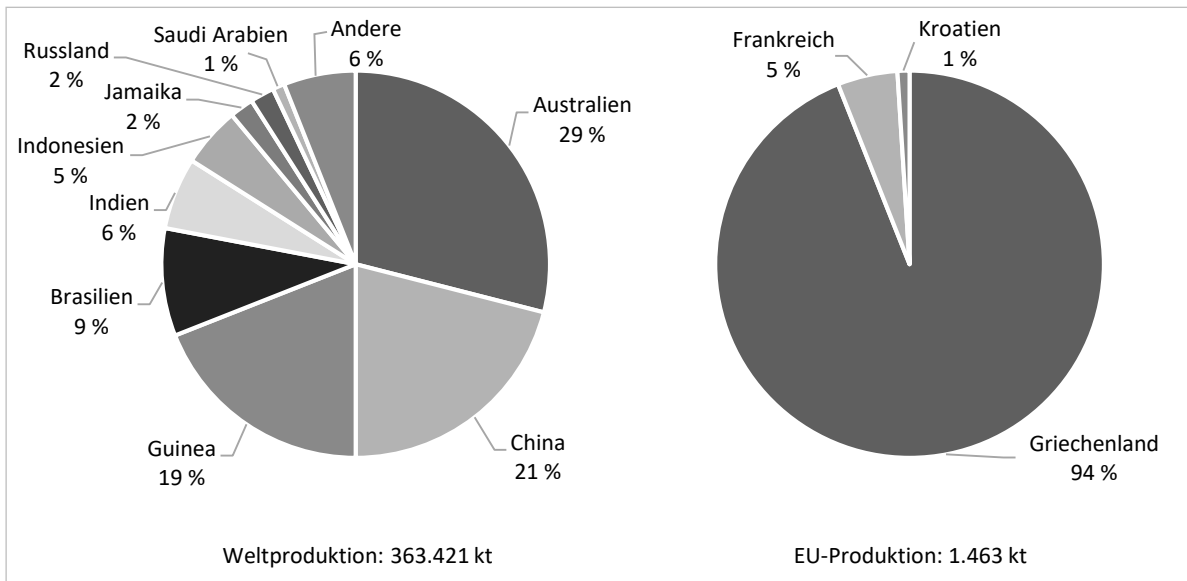


Abbildung 7: Anteile einzelner Länder an der Bauxitförderung 2019; links: Weltproduktion; rechts: EU-Produktion. Abbildung erstellt aus Daten von [Rei21]

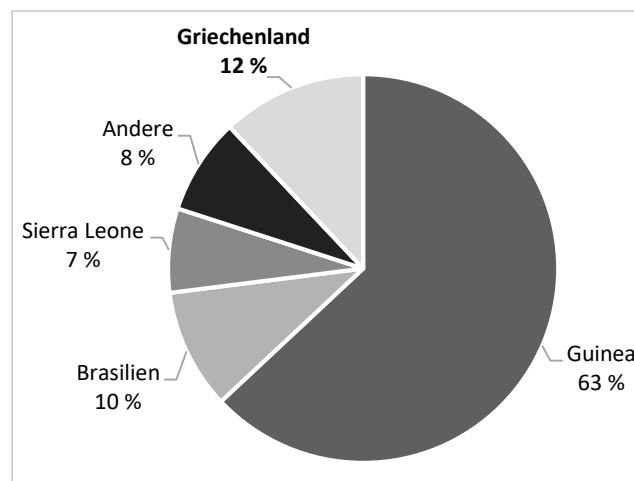


Abbildung 8: Anteile einzelner Länder an Bauxit-Lieferungen in die EU. Durchschnitt der Jahre 2012–2016. Abbildung in Anlehnung an [Eur20b]

Die Einsatz- und Verwendungsmöglichkeiten des Rohstoffs Bauxit sind vielseitig. Das Hauptanwendungsgebiet liegt in der Nutzung als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Aluminiumoxid und metallischem Aluminium. Hier werden weltweit etwa 90–95 % des Bauxits verarbeitet, wobei vor allem Rohstoffqualitäten mit Gibbsit als Hauptmineral verwendet werden [Eur20b]. Weitere wichtige, nicht metallurgische Anwendungsgebiete sind der direkte Einsatz als feuerfester Werkstoff besonders in der Eisen- und Stahlindustrie, die Verarbeitung zu Calciumaluminat-Zementen, welche ebenfalls in der Feuerfestindustrie Anwendung finden, die Verwendung als Schleifmittel oder die Nutzung als Ausgangsstoff für die chemische Industrie [Flo15, Eur20b]. Insbesondere die Anwendung als feuerfester

Werkstoff stellt hohe Anforderungen an die Rohstoffqualität, was die Verfügbarkeit von Bauxit für diesen Anwendungsbereich besonders kritisch macht.

In der EU wurden 2012–2016 durchschnittlich 3 % des Bauxits für die Produktion von Feuerfestmaterialien und 90 % für die Herstellung von Aluminiumoxid und Aluminium verwendet (vgl. Abbildung 9) [Eur20b].

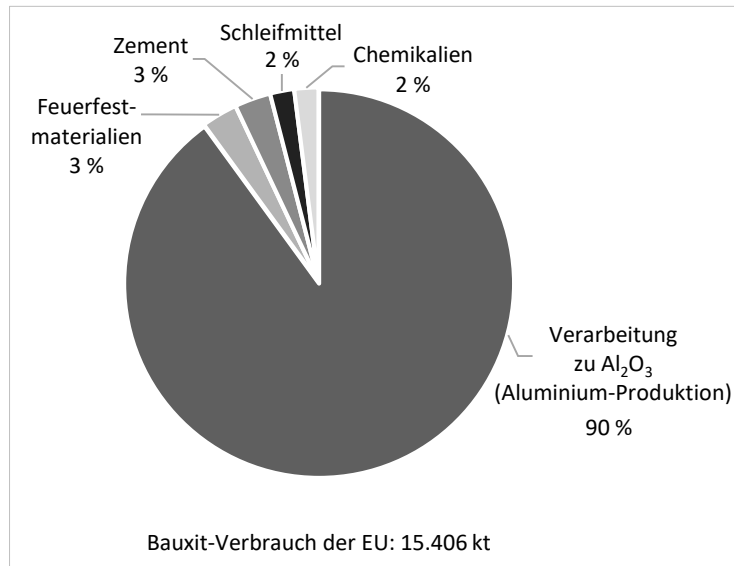


Abbildung 9: Anteil der einzelnen Einsatzgebiete von Bauxit am Gesamtverbrauch der EU. Durchschnitt der Jahre 2012–2016. Abbildung in Anlehnung an [Eur20b]

### 2.1.4 Thermisches Verhalten von Bauxit

Als aluminiumreiches Mineral wird Bauxit bzw. Sinterbauxit häufig zur Herstellung feuerfester Werkstoffe der  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Reihe eingesetzt. Steine auf Basis von Bauxit werden demnach zu den aluminiumreichen oder tonerdereichen Steinen mit einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt  $> 45$  Gew.-% gezählt und weisen eine gute Temperaturwechselbeständigkeit auf [Sal07, Rou11]. Zur Erklärung des thermischen Verhaltens von Bauxit sind, unter Berücksichtigung der Mineralzusammensetzung, vor allem die Systeme  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  sowie der Einfluss der weiteren im Rohstoff enthaltenen Komponenten wichtig. Die ebenfalls häufig im Feuerfestbereich betrachteten Systeme  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{MgO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$  finden wegen der im Allgemeinen geringen Mengen an Magnesium und Calcium in Bauxit an dieser Stelle keine Berücksichtigung.

#### 2.1.4.1 Die Systeme $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ und $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$

Das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Phasendiagramm zeigt neben den kristallinen Phasen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  nur eine weitere Verbindung, den Mullit. Dabei handelt es sich um eine Verbindung mit einem Anteil von 72–78 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , was der Zusammensetzung  $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$  bzw.  $2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  entspricht. Wie in Abbildung 10 zu

erkennen ist, existieren unterschiedliche Annahmen darüber, ob Mullit bei  $T = 1810\text{ °C}$  inkongruent oder bei  $T = 1850\text{ °C}$  kongruent schmelzt [Sch90, Rou11]. Oberhalb dieser Temperatur zerfällt Mullit zu Korund und  $\text{SiO}_2$ -Schmelze. Unabhängig von der exakten Zusammensetzung der Mullit-Phase und ihres Schmelzverhaltens ist in Abbildung 10 ebenfalls zu erkennen, dass eine Erhöhung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalts im System zu einer Erhöhung der Schmelztemperatur führt. Im Feuerfestbereich wichtige natürliche Alumosilikate wie Andalusit, Sillimanit oder Kyanit sind als Bestandteile von Bauxit selten identifizierbar und haben in diesem Zusammenhang keine Bedeutung.

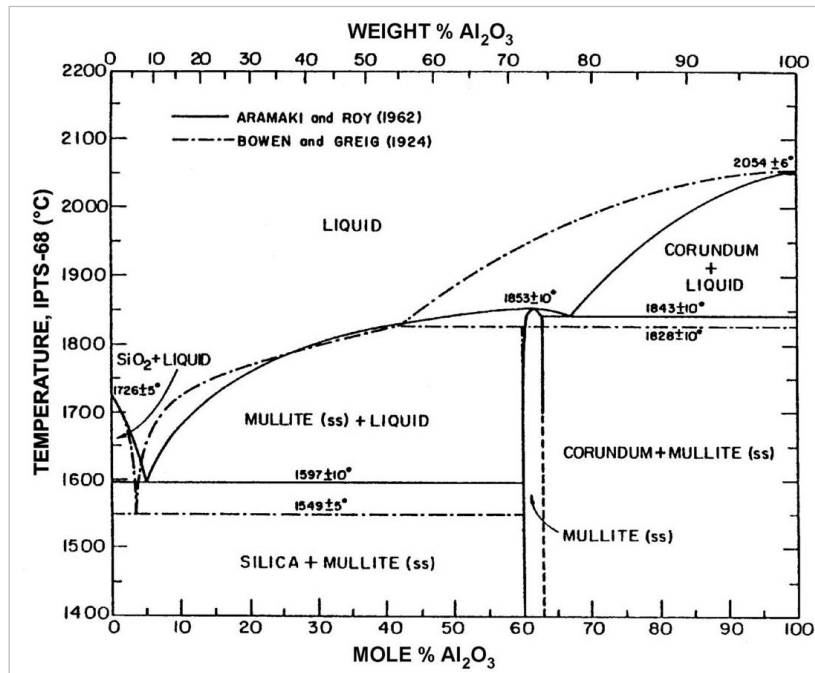


Abbildung 10:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Phasendiagramm [Rou11]

Die Erweiterung des Zweistoffsystems  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  zum Dreistoffsystem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  ist in Abbildung 11 dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass sich durch den Zusatz von  $\text{TiO}_2$  neben Mullit eine weitere Phase,  $\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , bildet [Gal58]. Diese Verbindung wird als Aluminiumtitanat oder Tialit bezeichnet und besitzt eine Schmelztemperatur von  $T_S = 1860\text{ °C}$  [Okr14].

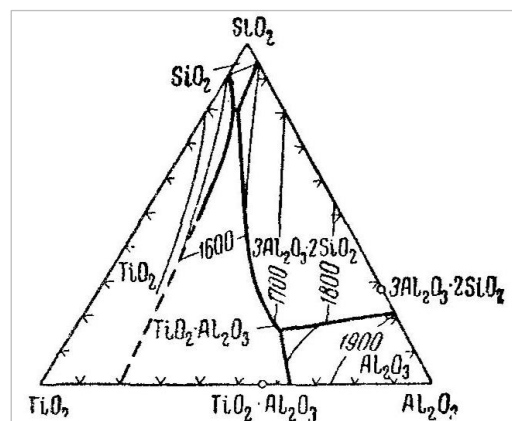


Abbildung 11:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Phasendiagramm [Gal58]

Ausgehend von den dargestellten Systemen kann angenommen werden, dass durch thermische Behandlung von Bauxit Korund, Mullit, Tialit und Glasphase gebildet werden. Abbildung 10 und Abbildung 11 zeigen idealisierte Zustandsdiagramme, die durch weitere Bestandteile im Bauxit beeinflusst und verändert werden. Sie spiegeln somit nicht die reale Zusammensetzung von thermisch behandeltem Bauxit wider, sondern bieten lediglich eine idealisierte Grundvorstellung der Zusammensetzung.

#### 2.1.4.2 Einfluss von Eisen auf das thermische Verhalten von Bauxit

Verunreinigungen, sogenannte Flussmittel, im Bauxit beeinflussen bereits in geringen Mengen das System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (vgl. Abbildung 10). Dadurch werden beispielsweise die Beständigkeitsbereiche des Mullits und des freien  $\text{SiO}_2$  sowie das Auftreten der ersten Schmelzphase erheblich verschoben. Durch  $\text{TiO}_2$  wird die Bildung der ersten Schmelze bei  $T = 1590\text{ °C}$  auf  $T = 1450\text{ °C}$  herabgesetzt. Vor allem  $\text{FeO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$  führen zu einem noch früheren Auftreten der ersten Schmelzphase.  $\text{FeO}$  setzt die Temperatur auf  $T = 1250\text{ °C}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  auf  $T = 1050\text{ °C}$  und  $\text{K}_2\text{O}$  auf  $T = 985\text{ °C}$  herab [Rou11]. Verunreinigungen durch  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  verhindern zudem die Bildung von Mullit und Korund während des Sinterprozesses und setzen somit die Feuerfestigkeit des Werkstoffes herab [Swa11, Li18b, Har05]. Diese negativen Einflüsse können auch durch einen hohen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt nicht ausgeglichen werden [Rou11].

Geringe Mengen an Eisen- und Titan-Ionen können wegen vergleichbarer Ionengrößen und strukturellen Ähnlichkeiten der Oxide leicht in das Mullitgitter eingebaut werden. Diese wirken somit nicht mehr als Flussmittel [Rou11]. Da aber nur ein kleiner Teil der Verunreinigungen auf diese Weise unschädlich gemacht werden kann, sind die zulässigen Eisen- und Titangehalte im Bauxit sehr begrenzt.

Freie Eisenoxide in feuerfesten Werkstoffen haben zusätzlich einen negativen Einfluss auf die CO-Beständigkeit. Durch Reaktion mit Eisenoxid und metallischem Eisen wird bei Temperaturen im Bereich  $400\text{ °C} \leq T \leq 800\text{ °C}$  die Bildung von Kohlenstoff-Nestern begünstigt (vgl. Reaktionen (6) bis (8)). Dies führt zur Rissbildung bis hin zum vollständigen Zerfall des Werkstoffes und stellt ein hohes Sicherheitsrisiko dar [Rou11, Bro04].



#### 2.1.5 Refractory grade Bauxit

Die beschriebenen Effekte und die negativen Einflüsse von hohen Eisengehalten und weiteren Verunreinigungen haben dazu geführt, dass in der Feuerfestindustrie Vorgaben für die Zusammensetzung von Bauxit-Rohstoffen festgelegt wurden. Bauxite, deren Zusammensetzung den Anforderungen

entsprechen, werden als „refractory grade Bauxit“ bezeichnet und können in kalzinierter Form zur Herstellung feuerfester Werkstoffe verwendet werden.

Die Vorgaben bezüglich der Zusammensetzung des Bauxit-Rohstoffs sind in Tabelle 1 zu finden. Die Angaben beziehen sich auf den geglühten bzw. kalzinierten Bauxit.

Tabelle 1: Zusammensetzung von refractory grade Bauxit [Rou11, Sch90]

Komponente	Masseanteil in Gew.-%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	80–85
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	< 2
$\text{TiO}_2$	< 4
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	< 0,7

Bei Verwendung eines Rohstoffs von ausreichend guter Qualität können aus kalzinierten Bauxiten sehr hochwertige Feuerfesterzeugnisse der Kategorie „High Alumina Refractories“ hergestellt werden [Sch90, Har05]. Aufgrund ihrer hohen Verschleißfestigkeit und ihrer guten Temperaturwechselbeständigkeit kommen diese z. B. in Stahlgießpfannen, Deckeln von Lichtbogenöfen oder Auslaufzonen von Drehrohröfen zum Einsatz [Sch90]. Weiterhin werden sie in Transport- und Mischergefäßen für Roheisen verwendet [Sal07].

## 2.2 Verfahren zur Rohstoffverarbeitung und Rohstoffaufbereitung

Da nur wenige Bauxitlagerstätten mit günstiger chemischer Zusammensetzung für die Feuerfestindustrie verfügbar sind, muss mit einer künftigen Rohstoffknappheit und der Notwendigkeit der Aufbereitung von Bauxit gerechnet werden [Arn18, Bau10]. Insbesondere zu hohe Eisenoxidgehalte im Rohstoff sind ein häufig auftretendes Problem und begründen die Notwendigkeit der Entwicklung geeigneter Verfahren zur Verringerung der Eisenoxidgehalte im Bauxit. Aus diesem Grund werden bereits seit einigen Jahren verschiedene Untersuchungen zur Verarbeitung und Aufbereitung von Bauxit-Rohstoffen durchgeführt. Die wichtigsten Verfahren und aktuelle Forschungsstände dazu werden im Folgenden erläutert.

### 2.2.1 Bayer-Verfahren

Eine Möglichkeit zur Herstellung von reinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , welches an Stelle des kalzinierten Bauxits verwendet werden könnte, stellt das Bayer-Verfahren dar. Bei diesem Verfahren handelt es sich um das industriell wichtigste Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxid bzw. metallischem Aluminium aus Bauxit. Aluminium wird unter Druck bei  $T \approx 170 \text{ °C}$  mit Natronlauge ( $\text{NaOH}$ ) aus dem Bauxit-Rohstoff gelöst. Dabei bleiben unlösliche Bestandteile, vor allem Eisen-Oxide und -Hydroxide, aber auch Silikate

und Titan-Oxide zurück und werden als umweltschädlicher und stark basischer Rotschlamm abgetrennt [Mor07, Hol17a, Arn18]. Je höher der Eisengehalt im Bauxit desto mehr Rotschlamm entsteht. Durchschnittlich entstehen etwa 1–1,5 t Rotschlamm pro 1 t  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dieser Schlamm muss in Auffangbecken gelagert werden oder wird in Flüssen und Gewässern entsorgt, was eine enorme Umweltbelastung darstellt. Zudem hemmt ein hoher Eisengehalt im Bauxit die ablaufende Reaktion und setzt die Qualität des gewonnenen Produktes herab [Dis21]. Darüber hinaus ist das Verfahren mit einem hohen Aufwand sowie hohen Kosten verbunden [Arn18, Wu14].

Im Anschluss an den Lösungsprozess mit NaOH wird aus dem entstandenen Natriumaluminat ( $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ ) Aluminiumhydroxid ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) gefällt, was dann bei Temperaturen von  $1200\text{ °C} \leq T \leq 1300\text{ °C}$  zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gebrannt wird [Vol19]. Zur Herstellung von metallischem Aluminium folgt eine Schmelzflusselektrolyse des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach dem Hall-Héroult-Prozess [Hol17a].

### 2.2.2 Magnetabscheidung

Ein verbreitetes Verfahren zur Rohstoffaufbereitung durch Abtrennung von Eisenmineralen ist die Magnetabscheidung. Dieses Verfahren wird für spezielle Bauxite bereits zur Verringerung des Eisenoxidgehalts eingesetzt, ist aber nur eingeschränkt anwendbar und zeigt häufig nur mäßigen Erfolg [Bau12, Suk19, Rao97]. Die Anwendung beschränkt sich auf die Abtrennung von magnetischen Verbindungen des Eisens (beispielsweise Magnetit, Ilmenit oder Hämatit) und bedarf häufig einer Vorbehandlung des Rohstoffs. Zudem ist eine selektive Abtrennung der Eisenminerale kaum möglich. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass die natürlichen Eisenverunreinigungen im Bauxit in verschiedenen Formen auftreten. Sie können als einzelne Eisenmineral-Partikel (z. B. Hämatit- oder Goethit-Partikel), als kolloidale Partikel (haften an der Kornoberfläche an) oder als Substituent im Aluminium-Kristallgitter (Al-Fe-Mischkristall) vorliegen [Kuy90]. Durch Magnetabscheidung können nur die Eisen-Verbindungen gezielt abgetrennt werden, die einzeln als Partikel vorliegen. Somit sind eine aufwendige Probenvorbereitung und Zerkleinerung des Rohstoffs vor der Magnetabscheidung in jedem Fall notwendig [Rao97]. Insgesamt ist das Verfahren der Magnetabscheidung damit nur für einige wenige Bauxit-Rohstoffe mit moderaten Eisengehalten (häufig um 5 Gew.-%) geeignet und kann nur im Zusammenhang mit sehr kleinen Korngrößen angewandt werden [Bau12, Rao97].

### 2.2.3 Reduktion mit Wasserstoff und anschließende Chlorierung

Eine weniger verbreitete Möglichkeit zur Verringerung des Eisengehalts in Bauxit ist die von Bäckert [Bäc82] beschriebene Reduktion des Rohstoffs mit Wasserstoff und die anschließende Chlorierung. Dabei wird Bauxit zunächst bei  $T = 900\text{ °C}$  kalziniert und mit Wasserstoff reduziert, sodass das gesamte

Eisen als metallisches Eisen vorliegt. Dieses wird anschließend bei  $600\text{ °C} \leq T \leq 800\text{ °C}$  mit  $\text{Cl}_2$  zu  $\text{FeCl}_2$  chloriert, welches bei der verwendeten Temperatur sublimiert. Auf diese Weise konnte Bäckert den Eisengehalt im Bauxit von 23 Gew.-% auf  $< 1$  Gew.-% verringern. Nachteile dabei sind allerdings der hohe Energieverbrauch, die Verwendung von  $\text{H}_2$  und  $\text{Cl}_2$  und die Notwendigkeit sehr kleiner Partikelgrößen  $100\text{ }\mu\text{m} < d < 120\text{ }\mu\text{m}$  [Bäc82].

## 2.2.4 Säurelaugung

Als vielversprechendes Verfahren zur Aufbereitung von Bauxit oder anderen Mineralen durch Verringerung des Eisenoxidgehalt wurde bereits in der Vergangenheit häufig die Säurelaugung betrachtet. In diesem Bereich werden seit mehr als 40 Jahren Untersuchungen mit verschiedenen Schwerpunkten durchgeführt. Diese werden im Folgenden näher erläutert.

### 2.2.4.1 Art der eingesetzten Säure

Untersuchungen zur Laugung von Aluminium- und Eisenmineralen wurden meist mit Salzsäure, Oxalsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure durchgeführt. Direkte Vergleiche zwischen den Laugungsergebnissen bei Verwendung der einzelnen Säuren sind jedoch häufig schwierig zu interpretieren.

Dissanayake et al. [Dis21] stellten beim Vergleich der Verwendung von Salzsäure und Schwefelsäure zur Laugung von Laterit beispielsweise fest, dass die Lösungsgeschwindigkeit des Eisens in Schwefelsäure deutlich geringer ist als in Salzsäure. Die ebenfalls von Dissanayake et al. verwendete Salpetersäure erwies sich als völlig ungeeignet, da das Eisen kaum bzw. nur sehr langsam gelöst wurde. Sie wiesen damit nach, dass die Eisenkonzentration in Lösung nach einer Laugungszeit von  $t \leq 120$  min bei Verwendung von Salzsäure am höchsten und bei Verwendung von Salpetersäure am niedrigsten ist (vgl. Abbildung 12). Bei der ebenfalls untersuchten Aluminiumkonzentration in Lösung zeigt sich hingegen, dass Schwefelsäure die Aluminiumminerale am besten zu lösen scheint (vgl. Abbildung 12).

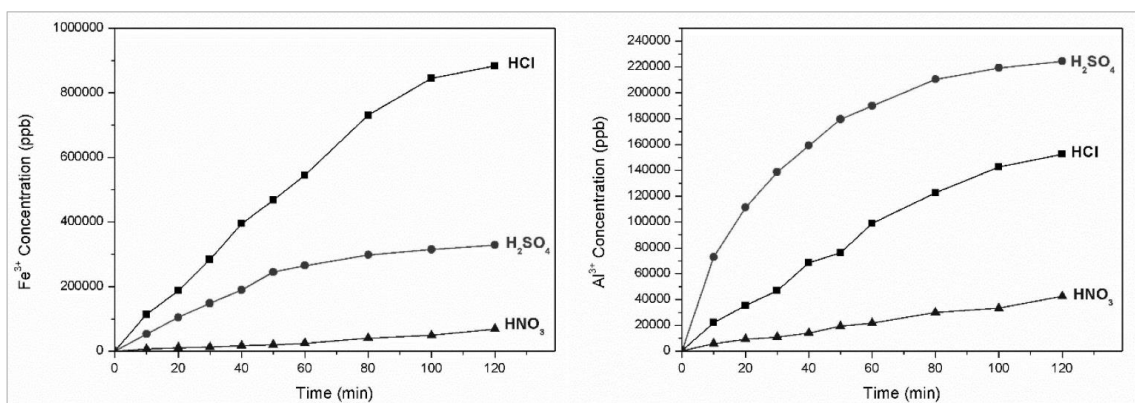


Abbildung 12: Eisen- bzw. Aluminiumkonzentration in Lösung in Abhängigkeit von der Laugungszeit für Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure [Dis21]



Um eine Erklärung für das unterschiedliche Laugungsverhalten der Schwefelsäure in Bezug auf Eisen und Aluminium zu finden, werden die ablaufenden Reaktionen betrachtet. Bei der Reaktion von Schwefelsäure mit Hämatit entsteht nach Gleichung (9) Eisensulfat, welches an der Partikeloberfläche eine Art Schutzschicht bildet [Dis21, Zaf08]. Bei der Reaktion von Salzsäure mit Hämatit entsteht Eisenchlorid nach Gleichung (10). Dieses löst sich sehr einfach und schnell in wässrigen Lösungen und liegt stabil in gelöster Form vor. Die Löslichkeit des entstehenden Aluminiumchlorids (vgl. Gleichung (11)) ist hingegen deutlich geringer [Cui15b].



Zur genaueren Beschreibung der Kinetik haben unter anderem Dissanayake et al. [Dis21], Zafar [Zaf08], Cui et al. [Cui15b] sowie Valeev et al. [Val21] die Gleichungen für das Shrinking-Core-Modell erster und zweiter Ordnung herangezogen:

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = K_r t \quad (\text{chemisch kontrollierter Prozess}) \quad (12)$$

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = K_{d_1} t \quad (13)$$

oder

$$\left(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}\right)^2 = K_{d_2} t \quad (\text{diffusionskontrollierter Prozess; innere Diffusion}) \quad (14)$$

$$\frac{1}{3} \ln(1 - \alpha) + (1 - \alpha)^{-\frac{1}{3}} - 1 = K_p t \quad (\text{diffusionskontrollierter Prozess; Grenzflächentransfer und Diffusion durch die Produktschicht}) \quad (15)$$

mit  $K_r$ ,  $K_{d_1}$ ,  $K_{d_2}$  und  $K_p$  = Geschwindigkeitskonstanten,

$\alpha$  = Anteil des gelaugten Elements zum Zeitpunkt  $t$

Gleichung (12) beschreibt die Reaktion erster Ordnung, die einem chemisch kontrollierten Laugungsvorgang zugeordnet werden kann. Die Reaktion zweiter Ordnung in den Gleichungen (13) und (14) entspricht einem diffusionskontrollierten Laugungsprozess, dessen Geschwindigkeit durch die innere Diffusion im Material kontrolliert wird. Gleichung (15) wird von Valeev et al. [Val21] als Modifikation des Shrinking-Core-Modell bezeichnet und beschreibt einen diffusionskontrollierten Prozess, dessen Geschwindigkeit durch den Grenzflächentransfer und die Diffusion durch die poröse Produktschicht bzw. durch nicht reagiertes Material kontrolliert wird.

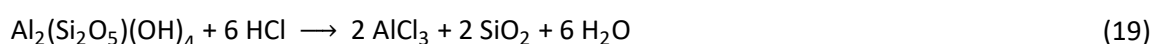
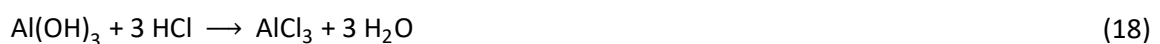
Die Kinetik des Lösungsvorgangs der Eisen- und Aluminiumminerale in Salzsäure scheint nach Dissanayake et al. [Dis21] durch die chemischen Reaktionen kontrolliert zu sein und damit der Reaktion erster Ordnung (Gleichung (12)) zu entsprechen. Dabei dominiert aufgrund der besseren Löslichkeit von

Eisenchlorid der Lösungsvorgang von Eisen gegenüber dem von Aluminium [Dis21, Cui15b]. Auch Swain und Rao [Swa12] beschreiben das Lösen von Eisen aus teilweise laterisiertem Khondalit (PLK) als chemisch kontrollierten Prozess ebenso wie Majima et al. [Maj85] das Lösen von Hämatit in Salzsäure. Der Lösungsvorgang in Schwefelsäure folgt laut Zafar [Zaf08] hingegen der Reaktion zweiter Ordnung nach Gleichung (14) und ist diffusionskontrolliert. Somit wird das Lösen von Eisen durch die Entstehung der passivierenden Eisensulfat-Schicht gehemmt [Dis21].

Paspaliaris et al. [Pas89], Mergen et al. [Mer02, Mer04] sowie Olanipekun [Ola99] ordnen den Lösungsprozess von Eisen aus Bauxit bzw. Ilmenit mit Salzsäure einem diffusionskontrollierten Prozess nach Gleichung (13) zu. Die Angaben der Aktivierungsenergien unterscheiden sich jedoch sehr stark [Mer02, Pat89, Živ94, Pas87, Red99].

Valeev et al. [Val21] differenzieren bei der Zuordnung des geschwindigkeitsbestimmenden Prozesses nach der verwendeten Laugungstemperatur  $T$ . Bei einer Temperatur von  $T < 90\text{ °C}$  beschreiben sie den Lösungsprozess des Eisens aus Bauxit mit Salzsäure als chemisch kontrolliert nach Gleichung (12). Ab einer Temperatur von  $T \geq 90\text{ °C}$  scheint der Reaktionsmechanismus zu wechseln, wodurch die Diffusion durch die entstehende Produktschicht sowie durch nicht reagierte Mineralschichten, z. B. Aluminiumminerale, geschwindigkeitsbestimmend wird. Dies entspricht Gleichung (15). Cui et al. [Cui15b] beschreiben ebenfalls eine Abhängigkeit des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes beim Lösungsvorgang von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Salzsäure von der Temperatur. Bei einer Temperatur von  $T > 90\text{ °C}$  wird der Laugungsprozess mit Gleichung (13) und somit als diffusionskontrollierter Prozess beschrieben.

Czegledi et al. [Cze81], Gülfen et al. [Gül06] und Reddy et al. [Red99] haben neben den Reaktionen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit Salzsäure die Reaktionen weiterer, im Bauxit enthaltener Minerale bzw. deren Oxide, Hydroxide oder Carbonate sowie die Effizienz der einzelnen Lösungsvorgänge beschrieben. Die angegebenen Werte für die Effizienz variieren stark mit den Laugungsbedingungen und dem verwendeten Rohstoff. Valeev et al. [Val21] geben ebenfalls mögliche Reaktionsgleichungen an, ordnen diesen jedoch keine Effizienzen zu.





Oxalsäure als stärkste organische Säure wurde ebenfalls in einigen Studien zur Laugung von Eisen aus Bauxit verwendet. In unveröffentlichten Studien konnten unter Einsatz von Oxalsäure bereits gute Laugungsergebnisse erzielt werden. Bei einer Säurekonzentration  $c = 0,5 \text{ mol/L}$ , einer Temperatur  $T = 80 \text{ °C}$  und einem Feststoff-Säure-Verhältnis  $s/a = 150 \text{ g/L}$  wurde im Vergleich zur Laugung mit Salzsäure bei gleichen Bedingungen deutlich mehr Eisen aus Bauxit gelöst [Sax10]. Andere organische Säuren wie Essigsäure und Ameisensäure erwiesen sich hingegen als ungeeignet, da auch nach einer Laugungszeit von  $t = 2 \text{ h}$  kaum Eisen aus dem Bauxit gelöst werden konnte [Sax10]. Lee et al. [Lee06] beschreiben den Lösungsprozess von Hämatit in Oxalsäure als diffusionskontrollierten Vorgang.

#### 2.2.4.2 Säurekonzentration und pH-Wert

Die Säurekonzentration  $c$  zeigt sowohl beim Lösen von Eisen aus Bauxit mit Salzsäure und als auch mit Schwefelsäure einen großen Einfluss auf die Menge an gelöstem Eisen. Mit zunehmender Säurekonzentration steigt bei beiden Säuren die Menge an gelöstem Eisen bei gleicher Laugungszeit. Bei hohen Konzentrationen ( $c(\text{HCl}) > 6 \text{ mol/L}$  und  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) > 7 \text{ mol/L}$ ) scheint die Laugungseffizienz durch weitere Konzentrationserhöhung aber nur geringfügig verbessert zu werden [Pat89, Cui15b, Mer02, Red99, Men04, Li18a, Val21]. Für die Löslichkeit der Aluminiumminerale kann der gleiche Effekt beobachtet werden [Cui15b, Val21]. Hier ist der Einfluss der Säurekonzentration auf die Menge an gelöstem Aluminium im Vergleich jedoch geringer (vgl. Abbildung 13).

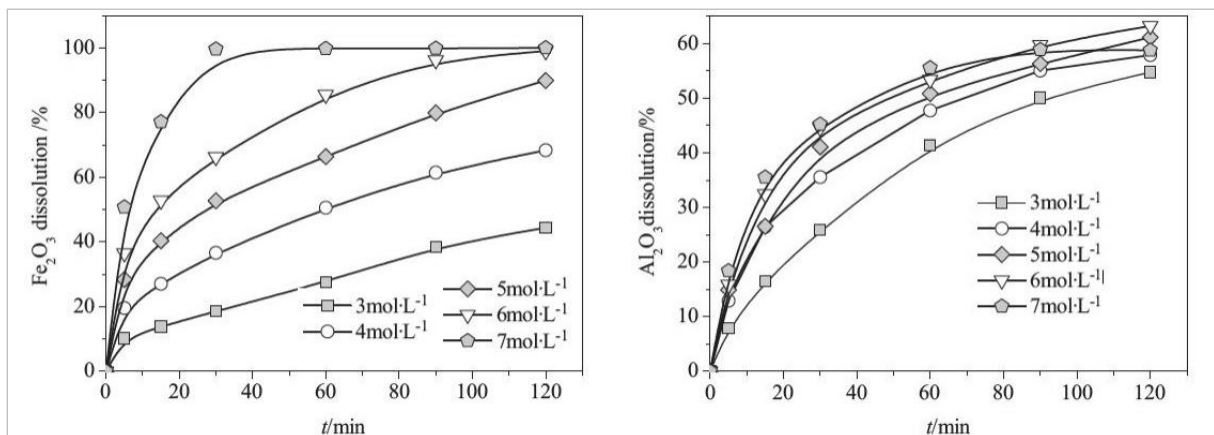


Abbildung 13: Anteil an gelöstem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Abhängigkeit von der Laugungszeit für verschiedene Salzsäurekonzentrationen  $3 \text{ mol/L} \leq c \leq 7 \text{ mol/L}$  bei  $T = 90 \text{ °C}$  [Cui15b]

Der Einfluss des pH-Werts beim Laugen von Bauxit mit anorganischen Säuren wurde bisher nicht systematisch untersucht. Bei der Verwendung von Oxalsäure wurde hingegen festgestellt, dass bei pH-Werten  $2,5 \leq \text{pH} \leq 3$  die Menge an gelöstem Eisen maximal wird [Sax10, Lee07]. Voruntersuchungen von Sax [Sax10] zeigen auch hier eine deutliche Erhöhung der Laugungsrate mit steigender Säurekonzentration. Ab einer Konzentration von  $c > 2 \text{ mol/L}$  führte eine weitere Konzentrationserhöhung nur noch zu einer geringen Verbesserung des Ergebnisses.

### 2.2.4.3 Temperatur und Zeit

Unabhängig von der verwendeten Säure zeigen alle Untersuchungen, dass neben der Säurekonzentration  $c$  die Temperatur  $T$  großen Einfluss auf die Lösungsgeschwindigkeit von Eisenmineralen und Aluminiummineralen hat [Val21, Dis21, Red99]. Mit steigender Temperatur steigt auch die Menge an gelöstem Eisen und Aluminium nach einer bestimmten Zeit an (vgl. Abbildungen 14 und 15). Rezai et al. [Rez07] haben zudem beobachtet, dass bei Verwendung von Salzsäure der Einfluss der Temperatur auf die Menge an gelöstem Eisen größer ist als auf die Menge an gelöstem Aluminium.

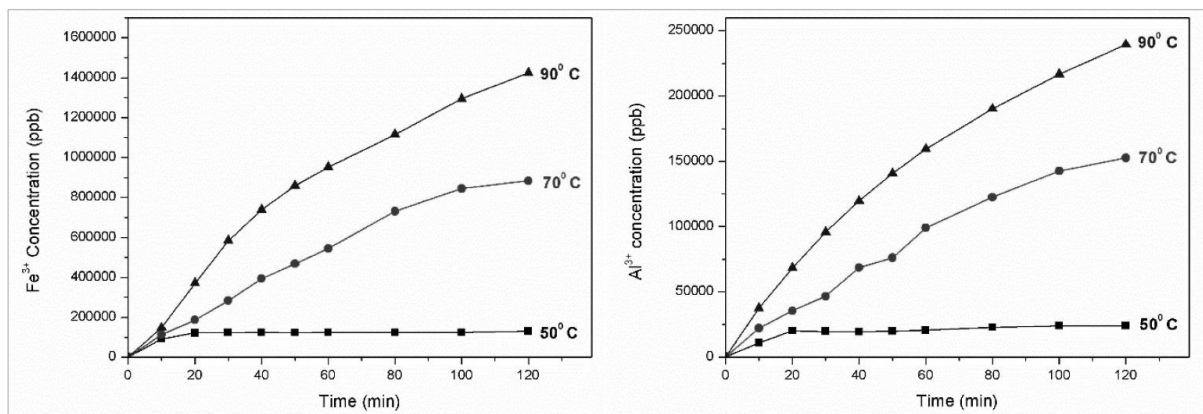


Abbildung 14: Eisen- bzw. Aluminiumkonzentration in Lösung in Abhängigkeit von der Laugungszeit für  $T = 50^\circ \text{C}$ ,  $T = 70^\circ \text{C}$  und  $T = 90^\circ \text{C}$  [Dis21]

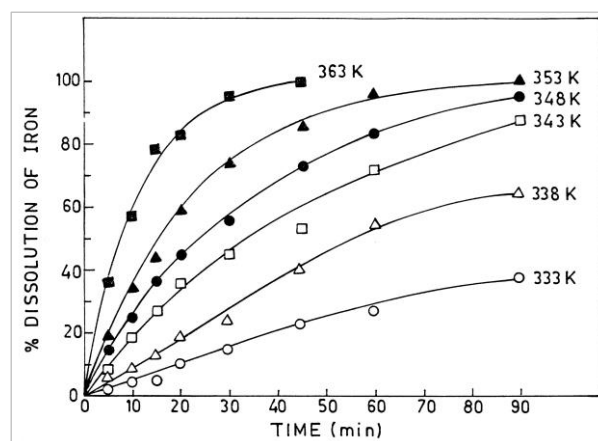


Abbildung 15: Anteil an gelöstem Eisen in Salzsäure ( $c = 4 \text{ mol/L}$ ) in Abhängigkeit von der Laugungszeit für verschiedene Temperaturen  $333 \text{ K} \leq T \leq 363 \text{ K}$  (entspricht  $60^\circ \text{C} \leq T \leq 90^\circ \text{C}$ ) [Red99]

Moazemi et al. [Moa07], Salehi et al. [Sal15], Reddy et al. [Red99], Valeev et al. [Val21] und Dissanayake et al. [Dis21] nennen beispielsweise eine optimale Temperatur von  $T = 90\text{--}100\text{ °C}$  für das Laugen von Bauxit mit Salzsäure. Im Hinblick auf die ebenfalls mit steigender Temperatur zunehmende Löslichkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw. Al empfehlen Cui et al. [Cui15b] hingegen eine niedrigere Temperatur von  $T = 45\text{ °C}$  für einen guten Laugungserfolg. Für Schwefelsäure empfehlen Li et al. [Li18b] ebenfalls eine Temperatur von  $T = 90\text{ °C}$ . Beim Lösen von reinem Hämatit in Schwefelsäure beobachteten Majima et al. [Maj85] allerdings, dass die Lösungsgeschwindigkeit mit zunehmender Temperatur weniger stark ansteigt als bei Verwendung von Salzsäure. Mergen [Mer04] weist in diesem Zusammenhang darauf hin, dass der Einfluss der Temperatur auf das Laugungsergebnis ebenfalls von der verwendeten Säurekonzentration abhängt. Es wurde beobachtet, dass bei niedriger Konzentration der Einfluss der Temperatur größer ist.

In Oxalsäure löst sich Eisenoxid bei Temperaturen zwischen  $25\text{ °C} \leq T \leq 60\text{ °C}$  sehr langsam. Auch hier steigt die Laugungsrate durch Temperaturerhöhung bis  $T = 100\text{ °C}$  stark an [Lee05, Sax10].

In Abbildung 14 und Abbildung 15 wird außerdem ersichtlich, dass sowohl die Menge an gelöstem Eisen als auch die Menge an gelöstem Aluminium mit zunehmender Laugungszeit steigt [Dis21, Red99, Rez07]. Dieser Effekt verringert sich jedoch mit zunehmender Laugungszeit. Li et al. [Li18a, Li18b] stellten beispielsweise fest, dass nach einer Laugungszeit von  $t = 4\text{ h}$  bei der Laugung von Bauxit mit Schwefelsäure die Menge an gelöstem Eisen nur langsam und nach  $t = 5\text{ h}$  kaum noch ansteigt.

#### 2.2.4.4 Feststoff-Säure-Verhältnis

Mit der gezielten Untersuchung des Einflusses des Feststoff-Säure-Verhältnisses  $s/a$  auf die Menge an gelöstem Eisen und Aluminium befassen sich nur wenige Studien. Häufig wird ein für Laborversuche praktikables Verhältnis (z. B.  $s/a = 25\text{ g/L}$ ) gewählt und für alle Versuche beibehalten [Red99].

Bei Variation des Feststoff-Säure-Verhältnisses bei der Laugung von Bauxit mit Salzsäure stellten Gholinejad et al. [Gho98] jedoch fest, dass der Anteil an gelöstem Eisen und Aluminium mit steigendem Säure-Feststoff-Verhältnis bzw. sinkendem Feststoff-Säure-Verhältnis steigt. Für Eisen ist dieser Effekt stärker zu beobachten als für Aluminium (vgl. Abbildung 16).

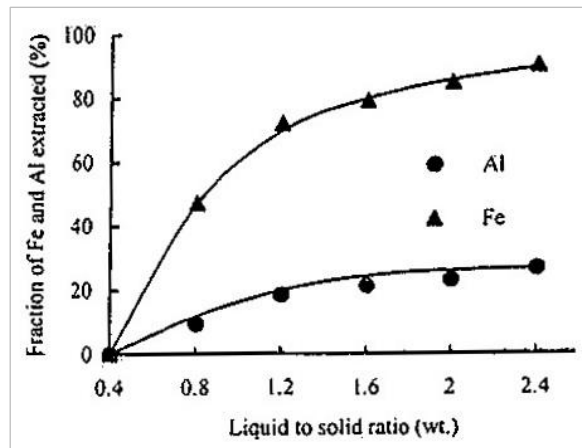


Abbildung 16: Anteil an gelöstem Eisen bzw. Aluminium in Salzsäure ( $c = 9 \text{ mol/L}$ ,  $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 60 \text{ min}$ ) in Abhängigkeit vom Säure-Feststoff-Verhältnis [Gho98]

Valeev et al. [Val21] haben ebenfalls Untersuchungen zum Einfluss des Feststoff-Säure-Verhältnisses auf den Anteil an gelöstem Eisen und Aluminium aus Bauxit durchgeführt. Wie in Abbildung 17 zu sehen ist, sinken auch hier für beide Elemente die Anteile mit zunehmendem Feststoff-Säure-Verhältnis. Zusätzlich wird der Einfluss der Laugungsdauer im Zusammenhang mit dem Feststoff-Säure-Verhältnis deutlich. Bei kurzer Laugungsdauer bis  $t \leq 15 \text{ min}$  scheint der Einfluss des Feststoff-Säure-Verhältnisses auf den Anteil an gelöstem Eisen nur gering zu sein. Für den Anteil an gelöstem Aluminium zeigen sich hier in Abhängigkeit vom Feststoff-Säure-Verhältnis bereits größere Unterschiede.

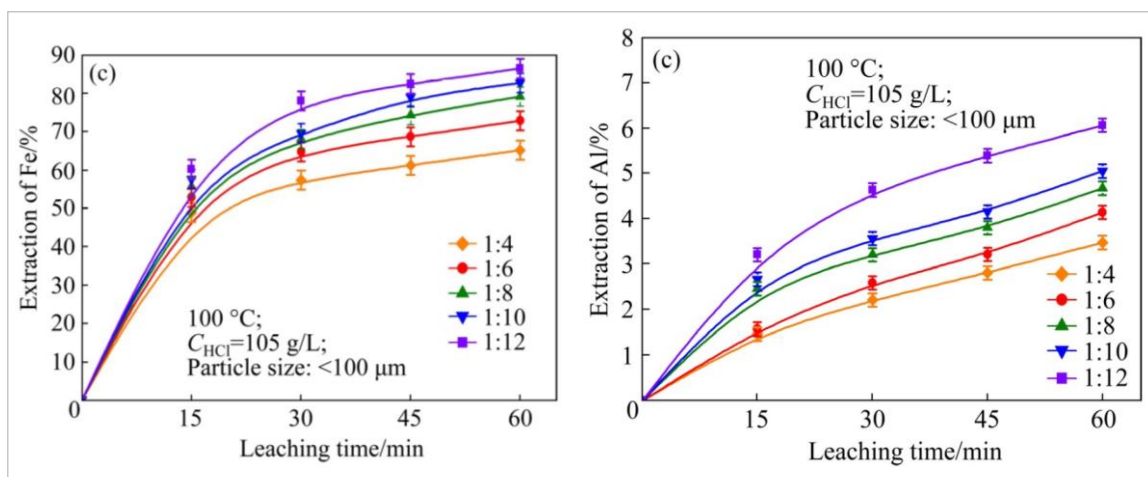


Abbildung 17: Anteil an gelöstem Eisen bzw. Aluminium in Salzsäure ( $c = 2,88 \text{ mol/L}$ ,  $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) in Abhängigkeit von der Laugungszeit für verschiedene Feststoff-Säure-Verhältnisse  $1:12 \leq s/a \leq 1:4$  [Val21]

Wu et al. [Wu14] beschreiben ähnliche Beobachtungen für die Salzsäure-Laugung von Aluminium aus Bauxit. Zwischen einem Feststoff-Säure-Verhältnis von 1:3 und einem Verhältnis von 1:4,5 war in ihren Untersuchungen aber kein Unterschied in der Menge an gelaugtem Aluminium zu erkennen. Für die Laugung mit Oxalsäure und Schwefelsäure liegen vergleichbare Ergebnisse von Liu et al. [Liu17] und Li

et al. [Li18b] vor. Bei Verwendung beider Säuren erhöht sich die Menge an gelaugtem Eisen mit sinkendem Feststoff-Säure-Verhältnis leicht.

#### 2.2.4.5 Korngröße

Die Korngröße  $d$  als Einflussfaktor für den Laugungserfolg bei der Aufbereitung von Bauxit wurde in den zahlreichen durchgeführten Studien nur selten gezielt untersucht. Häufig wurde nur eine Korngröße bzw. Kornfraktion verwendet oder die Korngröße nicht genau angegeben.

Studien mit Angabe der Korngröße beschränken sich auf relativ geringe Größen im Bereich von einigen hundert  $\mu\text{m}$ . Reddy et al. [Red99], Moazemi et al. [Moa07], Mergen et al. [Mer02, Mer04], Shumskaya und Yusupov [Shu03] und Yildirim et al. [Yil06] verwenden beispielsweise Rohstoffe mit Korngrößen bis  $d \leq 500 \mu\text{m}$ . Bei Ajana et al. [Aja15], Li et al. [Li18b] oder Zhao et al. [Zha13] beträgt die Korngröße hingegen nur  $20 \mu\text{m} \leq d \leq 55 \mu\text{m}$ . Patnaik et al. [Pat96] untersuchten in ihrer Studie die Säurelaugung von Calcium und Eisenoxid aus Bauxit bei Korngrößen  $d < 1 \text{ mm}$  und  $d < 10 \text{ mm}$ , geben jedoch keine detaillierten Ergebnisse in Bezug auf die Laugungseffizienz des Eisenoxids für  $d < 10 \text{ mm}$  an.

#### 2.2.4.6 Rührgeschwindigkeit

Bei Untersuchungen des Laugungsergebnisses in Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit  $v$  in Rührreaktoren konnte kein signifikanter Einfluss dieser festgestellt werden. Reddy et al. [Red99] konnten bei der Laugung von Bauxit mit Salzsäure durch Erhöhung der Rührgeschwindigkeit bis  $v = 500 \text{ rpm}$  nur eine leichte Erhöhung der Menge an gelöstem Eisen feststellen. Bei weiterer Erhöhung der Geschwindigkeit änderte sich die Menge an gelöstem Eisen nicht. Mergen [Mer04] beschreibt ähnliche Beobachtungen (vgl. Abbildung 18) und erklärt diese damit, dass bei diffusionskontrollierten Reaktionen die Rührgeschwindigkeit kaum Einfluss auf den Anteil an gelöstem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hat. Paspaliaris et al. [Pas89] werten jedoch umgekehrt den fehlenden Einfluss der Rührgeschwindigkeit als Hinweis darauf, dass kein diffusionskontrollierter Prozess ablaufen kann.

Bei Verwendung von Schwefelsäure machte Zafar [Zaf08] ähnliche Beobachtungen. Im Vergleich zum Einfluss der Temperatur oder der Säurekonzentration auf die Lösungsgeschwindigkeit der Eisenverunreinigungen ist der Einfluss der Rührgeschwindigkeit nur sehr gering.

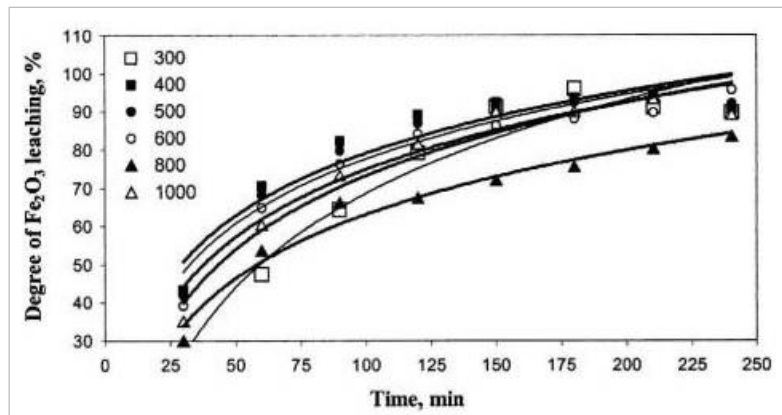


Abbildung 18: Anteil an gelöstem Eisen in Salzsäure ( $c = 6 \text{ mol/L}$ ,  $T = 60 \text{ °C}$ ) in Abhängigkeit von der Laugungszeit für verschiedene Rührgeschwindigkeiten  $300 \text{ rpm} \leq v \leq 1000 \text{ rpm}$  [Mer04]

#### 2.2.4.7 Berücksichtigung der Mineralphasen

Wenige Untersuchungen befassen sich mit dem direkten Einfluss der Mineralphasen des Bauxits auf die Löslichkeit der Eisenverunreinigungen. Häufig wurde nur ein bestimmter Bauxit bzw. ein bestimmtes Mineral und kein Einfluss verschiedener Mineralphasen untersucht. Beim Vergleich einzelner Studien wie von Gülfen et al. [Gül06], Moazemi et al. [Moa07], Salehi et al. [Sal15], Reddy et al. [Red99] oder Živković und Štrbac [Živ94] kann allerdings festgestellt werden, dass sowohl bei der Laugung von gibbsitischem, als auch von böhmitischem und diasporischem Bauxit mit Salzsäure gute Ergebnisse mit geringen Eisengehalten nach der Laugung erzielt werden konnten. Groudev [Gro99] gibt außerdem Hinweise darauf, dass die Form der Eisenverunreinigung innerhalb der Bauxit-Mineralphase entscheidend für die Löslichkeit ist. So stellte Groudev [Gro99] fest, dass reine Eisenminerale besser gelöst werden als Eisen aus Al-Fe-Mischkristallen.

Bezüglich der genauen Eisenmineralphasen im Bauxit wurden bisher keine gezielten Untersuchungen durchgeführt. Studien zur Löslichkeit in Säuren beziehen sich hauptsächlich auf reine Eisenoxid- und Eisenhydroxid-Mineralphasen. Berücksichtigte Oxide sind dabei Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) und Magnetit ( $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Hydroxide sind Goethit ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ ) und seltener Eisenhydroxid ( $\text{Fe(OH)}_3$ ) oder Lepidokrit ( $\gamma\text{-FeO(OH)}$ ). Dabei wurde festgestellt, dass Hydroxide und Magnetit besser in Oxalsäure löslich sind als Hämatit [Lee05, Lee07]. In anorganischen Säuren zeigen Hämatit und Ferrihydrate meist eine bessere Löslichkeit als Goethit [Chi91, Sid81], wobei hierzu unterschiedliche Aussagen in der Literatur zu finden sind [Ana96]. Yıldırım et al. [Yıl06] geben außerdem an, dass sich Hämatit bevorzugt bei niedrigeren Temperaturen und Goethit bevorzugt bei höheren Temperaturen in Salzsäure löst.

#### 2.2.4.8 Optimierung der Laugungsparameter

Um die untersuchten Laugungsprozesse zu optimieren, wurden in diesem Zusammenhang bereits erste Untersuchungen unter Anwendung statistischer Versuchsplanung durchgeführt.



Ajana et al. [Aja15] versuchten beispielsweise die Laugung von Eisen-Verunreinigungen aus Kaolinit mit Salzsäure zu optimieren und untersuchten dazu den Einfluss sowie die optimalen Einstellungen der Laugungstemperatur  $T$ , der Säurekonzentration  $c$ , der Korngröße  $d$ , der Rührgeschwindigkeit  $v$ , des Feststoff-Säure-Verhältnisses  $s/a$  und der Laugungszeit  $t$ . Als optimale Versuchsbedingungen geben sie  $T = 76,680\text{ °C}$ ,  $c = 3,7\text{ mol/L}$ ,  $v = 564,64\text{ rpm}$ ,  $s/a = 0,02\text{ g/mL}$ ,  $d = 0,045\text{ mm}$  und  $t = 240\text{ min}$  an.

Onoh et al. [Ono18] und Salehi et al. [Sal15] nutzen ebenfalls die Methode der statistischen Versuchsplanung zur Untersuchung der Eisen-Laugung aus Lehm bzw. Bauxit mit Salzsäure. Sie führten eine thermische Vorbehandlung des Rohstoffs durch und untersuchten die Einflüsse der Kalzinierungstemperatur  $T_c$ , der Laugungstemperatur  $T$ , der Säurekonzentration  $c$ , des Feststoff-Säure-Verhältnisses  $s/a$  und der Laugungszeit  $t$  bzw. die Einflüsse der Kalzinierungstemperatur  $T_c$  und -zeit  $t_c$ , der Säurekonzentration  $c$  und der Laugungszeit  $t$ .

In weiteren aktuellen Studien zur Salzsäure-Laugung von Eisen aus Bauxit werden ebenfalls optimierte Laugungsbedingungen angegeben. Valeev et al. [Val21] nennen beispielsweise  $T = 100\text{ °C}$ ,  $c = 105\text{ g/L}$ ,  $s/a = 1:12$  und  $t = 60\text{ min}$  bei einer konstanten Korngröße  $d < 100\text{ }\mu\text{m}$  als beste Einstellungen. Hier wurde jedoch kein Ansatz mittels statistischer Versuchsplanung gewählt, sondern verschiedene Ergebnisse der one-factor-at-a-time Methode miteinander verglichen und sich für das scheinbar beste Ergebnis entschieden. Ob es sich dabei um die optimalen Laugungsbedingungen handelt bleibt jedoch unklar.

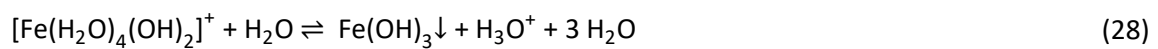
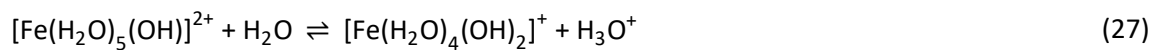
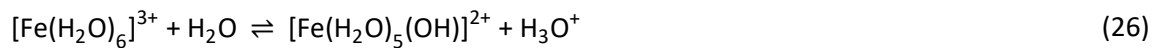
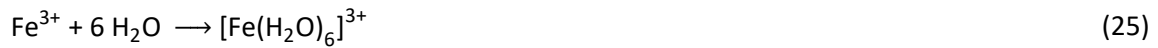
## 2.3 Aufbereitung Eisen(III)chlorid-haltiger Salzsäurelösung

Bei der Säurelaugung von Naturbauxiten mit Salzsäure fällt zunächst Eisen(III)chlorid-haltige Salzsäurelösung als Abfallprodukt an. Neben Eisen(III)chlorid enthält die Lösung weitere Verunreinigungen, die nach den Reaktionen (10) und (11) sowie (16) bis (23) entstehen können und in gelöster Form vorliegen. Es ist aber davon auszugehen, dass die Hauptverunreinigungen Eisen(III)chlorid ( $\text{FeCl}_3$ ) und Aluminiumchlorid ( $\text{AlCl}_3$ ) sind [Red99, Gül06].

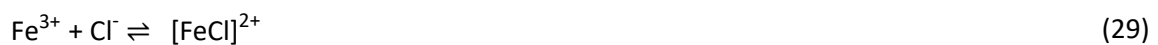
### 2.3.1 Eisen(III)chlorid

Eisen(III)chlorid ( $\text{FeCl}_3$ ) ist ein Eisenhalogenid, bei dem Eisen in der Oxidationsstufe +III vorliegt. Da  $\text{FeCl}_3$  stark hygroskopisch ist, kommt es meist in der Form des Hexahydrats  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$  mit den isomeren Strukturen  $[\text{FeCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]\text{Cl}_{3-n} \cdot n\text{ H}_2\text{O}$  ( $n = 0, 1, 2, 3$ ) vor. Bei der thermischen Entwässerung zersetzt sich das Hexahydrat unter Abgabe von Chlorwasserstoff [Hol17b].

Eisen(III)chlorid ist in polaren Lösungsmitteln wie Wasser und Ethanol sowie in mäßig polaren bis unpolaren Lösungsmitteln wie Aceton und Ether leicht löslich. Die rotbraune bis gelbbraune wässrige Lösung reagiert infolge von Hydrolyse stark sauer [Röm07]. Diese findet nach Reaktion (24) bis (28) statt [Rie11, Jam18].



In salzsauren Lösungen, die einen Überschuss an Chlorid-Ionen besitzen, werden andere Reaktionen (Gleichungen (29) bis (34)) unter Bildung von Chloro-Komplexen beobachtet [Jam18, Per18, Cui15a].



Der nach Gleichung (32) gebildete  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Komplex kann im weiteren Verlauf polymerisieren, wodurch eine Polymerspezies entsteht, in der das Eisen als Zentralion abwechselnd oktaedrisch und tetraedrisch koordiniert ist (vgl. Abbildung 19) [Bra64].

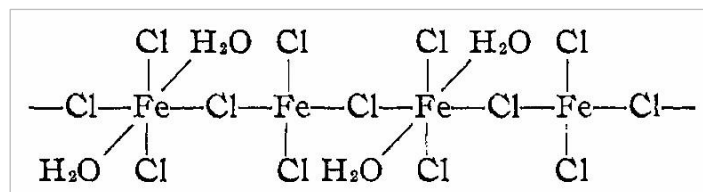


Abbildung 19: Eisen(III)chlorid-Polymerspezies in salzsaurer Lösung [Bra64]

Infolge des Austauschs der  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden durch Chlorid-Liganden ist das gebildete Polymer stärker hydrophob als der Hexaaquakomplex des Eisens. Dadurch wird seine Löslichkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln erhöht [Cui15a].

### 2.3.2 Aufbereitung von Salzsäure im technischen Maßstab

Um die Menge der durch die Laugung verunreinigten Säure sowie die Menge der insgesamt benötigten Säure zur Aufbereitung von Bauxiten möglichst gering zu halten, ist eine Aufbereitung der verwendeten Salzsäurelösung durch Entfernung der Eisen(III)chlorid-Verunreinigungen sinnvoll. Hierzu können verschiedene, teilweise bereits im technischen Maßstab eingesetzte Verfahren verwendet werden.

#### 2.3.2.1 Pyrohydrolyse

Die Pyrohydrolyse ist ein sehr verbreitetes Verfahren, das zur Regeneration eisenchloridhaltiger Beizsäuren in der Stahlindustrie verwendet wird. Dabei wird die Säure in Sprühhörstreaktoren (vgl. Abbildung 20) thermisch zersetzt. Unter Einfluss von Sauerstoff entstehen als Reaktionsprodukte Eisenoxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) und Salzsäure. Die entstandene Salzsäure wird aufkonzentriert und dem Beizprozess zurückgeführt, während das feste Eisenoxid kommerziell genutzt werden kann [Mar16, Sch12a, Gno15].

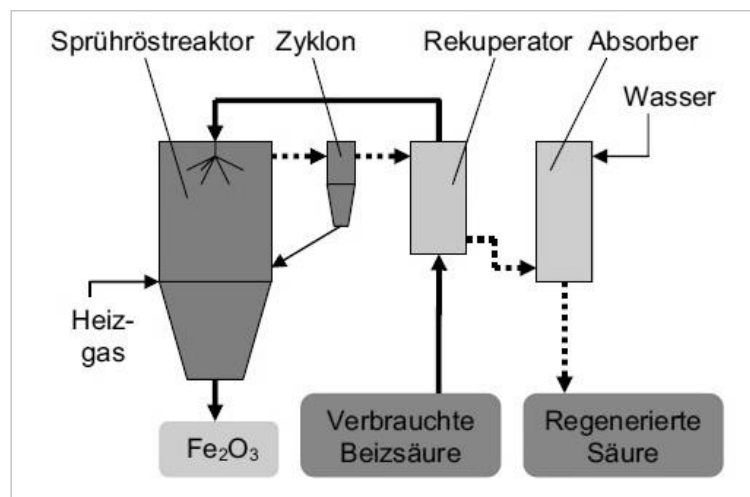


Abbildung 20: Sprühhörstverfahren nach Ruthner zur Regenerierung eisenchloridhaltiger Beizsäuren [Mar16]

In Abhängigkeit von der Qualität kann das gewonnene Eisenoxid beispielsweise zur Herstellung von Farbpigmenten, in der technischen Keramik, in der Ferritindustrie, als Magnetspeichermedium oder als Katalysatormaterial eingesetzt werden. Da das Verfahren bei Temperaturen um  $T = 800\text{ °C}$  durchgeführt wird, weist das Verfahren jedoch einen sehr hohen Energiebedarf auf [Sch12a, Gno15, Mar16].

#### 2.3.2.2 Rektifikation

Bei der Rektifikation handelt es sich um eine spezielle Form der Destillation, bei der Dampf und Destillat im Gegenstrom geführt werden. Dadurch findet zwischen Dampf und Rücklauf ein Stoff- und Wärmeaustausch statt und schwererflüchtige Komponenten können ebenfalls aus dem Dampf

herauskondensieren. Somit ist es möglich, die Gemischkomponenten in jeder gewünschten Reinheit zu trennen [Wüs07, Sat01].

Da Salzsäure unter Normaldruck ( $p = 1013 \text{ mbar}$ ) bei  $T = 110 \text{ °C}$  ein azeotropes Gemisch mit einem Massenanteil  $w(\text{HCl}) = 20,17 \%$  bildet, muss eine spezielle Form der Rektifikation, die azeotrope oder extraktive Rektifikation eingesetzt werden [Har04, Sch12a]. Bei der häufig verwendeten extraktiven Rektifikation werden stark hygroskopische Extraktionsmittel zugesetzt, die die relative Flüchtigkeit des Chlorwasserstoffs erhöhen. Als Extraktionsmittel sind beispielsweise Schwefelsäure, Calciumchlorid oder andere Metallchloride geeignet [Gre71b]. Da die Rektifikation zu den thermischen Trennverfahren gehört, weist auch dieses Verfahren einen sehr hohen Energiebedarf auf.

### 2.3.3 Flüssig-Flüssig-Extraktion von Eisen mit organischen Lösungsmitteln

Bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion, auch Solventextraktion genannt, handelt es sich um ein chemisches Trennverfahren, bei dem eine in flüssiger Phase gelöste Substanz in eine andere flüssige Phase, das Extraktionsmittel, überführt wird. Das ursprüngliche Lösungsmittel und das Extraktionsmittel dürfen dabei nicht oder nur geringfügig miteinander mischbar sein. Die Verteilung der gelösten Substanz zwischen beiden flüssigen Phasen folgt dem Nernst'schen Verteilungsgesetz nach Gleichung (35). Für eine leicht mögliche Extraktion sollte der Verteilungskoeffizient  $K$  stark von 1 verschieden sein. Für  $K < 100$  sollte die Extraktion mehrmals mit frischem Extraktionsmittel wiederholt werden, um eine ausreichende Extraktion zu erreichen [Mar14, Bec04].

$$\frac{c_A}{c_B} = K \quad (35)$$

mit  $c_A$  = Konzentration der gelösten Substanz in Phase A (Extraktionsmittel)

$c_B$  = Konzentration der gelösten Substanz in Phase B

$K$  = Verteilungskoeffizient

Eines der am häufigsten verwendeten Extraktionsmittel zur Flüssig-Flüssig-Extraktion ist Diethylether. Im Labormaßstab wird dieses ebenfalls für die Extraktion von Eisen(III)chlorid aus salzsauren  $\text{FeCl}_3$ -Lösungen verwendet. Dieser Vorgang wird auch als Ausethern bezeichnet und beispielsweise für die Abtrennung von  $\text{Fe}^{3+}$  beim Kationentrennungsgang verwendet [Sch12b]. Das Ausethern einer  $\text{FeCl}_3$ -Lösung mit Diethylether hat jedoch einige Nachteile, welche von Claassen und Bastings aufgezählt werden [Cla58]. Dazu zählen ein relativ kleiner Verteilungskoeffizient von  $K \approx 100$ , dass die Extraktion nur in einem begrenzten pH-Bereich durchgeführt werden kann oder dass möglicherweise vorliegende Eisen(II)ionen mit der Methode nicht extrahiert werden können. Zudem birgt Diethylether aufgrund

seines niedrigen Siedepunktes von  $T = 34,5 \text{ }^\circ\text{C}$ , der damit verbundenen Verdunstung ab  $T > 20 \text{ }^\circ\text{C}$  und der Bildung explosiver Gemische mit Luft ein hohes Gefahrenpotenzial [Cla58, Ams09].

Aufgrund der beschriebenen Nachteile und des Gefährdungspotenzials werden in der Forschung immer wieder alternative Extraktionsmittel aus den Stoffgruppen der Ketone, Ester, Alkohole oder Ether diskutiert. Sokolov et al. [Sok21] haben beispielsweise das Extraktionsvermögen verschiedener Ketone und Alkohole zur Aufbereitung einer salzsäuren  $\text{FeCl}_3$ -Salzsäurelösung nach Bauxitlaugung mit einer anfänglichen Salzsäurekonzentration von  $c(\text{HCl}) = 6 \text{ mol/L}$  untersucht. Dabei stellten sie fest, dass das Eisen(III)chlorid durch Flüssig-Flüssig-Extraktion fast vollständig aus der Lösung entfernt werden kann. Ketone erwiesen sich dabei im Vergleich zu Alkoholen als deutlich wirkungsvoller. Der Anteil an extrahiertem Eisen(III) ist für jedes der untersuchten Extraktionsmittel in Abbildung 21 dargestellt.

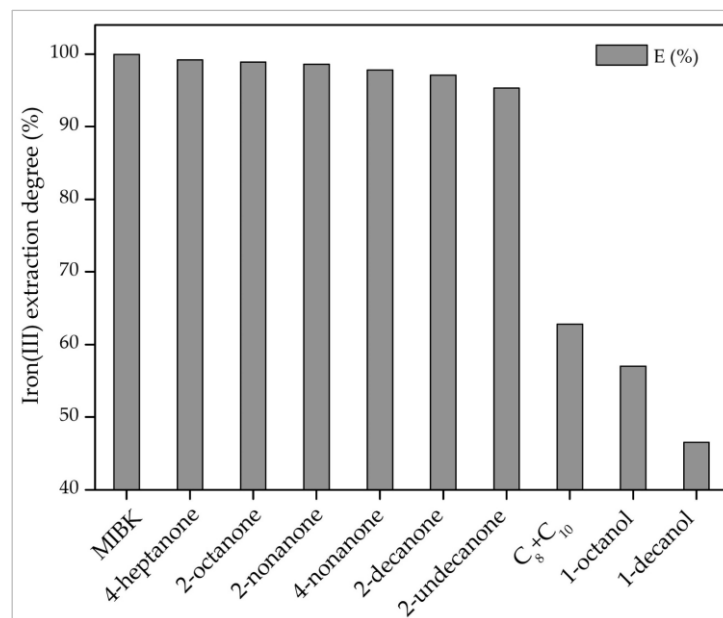


Abbildung 21: Anteil an extrahiertem Eisen(III) in Abhängigkeit vom verwendeten Extraktionsmitteln für  $c(\text{HCl}) = 6 \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{Fe}) = 10 \text{ g/L}$  und  $V(\text{Extraktionsmittel})/V(\text{Lösungsmittel}) = 1$ ; MIBK = Methyl-isobutyl-keton,  $\text{C}_8 + \text{C}_{10} = 51,9 \text{ } \%$  1-Octanol + 47,5 % 1-Decanol [Sok21]

Auch aus der Stoffgruppe der Ether selbst sind Alternativen zur Verwendung von Diethylether bekannt. Methyl-tert-butylether beispielsweise zeigt ähnliche Extraktionseigenschaften wie Diethylether, besitzt aber eine deutlich höhere Siedetemperatur von  $T = 55 \text{ }^\circ\text{C}$ , was die Wahrscheinlichkeit der Bildung explosiver Gemische mit Luft deutlich verringert [Röm13, Ban58].

Aus der Stoffgruppe der Ester zeigen insbesondere Ester der Essigsäure ein gutes Extraktionsvermögen. Das Extraktionsvermögen ist jedoch stark abhängig von der vorliegenden Salzsäurekonzentration (vgl. Abbildung 22). Bei einer Konzentration von  $c(\text{HCl}) < 8,5 \text{ mol/L}$  zeigt Essigsäure-*n*-Butylester (entspricht *n*-Butylacetat) das beste Extraktionsvermögen [Ban58].

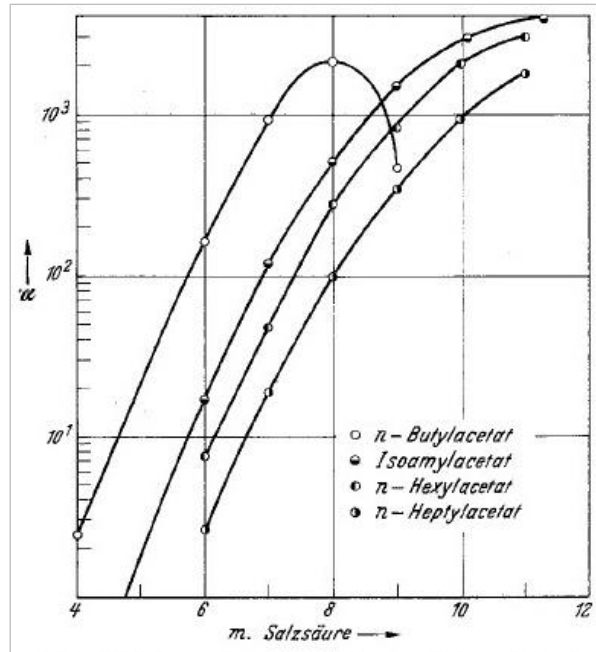


Abbildung 22: Extraktionskoeffizient  $\alpha$  verschiedener Ester in Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration für  $c(\text{Fe}) = 8 \text{ g/L}$  und  $V(\text{Extraktionsmittel})/V(\text{Lösungsmittel}) = 1$  [Ban58]

Bei der Verwendung von Estern im stark sauren Milieu muss ebenfalls ihre begrenzte Säurestabilität berücksichtigt werden. Als Umkehrreaktion der Esterbildung können Ester im sauren Milieu gespalten werden, wobei die Säure als Katalysator dient [Mor07]. Der säurekatalysierte Additions-Eliminierungs-Mechanismus der Esterbildung sowie der Esterspaltung ist in Abbildung 23 zu sehen.

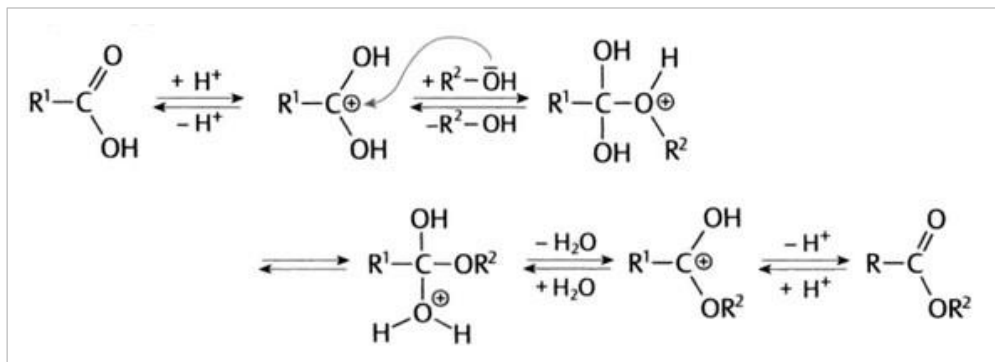


Abbildung 23: Säurekatalysierter Additions-Eliminierungs-Mechanismus der Esterbildung und Esterspaltung von Carbonsäureestern [Mor07]

## 2.4 Statistische Versuchsplanung, DOE

Die statistische Versuchsplanung (Design of Experiments, DOE) ist ein wichtiges und hilfreiches Instrument zur systematischen Planung und anschließenden Auswertung von Versuchen und Daten. Ihre Anfänge gehen bis in die 20er Jahre des 20. Jahrhunderts zurück [Sie10].

Mittels statistischer Methoden werden Versuche gezielt so geplant, dass eine mathematische Auswertung erfolgen kann [Kle13]. Übergeordnetes Ziel ist es, Einflüsse ausgewählter Größen auf ein oder mehrere bestimmte Merkmale zu erkennen [Fah16]. Dazu können Modelle und Vorhersageformeln erstellt werden, die Rückschlüsse auf wichtige Einflussgrößen bzw. Faktoren geben. Im Anschluss kann so ein Versuchsergebnis ohne konkrete Durchführung des entsprechenden Versuchs vorhergesagt werden.

Im Vergleich zum klassischen Vorgehen nach der „one-factor-at-a-time-Methode“ (OFAT), bei der immer ein Faktor nach dem anderen verändert wird, bietet die statistische Versuchsplanung den Vorteil, dass mit weniger Versuchsaufwand ein größerer Versuchsbereich abgedeckt werden kann. So können Studien in einer Breite und einem Umfang durchgeführt werden, die ohne die Nutzung von statistischer Versuchsplanung aus Zeit- und Kostengründen nicht realisierbar sind. Außerdem können durch das erstellte Modell auch gegenseitige Einflüsse der Faktoren untereinander erkannt werden [Kle13, Sie10]. Bei Optimierungsproblemen wird somit eine größere Wahrscheinlichkeit erreicht, das optimale Ergebnis zu finden. Durch die Beschreibung zuvor unbekannter Zusammenhänge wird zudem gezielt neues Wissen generiert und die Forschung von Beginn an ganz bewusst betrieben.

### 2.4.1 Grundlegende Begriffe

Bei der Anwendung statistischer Versuchsplanung ist die Kenntnis einiger Grundbegriffe notwendig. Diese werden im Folgenden in Anlehnung an Kleppmann [Kle13], Siebertz et al. [Sie10] und ISO 3534 [ISO 3534-3] definiert:

#### Zielgröße

Die Zielgröße beschreibt das Ergebnis eines Versuchs. Dabei kann es sich um eine direkt bestimmbare Größe handeln oder um eine Größe, die von dem eigentlichen Versuchsausgang abgeleitet (z. B. berechnet) wird. Innerhalb eines Versuchs kann es sowohl eine als auch mehrere Zielgrößen geben.

#### Einflussgrößen/Parameter

Einflussgrößen sind Größen, die die Zielgröße möglicherweise beeinflussen. Somit tragen diese zum Ergebnis des Versuchs bei. Die Menge der Einflussgrößen wird Parameter genannt.

#### Steuergrößen und Störgrößen

Einflussgrößen können in zwei verschiedene Kategorien, Steuergrößen und Störgrößen, unterteilt werden. Steuergrößen sind Einflussgrößen, die gezielt verändert werden können. Störgrößen hingegen können nicht gezielt verändert werden oder ihre exakte Einstellung ist unbekannt.

### Faktoren und Faktorstufen

Faktoren sind die Steuergrößen, die innerhalb der Versuche gezielt verändert werden. Werte, die die Faktoren dabei annehmen werden als Faktorstufen bezeichnet. Kontinuierliche bzw. stetige Faktoren sind nur durch eine kleinste und eine größte Faktorstufeneinstellung beschränkt und können jeden Wert zwischen diesen beiden Einstellungen annehmen. Kategoriale bzw. diskrete Faktoren können hingegen nur fest definierte (diskrete) Faktorstufen annehmen. Einstellungen außerhalb oder zwischen diesen Faktorstufen sind nicht möglich.

Eine Übersicht der Zusammenhänge zwischen den Begriffen Einflussgrößen, Steuer- und Störgrößen, Faktoren und der Unterteilung der Faktoren nach Art ihrer Faktorstufen zeigt Abbildung 24.

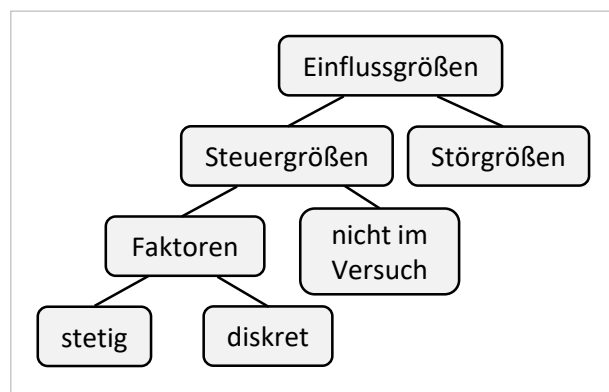


Abbildung 24: Zusammenhänge zwischen Einflussgrößen, Steuer- und Störgrößen, Faktoren und der Unterteilung der Faktoren nach Art ihrer Faktorstufen. Abbildung in Anlehnung an [Kle13]

### Wechselwirkung

Die Wechselwirkung ist ein Maß für die gegenseitige Beeinflussung von Faktoren. Signifikante Wechselwirkungen zeigen eine Abhängigkeit zweier oder mehrerer Faktoren voneinander. Das bedeutet, dass die Wirkung eines Faktors auf die Zielgröße von der Faktorstufeneinstellung eines oder mehrerer anderer Faktoren abhängt. Es gibt Zweifaktor-, Dreifaktor-, Vierfaktor-, ... Wechselwirkungen aber auch quadratische, kubische oder Wechselwirkungen höherer Ordnung.

### Effekt

Der Effekt beschreibt ein Maß für den Einfluss eines Faktors oder einer Wechselwirkung auf die Zielgröße. Er bietet die Entscheidungsgrundlage dafür, welcher Faktor bzw. welche Wechselwirkung bei der Modellanpassung beibehalten oder eliminiert wird. Signifikante Effekte haben einen hohen Einfluss auf die Zielgröße und sollten deshalb bei der Modellbildung berücksichtigt werden.

### Signifikanz

Eine Wechselwirkung oder ein Effekt ist statistisch signifikant, wenn sie bzw. er nicht innerhalb der Zufallsstreuung liegt. Bei einem Signifikanzniveau von  $\alpha = 0,05$  gilt ein Effekt als signifikant, wenn die



Wahrscheinlichkeit (p-Wert oder p-value) für das zufällige Auftreten des beobachteten Effekts oder eines noch größeren Effekts kleiner als 5 % ist<sup>1</sup>.

#### Residuum

Ein Residuum ist die Abweichung des im Versuch erhaltenen/gemessenen Zielgrößenwerts von dem durch das Modell vorhergesagten Zielgrößenwert.

#### Wunschfunktion/Wünschbarkeit

Mithilfe der Wunschfunktion wird ein Kompromiss zwischen mehreren Zielgrößen gesucht. Dabei wird der Wunsch des Anwenders/der Anwenderin auf die Wünschbarkeit, eine Zahl zwischen 0 und 1, abgebildet. Bei der maximalen Wünschbarkeit von 1 ist das optimale Ergebnis für die jeweilige Zielgröße erreicht. Das optimale Ergebnis für alle Zielgrößen wird so ermittelt, dass die Wünschbarkeit jeder einzelnen Zielgröße maximal ist ohne die Wünschbarkeiten der anderen Zielgrößen negativ zu beeinflussen.

### **2.4.2 Klassische Versuchspläne und Design nach Maß**

Innerhalb der statistischen Versuchsplanung existieren einige klassische Designs, welche als Grundlage zur Erstellung von Versuchsplänen genutzt werden. Zu den wichtigsten klassischen Versuchsplänen zählen vollfaktorielle Pläne, teilfaktorielle Pläne oder Plackett-Burman-Pläne. Mit ihnen können Haupteffekte<sup>2</sup> und Mehrfaktor-Wechselwirkungen untersucht werden. Bei teilfaktoriellen oder Plackett-Burman-Plänen sind diese teilweise vermengt. Im Vergleich zum vollfaktoriellen Plan müssen aber weniger Versuche durchgeführt werden. Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Pläne ist die Realisierbarkeit aller Faktorstufenkombinationen [Kle13, Sie10].

Zur Untersuchung von quadratischen Wechselwirkungen ist die Nutzung von Wirkungsflächendesigns (RSM-Plänen) erforderlich. Hierzu zählen beispielsweise zentral zusammengesetzte Pläne oder Box-Behnken Pläne. Voraussetzung für die Verwendung zentral zusammengesetzter Pläne ist ebenfalls die Realisierbarkeit aller Faktorstufenkombinationen. Zusätzlich müssen Faktorstufeneinstellungen außerhalb des ursprünglichen Experimentalbereichs und somit auf fünf Faktorstufen pro Faktor realisierbar sein [Kle13]. Für Box-Behnken Pläne hingegen müssen statt der Eckpunkte alle Faktorstufenkombinationen in der Mitte des Experimentalbereichs (Mittelpunkte) realisierbar sein [Sie10]. Somit sind je Faktor drei Faktorstufen erforderlich. RSM-Pläne werden vor allem im Zusammenhang mit Optimierungsproblemen eingesetzt [ISO 3534-3].

---

<sup>1</sup> Ein Signifikanzniveau von  $\alpha = 0,05$  wird im Folgenden als Standard verwendet. In der Statistik werden alternativ auch  $\alpha = 0,01$  oder  $\alpha = 0,1$  verwendet.  $\alpha$  entspricht der Wahrscheinlichkeit für einen Fehler 1. Art, die Nullhypothese  $H_0$  abzulehnen obwohl diese wahr ist [Fah16].

<sup>2</sup> Haupteffekte beziehen sich auf den Einfluss eines einzelnen Faktors auf die Zielgröße [ISO 3534-3].

In Abbildung 25 sind die zu realisierenden Faktorstufenkombinationen eines vollfaktoriellen, eines teilfaktoriellen, eines zentral zusammengesetzten sowie eines Box-Behnken Plans beispielhaft für ein Design mit drei Faktoren grafisch dargestellt.

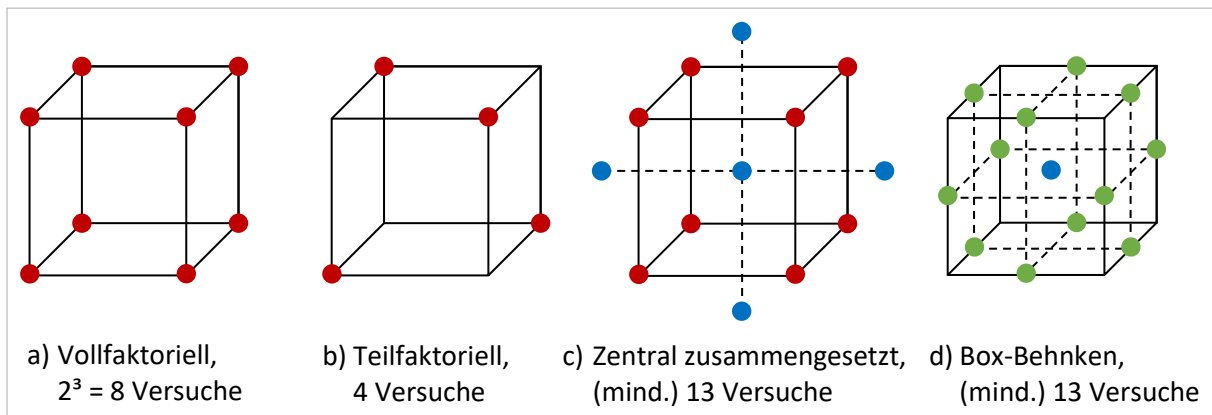


Abbildung 25: Grafische Darstellung von Versuchsplänen mit 3 Faktoren. Abbildung in Anlehnung an [Sie10] und [Ryb12]; a) Vollfaktorieller Plan mit 2 Faktorstufen je Faktor, b) Teilfaktorieller Plan mit 2 Faktorstufen je Faktor, c) Zentral zusammengesetzter Plan mit 2 Faktorstufen je Faktor ergänzt durch Zentralpunkt und Sternpunkte, d) Box-Behnken Plan mit 3 Faktorstufen je Faktor

Neben den klassischen Designs existiert das Design nach Maß. Dabei werden optimale Pläne (z. B. A-, D- oder I-optimal) erstellt, die auf jede Versuchssituation individuell angepasst werden können. Der Anwender/die Anwenderin hat somit Freiheit in Bezug auf Art und Anzahl der Faktoren sowie die Anzahl der Faktorstufenkombinationen für jeden einzelnen Faktor [Kle13]. Es gibt zudem die Möglichkeit, nicht realisierbare Faktorstufenkombinationen bereits während der Planung der Versuche auszuschließen und zu ersetzen. Ein Nachteil bei der Verwendung von optimalen Plänen ist jedoch, dass diese aufgrund ihrer Komplexität nur mit geeigneter Software erstellt und ausgewertet werden können [Kle13]. Die Vor- und Nachteile von optimalen Plänen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Vor- und Nachteile von optimalen Plänen im Vergleich zu klassischen Versuchsplänen

Vorteile optimaler Pläne	Nachteile optimaler Pläne
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nicht realisierbare Faktorstufenkombinationen können bereits während der Planung ausgeschlossen und ersetzt werden.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Optimale Pläne können nur mit geeigneter Software erstellt und ausgewertet werden.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Es kann ein beliebiger Modellansatz ausgewählt und vorgegeben werden (keine Einschränkungen durch die Art des Plans).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Der richtige Modellansatz ist meist unbekannt. Ein falscher Ansatz führt jedoch bei der späteren Auswertung zu einem unzureichenden Modell.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Diskrete und stetige Faktoren können beliebig kombiniert werden.</li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Die Anzahl der durchzuführenden Versuche ist (über eine Mindestanzahl hinaus) frei wählbar.</li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Der Plan kann als Erweiterung von bereits durchgeführten Versuchen erstellt werden.</li> </ul>	

### 3 Experimentelle Durchführung

Das Konzept dieser Arbeit, mit dem das übergeordnete Ziel, die Beschreibung und Entwicklung einer Methodik zur Aufbereitung eisenreicher Bauxite für die Feuerfestindustrie, erreicht werden soll, ist in Abbildung 26 zu sehen. Es bildet die Grundlage für die experimentelle Durchführung und verdeutlicht die Abfolge der realisierten Schritte.

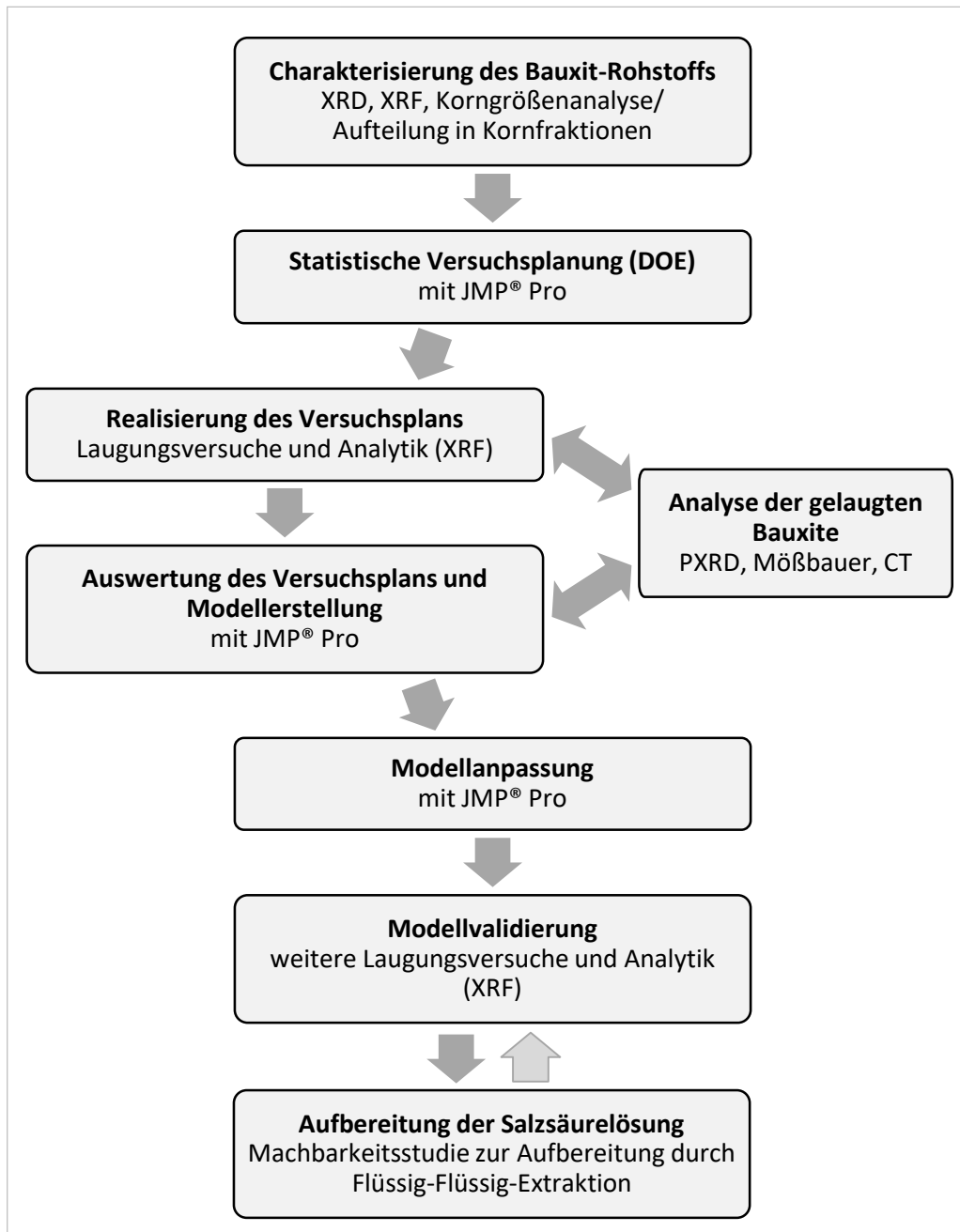


Abbildung 26: Konzept der Arbeit als Grundlage der experimentellen Durchführung

Durch eine chemische und mineralogische Charakterisierung der zur Untersuchung ausgewählten Bauxit-Rohstoffe wurde die Ausgangssituation erfasst und beschrieben. Die hier gewonnenen Informationen bildeten zum einen die Grundlage für das weitere experimentelle Vorgehen und dienten zum anderen als Vergleichswert bei der späteren Bewertung der Laugungsergebnisse.

Anschließend folgte die detaillierte Planung der Laugungsversuche unter Verwendung der computer-gestützten statistischen Versuchsplanung (DOE). Durch die praktische Durchführung der Experimente wurden die erstellten Versuchspläne realisiert und die benötigten Zielgrößenwerte mittels Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XRF) ermittelt. Hier wurde der Fokus auf die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte nach der Laugung gelegt. Darauf aufbauend wurden die gemessenen Daten in Form einer Modellerstellung mit unmittelbarer Modellanpassung verarbeitet. Zur Überprüfung der Güte der erstellten Modelle wurden diese zusätzlich validiert, indem weitere Laugungsversuche geplant, durchgeführt und die Ergebnisse mit den Modellvorhersagen abgeglichen wurden.

In Ergänzung zur Analyse der gelaugten Bauxite mittels Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XRF) wurden an beispielhaft ausgewählten Proben weitere Untersuchungen durchgeführt. Um den Einfluss des verwendeten Säurelaugungsverfahrens auf die enthaltenen Eisen- und Aluminiumminerale genauer bewerten zu können, wurden die Mineralzusammensetzungen der einzelnen Bauxit-Rohstoffe vor und nach der Laugung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD) untersucht und miteinander verglichen. Durch eine Rietveld-Verfeinerung der Strukturdaten bei Verwendung von Zink-oxid (ZnO) als internen Standard wurden die kristallinen Phasen sowie der Anteil röntgenamorpher Phasen zusätzlich halbquantitativ bewertet. Die ergänzende Verwendung der  $^{57}\text{Fe}$  Mößbauer-Spektroskopie erlaubte es zudem, an zwei ausgewählten Proben, die sowohl kristallin als auch röntgenamorph vorliegenden Eisenphasen genauer analysieren zu können.

Den chemisch-mineralogischen Untersuchungen schloss sich die bildliche Darstellung einzelner Bauxit-Körner mittels Computertomografie an. Durch den gezielten Vergleich einzelner Körner vor und nach der Laugung konnten Informationen über die durch das Laugungsverfahren veränderte Porosität und den Einfluss der verwendeten Säure auf die Kornbeschaffenheit gewonnen werden.

Die abschließenden Versuche zur Durchführbarkeit der Säureaufbereitung mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion ergänzten die Laugungsversuche im Hinblick auf den angestrebten Kreislaufprozess.

### 3.1 Verwendete Rohstoffe

Bei den verwendeten Rohstoffen handelt es sich um sechs Rohbauxite, die von verschiedenen Firmen zur Verfügung gestellt wurden. Die gewählten Bauxite decken dabei repräsentativ die Bandbreite der möglichen mineralogischen und chemischen Zusammensetzungen ab. Aufgrund ihrer Mineralogie

können die Bauxite nach ihrem Hauptbestandteil in gibbsitische, diasporisch-böhmische und diasporische Bauxite eingeteilt werden. Im Hinblick auf einen potenziellen industriellen Einsatz des Säurelaugungsverfahrens wurde auf eine gezielte Vorbehandlung der Rohstoffe verzichtet. Dadurch sollen die Bearbeitungszeit und die Kosten der Aufbereitung möglichst gering gehalten werden. Je nach Anlieferungszustand wurden die Bauxite lediglich zerkleinert und in verschiedene Kornfraktionen gesiebt.

### 3.1.1 Gibbsitische Bauxite Co, Na1 und IMF1

Von der Firma Cofermin wurde ein gibbsitischer Bauxit in Form von Bauxit-Mehl ( $d < 100 \mu\text{m}$ ) zur Verfügung gestellt (vgl. Abbildung 27). Dieser wurde für die Laugungsversuche ohne weitere Vorbehandlung verwendet und wird im Folgenden mit der Abkürzung „Co“ benannt.



Abbildung 27: Bauxit Co

Zur Charakterisierung des Rohstoffs wurden chemische und mineralogische Analysen durchgeführt. Einzelheiten zu den Analyseverfahren sind in Kapitel 3.3 beschrieben. Die Ergebnisse der Analysen sind in den Tabellen 3 und 4 dargestellt. Aus der Röntgenfluoreszenzanalyse geht hervor, dass der anfängliche Eisenoxidgehalt mit 5,18 Gew.-% vergleichsweise gering ist und das Eisen in Form von Goethit sowie wenig Hämatit vorliegt.

Tabelle 3: Auszug aus der Röntgenfluoreszenzanalyse von Bauxit Co

Komponente	Masseanteil in Gew.-%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	87,65
$\text{SiO}_2$	6,46
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	5,18
$\text{TiO}_2$	0,42
$\text{CaO}$	0,06
$\text{MgO}$	0,09
$\text{K}_2\text{O}$	0,04
Gewichtsänderung durch Glühen ( $T = 1025 \text{ }^\circ\text{C}$ )	-31,96

Tabelle 4: Qualitativer Mineralinhalt von Bauxit Co ermittelt durch Röntgenpulverdiffraktometrie

Hauptanteil	Nebenanteil	Spuren
Gibbsit ( $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ )	Kaolinit ( $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ ) Goethit ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ )	Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) Böhmite ( $\gamma\text{-AlO(OH)}$ ) Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) Rutil ( $\text{TiO}_2$ )

Die Firma Nabaltec stellte ebenfalls einen gibbsitischen, jedoch eisenreicheren Bauxit (Abkürzung „Na1“) zur Verfügung. Dieser wurde im Backenbrecher zerkleinert und mittels eines Siebturms und Analysensiebe in fünf verschiedene Kornfraktionen Na11 bis Na15 gesiebt. Die erhaltenen Kornfraktionen und ihre Benennung innerhalb der Versuche sind in Abbildung 28 und Tabelle 5 zu sehen. In Abbildung 28 ist zudem die, durch den hohen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt hervorgerufene, rotbraune Farbe des Bauxits deutlich zu erkennen.



Abbildung 28: Kornfraktionen von Bauxit Na1 (Na11, Na12, Na13, Na14 und Na15)

Tabelle 5: Kornfraktionen, Korngrößen und entsprechende Benennung von Bauxit Na1

Kornfraktion		Benennung
Nummer	Korngröße	
1	< 1,25 mm	Na11
2	1,25 bis < 2,36 mm	Na12
3	2,36 bis < 3,35 mm	Na13
4	3,35 bis < 5,6 mm	Na14
5	≥ 5,6 mm	Na15

Zur Rohstoffcharakterisierung wurden hier ebenfalls chemische und mineralogische Analysen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in den Tabellen 6 und 7 dargestellt. Neben dem deutlich höheren  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalts von 31,53 Gew.-% und des daraus resultierenden geringeren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalts, weist Na1 im Vergleich zu Bauxit Co auch einen höheren Anteil des Aluminiumminerals Böhmit auf. Gibbsit stellt jedoch auch hier die Hauptphase dar. Als Eisenminerale liegen, wie bei Bauxit Co, Goethit und Hämatit vor.

Um die Übertragbarkeit eines mittels Versuchsplan bereits erstellten und angepassten Modells sowie seiner Vorhersagen auf einen Rohstoff ähnlicher Qualität zu untersuchen, wurde als dritter gibbsitischer Bauxit der Bauxit „IMF1“ verwendet. Dieser wurde von der Firma Imerys zur Verfügung gestellt

und weist eine ähnliche chemische Zusammensetzung (vgl. Tabelle 6) sowie eine identische mineralogische Zusammensetzung wie Na1 auf. Optisch weisen die Bauxite IMF1 und Na1 ebenfalls nur einen geringen Farbunterschied auf (vgl. Abbildungen 28 und 29). Für Bauxit IMF1 wurde entsprechend kein eigener Versuchsplan erstellt, sondern das auf Grundlage von Bauxit Na1 erstellte Modell zur Vorhersage der Versuchsergebnisse anhand von drei Laugungsversuchen getestet. Als Vorbereitung wurde der Rohstoff ebenfalls mittels eines Siebturms und Analysensieben in fünf verschiedene Kornfraktionen gesiebt. Eine Zerkleinerung im Backenbrecher war hier nicht notwendig. Die Benennung der Kornfraktionen folgte der gleichen Systematik wie bei der Benennung von Bauxit Na1.

Tabelle 6: Auszug aus den Röntgenfluoreszenzanalysen von Bauxit Na1 und Bauxit IMF1

Komponente	Masseanteil in Na1 in Gew.-%	Masseanteil in IMF1 in Gew.-%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59,12	61,17
SiO <sub>2</sub>	4,49	3,01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31,53	31,27
TiO <sub>2</sub>	4,05	3,83
CaO	0,02	0,08
MgO	0,06	0,03
K <sub>2</sub> O	0,09	0,06
Gewichtsänderung durch Glühen (T = 1025 °C)	-24,25	-24,56

Tabelle 7: Qualitativer Mineralinhalt von Bauxit Na1 und Bauxit IMF1 ermittelt durch Röntgenpulverdiffraktometrie

Hauptanteil	Nebenanteil	Spuren
Gibbsit ( $\gamma$ -Al(OH) <sub>3</sub> )	Goethit ( $\alpha$ -FeO(OH)) Böhmit ( $\gamma$ -AlO(OH)) Kaolinit (Al <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )(OH) <sub>4</sub> ) Hämatit ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Quarz (SiO <sub>2</sub> ) Zirkon (Zr(SiO) <sub>4</sub> ) Anatas (TiO <sub>2</sub> ) Rutil (TiO <sub>2</sub> )



Abbildung 29: Kornfraktionen von Bauxit IMF1 (IMF11, IMF12, IMF13, IMF14 und IMF15)

### 3.1.2 Diasporisch-böhmitische Bauxite IMC1 und IMF2

Die Bauxite „IMC1“ und „IMF2“ wurden ebenfalls von der Firma Imerys zur Verfügung gestellt. Die mineralogische Charakterisierung der Rohstoffe in den Tabellen 8 und 9 zeigt, dass es sich um diasporreiche Bauxite handelt, die zudem Böhmit in Spuren oder als Nebenanteil enthalten. Im Vergleich zu den gibbsitischen Bauxiten weist insbesondere Bauxit IMC1 eine komplexere Mineralzusammensetzung auf. Als Eisenminerale können dort lediglich Maghemit sowie das Eisen-Magnesium-Alumosilikat Chamosit identifiziert werden. Bei Bauxit IMF2 sind (wie bei Co, Na1 und IMF1) Goethit und Hämatit als Eisenminerale enthalten.

Tabelle 8: Qualitativer Mineralinhalt von Bauxit IMC1 ermittelt durch Röntgenpulverdiffraktometrie

Hauptanteil	Nebenanteil	Spuren
Diaspor ( $\alpha$ -AlO(OH))	Muskovit $((\text{Ca}_{0,01}\text{K}_{0,73}\text{Na}_{0,17})(\text{Al}_{1,83}\text{Fe}_{0,03}\text{Mg}_{0,02})$ $(\text{Si}_{3,10}\text{Al}_{0,88}\text{Ti}_{0,02})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Kaolinit ( $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ ) Anatas ( $\text{TiO}_2$ ) Stishovit ( $\text{SiO}_2$ ) Maghemit ( $\text{Fe}_{21,34}\text{O}_{26,67}$ ) Rutil ( $\text{TiO}_2$ ) Chamosit $((\text{Mg}_{5,036}\text{Fe}_{4,964})\text{Al}_{2,724}(\text{Si}_{5,70}\text{Al}_{2,30}\text{O}_{20})$ $(\text{OH})_{16}$ ) Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) Böhmit ( $\gamma$ -AlO(OH)) Perowskit ( $\text{Ca}(\text{TiO}_3)$ ) Magnesiokarpholit $(\text{Mg}_{0,796}\text{Fe}_{0,204}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_4)$



Tabelle 9: Qualitativer Mineralinhalt von Bauxit IMF2 ermittelt durch Röntgenpulverdiffraktometrie

Hauptanteil	Nebenanteil	Spuren
Diaspor ( $\alpha$ -AlO(OH))	Hämatit ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) Böhmit ( $\gamma$ -AlO(OH)) Kaolinit (Al <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )(OH) <sub>4</sub> ) Calcit (CaCO <sub>3</sub> )	Goethit ( $\alpha$ -FeO(OH)) Anatas (TiO <sub>2</sub> ) Ilmenit (FeTiO <sub>3</sub> ) Rutil (TiO <sub>2</sub> ) Quarz (SiO <sub>2</sub> )

Im Vergleich zu den Analysen aller anderen untersuchten Bauxite zeigt die chemische Analyse von Bauxit IMC1 einen geringen Eisenoxidgehalt von 2,87 Gew.-%, während der Eisenoxidgehalt bei Bauxit IMF2 mit 23,99 Gew.-% deutlich höher liegt (vgl. Tabelle 10). Die unterschiedlichen Eisenoxidgehalte sind auch optisch deutlich an den unterschiedlichen Rohstofffarben in Abbildung 30 und 31 zu erkennen. Wie zuvor beschrieben, wurden die Rohstoffe jeweils in fünf Kornfraktionen gesiebt und entsprechend benannt.

Tabelle 10: Auszug aus den Röntgenfluoreszenzanalysen von IMC1 und IMF2

Komponente	Masseanteil in IMC1 in Gew.-%	Masseanteil in IMF2 in Gew.-%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	81,01	64,30
SiO <sub>2</sub>	9,48	5,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,87	23,99
TiO <sub>2</sub>	3,98	2,96
CaO	0,49	2,93
MgO	0,42	0,20
K <sub>2</sub> O	1,26	0,14
Gewichtsänderung durch Glühen (T = 1025 °C)	-13,76	-13,45



Abbildung 30: Kornfraktionen von Bauxit IMC1 (IMC11, IMC12, IMC13, IMC14 und IMC15)



Abbildung 31: Kornfraktionen von Bauxit IMF2 (IMF21, IMF22, IMF23, IMF24 und IMF25)

### 3.1.3 Diasporischer Bauxit IMC2

Bei dem sechsten untersuchten Bauxit „IMC2“ handelt es sich um einen diasporischen Bauxit der Firma Imerys. Die chemische Analyse in Tabelle 11 zeigt ähnliche Eisenoxid- und Aluminiumoxidgehalte wie bei Bauxit IMF2. Dies spiegelt sich in einem ähnlichen optischen Erscheinungsbild der fünf Kornfraktionen (vgl. Abbildung 32) wider. Bei der mineralogischen Analyse konnte Diaspor als einziges reines Aluminiummineral identifiziert werden. Bei den Eisenmineralen handelt es sich um Hämatit, Goethit sowie Magnetit. Weiterhin kommt Eisen als Bestandteil oder Substituent in verschiedenen Silikaten vor. Eine Übersicht aller identifizierten Mineralphasen gibt Tabelle 12. Insgesamt weist der Bauxit IMC2 eine sehr komplexe Mineralzusammensetzung mit Spuren vieler verschiedener Silikate, Oxide und Hydroxide auf.

Tabelle 11: Auszug aus der Röntgenfluoreszenzanalyse von Bauxit IMC2

Komponente	Masseanteil in Gew.-%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61,90
SiO <sub>2</sub>	5,54
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,52
TiO <sub>2</sub>	3,30
CaO	1,36
MgO	1,31
K <sub>2</sub> O	0,39
Gewichtsänderung durch Glühen (T = 1025 °C)	-15,71



Abbildung 32: Kornfraktionen von Bauxit IMC2 (IMC21, IMC22, IMC23, IMC24 und IMC25)

Tabelle 12: Qualitativer Mineralinhalt von Bauxit IMC2 ermittelt durch Röntgenpulverdiffraktometrie

Hauptanteil	Nebenanteil	Spuren
Diaspor ( $\alpha$ -AlO(OH))	Magnesit ( $Mg(CO_3)$ )	Kaolinit ( $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ )
		Epidot ( $(Ca_2Al_{2,16}Fe_{0,84})(SiO_4)_3(OH)$ )
		Yoderit ( $(Al_{2,84}Fe_{0,16}Mg)O_2(SiO_4)_2$ )
		Hatrurit ( $Ca_3(SiO_4)O$ )
		Klinozoisit ( $Ca_2Al_{0,79}Fe_{0,21}Al_2[O_2(SiO_4)(Si_2O_7)]$ )
		Chamosit ( $(Mg_{5,036}Fe_{4,964})Al_{2,724}(Si_{5,70}Al_{2,30}O_{20})(OH)_{16}$ )
		Goethit ( $\alpha$ -FeO(OH))
		Rutil ( $TiO_2$ )
		Phengit ( $K(Al_{1,42}Mg_{0,58})(OH)_2(Si_{3,572}Al_{0,428})O_{10}$ )
		Magnetit ( $Fe_3O_4$ )
		Hämatit ( $\alpha$ -Fe $_2$ O $_3$ )
		Lizardit ( $(Mg_{2,79}Fe_{0,15}Al_{0,06})(Si_{1,84}Al_{0,16})O_5(OH)_4$ )
		Quarz ( $SiO_2$ )
Anatas ( $TiO_2$ )		

## 3.2 Rohstoffaufbereitung durch Säurelaugung

### 3.2.1 Systematische Vorgehensweise bei der Erstellung der Versuchspläne

Um die umfangreichen Untersuchungen mit zugehöriger Datenerhebung und Datenauswertung für die ausgewählte Bandbreite an Rohbauxiten realisieren zu können, wurde die computergestützte statistische Versuchsplanung angewendet. Bei der statistischen Versuchsplanung ist eine systematische und bewusst geplante Vorgehensweise von essenzieller Bedeutung, da ohne detaillierte Planung im Voraus keine statistisch verwertbare Auswertung erfolgen kann [Kle13, Sie10, Fah16]. Im Detail wurden die im Folgenden erläuterten Schritte zur Erstellung des Versuchsplans befolgt und individuell dem Ziel dieser Arbeit angepasst.

#### 1. Problemstellung erfassen und beschreiben:

Zunächst musste ein Überblick über die Problemstellung erhalten und diese genau beschrieben werden. Dazu wurden die in Kapitel 2 dargestellten Informationen gesammelt sowie das Ziel der Bauxit-Aufbereitung durch Verringerung des Eisenoxidgehalts mittels Säurelaugung definiert. Als Rahmenbedingung der Versuche wurde festgelegt, dass diese mit einem klassischen Glasaufbau im Labor durchgeführt werden und keine bzw. möglichst wenig Vorbehandlung der Bauxite erfolgt. Der genaue Versuchsaufbau und die verwendete Versuchsmethodik werden in Kapitel 3.2.2 näher beschrieben.

#### 2. Definition der Zielgrößen:

Im nächsten Schritt mussten die Zielgrößen des Versuchsplans definiert und festgelegt werden. Dazu wurden zwei kontinuierliche Zielgrößen definiert, die in jedem Versuch gleichzeitig betrachtet werden sollen. Zum einen ist dies der Eisenoxidgehalt ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt) und zum anderen der Aluminiumoxidgehalt ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt). Beide Zielgrößenwerte wurden nach der Laugung der jeweiligen Bauxitprobe mittels Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XRF) ermittelt. Als Ziel wurde zudem festgelegt, den  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt im Bauxit zu minimieren (Ziel  $< 2$  Gew.-%) und den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt gleichzeitig zu maximieren.

#### 3. Definition der Einflussgrößen:

Um die Bedeutung einer Einflussgröße auf die definierten Zielgrößen erfassen und ein geeignetes Modell erstellen zu können, wurden im nächsten Schritt alle Einflussgrößen unter Berücksichtigung des geplanten Versuchsaufbaus und der Versuchsmethodik gesammelt. Hierbei wurden auch die auf den ersten Blick unwichtigen Einflussgrößen berücksichtigt.

#### 4. Einordnung in Stör- und Steuergrößen:

Nach ihrer Definition erfolgte, unter Berücksichtigung der genauen Kenntnisse über den Versuchsaufbau und -ablauf, die Einordnung der Einflussgrößen in Steuer- und Störgrößen (vgl. Tabelle 13). In diesem Schritt war es von großer Bedeutung, ebenfalls Hinweise zu sammeln, wie der Einfluss der Störgrößen möglichst minimiert werden kann. Ist eine Minimierung der Störung nicht möglich, müsste

dies bei allen folgenden Schritten und der späteren Auswertung des Versuchsplans immer berücksichtigt werden.

Tabelle 13: Definition der Einflussgrößen sowie Einordnung in Stör- und Steuergrößen

Einflussgrößen	
Störgrößen	Steuergrößen
Rohstoffqualität (Variation in der Probenzusammensetzung)	Rohstoff
Säurequalität	Säure
Umgebungstemperatur	Säurekonzentration
Umgebungsdruck	Feststoff-Säure-Verhältnis
Abnutzung der verwendeten Geräte	Laugungstemperatur
Messgenauigkeit (z. B. von Temperatur, Masse, Volumen, ...)	Laugungszeit
Methode zur Bestimmung der Zielgrößenwerte	Korngröße/Kornfraktion
	Rührgeschwindigkeit
	Reaktionsgefäß/Aufbau

##### 5. Festlegung der Faktoren und Faktorstufen:

Nachdem alle Steuergrößen gesammelt wurden, folgte die Auswahl der Faktoren. Hierbei musste zwingend beachtet werden, dass Einflussgrößen mit einem vermutlich starken Einfluss auf die Zielgröße nicht ausgeschlossen werden sollten. Dies erfolgte unter Berücksichtigung aller bekannten Informationen und Zusammenhänge aus der Literatur. Insgesamt wurden vier bzw. fünf Steuergrößen als Faktoren ausgewählt und innerhalb der Versuche variiert. Alle weiteren Steuergrößen wurden möglichst konstant gehalten, indem innerhalb eines Versuchsplans ausschließlich mit einem Bauxit-Rohstoff gearbeitet und für alle Versuche eine konstante Rührgeschwindigkeit und der gleiche Versuchsaufbau gewählt wurde. Ebenso wurde innerhalb eines Versuchsplans ausschließlich Salzsäure (HCl) als Säure verwendet. Die in Tabelle 13 genannten Störgrößen wurden durch einheitliche Umgebungsbedingungen und eine einheitliche Versuchsdurchführung ebenfalls möglichst konstant gehalten.

Da Bauxit Co als feines Bauxitmehl vorlag, wurde nur eine Kornfraktion verwendet. Somit entfiel hier der kategoriale Faktor und es wurden nur vier kontinuierliche Faktoren berücksichtigt. Bei den Versuchsplänen für die Bauxite Na1, IMC1 IMF2 und IMC2 wurden insgesamt vier kontinuierliche und ein kategorialer Faktor einbezogen. Dabei war der Versuchsraum für diese vier Bauxite gleich. Die genauen Definitionen der Faktoren und Faktorstufen für die Versuchspläne der einzelnen Bauxite sind in den Tabellen 14 und 15 zusammengefasst. Die Festlegung der Faktorstufen wurde auf Grundlage der Literatur und nach Durchführung einiger Vorversuche vorgenommen. Im Fall der Kornfraktion KF entspricht sie der Möglichkeiten durch das zur Verfügung stehende Material.

Tabelle 14: Definition der Faktoren und Faktorstufen für Bauxit Co

Faktor	Art des Faktors	Kleinste Faktorstufe (Minimum)	Größte Faktorstufe (Maximum)
Säurekonzentration $c(\text{HCl})$	kontinuierlich	1,00 mol/L	12,00 mol/L
Feststoff-Säure-Verhältnis $s/a$	kontinuierlich	100 g/L	400 g/L
Laugungstemperatur $T$	kontinuierlich	20 °C (RT)	90 °C
Laugungszeit $t$	kontinuierlich	40 min	300 min

Tabelle 15: Definition der Faktoren und Faktorstufen für die Bauxite Na1, IMC1, IMF2 und IMC2

Faktor	Art des Faktors	Kleinste Faktorstufe (Minimum)			Größte Faktorstufe (Maximum)	
Säurekonzentration $c(\text{HCl})$	kontinuierlich	6,50 mol/L			12,00 mol/L	
Feststoff-Säure-Verhältnis $s/a$	kontinuierlich	100 g/L			400 g/L	
Laugungstemperatur $T$	kontinuierlich	60 °C			90 °C	
Laugungszeit $t$	kontinuierlich	60 min			300 min	
Kornfraktion $KF$	kategorial	1	2	3	4	5

#### 6. Festlegung der Effekte und Wechselwirkungen bzw. der Modellgrundlage:

Vor der konkreten Erstellung des Versuchsplans musste festgelegt werden, welche Effekte und Wechselwirkungen untersucht werden sollen. Diese wurden auf Grundlage der genannten Literatur und der in Schritt 5 ausgewählten Faktoren festgelegt. Zudem wurde eine Einschränkung der Wechselwirkungen auf quadratische und Zweifaktor-Wechselwirkungen (2-FWW) gewählt, um eine realisierbare Anzahl notwendiger Versuche zu erhalten. Insgesamt konnte somit als Modellgrundlage ein Wirkungsflächendesign realisiert werden. Alle als jeweilige Modellgrundlage aufgenommenen Effekte, quadratischen Wechselwirkungen und Zweifaktor-Wechselwirkungen sind in Tabelle 16 und Tabelle 17 aufgelistet. Da es sich bei der Kornfraktion  $KF$  in Tabelle 17 um einen kategorialen Faktor handelt, konnte hier keine quadratische Wechselwirkung betrachtet werden.

Tabelle 16: Untersuchte Effekte, quadratische und Zweifaktor-Wechselwirkungen für Bauxit Co

Haupteffekte	Quadratische Wechselwirkungen	Zweifaktor-Wechselwirkungen
Achsenabschnitt		$c(\text{HCl}) * s/a$
$c(\text{HCl})$	$c(\text{HCl}) * c(\text{HCl})$	$c(\text{HCl}) * T$
$s/a$	$s/a * s/a$	$s/a * T$
$T$	$T * T$	$c(\text{HCl}) * t$
$t$	$t * t$	$s/a * t$
		$T * t$

Tabelle 17: Untersuchte Effekte, quadratische und Zweifaktor-Wechselwirkungen für die Bauxite Na1, IMC1, IMF2 und IMC2

Haupteffekte	Quadratische Wechselwirkungen	Zweifaktor-Wechselwirkungen
Achsenabschnitt		$c(\text{HCl}) * s/a$
$c(\text{HCl})$	$c(\text{HCl}) * c(\text{HCl})$	$c(\text{HCl}) * T$
$s/a$	$s/a * s/a$	$s/a * T$
T	$T * T$	$c(\text{HCl}) * t$
t	$t * t$	$s/a * t$
KF		$T * t$
		$c(\text{HCl}) * \text{KF}$
		$s/a * \text{KF}$
		$T * \text{KF}$
		$t * \text{KF}$

#### 7. Auswahl des Designs:

Auf Grundlage aller gewählten Effekte und Wechselwirkungen sowie der weiteren Festlegungen und Informationen konnte entschieden werden, ob ein klassisches Design oder ein Design nach Maß zu verwenden ist. Da bei fast allen Versuchsplänen kategoriale und kontinuierliche Faktoren kombiniert werden mussten, wurde ein Design nach Maß ausgewählt. Als Optimalitätskriterium wurde die Minimierung der durchschnittlichen Varianz der Zielgrößen über den gesamten Versuchsraum angewendet. Somit handelt es sich bei jedem Plan um ein I-optimales Design.

#### 8. Versuchsplan erstellen:

Im letzten Schritt erfolgte die konkrete Erstellung des Versuchsplans. Bei der Wahl eines klassischen Designs können dazu Pläne aus der Literatur verwendet werden, welche die zu realisierenden Faktorstufenkombinationen vorgeben. Die Reihenfolge der Versuchsdurchführung ist dabei aufgrund der Randomisierung unbedingt zu beachten. Da in dieser Arbeit ein Design nach Maß verwendet wurde, war die Unterstützung durch eine geeignete Software notwendig. Jeder Versuchsplan wurde deshalb mit den in Schritt 1 bis 7 genannten Kriterien und Einstellungen mithilfe der DOE-Funktion in JMP® Pro [JMP] erstellt. Die Anzahl der Einzelversuche wurde dabei gegenüber der mindestens notwendigen Versuchsanzahl geringfügig auf 45 Versuche erhöht. Unter den 45 Versuchen sollten sich zudem drei Mittelpunktversuche befinden. Auf zusätzliche Versuchswiederholungen wurde verzichtet. Da bei Bauxit Co der Faktor Kornfraktion KF entfällt, sind zur Realisierung weniger Versuche notwendig. In diesem Fall enthält der Versuchsplan 21 statt 45 Versuche, wobei zwei Mittelpunktversuche durchgeführt wurden.

### 3.2.2 Durchführung der Laugungsversuche

Alle Laugungsversuche wurden mit rauchender Salzsäure (HCl reinst) der Firma Carl Roth GmbH & Co KG durchgeführt. Der verwendete Versuchsaufbau ist in Abbildung 33 zu sehen. Zunächst wurde ein Volumen von  $V = 50 \text{ mL}$  ( $V = 100 \text{ mL}$  bei  $s/a \leq 175 \text{ g/L}$ ) der entsprechend verdünnten Säure in einem Dreihalsrundkolben mit Rückflusskühler im Ölbad auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Sobald die gewünschte Temperatur im Kolben erreicht war, wurde der zuvor abgewogene Bauxit mithilfe eines Feststofftrichters über einen der Hälse zugegeben und die Laugungszeit gestartet. Während der gesamten Versuchsdauer wurden der Bauxit und die Säure im Kolben gleichmäßig mit einem Magnetrührer durchmischt. Die Rührgeschwindigkeit wurde dabei bei allen Versuchen möglichst konstant gehalten. Die Laugungstemperatur wurde mit einem Thermofühler im Ölbad sowie einem Thermometer im Kolben kontrolliert.

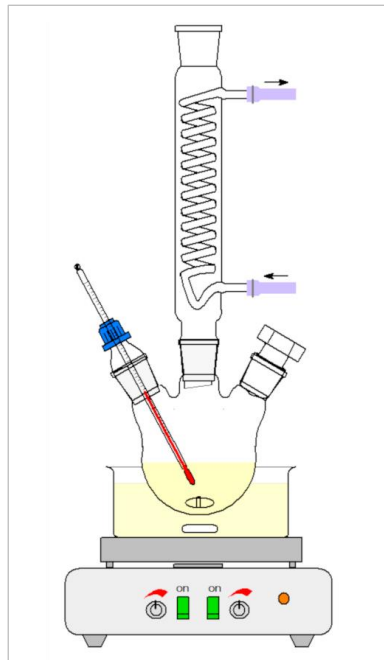


Abbildung 33: Versuchsaufbau der Laugungsversuche [Ste22]

Nach Ende der vorgegebenen Laugungszeit wurde die Säure sofort mithilfe einer Zentrifuge abgetrennt. Dazu wurde das Säure-Bauxit-Gemisch aus dem Kolben dekantiert und die den Feinanteil enthaltende Säure für  $t = 10 \text{ min}$  bei  $v = 4400 \text{ rpm}$  in vier 50 mL-Zentrifugenröhrchen zentrifugiert. Es wurde die Zentrifuge UNIVERSAL 320 der Firma Hettich mit Ausschwingrotor verwendet.

Anschließend wurde der Feinanteil des gelaugten Bauxits dreimal in je vier 200 mL-Zentrifugenflaschen und einmal in vier 50 mL-Zentrifugenröhrchen mit demineralisiertem Wasser gewaschen, um anhaftende Säurerückstände zu entfernen. Um die gewaschenen Bauxit-Proben zu trocknen, ohne die Mineralzusammensetzung zu verändern, wurden diese in den zuletzt verwendeten Zentrifugenröhrchen bei  $T = 40 \text{ °C}$  im Trockenschrank für mehrere Tage getrocknet. Die größeren Bauxit-Körner (Grobanteil)



wurden mit einem Sieb abgetrennt, mit demineralisiertem Wasser gewaschen und zweimal für je eine Stunde sowie einmal für  $t = 24 \text{ h}$  in  $V = 50 \text{ mL}$  demineralisiertem Wasser ausgelagert. Anschließend wurde der Grobanteil in einem Filterpapier bei Raumtemperatur getrocknet.

Zur Beurteilung der Laugungsergebnisse nach Realisierung der Versuche mit den entsprechenden Faktoreinstellungen wurde die chemische Zusammensetzung aller gelaugten Proben mittels Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XRF) untersucht. Einzelheiten zur Methode sowie zur Probenvorbereitung sind in Kapitel 3.3.1 erläutert.

### 3.2.3 Auswertung der Versuchspläne

Nach der Durchführung der Laugungsversuche und Ermittlung der Zielgrößenwerte  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt wurde für jeden untersuchten Rohbauxit der zugehörige Versuchsplan ausgewertet. Die Auswertung unterteilt sich jeweils in die aufeinander aufbauenden Schritte Modellerstellung, Modellanpassung und Modellvalidierung.

#### 3.2.3.1 Modellerstellung

Zur Modellerstellung können verschiedene statistische Methoden verwendet werden. Die in dieser Arbeit verwendete Methode ist die Methode der kleinsten Quadrate (Least-Square-Fit). Hierbei werden die Koeffizienten im Modell so angepasst, dass die Summe der quadrierten Residuen ein Minimum annimmt, das heißt

$$\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 \rightarrow \text{Minimum} \quad (36)$$

mit  $y_i$  = gemessener Zielgrößenwert für Versuch  $i$  (Messwert),

$\hat{y}_i$  = berechneter Zielgrößenwert für Versuch  $i$ ,

$N$  = Anzahl der durchgeführten Versuche [Kle13, Fah09].

Diese Anpassung erfolgte für jede der beiden Zielgrößen einzeln, sodass für jede Zielgröße eine individuelle Vorhersageformel ermittelt wurde. Die genauen Berechnungen fanden softwaregestützt mit der Software JMP® Pro [JMP] statt.

Durch dieses Vorgehen wurde zunächst ein Modell mit allen bei der Versuchsplanung berücksichtigten Haupteffekten und Wechselwirkungen erstellt. Im Anschluss erfolgte in einer Effekttabelle die Ordnung der Haupteffekte und Wechselwirkungen nach absteigendem Einfluss auf die Zielgrößen bzw. nach aufsteigendem p-Wert (vgl. „Signifikanz“ in Kapitel 2.4.1). Da zwei Zielgrößen untersucht wurden, wurde für die gemeinsame Effekttabelle jeweils der niedrigste p-Wert eines Effekts unter seinen beiden p-Werten für die Zielgrößen verwendet [SAS21].

### 3.2.3.2 Modellanpassung

Die Anpassung der zuvor erstellten Modelle erforderte, wie die Erstellung eines Versuchsplans, eine systematische Vorgehensweise, bei der jeder Schritt überprüft werden muss. Da die Modellanpassung und die statistische Auswertung eines Modells nur unter bestimmten Voraussetzungen sinnvoll ist, wurden diese Voraussetzungen zunächst auf verschiedene Weisen geprüft [Kle13]. Alle erläuterten Schritte wurden für jedes der fünf erstellten Modelle einzeln durchgeführt.

Im ersten Schritt wurde die Unabhängigkeit der Standardabweichung vom Zielgrößenwert überprüft. Sie ist eine Voraussetzung für alle notwendigen statistischen Analysen des Modells. Die Prüfung wurde grafisch durch Auftragen der Residuen gegen die berechneten Zielgrößenwerte durchgeführt. Dabei sollte für jede Zielgröße eine „Punktwolke“ entstehen [Kle13]. War dies nicht der Fall, musste eine varianzstabilisierende Transformation der Zielgröße durchgeführt werden [Box05]. Hierzu wurde eine Box-Cox-Power-Transformation mit dem Exponenten  $\lambda$  verwendet, bei der der Zielgröße  $y$  die transformierte Variable  $Y_\lambda$ ,

$$Y_\lambda = \begin{cases} \frac{y^\lambda - 1}{\lambda \cdot \hat{y}^{\lambda-1}} & \text{für } \lambda \neq 0 \\ \hat{y} \cdot \ln(y) & \text{für } \lambda = 0 \end{cases} \quad (37)$$

$$\text{mit } \hat{y} = \sqrt[N]{\prod_{i=1}^N y_i} \text{ (geometrisches Mittel),} \quad (38)$$

$N$  = Anzahl der durchgeführten Versuche

zugeordnet wurde [SAS21, Sie10].

Als Entscheidungshilfe für die Wahl des Exponenten  $\lambda$  wird durch die verwendete Software JMP® Pro [JMP] eine Darstellung der Summe der quadrierten Residuen (SSE) gegen  $\lambda$ , ein Box-Cox-Plot, angezeigt (vgl. Abbildung 34). Das Minimum der blauen Kurve entspricht dem optimalen Wert für  $\lambda$ . Liegt  $\lambda = 1$  (lineare Verschiebung der Zielgröße  $y$  bzw. keine Transformation) wie in Abbildung 34 nicht im 95 %-Vertrauensbereich (durch die rote Linie gekennzeichnet), sollte eine Box-Cox-Power-Transformation mit einem geeigneten Wert für  $\lambda$  durchgeführt werden. Die optimale Wahl des Exponenten  $\lambda$  ist individuell und musste zu Beginn jeder Modellanpassung anhand des angezeigten Box-Cox-Plots für jede Zielgröße einzeln getroffen werden.

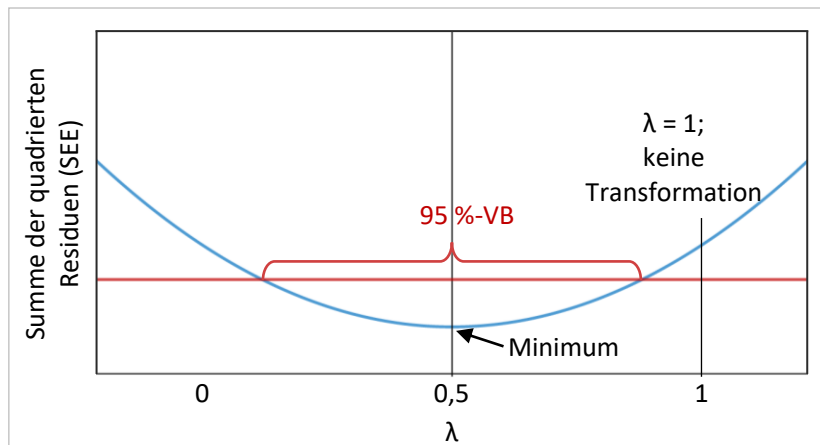


Abbildung 34: Schematische Darstellung eines Box-Cox-Plots mit einem Minimum bei  $\lambda = 0,5$ .  
Abbildung in Anlehnung an [Kle13]

Im Anschluss an die Box-Cox-Power-Transformation erfolgte die Überprüfung der Versuchsergebnisse auf Trends. Dies geschah grafisch für jede Zielgröße durch Auftragen der Residuen oder studentisierten Residuen gegen die Versuchsnummer. Trends können beispielsweise durch fortlaufende Veränderungen von Störgrößen, durch Alterungsprozesse oder Verschleiß hervorgerufen werden und würden die Modellanpassung durch nicht erfasste Einflüsse unbemerkt verfälschen. Um diese in der grafischen Darstellung erkennen zu können, wurde bei der Umsetzung des Versuchsplans die vorgegebene Reihenfolge eingehalten und bei der Erstellung des Plans auf eine Randomisierung der Versuche geachtet. Bei einer Modellanpassung ohne Trends bilden die Residuen ein „waagrechtes Band“ [Kle13]. Die Darstellung der Residuen gegen die Versuchsnummer ist zusätzlich dazu geeignet, mögliche Ausreißer der Versuchsergebnisse zu erkennen. Sollten Ausreißer gefunden werden, können diese von der Modellanpassung ausgeschlossen werden.

Nachdem nicht erfasste Einflüsse in Form von Trends ausgeschlossen wurden, konnte die eigentliche Modellanpassung durchgeführt werden. Dazu wurde das Verfahren der Rückwärtseliminierung verwendet, bei dem nach und nach nicht signifikante Effekte ( $p\text{-Wert} > \alpha = 0,05$ ) aus dem Modell eliminiert werden. Wichtig ist, vom größten zum kleinsten  $p$ -Wert vorzugehen und bei jedem Schritt nur einen Haupteffekt bzw. eine Wechselwirkung zu eliminieren [Sie10]. Praktisch wurde also immer der letzte bzw. unterste Effekt aus der bei der Modellerstellung erstellten Effekttabelle gelöscht. Zeitgleich musste nach jeder Effekteliminierung überprüft werden, ob das Modell weiterhin zutreffend scheint (Signifikanz und Güte des Modells) und ob die Voraussetzungen zur Modellbildung gegeben sind. Dabei wurde auch entschieden, dass die Eliminierung eines nicht signifikanten Effekts die Anpassungsgüte zu stark verschlechtern würde. (Haupt-)Effekte mit übergeordneten signifikanten Effekten durften in diesem Verfahren grundsätzlich nicht eliminiert werden, auch wenn sie selbst nicht signifikant sind.

Zur Prüfung der Modellgüte wurde unter anderem das Bestimmtheitsmaß  $r^2$  herangezogen. Dabei handelt es sich um eine dimensionslose Zahl  $0 \leq r^2 \leq 1$ , die das Verhältnis der vom Modell erklärten Variation zur totalen Variation der Messwerte widerspiegelt. Je größer  $r^2$ , desto besser werden die gemessenen Zielgrößenwerte vom Modell beschrieben [Kle13].

Für die Berechnung von  $r^2$  gilt:

$$r^2 = \frac{SSM}{SST} = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad \text{bzw.} \quad (39)$$

$$r^2 = 1 - \frac{SSE}{SST} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (40)$$

mit  $y_i$  = gemessener Zielgrößenwert für Versuch  $i$  (Messwert),

$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i$  = Mittelwert der gemessenen Zielgrößenwerte,

$\hat{y}_i$  = berechneter Zielgrößenwert,

$N$  = Anzahl der durchgeführten Versuche [SAS21].

Weiterhin wurde das korrigierte Bestimmtheitsmaß  $r^2$  korrigiert verwendet. Dieses berücksichtigt neben der Beschreibung der Messwerte durch das Modell auch die Anzahl der im Modell enthaltenen Effekte und verhindert somit die Wahl eines künstlich aufgeblähten Modells (Sparsamkeitsprinzip). In der Formel zur Berechnung von  $r^2$  korrigiert sind dazu Strafterme in Abhängigkeit von der Anzahl der verwendeten Effekte bzw. Wechselwirkungen enthalten.

Für die Berechnung von  $r^2$  korrigiert gilt:

$$r^2 \text{ korrigiert} = 1 - \frac{\frac{SSE}{N-1-p}}{\frac{SST}{N-1}} = 1 - \frac{SSE}{N-1-p} \cdot \frac{N-1}{SST} = 1 - (1-r^2) \cdot \frac{N-1}{N-1-p} \quad (41)$$

mit  $p$  = Anzahl der im Modell enthaltenen Effekte und Wechselwirkungen,

$N$  = Anzahl der durchgeführten Versuche [SAS21].

Als zusätzliche „Prüfzahl“ diente der Standardfehler der Regression RMSE. Dieser gibt Auskunft über die durchschnittliche Abweichung der Messwerte von den berechneten Zielgrößenwerten und sollte möglichst klein sein.

Der Standardfehler der Regression wird berechnet durch:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N-1-p} \cdot \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - y_i)^2} = \sqrt{\frac{SSE}{N-1-p}} \quad (42)$$

mit  $y_i$  = gemessener Zielgrößenwert für Versuch  $i$  (Messwert),

$\hat{y}_i$  = berechneter Zielgrößenwert,

$N$  = Anzahl der durchgeführten Versuche,

$p$  = Anzahl der im Modell enthaltenen Effekte und Wechselwirkungen.

Dies entspricht dem mittleren quadratischen Fehler, bereinigt durch die Freiheitsgrade [SAS21, JMP].

Alle drei genannten Werte wurden nach jedem Eliminierungsschritt und nach jeder erneuten Modellanpassung durch das Programm JMP® Pro [JMP] für jede Zielgröße berechnet und angezeigt. Die Beurteilung und Prüfung der Modellgüte mussten jedoch manuell durchgeführt werden.

Weiterhin wurde nach jedem Eliminierungsschritt die Signifikanz des angepassten Modells in Form der Varianzanalyse überprüft. Hierdurch konnte beurteilt werden, wie hoch die Wahrscheinlichkeit ist, dass alle Koeffizienten des angepassten Modells in Wirklichkeit 0 sind und die Gültigkeit der Modellvorhersage daher auf Zufall basiert. Bei einer Wahrscheinlichkeit von  $p < 0,05$  wurde von einer Signifikanz des angepassten Modells ausgegangen.

Im letzten Schritt wurden die erhaltenen Residuen auf das Vorliegen einer Normalverteilung überprüft, da dies essenziell für die Durchführung und Interpretation aller verwendeten statistischen Tests ist. In einem Normal-Quantil-Diagramm wurden dazu die Residuen gegenüber den Quantilen der Normalverteilung aufgetragen und überprüft, ob diese auf einer Geraden liegen. Zur Unterstützung wurde zusätzlich ein Hypothesentest zum Vorliegen einer Normalverteilung der Residuen durchgeführt. Da mit einem Versuchsumfang von  $N < 2000$  gearbeitet wurde, wurde der Shapiro-Wilk-Test verwendet und die Hypothese „ $H_0$  = Die Daten stammen aus der Normalverteilung“ getestet [JMP].

### 3.2.3.3 Modellvalidierung

Zur abschließenden Überprüfung der Güte des angepassten Modells ist eine Modellvalidierung sinnvoll. Zu diesem Zweck wurden zusätzliche Versuche mit neuen Faktorstufenkombinationen durchgeführt. Anschließend erfolgte für jeden Versuch ein Abgleich der erhaltenen Zielgrößenwerte  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit den durch das Modell vorhergesagten Zielgrößenwerten und Konfidenzbereichen.

Durch die Verwendung der Software JMP® Pro [JMP] konnten die zusätzlichen Versuche außerdem als Gruppe „Validierung“ definiert und die Modellgüte in Form der Kreuzvalidierung geprüft werden. Dabei wurde das Bestimmtheitsmaß  $r^2$  sowohl für die ursprünglichen Daten (Trainingsatz) als auch für die neuen Daten (Validierungssatz) bestimmt und vergleichend dargestellt. Zusätzlich wurde der geschätzte Standardfehler der Regression RASE für den Trainingsatz und den Validierungssatz berechnet und angegeben.

Die Berechnung von RASE erfolgt ähnlich zur Berechnung von RMSE wie folgt:

$$\text{RASE} = \sqrt{\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - y_i)^2} = \sqrt{\frac{\text{SSE}}{N}} \quad (43)$$

mit  $y_i$  = gemessener Zielgrößenwert für Versuch  $i$  (Messwert),

$\hat{y}_i$  = berechneter Zielgrößenwert,

$N$  = Anzahl der durchgeführten Versuche [SAS21, JMP].

### 3.3 Untersuchungsmethoden zur Strukturanalyse der Bauxite

#### 3.3.1 Röntgenfluoreszenzanalyse, XRF

Zur Bestimmung der Laugungseffizienz wurden Röntgenfluoreszenzanalysen der Bauxit-Rohstoffe sowie aller gelaugten Proben als Auftragsmessungen am Deutsches Institut für Feuerfest und Keramik (DIFK) in Höhr-Grenzhausen durchgeführt. Alle Messungen erfolgten quantitativ an Lithiumtetraborat-Schmelztabletten. Diese wurden nach dem Schmelzaufschlussverfahren in Übereinstimmung mit DIN EN ISO 12677 [DIN EN ISO 12677] hergestellt. Bei dem verwendeten Spektrometer handelte es sich um ein wellenlängendispersives Röntgenspektrometer von der Firma Bruker AXS. Alle Ergebnisse sind in Gew.-% bezogen auf die geglähte Substanz angegeben.

Zur Vorbereitung wurden die gelaugten und getrockneten Proben mit der Vibrations-Mikromühle Fritsch Pulveristette 0 (Mörser und Mahlkugel aus gehärtetem, rostfreiem Stahl) zerkleinert. Dazu wurde eine Amplitude  $1 \text{ mm} \leq \hat{x} \leq 2 \text{ mm}$  und eine Mahldauer von  $15 \text{ min} \leq t \leq 30 \text{ min}$  eingestellt und sowohl Fein- als auch Grobanteil der jeweiligen Probe miteinander vermischt.

#### 3.3.2 Röntgenpulverdiffraktometrie, PXRD

Zum Vergleich der in den unterschiedlichen Bauxit-Rohstoffen vorliegenden Eisen- und Aluminiumphasen vor und nach der Laugung, wurden qualitative und quantitative Röntgenbeugungsmessungen durchgeführt. Dazu wurde für jeden Bauxit ein Laugungsversuch entsprechend der in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Vorgehensweise durchgeführt. Die Faktoreinstellungen der Laugungsversuche wurden dabei so gewählt, dass nach der Laugung ein möglichst niedriger  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt erhalten wird. Die verwendeten Faktoreinstellungen für die unterschiedlichen Bauxite sind in Tabelle 18 zu finden.

Tabelle 18: Faktoreinstellungen der Laugungsversuche zur Herstellung der Proben für die PXRD-Messungen

Versuchsbezeichnung	Bauxit	Säurekonzentration c(HCl) in mol/L	Feststoff-Säure-Verhältnis s/a in g/L	Laugungstemperatur T in °C	Laugungszeit t in min	Kornfraktion KF
Co_HCl.4.3xrd	Co	12,00	400	65	40	-
Na1_HCl.5.1xrd	Na1	11,69	100	90	300	Na13
IMF1_HCl.2.1xrd	IMF1	11,69	100	90	300	IMF13
IMC1_HCl.2.6xrd	IMC1	12,00	100	60	60	IMC15
IMF2_HCl.1.25xrd	IMF2	12,00	100	90	180	IMF21
IMC2_HCl.1.40xrd	IMC2	6,50	100	60	300	IMC21

Sowohl die nicht gelaugten als auch die gelaugten Bauxit-Proben wurden mit der Vibrations-Mikromühle Fritsch Pulveristette 0 zerkleinert. Es wurden ein Mörser und eine Mahlkugel aus gehärtetem, rostfreiem Stahl verwendet. Für die quantitativen Messungen wurden allen Proben nach der Zerkleinerung 10 Gew.-% Zinkoxid der Firma Alfa Aesar (Reinheit 99,9995 %) als interner Standard zugesetzt. Die manuell in einem Achatmörser homogenisierten Proben wurden anschließend seitlich in Probenträger präpariert (side loading) und mit dem Diffraktometer gemessen. Für die qualitativen Untersuchungen wurden die Proben entsprechend ohne Zusatz von Zinkoxid präpariert.

Bei dem verwendeten Diffraktometer handelte es sich um ein Bruker D8 Advance in einer Bragg-Brentano-Geometrie. Alle Messungen wurden mit einer Kupferröhre als Röntgenquelle sowie einem Nickel-Filter zur Eliminierung der  $K_{\beta}$ -Strahlung durchgeführt. Die weiteren Instrumentenparameter und Messeinstellungen sind in Tabelle 19 aufgeführt.

Tabelle 19: Instrumentenparameter und Messeinstellungen für die qualitativen und quantitativen PXRD-Messungen

	qualitative Messung	quantitative Messung
<b>Gerät</b>	Bruker D8 Advance	Bruker D8 Advance
<b>Goniometer-Radius</b>	280 mm	280 mm
<b>Detektor</b>	Eiger2 R-500K Detektor, 2,847° Öffnungswinkel	Eiger2 R-500K Detektor, 2,847° Öffnungswinkel
<b>Röntgenstrahlung</b>	Cu $K_{\alpha}$	Cu $K_{\alpha}$
<b>Beschleunigungsspannung und Stromstärke der Röntgenquelle</b>	40 kV, 40 mA	40 kV, 40 mA
<b>Probenträgerdurchmesser</b>	25 mm	25 mm
<b>Kantenlänge des gemessenen Probenausschnitts</b>	15 mm	15 mm
<b>Messbereich</b>	$5^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$	$5^{\circ} \leq 2\theta \leq 130^{\circ}$
<b>Schrittweite</b>	0,01°	0,01°
<b>Zeit pro Schritt</b>	0,2 s	1 s
<b>Schritte</b>	6501	12501

Die erhaltenen Röntgendiffraktogramme wurden im Anschluss qualitativ mit der Software DIFFRAC.EVA V6.0 von Bruker AXS und Einträgen der Crystallography Open Database [COD] sowie der ICDD PDF-4+ 2022 Datenbank ausgewertet.

### 3.3.2.1 Rietveld-Verfeinerung und halbquantitative Phasenanalyse

Zur halbquantitativen Auswertung und der Ermittlung des röntgenamorphen Phasengehalts wurden die Diffraktogramme der quantitativen Messungen mit der Rietveld-Methode verfeinert. Die Anpassung erfolgte mit dem Programm TOPAS V6 von Bruker AXS, in das alle relevanten Instrumentenparameter des verwendeten Diffraktometers sowie die Messeinstellungen eingetragen wurden. Als Emissionsprofil wurden die von Berger [Ber86] vorgeschlagenen Parameter des Cu  $K_{\alpha}$ -Emissionsspektrums geladen. Die als Grundlage der Anpassung notwendigen Strukturdaten der zuvor qualitativ zugeordneten Mineralphasen wurden im nächsten Schritt als cif-Dateien aus der Crystallography Open Database [COD] oder der American Mineralogist Crystal Structure Database [Dow03] geladen und individuell verfeinert.

Über die Anpassung des Skalierungsfaktors für jede Phase konnten die relativen Anteile der identifizierten Phasen durch das Programm ermittelt werden. Durch die Verwendung von Zinkoxid als interner Standard wurde zusätzlich der absolute Anteil der kristallinen Phasen bestimmt. Die Differenz zu 100 % entspricht dem röntgenamorphen Anteil der untersuchten Probe. Aufgrund der mineralogischen Komplexität der untersuchten Bauxit-Proben und des niedrigen Phasengehalts vieler enthaltener Mineralphasen war hier jedoch eine exakte Quantifizierung mit genauer Angabe der Probenzusammensetzung nicht möglich. Die erhaltenen Ergebnisse sollten demnach als halbquantitative Phasenanalyse angesehen werden.

### 3.3.3 $^{57}\text{Fe}$ Mößbauer-Spektroskopie

Mithilfe der Mößbauer-Spektroskopie werden Wechselwirkungen zwischen dem Atomkern und den ihn umgebenden Elektronenfeldern erfasst. Daraus können wichtige Informationen über Oxidationszustände und Bindungseigenschaften gewonnen werden. Die Methode beruht auf der rückstoßfreien Kernresonanzabsorption von  $\gamma$ -Strahlen. Untersucht werden können dabei nur Elemente, von denen radioaktive Isotope existieren, die selbst geeignete  $\gamma$ -Strahlen aussenden. Im Fall von Eisen sind dies  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne. Aus Cobalt-57 entsteht durch eine K-Einfangreaktion angeregtes Eisen-57 mit einer mittleren Lebensdauer von  $\tau = 10^{-7}$  s. Beim Übergang in den Grundzustand geben die als Quelle fungierenden angeregten  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne eine Energie von  $E_{\gamma} = 14,4$  keV in Form der benötigten  $\gamma$ -Quanten ab, welche



wiederum von den  $^{57}\text{Fe}$ -Kernen des zu untersuchenden Materials (dem Absorber) absorbiert werden [Güt85, Güt11, Wag97]. Das Zerfallsschema ist in Abbildung 35 zur Veranschaulichung dargestellt.

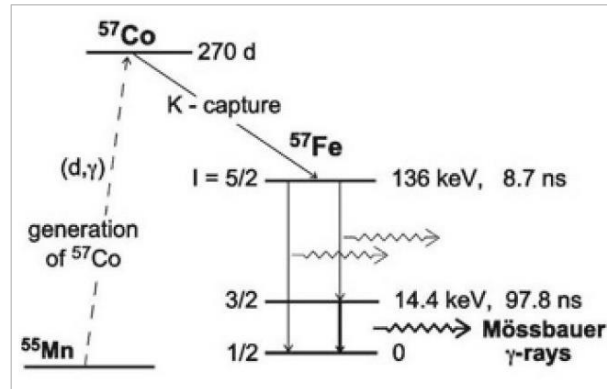


Abbildung 35: Cobalt-57 Zerfall unter Aussendung von  $\gamma$ -Quanten [Güt11]

Um die Absorptionslinie kontrolliert mit der Emissionslinie abtasten zu können, wird die Mößbauer-Quelle mit einer Relativgeschwindigkeit  $v$  in mm/s gegenüber dem Mößbauer-Absorber bewegt. Unter Ausnutzung des Doppler-Effekts werden die Linien somit gegeneinander verschoben [Güt85, Wag97]. Die Unterschiede der Übergangsenergien werden als Transmission in % in Abhängigkeit von dieser Relativgeschwindigkeit  $v$  erfasst und im Mößbauer-Spektrum dargestellt. Daraus werden die Hyperfeinparameter Isomerieverschiebung (isomer shift, IS), Quadrupolaufspaltung (quadrupol splitting, QS) und magnetische Aufspaltung bzw. Hyperfeinmagnetfeld (hyperfine splitting/hyperfine magnetic field, HMF) abgeleitet. Diese sind charakteristisch für die elektronische Umgebung des untersuchten  $^{57}\text{Fe}$ -Kerns und lassen Rückschlüsse auf die Art der Verbindung zu (vgl. Tabelle 20) [Dya06, Dya19, Güt85, Güt11].

Tabelle 20: Hyperfeinparameter der Mößbauer-Spektroskopie, in Anlehnung an [Güt85] und [Güt95]

Hyperfeinparameter	Art der Wechselwirkung	Ableitbare Information
<b>Isomerieverschiebung</b> IS in mm/s	Elektrische Monopol-Wechselwirkung zwischen Atomkern und Elektronen am Kernort	Oxidationszustand; Bindungseigenschaften; Elektronegativität von Liganden
<b>Quadrupolaufspaltung</b> QS in mm/s	Elektrische Quadrupol-Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Quadrupolmoment eines Kerns und einem inhomogenen elektrischen Feldgradienten am Kernort	Molekülsymmetrie; Oxidationszustand; Spinzustand; Bindungseigenschaften
<b>Magnetische Aufspaltung bzw. Hyperfeinmagnetfeld</b> HMF in Tesla	Magnetische Dipol-Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Dipolmoment eines Kerns und einem magnetischen Feld am Kernort	Magnetisches Verhalten; Wertigkeit, Betrag und Richtung von lokalen Magnetfeldern

Die  $^{57}\text{Fe}$  Mößbauer-Messungen von Bauxit Co und Bauxit Na1 wurden in Krakau (Polen) mit Unterstützung von Dr. inż. Ilona Jastrzębska (AGH Universität Krakau, Polen) durchgeführt. Es wurde das Spektrometer RENON MsAa-4 im Transmissionsmodus verwendet. Als  $\gamma$ -Strahlungsquelle für den 14,41 keV-Resonanzübergang von  $^{57}\text{Fe}$  diente eine kommerzielle  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ -Quelle. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur mit einem Flächengewicht von  $\rho_A = 75 \text{ mg}/2 \text{ cm}^2$  der jeweiligen Probe als Absorber durchgeführt. Die angegebenen Werte der Isomerieverschiebung sind relativ zu  $\alpha\text{-Fe}$  und die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software MOSGRAF.

Vor der Messung wurden alle Proben in einem Achatmörser manuell zerkleinert. Die Proben Co\_HCl.6.1 und Na11\_HCl.6.1 wurden durch Laugung von Bauxit Co bzw. Bauxit Na11 erhalten. Dabei wurden für die Laugungsversuche zur Herstellung beider Proben die in Tabelle 21 dargestellten Faktoreinstellungen gewählt.

Tabelle 21: Faktoreinstellungen der Laugungsversuche zur Herstellung der Proben für die  $^{57}\text{Fe}$  Mößbauer-Spektroskopie

Faktor	Einstellung
Säurekonzentration, $c(\text{HCl})$	12,00 mol/L
Feststoff-Säure-Verhältnis, $s/a$	400 g/L
Laugungstemperatur, $T$	90 °C
Laugungszeit, $t$	240 min

### 3.3.4 Computertomografie, CT

Um Informationen über die Beschaffenheit und die Porosität einzelner Bauxitkörner zu erhalten sowie diese vor und nach der Laugung vergleichen zu können, wurden zerstörungsfreie Untersuchungen mit einem Computertomografen durchgeführt. Hierzu wurden für jeden der Bauxite Na1, IMF1, IMF2, IMC1 und IMC2 exemplarisch zwei Körner der größten Kornfraktion (Nummer 5,  $d > 5,6 \text{ mm}$ ) ausgewählt und analysiert. Die Auswahl der Proben erfolgte so, dass pro Bauxit zwei optisch stark unterschiedliche Körner verwendet wurden. Diese wurden jeweils mit A und B gekennzeichnet. Wegen seiner geringen Korngröße konnte der Bauxit Co mit dieser Methode nicht untersucht werden.

Die ausgewählten Proben wurden mit dem CT Alpha Duo von ProCon X-Ray GmbH untersucht. Dabei handelt es sich um eine 3D-Röntgenanlage mit einem 300 kV Mikro-Fokusstrahler sowie einem 160 kV Nano-Fokusstrahler und einem Flächen-Detektor im Vollschutzgehäuse. Zur Analyse der Bauxitproben wurde als Röntgenröhre lediglich der 160 kV Nano-Fokusstrahler verwendet. Die genauen Instrumentenparameter und die zur Messung verwendeten Einstellungen sind in Tabelle 22 zu finden.

Tabelle 22: Instrumentenparameter und Messeinstellungen für die computertomografischen Analysen

<b>Gerät</b>	CT-Alpha Duo
<b>Röntgenröhre</b>	160 kV/25 W Nano-Fokusröhre <i>Microfocus X-ray tube XWT-160-TCNF Plus</i>
<b>Röhrentyp</b>	Transmissionsröhre
<b>Anoden-Typ</b>	High Resolution Diamond
<b>Anodenmaterial (Substrat/aktive Schicht)</b>	Diamant/Wolfram
<b>Beschleunigungsspannung</b>	125 kV
<b>Stromstärke</b>	200 $\mu$ A
<b>Leistung</b>	25 W
<b>Auflösung</b>	0,5 $\mu$ m
<b>Maximale Probenhöhe</b>	600 mm
<b>Maximaler Probendurchmesser</b>	610 mm
<b>Maximales Probengewicht</b>	90 kg
<b>Flächengröße des Detektors</b>	409,6 x 409,6 mm <sup>2</sup>
<b>Pixelgröße (Detektor)</b>	200 $\mu$ m
<b>Expositionszeit</b>	0,45–0,58 s (abhängig von der Probe)
<b>Anzahl der Winkelprojektionen</b>	1450–2000 (abhängig von der Probe)
<b>Scan-Zeit</b>	35–54 min (abhängig von der Probe)

Im Anschluss an die Messungen wurde jedes Korn einzeln nach der in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Vorgehensweise mit Salzsäure gelaugt. Um die Ergebnisse direkt miteinander vergleichen und Rückschlüsse auf den Einfluss der verschiedenen Minerale auf die Beschaffenheit der gelaugten Proben ziehen zu können, wurden für jede Laugung die in Tabelle 23 angegebenen Faktoreinstellungen verwendet. Das Säurevolumen wurde dabei entsprechend der Masse des zu laugenden Korns angepasst. Die Festlegung der verwendeten Faktoreinstellungen erfolgte auf Grundlage der Erfahrungen, die bei der Realisierung der Versuchspläne gemacht wurden. Sie wurden so ausgewählt, dass möglichst viel Eisen gelaugt wird aber gleichzeitig die Beschaffenheit jedes Korns möglichst soweit erhalten bleibt, dass eine vergleichende computertomografische Untersuchung der gelaugten Probe weiter möglich ist.

Tabelle 23: Faktoreinstellungen der Laugungsversuche zur Herstellung der Proben für die computertomografischen Analysen

<b>Faktor</b>	<b>Einstellung</b>
Säurekonzentration, c(HCl)	9,25 mol/L
Feststoff-Säure-Verhältnis, s/a	100 g/L
Laugungstemperatur, T	60 °C
Laugungszeit, t	60 min

Nachdem die Körner an Luft über mehrere Tage getrocknet wurden, wurden die Analysen mit den gleichen Messeinstellungen wiederholt.

Alle mit dem Computertomograf generierten Aufnahmen wurden abschließend mit der Software VGSTUDIO MAX Complete ausgewertet. Dabei wurden Dichteunterschiede durch verschiedene Grauwerte dargestellt sowie die Porositätsanalysen durchgeführt.

### 3.4 Aufbereitung der Salzsäurelösung<sup>3</sup>

Um das entstehende Abfallvolumen im Laugungsprozess zu senken und einen nachhaltigen Kreislaufprozess zu entwickeln, wurden Versuche zur Aufbereitung der nach der Laugung verunreinigten Salzsäurelösung durchgeführt. Für alle Aufbereitungsversuche wurde eine Mischung der, durch verschiedene Laugungsversuche mit Bauxit Na1 erhaltenen, Eisen(III)chlorid-haltigen Salzsäurelösungen verwendet. Die genaue Salzsäurekonzentration ist daher unbekannt. Mittels ICP-OES sowie komplexometrischer Titration mit Ethylendiamintetraessigsäure Dinatriumsalzlösung (EDTA-Dinatriumsalz  $c = 0,01$  mol/L Maßlösung) der Firma AppliChem GmbH und 5-Sulfosalicylsäure (5-Sulfosalicylsäure Dihydrat  $\geq 99$  %) der Firma Carl Roth GmbH & Co KG als Indikator wurden die Konzentrationen der enthaltenen Verunreinigungen bestimmt. Diese sind in Tabelle 24 zu finden.

Tabelle 24: Nach der Laugung in der Laugungslösung enthaltene Verunreinigungen und Konzentrationen

Verunreinigung	Konzentration in mol/L
Eisen (Fe)	0,0353
Aluminium (Al)	0,0836
Silizium (Si)	< 0,003

#### 3.4.1 Flüssig-Flüssig-Extraktion

Um die Möglichkeit der Aufbereitung der verunreinigten Laugungslösung durch Flüssig-Flüssig-Extraktion zu testen, wurden exemplarisch Extraktionen mit organischen Extraktionsmitteln durchgeführt. Es wurden Methyl-tert.-Butylether (*tert*-Butylmethylether  $\geq 99,5$  % zur Synthese) und Essigsäure-*n*-Butylester (Essigsäure-*n*-Butylester  $\geq 99,5$  % zur Synthese) der Firma Carl Roth GmbH & Co KG verwendet. Einzelne Versuche mit Diethylether als Laborstandard brachten keine akzeptablen Ergebnisse und wurden deshalb nicht weiterverfolgt.

Alle Extraktionsversuche wurden mit einem Volumen von  $V(\text{Lsg}) = 5$  mL der zuvor verwendeten Laugungslösung in einem 200 mL-Scheidetrichter durchgeführt. Zur Laugungslösung wurde das Volumen  $V(\text{HCl})$  an Salzsäure mit einer Konzentration  $c(\text{HCl}) = 12,00$  mol/L sowie das Volumen  $V(\text{EM})$  an Extraktionsmittel zugegeben. Anschließend wurde der Scheidetrichter mit einem Stopfen verschlossen und für einen Zeitraum  $t_{\text{ex}}$  geschüttelt. Nach einer Ruhezeit von  $t = 30$  s wurde die anorganische Phase über

<sup>3</sup> Die in Kapitel 3.3.4 beschriebenen Experimente und Untersuchungen wurden im Rahmen der Masterarbeit von R. Springer [Spr22] durchgeführt

den Hahn abgelassen. Der verbliebene Eisengehalt in der wässrigen Phase wurde mittels komplexometrischer Titration mit EDTA,  $c(\text{EDTA}) = 0,01 \text{ mol/L}$ , und 5-Sulfosalicylsäure als Indikator bestimmt. Um das vorliegende Eisen während der Titration vollständig erfassen zu können, ging der Titration unmittelbar ein Eisenaufschluss voran. Dazu wurde die aufbereitete Lösung mit deionisiertem Wasser verdünnt und durch tropfenweise Zugabe von Natriumhydroxid-Lösung auf  $4 \leq \text{pH} \leq 5$  gebracht. Unter Zugabe von Ammoniumperoxodisulfat wurde die Lösung für  $t = 60 \text{ min}$  auf  $T = 104 \text{ °C}$  erhitzt, um möglicherweise vorliegende Eisen-Chlorokomplexe aufzubrechen.

Vergleichbar zum Vorgehen bei den durchgeführten Laugungsversuchen mit Bauxit wurden mithilfe der statistischen Versuchsplanung die Einflüsse verschiedener Faktoren durch ihre gezielte Variation untersucht. Bei den variierten kontinuierlichen Faktoren handelt es sich um das „Verhältnis des Volumens der zugegebenen Salzsäure zum Volumen der Laugungslösung“  $V(\text{HCl}):V(\text{Lsg})$  sowie um das „Verhältnis des Volumens an verwendetem Extraktionsmittel zum Volumen der wässrigen Phase“  $V(\text{EM}):(V(\text{HCl})+V(\text{Lsg}))$ .

Für die Flüssig-Flüssig-Extraktionen mit Methyl-tert.-Butylether (MTBE) und Essigsäure-*n*-Butylester wurde jeweils ein klassischer vollfaktorieller  $3^k$  Versuchsplan mit einer Zielgröße erstellt, wobei  $k = 2$  der Anzahl an untersuchten Faktoren entspricht. Die Pläne wurden um drei Replikate der Mittelpunktversuche ergänzt, sodass zwei Versuchspläne mit jeweils zwölf Versuchen in randomisierter Reihenfolge entstanden. Die kleinsten und größten Faktorstufen wurden auf Grundlage von Vorversuchen festgelegt. Dabei wurden, im Hinblick auf die Effizienz des Aufbereitungsverfahrens, die Volumina an zugegebener Salzsäure und Extraktionsmittel möglichst gering gehalten. Im Vergleich zu MTBE zeigt Essigsäure-*n*-Butylester eine bessere Stabilität gegenüber Salzsäure, weswegen für den Faktor  $V(\text{HCl}):V(\text{Lsg})$  ein Maximum von 70:30<sup>4</sup> anstatt 60:40 gewählt werden konnte. Für den Faktor  $V(\text{EM}):(V(\text{HCl})+V(\text{Lsg}))$  konnte das Minimum bei Essigsäure-*n*-Butylester aufgrund besserer Extraktionsergebnisse in den Vorversuchen auf 10:90 statt 30:70 gesetzt werden. Die genaue Festlegung der Faktoren und Faktorstufen ist in Tabelle 25 aufgeführt.

Tabelle 25: Definition der Faktoren und Faktorstufen für die Versuchspläne zur Flüssig-Flüssig-Extraktion mit MTBE und Essigsäure-*n*-Butylester

Faktor	MTBE		Essigsäure- <i>n</i> -Butylester	
	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum
$V(\text{HCl}):V(\text{Lsg})$	10:90	60:40	10:90	70:30
$V(\text{EM}):(V(\text{HCl})+V(\text{Lsg}))$	30:70	70:30	10:90	70:30

<sup>4</sup> Die Faktorstufeneinstellung  $V(\text{HCl}):V(\text{Lsg}) = 70:30$  bedeutet, dass zu dem Laugungslösungsvolumen  $V(\text{Lsg}) = 5 \text{ mL}$  (entspricht 30 Vol.-%) ein Salzsäurevolumen  $V(\text{HCl}) = 11,67 \text{ mL}$  (entspricht 70 Vol.-%) zugegeben wurde. Die Faktorstufeneinstellungen für  $V(\text{EM}):(V(\text{HCl})+V(\text{Lsg}))$  ergeben sich analog dazu.

Nach der Auswertung der Versuchspläne in Form der Modellerstellung wurde pro Versuchsplan ein weiterer Extraktionsversuch zur Überprüfung der als optimal vorhergesagten Faktoreinstellungen durchgeführt. Zur Modellvalidierung folgte im Anschluss der Abgleich der nach Extraktion ermittelten Eisenkonzentrationen mit den vorhergesagten Werten.

Für Essigsäure-*n*-Butylester wurde zudem der Einfluss der Anzahl an hintereinander durchgeführten Extraktionen  $A_{ex}$  betrachtet, indem exemplarisch zweifache Extraktionen ( $A_{ex} = 2$ ) durchgeführt wurden. Dazu wurde in einem Extraktionsversuch das Maximum des Faktors  $V(\text{HCl}):V(\text{Lsg})$  mit dem Minimum des Faktors  $V(\text{EM}):(V(\text{HCl})+V(\text{Lsg}))$  kombiniert. In einem weiteren Versuch wurde die mittlere Faktorstufe des Faktors  $V(\text{HCl}):V(\text{Lsg})$  mit der beim Vergleich zum Minimum  $V(\text{EM}):(V(\text{HCl})+V(\text{Lsg}))$  doppelten Menge an Essigsäure-*n*-Butylester kombiniert. Eine Übersicht der entsprechenden Faktoreinstellungen zeigt Tabelle 26.

Tabelle 26: Faktoreinstellungen der Extraktionsversuche mit Essigsäure-*n*-Butylester sowie daraus resultierende Volumina an konzentrierter Salzsäure und Essigsäure-*n*-Butylester für die zweifache Extraktion

Versuchsbezeichnung	$V(\text{HCl}):V(\text{Lsg})$	$V(\text{HCl})$ in mL	$V(\text{EM}):$ $(V(\text{HCl})+V(\text{Lsg}))$	$V(\text{Essigsäure-}n\text{-Butylester})$ in mL	$A_{ex}$
EsBut_3.1	70:30	11,67	10:90	1,85	2
EsBut_3.2	40:60	3,33	20:80	2,08	2

### 3.4.2 Laugung mit aufbereiteter Säure

Zur Überprüfung der Wiederverwendbarkeit der aufbereiteten Laugungslösung wurde exemplarisch ein entsprechender Laugungsversuch durchgeführt. Dazu wurde ein Volumen von  $V(\text{Lsg}) = 100$  mL der Laugungslösung entsprechend der Faktoreinstellungen von Versuch EsBut\_3.1 in Tabelle 26 aufbereitet.  $V = 100$  mL der so aufbereiteten Säure wurden anschließend zur Laugung des Bauxits Na1 mit den Faktoreinstellungen  $s/a = 100$  g/L,  $T = 90$  °C,  $t = 300$  min und  $KF = \text{Na13}$  entsprechend des in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Vorgehens verwendet. Die genaue Konzentration  $c(\text{HCl})$  der aufbereiteten Säure war dabei unbekannt. Die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte des gelaugten Bauxits wurden anschließend durch Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt. Zur Bewertung der Laugungseffizienz wurden die Werte mit Vorhersagen durch das für den Bauxit Na1 erstellte Modell abgeglichen. Außerdem erfolgte der direkte Vergleich mit den  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten, die nach Laugung mit den gleichen Faktoreinstellungen und neuer Säure bekannter Konzentration ( $c(\text{HCl}) = 11,69$  mol/L) erhalten wurden.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Rohstoffaufbereitung durch Säurelaugung

#### 4.1.1 Versuchspläne

Als erstes Teilergebnis im Rahmen der Nutzung der computergestützten statistischen Versuchsplanung wurde für jeden der Bauxite Co, Na1, IMC1, IMF2 und IMC2 ein eigener Versuchsplan entworfen. Dieser stellt wiederum den Ausgangspunkt zur Durchführung der Laugungsversuche und zur Generierung der Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalysen dar. Im Folgenden werden deshalb exemplarisch die erstellten Versuchspläne und die durch die Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelten Zielgrößenwerte ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt) für Bauxit Co und Bauxit Na1 gezeigt. Für alle weiteren untersuchten Bauxite wird jeweils ein kurzer Überblick über die wichtigsten Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse gegeben.

##### 4.1.1.1 Gibbsitischer Bauxit Co

Der Versuchsplan zur Durchführung der Laugungsversuche für Bauxit Co ist in Tabelle 27 zu sehen. Die beiden rechten Spalten enthalten die nach Realisierung der Versuche ermittelten Zielgrößenwerte. Sowohl die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - als auch die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte sind in Gew.-% angegeben und beziehen sich auf die geglähte Substanz. Insgesamt beinhaltet der Versuchsplan 21 Versuche und dient zur Untersuchung von vier kontinuierlichen Faktoren. Die Versuche sind hier nicht randomisiert, sondern nach jeweils aufsteigenden Faktoren geordnet. Es ist zu erkennen, dass ein Replikat in Form von zwei Mittelpunktversuchen, Versuche Co\_HCl.1.10 und Co\_HCl.1.11 enthalten ist. Diese zeigen in Bezug auf den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt eine sehr gute Übereinstimmung. Auch die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte liegen mit 1,93 Gew.-% und 1,79 Gew.-% in der gleichen Größenordnung und weisen nur eine absolute Abweichung von 0,14 Gew.-% voneinander auf. Der über alle Versuche erzielte geringste  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt liegt bei 0,57 Gew.-% (Versuch Co\_HCl.1.17), während der höchste bei 5,34 Gew.-% (Versuch Co\_HCl.1.4) liegt. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte variieren von 78,66 Gew.-% (Versuch Co\_HCl.1.17) bis 90,79 Gew.-% (Versuch Co\_HCl.1.19).

Da sich die mittels Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelten Massenanteile der einzelnen Komponenten zu 100 Gew.-% ergänzen, beeinflussen sich  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt gegenseitig. Grundsätzlich sollte deshalb davon ausgegangen werden, dass eine Verringerung des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalts eine Erhöhung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalts zur Folge hat und somit geringe  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - mit hohen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten einhergehen. Tabelle 27 verdeutlicht, dass dies bei einigen Versuchen beobachtet werden kann. Andere Versuche weisen jedoch geringe  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte < 1 Gew.-% in Kombination mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten < 84 Gew.-% auf.

Besonders deutlich ist dies bei Versuch Co\_HCl.1.17 zu erkennen. Hier existiert der niedrigste Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt von 0,57 Gew.-% in Kombination mit dem niedrigsten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt von 78,66 Gew.-%.

Tabelle 27: Versuchsplan für Bauxit Co (21 Versuche, ohne Randomisierung)

Versuchsbezeichnung	Säurekonzentration c(HCl) in mol/L	Feststoff-Säure-Verhältnis s/a in g/L	Laugungstemperatur T in °C	Laugungszeit t in min	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Gew.-%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Gew.-%
Co_HCl.1.1	1,00	100	20	149	5,07	87,78
Co_HCl.1.2	1,00	100	90	40	4,52	87,99
Co_HCl.1.3	1,00	100	90	240	3,21	88,92
Co_HCl.1.4	1,00	250	55	140	5,34	87,31
Co_HCl.1.5	1,00	400	20	40	5,11	87,80
Co_HCl.1.6	1,00	400	20	240	5,17	87,69
Co_HCl.1.7	1,00	400	90	140	5,22	86,42
Co_HCl.1.8	6,50	100	55	140	1,84	90,13
Co_HCl.1.9	6,50	250	20	140	5,16	87,30
Co_HCl.1.10	6,50	250	55	140	1,93	90,11
Co_HCl.1.11	6,50	250	55	140	1,79	90,06
Co_HCl.1.12	6,50	250	90	240	0,78	83,34
Co_HCl.1.13	6,50	400	55	240	1,43	90,18
Co_HCl.1.14	8,81	400	90	40	0,72	89,15
Co_HCl.1.15	12,00	100	20	40	4,16	88,43
Co_HCl.1.16	12,00	100	55	240	0,66	88,45
Co_HCl.1.17	12,00	100	90	140	0,57	78,66
Co_HCl.1.18	12,00	250	20	240	2,52	89,51
Co_HCl.1.19	12,00	250	55	40	0,78	90,79
Co_HCl.1.20	12,00	400	20	140	3,49	88,72
Co_HCl.1.21	12,00	400	90	240	0,73	85,02

Durch Einbezug der Masseanteile weiterer im Bauxit enthaltener Komponenten wird deutlich, dass sich durch den Laugungsprozess neben den Anteilen an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besonders der Anteil an SiO<sub>2</sub> stark ändert. Tabelle 28 zeigt dies exemplarisch anhand einiger umfangreicherer Auszüge aus den Röntgenfluoreszenzanalysen. Die Versuche Co\_HCl.1.12 und Co\_HCl.1.19 weisen beispielsweise den gleichen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt, aber stark unterschiedliche Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte auf. Gleichzeitig besitzt Co\_HCl.1.12 einen fast doppelt so hohen SiO<sub>2</sub>-Gehalt wie Co\_HCl.1.19. Ebenso hat Co\_HCl.1.21 einen niedrigen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- bei vergleichsweise geringem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und hohem SiO<sub>2</sub>-Gehalt. Bei Co\_HCl.1.4 ist nach Laugung der Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt sogar höher als der Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt im Rohstoff, während der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt niedriger ist. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass durch die angewandte Säurelaugung nicht nur die Eisenminerale, sondern auch die Aluminiumminerale in deutlichem Umfang gelaugt werden, was zu einer Erhöhung des SiO<sub>2</sub>-Gehalts führt.

Die bisher dargestellten Ergebnisse zeigen bereits, dass das grundsätzliche Ziel eines Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalts < 2 Gew.-% bei Bauxit Co innerhalb des festgelegten Versuchsraums erreichbar ist.



Tabelle 28: Auszüge aus den Röntgenfluoreszenzanalysen von Bauxit Co, Co\_HCl.1.4, Co\_HCl.1.12, Co\_HCl.1.17, Co\_HCl.1.19 und Co\_HCl.1.21

Komponente	Massenanteil in Gew.-%					
	Bauxit Co	Co_HCl.1.4	Co_HCl.1.12	Co_HCl.1.17	Co_HCl.1.19	Co_HCl.1.21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	87,65	87,31	83,34	78,66	90,79	85,02
SiO <sub>2</sub>	6,46	6,73	14,14	20,15	7,90	13,56
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,18	5,34	0,78	0,57	0,78	0,73
TiO <sub>2</sub>	0,42	0,44	0,53	0,36	0,33	0,46
CaO	0,06	0,04	0,03	0,03	0,05	0,03
MgO	0,09	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03
K <sub>2</sub> O	0,04	0,04	0,10	0,12	0,06	0,08

#### 4.1.1.2 Bauxite mit mehreren Kornfraktionen

##### Gibbsitischer Bauxit Na1

Tabelle 29 zeigt den Versuchsplan zur Durchführung der Laugungsversuche sowie die bereits ermittelten Zielgrößenwerte jedes Versuchs für Bauxit Na1. Der Plan beinhaltet 45 Versuche in randomisierter Reihenfolge. Zusätzlich zu den vier kontinuierlichen Faktoren, die auch im Versuchsplan für Bauxit Co enthalten sind, beinhaltet der Plan die Kornfraktion KF als fünften, kategorialen Faktor. Bei den Versuchen Na1\_HCl.3.1, Na1\_HCl.3.8 und Na1\_HCl.3.13 handelt es sich um die drei Mittelpunktversuche, die repliziert wurden. Es ist zu erkennen, dass die Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte der Replikate mit 3,66 Gew.-%, 3,71 Gew.-% und 3,69 Gew.-% sehr dicht beieinander liegen und eine absolute Streuung von 0,05 Gew.-% aufweisen. Ähnlich verhalten sich die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte der entsprechenden Versuche. Mit 81,46 Gew.-%, 81,07 Gew.-% und 81,17 Gew.-% zeigen diese eine absolute Streuung von 0,39 Gew.-%, weswegen grundsätzlich davon auszugehen ist, dass die Laugungsversuche mit Bauxit gut reproduzierbar sind.

Insgesamt werden über den gesamten Versuchsplan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte zwischen 26,8 Gew.-% (Versuch Na1\_HCl.3.16) und 1,77 Gew.-% (Versuch Na1\_HCl.3.40) sowie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte zwischen 66,02 Gew.-% (Versuch Na1\_HCl.3.16) und 87,28 Gew.-% (Versuch Na1\_HCl.3.23) erhalten. Dabei zeigt der Versuch mit dem höchsten Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt den niedrigsten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt. Die umgekehrte Korrelation kann aber nicht festgestellt werden, da bei Versuch Na1\_HCl.3.40 mit dem niedrigsten Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt ein mittlerer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt einhergeht, während der höchste Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt bei einem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt von 3,09 Gew.-% gemessen wurde.

Tabelle 29: Versuchsplan für Bauxit Na1 (45 Versuche, mit Randomisierung)

Versuchsbezeichnung	Säurekonzentration c(HCl) in mol/L	Feststoff-Säure-Verhältnis s/a in g/L	Laugungstemperatur T in °C	Laugungszeit t in min	Kornfraktion KF	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Gew.-%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Gew.-%
Na1_HCl.3.1	9,25	250	75	180	Na11	3,66	81,46
Na1_HCl.3.2	12,00	400	90	180	Na13	2,81	85,73
Na1_HCl.3.3	9,25	400	90	60	Na14	9,50	82,26
Na1_HCl.3.4	6,50	400	75	60	Na13	16,19	76,13
Na1_HCl.3.5	9,25	400	60	300	Na13	7,32	83,06
Na1_HCl.3.6	6,50	400	60	180	Na12	17,38	73,92
Na1_HCl.3.7	6,50	100	90	180	Na14	3,53	85,57
Na1_HCl.3.8	9,25	250	75	180	Na11	3,71	81,07
Na1_HCl.3.9	6,50	100	75	60	Na15	21,97	71,91
Na1_HCl.3.10	6,50	400	90	300	Na11	5,01	78,61
Na1_HCl.3.11	12,00	100	60	60	Na11	4,66	81,62
Na1_HCl.3.12	12,00	250	90	60	Na15	11,52	78,39
Na1_HCl.3.13	9,25	250	75	180	Na11	3,69	81,17
Na1_HCl.3.14	6,50	250	90	300	Na13	3,03	84,02
Na1_HCl.3.15	12,00	100	90	300	Na11	1,80	68,35
Na1_HCl.3.16	6,50	250	60	60	Na14	26,80	66,02
Na1_HCl.3.17	9,25	400	60	60	Na15	23,01	70,05
Na1_HCl.3.18	6,50	100	60	180	Na13	15,38	75,54
Na1_HCl.3.19	9,25	100	60	300	Na14	6,13	85,03
Na1_HCl.3.20	6,50	250	60	300	Na15	23,08	68,64
Na1_HCl.3.21	12,00	400	75	300	Na15	3,34	86,83
Na1_HCl.3.22	6,50	100	75	300	Na12	4,00	84,29
Na1_HCl.3.23	9,25	100	90	60	Na13	3,09	87,28
Na1_HCl.3.24	6,50	400	90	180	Na15	4,22	81,12
Na1_HCl.3.25	12,00	400	60	300	Na11	9,93	81,67
Na1_HCl.3.26	6,6	100	60	300	Na11	7,49	79,25
Na1_HCl.3.27	12,00	250	60	300	Na12	3,43	85,14
Na1_HCl.3.28	9,25	100	90	300	Na15	2,43	82,66
Na1_HCl.3.29	12,00	400	75	60	Na12	6,04	83,61
Na1_HCl.3.30	12,00	250	60	60	Na13	9,61	81,74
Na1_HCl.3.31	12,00	100	75	60	Na14	6,25	85,59
Na1_HCl.3.32	12,00	100	60	180	Na15	11,29	78,82
Na1_HCl.3.33	12,00	400	60	180	Na14	7,04	83,74
Na1_HCl.3.34	9,25	250	75	180	Na14	4,89	86,08
Na1_HCl.3.35	12,00	100	75	300	Na13	1,92	85,76
Na1_HCl.3.36	12,00	250	90	300	Na14	2,18	85,3
Na1_HCl.3.37	12,00	400	90	60	Na11	3,53	81,67
Na1_HCl.3.38	6,50	100	90	60	Na11	4,66	81,72
Na1_HCl.3.39	9,25	250	75	180	Na12	3,92	85,41
Na1_HCl.3.40	12,00	100	90	180	Na12	1,77	83,08
Na1_HCl.3.41	9,25	100	60	60	Na12	12,56	78,22
Na1_HCl.3.42	6,50	400	75	300	Na14	10,95	80,27
Na1_HCl.3.43	6,50	400	60	60	Na11	20,67	68,75
Na1_HCl.3.44	9,25	400	90	300	Na12	3,00	83,36
Na1_HCl.3.45	6,50	250	90	60	Na12	7,58	82,93

Versuch Na1\_HCl.3.15 zeigt besonders deutlich, dass die Abhängigkeit zwischen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt nicht uneingeschränkt gilt. Bei einem sehr niedrigen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 1,80 Gew.-% beträgt der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt nur 68,35 Gew.-% und ist damit deutlich niedriger als der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt von Na1\_HCl.3.40 bei einem ähnlichen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt. Wie bereits bei Bauxit Co kann als möglicher Grund dafür die Laugung von Aluminiummineralen angesehen werden, deren Ausmaß stark von den verwendeten Faktoreinstellungen abhängt. Dies wird in Tabelle 30 durch die stark schwankenden  $\text{SiO}_2$ -Gehalte verdeutlicht. Versuch Na\_HCl.3.15 weist mit 15,69 Gew.-% den höchsten  $\text{SiO}_2$ -Gehalt aller Versuche des Versuchsplans auf. Dieser liegt deutlich über dem anfänglich gemessenen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von 4,49 Gew.-% im Rohstoff und allen weiteren, in Tabelle 30 dargestellten  $\text{SiO}_2$ -Gehalten.

Tabelle 30: Auszüge aus den Röntgenfluoreszenzanalysen von Bauxit Na1, Na\_HCl.3.15, Na\_HCl.3.16, Na\_HCl.3.23 und Na\_HCl.3.40

Komponente	Massenanteil in Gew.-%				
	Bauxit Na1	Na1_HCl.3.15	Na1_HCl.3.16	Na1_HCl.3.23	Na1_HCl.3.40
$\text{Al}_2\text{O}_3$	59,12	68,35	66,02	87,28	83,08
$\text{SiO}_2$	4,49	15,69	2,24	2,88	5,95
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	31,53	1,80	26,80	3,09	1,77
$\text{TiO}_2$	4,05	12,94	4,29	5,94	8,41
$\text{CaO}$	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
$\text{MgO}$	0,06	0,11	0,05	0,24	0,08
$\text{K}_2\text{O}$	0,09	0,27	0,08	0,09	0,12

Die Änderung der Massenanteile der einzelnen Komponenten durch die Laugung lässt sich auch optisch durch die Farbe der gelaugten Proben erkennen. Vor allem der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt beeinflusst das Erscheinungsbild sehr stark. Abbildung 36 veranschaulicht dies anhand von drei Beispielen. Je höher der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt, desto kräftiger ist die rotbraune Färbung des Materials.



Abbildung 36: Optisches Erscheinungsbild von Na1\_HCl.3.16, Na1\_HCl.3.23 und Na1\_HCl.3.40 nach Laugung

#### Diasporisch-böhmitische Bauxite IMC1 und IMF2

Die Versuchspläne für die Bauxite IMC1 und IMF2 sind analog zu dem Versuchsplan für den Bauxit Na1 aufgebaut. Die enthaltenen Faktorstufenkombinationen sowie die Reihenfolge der Versuche

unterscheiden sich jedoch. Die detaillierten Pläne sowie die ermittelten Zielgrößenwerte sind in Anhang 1.1 zu finden.

Der Bauxit IMC1 zeigt innerhalb des Versuchsplans eine Variation der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte von 0,88 Gew.-% (Versuch IMC1\_HCl.1.35) bis 3,45 Gew.-% (Versuch IMC1\_HCl.1.7). Somit ist auch hier der höchste erhaltene  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt größer als der ursprüngliche  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt des Rohstoffs. Auszüge aus den Röntgenfluoreszenzanalysen der entsprechenden Versuche sind zur Übersicht in Tabelle 31 zu sehen. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte variieren zwischen 77,05 Gew.-% (Versuch IMC1\_HCl.1.7) und 85,17 Gew.-% (Versuch IMC1\_HCl.1.16), wobei der niedrigste  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt in Kombination mit dem höchsten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt bei Versuch IMC1\_HCl.1.7 auftritt. Auch hier sind starke Schwankungen des  $\text{SiO}_2$ -Gehalts festzustellen.

Tabelle 31: Auszüge aus den Röntgenfluoreszenzanalysen von Bauxit IMC1, IMC1\_HCl.1.4, IMC1\_HCl.1.7, IMC1\_HCl.1.16 und IMC1\_HCl.1.35

Komponente	Massenanteil in Gew.-%			
	Bauxit IMC1	IMC1_HCl.1.7	IMC1_HCl.1.16	IMC1_HCl.1.35
$\text{Al}_2\text{O}_3$	81,01	77,05	85,17	82,06
$\text{SiO}_2$	9,48	13,68	7,74	11,44
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,87	3,45	1,17	0,88
$\text{TiO}_2$	3,98	3,62	4,03	3,71
$\text{CaO}$	0,49	0,04	0,03	0,03
$\text{MgO}$	0,42	0,31	0,21	0,20
$\text{K}_2\text{O}$	1,26	1,36	1,14	1,18

Bei Betrachtung der Zielgrößenwerte im Versuchsplan für den Bauxit IMF2 ist festzustellen, dass das allgemeine Ziel eines  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalts < 2 Gew.-% zunächst nicht erreicht werden kann. Die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte liegen hier zwischen 2,66 Gew.-% (Versuch IMF2\_HCl.1.25) und 20,52 Gew.-% (IMF2\_HCl.1.38), während die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte zwischen 67,04 Gew.-% (IMF2\_HCl.1.38) und 87,30 Gew.-% (Versuche IMF2\_HCl.1.5 und IMF2\_HCl.1.37) liegen. Auszüge aus den Röntgenfluoreszenzanalysen der entsprechenden Versuche zeigt Tabelle 32.

Tabelle 32: Auszüge aus den Röntgenfluoreszenzanalysen von Bauxit IMF2, IMF2\_HCl.1.5, IMF2\_HCl.1.25, IMF2\_HCl.1.37 und IMF2\_HCl.1.38

Komponente	Massenanteil in Gew.-%				
	Bauxit IMF2	IMF2_HCl.1.5	IMF2_HCl.1.25	IMF2_HCl.1.37	IMF2_HCl.1.38
$\text{Al}_2\text{O}_3$	64,30	87,30	87,23	87,30	67,04
$\text{SiO}_2$	5,02	5,45	5,97	5,71	8,47
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	23,99	3,02	2,66	2,79	20,52
$\text{TiO}_2$	2,96	3,59	3,50	3,51	3,02
$\text{CaO}$	2,93	0,03	0,03	0,03	0,08
$\text{MgO}$	0,20	0,12	0,15	0,15	0,25
$\text{K}_2\text{O}$	0,14	0,13	0,15	0,15	0,23

Hier ist festzustellen, dass bei Versuch IMF2\_HCl.1.38, der den höchsten Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt und den niedrigsten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt im gesamten Versuchsplan aufweist, der SiO<sub>2</sub>-Gehalt besonders hoch ist.

### Diasporischer Bauxit IMC2

Innerhalb des Versuchsplans für Bauxit IMC2 kann ebenfalls kein Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt < 2 Gew.-% erreicht werden (vgl. Anhang 1.2). Der niedrigste Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt liegt bei 2,52 Gew.-% (Versuch IMC2\_HCl.1.40), der höchste bei 19,47 Gew.-% (Versuch IMC2\_HCl.1.27). Gleichzeitig werden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte zwischen 70,04 Gew.-% (Versuch IMC2\_HCl.1.27) und 83,90 Gew.-% (Versuch IMC2\_HCl.1.40) erzielt. Wie bei Na1, IMC1 und IMC2 korreliert auch hier der höchste Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt mit dem niedrigsten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt, während die Umkehrung nicht gilt. Die Auszüge aus den Röntgenfluoreszenzanalysen der genannten Versuche in Tabelle 33 zeigen, dass besonders bei niedrigen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalten hohe SiO<sub>2</sub>-Gehalte gemessen werden können.

Tabelle 33: Auszüge aus den Röntgenfluoreszenzanalysen von Bauxit IMC2, IMC2\_HCl.1.27, IMC2\_HCl.1.28, IMC2\_HCl.1.33 und IMC2\_HCl.1.40

Komponente	Massenanteil in Gew.-%				
	Bauxit IMC2	IMC2_HCl.1.27	IMC2_HCl.1.28	IMC2_HCl.1.33	IMC2_HCl.1.40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61,90	70,04	83,90	81,02	82,19
SiO <sub>2</sub>	5,54	4,90	7,81	10,42	9,17
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,52	19,47	2,64	2,55	2,52
TiO <sub>2</sub>	3,30	3,17	4,33	4,48	4,57
CaO	1,36	0,62	0,03	0,03	0,03
MgO	1,31	1,05	0,12	0,10	0,13
K <sub>2</sub> O	0,39	0,21	0,60	0,76	0,78

### Vergleich der Masseverluste

Die Betrachtung der durch die Laugungsversuche entsprechend der Versuchspläne hervorgerufenen Masseverluste für die Bauxite Na1, IMC1, IMF2 und IMC2 zeigt starke Unterschiede zwischen den Rohstoffen auf (vgl. Abbildung 37). Bei den Laugungsversuchen mit IMC1 sind vergleichsweise geringe Masseverluste zwischen 8,21 % und 1,46 % aufgetreten, wobei der durchschnittliche Masseverlust über alle 45 Versuche bei 4,37 % liegt. Bei Na1 ist die größte Spannweite zu erkennen. Hier sind Masseverluste zwischen 15,59 % und 77,91 % zu verzeichnen, wobei der Masseverlust von 77,91 % einen Ausreißer nach oben darstellt. Der Durchschnitt liegt bei 39,43 % und ist der höchste im Vergleich aller dargestellten durchschnittlichen Masseverluste. Die Masseverluste über alle Versuche aus den Versuchsplänen für IMF2 und IMC2 unterscheiden sich nur wenig. Die gesamte Spannweite bei IMF2 ist etwas größer als bei IMC2, wobei IMF2 mehr Ausreißer nach unten aufweist. Der durchschnittliche Masseverlust bei IMF2 ist mit 25,35 % etwas geringer als bei IMC2 mit 26,71 %.

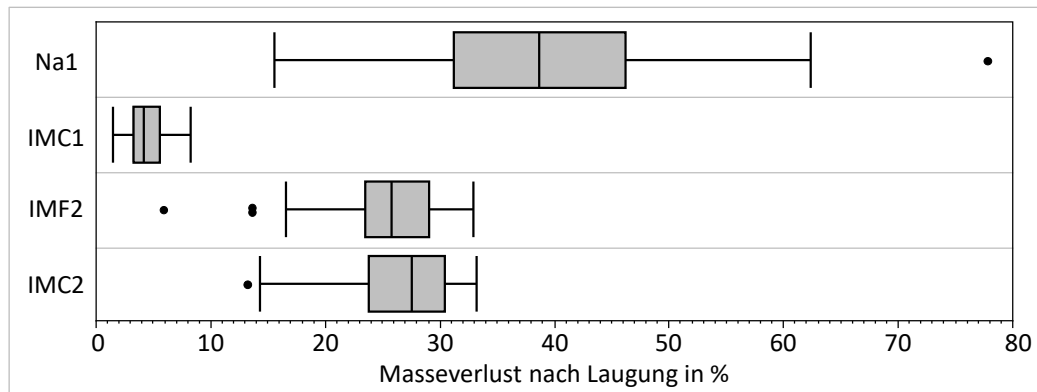


Abbildung 37: Verteilung der Masseverluste durch Laugung für die Bauxite Na1, IMC1, IMF2 und IMC2 (45 Versuche pro Bauxit entsprechend der Versuchspläne)

Insgesamt deuten die Masseverluste darauf hin, dass besonders bei dem gibbsitischen Bauxit Na1 viel Material gelöst wird. Die Streuung innerhalb der Versuche ist aber sehr groß, was zeigt, dass der Masseverlust sehr stark von den Faktoreinstellungen abhängt. Die diasporisch-böhmitischen Bauxite IMC1 und IMF2 zeigen allgemein die geringsten Masseverluste. Hier ist jedoch ein sehr starker Unterschied zwischen eisenreichem und eher eisenarmem Bauxit zu verzeichnen. Der diasporische Bauxit IMC2 zeigt ein ähnliches Verhalten wie IMF2 und kann in Bezug auf den Masseverlust zusammen mit den diasporisch-böhmitischen Bauxiten betrachtet werden.

## 4.1.2 Auswertung der Versuchspläne

Wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben, unterteilt sich die Auswertung der Versuchspläne in die Schritte Modellerstellung, Modellanpassung und Modellvalidierung. Aufgrund der Menge an generierten Zwischenergebnissen werden diese exemplarisch für Bauxit Co dargestellt und erläutert. Für alle weiteren Bauxite wird lediglich das final angepasste Modell gezeigt. Die entsprechenden Gleichungen zur Berechnung der Zielgrößenwerte sind in Anhang 2 zu finden.

### 4.1.2.1 Gibbsitische Bauxit Co

#### Modellerstellung und Modellanpassung

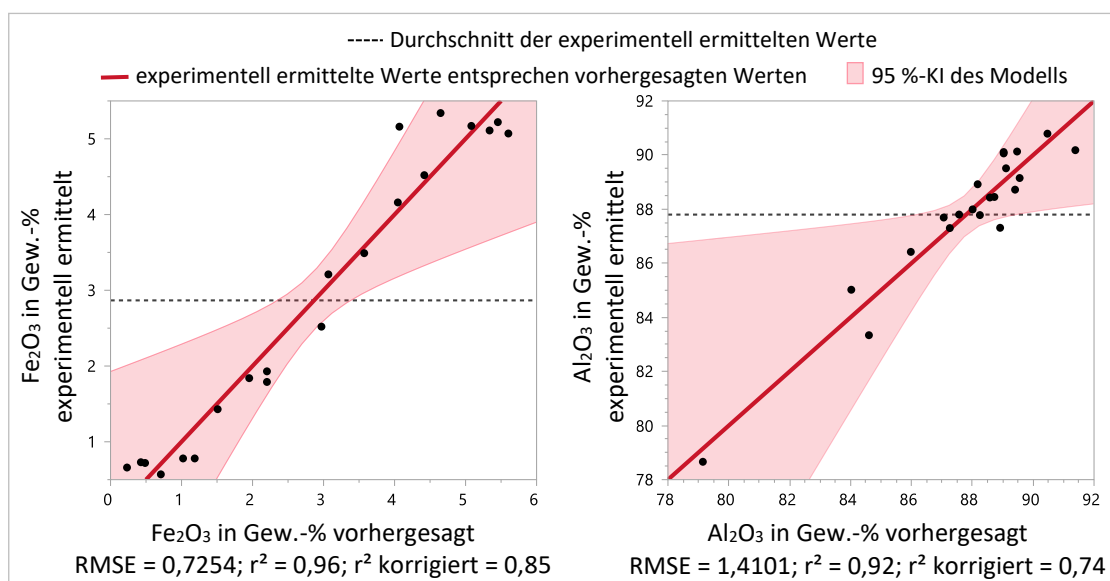
Das auf Grundlage der ermittelten Zielgrößenwerte der 21 durchgeführten Laugungsversuche erstellte Modell beruht auf der in Tabelle 34 dargestellten Effektzusammenfassung. Es sind alle untersuchten Haupteffekte, quadratischen Effekte und Zweifaktor-Wechselwirkungen enthalten. Bei Betrachtung der p-Werte ist zu erkennen, dass 8 der 14 enthaltenen Effekte einen p-Wert  $> 0,05$  besitzen und somit nicht signifikant sind. Dies weist darauf hin, dass eine weitere Modellanpassung sinnvoll ist.

Tabelle 34: Effektzusammenfassung des ursprünglichen Modells für Bauxit Co vor der Rückwärtseliminierung

Effekt	p-Wert	
c(HCl)	0,00029	
T*T	0,00328	
T	0,00336	^
c*T	0,01693	
t*t	0,02288	
c(HCl)*s/a	0,02829	
c(HCl)*c(HCl)	0,06971	
s/a*t	0,14985	
s/a*T	0,17145	
s/a	0,21434	^
t	0,23188	^
s/a*s/a	0,23408	
T*t	0,23879	
c(HCl)*t	0,45769	

^: Effekt mit übergeordnetem Effekt

Abbildung 38 stellt die zugehörigen Varianzanalysen visuell dar, indem die experimentell ermittelten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte gegen die vorhergesagten Gehalte aufgetragen sind. Insgesamt stimmen die ermittelten Werte gut mit den Vorhersagen überein, was durch die dichte Verteilung der Messpunkte entlang der roten Linien zu erkennen ist. Zudem schließt das durch die rote Fläche dargestellte 95 %-Konfidenzintervall des Modells weder den durchschnittlichen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt, noch den durchschnittlichen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt (dargestellt durch die gestrichelten schwarzen Linien) komplett ein. Das erstellte Modell ist demnach signifikant gegenüber dem „Null-Modell“, welches nur den experimentell ermittelten Mittelwert enthält. Eine weitere Anpassung durch Eliminierung nicht signifikanter Effekte könnte das Modell jedoch verbessern und zu schmalere Konfidenzintervallen führen.

Abbildung 38: Experimentell ermittelte  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte (links) und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte (rechts) in Abhängigkeit von den vorhergesagten Gehalten nach dem ursprünglichen Modell für Bauxit Co vor der Rückwärtseliminierung

Das Diagramm der Residuen gegen die berechneten Zielgrößenwerte, welches der Überprüfung der Unabhängigkeit der Standardabweichungen von den Zielgrößenwerten dient, ist in Abbildung 39 zu sehen. Hier zeigt sich, dass sowohl die Residuen des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalts als auch die Residuen des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalts relativ gleichmäßig um 0 verteilt sind. Eine genaue Betrachtung der Residuen von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  deutet jedoch darauf hin, dass bei vorhergesagten Werten zwischen 0,5 Gew.-% und 3 Gew.-% eine Tendenz zur Abweichung nach unten vorliegt. Der Box-Cox-Plot in Abbildung 40 bestätigt die nicht optimale Verteilung der Residuen. Der Wert  $\lambda = 1$  liegt auf der Grenze des angegebenen 95 %-Vertrauensbereichs, gekennzeichnet durch die Schnittpunkte der blauen Parabel mit der roten Gerade. Aus diesem Grund ist eine Box-Cox-Power-Transformation des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalts mit  $\lambda = 0$  zu empfehlen. Für den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt ist keine Transformation notwendig, da  $\lambda = 1$  deutlich innerhalb des Vertrauensbereichs liegt.

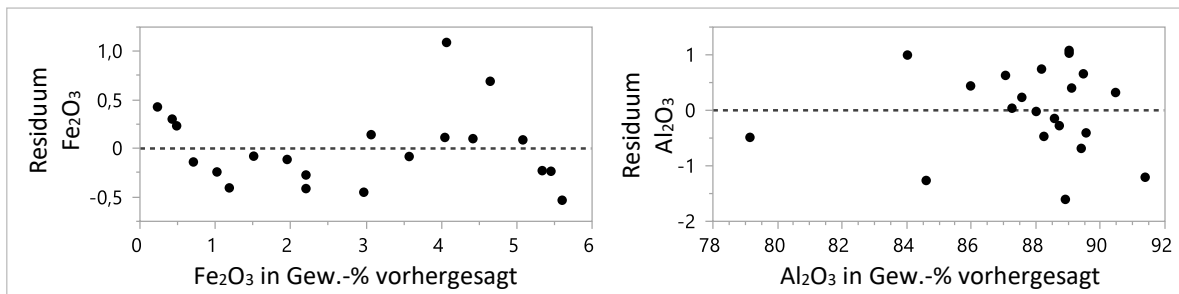


Abbildung 39: Residuen der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte (links) und der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte (rechts) in Abhängigkeit von den vorhergesagten Gehalten nach dem ursprünglichen Modell für Bauxit Co vor der Rückwärtseliminierung

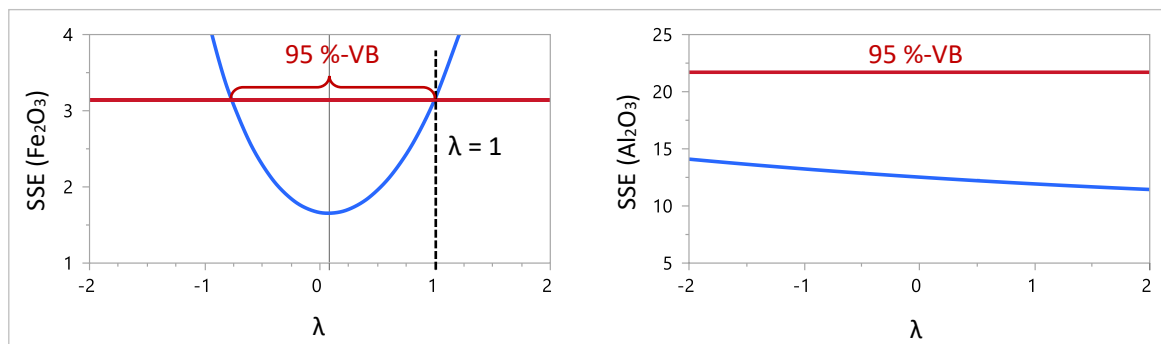


Abbildung 40: Box-Cox-Plot für den  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt (links) und den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt (rechts) nach dem ursprünglichen Modell für Bauxit Co vor der Rückwärtseliminierung

Durch die Box-Cox-Power-Transformation mit  $\lambda = 0$  wurde dem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt der transformierte Zielgrößenwert  $\text{BoxCox}(\text{Fe}_2\text{O}_3, 0)$  zugeordnet, welcher nach

$$\text{BoxCox}(\text{Fe}_2\text{O}_3, 0) = \sqrt[21]{\prod_{i=1}^{21} \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \ln(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = 2,1659391274 \cdot \ln(\text{Fe}_2\text{O}_3) \quad (44)$$

berechnet wird.



Die angepassten Diagramme in Abbildung 41 zeigen, dass sich die Signifikanz des Modells zur Vorhersage des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalts durch die Transformation verbessert hat. Das rot hinterlegte Konfidenzintervall ist schmaler geworden und die Werte  $r^2$  und  $r^2$  korrigiert haben sich erhöht. Weiterhin sind die Residuen nach der Transformation gleichmäßiger um 0 verteilt.

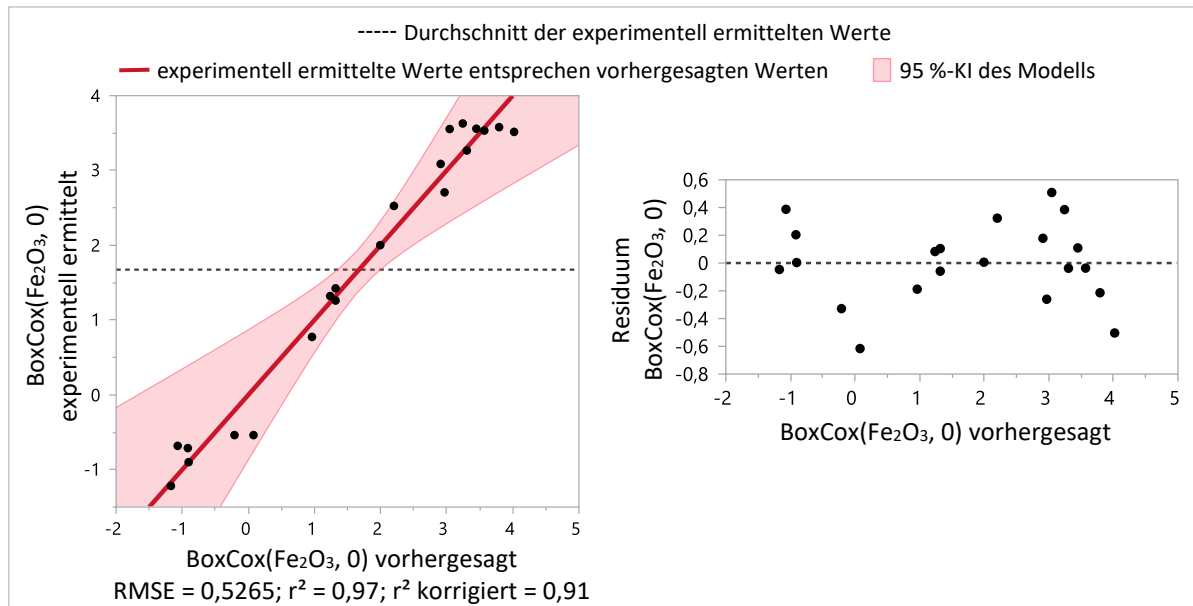


Abbildung 41: Experimentell ermittelte Box-Cox-Power-transformierte  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte (links) sowie zugehörige Residuen (rechts) in Abhängigkeit von den vorhergesagten transformierten Gehalten nach dem ursprünglichen Modell für Bauxit Co vor der Rückwärtseliminierung

In der Effektzusammenfassung werden durch die Box-Cox-Power-Transformation keine großen Veränderungen hervorgerufen. Dort sind weiterhin 8 der 14 Effekte nicht signifikant. Lediglich die genaue Reihenfolge der Effekte sowie einzelne p-Werte haben sich geringfügig verändert. Somit bleibt eine Modellanpassung durch Rückwärtseliminierung weiterhin notwendig. Aus diesem Grund wurden nacheinander die Effekte  $c(\text{HCl})$ ,  $T^*t$ ,  $t$  und  $s/a*s/a$  aus dem Modell entfernt, sodass ein angepasstes Modell mit weniger Effekten entstand.

Tabelle 35 zeigt die Effektzusammenfassung des nach der Box-Cox-Power-Transformation von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und anschließender Rückwärtseliminierung angepassten Modells. Sie enthält 10 statt bisher 14 Effekte. Auch in dieser Effektzusammenfassung sind nicht alle Effekte signifikant. Dennoch ist eine weitere Modellanpassung nicht sinnvoll. Die Haupteffekte  $s/a$  und  $t$  dürfen nicht eliminiert werden, da sie übergeordnete Effekte besitzen, die signifikant sind. Dies bedeutet, dass im Modell signifikante quadratische oder Zweifaktor-Wechselwirkungen von  $s/a$  und  $t$  enthalten sind. Weiterhin ist die quadratische Wechselwirkung  $c*c$  mit dem p-Wert 0,07304 nicht signifikant. In diesem Fall wurde jedoch die individuelle Entscheidung getroffen, diesen Effekt im Modell zu belassen, da sich die Modellanpassung ansonsten stark verschlechtern würde.

Tabelle 35: Effektzusammenfassung des angepassten Modells für Bauxit Co

Effekt	p-Wert	
c(HCl)	0,00000	
T	0,00001	
c*T	0,00013	
T*T	0,00188	
t*t	0,01069	
c(HCl)*s/a	0,02521	
s/a*t	0,03191	
c*c	0,07304	
t	0,17064	^
s/a	0,18854	^

^: Effekt mit übergeordnetem Effekt

Die abschließende Überprüfung der Modellgüte in Abbildung 42 zeigt, dass das angepasste Modell für beide Zielgrößen signifikant ist. Im Vergleich des Diagramms für  $\text{BoxCox}(\text{Fe}_2\text{O}_3, 0)$  mit dem Diagramm für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist festzustellen, dass bei  $\text{BoxCox}(\text{Fe}_2\text{O}_3, 0)$  ein deutlich schmaleres Konfidenzintervall vorliegt. Dies spiegelt sich ebenfalls in den Werten für RMSE,  $r^2$  und  $r^2$  korrigiert wider. Mit  $r^2 = 0,97$  und  $r^2$  korrigiert =  $0,94$  ist die Anpassungsgüte für  $\text{BoxCox}(\text{Fe}_2\text{O}_3, 0)$  und damit für  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sehr gut.  $r^2 = 0,84$  und  $r^2$  korrigiert =  $0,68$  bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zeigen eine deutlich schlechtere Modellanpassung, die jedoch im Hinblick auf die Anwendung des Modells in Verbindung mit einem Naturrohstoff akzeptabel ist. Die detaillierten Varianzanalysen der Modellanpassung sind in Anhang 2.1 zu finden.

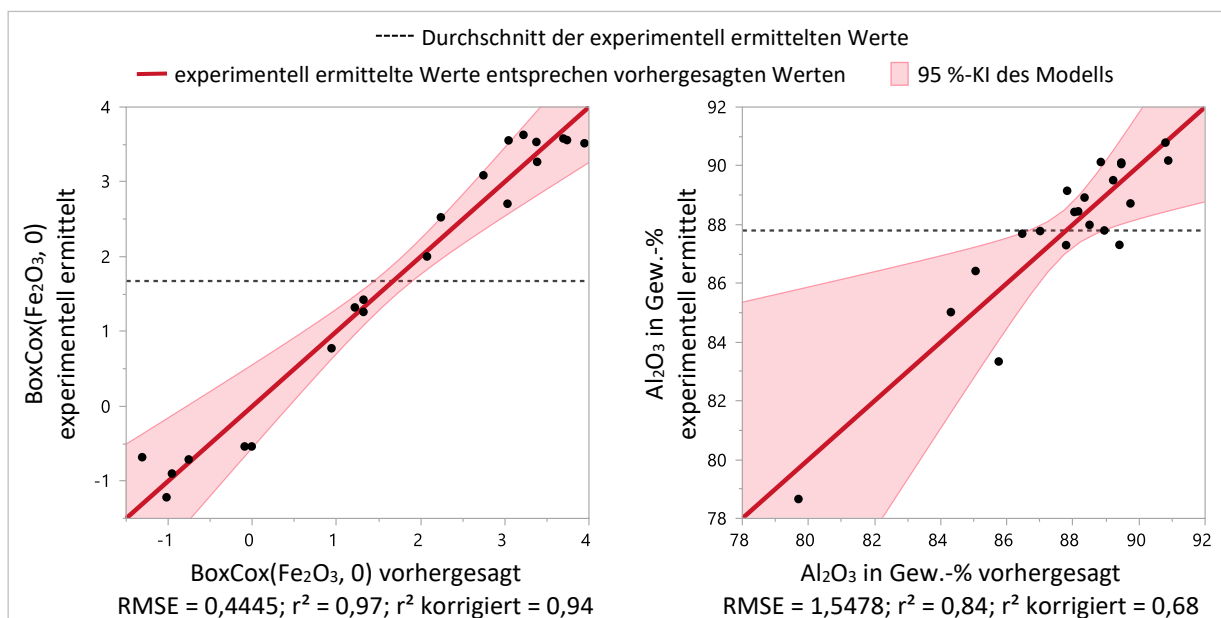


Abbildung 42: Experimentell ermittelte Box-Cox-Power-transformierte  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte (links) und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte (rechts) in Abhängigkeit von den vorhergesagten (transformierten) Gehalten nach dem angepassten Modell für Bauxit Co

Die Normalverteilung der Residuen als Voraussetzung zur Anwendung der durchgeführten statistischen Tests wird durch ihre Darstellung im Normal-Quantil-Diagramm in Abbildung 43 überprüft. Alle Residuen sind hier entlang der roten Linien angeordnet und liegen innerhalb der, durch die gestrichelten Linien gekennzeichneten, Konfidenzbereiche. Somit gibt es keine Veranlassung am Vorliegen einer Normalverteilung zu zweifeln.

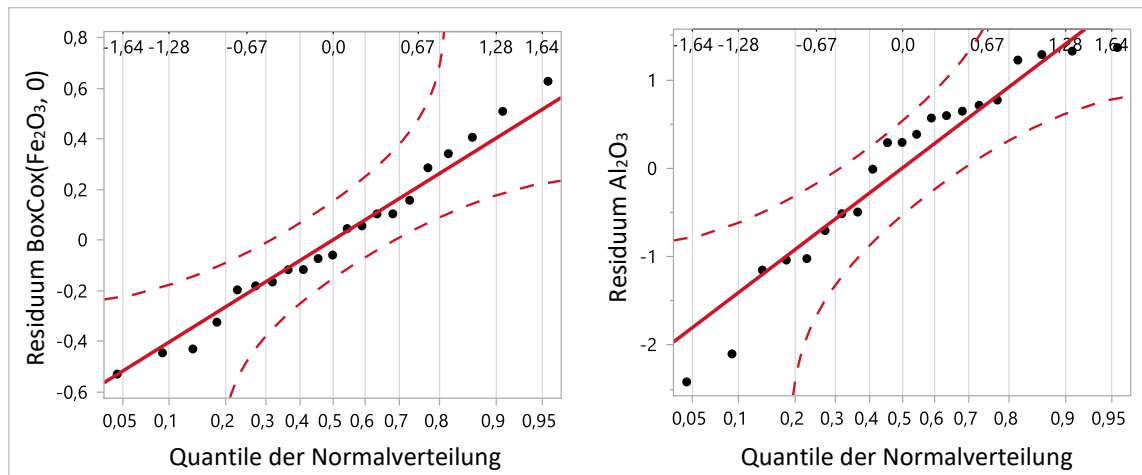


Abbildung 43: Normal-Quantil-Diagramm der Residuen der Box-Cox-Power-transformierten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte (links) und der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte (rechts) nach dem angepassten Modell für Bauxit Co

Die Auswertung der finalen Modellanpassung zeigt, dass die Konzentration  $c(\text{HCl})$  den insgesamt größten Einfluss auf das Laugungsergebnis hat (vgl. Tabelle 35). Die Laugungstemperatur  $T$  beeinflusst das Gesamtergebnis ebenfalls stark und muss zudem in Wechselwirkung mit  $c(\text{HCl})$  berücksichtigt werden. Das Feststoff-Säure-Verhältnis  $s/a$  sowie die Laugungszeit  $t$  haben selbst weniger Einfluss, dürfen jedoch nicht vollständig vernachlässigt werden. Vor allem  $t$  hat, wie auch  $T$ , einen signifikanten quadratischen Einfluss.

Um die Einflüsse der Effekte auf die einzelnen Zielgrößen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt (bzw.  $\text{BoxCox}(\text{Fe}_2\text{O}_3, 0)$ ) und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt genauer erfassen zu können, sind in Tabelle 36 die Parameterschätzer für jeden Effekt und jede Zielgröße aufgeführt. Ihr Betrag ist ein Maß für die Größe ihres Einflusses auf die jeweilige Zielgröße. Signifikante  $p$ -Werte sind grün hervorgehoben. Besonders auffällig ist, dass  $c(\text{HCl})$  in der Effekttabelle (vgl. Tabelle 35) an erster Position steht und somit als hoch signifikanter Effekt gesehen wird. Die Parameterschätzer zeigen jedoch, dass  $c(\text{HCl})$  für die Zielgröße  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nicht signifikant ist und bei einem alleinigen Modell für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vermutlich keine Berücksichtigung finden würde. Bei einem Modell für  $\text{BoxCox}(\text{Fe}_2\text{O}_3, 0)$  darf  $c(\text{HCl})$  hingegen nicht aus der Anpassung entfernt werden. Hier haben  $c(\text{HCl})$  und  $T$  die größten Einflüsse, was durch die betragsmäßig größten Schätzer verdeutlicht wird. Für die Vorhersage des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalts besitzen  $T$  und  $T^*T$  die größte Bedeutung. Auch hier sind die Beträge der entsprechenden Schätzer vergleichsweise hoch.

Tabelle 36: Parameterschätzer für BoxCox( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0) und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach dem angepassten Modell für Bauxit Co

Effekt	BoxCox( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0)		$\text{Al}_2\text{O}_3$	
	Schätzer	p-Wert	Schätzer	p-Wert
c(HCl)	-1,422049	< 0,0001	-0,653915	0,1528
s/a	0,1030934	0,4330	0,6201191	0,1885
T	-1,096375	< 0,0001	-1,71117	0,0027
t	-0,19512	0,1706	-0,658706	0,1828
c(HCl)*c(HCl)	0,4793831	0,0730	-0,710355	0,4139
c(HCl)*s/a	-0,006301	0,9651	1,285718	0,0252
c(HCl)*T	-0,833119	0,0001	-1,404909	0,0156
T*T	0,6279963	0,0221	-3,381101	0,0019
s/a*t	0,3770527	0,0319	-0,58318	0,2943
t*t	0,664844	0,0107	2,0411623	0,0201
Achsenabschnitt	1,3201794	< 0,0001	89,465148	< 0,0001

Ausgehend von den Parameterschätzern wurde zur Berechnung jeder Zielgröße eine Vorhersageformel erstellt (vgl. Anhang 2.1). Ihre Visualisierung erfolgt durch die Vorhersageanalyse in Abbildung 44. Dort sind der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt sowie der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt in Abhängigkeit aller im Modell enthaltenen Faktoren zu sehen. In der Software JMP® Pro ist die Vorhersageanalyse als dynamische Abbildung realisiert, die sich bei Veränderung eines Faktors anpasst, da aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Faktoren die Änderung eines Faktors den Verlauf der Kurve eines anderen Faktors beeinflusst. Die Faktoreinstellungen in Abbildung 44 zeigen die durch JMP® Pro vorhergesagten optimalen Faktoreinstellungen mit der maximalen Wünschbarkeit (Kompromiss zwischen möglichst niedrigem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt < 2 Gew.-% und gleichzeitig hohem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt). Es ist zu erkennen, dass beispielsweise bei gleichbleibenden Einstellungen für c(HCl), s/a und t eine Erhöhung von T zu einer Verringerung des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalts führt. Gleichzeitig würde aber ebenfalls der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt stark verringert werden. Eine niedrigere Laugungstemperatur T würde zu einer Erhöhung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalts aber gleichzeitig auch zu einer Erhöhung des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalts führen. Somit ist die angegebene Laugungstemperatur T = 65 °C ein Kompromiss, bei dem akzeptable Werte für beide Zielgrößen erzielt werden. Die bei diesen Einstellungen vorhergesagten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte (schwarz) sowie ihre 95 %-Konfidenzintervalle (blau) sind rechts neben den Diagrammen zu sehen.

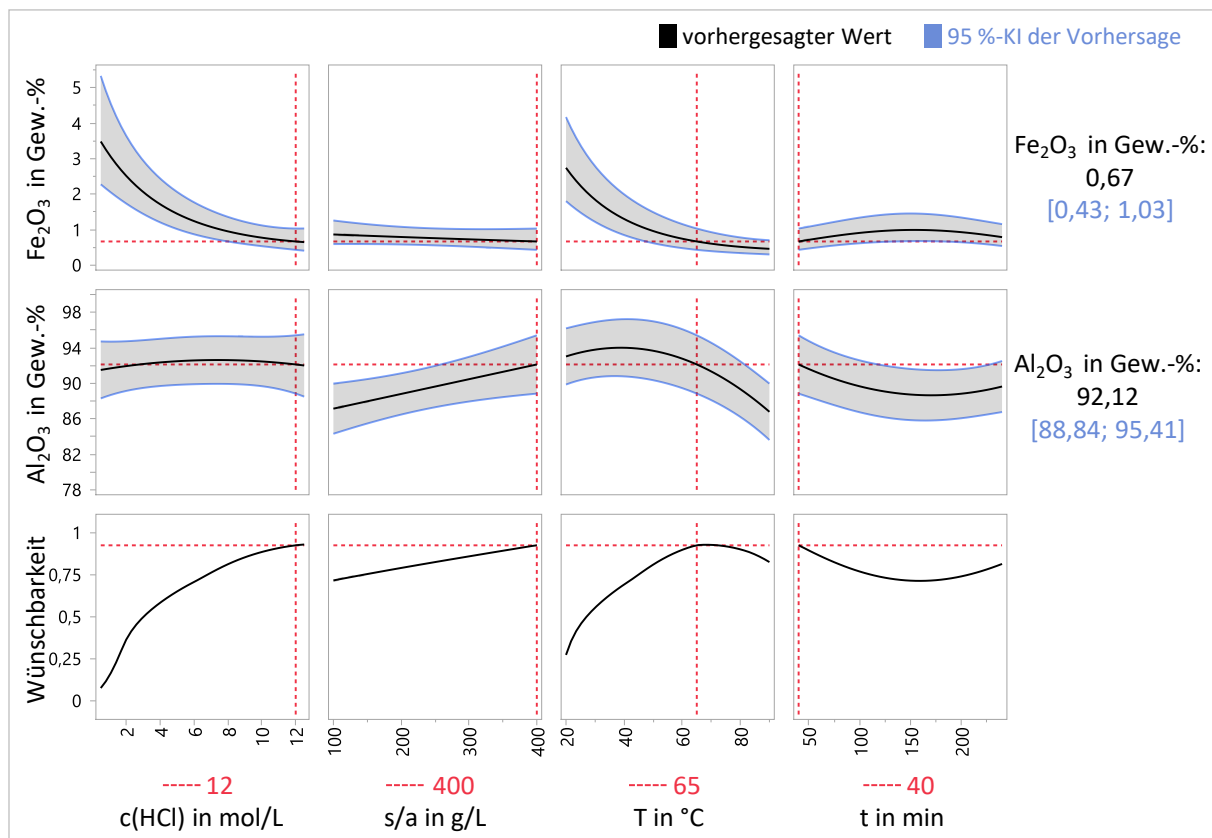


Abbildung 44: Vorhersageanalyse für den  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt mit maximaler Wünschbarkeit nach dem angepassten Modell für Bauxit Co

### Modellvalidierung

Mithilfe der Vorhersageanalyse in Abbildung 44 können Versuche zur Validierung des angepassten Modells geplant werden, indem verschiedene Faktoreinstellungen ausgewählt und die vorhergesagten Werte für den  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt abgelesen werden. Nach der Realisierung der entsprechenden Versuche wurden die experimentell ermittelten Zielgrößenwerte mit den Vorhersagen abgeglichen. Dies ist in Tabelle 37 sowie in Abbildung 45 zu sehen. Für vier der fünf durchgeführten Validierungsversuche liegt der experimentell ermittelte  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt im vorhergesagten Konfidenzintervall, welches durch die blauen Kurven begrenzt wird. Der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt bei Versuch Co\_HCl.2.2 ist jedoch etwas höher als vorhergesagt und liegt um 0,01 % außerhalb des Intervalls. Der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt des entsprechenden Versuchs liegt im entsprechenden Vorhersagebereich. Für Versuch Co\_HCl.2.3 liegt der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt auf dem Rand des 95 %-Konfidenzintervalls. Der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt weicht gleichzeitig stark nach unten ab und beträgt 77,23 Gew.-% bei einer unteren Grenze des Konfidenzintervalls von 82,64 Gew.-%. In diesem Fall scheint die Vorhersage somit nicht exakt zutreffend zu sein. Die Realisierung der in Abbildung 44 dargestellten optimalen Faktoreinstellungen (entspricht Versuch Co\_HCl.2.1 in Tabelle 37) zeigt hingegen eine gute Übereinstimmung mit der Vorhersage innerhalb der angegebenen 95 %-Konfidenzintervalle.

Die geschätzten Standardfehler der Regression RASE der Validierungsversuche (Validierungssatz) sind mit 0,56965 und 3,7451 statt 0,30676 und 1,0681 etwas höher als die geschätzten Standardfehler der zur Modellbildung verwendeten Versuche (Trainingsatz). Bei Einbezug der Größenordnungen der erfassten Zielgrößen liegen diese Werte dennoch in einem annehmbaren Bereich.

Tabelle 37: Faktoreinstellungen, Vorhersagen und ermittelte Zielgrößenwerte der Validierungsversuche zum angepassten Modell für Bauxit Co

Versuchsbezeichnung	c(HCl) in mol/L	s/a in g/L	T in °C	t in min	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Gew.-%		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Gew.-%	
					vorhergesagt	experimentell	vorhergesagt	experimentell
Co_HCl.2.1	12,00	400	65	40	0,67 [0,43; 1,03]	0,78	83,12 [88,84; 95,41]	90,25
Co_HCl.2.2	8,81	400	60	40	0,94 [0,65; 1,35]	1,36	93,11 [90,36; 95,86]	90,39
Co_HCl.2.3	9,00	250	90	240	0,65 [0,50; 0,85]	0,85	84,67 [82,64; 86,70]	77,23
Co_HCl.2.4	9,00	400	90	120	0,98 [0,73; 1,33]	0,80	84,82 [82,55; 87,10]	86,32
Co_HCl.2.5	10,86	400	57	240	1,01 [0,72; 1,41]	0,77	90,77 [88,23; 93,30]	89,50

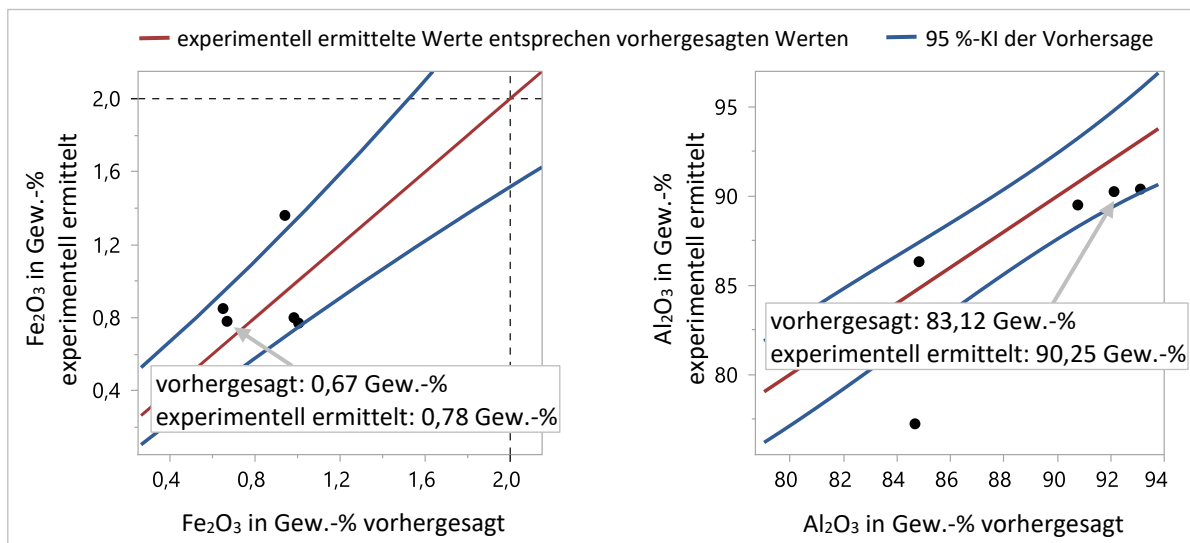


Abbildung 45: Experimentell ermittelte Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte (links) und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte (rechts) in Abhängigkeit von den vorhergesagten Gehalten der Validierungsversuche nach dem angepassten Modell für Bauxit Co

#### 4.1.2.2 Gibbsitischer Bauxit Na1

##### Modellerstellung und Modellanpassung

Zur Anpassung des Modells für Bauxit Na1 wurde ebenfalls eine Box-Cox-Power-Transformation des Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalts durchgeführt. Nach Auswertung des Box-Cox-Plots wurde dazu  $\lambda = -0,5$  gewählt und dem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt der transformierte Zielgrößenwert  $\text{BoxCox}(\text{Fe}_2\text{O}_3, -0,5)$  zugeordnet, welcher nach

$$\text{BoxCox}(\text{Fe}_2\text{O}_3, -0,5) = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3^{-0,5} - 1}{(-0,5) \cdot \sqrt[45]{\prod_{i=1}^{45} \text{Fe}_2\text{O}_3}}^{-0,5-1} = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3^{-0,5} - 1}{-0,033299021} \quad (45)$$

berechnet wird. Für die Zielgröße  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt wurde keine Transformation durchgeführt.

Die anschließende Rückwärtseliminierung führte dazu, dass nacheinander die Effekte  $s/a*s/a$ ,  $s/a*T$ ,  $s/a*t$ ,  $s/a*KF$  und  $t*t$  aus dem Modell entfernt wurden. Die Effektzusammenfassung in Tabelle 38 zeigt, dass im finalen Modell 14 Effekte enthalten sind. Von diesen 14 Effekten sind 13 Effekte signifikant.  $c(\text{HCl})*KF$  ist nicht signifikant, bleibt aber zur Verbesserung der Anpassungsgüte im Modell enthalten.

Tabelle 38: Effektzusammenfassung des angepassten Modells für Bauxit Na1

Effekt	p-Wert	
T	0,00000	
$c(\text{HCl})*T$	0,00000	
$c(\text{HCl})$	0,00000	^
t	0,00000	
KF	0,00015	
s/a	0,00137	
$T*t$	0,00201	
$T*T$	0,00916	
$T*KF$	0,01691	
$c(\text{HCl})*t$	0,01701	
$c(\text{HCl})*c(\text{HCl})$	0,02327	
$t*KF$	0,02718	
$c(\text{HCl})*s/a$	0,02743	
$c(\text{HCl})*KF$	0,05233	

^: Effekt mit übergeordnetem Effekt

Abbildung 46 verdeutlicht, dass das angepasste Modell eine gute Anpassung an die 45 experimentell ermittelten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte bietet. Alle Punkte liegen nahe der beiden roten Geraden, die eine exakte Übereinstimmung der experimentell ermittelten mit den durch das Modell vorhergesagten Werten anzeigen. Die 95 %-Konfidenzbereiche der Modellanpassung beider Zielgrößen sind relativ schmal und zeigen eine hohe Signifikanz. Die Signifikanz des Modells wird durch die hohen Werte von  $r^2$  ( $r^2 > 0,9$ ) und  $r^2$  korrigiert ( $r^2$  korrigiert  $> 0,8$ ) bestätigt. Weitere Details zur Varianzanalyse sind Anhang 2.2 zu entnehmen. Ebenso sind dort die Normal-Quantil-Diagramme der Residuen zu finden, die eine Normalverteilung der Residuen bestätigen.

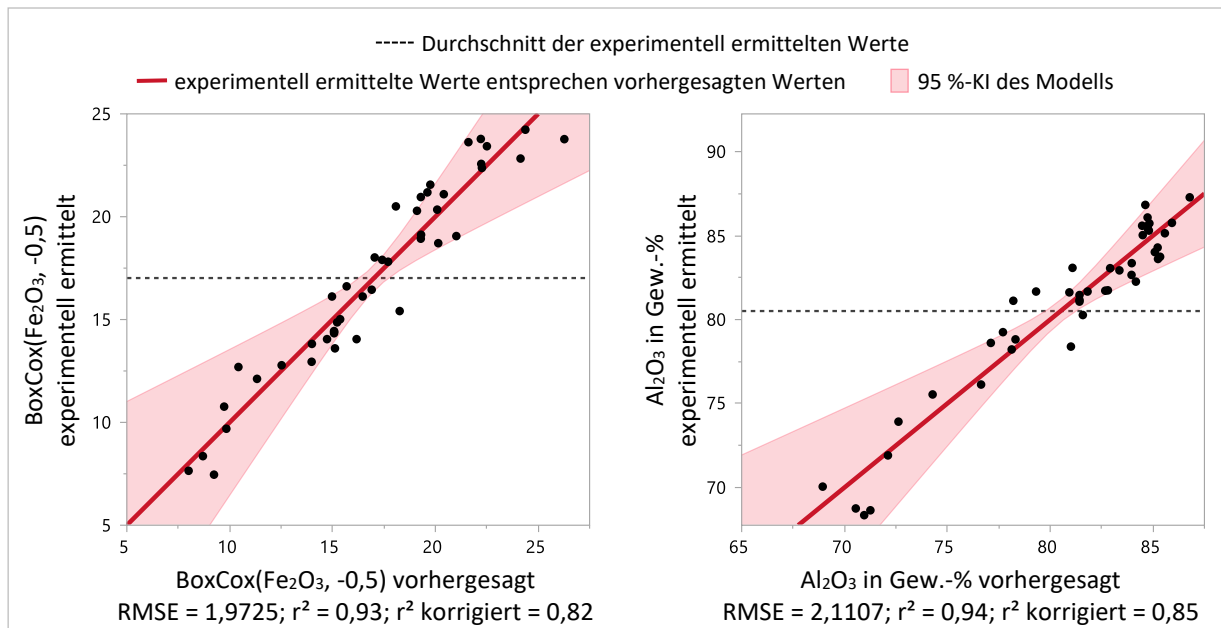


Abbildung 46: Experimentell ermittelte Box-Cox-Power-transformierte  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte (links) und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte (rechts) in Abhängigkeit von den vorhergesagten (transformierten) Gehalten nach dem angepassten Modell für Bauxit Na1

Die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte im Bauxit Na1 nach der Laugung werden besonders durch die Laugungstemperatur  $T$  sowie die Säurekonzentration  $c(\text{HCl})$  beeinflusst. Diese beiden Faktoren spielen sowohl einzeln als auch in Kombination eine entscheidende Rolle für das Laugungsergebnis. Insgesamt scheinen jedoch alle Haupteffekte selbst einen größeren Einfluss als die Wechselwirkungen auszuüben.

Bei Betrachtung der Parameterschätzer für die einzelnen Zielgrößen (vgl. Anhang 2.2) zeigt sich, dass in Bezug auf die Zielgröße  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt bzw. die transformierte Zielgröße  $\text{BoxCox}(\text{Fe}_2\text{O}_3, -0,5)$  nur die fünf Haupteffekte sowie die Zweifaktor-Wechselwirkung  $t^*KF$  für  $KF = \text{Na11}$  signifikant sind. Alle weiteren in das Modell aufgenommenen Effekte sind zur Anpassung der Zielgröße  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt enthalten. In Bezug auf den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt sind alle in das Modell aufgenommenen Haupteffekte und Wechselwirkungen bis auf  $s/a$  signifikant. Für Wechselwirkungen mit der Kornfraktion  $KF$  zeigt sich jedoch, dass diese nur für  $KF = \text{Na11}$  und im Fall der Wechselwirkung  $T^*KF$  zusätzlich für  $KF = \text{Na15}$  signifikant sind. Dies führt dazu, dass die Wechselwirkung  $c(\text{HCl})^*KF$  für das gesamte Modell nicht signifikant ist (vgl. Tabelle 38), sich die Anpassungsgüte für den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt, insbesondere bei  $KF = \text{Na11}$ , aber stark verschlechtert. Aus diesem Grund wurde entschieden, diesen Effekt trotz des nicht signifikanten  $p$ -Werts im Modell zu belassen.

Die Vorhersageanalyse in Abbildung 47 zeigt die vorhergesagten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte für die optimalen Faktoreinstellungen. Die optimalen Einstellungen befinden sich für die Faktoren  $c(\text{HCl})$ ,  $T$  und  $t$  am oberen Rand des Experimentalbereichs, für  $s/a$  am unteren. Für den Faktor  $KF$  scheint die mittlere Faktorstufe  $KF = \text{Na13}$  die optimale Einstellung zu sein. Die Darstellung der Wünschbarkeit in



Abhängigkeit der Kornfraktion KF zeigt, dass bei Verwendung verschiedener Kornfraktionen große Unterschiede in den Laugungsergebnissen zu erwarten sind. Insgesamt scheinen KF = Na12 und KF = Na13 die besten Laugungsergebnisse, KF = Na11 und KF = Na15 die schlechtesten Ergebnisse zu generieren.

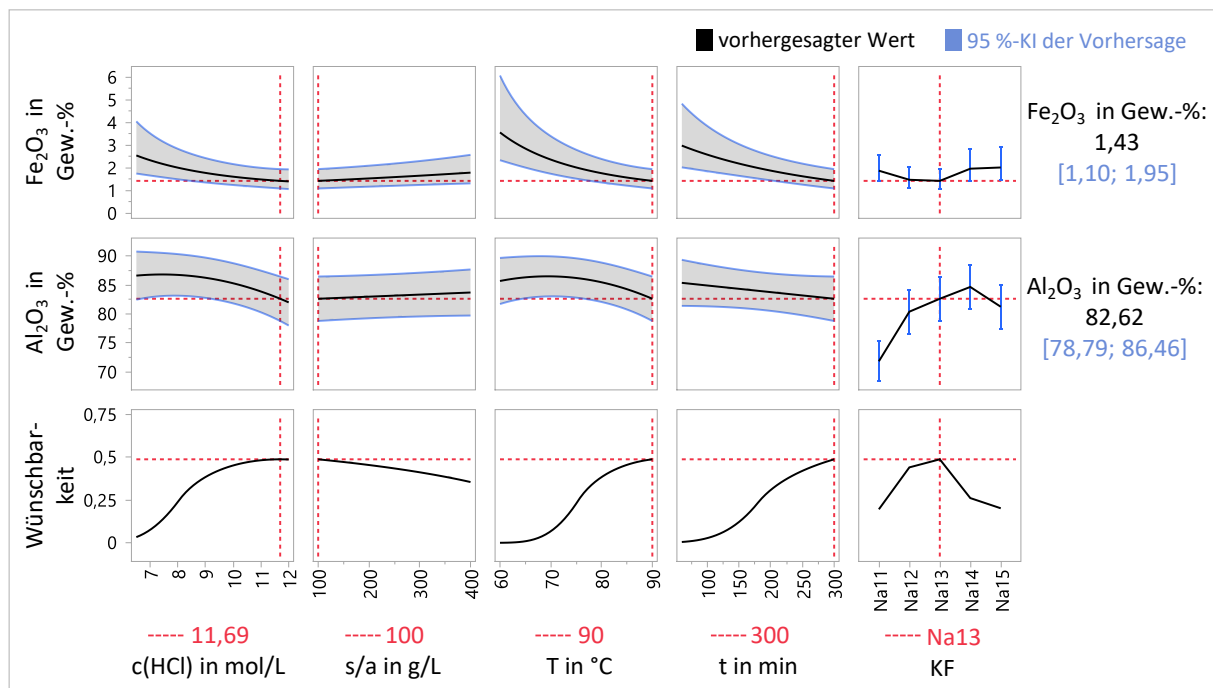


Abbildung 47: Vorhersageanalyse für den Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt mit maximaler Wünschbarkeit nach dem angepassten Modell für Bauxit Na1

### Modellvalidierung

Bei den zur Modellvalidierung durchgeführten Versuchen handelt es sich um elf Versuche mit unterschiedlichen Faktoreinstellungen. Die genauen Faktoreinstellungen sowie die vorhergesagten Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte sind Tabelle 39 zu entnehmen. Unter diesen elf Validierungsversuchen befinden sich als Versuch Na1\_HCl.5.1 die in der Vorhersageanalyse in Abbildung 47 als optimal angegebenen Faktoreinstellungen sowie als optimal vorhergesagte Faktoreinstellungen für jede mögliche Faktorstufe von KF.

Tabelle 39: Faktoreinstellungen, Vorhersagen und ermittelte Zielgrößenwerte der Validierungsversuche zum angepassten Modell für Bauxit Na1

Versuchs- bezeichnung	c(HCl) in mol/L	s/a in g/L	T in °C	t in min	KF	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Gew.-%		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Gew.-%	
						vorhergesagt	experimentell	vorhergesagt	experimentell
Na1_HCl.5.1	11,69	100	90	300	Na13	1,43 [1,10; 1,95]	1,41	82,62 [78,79; 86,47]	81,87
Na1_HCl.5.2	12	250	90	300	Na13	1,57 [1,18; 2,18]	2,10	82,66 [78,78; 86,55]	83,81
Na1_HCl.5.3	11,55	100	90	300	Na12	1,49 [1,14; 2,03]	1,48	80,73 [76,98; 84,48]	78,38
Na1_HCl.5.4	12	100	90	300	Na14	1,94 [1,41; 2,84]	1,58	84,14 [80,15; 88,13]	84,73
Na1_HCl.5.5	11,76	100	90	300	Na15	2,02 [1,47; 2,94]	1,59	81,13 [77,26; 85,00]	86,04
Na1_HCl.5.6	12	100	75	300	Na12	1,91 [1,44; 2,65]	1,89	84,33 [80,80; 87,85]	84,57
Na1_HCl.5.7	12	250	85	300	Na13	1,74 [1,33; 2,34]	2,00	84,42 [80,90; 87,85]	85,03
Na1_HCl.5.8	12	150	85	240	Na13	1,89 [1,47; 2,52]	1,74	84,46 [81,36; 87,56]	85,22
Na1_HCl.5.9	11,56	100	90	300	Na11	1,89 [1,44; 2,58]	1,59	72,21 [68,83; 75,59]	71,19
Na1_HCl.5.10	12	150	90	280	Na14	2,15 [1,57; 3,12]	1,92	84,36 [80,64; 88,07]	84,76
Na1_HCl.5.11	12	200	85	280	Na12	1,79 [1,38; 2,40]	2,17	82,25 [78,96; 85,55]	83,10

Abbildung 48 zeigt beispielhaft die Vorhersageanalyse der optimalen Faktoreinstellungen bei Fixierung der Kornfraktion KF = Na15 (erkennbar an der durchgezogenen roten Linie im Vergleich zu den gestrichelten roten Linien bei den anderen Faktoren). Nach dieser Vorhersage könnte bei Verwendung der Kornfraktion KF = Na15 möglicherweise ein Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt ≤ 2 Gew.-% erreicht werden. Das vorhergesagte Intervall liegt jedoch zu einem großen Teil über diesem Massenanteil, womit auch ein Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt > 2 Gew.-% dem Modell entsprechen würde. Für alle weiteren Kornfraktionen zeigt die Vorhersageanalyse einen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt < 2 Gew.-% im Zusammenhang mit der maximalen Wünschbarkeit an. Alle zugehörigen Konfidenzintervalle schließen jedoch ebenfalls Werte > 2 Gew.-% mit ein.

Beim Vergleich der Vorhersageanalysen in Abbildung 47 und Abbildung 48 wird noch einmal deutlich, dass die Einstellung eines Faktors starke Auswirkungen auf die optimalen Einstellungen anderer Faktoren hat. Bei der Einstellung KF = Na13 hat der Graph der Wünschbarkeit in Abhängigkeit der Laugungstemperatur T beispielsweise einen sigmoidalen Verlauf. Bei der Einstellung KF = Na15 zeigt der entsprechende Graph einen eher exponentiellen Verlauf.

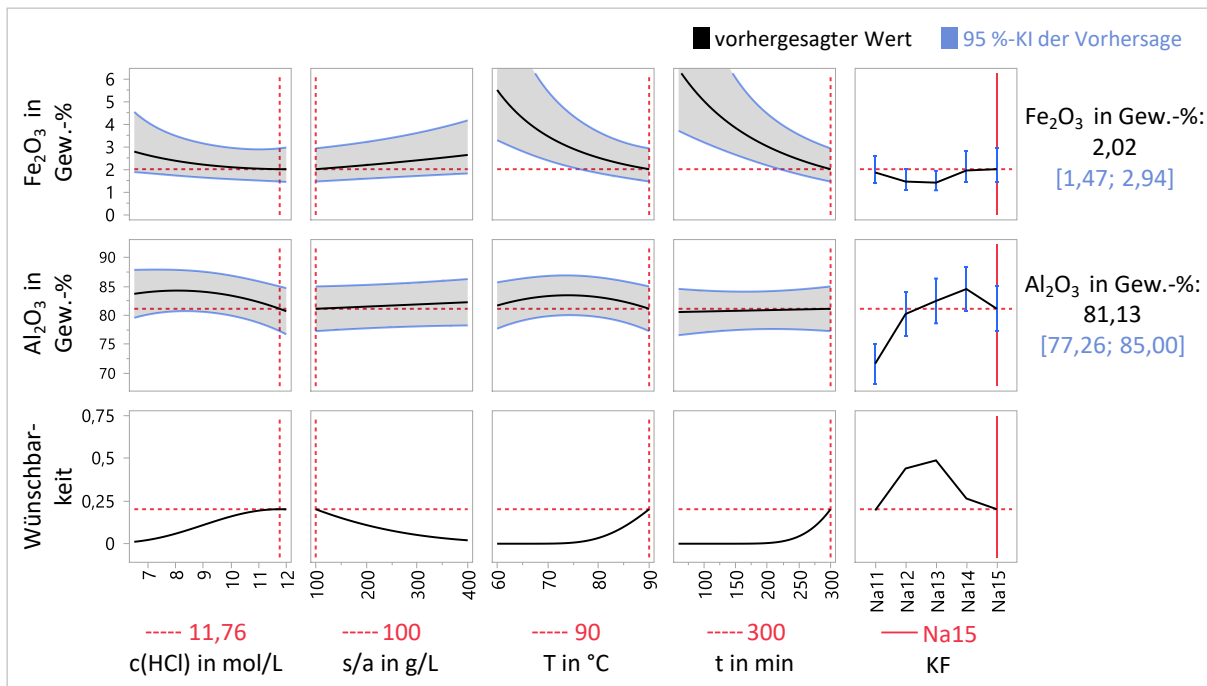


Abbildung 48: Vorhersageanalyse für den  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt mit maximaler Wünschbarkeit bei  $\text{KF} = \text{Na15}$  nach dem angepassten Modell für Bauxit Na1

Nach Realisierung der elf Validierungsversuche zeigt sich, dass die experimentell ermittelten Werte sehr gut mit den durch das Modell vorhergesagten Werten übereinstimmen. Für den  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt liegen alle Versuchsergebnisse in den angegebenen Konfidenzintervallen (vgl. Abbildung 49). Der Laugungsversuch mit den als optimal vorhergesagten Faktoreinstellungen erzielte einen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 1,41 Gew.-%. Das Ergebnis weicht somit nur um 0,02 Gew.-% absolut von der Vorhersage ab. Der Versuch mit den für  $\text{KF} = \text{Na15}$  als optimal vorhergesagten Faktoreinstellungen führte zu einem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 1,59 Gew.-%. Somit ist dieser Gehalt geringer als der vorhergesagte Wert, liegt aber noch im angegebenen Konfidenzintervall. Der zugehörige  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt liegt mit 86,04 Gew.-% außerhalb des Konfidenzintervalls. Diese Abweichung hin zu einem höheren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt ist im Hinblick auf das Ziel eines möglichst hohen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalts als positiv, im Hinblick auf die Anpassungsgüte des Modells und die Vorhersagegenauigkeit jedoch als negativ zu betrachten. Für alle weiteren durchgeführten Validierungsversuche liegen die ermittelten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte in den vorhergesagten Intervallen. Insgesamt können die Vorhersagen somit als zutreffend angesehen werden. Die geschätzten Standardfehler der Regression bestätigen dies. Für den  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt bzw. für  $\text{BoxCox}(\text{Fe}_2\text{O}_3, -0,5)$  liegt der RASE des Validierungssatzes bei 1,8127, der RASE des Trainingssatzes bei 1,2475. Für den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt liegt er bei 0,8149 und 0,9396. Im Rahmen der Validierungsversuche wurde außerdem gezeigt, dass es für den Bauxit Na1 bei jeder der getesteten Kornfraktionen  $\text{KF}$  möglich ist, nach der Laugung einen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt  $< 2$  Gew.-% zu erreichen.

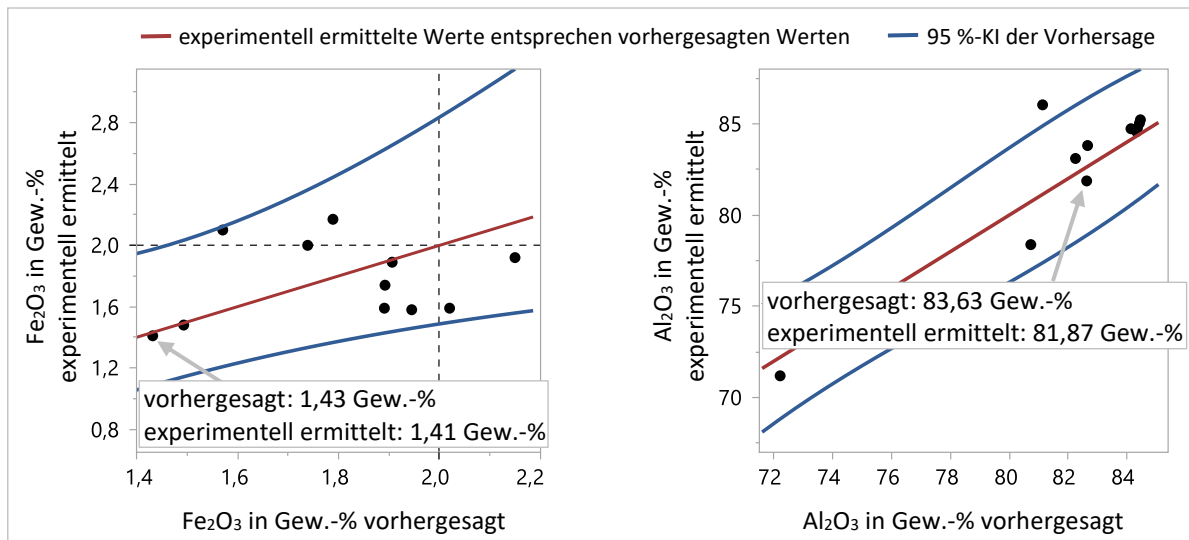


Abbildung 49: Experimentell ermittelte  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte (links) und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte (rechts) in Abhängigkeit von den vorhergesagten Gehalten der Validierungsversuche nach dem angepassten Modell für Bauxit Na1

#### 4.1.2.3 Gibbsitischer Bauxit IMF1

Zum Abgleich des Modells für den Bauxit Na1 mit dem chemisch und mineralogisch sehr ähnlichen Bauxit IMF1 wurden drei Laugungsversuche durchgeführt. Die dabei verwendeten Faktoreinstellungen sowie die durch die Vorhersageanalyse angegebenen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte mit entsprechenden Konfidenzintervallen sind in Tabelle 40 zu sehen. Ebenso sind hier die experimentell ermittelten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte dargestellt. Sowohl die Daten in Tabelle 44 als auch die Visualisierung in Abbildung 50 zeigen, dass alle Werte sehr gut mit den Vorhersagen übereinstimmen. Besonders für den  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt werden die Vorhersagen als zutreffend bewertet, da alle Punkte sehr dicht an der roten Geraden liegen. Für den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt wurden ebenfalls gute Vorhersagen erhalten. Hier liegen alle ermittelten Werte in den gegebenen Konfidenzintervallen. Bei den Versuchen IMF1\_HCl.1.2 und IMF1\_HCl.1.3 sind die Abweichungen der gemessenen von den vorhergesagten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten sehr gering. Bei Versuch IMF1\_HCl.1.1 ist die Abweichung mit 2,99 Gew.-% absolut etwas höher, entspricht jedoch immer noch der Vorhersage.

Die geschätzten Standardfehler der Regression zeigen eine gute Übereinstimmung mit diesen Beobachtungen. Für den  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt bzw. für  $\text{BoxCox}(\text{Fe}_2\text{O}_3, -0,5)$  beträgt der RASE 0,9159. Somit ist der geschätzte Standardfehler für den  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt deutlich niedriger als bei den Validierungsversuchen mit Bauxit Na1 (RASE = 1,8127). Der geschätzte Standardfehler für den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt ist mit 1,9493 hingegen deutlich höher als beim Trainingsatz oder dem Validierungssatz mit Bauxit Na1.

Tabelle 40: Faktoreinstellungen, Vorhersagen und ermittelte Zielgrößenwerte der Laugungsversuche mit Bauxit IMF1 zum Abgleich mit dem angepassten Modell für Bauxit Na1

Versuchsbezeichnung	c(HCl) in mol/L	s/a in g/L	T in °C	t in min	KF	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Gew.-%		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Gew.-%	
						vorhergesagt	experimentell	vorhergesagt	experimentell
IMF1_HCl.1.1	12,00	125	90	300	IMF13	1,43 [1,09; 1,97]	1,33	82,11 [78,16; 86,07]	85,10
IMF1_HCl.1.2	10,20	185	80	200	IMF11	3,01 [2,45; 3,78]	2,66	80,56 [78,57; 82,56]	81,83
IMF1_HCl.1.3	8,00	200	75	240	IMF14	4,96 [3,71; 6,97]	5,45	84,61 [82,36; 86,86]	85,54

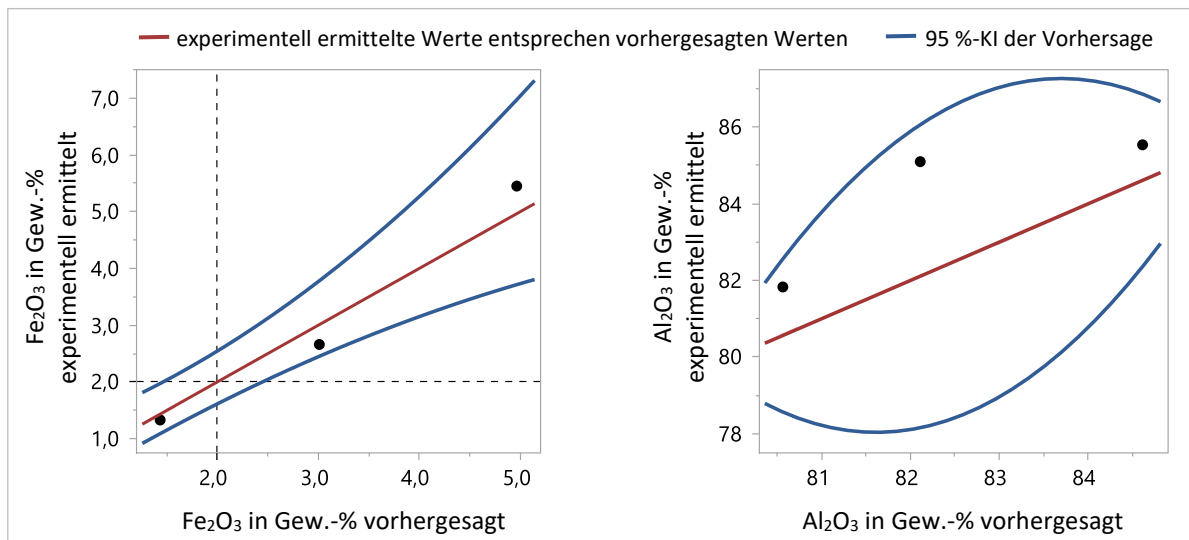


Abbildung 50: Nach Laugung von IMF1 experimentell ermittelte Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte (links) und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte (rechts) in Abhängigkeit von den vorhergesagten Gehalten nach dem angepassten Modell für Bauxit Na1

#### 4.1.2.4 Diasporisch-böhmischer Bauxit IMC1

##### Modellerstellung und Modellanpassung

Bei der Modellanpassung des Modells für Bauxit IMC1 wurde ebenfalls eine Box-Cox-Power-Transformation des Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalts durchgeführt. In diesem Fall wurde  $\lambda = -2$  gewählt, wodurch dem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt der transformierte Zielgrößenwert  $\text{BoxCox}(\text{Fe}_2\text{O}_3, -2)$ , mit

$$\text{BoxCox}(\text{Fe}_2\text{O}_3, -2) = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3^{-2} - 1}{(-2) \cdot \sqrt[45]{\prod_{i=1}^{45} \text{Fe}_2\text{O}_3}}^{-2-1} = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3^{-2} - 1}{-0,927378994} \quad (46)$$

zugeordnet wurde. Der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt wurde im Rahmen der Modellanpassung nicht transformiert.

Bei der anschließenden Rückwärtseliminierung wurden die Effekte  $t \cdot \text{KF}$ ,  $c \cdot t$ ,  $s/a \cdot t$ ,  $c \cdot s/a$ ,  $s/a \cdot T$ ,  $s/a \cdot s/a$  und  $s/a \cdot \text{KF}$  nacheinander aus dem Modell entfernt. Die Effektzusammenfassung in Tabelle 38

zeigt alle verbliebenen Effekte. Von diesen Effekten sind nur 5 Effekte signifikant. Eine weitere Reduktion des Modells hätte jedoch eine starke Verschlechterung der Anpassungsgüte bewirkt.

Tabelle 41: Effektzusammenfassung des angepassten Modells für Bauxit IMC1

Effekt	p-Wert	
T*KF	0,00496	
KF	0,02115	^
c(HCl)*c(HCl)	0,03081	
c(HCl)*KF	0,03425	
T*T	0,03491	
t*T	0,06543	
c(HCl)*T	0,07567	
T*t	0,09825	
s/a	0,11073	
c(HCl)	0,15200	^
T	0,33059	^
t	0,41680	^

^: Effekt mit übergeordnetem Effekt

Wie in Abbildung 51 zu erkennen ist, zeigt das angepasste Modell besonders im Hinblick auf die transformierte Zielgröße  $\text{BoxCox}(\text{Fe}_2\text{O}_3, -2)$  eine geringe Signifikanz. Der rot hinterlegte Konfidenzbereich grenzt sehr dicht an die gestrichelte Linie, die den durchschnittlichen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt bzw. den zugehörigen transformierten Wert angibt. Dies zeigt sich ebenfalls in den sehr kleinen Werten für  $r^2$  und  $r^2$  korrigiert (vgl. auch Anhang 2.3). Eine weitere Eliminierung von nicht signifikanten Effekten aus dem Modell hätte an dieser Stelle dazu geführt, dass das Modell zur Vorhersage des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalts nicht signifikant ist.

Für den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt zeigt das Modell eine etwas bessere Anpassung. Hier ist  $r^2$  mit einem Wert von 0,71 etwas größer und auch der Abstand des Konfidenzbereichs zur Vorhersage des Null-Modells ist größer. Dennoch ist der Konfidenzbereich insgesamt auch hier eher breit und die vorhergesagten Werte weichen teilweise stark von den, bei der Realisierung des Versuchsplans experimentell ermittelten Werten ab.

Die für die Modellerstellung notwendige Normalverteilung der Residuen ist für dieses Modell dennoch erfüllt, wie die Normal-Quantil-Diagramme der Residuen in Anhang 2.3 zeigen.

Insgesamt beinhaltet das angepasste Modell somit sehr wenige signifikante Effekte, jedoch scheint die Kornfraktion KF einen großen Einfluss auf das Laugungsergebnis zu haben. Für diesen Faktor sind sowohl der Haupteffekt als auch alle Zweifaktor-Wechselwirkungen bis auf  $s/a * KF$  signifikant. Die Tabelle der Parameterschätzer in Anhang 2.3 zeigt, dass dies insbesondere für die Zielgröße  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt und die Kornfraktionen  $KF = \text{IMC14}$  und  $KF = \text{IMC15}$  zutrifft.

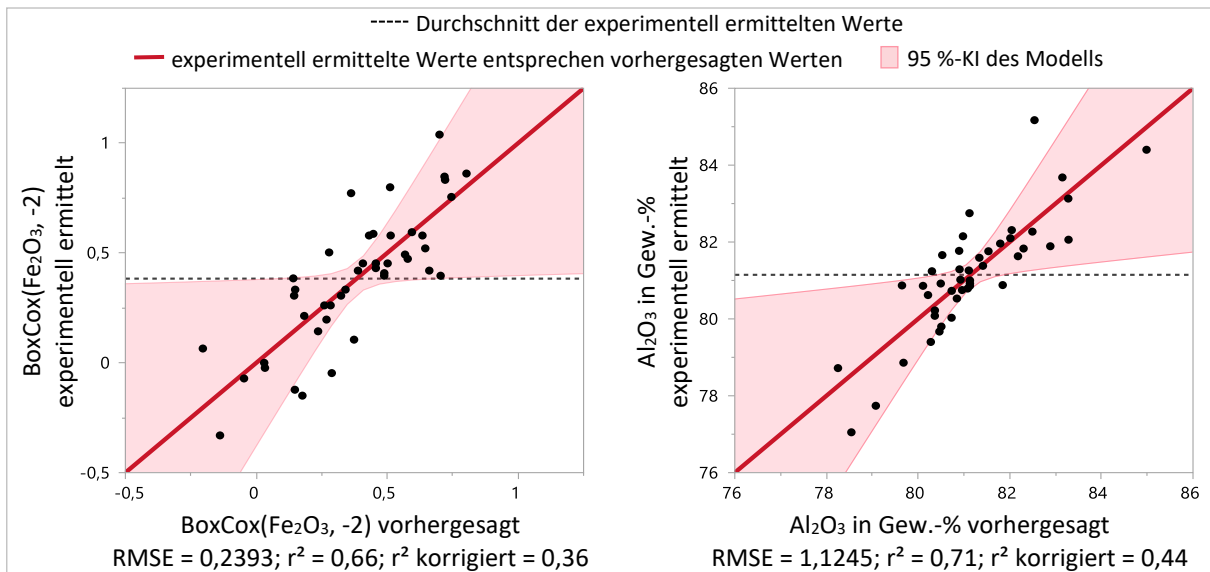


Abbildung 51: Experimentell ermittelte Box-Cox-Power-transformierte  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte (links) und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte (rechts) in Abhängigkeit von den vorhergesagten (transformierten) Gehalten nach dem angepassten Modell für Bauxit IMC1

Die nach dem angepassten Modell erstellte Vorhersageanalyse in Abbildung 52 zeigt die Vorhersage der Faktoreinstellungen mit der maximalen Wünschbarkeit an. Es ist zu erkennen, dass laut des angepassten Modells besonders niedrige Faktorstufen für s/a, T und t sowie hohe Faktorstufen für c(HCl) und KF zu einem geringen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt in Kombination mit einem hohen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt führen. Allgemein scheinen für die Laugung des Bauxits IMC1 vor allem die Kornfraktionen KF = IMC15 und KF = IMC12 vorteilhaft. Die schlechte Anpassungsgüte des Modells spiegelt sich auch in der Varianzanalyse in Form der teilweise relativ breiten, grau hinterlegten Konfidenzintervalle wider.

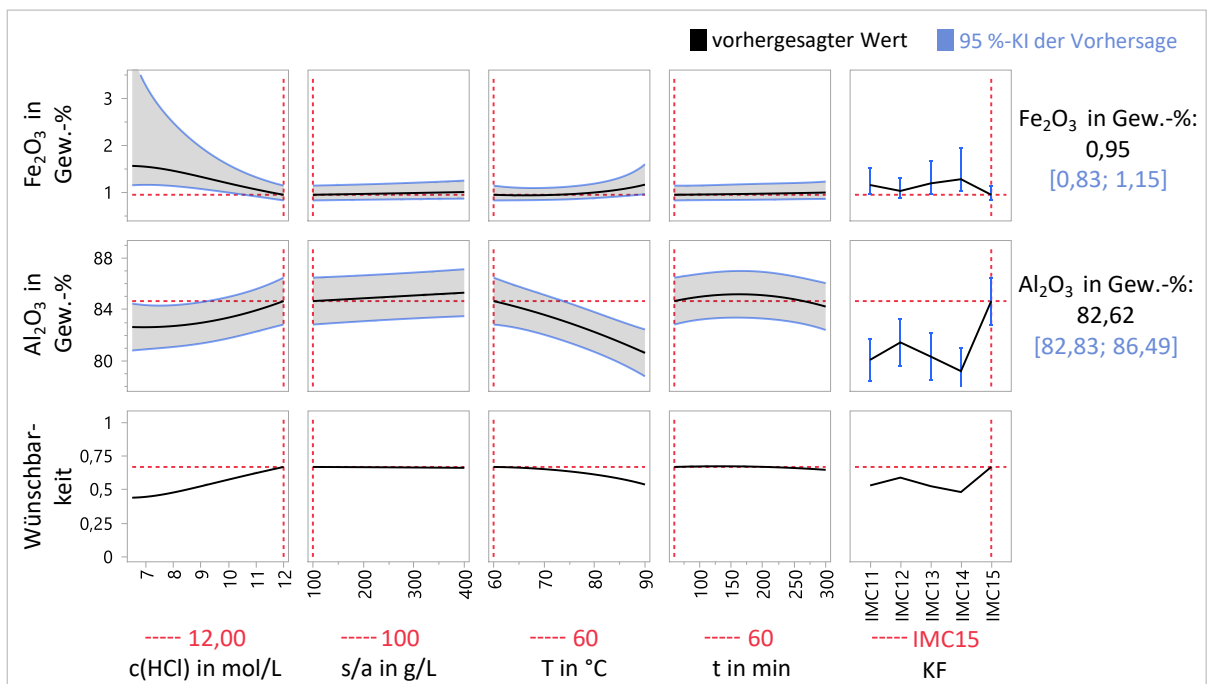


Abbildung 52: Vorhersageanalyse für den  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt mit maximaler Wünschbarkeit nach dem angepassten Modell für Bauxit IMC1

## Modellvalidierung

Zur Modellvalidierung wurden fünf weitere Laugungsversuche mit dem Bauxit IMC1 durchgeführt und die Ergebnisse mit den entsprechenden Vorhersagen durch das Modell abgeglichen. In Abbildung 53 sind die experimentell ermittelten Gehalte diesen Vorhersagen gegenübergestellt. Die genauen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte sowie die Faktoreinstellungen der Versuche können Anhang 2.3 entnommen werden.

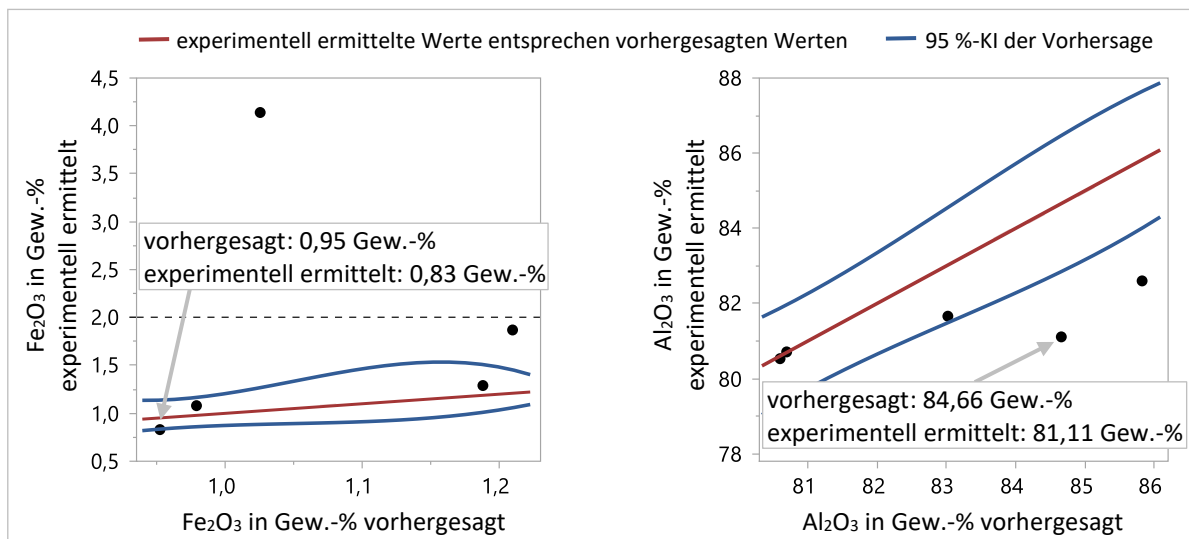


Abbildung 53: Experimentell ermittelte  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte (links) und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte (rechts) in Abhängigkeit von den vorhergesagten Gehalten der Validierungsversuche nach dem angepassten Modell für Bauxit IMC1

Die Diagramme zeigen, dass bei zwei der fünf Versuche der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt außerhalb des vorhergesagten Intervalls liegt. In beiden Fällen ist der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt höher als vorhergesagt. Einer der Werte weicht besonders stark nach oben ab. Hier beträgt der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt nach der Laugung 4,14 Gew.-% und liegt damit sowohl deutlich über der Vorhersage als auch deutlich über dem anfänglichen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 2,87 Gew.-% im Rohstoff. Bei diesem Versuch müssen also hauptsächlich andere Minerale und Bestandteile aus dem Bauxit gelaugt worden sein, während die Eisenminerale größtenteils enthalten blieben. Diese große Abweichung spiegelt sich deutlich in den geschätzten Standardfehlern der Regression wider. Für den Trainingssatz beträgt der RASE 0,16260, während er für den Validierungssatz 0,51106 beträgt und damit deutlich höher ist. Bei der Anpassung zur Vorhersage des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalts ist der Unterschied zwischen den geschätzten Standardfehlern mit 0,8039 (Trainingssatz) und 2,2292 (Validierungssatz) ebenfalls sehr groß.

Der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt der als optimal vorhergesagten Faktoreinstellungen liegt mit 0,83 Gew.-% am unteren Ende des Konfidenzintervalls. Die Vorhersage kann demnach als zutreffend angesehen werden. Der zugehörige  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt liegt jedoch außerhalb des Vorhersagebereichs und weicht mit 81,11 Gew.-% stark nach unten ab.



#### 4.1.2.5 Diasporisch-böhmischer Bauxit IMF2

##### Modellerstellung und Modellanpassung

Bei der Auswertung des Versuchsplans für den Bauxit IMF2 wurde ebenfalls eine Box-Cox-Power-Transformation der Zielgröße  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt durchgeführt. Durch die Wahl  $\lambda = 0$  wurde dem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt der transformierte Wert  $\text{BoxCox}(\text{Fe}_2\text{O}_3, 0)$  zugeordnet. Dieser transformierte Wert berechnet sich nach der Gleichung

$$\text{BoxCox}(\text{Fe}_2\text{O}_3, 0) = \sqrt[46]{\prod_{i=1}^{46} \text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot \ln(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 8,0847730562 \cdot \ln(\text{Fe}_2\text{O}_3). \quad (47)$$

Die anschließende Rückwärtseliminierung führte zu der Effektzusammenfassung in Tabelle 42. In dieser Tabelle sind 12 Effekte enthalten, welche alle signifikant sind. Unter diesen Effekten befinden sich alle untersuchten Haupteffekte sowie alle Wechselwirkungen mit der Konzentration  $c(\text{HCl})$ . Da sehr viele Effekte hoch signifikant sind, kann anhand der Effektzusammenfassung keine Aussage darüber getroffen werden, welche Faktoren oder Effekte einen besonders großen Einfluss auf das Laugungsergebnis ausüben. Hier findet vielmehr eine komplexe Interaktion aller Einflüsse statt. Die Parameterschätzer (vgl. Anhang 2.4) deuten jedoch darauf hin, dass sowohl im Hinblick auf den  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt als auch im Hinblick auf den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt besonders große Einflüsse von den Kornfraktionen  $\text{KF} = \text{IMF21}$  und  $\text{KF} = \text{IMF25}$  ausgeübt werden. Die Beträge der entsprechenden Schätzer sind sehr hoch und die Vorzeichen jeweils gegensätzlich.

Tabelle 42: Effektzusammenfassung des angepassten Modells für Bauxit IMF2

Effekt	p-Wert
KF	0,00000
t	0,00000
T	0,00000
c(HCl)	0,00000
c(HCl)*c(HCl)	0,00000
c(HCl)*T	0,00009
t*KF	0,00013
s/a	0,00024
c(HCl)*KF	0,00028
c(HCl)*s/a	0,00352
s/a*s/a	0,00453
t*t	0,04873

Die Darstellung der experimentell ermittelten Zielgrößenwerte gegenüber den vorhergesagten Werten in Abbildung 54 verdeutlicht die hohe Signifikanz des angepassten Modells. Hier sind besonders die Werte  $r^2 = 0,99$  und  $r^2 = 0,96$  sowie die schmalen Konfidenzbereiche und die dichte Anordnung der

Messpunkte um die roten Geraden auffällig. Einzelheiten der statistischen Auswertung in Form der Varianzanalysen sind in Anhang 2.4 dargestellt.

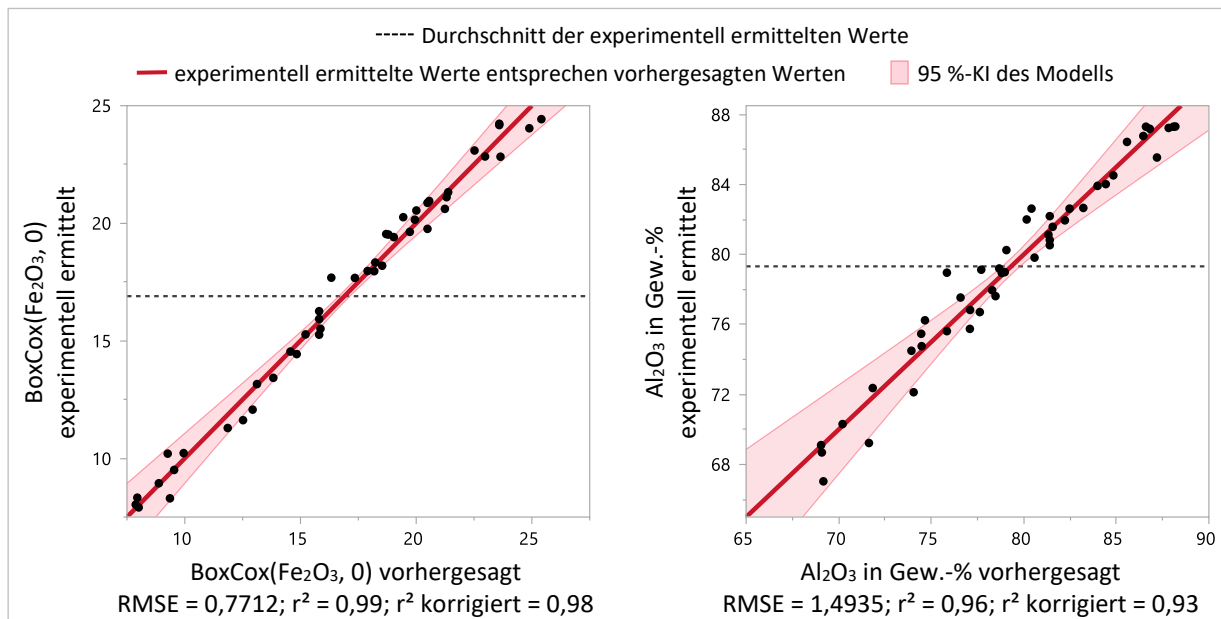


Abbildung 54: Experimentell ermittelte Box-Cox-Power-transformierte  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte (links) und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte (rechts) in Abhängigkeit von den vorhergesagten (transformierten) Gehalten nach dem angepassten Modell für Bauxit IMF2

Abbildung 55 zeigt die Vorhersageanalyse der Laugungsversuche mit dem Bauxit IMF2. Die dargestellten Faktoreinstellungen entsprechen der, gemäß des angepassten Modells erreichbaren, maximalen Wünschbarkeit. Laut der Vorhersage liegen die optimalen Einstellungen für die Konzentration  $c(\text{HCl})$  und das Feststoff-Säure-Verhältnis  $s/a$  nicht am Rand, sondern mit  $c(\text{HCl}) = 10,30 \text{ mol/L}$  und  $s/a = 211 \text{ g/L}$  eher in der Mitte des gewählten Experimentalbereichs. Für die Laugungstemperatur  $T$  und die Laugungszeit  $t$  sind hingegen Einstellungen mit der maximalen Faktorstufe vorteilhaft.

Bei den in Abbildung 55 dargestellten Faktoreinstellungen scheint vor allem der Einfluss der Kornfraktion  $KF$  auf die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte nach der Laugung sehr hoch zu sein. Mit steigender Korngröße steigt der vorhergesagte  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt stark, während der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt sinkt. Dies spiegelt sich ebenfalls in der Wünschbarkeit wider. Diese sinkt von IMF21 zu IMF23 und beträgt ab dort für alle größeren Kornfraktionen 0.

In Übereinstimmung damit ist die Kornfraktion  $KF = \text{IMF21}$  als Faktoreinstellung zum Erreichen der maximalen Wünschbarkeit angegeben. Die Verwendung dieser als optimal angegebenen Laugungsbedingungen führt gemäß der Vorhersage zu einem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 2,04 Gew.-% und würde somit  $> 2 \text{ Gew.-%}$  betragen. Das Konfidenzintervall der Vorhersage schließt aber auch Werte  $< 2 \text{ Gew.-%}$  mit ein. Dennoch lässt sich anhand der Vorhersage vermuten, dass für den Bauxit IMF2 das allgemeine Ziel eines  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalts  $< 2 \text{ Gew.-%}$  mit Faktoreinstellungen im festgelegten Experimentalbereich nicht

bzw. nur sehr schwer erreicht werden kann. Alle im Rahmen des Versuchsplans realisierten Versuche resultierten ebenfalls in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalten  $> 2$  Gew.-%.

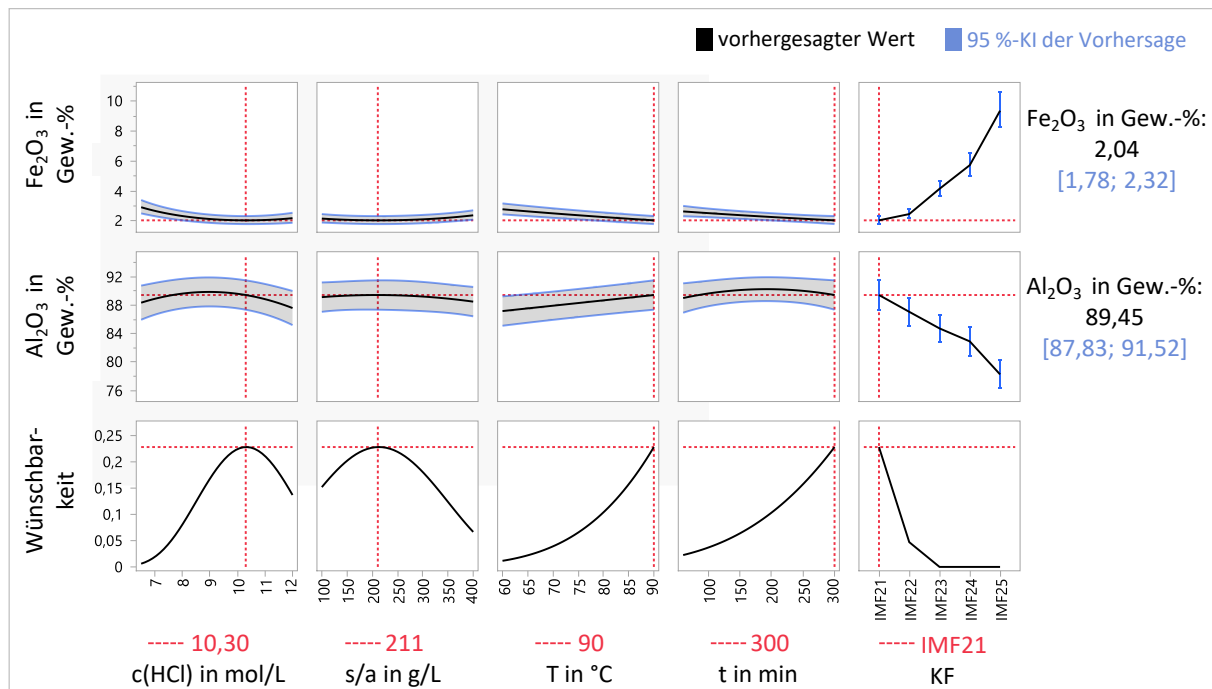


Abbildung 55: Vorhersageanalyse für den  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt mit maximaler Wünschbarkeit nach dem angepassten Modell für Bauxit IMF2

### Modellvalidierung

Die Modellvalidierung des angepassten Modells für den Bauxit IMF2 erfolgte durch elf Versuche unter Verwendung verschiedener Kornfraktionen KF. Unter den Validierungsversuchen befindet sich ebenfalls der Versuch mit den als optimal vorhergesagten Faktoreinstellungen (vgl. Abbildung 55). Alle Faktoreinstellungen der Versuche sowie die Vorhersagen der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte und die experimentell ermittelten Werte sind in Anhang 2.4 zu finden.

Die grafische Visualisierung der entsprechenden Versuchsergebnisse in Abbildung 56 zeigt, dass bei sechs Versuchen der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt außerhalb des vorhergesagten Konfidenzintervalls liegt. Von den sechs Werten liegen drei Werte deutlich über den vorhergesagten Werten, sodass die Abweichung leicht im Diagramm erkannt werden kann. Die anderen drei Werte zeigen eine sehr geringe absolute Abweichung des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalts von  $< 0,1$  Gew.-%. Dies ist im Diagramm nur schwer zu sehen, da die Punkte sehr dicht an bzw. auf der blauen Geraden liegen.

Unter den drei Versuchen mit einer größeren Abweichung des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalts von der Vorhersage befindet sich auch der in Abbildung 55 vorhergesagte Versuch mit maximaler Wünschbarkeit. Der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt liegt mit 2,71 Gew.-% deutlich über der Vorhersage und außerhalb des Konfidenzintervalls. Der Gehalt liegt ebenfalls deutlich über dem Ziel von 2 Gew.-%. Somit konnte weder durch die

Modellvorhersage noch durch die bisher experimentell ermittelten Werte ein  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt  $< 2$  Gew.-% für den Bauxit IMF2 erreicht werden. Der niedrigste realisierte  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt wurde mit 2,66 Gew.-% bei Versuch IMF2\_HCl.1.25 gemessen (vgl. Anhang 1.1).

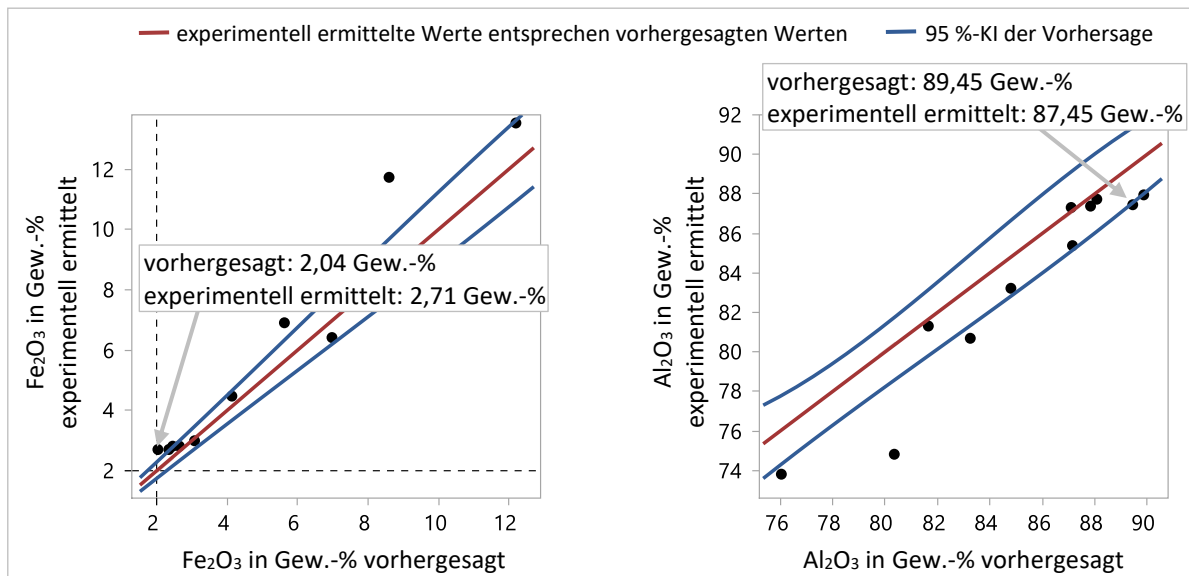


Abbildung 56: Experimentell ermittelte  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte (links) und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte (rechts) in Abhängigkeit von den vorhergesagten Gehalten der Validierungsversuche nach dem angepassten Modell für Bauxit IMF2

Bei den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten der Validierungsversuche weichen vier Versuche so stark von der Vorhersage ab, dass die Werte außerhalb der vorhergesagten Intervalle liegen. Dabei sind alle experimentell ermittelten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte niedriger als ihre Vorhersage. Der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt des Versuchs mit der maximalen Wünschbarkeit liegt mit 87,45 Gew.-% knapp innerhalb des vorhergesagten Intervalls. Die geschätzten Standardfehler der Regression bestätigen, dass die Validierungsversuche im Vergleich zu den Versuchen aus dem Versuchsplan deutlich schlechter durch das Modell beschrieben werden. Für den  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt bzw. für  $\text{BoxCox}(\text{Fe}_2\text{O}_3, -2)$  liegt der RASE des Validierungssatzes bei 1,2521. Der RASE des Trainingssatzes ist mit 0,3302 deutlich niedriger. Für den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt liegt der RASE bei 1,1612 im Validierungssatz und 0,3673 im Trainingssatz. Hier ist der Unterschied ebenfalls deutlich zu erkennen.

Beim Vergleich der einzelnen Validierungsversuche miteinander ist festzustellen, dass größere Abweichungen von den vorhergesagten Laugungsergebnissen vor allem bei Verwendung der Kornfraktionen  $\text{KF} = \text{IMF24}$  und  $\text{KF} = \text{IMF25}$  auftreten (vgl. auch Anhang 2.4). Für größere Kornfraktionen scheinen die Modellvorhersagen somit ungenauer zu sein.

#### 4.1.2.6 Diasporischer Bauxit IMC2

##### Modellerstellung und Modellanpassung

Zur Modellanpassung für den Bauxit IMC2 wurde, wie bei allen anderen Bauxiten, eine Box-Cox-Power-Transformation der Zielgröße  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt durchgeführt, während die Zielgröße  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt nicht transformiert wurde. Der Wert für  $\lambda$  wurde ausgehend vom Box-Cox-Plot auf  $\lambda = 0,5$  festgesetzt. Da in diesem Plot  $\lambda = 1$  am Rand des 95 %-Vertrauensbereichs liegt, hätte die Modellanpassung zunächst auch ohne Transformation durchgeführt werden können. Eine Betrachtung der Residuen zeigte jedoch, dass diese ohne die Transformation des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalts nicht normalverteilt sind. Ohne Transformation ist somit die Voraussetzung für die korrekte Modellanpassung und die Durchführung der statistischen Tests nicht gegeben. Aus diesem Grund wurde dem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt der neue Zielgrößenwert  $\text{BoxCox}(\text{Fe}_2\text{O}_3, 0,5)$  zugeordnet und durch

$$\text{BoxCox}(\text{Fe}_2\text{O}_3, 0,5) = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3^{0,5} - 1}{0,5 \cdot \sqrt[45]{\prod_{i=1}^{45} \text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3^{0,5} - 1}{0,1978907482} \quad (48)$$

berechnet.

Die Effektzusammenfassung in Tabelle 43 ist durch anschließende Rückwärtseliminierung entstanden. Hier sind 13 Effekte enthalten, von denen 12 signifikant sind. Alle Haupteffekte sind selbst hoch signifikant und vor allem die Kornfraktion KF, die Laugungszeit t und die Laugungstemperatur T haben großen Einfluss auf den  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - sowie den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt nach der Laugung. Wie bei IMF2 scheinen alle untersuchten Faktoren miteinander zu interagieren, was zu komplexen Wechselwirkungen und einer gegenseitigen Beeinflussung führt. Die Vielzahl der signifikanten Parameterschätzer der einzelnen Effekte für beide Zielgrößen (vgl. Anhang 2.5) verdeutlicht dies.

Tabelle 43: Effektzusammenfassung des angepassten Modells für Bauxit IMC2

Effekt	p-Wert	
KF	0,00000	
t	0,00000	
T	0,00000	
t*KF	0,00000	
c(HCl)	0,00001	
T*KF	0,00002	
c(HCl)*s/a	0,00035	
t*t	0,00041	
s/a	0,00215	^
s/a*s/a	0,00396	
c(HCl)*KF	0,00410	
c(HCl)*c(HCl)	0,01034	
T*t	0,05006	

^: Effekt mit übergeordnetem Effekt

Abbildung 57 zeigt, dass das für den Bauxit IMC2 erstellte Modell hoch signifikant ist. Mit  $r^2 = 0,99$  für die Anpassung beider Zielgrößen weist dieses Modell die beste Anpassungsgüte aller bisherigen Modelle auf. Dies zeigt sich zudem in der sehr dichten Verteilung der Messpunkte entlang der roten Geraden sowie den sehr kleinen Standardfehlern der Regression RMSE.

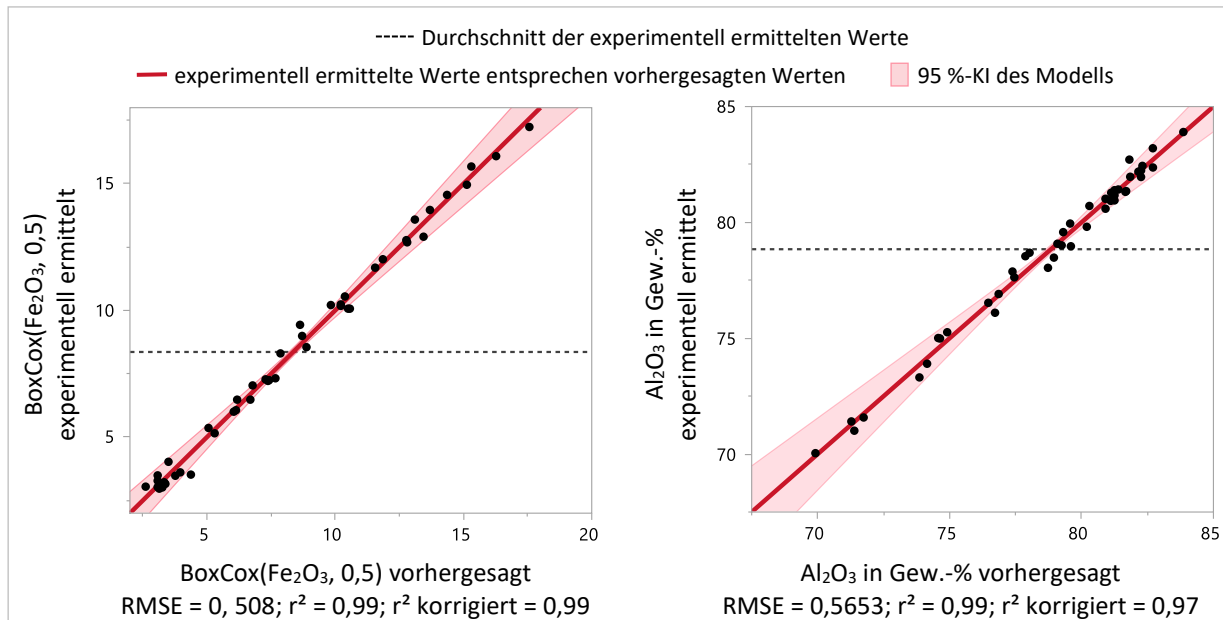


Abbildung 57: Experimentell ermittelte Box-Cox-Power-transformierte  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte (links) und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte (rechts) in Abhängigkeit von den vorhergesagten (transformierten) Gehalten nach dem angepassten Modell für Bauxit IMC2

Als Versuch mit der maximalen Wünschbarkeit sind die Faktoreinstellungen  $c(\text{HCl}) = 6 \text{ mol/L}$ ,  $s/a = 174 \text{ g/l}$ ,  $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 241 \text{ min}$  und  $\text{KF} = \text{IMC21}$  in Abbildung 58 angegeben. Dabei werden ein  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 1,76 Gew.-% und ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 82,76 Gew.-% als optimales Ergebnis vorhergesagt. Laut Modellvorhersage kann somit ein  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt  $< 2 \text{ Gew.-%}$  erreicht werden, wobei das Konfidenzintervall der Vorhersage ebenfalls Werte  $> 2 \text{ Gew.-%}$  enthält.

Bei Betrachtung der Diagramme fällt auf, dass bei Fixierung der gegebenen Faktoreinstellungen vor allem eine Änderung der Kornfraktion  $\text{KF}$  großen Einfluss auf die Bauxitzusammensetzung nach der Laugung hat. Für  $\text{KF} = \text{IMC22}$  und  $\text{KF} = \text{IMC23}$  werden höhere  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte als für  $\text{KF} = \text{IMC21}$  vorhergesagt. Gleichzeitig sind jedoch auch höhere  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte zu erwarten, sodass die Wünschbarkeit deutlich sinkt. Für  $\text{KF} = \text{IMC24}$  und  $\text{KF} = \text{IMC25}$  sind neben deutlich höheren  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalten ( $>> 2 \text{ Gew.-%}$ ) zusätzlich deutlich niedrigere  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte zu erwarten. Aus diesem Grund beträgt die Wünschbarkeit hier 0.

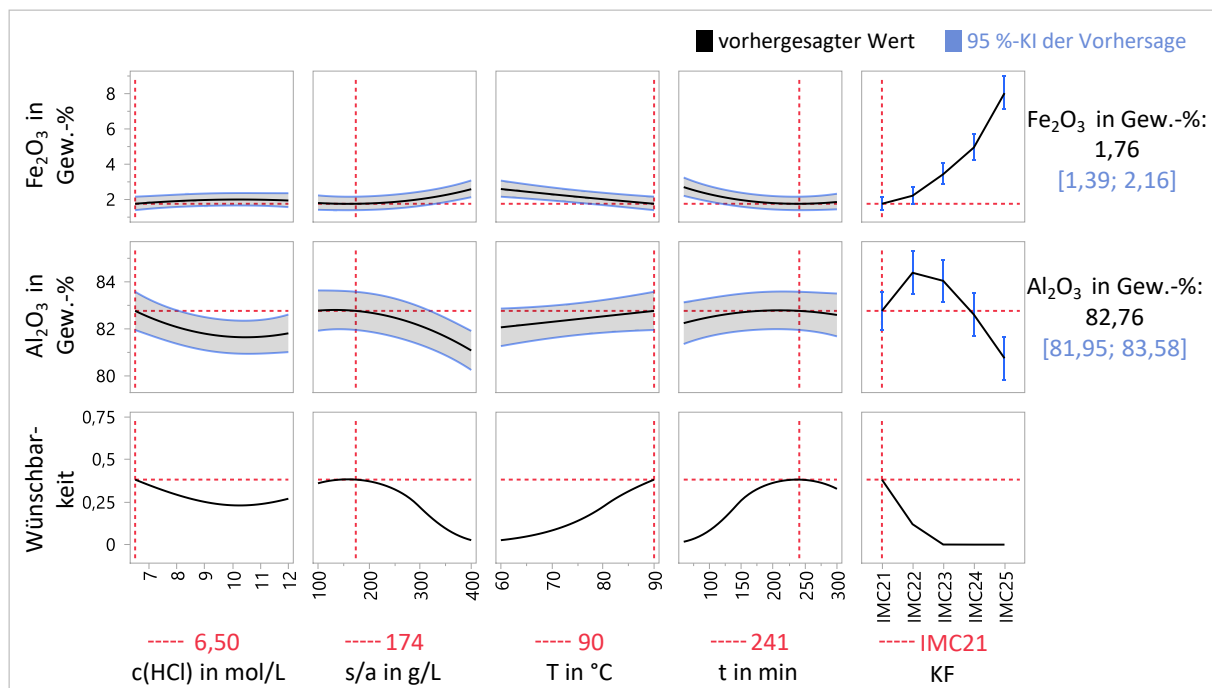


Abbildung 58: Vorhersageanalyse für den  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt mit maximaler Wünschbarkeit nach dem angepassten Modell für Bauxit IMC2

### Modellvalidierung

Die Validierung des Modells wurde mit fünf weiteren Laugungsversuchen durchgeführt. Unter diesen Laugungsversuchen befindet sich auch der Versuch mit den in Abbildung 58 dargestellten Faktoreinstellungen. Alle weiteren Faktoreinstellungen sind in Anhang 2.5 zu finden. Wie in Abbildung 59 zu erkennen ist, konnte bei der Realisierung dieses Versuchs nicht der vorhergesagte  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt erreicht werden. Innerhalb der fünf Validierungsversuche wurde zudem kein  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt  $< 2$  Gew.-% erzielt. Somit konnte insgesamt kein  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt  $< 2$  Gew.-% durch Laugung des Bauxits IMC2 erreicht werden. Der niedrigste  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt mit 2,52 Gew.-% wurde bei Versuch IMC2\_HCl.1.40 gemessen.

Von den Ergebnissen der fünf Validierungsversuche entsprechen insgesamt nur zwei den Vorhersagen für den  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt. Die anderen Ergebnisse liegen jeweils für beide Zielgrößenwerte außerhalb der vorhergesagten Intervalle. Bei genauerer Betrachtung der Diagramme kann festgestellt werden, dass die Abweichungen der experimentell ermittelten von den vorhergesagten Werten besonders bei Vorhersagen niedriger  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und hoher  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte groß sind. Vor allem bei höheren  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalten scheinen die Vorhersagen deutlich genauer zu sein. Bei den Vorhersagen der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte ist zudem auffällig, dass die Vorhersageintervalle im Vergleich zu den bisherigen Intervallen bei Verwendung anderer Bauxite relativ schmal sind. Dies ist mit der hohen Signifikanz des angepassten Modells zu begründen. Aus dieser hohen Signifikanz der Anpassung resultieren ebenfalls die niedrigen Werte des geschätzten Standardfehlers der Regression RASE. Dieser beträgt im Trainingssatz für den  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt bzw. für die Transformation  $\text{BoxCox}(\text{Fe}_2\text{O}_3, 0,5)$  0,3302 und für den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt

0,3673. Für den Validierungssatz sind die entsprechenden Werte für RASE mit 1,2521 und 1,1612 jedoch höher und zeigen deutlich die starken Abweichungen von den vorhergesagten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten auf.

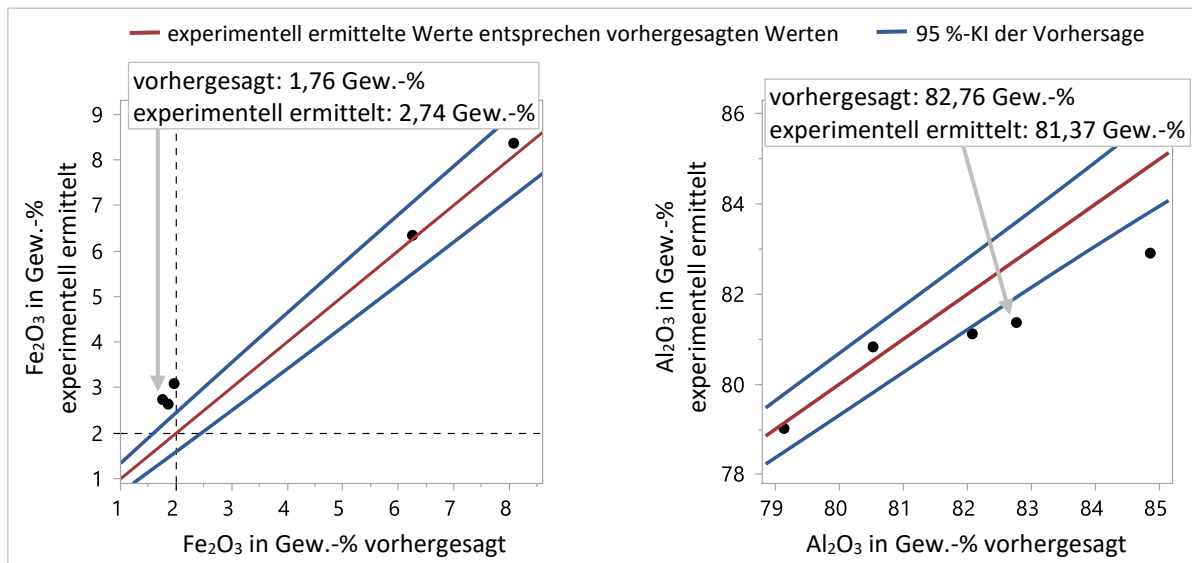


Abbildung 59: Experimentell ermittelte  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte (links) und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte (rechts) in Abhängigkeit von den vorhergesagten Gehalten der Validierungsversuche nach dem angepassten Modell für Bauxit IMC2

## 4.2 Strukturanalyse der Bauxite

### 4.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie: Qualitative und halbquantitative Phasenanalyse

Die Röntgenbeugungsanalysen dienen der qualitativen und halbquantitativen Phasenanalyse der untersuchten Bauxit-Rohstoffe vor und nach der Laugung. Mit ihrer Hilfe können Erkenntnisse über die Laugbarkeit der unterschiedlichen Eisen- und Aluminiumminerale innerhalb der komplexen Bauxitzusammensetzungen gewonnen werden.

#### 4.2.1.1 Gibbsitische Bauxite Co, Na1 und IMF1

In Abbildung 60 sind die qualitativen Röntgendiffraktogramme von Bauxit Co vor und nach der Laugung (Co\_HCl.4.3xrd) zu sehen. Die Intensität der Reflexe zeigt deutlich, dass Gibbsit als Hauptphase vorliegt. Als weitere aluminiumhaltige Minerale sind Kaolinit als Nebenphase sowie Böhmit in sehr geringem Anteil enthalten. Die Identifikation der Eisenphasen ist aufgrund des bereits vor der Laugung relativ niedrigen Eisenoxidgehalts des Bauxits von 5,18 Gew.-% (in geglühter Substanz) schwierig. Hierdurch sind die Unterschiede in den Diffraktogrammen vor und nach der Laugung nur sehr gering. Beim genauen Vergleich kann jedoch nach der Laugung auch weiterhin Goethit identifiziert werden, während die zuvor Hämatit zugeordneten Reflexe nicht mehr zu erkennen sind.



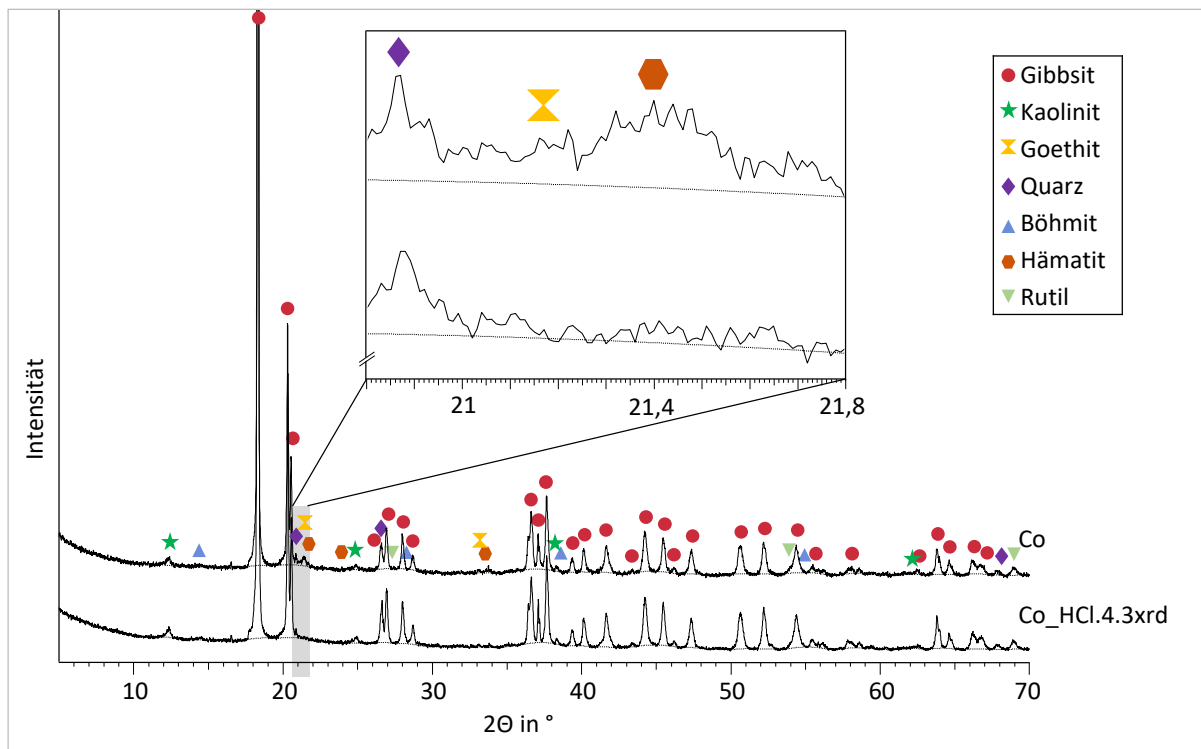


Abbildung 60: Qualitative Röntgendiffraktogramme von Co und Co\_HCl.4.3xrd mit den identifizierten Phasen sowie Vergrößerung des Bereichs  $20,8^\circ \leq 2\theta \leq 21,8^\circ$

Diese Beobachtung wird von der halbquantitativen Auswertung in Tabelle 44 bestätigt. Nach der Laugung ist kein Hämatit mehr nachweisbar. Der Goethitgehalt ist von 5–6 Gew.-% auf < 1 Gew.-% gesunken. Gleichzeitig sind die Phasengehalte von Gibbsit, Böhmit, Kaolinit, Quarz und Rutil gestiegen. Es ist zu vermuten, dass durch die Säurelaugung mit Salzsäure Hämatit vollständig und Goethit zu einem großen Teil gelöst wurde. Der röntgenamorphe Phasengehalt ist durch die Laugung ebenfalls von 12–13 Gew.-% auf ca. 7–8 Gew.-% gesunken. Die verwendete Analyseverfahren lässt jedoch keine Aussage darüber zu, wie die Zusammensetzung dieses röntgenamorphen Anteils ist oder ob sich diese durch die Laugung verändert hat.

Tabelle 44: Halbquantitative Phasenanalyse von Bauxit Co und Co\_HCl.4.3xrd mit 10 Gew.-% Zinkoxid als interner Standard

Phase	Phasengehalt in Gew.-%	
	Bauxit Co	Co_HCl.4.3xrd
amorph	12–13	7–8
Gibbsit ( $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ )	66–67	78–79
Kaolinit ( $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ )	10–11	8–9
Goethit ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ )	5–6	< 1
Quarz ( $\text{SiO}_2$ )	1–2	2–3
Böhmit ( $\gamma\text{-AlO(OH)}$ )	1–2	1–2
Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )	< 1	0
Rutil ( $\text{TiO}_2$ )	< 1	< 1

Die qualitativen Röntgendiffraktogramme von Bauxit Na1 vor der Laugung sowie nach der Laugung (Na1\_HCl.5.1xrd) sind in Abbildung 61 zu sehen. Zusätzlich sind hier die entsprechenden Diffraktogramme von Bauxit IMF1 und IMF1\_HCl.2.1xrd dargestellt, die optisch kaum Unterschiede dazu aufweisen. Auch bei Na1 und IMF1 ist Gibbsit deutlich als Hauptphase zu erkennen. Böhmit liegt als Nebenphase vor. Ebenfalls können als Eisenminerale Goethit und Hämatit sowohl im Rohstoff als auch nach der Laugung zugeordnet werden. Die Intensität der entsprechenden Reflexe ist jedoch in den Diffraktogrammen von Na1\_HCl.5.1xrd und IMF1\_HCl.2.1xrd deutlich geringer als in den Diffraktogrammen von Na1 und IMF1, sodass diese kaum zu erkennen sind. Gleichzeitig hat die Intensität der für Gibbsit, Böhmit, Anatas und Rutil charakteristischen Reflexe zugenommen.

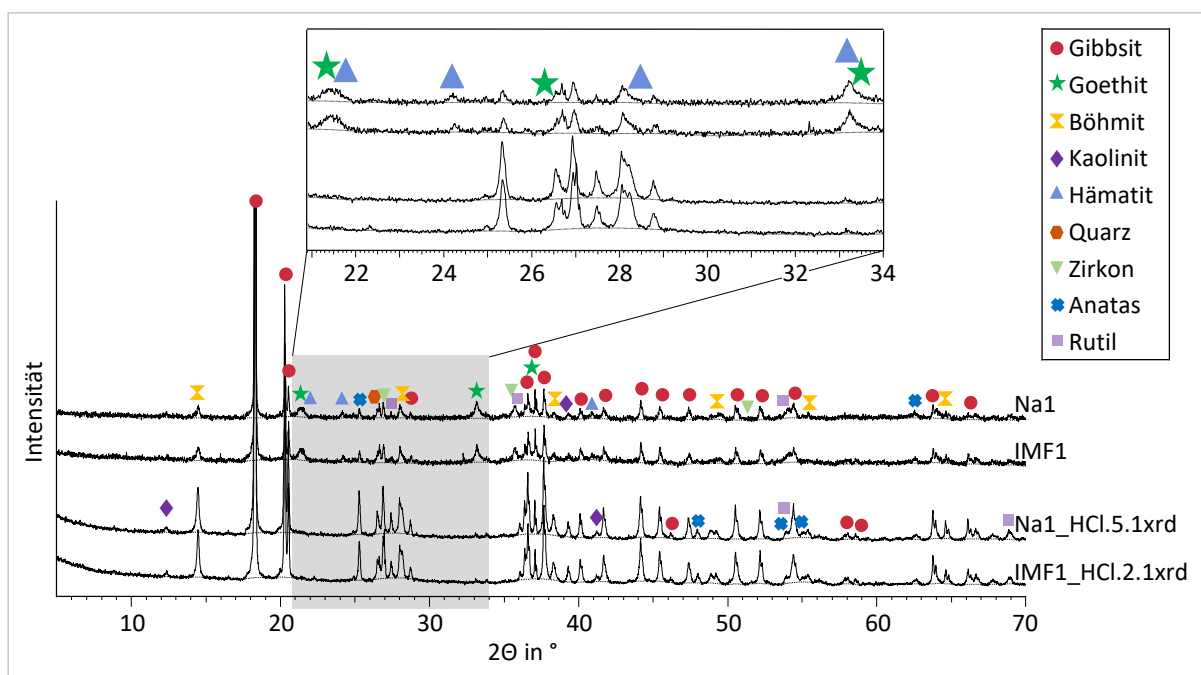


Abbildung 61: Qualitative Röntgendiffraktogramme von Na1, Na1\_HCl.5.1xrd, IMF1 und IMF1\_HCl.2.1xrd mit den identifizierten Phasen sowie Vergrößerung des Bereichs  $20,9^\circ \leq 2\theta \leq 34^\circ$

Diese Beobachtungen spiegeln sich auch in den halbquantitativen Auswertungen in den Tabellen 45 und 46 wider. Vor allem Gibbsit und Böhmit weisen nach der Laugung deutlich höhere Phasengehalte als zuvor auf. Der Goethitgehalt ist gleichzeitig von 9–10 Gew.-% auf 1–2 Gew.-% bzw. von 8–9 Gew.-% auf < 1 Gew.-% gesunken, der Hämatitgehalt auf < 1 Gew.-%. Neben den Eisenmineralen zeigt zudem Kaolinit einen deutlich niedrigeren Phasengehalt nach der Laugung. Aufgrund dieser Ergebnisse lässt sich vermuten, dass vor allem Hämatit und Goethit durch die Laugung aus den Bauxiten gelöst werden. Es ist zudem davon auszugehen, dass ein Teil des Kaolinit und ein großer Anteil der röntgenamorphen Phase gelöst werden.

Die geringen Unterschiede zwischen den bei Na1 und IMF1 sowie bei Na1\_HCl.5.1xrd und IMF1\_HCl.2.1xrd bestimmten Phasengehalten liegen innerhalb der Genauigkeit der durchgeführten

halbquantitativen Analyse. Somit können die Phasenzusammensetzungen der Proben jeweils als identisch angesehen werden. Über die genaue Zusammensetzung der röntgenamorphen Anteile kann hier jedoch keine Aussage getroffen werden. Der einzige Unterschied, der sich zwischen Na1\_HCl.5.1xrd und IMF1\_HCl.2.1xrd sowohl bei der qualitativen als auch bei der halbquantitativen Auswertung feststellen lässt, liegt im Phasengehalt von Zirkon. Dieser ist bei IMF1\_HCl.2.1xrd geringfügig höher, was auch in den Intensitäten der entsprechenden Reflexe im Diffraktogramm zu erkennen ist.

*Tabelle 45: Halbquantitative Phasenanalyse von Bauxit Na1 und Na1\_HCl.5.1xrd mit 10 Gew.-% Zinkoxid als interner Standard*

Phase	Phasengehalt in Gew.-%	
	Bauxit Na1	Na1_HCl.5.1xrd
amorph	22–23	6–7
Gibbsit ( $\gamma$ -Al(OH) <sub>3</sub> )	43–44	69–70
Goethit ( $\alpha$ -FeO(OH))	9–10	1–2
Böhmit ( $\gamma$ -AlO(OH))	8–9	11–12
Kaolinit (Al <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )(OH) <sub>4</sub> )	6–7	3–4
Hämatit ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	5–6	< 1
Quarz (SiO <sub>2</sub> )	≤ 1	< 1
Zirkon (Zr(SiO) <sub>4</sub> )	< 1	< 1
Anatas (TiO <sub>2</sub> )	< 1	2–3
Rutil (TiO <sub>2</sub> )	< 1	2–3

*Tabelle 46: Halbquantitative Phasenanalyse von Bauxit IMF1 und IMF1\_HCl.2.1xrd mit 10 Gew.-% Zinkoxid als interner Standard*

Phase	Phasengehalt in Gew.-%	
	Bauxit IMF1	IMF1_HCl.2.1xrd
amorph	24–25	5–6
Gibbsit ( $\gamma$ -Al(OH) <sub>3</sub> )	43–44	71–72
Goethit ( $\alpha$ -FeO(OH))	8–9	< 1
Kaolinit (Al <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )(OH) <sub>4</sub> )	7–8	3–4
Böhmit ( $\gamma$ -AlO(OH))	6–7	12–13
Hämatit ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	4–5	< 1
Zirkon (Zr(SiO) <sub>4</sub> )	1–2	≤ 1
Quarz (SiO <sub>2</sub> )	< 1	< 1
Anatas (TiO <sub>2</sub> )	< 1	2–3
Rutil (TiO <sub>2</sub> )	< 1	1–2

#### 4.2.1.2 Diasporisch-böhmitische Bauxite IMC1 und IMF2

Abbildung 62 zeigt die qualitativen Röntgendiffraktogramme von Bauxit IMC1 sowie von dem gelaugten Bauxit IMC1\_HCl.2.6xrd. Anhand der Intensitäten der entsprechenden Reflexe kann deutlich erkannt werden, dass Diaspor als Hauptmineral vorliegt. Insgesamt weist IMC1 eine komplexe Mineralzusammensetzung auf und das Röntgendiffraktogramm zeigt eine Vielzahl verschiedener

Reflexe von geringer Intensität. Dies erschwert die exakte Zuordnung der enthaltenen Mineralphasen sowie ihre Quantifizierung. Als reines Eisenmineral kann nur das Oxid Maghemit identifiziert werden. Zusätzlich liegt Eisen in Form des Eisensilikats Chamosit sowie als Substituent in den Silikaten Muskovit und Magnesiokarpholit in geringen Anteilen vor. Im Vergleich zu den gibbsitischen Bauxiten enthält IMC1 außerdem höhere Anteile alkali- und erdalkalimetallhaltiger Minerale, deren zugehörige Reflexe im Diffraktogramm deutlich sichtbar sind.

Beim Vergleich der Mineralzusammensetzung vor und nach der Laugung ist festzustellen, dass im Diffraktogramm der gelaugten Probe keine charakteristischen Reflexe von Maghemit und Chamosit mehr identifiziert werden können. Somit kann davon ausgegangen werden, dass beide im Bauxit enthaltenen Eisenminerale durch die Salzsäure gelaugt wurden. Die halbquantitative Auswertung in Tabelle 47 bestätigt dies. Hier ist zudem zu erkennen, dass IMC1 nur einen sehr geringen röntgenamorphen Anteil besitzt, welcher durch die Laugung fast vollständig gelöst wurde. Eisen wird nur noch als Substituent in den verschiedenen Silikaten identifiziert. Weiterhin ist durch die Laugung der Phasengehalt von Muskovit von 7–8 Gew.-% auf 13–14 Gew.-% gestiegen, während der Gehalt von Diaspor im Rahmen der Genauigkeit der Quantifizierung etwa konstant geblieben ist.

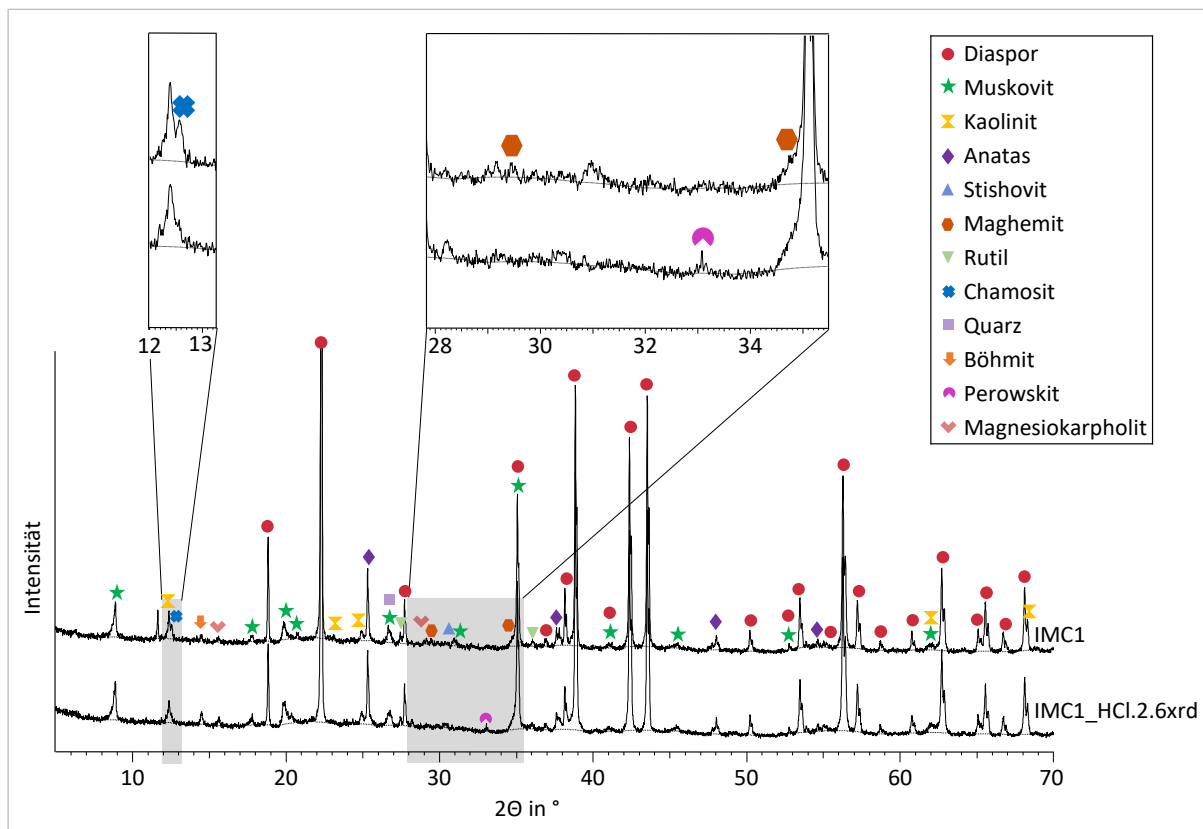


Abbildung 62: Qualitative Röntgendiffraktogramme von IMC1 und IMC1\_HCl.2.6.xrd mit den identifizierten Phasen sowie Vergrößerungen des Bereichs  $12^\circ \leq 2\theta \leq 13,3^\circ$  und  $27,8^\circ \leq 2\theta \leq 35,5^\circ$

Tabelle 47: Halbquantitative Phasenanalyse von Bauxit IMC1 und IMC1\_HCl.2.6xrd mit 10 Gew.-% Zinkoxid als interner Standard

Phase	Phasengehalt in Gew.-%	
	Bauxit IMC1	IMC1_HCl.2.6xrd
amorph	2–3	< 1
Diaspor ( $\alpha$ -AlO(OH))	77–78	75–76
Muskovit $((\text{Ca}_{0,01}\text{K}_{0,73}\text{Na}_{0,17})(\text{Al}_{1,83}\text{Fe}_{0,03}\text{Mg}_{0,02})(\text{Si}_{3,10}\text{Al}_{0,88}\text{Ti}_{0,02})\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$	7–8	13–14
Kaolinit ( $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ )	3–4	5–6
Anatas ( $\text{TiO}_2$ )	2–3	2–3
Stishovit ( $\text{SiO}_2$ )	1–2	1–2
Maghemit ( $\text{Fe}_{21,34}\text{O}_{26,67}$ )	1–2	0
Rutil ( $\text{TiO}_2$ )	$\leq 1$	< 1
Chamosit $((\text{Mg}_{5,036}\text{Fe}_{4,964})\text{Al}_{2,724}(\text{Si}_{5,70}\text{Al}_{2,30}\text{O}_{20})(\text{OH})_{16})$	< 1	0
Quarz ( $\text{SiO}_2$ )	< 1	< 1
Böhmit ( $\gamma$ -AlO(OH))	< 1	< 1
Perowskit ( $\text{CaTiO}_3$ )	< 1	< 1
Magnesiokarpholit ( $\text{Mg}_{0,796}\text{Fe}_{0,204}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_4$ )	< 1	< 1

Auch bei dem Bauxit IMF2 kann anhand des qualitativen Röntgendiffraktogramms Diaspor deutlich als Hauptphase identifiziert werden. In Abbildung 63 ist die hohe Intensität der zugehörigen Reflexe zu erkennen. Ebenfalls sind hier gut die für Böhmit charakteristischen Reflexe nachweisbar. Nach der Laugung haben sich sowohl die Intensität der Böhmit zugeordneten Reflexe, als auch die Intensität der Diaspor zugeordneten Reflexe erhöht. Als Eisenphasen lassen sich in Bauxit IMF2 Hämatit, Goethit und Ilmenit identifizieren. Die Intensität der entsprechenden Reflexe sowie die halbquantitative Auswertung in Tabelle 48 zeigen, dass im Rohstoff ein deutlich höherer Phasengehalt an Hämatit als an Goethit vorliegt. Ilmenit ist mit < 1 Gew.-% enthalten. Neben der höheren Intensität der zu Diaspor und Böhmit gehörigen Reflexe lässt sich im Diffraktogramm von IMF2\_HCl.1.25xrd erkennen, dass die zuvor Hämatit zugeordneten Reflexe nicht mehr sichtbar sind. Es kann also davon ausgegangen werden, dass Hämatit vollständig durch die Salzsäure gelöst wurde. Ebenso hat sich der Phasengehalt von Goethit deutlich verringert und beträgt nach der Laugung < 1 Gew.-%. Eine Änderung des Phasengehalts von Ilmenit kann weder im Diffraktogramm noch durch die halbquantitative Analyse festgestellt werden. Das vor der Laugung in IMF2 zu 4–5 Gew.-% enthaltene Calcit kann nach der Laugung nicht mehr identifiziert werden. Ebenfalls ist der Anteil der röntgenamorphen Phase deutlich geringer geworden.

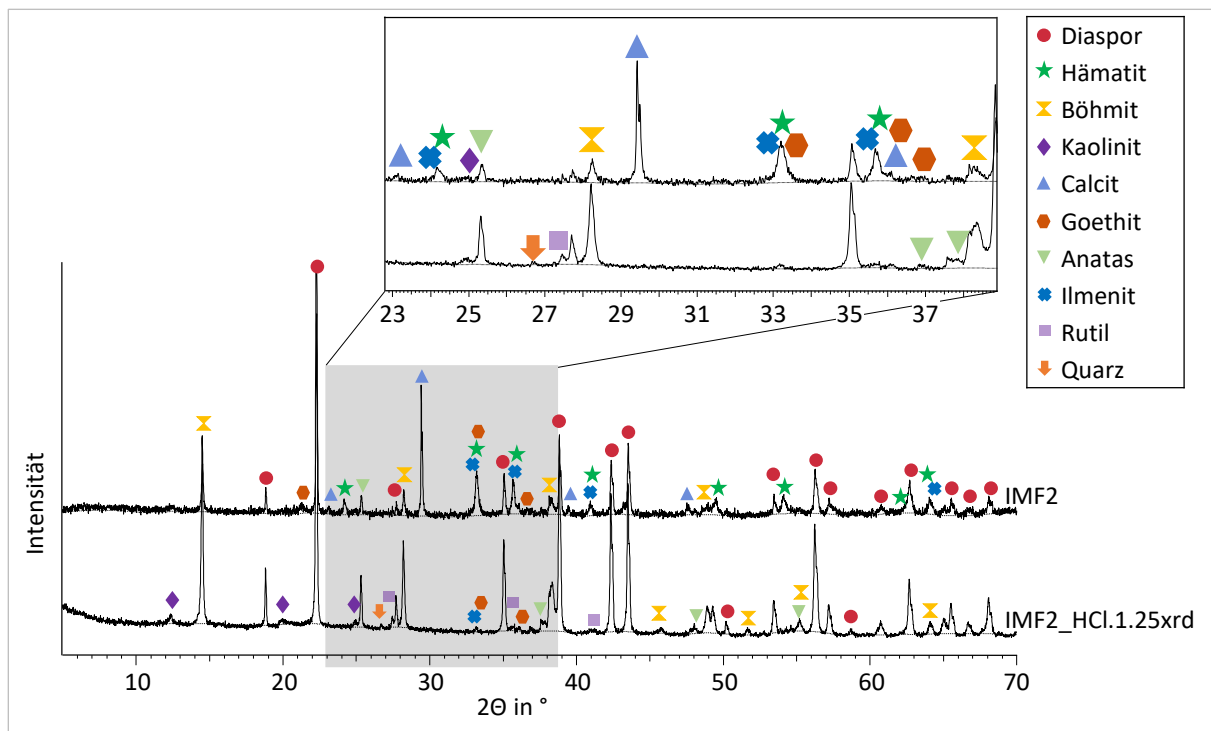


Abbildung 63: Qualitative Röntgendiffraktogramme von IMF2 und IMF2\_HCl.1.25xrd mit den identifizierten Phasen sowie Vergrößerungen des Bereichs  $22,8^\circ \leq 2\theta \leq 38,9^\circ$

Tabelle 48: Halbquantitative Phasenanalyse von Bauxit IMF2 und IMF2\_HCl.1.25xrd mit 10 Gew.-% Zinkoxid als interner Standard

Phase	Phasengehalt in Gew.-%	
	Bauxit IMF2	IMF2_HCl.1.25xrd
amorph	22–23	2–3
Diaspor ( $\alpha$ -AlO(OH))	44–45	74–75
Hämatit ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	9–10	0
Böhmit ( $\gamma$ -AlO(OH))	8–9	15–16
Kaolinit (Al <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )(OH) <sub>4</sub> )	5–6	1–2
Calcit (CaCO <sub>3</sub> )	4–5	0
Goethit ( $\alpha$ -FeO(OH))	2–3	< 1
Anatas (TiO <sub>2</sub> )	< 1	2–3
Ilmenit (FeTiO <sub>3</sub> )	< 1	< 1
Rutil (TiO <sub>2</sub> )	< 1	< 1
Quarz (SiO <sub>2</sub> )	< 1	< 1

#### 4.2.1.3 Diasporischer Bauxit IMC2

Anhand des qualitativen Röntgendiffraktogramms von Bauxit IMC2, welches in Abbildung 64 dargestellt ist, können neben den für Diaspor charakteristischen Reflexen keine zu Böhmit gehörigen Reflexe nachgewiesen werden. Somit liegt hier Diaspor als einziges Aluminiumoxid bzw. -hydroxid vor. Als eisenhaltige Phasen können Goethit, Magnetit, Hämatit und das Eisensilikat Chamosit in jeweils geringen Phasengehalten identifiziert werden. Weiterhin enthält IMC2 eine Vielzahl eisensubstituierter Silikate

in unterschiedlichen Anteilen. Die genauen Phasenbezeichnungen sowie ihre Phasengehalte sind Tabelle 49 zu entnehmen. Obwohl der anfängliche Eisenoxidgehalt im Rohstoff mit 25,52 Gew.-% (in gegläuhter Substanz) relativ hoch ist, wird dies weder durch das Röntgendiffraktogramm in Abbildung 64 noch durch die halbquantitative Auswertung in Tabelle 49 widerspiegelt. Dies deutet darauf hin, dass das enthaltene Eisen sehr fein verteilt oder zu einem Großteil im röntgenamorphen Phasengehalt von 18–19 Gew.-% vorliegen muss und durch die Röntgenpulverdiffraktometrie nicht erfasst werden kann. Aus diesem Grund lassen sich vermutlich auch nach der Laugung im Röntgendiffraktogramm von IMC2\_HCl.1.40xrd nur geringe Unterschiede zum Diffraktogramm von IMC2 erkennen. Es kann jedoch eine höhere Intensität der Diaspor-Reflexe und das Fehlen des Klinozoisit zugeordneten Reflexes bei etwa  $32^\circ 2\theta$  erkannt werden. Weiterhin wird vor allem durch die halbquantitative Analyse sowie durch den vergrößerten Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme deutlich, dass viele der eisensubstituierten Silikate sowie Hämatit nicht weiter nachweisbar sind. Goethit und Magnetit liegen in fast unveränderten Phasengehalten vor, während der röntgenamorphe Phasengehalt von 18–19 Gew.-% deutlich auf  $< 1$  Gew.-% gesunken ist.

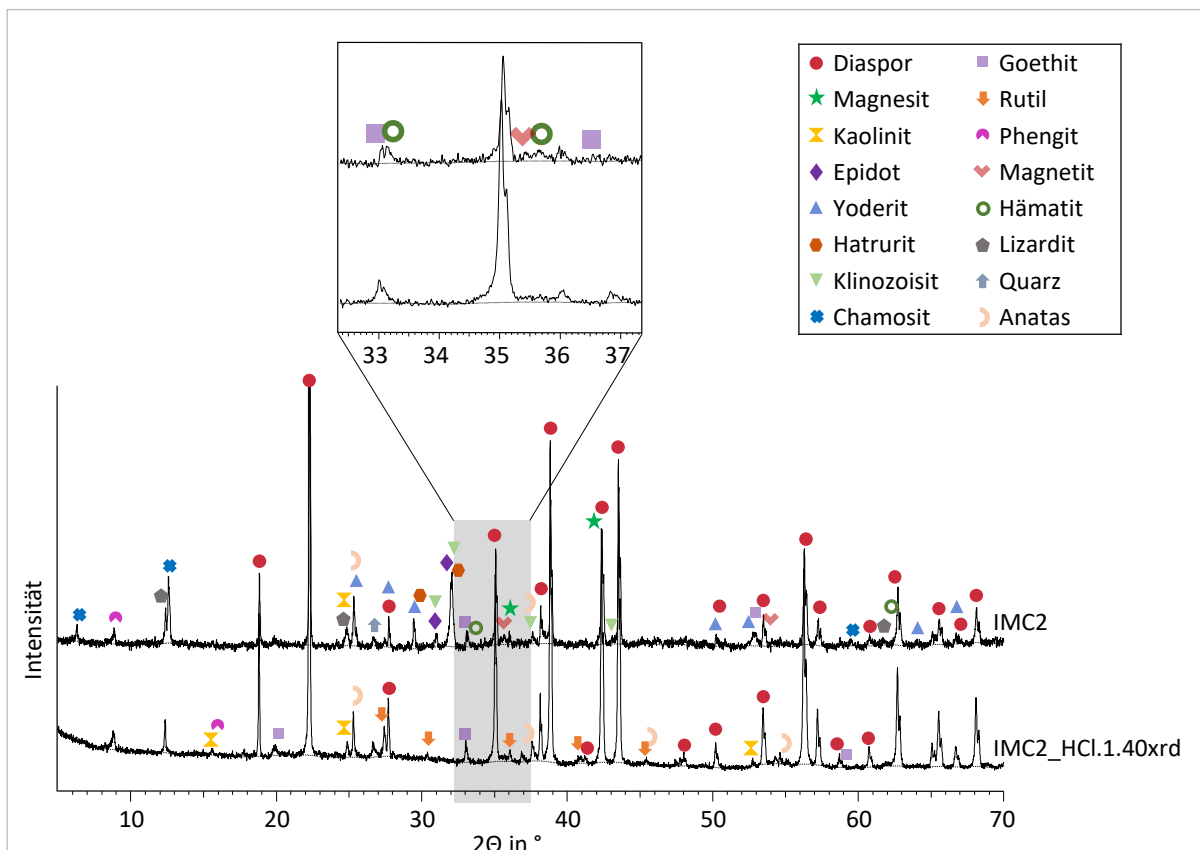


Abbildung 64: Qualitative Röntgendiffraktogramme von IMC2 und IMC2\_HCl.1.40xrd mit den identifizierten Phasen sowie Vergrößerungen des Bereichs  $32,3^\circ \leq 2\theta \leq 37,4^\circ$

Tabelle 49: Halbquantitative Phasenanalyse von Bauxit IMC2 und IMC2\_HCl.1.40xrd mit 10 Gew.-% Zinkoxid als interner Standard

Phase	Phasengehalt in Gew.-%	
	Bauxit IMC2	IMC2_HCl.1.40xrd
amorph	18–19	< 1
Diaspor ( $\alpha$ -AlO(OH))	57–57	90–91
Magnetit ( $\text{Mg}(\text{CO}_3)$ )	5–6	0
Kaolinit ( $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ )	4–5	1–2
Epidot ( $(\text{Ca}_2\text{Al}_{2,16}\text{Fe}_{0,84})(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$ )	3–4	0
Yoderit ( $(\text{Al}_{2,84}\text{Fe}_{0,16}\text{Mg})\text{O}_2(\text{SiO}_4)_2$ )	2–3	0
Hatrurit ( $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$ )	1–2	0
Klinozoisit ( $\text{Ca}_2\text{Al}_{0,79}\text{Fe}_{0,21}\text{Al}_2[\text{O}_2(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)]$ )	1–2	0
Chamosit ( $(\text{Mg}_{5,036}\text{Fe}_{4,964})\text{Al}_{2,724}(\text{Si}_{5,70}\text{Al}_{2,30}\text{O}_{20})(\text{OH})_{16}$ )	1–2	0
Goethit ( $\alpha$ -FeO(OH))	1–2	< 1
Rutil ( $\text{TiO}_2$ )	< 1	1–2
Phengit ( $\text{K}(\text{Al}_{1,42}\text{Mg}_{0,58})(\text{OH})_2(\text{Si}_{3,572}\text{Al}_{0,428})\text{O}_{10}$ )	< 1	< 1
Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )	< 1	< 1
Hämatit ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	< 1	0
Lizardit ( $\text{Mg}_{2,79}\text{Fe}_{0,15}\text{Al}_{0,06}(\text{Si}_{1,84}\text{Al}_{0,16})\text{O}_5(\text{OH})_4$ )	< 1	0
Quarz ( $\text{SiO}_2$ )	< 1	1–2
Anatas ( $\text{TiO}_2$ )	< 1	1–2

#### 4.2.2 <sup>57</sup>Fe Mößbauer-Spektroskopie

In Abbildung 65 sind die erhaltenen <sup>57</sup>Fe Mößbauer-Spektren von Bauxit Co, Co\_HCl.6.1, Bauxit Na11 und Na11\_HCl.6.1 sowie die angepassten Subspektren dargestellt. Die Anpassung der Subspektren erfolgte mittels Dubletts und Sextetts. Die daraus ermittelten Hyperfeinparameter sowie die Zuordnung der vorliegenden Eisen-Formen zeigt Tabelle 50.

Die Isomeriewerschiebung IS gibt Informationen über den Oxidationszustand des untersuchten <sup>57</sup>Fe-Kerns. Werte zwischen  $0,3 \text{ mm/s} \leq \text{IS} \leq 0,4 \text{ mm/s}$  weisen auf die Existenz von Eisen in der Oxidationsstufe +III hin, während eine Isomeriewerschiebung zwischen  $0,9 \text{ mm/s} \leq \text{IS} \leq 1,1 \text{ mm/s}$  Eisen in der Oxidationsstufe +II zeigen würde [Gre71a]. Die Existenz von Fe<sup>2+</sup> in den untersuchten Proben kann somit nicht nachgewiesen werden bzw. liegt unterhalb der Nachweisgrenze von ca. 1–5 % der Gesamteisenkonzentration [Mur04]. Somit werden alle erfassten Verbindungen Eisen in der Form Fe<sup>3+</sup> zugeordnet.



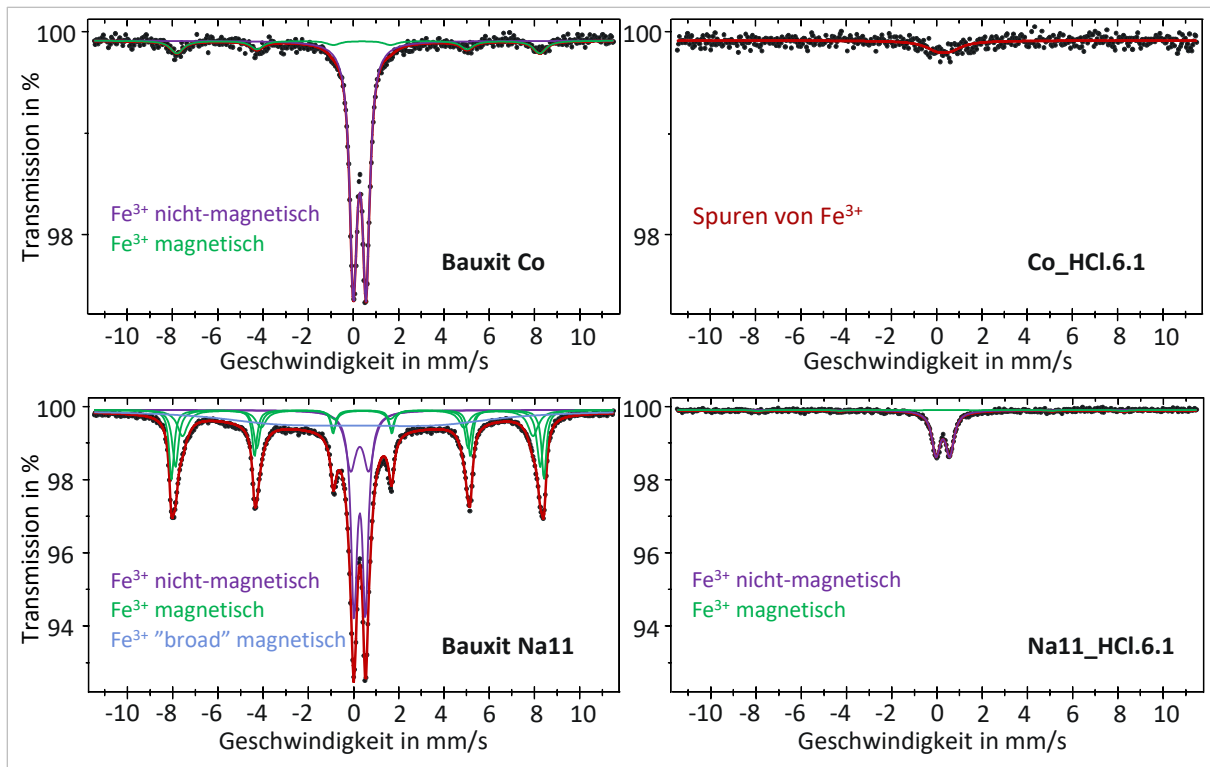


Abbildung 65:  $^{57}\text{Fe}$  Mößbauer-Spektren (Transmissionsmodus) von Bauxit Co, Co\_HCl.6.1, Bauxit Na11 und Na11\_HCl.6.1 gemessen bei Raumtemperatur ( $T = \text{RT}$ ) mit einem Flächengewicht des Mößbauer-Absorbers von  $\rho_A = 75 \text{ mg}/2 \text{ cm}^2$  sowie angepasste Subspektren

Tabelle 50: Aus den angepassten Subspektren ermittelte Hyperfeinparameter der Mößbauer-Messungen von Bauxit Co, Co\_HCl.6.1, Bauxit Na11 und Na11\_HCl.6.1 bei Raumtemperatur ( $T = \text{RT}$ ) sowie jeweils zugeordnete Eisen-Form

Probe	IS in mm/s	QS in mm/s	HMF in Tesla	A in %	Eisen-Form
Bauxit Co	0,35	0,56	-	84(2)	$\text{Fe}^{3+}$ nicht-magnetisch
	0,37	-0,16	49,8	16(2)	$\text{Fe}^{3+}$ magnetisch
Co_HCl.6.1	0,4	0,6	-	-	Spuren von $\text{Fe}^{3+}$
Bauxit Na11	0,35	0,61	-	34(2)	$\text{Fe}^{3+}$ nicht-magnetisch
	0,37	-0,21	49,9	36(2)	$\text{Fe}^{3+}$ magnetisch
			25	30(2)	$\text{Fe}^{3+}$ "broad" magnetisch
Na11_HCl.6.1	0,36	0,61	-	95(3)	$\text{Fe}^{3+}$ nicht-magnetisch
	0,38	-0,24	50,2	5(2)	$\text{Fe}^{3+}$ magnetisch

IS = durchschnittliche Isomerieverschiebung der zugehörigen Subspektren relativ zu  $\alpha\text{-Fe}$ , QS = durchschnittliche Quadrupolaufspaltung der zugehörigen Subspektren relativ zu  $\alpha\text{-Fe}$ , HMF = durchschnittliches Hyperfeinmagnetfeld der zugehörigen Subspektren relativ zu  $\alpha\text{-Fe}$ , A = relativer Anteil der Subspektren bzw. relativer Anteil der Konzentration der jeweiligen Eisen-Form bezogen auf den Gesamtgehalt des gemessenen Eisens; Fehler liegen in der Größenordnung von Eins für die letzte gezeigte Ziffer oder sind in Klammern angegeben

#### 4.2.2.1 Gibbsitischer Bauxit Co

Das  $^{57}\text{Fe}$  Mößbauer-Spektrum von Bauxit Co wurde mit einem Dublett und einem Sextett angepasst. Eine genaue Anpassung für das Spektrum von Co\_HCl.6.1 konnte nicht vorgenommen werden, da die gemessenen Transmissionen sehr gering waren. Dies zeigt, dass die entsprechende Probe nur eine geringe Menge an Eisen im Bereich der Nachweisgrenze von ca. 0,2 bis 2 % der Gesamtprobe [Mur04] enthält.

Die Anpassung eines Sextetts zeigt die Existenz einer Eisenphase mit magnetischem Verhalten und einem Hyperfeinmagnetfeld. Die zugehörige Quadrupolaufspaltung  $QS = -0,16$  mm/s in Verbindung mit der Isomerieverschiebung  $IS = 0,37$  mm/s weist auf die Existenz von Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) oder Goethit ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) als Eisenphase hin. Typische Werte sind hier  $IS_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3} = 0,37$  mm/s,  $QS_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3} = -0,20$  mm/s,  $IS_{\alpha\text{-FeOOH}} = 0,37$  mm/s und  $QS_{\alpha\text{-FeOOH}} = -0,26$  mm/s [Mur04]. Das Hyperfeinmagnetfeld  $HMF = 49,8$  Tesla deutet jedoch auf Hämatit hin. In der Literatur wird häufig der Wert  $HMF_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3} = 51,8$  Tesla für Hämatit angegeben, während das Hyperfeinmagnetfeld für Goethit mit  $HMF_{\alpha\text{-FeOOH}} = 38,0$  Tesla deutlich geringer ist [Mur04]. Maghemit als  $\text{Fe}^{3+}$ -haltige Verbindung kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da die entsprechende Quadrupolaufspaltung  $QS_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3} \geq 0$  mm/s beträgt [Bak91]. Die geringe Abweichung des gemessenen Hyperfeinmagnetfelds vom erwarteten Wert für Hämatit gibt einen Hinweis darauf, dass Hämatit in geringer Kristallitgröße vorliegt oder das Kristallgitter durch Substitution von  $\text{Al}^{3+}$  leicht verzerrt ist. Fysh und Clark [Fys82b] beschreiben beispielsweise eine lineare Abnahme des Hyperfeinmagnetfelds von  $\text{Al}^{3+}$ -substituiertem Hämatit mit steigendem Aluminiumgehalt im Kristallgitter. Valeev et al. [Val21] geben ebenfalls vergleichbare Mößbauer-Parameter bei Messungen an Bauxit an und ordnen diese  $\text{Al}^{3+}$ -substituiertem Hämatit ( $\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$ ) zu. Die Quadrupolaufspaltung weicht ebenfalls geringfügig von dem erwarteten Wert ab, wird jedoch auch von Kierlik et al. [Kie20] für Hämatit beschrieben. Lyubutin et al. [Lyu09] nennen eine vergleichbare Quadrupolaufspaltung  $QS = -0,158$  mm/s für Hämatit-Nanopartikel, die relativ zum Gesamteisengehalt der untersuchten Probe einen geringen Anteil haben.

Das angepasste Dublett mit der Quadrupolaufspaltung  $QS = 0,56$  mm/s lässt sich nicht eindeutig einer para- oder nicht-magnetischen  $\text{Fe}^{3+}$ -Verbindung zuordnen. Eine starke Substitution der  $\text{Fe}^{3+}$  durch  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen in Goethit (bis zu 33 at.-% möglich [Mur04]) führt nach Fysh und Clark [Fys82a] bei Raumtemperatur dazu, dass das für Goethit typische Sextett kollabiert und ein Dublett mit  $IS = 37$  mm/s und  $QS = 0,52$  mm/s entsteht. Goethit liegt dann in (super-)paramagnetischem statt antiferromagnetischem Zustand vor, da durch die Substitution die Néel-Temperatur<sup>5</sup>  $T_N$  so weit verringert wird, dass  $T_N(\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Al}_x)\text{OOH}) < RT$  gilt.

<sup>5</sup> Nach dem französischen Physiker Louis Néel benannte Temperatur, bei der ein Antiferromagnetikum eine Phasenumwandlung erfährt. Oberhalb von  $T_N$  zeigen antiferromagnetische Stoffe ein paramagnetisches Verhalten (Analog zur Curie-Temperatur  $T_c$  bei ferromagnetischen Stoffen) [Hol17b].

Dubletts mit den entsprechenden Hyperfeinparametern können außerdem  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in oktaedrischer Koordination oder sehr feinen Hämatit-Partikeln zugeordnet werden [Jan74]. In das Kaolinit-Gitter oder in andere Aluminiumminerale eingebaute  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen zeigen ebenfalls Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen in den gesuchten Bereichen [Mur04, Fys82b, Jan74, Ris18, Val21].

Analog dazu kann angenommen werden, dass es sich bei den in der Probe Co\_HCl.6.1 erfassten  $^{57}\text{Fe}$ -Kernen um feinste Partikel von Hämatit bzw. Goethit oder um  $\text{Fe}^{3+}$ -Substituenten in aluminiumhaltigen Mineralen handelt.

#### 4.2.2.2 Gibbsitischer Bauxit Na1

Das  $^{57}\text{Fe}$  Mößbauer-Spektrum von Bauxit Na11 wurde mit zwei Dubletts, drei Sextetts und einem „broad“ Sextett angepasst. Bei Na11\_HCl.6.1 wurden als Subspektren ein Dublett und ein Sextett verwendet. Die Transmission zeigt, dass in der Probe Na11\_HCl.6.1 weniger Eisen vorhanden ist als in der Probe Bauxit Na11.

Wie in Kapitel 4.2.2.1 beschrieben, können die Dubletts beider Spektren  $\text{Fe}^{3+}$  in Al-substituiertem oder sehr feinem Goethit oder  $\text{Fe}^{3+}$ -substituierten Aluminiummineralen zugeordnet werden.  $IS = 0,35 \text{ mm/s}$  bzw.  $IS = 0,36 \text{ mm/s}$  und  $QS = 0,61 \text{ mm/s}$  liegen im erwarteten Bereich.

Die angepassten Sextetts weisen die für Hämatit typischen Hyperfeinparameter auf. Das im Vergleich zum Literaturwert ( $\text{HMF}_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3} = 51,8 \text{ Tesla}$  [Mur04]) geringere Hyperfeinmagnetfeld mit  $\text{HMF} = 49,9 \text{ Tesla}$  bei Bauxit Na11 hat hauptsächlich zwei mögliche Gründe:

1. Geringe/mäßige Kristallinität des Hämatits bzw. sehr geringe Partikelgröße.
2. Substitution von  $\text{Fe}^{3+}$  durch  $\text{Al}^{3+}$  (diamagnetisch) [Fys82b, Fle10, Ris18] oder  $\text{Ti}^{4+}$  [Bro17].

Das Auftreten von drei Sextetts gibt zudem einen Hinweis darauf, dass Hämatit in verschiedenen Partikelgrößen und mit verschiedenen Substitutionsgraden vorliegt.

Das Hyperfeinmagnetfeld des Sextetts bei Na11\_HCl.6.1 weicht mit  $\text{HMF} = 50,2 \text{ mm/s}$  weniger stark vom Literaturwert ab. Hier ist somit von einer besseren Kristallinität des Hämatits oder einer geringeren Substitution durch Fremdionen auszugehen.

Das „broad“ Sextett bei Bauxit Na11 spiegelt eine (super-)paramagnetische Relaxation wider. Die Isomerieverschiebung  $IS = 0,37 \text{ mm/s}$  und die Quadrupolaufspaltung  $QS = -0,21 \text{ mm/s}$  lassen eine Zuordnung von Goethit oder Hämatit als Eisen-Phase zu. Das Hyperfeinmagnetfeld  $\text{HMF} = 25 \text{ Tesla}$  ist aber deutlich geringer als die entsprechenden Literaturwerte. Die zuvor aufgeführten Gründe für eine Verringerung von  $\text{HMF}$  bei Hämatit können auch hier als Begründung angenommen werden, erklären aber nicht gänzlich die große Abweichung vom Literaturwert. Murad und Cashion [Mur04] nennen als Ursache für das Auftreten von paramagnetischen Relaxationen und sehr geringen

Hyperfeinmagnetfeldern, häufig im Bereich von  $30 \text{ Tesla} \leq \text{HMF} \leq 33 \text{ Tesla}$ , „verdünnte Eisenverunreinigungen“ in der Probe. Das „broad“ Sextett könnte also durch sehr fein verteilte  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne in Form von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen hervorgerufen werden. Als weitere mögliche Erklärung nennt Murad [Mur10] die Existenz von Goethit in der Probe, welches eine Néel-Temperatur  $T_N \approx \text{RT}$  besitzt. Hier kann es ähnlich wie in Kapitel 4.2.2.1 ausgeführt zu einem Kollabieren des typischen Sextetts kommen. Statt des Dubletts, das nach vollständigem Kollabieren auftritt, tritt aber eine asymmetrisch verbreiterte Resonanzlinie auf. Auch Valeev et al. [Val21] beschreiben ein sehr geringes Hyperfeinmagnetfeld  $\text{HMF} < 20 \text{ Tesla}$  und ordnen dieses Al-substituiertem Goethit ( $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{OOH}$ ) im Bauxit zu.

Tabelle 51 zeigt zur Übersicht eine Zusammenfassung der Hyperfeinparameter aus Tabelle 50 mit den zugeordneten (Eisen-)Verbindungen für die untersuchten Proben.

*Tabelle 51: Übersicht der Hyperfeinparameter der Mößbauer-Messungen von Bauxit Co, Co\_HCl.6.1, Bauxit Na11 und Na11\_HCl.6.1 bei Raumtemperatur (RT) mit den zugeordneten Verbindungen*

Probe	IS in mm/s	QS in mm/s	HMF in Tesla	A in %	Zugeordnete Verbindung
Bauxit Co	0,35	0,56	-	84(2)	Al-substituierter Goethit, Fe-substituierte Al-Minerale
	0,37	-0,16	49,8	16(2)	Hämatit (Al-substituiert oder kleine Partikel bzw. geringe Kristallinität)
Co_HCl.6.1	0,4	0,6	-	-	Fe-substituierte Al-Minerale, Spuren von $\text{Fe}^{3+}$
Bauxit Na11	0,35	0,61	-	34(2)	Al-substituierter Goethit, Fe-substituierte Al-Minerale
	0,37	-0,21	49,9	36(2)	Hämatit (Al-substituiert oder kleine Partikel bzw. geringe Kristallinität)
			25	30(2)	Schlecht kristallisierter/ Al-substituierter Goethit oder fein verteilte $\text{Fe}^{3+}$ -Verunreinigungen
Na11_HCl.6.1	0,36	0,61	-	95(3)	Al-substituierter Goethit, Fe-substituierte Al-Minerale
	0,38	-0,24	50,2	5(2)	Hämatit (Al-substituiert oder kleine Partikel bzw. geringe Kristallinität)

### 4.2.3 Computertomografie, CT

Die computertomografischen Analysen dienen der dreidimensionalen Bildgebung, wodurch die Beschaffenheit und die Porosität einzelner Bauxitkörner vor und nach der Laugung zerstörungsfrei untersucht werden können. Damit werden neue Erkenntnisse über den Einfluss der zur Laugung verwendeten Salzsäure auf verschiedene Bauxitkörner gewonnen.

#### 4.2.3.1 Gibbsitische Bauxite Na1 und IMF1

In Abbildung 66 sind die CT-Aufnahmen der Bauxitkörner Na15 A und Na15 B vor und nach der Laugung mit Salzsäure zu sehen. Es ist zu erkennen, dass Na15 A sehr porös ist und einige eisenreiche Bereiche am Kornrand enthält. Diese eisenreichen Bereiche sind aufgrund der höheren Kernladungszahl von Eisen heller als beispielsweise aluminiumreiche Phasen dargestellt. Neben den Bereichen am Kornrand sind auch fein verteilte weiße Flecken in der Mitte des Kornes vorhanden. Nach der Laugung ist das entsprechende Korn in zwei Teile gebrochen. Die Porosität ist immer noch sehr hoch und es befinden sich weiterhin helle Flecken im Korn. Die eisenreichen Bereiche am Kornrand sind hingegen nicht mehr zu erkennen.

Na15 B scheint im Vergleich weniger porös in der Kornmitte zu sein. Das Korn enthält jedoch einige Risse. Außerdem sind hier deutlich größere, hoch poröse und eisenreiche Kornränder vorhanden. Nach der Laugung sind die hoch porösen Bereiche am Rand verschwunden. Im oberen Drittel des Kornes ist jedoch ein relativ poröser Bereich zu erkennen, der im Bild etwas dunkler erscheint.

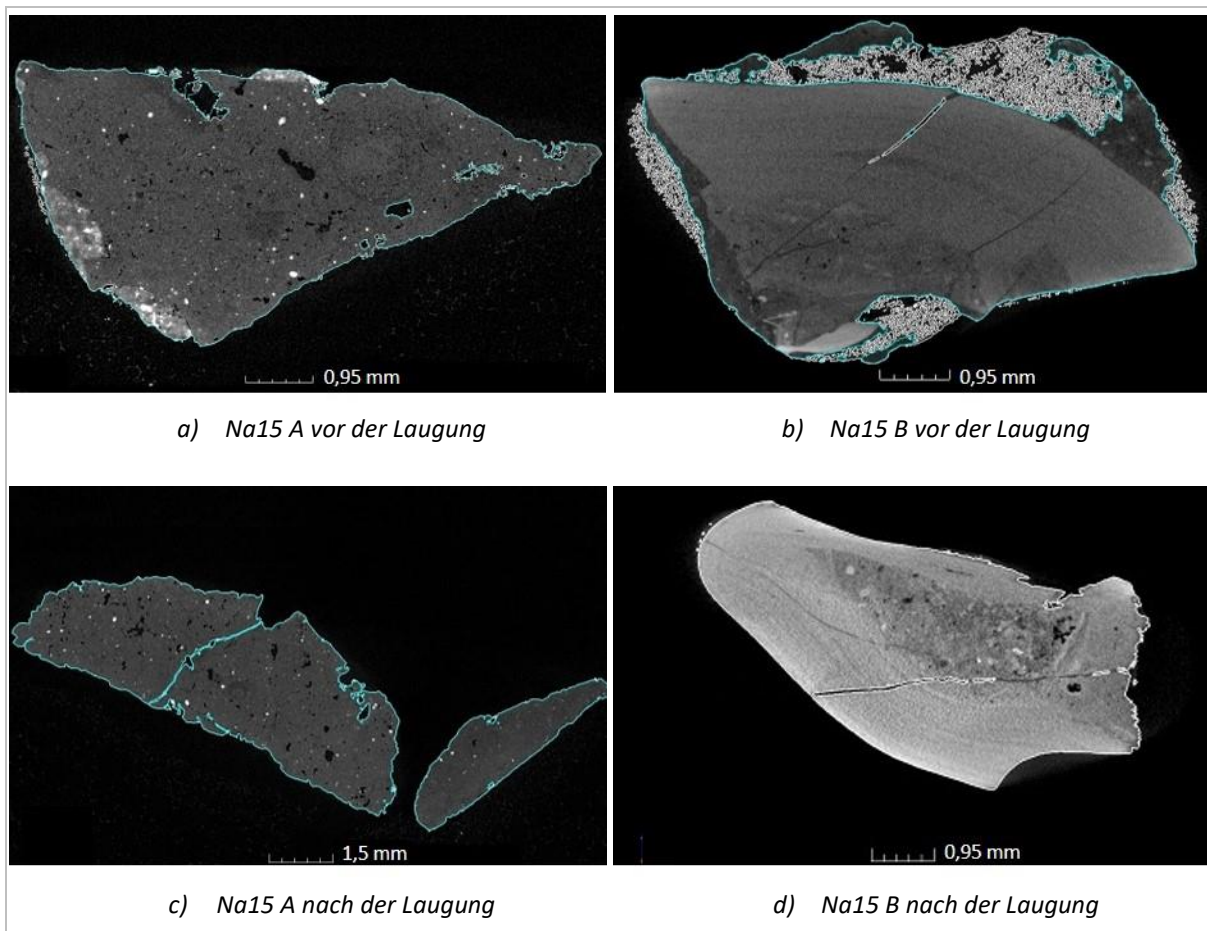


Abbildung 66: CT-Aufnahmen von Na15 A und Na15 B, jeweils vor und nach der Laugung

Die entsprechenden CT-Aufnahmen von IMF15 A und IMF15 B sind in Abbildung 67 dargestellt. IMF15 A weist einen schichtartigen Aufbau mit einigen porösen Bereichen, besonders am oberen Kornrand, auf. Zudem sind entlang der Kornoberfläche wenige eisenreiche Phasen sehr fein verteilt. Nach der Laugung ist der schichtartige Aufbau weiterhin zu erkennen, das Korn scheint jedoch sehr poröse Stellen aufzuweisen. Am Rand sind nach der Laugung ebenfalls schmale, hoch poröse und vermutlich eisenreiche Stellen zu erkennen.

Bei IMF15 B ist hingegen kein schichtartiger Aufbau zu sehen. Das Korn ist stark porös und scheint besonders im unteren Drittel sowie am rechten Rand des Kornes eisenreiche, ebenfalls poröse Stellen aufzuweisen. In Abbildung 68 ist zur Veranschaulichung die Porositätsanalyse von IMF15 B vor der Laugung dargestellt. Die unterschiedlichen Poren sind ihrer Größe entsprechend farblich markiert und verteilen sich innerhalb des gesamten Kornes. In Abbildung 67 d) ist außerdem zu sehen, dass das Korn IMF15 B während der Laugung aufgrund der hohen Porosität zerbrochen ist und nun in mehreren Einzelteilen vorliegt. Die einzelnen Kornstücke sind selbst ebenfalls sehr porös und es sind nur noch wenige, punktuelle Eisenphasen im Inneren zu erkennen.

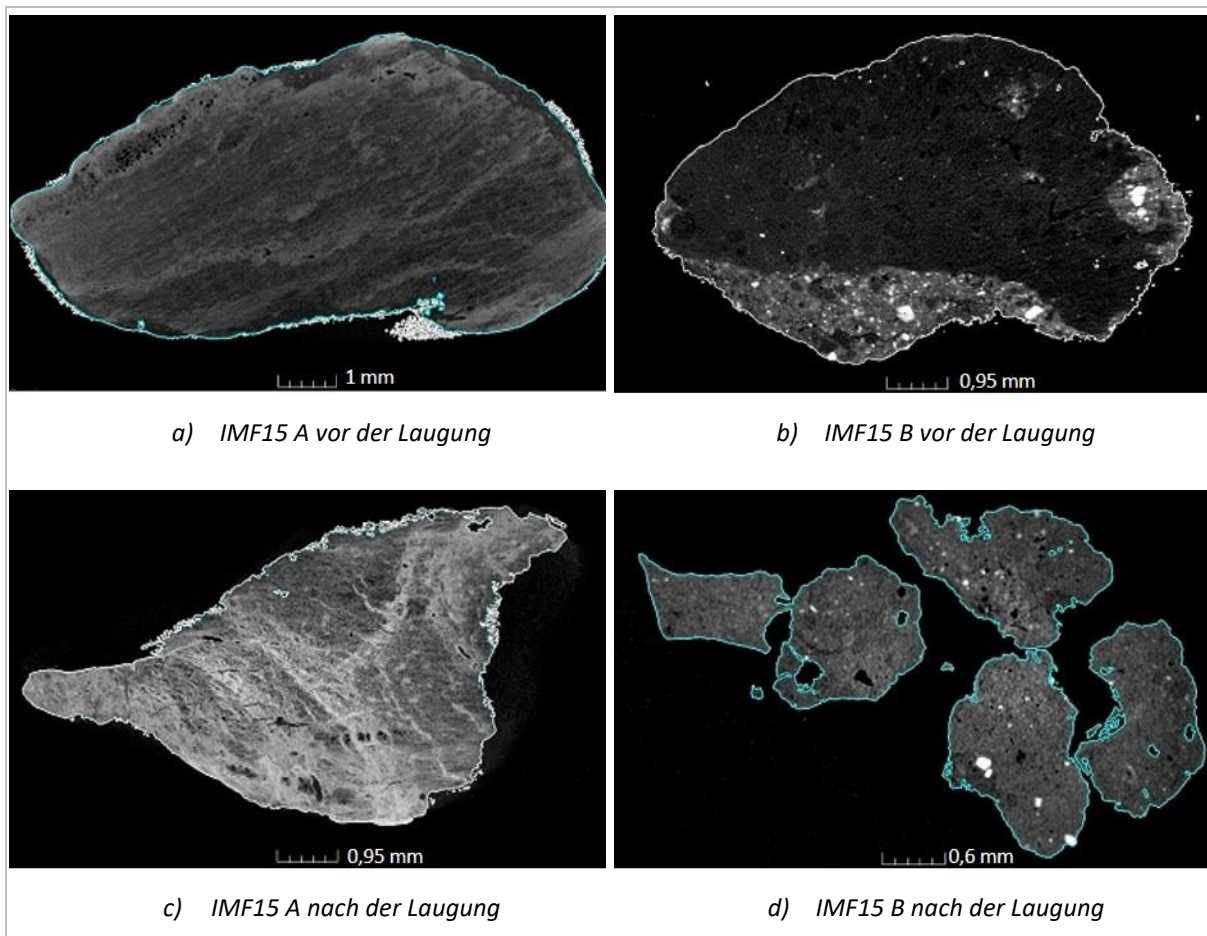


Abbildung 67: CT-Aufnahmen von IMF15 A und IMF15 B, jeweils vor und nach der Laugung

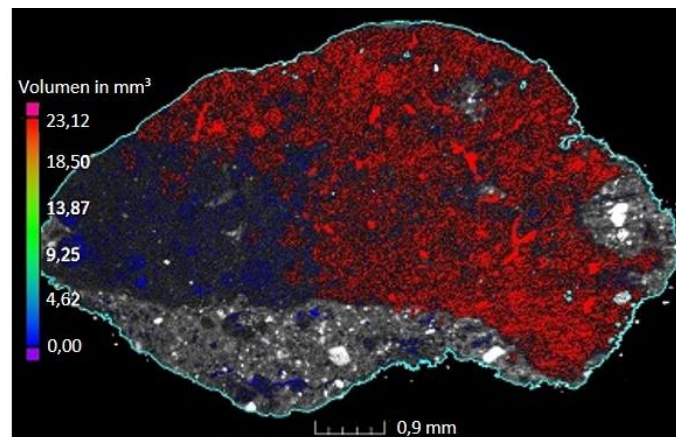


Abbildung 68: Porositätsanalyse von IMF15 B vor der Laugung

#### 4.2.3.2 Diasporisch-böhmitische Bauxite IMC1 und IMF2

Die CT-Aufnahmen von IMC15 A und IMC15 B vor und nach der Laugung sind in Abbildung 69 zu sehen. Im Vergleich beider Körner fallen vor allem unterschiedliche Verteilungen der helleren, eisenreicheren Phasen auf. IMC15 A zeigt sowohl vor als auch nach der Laugung im Korninneren relativ große helle Einschlüsse. Bereits vor der Laugung weist das Korn einige Risse auf, die sich durch die Laugung verstärkt haben. Am Kornrand sind nach der Laugung kaum Unterschiede zu sehen. Insgesamt scheint IMF15 A ein relativ dichtes Korn ohne größere Poren zu sein.

IMC15 B weist eine eher homogene Elementverteilung auf. Im Inneren des gesamten Korns sind lediglich sehr fein verteilte, hellere Partikel zu erkennen. Außerdem enthält das Korn einige Risse, die sich fast durch die gesamte Länge des Korns ziehen. Am Kornrand sind an wenigen Stellen sehr poröse, eisenreiche Bereiche zu erkennen. Diese eisenreichen Kornränder sind nach der Laugung nicht mehr vorhanden. Davon abgesehen scheint sich die Zusammensetzung und die Elementverteilung im Korninneren kaum verändert zu haben. Die Risse im Korn haben sich vergrößert und der Kornrand scheint an einigen Stellen, im Vergleich zu der Aufnahme vor der Laugung, sehr viel poröser zu sein. Die Zunahme der Porosität nach der Laugung ist in einer exemplarischen Porositätsanalyse des entsprechenden Korns in Abbildung 70 deutlich zu erkennen. Besonders am linken und rechten Kornrand sind recht große, mit Rot markierte Poren zu sehen. Zudem verteilen sich kleinere Poren im Inneren des gesamten Korns. Diese sind mit Blau markiert. Trotz der Verteilung der kleineren Poren im gesamten Korn ist jedoch eine Häufung am Kornrand, nahe den rot dargestellten Bereichen, sowie entlang des mittigen Risses zu beobachten.

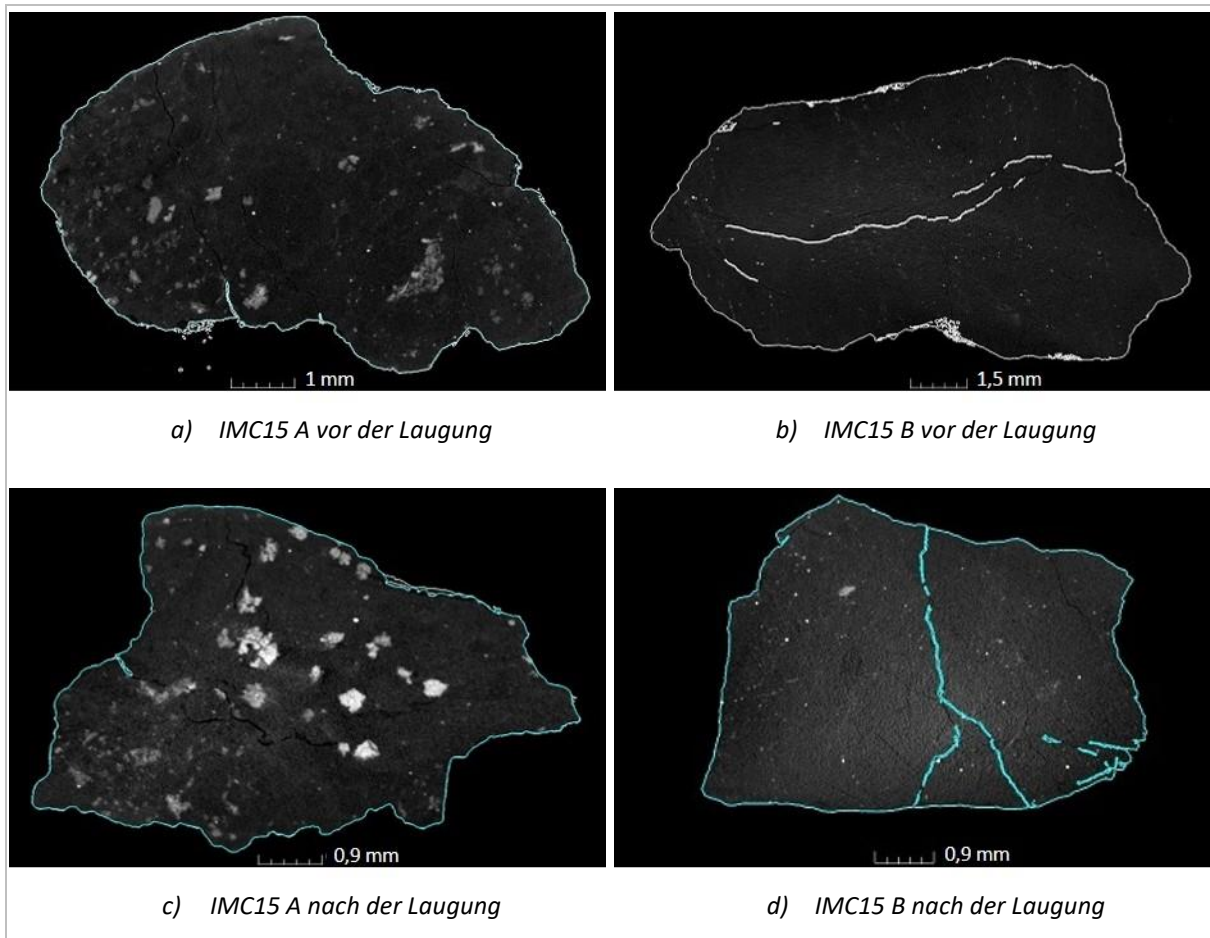


Abbildung 69: CT-Aufnahmen von IMC15 A und IMC15 B, jeweils vor und nach der Laugung

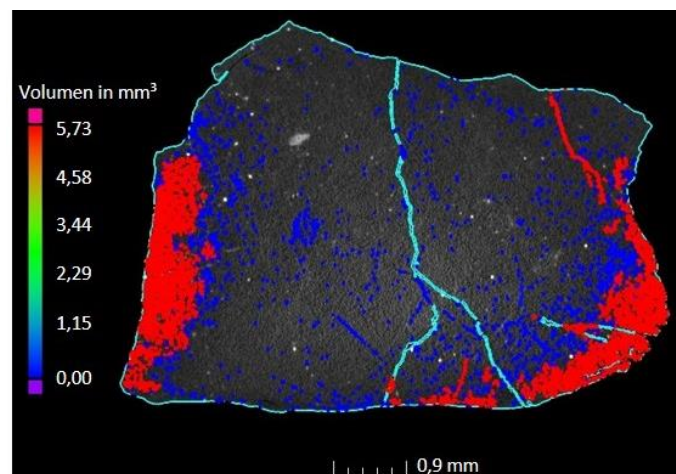


Abbildung 70: Porositätsanalyse von IMC15 B nach der Laugung

Die in Abbildung 71 dargestellten CT-Aufnahmen von IMF25 A zeigen, dass es sich um ein relativ dichtes, homogen aufgebautes Korn handelt. Das Korn zeigt wenige Poren, jedoch einige Risse im Korninneren. Es können punktuell wenige, sehr kleine hellere Punkte erkannt werden, bei denen es sich vermutlich um eisenreichere Phasen handelt. Insgesamt scheint das Eisen aber sehr fein im gesamten



Korn verteilt zu sein. Nach der Laugung sind im Korninneren kaum Veränderungen durch Einwirkung der Säure festzustellen. Am Rand zeigen sich hingegen deutliche Änderungen durch die Laugung. Zum einen ist das Korn besonders am linken Rand der Darstellung in Abbildung 71 c) sehr porös geworden. Zum anderen sind Auswaschungen am gesamten Kornrand zu erkennen. Die Vergrößerung des rot markierten Bereichs zeigt dies besonders deutlich. Der Grauwert am gesamten Kornrand ist dunkler als der Grauwert des Korninneren. Dies deutet darauf hin, dass im Korn befindliches, fein verteiltes Eisen durch die Salzsäure gelaugt wurde. Der dunklere Bereich ist durch eine klare Kante abgegrenzt, die die Laugungszone, also die Eindringtiefe der Säure während des Laugungsvorgangs kennzeichnet.

IMF25 B zeigt ebenfalls einen sehr homogenen Aufbau, enthält jedoch einige Poren. Am Rand sind zudem hoch poröse und eisenreichere Bereiche zu erkennen. In Abbildung 71 ist keine CT-Aufnahme von IMF25 B nach der Laugung zu sehen, da sich das Korn innerhalb von  $t = 2$  min nach Kontakt mit der Salzsäure unter Gasentwicklung aufgelöst hat. Unter Berücksichtigung der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung von IMF2 handelt es sich bei IMF25 B folglich um ein Korn, welches fast ausschließlich Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) enthält.

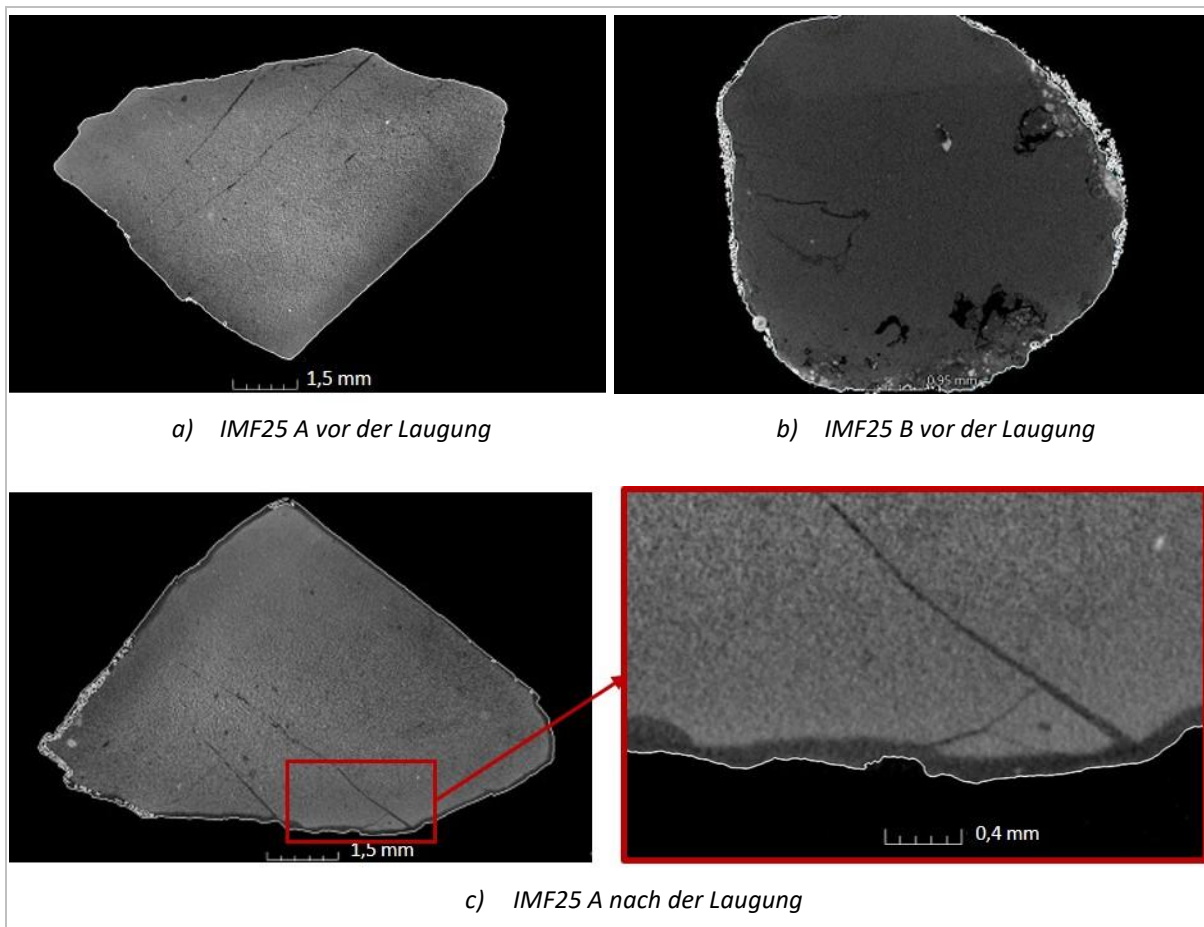


Abbildung 71: CT-Aufnahmen von IMF25 A vor und nach der Laugung sowie IMF25 B vor der Laugung

#### 4.2.3.3 Diasporischer Bauxit IMC2

Die computertomographischen Aufnahmen von IMC25 A und IMC25 B vor und nach der Laugung sind in Abbildung 72 zu sehen. IMC25 A ist vor der Laugung vergleichsweise heterogen aufgebaut und besteht aus verschiedenen Mineralphasen, welche miteinander verbunden sind. Die untere Hälfte des Kornes wird in einem deutlich helleren Grauwert dargestellt und scheint sehr viel eisenreicher zu sein als die obere Hälfte. Nach der Laugung bleibt der in der Abbildung dunkler erscheinende Teil von IMC25 A fast unverändert bestehen. Lediglich am Kornrand sind weniger eisenreiche Bereiche zu sehen und es ist eine schmale Laugungszone zu erkennen. Der zuvor hellgrau dargestellte Bereich des Kornes scheint hingegen durch die Säure stark angegriffen zu sein und hat sich teilweise aufgelöst. Der zurückbleibende Randbereich ist weiterhin eisenreich und nach der Laugung stark porös.

IMC25 B zeigt eine, im Vergleich zu IMC25 A, homogenere Verteilung. Das Korn ist in einem einheitlicheren Grauwert mit einigen helleren, fein verteilten Punkten dargestellt. Nach der Laugung sind bei IMC25 B nur wenige Veränderungen zu erkennen. Ähnlich wie bei IMC25 A in Abbildung 71 c) scheint der Kornrand dunkler und somit eisenärmer zu sein. Ebenso sind am Rand kleine, hoch poröse Bereiche zu sehen.

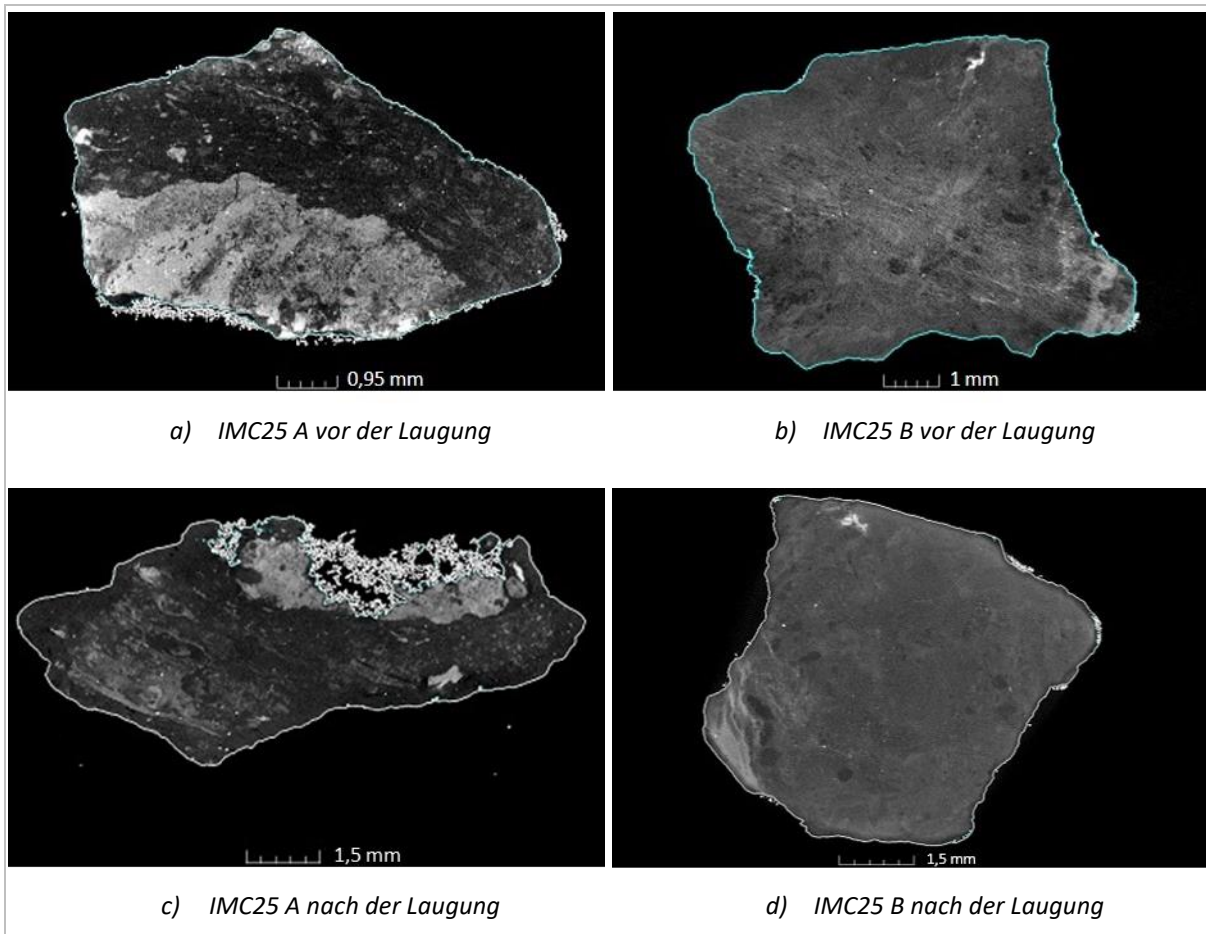


Abbildung 72: CT-Aufnahmen von IMC25 A und IMC25 B, jeweils vor und nach der Laugung

### 4.3 Aufbereitung der Salzsäurelösung<sup>6</sup>

#### 4.3.1 Flüssig-Flüssig-Extraktion

Die Ergebnisse der Extraktionsversuche zur Aufbereitung der Laugungslösung sind im Folgenden dargestellt. Zur Bewertung der Wirksamkeit der unterschiedlichen Extraktionsmittel dienen die mittels Titration bestimmten Eisengehalte sowie die daraus ermittelte Abnahme der Eisenkonzentration in Bezug zur ursprünglichen Eisenkonzentration  $c_{\text{Start}}(\text{Fe}) = 0,0353 \text{ mol/L}$  (vgl. Tabelle 24).

Die Eisengehalte wurden nach Gleichung (49) aus dem Volumen an verbrauchter EDTA-Maßlösung berechnet.

$$\frac{c(\text{EDTA}) \cdot V(\text{EDTA})}{V(\text{Lsg})} = \frac{0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot V(\text{EDTA})}{5 \text{ mL}} = 2 \frac{\text{mol}}{\text{L}^2} \cdot V(\text{EDTA}) \quad (49)$$

##### 4.3.1.1 Methyl-tert.-Butylether als Extraktionsmittel

Tabelle 52 zeigt die Ergebnisse der Extraktionsversuche mit Methyl-tert.-Butylether nach dem erstellten Versuchsplan. Die Replikate MTBE\_1.1, MTBE\_1.3 und MTBE\_1.9 zeigen eine gute Übereinstimmung. Lediglich das Ergebnis des Replikats MTBE\_1.4 weicht geringfügig von dem Ergebnis der anderen drei Versuche ab. Insgesamt zeigt dies eine gute Reproduzierbarkeit der Extraktionsergebnisse. Die beiden erfolgreichsten Extraktionsversuche mit den größten Konzentrationsabnahmen  $\Delta c(\text{Fe}) = 87,5 \%$  und  $\Delta c(\text{Fe}) = 90,9 \%$  sind in der Tabelle grün hervorgehoben.

Tabelle 52: Verbleibende Eisenkonzentrationen  $c(\text{Fe})$  sowie Konzentrationsabnahme  $\Delta c(\text{Fe})$  des Eisens nach Extraktion mit MTBE

Versuchsbezeichnung	V(HCl):V(Lsg)	V(EM): (V(HCl)+V(Lsg))	c(Fe) in mol/L	Konzentrationsabnahme des Eisens $\Delta c(\text{Fe})$
MTBE_1.1	35:65	50:50	0,0062	82,4 %
MTBE_1.2	60:40	50:50	0,0168	52,4 %
MTBE_1.3	35:65	50:50	0,0062	82,4 %
MTBE_1.4	35:65	50:50	0,0058	83,6 %
MTBE_1.5	10:90	50:50	0,0338	4,2 %
MTBE_1.6	10:90	70:30	0,0144	59,2 %
MTBE_1.7	35:65	30:70	0,0092	73,9 %
MTBE_1.8	60:40	30:70	0,0044	87,5 %
MTBE_1.9	35:65	50:50	0,0062	82,4 %
MTBE_1.10	60:40	70:30	0,0204	42,2 %
MTBE_1.11	10:90	30:70	0,0352	0,3 %
MTBE_1.12	35:65	70:30	0,0032	90,9 %

<sup>6</sup> Die in Kapitel 4.3 dargestellten Ergebnisse wurden im Rahmen der Masterarbeit von R. Springer [Spr22] erhalten.

Auf Grundlage der Ergebnisse erfolgte eine Modellanpassung mit anschließender Validierung des Modells mithilfe des Programms JMP® Pro [JMP]. Wegen der geringen Anzahl an untersuchten Faktoren und Wechselwirkungen wurde auf eine weitere Modellanpassung durch Rückwärtseliminierung verzichtet. Somit enthält das angepasste Modell die beiden Haupteffekte der untersuchten Faktoren, ihre Zweifaktor-Wechselwirkung sowie die beiden quadratischen Wechselwirkungen. Die Effektzusammenfassung für alle enthaltenen Effekte ist in Tabelle 53 zu sehen. Aus Abbildung 73 wird ersichtlich, dass die experimentell ermittelten Werte sehr gut mit den durch das Modell vorhergesagten Werten übereinstimmen. Die Streuung um die rote Ursprungsgerade mit Steigung 1, welche die exakte Übereinstimmung von experimentellen und vorhergesagten Werten beschreibt, ist sehr gering.

Tabelle 53: Effektzusammenfassung für die Modellanpassung der Extraktion mit MTBE

Effekt	p-Wert	
$V(\text{HCl}):V(\text{Lsg}) * V(\text{HCl}):V(\text{Lsg})$	0,00007	
$V(\text{HCl}):V(\text{Lsg}) * V(\text{EM}):V(\text{HCl})+V(\text{Lsg})$	0,00045	
$V(\text{HCl}):V(\text{Lsg})$	0,00067	^
$V(\text{EM}):V(\text{HCl})+V(\text{Lsg}) * V(\text{EM}):V(\text{HCl})+V(\text{Lsg})$	0,08878	
$V(\text{EM}):V(\text{HCl})+V(\text{Lsg})$	0,14795	^

^: Effekt mit übergeordnetem Effekt

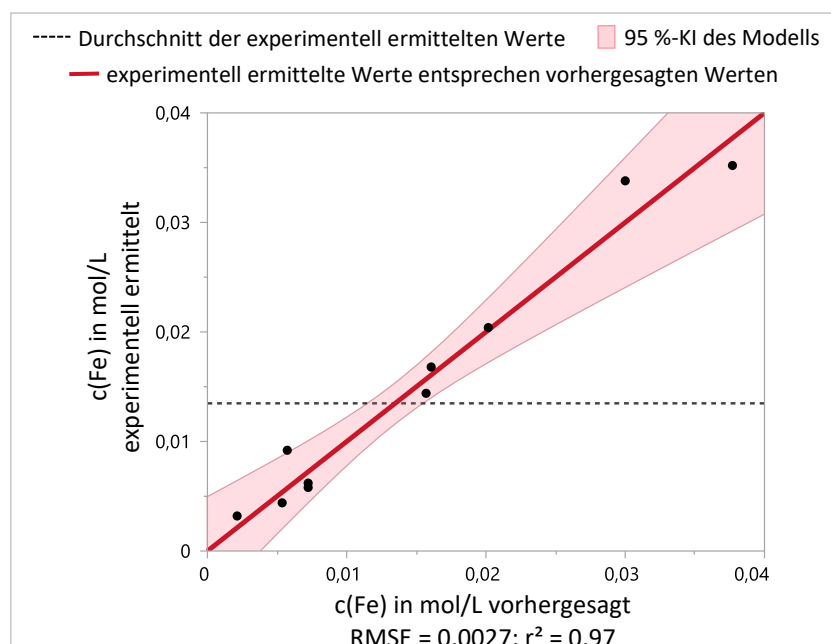


Abbildung 73: Experimentell ermittelte Eisenkonzentration in Abhängigkeit von der vorhergesagten Eisenkonzentration für die Extraktion mit MTBE

Aus den Eisenkonzentrationen in Tabelle 52 sowie den p-Werten der Effekte in Tabelle 53 geht hervor, dass besonders der Faktor  $V(\text{HCl}):V(\text{Lsg})$  einen signifikanten Einfluss auf das Extraktionsergebnis hat. Sowohl der Haupteffekt selbst als auch der quadratische Effekt können als signifikant angesehen

werden. Für den Faktor  $V(\text{EM}):V(\text{HCl})+V(\text{Lsg})$ ) ist lediglich die Zweifaktor-Wechselwirkung signifikant. Dem Haupteffekt und dem quadratischen Effekt werden hingegen p-Werte  $> 0,5$  zugeordnet.

Dies wird ebenfalls von der Vorhersageanalyse in Abbildung 74 verdeutlicht. Anhand des Verlaufs der dargestellten Graphen ist zu erkennen, dass die Eisenkonzentration in quadratischer Abhängigkeit zu dem Faktor  $V(\text{HCl}):V(\text{Lsg})$  und somit zu dem Volumen an zugegebener konzentrierter Salzsäure steht. Zudem ist bei der dargestellten Einstellung für  $V(\text{EM}):V(\text{HCl})+V(\text{Lsg})$ ) der Einfluss von  $V(\text{HCl}):V(\text{Lsg})$  auf die Eisenkonzentration deutlich größer als der Einfluss von  $V(\text{EM}):V(\text{HCl})+V(\text{Lsg})$ ). Insgesamt scheint somit die Menge an konzentrierter Salzsäure entscheidend für den Erfolg der Extraktion mit MTBE zu sein. Die Menge des zugegebenen Extraktionsmittels spielt in dem untersuchten Bereich eine untergeordnete Rolle.

Aus diesen Erkenntnissen resultiert die in Abbildung 74 dargestellte Vorhersage für die im untersuchten Bereich geringste erreichbare Eisenkonzentration. Nach der Modellvorhersage ist bei Verwendung der in Tabelle 25 angegebenen Faktoreinstellungen eine Eisenkonzentration  $c(\text{Fe}) = 0,0016 \text{ mol/L}$  in einem 95 %-Konfidenzintervall  $0 \text{ mol/L} \leq c(\text{Fe}) \leq 0,0062 \text{ mol/L}$  in der aufbereiteten Lösung realisierbar. Dies entspricht einer Konzentrationsabnahme von  $100 \% \geq \Delta c(\text{Fe}) \geq 82,4 \%$ . Die Realisierung des entsprechenden Versuchs ergab eine Eisenkonzentration  $c(\text{Fe}) = 0,0046 \text{ mol/L}$ , was einer Konzentrationsabnahme  $\Delta c(\text{Fe}) = 87,0 \%$  entspricht und im vorhergesagten Intervall liegt. Ein Vergleich mit Tabelle 52 zeigt jedoch, dass mit den Faktoreinstellungen von Versuch MTBE\_1.12 eine niedrigere Eisenkonzentration  $c(\text{Fe}) = 0,0032 \text{ mol/L}$  (entspricht  $\Delta c(\text{Fe}) = 90,9 \%$ ) erreicht werden konnte.

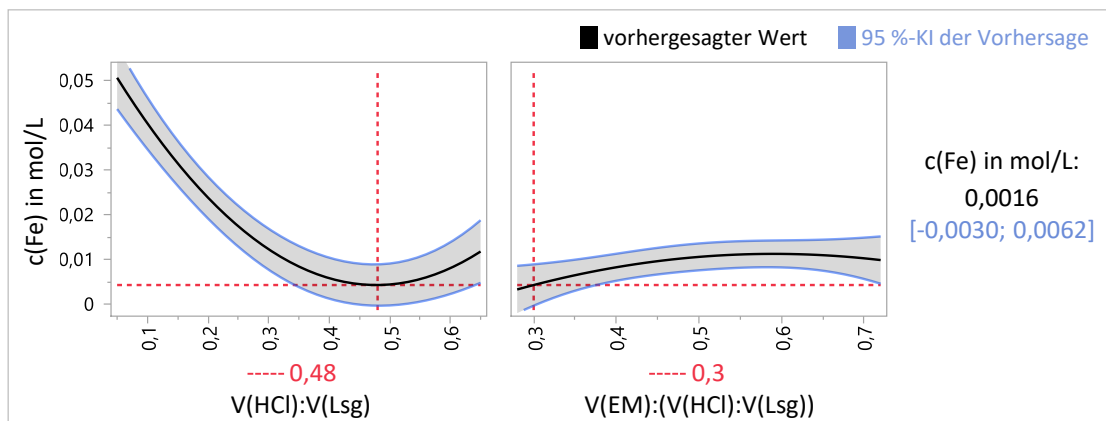


Abbildung 74: Vorhersageanalyse der Eisenkonzentration bei Extraktion mit MTBE

#### 4.3.1.2 Essigsäure-*n*-Butylester als Extraktionsmittel

Die Ergebnisse der Eisenextraktion mit Essigsäure-*n*-Butylester entsprechend des Versuchsplan sind in Tabelle 54 dargestellt. Die Replikate EsBut\_1.1, EsBut\_1.4, EsBut\_1.5 und EsBut\_1.12 zeigen eine geringe Streuung mit  $0,0158 \text{ mol/L} \leq c(\text{Fe}) \leq 0,0164 \text{ mol/L}$ . Die prozentuale Konzentrationsabnahme des Eisens variiert innerhalb der Versuche des Versuchsplans sehr stark und nimmt in Abhängigkeit von

den verwendeten Faktorstufeneinstellungen Werte von  $2,5 \% \leq \Delta c(\text{Fe}) \leq 95,1 \%$  ein. Auch hier sind die beiden erfolgreichsten Extraktionsversuche mit den größten Konzentrationsabnahmen an Eisen grün hervorgehoben.

Tabelle 54: Verbleibende Eisenkonzentrationen  $c(\text{Fe})$  sowie Konzentrationsabnahme  $\Delta c(\text{Fe})$  des Eisens nach Extraktion mit Essigsäure-n-Butylester

Versuchsbezeichnung	V(HCl):V(Lsg)	V(EM): (V(HCl)+V(Lsg))	c(Fe) in mol/L	Konzentrationsabnahme des Eisens $\Delta c(\text{Fe})$
EsBut_1.1	40:60	40:60	0,0158	55,2 %
EsBut_1.2	10:90	70:30	0,0278	21,2 %
EsBut_1.3	10:90	40:60	0,0342	3,1 %
EsBut_1.4	40:60	40:60	0,0162	54,1 %
EsBut_1.5	40:60	40:60	0,0164	53,5 %
EsBut_1.6	70:30	70:30	0,0018	95,1 %
EsBut_1.7	10:90	10:90	0,0344	2,5 %
EsBut_1.8	70:30	10:90	0,0046	87,0 %
EsBut_1.9	70:30	40:60	0,0024	93,2 %
EsBut_1.10	40:60	70:30	0,0090	74,5 %
EsBut_1.11	40:60	10:90	0,0186	47,3 %
EsBut_1.12	40:60	40:60	0,0162	54,1 %

Das mit der Software JMP® Pro [JMP] erstellte Modell liefert eine gute Anpassung, bei der sich die vorhergesagten Werte kaum von den experimentell ermittelten Werten der Eisenkonzentration unterscheiden. Dies ist in Abbildung 75 zu sehen, da sich alle Punkte sehr nah an der roten Gerade befinden. Wie bei der Modellanpassung zur Extraktion mit MTBE beschrieben, erfolgte auch diese Modellanpassung ohne zusätzliche Rückwärtseliminierung und enthält alle fünf möglichen Effekte und Wechselwirkungen. Die berücksichtigten Effekte sowie ihre p-Werte sind Tabelle 55 zu entnehmen.

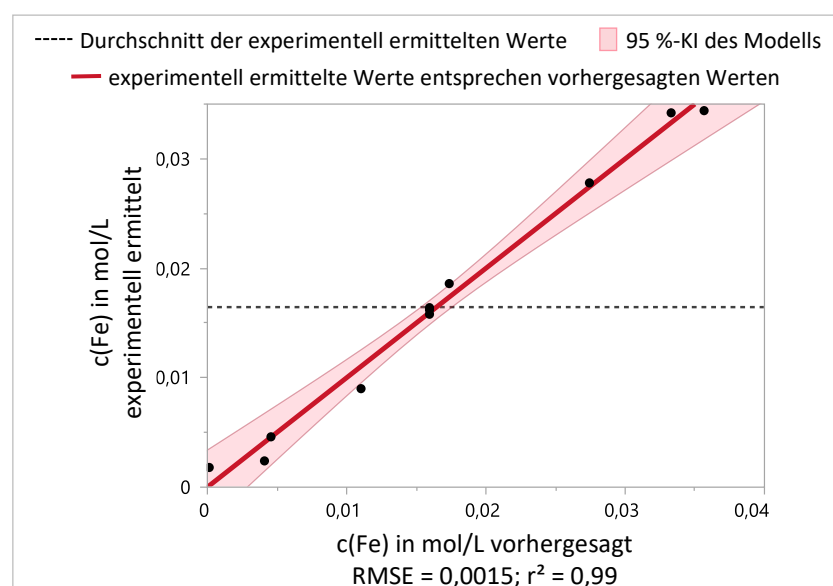


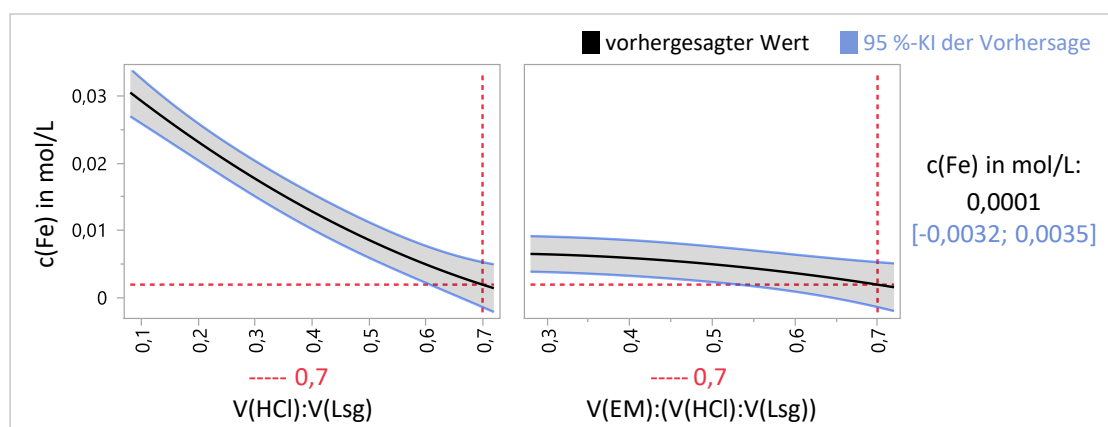
Abbildung 75: Experimentell ermittelte Eisenkonzentration in Abhängigkeit von der vorhergesagten Eisenkonzentration für die Extraktion mit Essigsäure-n-Butylester

Tabelle 55: Effektzusammenfassung für die Modellanpassung der Extraktion mit Essigsäure-*n*-Butylester

Effekt	p-Wert
V(HCl):V(Lsg)	0,00000
V(EM):(V(HCl)+V(Lsg))	0,00236
V(HCl):V(Lsg)*V(HCl):V(Lsg)	0,02675
V(EM):(V(HCl)+V(Lsg))*V(EM):(V(HCl)+V(Lsg))	0,11283
V(HCl):V(Lsg)*V(EM):(V(HCl)+V(Lsg))	0,26333

Die Effektzusammenfassung zeigt, dass bei der Extraktion mit Essigsäure-*n*-Butylester sowohl der Anteil an konzentrierter Salzsäure als auch das Volumen des Extraktionsmittels von großer Bedeutung sind. Beide Haupteffekte sind signifikant in Bezug auf das angepasste Modell. Die untersuchte Zweifaktor-Wechselwirkung hingegen ist nicht signifikant, was verdeutlicht, dass sich beide Faktoren kaum gegenseitig beeinflussen. V(HCl):V(Lsg) hat zusätzlich einen quadratischen Einfluss auf die Eisenkonzentration. Im Vergleich zum linearen Einfluss ist dieser jedoch gering. Dies verdeutlicht der Graph von  $c(\text{Fe})$  in Abhängigkeit von V(HCl):V(Lsg) in Abbildung 76.

Die Vorhersageanalyse in Abbildung 76 zeigt ebenfalls die Vorhersage für die optimalen Faktoreinstellungen, die zum bestmöglichen Extraktionsergebnis im untersuchten Bereich führen. Als optimal wird die maximale Faktorstufe von 70:30 sowohl für V(HCl):V(Lsg) als auch für V(EM):(V(HCl)+V(Lsg)) angegeben. Laut Modell führt somit die Zugabe der maximal untersuchten Menge an konzentrierter Salzsäure und die Verwendung der maximal untersuchten Menge an Essigsäure-*n*-Butylester zum bestmöglichen Ergebnis. Das vorhergesagte Ergebnis ist eine Eisenkonzentration  $c(\text{Fe}) = 0,0001 \text{ mol/L}$  mit einem 95 %-Konfidenzintervall  $0 \text{ mol/L} \leq c(\text{Fe}) < 0,0035 \text{ mol/L}$ , was einer Konzentrationsabnahme  $100 \% \geq \Delta c(\text{Fe}) \geq 90,1 \%$  entspricht. Die Realisierung des entsprechenden Versuchs ergab eine Eisenkonzentration  $c(\text{Fe}) = 0,0016 \text{ mol/L}$  und entspricht einer Konzentrationsabnahme  $\Delta c(\text{Fe}) = 95,5 \%$ . Dieses Versuchsergebnis liegt im vorhergesagten Intervall.

Abbildung 76: Vorhersageanalyse der Eisenkonzentration bei Extraktion mit Essigsäure-*n*-Butylester

Die Ergebnisse der durchgeführten zweifachen Extraktionen ( $A_{\text{ex}} = 2$ ) mit Essigsäure-*n*-Butylester sind in Tabelle 56 zu sehen. Bei zweifacher Extraktion mit den Faktoreinstellungen  $V(\text{HCl}):V(\text{Lsg}) = 70:30$  und  $V(\text{EM}):V(\text{HCl})+V(\text{Lsg}) = 10:90$  konnte eine fast vollständige Extraktion des Eisens aus der Laugungslösung erreicht werden. Die Eisenkonzentration war nach der zweifachen Extraktion so gering, dass diese durch die Titration nicht mehr bestimmt werden konnte. Es kann deshalb von einer Konzentrationsabnahme des Eisens  $\Delta c(\text{Fe}) > 99,4 \%$  ausgegangen werden. Bei einer Verringerung der Menge an konzentrierter Salzsäure konnte trotz zweifacher Extraktion keine signifikante Verbesserung gegenüber der einfachen Extraktion erzielt werden. Im Vergleich zur einfachen Extraktion mit gleichem Salzsäurevolumen und halben Volumen an Essigsäure-*n*-Butylester (vgl. Versuch EsBut\_1.11 in Tabelle 54) wird dies besonders deutlich.

Tabelle 56: Verbleibende Eisenkonzentrationen  $c(\text{Fe})$  sowie Konzentrationsabnahme  $\Delta c(\text{Fe})$  des Eisens nach zweifacher Extraktion mit Essigsäure-*n*-Butylester

Versuchsbezeichnung	$V(\text{HCl}):V(\text{Lsg})$	$V(\text{EM}):V(\text{HCl})+V(\text{Lsg})$	$A_{\text{ex}}$	$c(\text{Fe})$ in mol/L	Konzentrationsabnahme des Eisens $\Delta c(\text{Fe})$
EsBut_3.1	70:30	10:90	2	< 0,0002	> 99,4 %
EsBut_3.2	40:60	20:80	2	0,0144	59,2 %

#### 4.3.2 Laugung mit aufbereiteter Säure

In Tabelle 57 ist das Ergebnis des Laugungsversuchs mit der nach den Faktoreinstellungen des Versuchs EsBut\_3.1 aufbereiteten Laugungslösung zu sehen. Die zur Laugung verwendeten Faktoreinstellungen  $s/a = 100 \text{ g/L}$ ,  $T = 90 \text{ °C}$ ,  $t = 300 \text{ min}$  und  $\text{KF} = \text{Na13}$  entsprechen den als optimal vorhergesagten Faktoreinstellungen zur Laugung des Bauxits Na1. Zur Verdeutlichung sind die mittels Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte des verwendeten Bauxits vor und nach der Laugung mit aufbereiteter Säure dargestellt. Der Eisenoxidgehalt konnte deutlich verringert werden und beträgt nach der Laugung < 2 Gew.-%. Gleichzeitig ist der Aluminiumoxidgehalt deutlich angestiegen.

Tabelle 57:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt der Bauxitprobe vor der Laugung und nach der Laugung mit aufbereiteter Salzsäure bei  $s/a = 100 \text{ g/L}$ ,  $T = 90 \text{ °C}$ ,  $t = 300 \text{ min}$  und  $\text{KF} = \text{Na13}$

Komponente	Masseanteil in Gew.-% vor der Laugung	Masseanteil in Gew.-% nach der Laugung
$\text{Al}_2\text{O}_3$	59,12	84,83
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	31,53	1,88



## 5 Diskussion der Ergebnisse

### 5.1 Korrelation der Bauxitzusammensetzung mit der Laugbarkeit der Eisen- und Aluminiumphasen

Die Röntgenbeugungsanalysen sowie die CT-Aufnahmen zeigen, dass die untersuchten Bauxite große Unterschiede in ihrer Zusammensetzung aufweisen. Die durchgeführten Laugungsversuche mit Salzsäure und die anschließenden Röntgenfluoreszenzanalysen der gelaugten Proben machen zudem deutlich, dass unterschiedliche Zusammensetzungen einen großen Einfluss auf die Laugbarkeit der im Bauxit enthaltenen Mineralphasen, also auf das Laugungsergebnis haben.

Die Betrachtung umfangreicherer Auszüge aus den Röntgenfluoreszenzanalysen und die halbquantitative Phasenanalyse anhand der Röntgendiffraktogramme vor und nach der Laugung verdeutlichen außerdem, dass während des Laugungsprozesses sowohl Eisen- als auch Aluminiumminerale und Silikate eluiert werden. Es wird zudem ersichtlich, dass die vorhandenen Minerale unterschiedlich stark von der Salzsäure angegriffen werden.

Vor allem die gibbsitischen Bauxite Co und Na1 zeigen nach der Säurelaugung einen großen durchschnittlichen sowie absoluten Masseverlust und weisen in Abhängigkeit von den zur Laugung verwendeten Faktoreinstellungen vergleichsweise niedrige verbleibende  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte in Verbindung mit hohen  $\text{SiO}_2$ -Gehalten auf. Dies macht deutlich, dass Gibbsit anfällig gegenüber dem Säureangriff von Salzsäure zu sein scheint und teilweise aus dem Bauxit gelaugt wird. Der im Vorfeld der Säureaufbereitung ermittelte Aluminiumgehalt innerhalb der Laugungslösung von Bauxit Na1 bestätigt diese Annahme. Hier wurde festgestellt, dass der Aluminiumgehalt mit  $c(\text{Al}) = 0,0836 \text{ mol/L}$  mehr als das Doppelte des Eisengehalts mit  $c(\text{Fe}) = 0,0353 \text{ mol/L}$  beträgt. Zusätzlich zeigen die CT-Aufnahmen von Na1 und IMF1, dass die gibbsitischen Ausgangskörner poröser im Vergleich zu den diasporischen Bauxitkörnern sind. Durch die hohe Porosität wird das Eindringen der Salzsäure in das Korn erleichtert und die reaktionsfähige Oberfläche erhöht, was den Säureangriff weiter begünstigt. Die dichteren böhmite- und diasporreichen Körner der Bauxite IMC1, IMF2 und IMC2 werden hingegen hauptsächlich an der äußeren Kornoberfläche durch die Säure angegriffen. Die schmalen sichtbaren Laugungszonen (vgl. Abbildung 71, S. 114) weisen auf eine sehr begrenzte Eindringtiefe der Salzsäure hin. Die nach der Laugung ermittelten Masseverluste von IMF2 und IMC2 zeigen weiterhin, dass diese trotz eines anfänglich hohen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalts im Vergleich zum Masseverlust bei Na1 viel geringer sind. In Zusammenhang mit den Ergebnissen der Röntgenbeugungsanalysen und der halbquantitativen Phasenanalyse, die zeigen, dass die Böhmite- und Diasporgehalte nach der Laugung deutlich gestiegen sind, wird insgesamt davon ausgegangen, dass Böhmite und Diaspor im Bauxit deutlich schlechter von Salzsäure gelöst werden als Gibbsit.

Bei Betrachtung der Laugbarkeit der Eisenminerale aus Bauxit können ebenfalls deutliche Unterschiede festgestellt werden. Sowohl Hämatit als auch Goethit scheinen von der Salzsäure relativ gut aus Rohbauxit eluiert zu werden. Die Röntgenbeugungsanalysen bestätigen dies. Dabei kann Hämatit beispielsweise in Bauxit Co, IMF2 oder IMC2 nach der Laugung nicht mehr identifiziert werden. Goethit kann weiterhin in geringen Anteilen identifiziert werden, sein Phasengehalt ist jedoch deutlich gesunken. Die Ergebnisse der Mößbauer-Spektroskopie zeigen sowohl bei Bauxit Co als auch bei Bauxit Na1 die Existenz von Hämatit im Rohstoff. Daneben existieren Al-substituierter Goethit bzw. stark Fe-substituierte Aluminiumminerale sowie weitere schlecht kristallisierte Eisen(III)-Verbindungen. Nach der Laugung können in Bauxit Co nur noch Spuren von  $\text{Fe}^{3+}$  identifiziert werden. Bei Bauxit Na1 werden nach der Laugung ebenfalls nur noch Spuren von Hämatit nachgewiesen, während der größte Teil des enthaltenen Eisens Al-substituiertem Goethit und stark Fe-substituierten Aluminiummineralen zugeordnet werden kann. Somit wurde hier Hämatit vollständig gelöst. Dies führt dazu, dass in Übereinstimmung mit der Literatur [Chi91, Sid81] insgesamt davon ausgegangen werden kann, dass Hämatit besser durch Salzsäure gelöst wird als Goethit. Das in Bauxit IMC1 enthaltene Eisenmineral Maghemit und das in den Bauxiten IMC1 und IMC2 enthaltene eisenhaltige Silikat Chamosit werden ebenfalls sehr gut durch die Salzsäure gelöst. Beide Minerale sind nach der Laugung in den entsprechenden Röntgendiffraktogrammen nicht mehr nachweisbar. Ähnlich verhalten sich die weiteren, im Bauxit IMC2 identifizierten, eisenhaltigen und Fe-substituierten Silikate. Diese können im Rohstoff, jedoch nicht in der gelaugten Probe nachgewiesen werden und müssen demzufolge während des Laugungsverfahrens von der Salzsäure herausgelöst werden. Das außerdem in Bauxit IMC2 enthaltene Eisenmineral Magnetit und der in IMF2 vorkommende Ilmenit scheinen weniger gut löslich zu sein. Ihre Phasengehalte haben sich nach der Laugung nicht geändert. Eine eindeutige Aussage über die Laugbarkeit von Magnetit und Ilmenit ist jedoch aufgrund der hier generierten Ergebnisse nicht möglich, da die Phasengehalte sowohl vor als auch nach der Laugung  $< 1$  Gew.-% betragen und somit nur knapp über der Nachweisgrenze liegen.

Das gesamte Laugungsergebnis einer Bauxitprobe scheint nicht nur von der Natur der enthaltenen Minerale allein, sondern sehr stark von der Mikrostruktur der Minerale innerhalb des Bauxit-Rohstoffs beeinflusst zu werden. Wie bereits erläutert, weisen insbesondere die gibbsitischen Bauxite eine hohe Porosität auf. Zudem liegen die Eisenphasen häufig konzentriert am Kornrand vor, sodass sie gut von der Säure erreicht und gelöst werden können. Die Laugung der Eisenphasen in der Kornmitte wird durch die Porosität zusätzlich vereinfacht. Fein verteilte Eiseneinlagerungen oder Eisen-Ionen in Form von Substituenten im Gibbsit-Kristallgitter werden hingegen kaum eluiert. Dies wird sowohl durch die CT-Aufnahmen von Na15 A oder IMF15 B nach der Laugung als auch durch die Ergebnisse der Mößbauer-Spektroskopie bestätigt. Bei den Bauxiten IMF2 und IMC2 liegen insgesamt weniger eisenreiche Phasen direkt am Kornrand vor und es sind insgesamt weniger reine Eisenminerale in den Rohstoffen

enthalten. Vor allem bei Bauxit IMC2 konnten fast ausschließlich Eisensilikate oder Fe-substituierte Silikate identifiziert werden. Hier ist es somit deutlich schwieriger, das Eisen gezielt aus dem Bauxit zu entfernen. Die wenigen eisenhaltigen Phasen am Kornrand können hingegen vergleichsweise leicht aufgelöst werden (vgl. Abbildung 72, S. 115). Durch die geringe Eindringtiefe der Säure kann das Eisen in der Kornmitte kaum erreicht werden und bleibt nach der Raffination erhalten. Bei Bauxit IMF2 können Hämatit und Goethit als reine Eisenminerale im Röntgendiffraktogramm identifiziert werden, welche während des Laugungsprozesses auch weitestgehend gelöst werden. Die Röntgenfluoreszenzanalysen der gelaugten Proben zeigen jedoch, dass bei allen Laugungsversuchen mit IMF2 ein  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt  $\geq 2,66$  Gew.-% zurückbleibt, der nicht durch die Ergebnisse der halbquantitativen Phasenanalyse auf Grundlage des Röntgendiffraktogramms nach der Laugung erklärt werden kann. In Kombination mit den Ergebnissen der CT-Aufnahmen deutet dies darauf hin, dass der nicht laugbare Anteil des Eisens als sehr fein verteiltes Eisen oder als Fe-Substituent im Kristallgitter anderer Minerale im Korn vorliegt. Aufgrund der Dichte des Korns und der geringen Porosität ist dieser Anteil nicht durch die Säure erreichbar. Sowohl für Bauxit IMF2 als auch für Bauxit IMC2 könnte somit ein Grenzwert für den minimal erreichbaren  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt existieren, der  $> 2$  Gew.-% beträgt und während des Laugungsprozesses nicht unterschritten werden kann. Diese Hypothese ist in guter Übereinstimmung mit den von Groudev [Gro99] gemachten Beobachtungen, dass nur Eisen, welches nicht in das Kristallgitter der zu laugenden Minerale eingebaut ist, durch hydrometallurgische Methoden entfernt werden kann. Zu prüfen wäre, inwieweit dieses eingebaute Eisen für die Verwendung von Bauxit in der Feuerfestindustrie kritisch ist. Der eisenhaltige Spinell Hercynit ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ) besitzt mit  $T_5 = 1780$  °C beispielsweise eine sehr hohe Schmelztemperatur sowie weitere vorteilhafte Eigenschaften, die eine Verwendung im Feuerfestbereich erlauben [Jas19]. In diesem Fall besteht somit kein negativer Einfluss des im Kristallgitter fest enthaltenen Eisens.

Neben den Eisen- und Aluminiummineralen werden im Rahmen des Säurelaugungsverfahrens natürlich noch weitere Minerale aus dem Bauxit gelaugt, was sich auf die Gesamtzusammensetzung der Proben nach der Laugung auswirkt.  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  werden durch die Salzsäure nicht oder nur kaum gelöst. Die halbquantitativen Phasenanalysen zeigen für beide Minerale nach der Laugung gleiche oder höhere Phasengehalte als vor der Laugung. Kaolinit wird vermutlich teilweise gelaugt, da sich seine Phasengehalte nach der Laugung etwas verringern. Der in IMF2 enthaltene Calcit wird durch die Salzsäure hingegen vollständig gelöst. Das zeigen sowohl die Röntgenbeugungsanalysen als auch die zu Beginn der Laugung von IMF2 auftretende Gasentwicklung. Im Hinblick auf die kritischen Erdalkali- und Alkalimetallgehalte im Bauxit führt das Raffinationsverfahren insgesamt dazu, dass die Phasengehalte der entsprechenden Minerale deutlich verringert werden. Dies ist vor allem bei Bauxit IMF2 und IMC2 zu beobachten.

## 5.2 Die computergestützte statistische Versuchsplanung als Methodik bei der Aufbereitung von Rohbauxiten durch Säurelaugung

Die Ergebnisse zur Rohstoffaufbereitung zeigen, dass bei einer geplanten Anwendung der experimentellen Vorgehensweise signifikante Modellanpassungen generiert werden können. Durch die Nutzung der statistischen Versuchsplanung konnten nach der Durchführung von insgesamt 201 Versuchen (zusätzliche Validierungsversuche sind optional) Modellvorhersagen für fünf Bauxite unterschiedlicher chemischer und mineralogischer Zusammensetzung erstellt werden.

Im Zusammenhang mit der Anwendung der statistischen Versuchsplanung ist die Wahl der Faktoren, Faktorstufen und Zielgrößen von entscheidender Bedeutung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden pro Versuch zwei Zielgrößen, der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt und der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt, untersucht. Die Betrachtung einer einzelnen Zielgröße würde insbesondere bei der Modellanpassung und der Bestimmung der maximalen Wünschbarkeit zu einer Vereinfachung der Auswertung führen. Die Komplexität der Bauxitzusammensetzungen und die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalysen (Tabellen 27 bis 33, S. 65–70) zeigen jedoch, dass durch die Säurelaugung sowohl der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - als auch der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt stark beeinflusst werden. Da zwischen den Gehalten kein einfacher linearer Zusammenhang besteht, sollten zwingend beide Werte als Zielgrößen erfasst und optimiert werden. Im Gegensatz zum bisherigen Standard in der Literatur, wo meist ausschließlich die Eisen- und Aluminiumgehalte in Lösung gemessen wurden, ist es unter Einbezug der Komplexität der Rohstoffzusammensetzung außerdem notwendig, die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte im aufbereiteten Bauxit zu untersuchen. Vor allem die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie zeigen, dass sowohl Eisen als auch Aluminium in Form unterschiedlicher Minerale im Bauxit enthalten sind, die unterschiedlich stark eluiert werden. Zudem werden weitere Minerale wie beispielsweise Calcit durch die Salzsäure gelöst, was die Materialzusammensetzung und den Masseverlust während der Raffination beeinflusst. Dadurch ist es nicht möglich, von der Menge an gelaugtem Eisen oder Aluminium exakt auf den  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt im Bauxit zu schließen. Um eine konkrete Aussage über die Verwendbarkeit des Rohstoffs in der Feuerfestindustrie treffen und den Laugungsprozess gezielt optimieren zu können, ist diese Kenntnis jedoch von entscheidender Bedeutung.

Zur Erstellung des Versuchsplans für den Bauxit Co wurden die kontinuierlichen Faktoren Säurekonzentration  $c$ , Feststoff-Säure-Verhältnis  $s/a$ , Laugungstemperatur  $T$  und Laugungszeit  $t$  gewählt. Diese Auswahl erfolgte auf Grundlage der in der Literatur untersuchten Faktoren. Basierend auf den in Kapitel 2.2.4.1 erläuterten Erkenntnissen aus der Literatur wurden als akzeptable Säuren Salzsäure (HCl) und Oxalsäure angesehen. Die Verwendung unterschiedlicher Säuren innerhalb eines Versuchsplans wäre im Hinblick auf die Festlegung eines gemeinsamen, zu untersuchenden Konzentrationsbereichs

jedoch problematisch. Durch die geringe Löslichkeit von Oxalsäure in Wasser ( $L = 90\text{--}100\text{ g/L}$  bei  $T = 20\text{ °C}$  [GES23]) können bei Raumtemperatur nur Konzentrationen im Bereich  $c(\text{Oxal-säure}) \approx 1\text{ mol/L}$  realisiert werden, während bei Salzsäure Konzentrationen bis  $c(\text{HCl}) = 12\text{ mol/L}$  möglich sind. Erste Versuche mit Bauxit Co zeigten zudem, dass bei Verwendung von Oxalsäure selbst bei einem anfänglich relativ niedrigen Eisenoxidgehalt nur vergleichsweise schlechte Laugungsergebnisse erzielt werden konnten (vgl. Anhang 4). Aus diesem Grund wurde bei allen Versuchsplänen ausschließlich Salzsäure zur Eluierung verwendet. Auf die Wahl des Faktors Rührgeschwindigkeit wurde in der Versuchsanordnung (vgl. Abbildung 33, S. 49) zudem verzichtet, da diesem in der Literatur ein eher geringer Einfluss auf den Laugungsverlauf zugeschrieben wurde und der Einbezug zusätzlicher Faktoren eine deutliche Erhöhung der Anzahl notwendiger Versuche im Versuchsplan bedingt. Um einen besseren Praxisbezug herzustellen und die in der Literatur existierenden Lücken im Hinblick auf die Untersuchung größerer Korngrößen zu schließen, wurde die Kornfraktion KF als Faktor zur Erstellung der Versuchspläne für die Bauxite Na1, IMC1, IMF2 und IMF2 ergänzt.

Die Sinnhaftigkeit der Auswahl der genannten Faktoren wird durch die Effekttabellen der angepassten Modelle verdeutlicht. Hier ist ersichtlich, dass alle untersuchten Faktoren in jedem angepassten Modell verwendet werden und zur Vorhersage der Zielgrößenwerte beitragen. Somit wurden zur Erstellung der Versuchspläne ausschließlich notwendige Faktoren berücksichtigt und nur die notwendige Anzahl an Versuchen realisiert. Da dies bei der Modellanpassung für jeden der untersuchten Bauxite festgestellt wurde, wird davon ausgegangen, dass diese Auswahl an Faktoren als allgemeine Grundlage bei der Erstellung eines Versuchsplans zur Säurelaugung von Bauxiten gültig ist.

Bei der Festlegung der Faktorstufen war zu beachten, dass durch eine zu große Wahl des Versuchsraums ein ungenaues Modell entsteht. Eine zu kleine Wahl des Versuchsraums erhöht jedoch das Risiko, das eigentliche Versuchsziel zu verfehlen, da eine Extrapolation der Vorhersagen über den realisierten Versuchsraum unzulässig ist [Kle13].

Um möglichst vollständig den Einfluss verschiedener Säurekonzentrationen zu erfassen, wurden im ersten Versuchsplan für Bauxit Co für die Säurekonzentration  $c(\text{HCl})$  eine minimale Konzentration  $c(\text{HCl})_{\min} = 1,00\text{ mol/L}$  und eine maximale Konzentration  $c(\text{HCl})_{\max} = 12,00\text{ mol/L}$  gewählt. Das Maximum der Säurekonzentration ergab sich dabei aus der Konzentration von rauchender Salzsäure. Die Auswertung des entsprechenden Versuchsplans und die Modellanpassung zeigt, dass im Gegensatz zu den Beobachtungen von Cui et al. [Cui15a] auch Konzentrationen  $c(\text{HCl}) > 6\text{ mol/L}$  einen deutlichen Einfluss auf das Laugungsergebnis haben. Da die Ergebnisse zudem zeigen, dass erst bei einer Konzentration  $c(\text{HCl}) \geq 6,5\text{ mol/L}$  deutlich niedrigere  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte im Vergleich zum Rohstoff erreicht werden können, wurde für alle weiteren Versuchspläne das Minimum der Säurekonzentration auf  $c(\text{HCl})_{\min} = 6,5\text{ mol/L}$  erhöht.

Die Wahl des minimalen Feststoff-Säure-Verhältnisses  $s/a_{\min} = 100 \text{ g/L}$  erfolgte in Anlehnung an Valeev et al. [Val21], wobei das Verhältnis im Hinblick auf eine industrielle Anwendung nicht zu klein sein sollte. Das Maximum  $s/a = 400 \text{ g/L}$  wurde aus dem gleichen Grund möglichst hoch gewählt, ist jedoch durch die Notwendigkeit einer konstanten Rührgeschwindigkeit während des Versuchs limitiert.

Die Laugungstemperatur  $T$  wurde im ersten Versuchsplan im Bereich  $20 \text{ °C} \leq T \leq 90 \text{ °C}$  variiert. Eine niedrige Laugungstemperatur ist mit dem Hintergrund einer industriellen Anwendung des Verfahrens aus Kostengründen wünschenswert. Die Auswertung des Versuchsplans und die Modellanpassung für Bauxit Co zeigen jedoch, dass der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt bei  $T = 20 \text{ °C}$  nicht verringert werden kann und eine höhere Laugungstemperatur gewählt werden sollte. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur, laut der merkliche Anteile an Eisen erst ab Temperaturen von  $50 \text{ °C} < T < 70 \text{ °C}$  gelöst werden [Dis21, Red99]. Für alle weiteren Versuchspläne wurde aus diesem Grund die minimale Laugungstemperatur auf  $T_{\min} = 60 \text{ °C}$  erhöht. Die maximale Laugungstemperatur  $T_{\max} = 90 \text{ °C}$  wurde ebenfalls auf Grundlage der in der Literatur beschriebenen Beobachtungen gewählt. Moazemi et al. [Moa07], Salehi et al. [Sal15], Reddy et al. [Red99], Valeev et al. [Val21] und Dissanayake et al. [Dis21] bezeichnen eine Temperatur von  $90 \text{ °C} \leq T \leq 100 \text{ °C}$  als optimal. Olanipekun [Ola99] weist jedoch darauf hin, dass ab  $T > 90 \text{ °C}$  die Korrosionsrate durch das austretende HCl-Gas sehr stark ansteigt und sich die Konzentration der Salzsäure stark verändert. Deshalb wurde das Maximum für die Temperatur auf  $T = 90 \text{ °C}$  festgelegt. Trotzdem kann angenommen werden, dass die durch das Ausgasen bedingte Konzentrationsänderung der Säure bereits bei deutlich geringen Temperaturen stattfindet [Hol17a]. Somit bleibt die Säurekonzentration während des Laugungsprozesses innerhalb des gewählten Temperaturbereichs nicht konstant. Diese Problematik wird in der Modellanpassung jedoch durch die Aufnahme der Effekte  $c(\text{HCl}) \cdot T$ ,  $c(\text{HCl}) \cdot t$  und  $t \cdot T$  berücksichtigt.

In der Literatur wird ebenfalls berichtet, dass sich eine längere Laugungszeit  $t$  positiv auf die Menge an gelöstem Eisen aus Bauxit auswirkt. Im Fall von Schwefelsäure ist jedoch nach  $t = 4\text{--}5 \text{ h}$  nur wenig Veränderung festzustellen [Li18a, Li18b]. Aus diesem Grund wurde die maximale Laugungszeit bei Bauxit Co auf  $t_{\max} = 240 \text{ min}$  und zur möglichen Verbesserung der Laugungsergebnisse für eisenreichere Bauxite anschließend auf  $t_{\max} = 300 \text{ min}$  festgelegt. Das Minimum wurde im Hinblick auf einen möglichst effizienten Prozess zunächst mit  $t_{\min} = 40 \text{ min}$  gewählt. Um den Versuchsraum nicht zu weit zu wählen, wurde das Minimum anschließend auf  $t_{\min} = 60 \text{ min}$  angepasst.

Die Ergebnisse der Modellanpassungen zeigen weiterhin, dass die beschriebene Festlegung der Faktoren und ihrer Faktorstufen sehr gut dazu geeignet ist, Vorhersagen für die Laugungsergebnisse der verschiedenen Bauxite zu treffen. Die Modellvalidierungen verdeutlichen, dass bei mindestens 50 % der Validierungsversuche die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte innerhalb oder nahe an den angegebenen 95 %-Konfidenzintervallen der Vorhersagen liegen. Bei den Bauxiten IMC1 und IMF2 ist festzustellen,

dass größere Abweichungen insbesondere bei Verwendung großer Kornfraktionen auftreten. Ein Grund dafür ist, dass innerhalb eines natürlichen Bauxit-Rohstoffs keine homogene Mineralverteilung vorliegt, sodass zwischen unterschiedlichen Körnern starke Abweichungen in den chemischen und mineralogischen Zusammensetzungen bestehen. Dies wird durch die Ergebnisse der CT-Untersuchungen besonders deutlich. In Kombination mit einem niedrigen Feststoff-Säure-Verhältnis und der kleinen Ansatzgröße im Labormaßstab führt dies bereits vor der Laugung zu starken Schwankungen der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte innerhalb einer Probe, die sich sowohl auf die Vorhersagen als auch auf die experimentell ermittelten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte nach der Laugung auswirken. Abbildung 77 verdeutlicht, dass insbesondere die Vorhersagen der maximalen Wünschbarkeiten und die damit verbundenen Angaben von optimalen Faktoreinstellungen auf Grundlage der Modellanpassungen dennoch sehr gute Ergebnisse zeigen. Für die Bauxite Co und Na1 wurden die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte zutreffend vorhergesagt und entsprechen jeweils den besten Ergebnissen aller realisierten Versuche. Dabei bedeutet der niedrigste ermittelte  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt nicht das bestmögliche Ergebnis. Stattdessen wird über die Wunschfunktion eine Kombination aus niedrigem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - mit hohem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt berücksichtigt. Für IMC1 entspricht der experimentell ermittelte  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt ebenfalls der Vorhersage, der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt ist jedoch etwas niedriger als vorhergesagt. Dennoch handelt es sich um das beste realisierte Ergebnis für diesen Bauxit. Für IMF2 und IMC2 weichen die experimentell ermittelten Werte, vor allem für den  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt, von den vorhergesagten Werten ab. Zudem wurden bei anderen Versuchen innerhalb des Versuchsplans niedrigere  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte in Kombination mit höheren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten realisiert. Die entsprechenden Werte sind in Abbildung 77 in grün dargestellt. Ein Vergleich mit den experimentell ermittelten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten (rot dargestellt) zeigt jedoch auch, dass die Abweichungen von diesen nur sehr gering sind. Durch die auftretende Streuung bei Versuchswiederholungen ist es somit ebenfalls möglich, dass eine Replikation der vermeintlich besseren Versuche zu einem schlechteren Laugungsergebnis führt. Die Problematik der Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse wurde durch die Durchführung von drei Replikaten in die Versuchspläne aufgenommen und wird durch die Breite der angegebenen Konfidenzintervalle berücksichtigt, kann jedoch bei Verwendung eines Naturrohstoffs nie ganz aufgelöst werden. Die angepassten Modelle sowie die Vorhersagen der maximalen Wünschbarkeiten können vor diesem Hintergrund insgesamt als gut und zutreffend für alle untersuchten Bauxite angesehen werden.

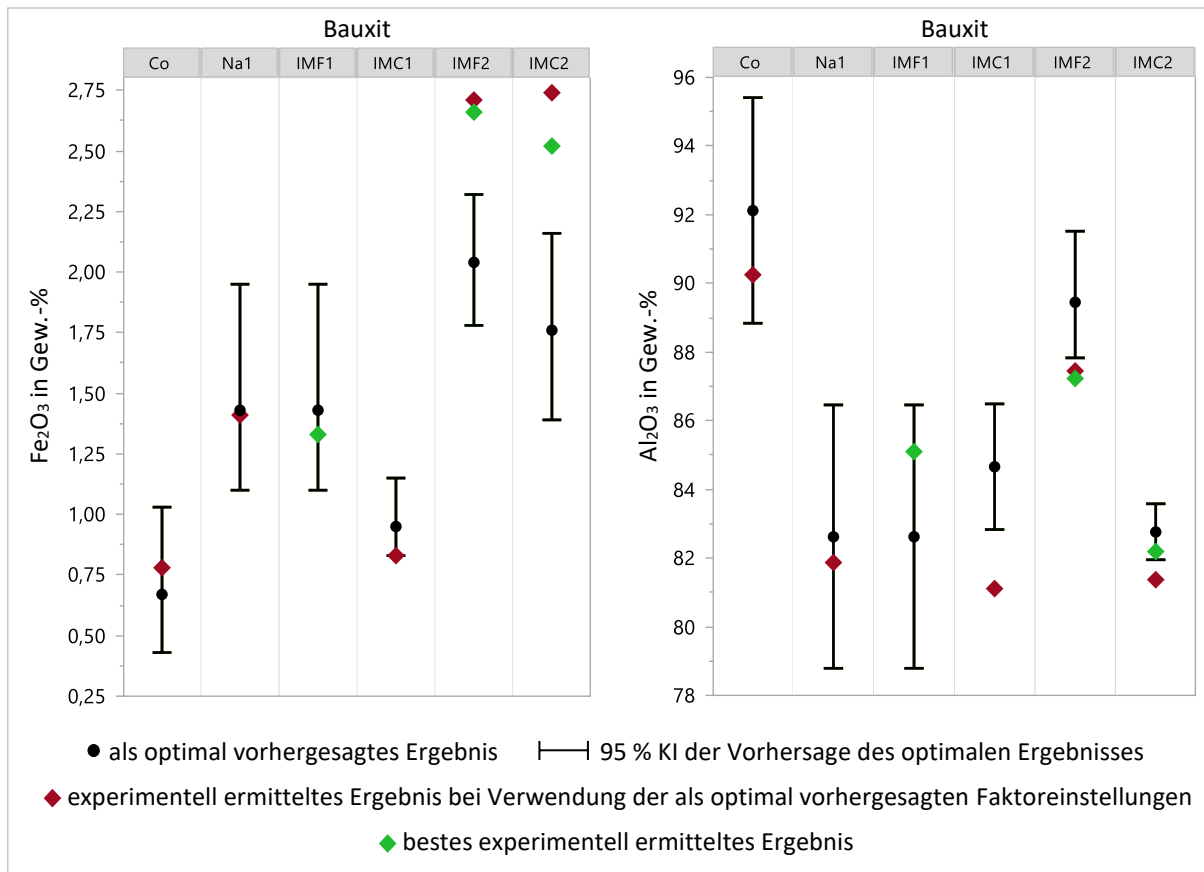


Abbildung 77: Vorhersagen der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte maximaler Wünschbarkeit sowie zugehörige experimentell ermittelte Werte und bessere experimentell ermittelte Laugungsergebnisse für die Bauxite Co, Na1, IMF1, IMC1, IMF2 und IMC2

Die genaue Betrachtung der als optimal vorhergesagten Faktoreinstellungen für jeden Bauxit in Tabelle 58 zeigt, dass einige der Einstellungen am Rand des Experimentalbereichs liegen, wodurch die Annahme entstehen könnte, dass bei Ausweitung des Experimentalbereichs eine bessere Einstellung gefunden werden kann. Für einige untersuchte Faktoren ist jedoch eine Ausweitung des Experimentalbereichs nicht möglich oder nicht sinnvoll. Wie bereits erläutert, handelt es sich bei der maximalen Säurekonzentration  $c(\text{HCl})_{\text{max}} = 12 \text{ mol/L}$  bereits um die höchst mögliche Konzentration von Salzsäure bei Standardbedingungen. In diesem Zusammenhang ist eine weitere Erhöhung der maximalen Laugungstemperatur  $T_{\text{max}}$  ebenfalls nicht möglich. Eine Erhöhung der maximalen Laugungszeit  $t_{\text{max}}$  könnte in Betracht gezogen werden, scheint im Hinblick auf eine industrielle Anwendung aber nicht sinnvoll. Ähnlich verhält sich eine Erniedrigung des minimalen Feststoff-Säure-Verhältnisses  $s/a_{\text{min}}$ . Erniedrigungen der minimalen Säurekonzentration  $c(\text{HCl})_{\text{min}}$ , der minimalen Laugungstemperatur  $T_{\text{min}}$  oder der minimalen Laugungszeit  $t_{\text{min}}$  sowie eine Erhöhung des maximalen Feststoff-Säure-Verhältnisses  $s/a_{\text{max}}$  wären theoretisch möglich und könnten für einzelne Bauxite sinnvoll sein. Insbesondere die Möglichkeit der Erhöhung des maximalen Feststoff-Säure-Verhältnisses auf  $s/a_{\text{max}} > 400 \text{ g/L}$  hängt jedoch stark von den apparativen Gegebenheiten ab und konnte innerhalb der Laborversuche im Rahmen dieser



Arbeit nicht realisiert werden. Die Verringerung der minimalen Einstellungen der weiteren genannten Faktoren wurde ebenfalls nicht durchgeführt, da eine möglichst einheitliche Grundlage zur Untersuchung der verschiedenen Bauxite beibehalten werden sollte. Bei einer weiteren Optimierung des Verfahrens, beispielsweise vor dem Hintergrund der Kostenverringerung, könnte jeder der erstellten Versuchspläne bei Bedarf jedoch nachträglich erweitert und das entsprechende Modell neu angepasst werden. Die gewählten Grundeinstellungen scheinen aufgrund der bisher diskutierten Ergebnisse dennoch sehr gut auf verschiedenste Bauxite übertragbar zu sein.

Tabelle 58: Übersicht der als optimal vorhergesagten Faktoreinstellungen mit maximaler Wünschbarkeit

Bauxit	Säurekonzentration $c(\text{HCl})$ in mol/L	Feststoff-Säure-Verhältnis $s/a$ in g/L	Laugungstemperatur $T$ in °C	Laugungszeit $t$ in min	Kornfraktion KF
Co	12,00	400	65	40	-
Na1	11,69	100	90	300	Na13
IMF1	11,69	100	90	300	IMF13
IMC1	12,00	100	60	60	IMC15
IMF2	10,30	211	90	300	IMF21
IMC2	6,50	174	90	241	IMC21

Bei Bauxiten, die lange Laugungszeiten  $t$  und hohe Laugungstemperaturen  $T$  erfordern, um das optimale Ergebnis zu erzielen, bietet die Modellanpassung auf Grundlage der statistischen Versuchsplanung weitere Möglichkeiten zur Steigerung der Effizienz und Verringerung der Kosten bei der Durchführung der Säurelaugung zur Aufbereitung von Bauxiten. Durch die Vorhersageanalysen können gezielt Parameter verändert oder fixiert werden. Die Validierungsversuche mit Na1 (vgl. Tabelle 39, S. 83) verdeutlichen dies besonders gut. Versuch Na1\_HCl.5.8 weist beispielsweise im Vergleich zu den optimalen Faktoreinstellungen eine kürzere Laugungszeit  $t = 240$  min, eine geringere Temperatur  $T = 90$  °C und ein höheres Feststoff-Säure-Verhältnis  $s/a = 150$  g/L auf. Die experimentell ermittelten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte liegen innerhalb der vorhergesagten Intervalle und betragen 1,74 bzw. 85,22 Gew.-%. Damit ist der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt zwar höher als der optimal erzielte Gehalt von 1,41 Gew.-%, liegt aber unter der Grenze von 2 Gew.-%. Somit kann durch die Vorhersageanalyse ebenfalls ein Laugungsergebnis gefunden werden, welches aus wirtschaftlicher und ökonomischer Sicht besser ist.

Dass für verschiedene Bauxite zwar eine gemeinsame Grundlage zur statistischen Planung genutzt werden kann, die Modellanpassung und Vorhersage der optimalen Laugungsparameter jedoch sehr individuell erfolgen muss, zeigen die Ergebnisse zur Auswertung der Versuchspläne. Die Ergebnisse der Laugungsversuche mit Bauxit IMF1 zum Abgleich mit dem angepassten Modell für Bauxit Na1 verdeutlichen jedoch auch, dass das Modell eines Rohbauxits durchaus übertragbar auf einen anderen Rohbauxit sein kann. Voraussetzung für diese Übertragbarkeit ist offensichtlich, dass beide Bauxite

chemisch und mineralogisch sehr ähnlich sind. Die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalysen sowie der qualitativen und halbquantitativen Röntgenbeugungsanalysen zeigen dies für die Bauxite Na1 und IMF1. Die mineralogische Zusammensetzung unterscheidet sich kaum. Lediglich im Rahmen der halbquantitativen Phasenanalyse auf Grundlage der Pulverdiffraktogramme ergeben sich leichte Unterschiede in den Anteilen der einzelnen Minerale. Gleiches gilt für die chemische Analyse. Durch die geringen Farbunterschiede zeigt sich auch rein optisch, dass die Bauxite ähnlich, aber dennoch nicht völlig identisch sind. Insgesamt liegen die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte aller drei durchgeführten Versuche mit Bauxit IMF1 in den durch das Modell für Bauxit Na1 vorhergesagten Bereichen. Somit wurde für einen ähnlichen, aber nicht völlig identischen Bauxit die Übertragbarkeit des angepassten Modells nachgewiesen. In diesem Fall muss kein vollständig neuer Versuchsplan generiert und realisiert werden, was den Aufwand weiter verringert.

Anhand der generierten Ergebnisse kann keine gesicherte Aussage darüber getroffen werden, ob zur Erstellung der Versuchspläne alle relevanten Faktoren und Wechselwirkungen berücksichtigt wurden. Die Anpassung eines signifikanten Modells für jeden Bauxit sowie die Güte der Vorhersageanalysen und der Ermittlung der maximalen Wünschbarkeiten weisen jedoch nach, dass genügend relevante Effekte berücksichtigt wurden. Da durch den Einbezug zusätzlicher Effekte in Form von Faktoren oder Wechselwirkungen die Anzahl der Versuche pro Versuchsplan deutlich zunehmen würde (bei einem zusätzlichen kontinuierlichen Faktor mindestens 6 zusätzliche Versuche, bei der Untersuchung von 3-FWW mindestens 24 zusätzliche Versuche), sollte die Anzahl an Faktoren somit nicht weiter erhöht werden.

### 5.3 Einfluss der untersuchten Faktoren auf das Laugungsergebnis

Die Ergebnisse der Auswertung der Versuchspläne weisen darauf hin, dass alle untersuchten Faktoren (Säurekonzentration  $c(\text{HCl})$ , Feststoff-Säure-Verhältnis ( $s/a$ ), Laugungstemperatur  $T$ , Laugungszeit  $t$  und Kornfraktion  $KF$ ) Einfluss auf die Zusammensetzung der Bauxite nach der Laugung haben. Bei einem Vergleich der generierten Effektzusammenfassungen in den Tabellen 35, 38, 41, 42 und 43 (S. 75–94) ist jedoch ersichtlich, dass keine allgemeingültige Aussage darüber getroffen werden kann, welcher Faktor den größten Einfluss ausübt oder ob eine generelle Erhöhung oder Erniedrigung einer bestimmten Faktoreinstellung zu einem besseren Laugungsergebnis führt. Das Feststoff-Säure-Verhältnis  $s/a$  scheint beim Vergleich aller Effektzusammenfassungen miteinander den geringsten Einfluss auf das Laugungsergebnis auszuüben, darf aber trotzdem nicht vernachlässigt werden. Sowohl die Laugungstemperatur  $T$  als auch die Säurekonzentration  $c(\text{HCl})$  sind in allen Effektzusammenfassungen in der oberen Tabellenhälfte zu finden, was ihren tendenziell größeren Einfluss widerspiegelt.

Bei den eisenreicheren Bauxiten Na1, IMF1, IMF2 und IMC2 ist festzustellen, dass sich eine hohe Laugungstemperatur  $T$  und eine lange Laugungszeit  $t$  insgesamt positiv auf das Laugungsergebnis auswirken und zu niedrigeren  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalten führen. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass während des Laugungsprozesses neben den Eisenmineralen auch Aluminiumminerale gelöst werden. Dieses Phänomen lässt sich beispielsweise beim Bauxit Co beobachten. Eine Erhöhung von  $T$  und  $t$  gegenüber den in Abbildung 44 (S. 78) dargestellten optimalen Einstellungen führt zunächst zu einer deutlichen Verschlechterung der Laugungsergebnisse in Form vergleichsweise hoher  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und besonders niedriger  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte in Kombination mit hohen  $\text{SiO}_2$ -Gehalten (vgl. Tabelle 27 und 28, S. 65 und 66). Bei Verwendung der kleinsten Kornfraktion  $\text{KF} = \text{Na11}$  ist dies ebenfalls für den Bauxit Na1 zu beobachten. Aus diesem Grund wurde hier als optimale Faktoreinstellung  $\text{KF} = \text{Na13}$  angegeben. Bei Verwendung einer größeren Kornfraktion verringert sich das Verhältnis der Kornoberfläche zum Volumen, was aufgrund der geringeren Angriffsfläche für die Säure die Menge an gelaugten Aluminiummineralen stark verringert [Cor76, Shu03]. Bei einer zu großen Wahl von  $\text{KF}$  wird jedoch auch die Menge an gelaugten Eisenmineralen so stark verringert, dass ein  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt  $< 2$  Gew.-% nicht erreicht werden kann.

Bei den eisenreichen böhmischen und diasporischen Bauxiten IMF2 und IMC2 muss die zur Verfügung stehende äußere Angriffsfläche wegen der bereits erläuterten niedrigen Porosität und höheren Stabilität der Aluminiumminerale gegenüber der Salzsäure möglichst groß sein. Deshalb sind hier kleine Kornfraktionen ( $\text{KF} = \text{IMF21}$  und  $\text{KF} = \text{IMC21}$ ) zu bevorzugen. Bei Bauxit IMC1 kann aufgrund des sehr niedrigen Eisengehalts und der, in den CT-Aufnahmen (vgl. Abbildung 69, S. 113) deutlich erkennbaren Risse im Korn, eine größere Kornfraktion ( $\text{KF} = \text{IMC15}$ ) verwendet werden.

Der Einfluss des Feststoff-Säure-Verhältnisses  $s/a$  bzw. seine optimale Faktoreinstellung steht in Zusammenhang mit der Menge des im Bauxit-Rohstoff enthaltenen Eisens. Durch den Auflöseprozess der Eisen- und Aluminiumminerale in der Säure tritt nach Reaktion aller Chlorid-Ionen eine Sättigung der Lösung ein und der Lösevorgang kommt zum Erliegen. Zuvor wird jedoch bereits das Gleichgewicht der stattfindenden Reaktion verschoben, was zu einer Verlangsamung der Auflösung führt. Aus diesem Grund sind für eisenreiche Bauxite niedrige Feststoff-Säure-Verhältnisse vorteilhaft, während für eisenarme Bauxite höhere Verhältnisse gewählt werden können (vgl. Tabelle 58, S. 130).

Eine allgemeingültige Aussage zum Einfluss der Säurekonzentration  $c(\text{HCl})$  kann, auch für Bauxite aus einer Gruppe (gibbsitisch, böhmisch oder diasporisch), nicht getroffen werden. Bei allen untersuchten Bauxiten konnte jedoch ein insgesamt großer Einfluss der Konzentration festgestellt werden. Die Einordnung, ob sich eine Konzentrationserhöhung positiv oder negativ auf den  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt auswirkt, ist im Allgemeinen dennoch nicht möglich. Eine Erklärung dafür ist die komplexe Interaktion des Faktors Säurekonzentration mit allen anderen untersuchten Faktoren. Dies wird anhand der zahlreichen signifikanten Zweifaktor-Wechselwirkungen und quadratischen Wechselwirkungen von  $c(\text{HCl})$  in den

Effekttabellen verdeutlicht. Im Widerspruch zu den in der Literatur beschriebenen Beobachtungen wurde aber bei einem Großteil der untersuchten Bauxite durch die Modelle tendenziell eine hohe Säurekonzentration von  $c(\text{HCl}) = 11\text{--}12 \text{ mol/L}$  zum Erreichen der maximalen Wünschbarkeit vorhergesagt (vgl. Tabelle 58, S. 130).

Zusammenfassend lässt sich somit feststellen, dass bei eisenärmeren Bauxiten (hier Co und IMC1) für die Laugungstemperatur  $T$  und die Laugungszeit  $t$  eher niedrige bis mittlere Faktoreinstellungen günstig sind. Bei Bauxiten mit hohen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalten, welche eine hohe Dichte besitzen und wenig porös sind, sollte eine kleinere Korngröße ( $d < 1,25 \text{ mm}$ ) zur Laugung verwendet werden. Dies trifft meist auf böhmite- und diasporreiche Bauxite (hier IMF2 und IMC2) zu. Bei eisenreichen Bauxiten mit hoher Porosität (meist gibbsitische Bauxite, hier Na1 und IMF1) führt hingegen eine mittlere Korngröße ( $2,36 \text{ mm} \leq d < 3,35 \text{ mm}$ ) zu besseren Ergebnissen.

#### 5.4 Flüssig-Flüssig-Extraktion als Möglichkeit zur Regeneration der Laugungslösung

Die Untersuchung der zu regenerierenden Laugungslösung aus den Laugungsversuchen des gibbsitischen Bauxit Na1 (vgl. Tabelle 24, S. 61) zeigt, dass, entgegen der anfänglichen Annahme, Aluminium anstelle von Eisen als Hauptverunreinigung in der Lösung vorliegt. Dies bekräftigt die Beobachtung, dass neben den Eisenmineralen auch ein Großteil der Aluminiumminerale, besonders Gibbsit, durch die verwendete Salzsäure gelöst werden. Bei allen Versuchen zur Regeneration der Laugungslösung mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion wurde sich dennoch ausschließlich auf die Extraktion des Eisens (in Form von  $\text{FeCl}_3$ ) fokussiert, da der Eisengehalt als entscheidendes Kriterium zur Wiederverwendbarkeit der Säure angesehen wird. Cui et. al [Cui15b] geben zudem die geringe Löslichkeit von  $\text{AlCl}_3$  in konzentrierter Salzsäure als limitierenden Faktor für die Auflösung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und anderen Aluminiummineralen an, sodass die Annahme getroffen wurde, dass ein anfänglich hoher Aluminiumgehalt in der Laugungslösung zu einer selektiven Laugung des Eisens aus Bauxit führen könnte und somit sogar als Vorteil angesehen werden kann.

Bei Betrachtung der Versuchsergebnisse ist festzustellen, dass sowohl Methyl-tert.-Butylether als auch Essigsäure-*n*-Butylester bei geeigneter Wahl des Volumens an zugesetzter konzentrierter Salzsäure ( $V(\text{HCl})$ ) und des Volumens an verwendetem Extraktionsmittel ( $V(\text{EM})$ ) dazu verwendet werden können, das Eisen aus der Laugungslösung zu extrahieren. Die Effektzusammenfassung in Tabelle 53 (S. 117) sowie die Vorhersageanalyse in Abbildung 74 (S. 118) zeigen, dass bei Verwendung von Methyl-tert.-Butylether als Extraktionsmittel vor allem das Volumen an zugesetzter konzentrierter Salzsäure einen großen Einfluss in Form einer signifikanten quadratischen Wechselwirkung auf das Extraktionsergebnis hat. Das Volumen an verwendetem Extraktionsmittel selbst hat nur einen

geringen Einfluss, jedoch beeinflussen sich die beiden untersuchten Faktoren gegenseitig sehr stark. Dies bedeutet, dass sich beispielsweise durch eine Veränderung von  $V(\text{HCl}):V(\text{Lsg})$  auch die optimale Einstellung für  $V(\text{EM}):V(\text{HCl})+V(\text{Lsg})$  ändert. Die Ergebnisse der Versuche MTBE\_1.7, MTBE\_1.8 und MTBE\_1.12 verdeutlichen dies zusätzlich. Bei der Wahl von  $V(\text{HCl}):V(\text{Lsg}) = 35:65$  wurde mit der maximalen Faktorstufeneinstellung  $V(\text{EM}):V(\text{HCl})+V(\text{Lsg}) = 70:30$  das beste Ergebnis mit einer Konzentrationsabnahme des Eisens  $\Delta c(\text{Fe}) = 90,9\%$  erreicht. Bei der Wahl von  $V(\text{HCl}):V(\text{Lsg}) = 60:40$  wurde in Kombination mit  $V(\text{EM}):V(\text{HCl})+V(\text{Lsg}) = 70:30$  jedoch ein vergleichsweise schlechtes Ergebnis mit  $\Delta c(\text{Fe}) = 42,2\%$  erzielt, während in Kombination mit der minimalen Faktorstufeneinstellung  $V(\text{EM}):V(\text{HCl})+V(\text{Lsg}) = 30:70$  ein sehr gutes Ergebnis mit  $\Delta c(\text{Fe}) = 87,5\%$  erzielt wurde.

Bei Verwendung von Essigsäure-*n*-Butylester zeigen sich andere Zusammenhänge und Einflüsse (vgl. Tabelle 55, S. 120). Hier haben beide untersuchten Faktoren selbst einen signifikanten Einfluss auf das Extraktionsergebnis, während die Zweifaktor-Wechselwirkung zwischen ihnen nicht signifikant ist. Der Einfluss von  $V(\text{HCl}):V(\text{Lsg})$  ist zudem größer als der Einfluss von  $V(\text{EM}):V(\text{HCl})+V(\text{Lsg})$ , was bedeutet, dass sich eine Erhöhung von  $V(\text{HCl}):V(\text{Lsg})$  stärker auf das Extraktionsergebnis auswirkt als eine Erhöhung von  $V(\text{EM}):V(\text{HCl})+V(\text{Lsg})$ .

Zur Erklärung dieser unterschiedlichen Zusammenhänge können mehrere Gründe herangezogen und verschiedene Hypothesen erstellt werden. Der insgesamt starke Einfluss des Volumens an zugesetzter konzentrierter Salzsäure lässt sich dadurch erklären, dass bei den durchgeführten Flüssig-Flüssig-Extraktionen Eisen in Form von Chloro-Komplexen bzw. als Polymerspezies extrahiert wird. Somit kann, wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben, angenommen werden, dass durch Zugabe von HCl mehr Eisen in Chloro-Komplexe überführt wird und somit mehr Eisen durch das organische Extraktionsmittel extrahiert werden kann [Bra64, Cui15a]. Bei Methyl-tert.-Butylether als Extraktionsmittel zeigt sich jedoch bei großen Volumina an zugesetzter Salzsäure eine Verschlechterung der Extraktionsergebnisse. Dies spiegelt sich auch in der Effektzusammenfassung (vgl. Tabelle 53, S 117) in Form der signifikanten quadratischen Wechselwirkung  $V(\text{HCl}):V(\text{Lsg}) * V(\text{HCl}):V(\text{Lsg})$  wider. Als möglicher Grund für den negativen Einfluss einer zu hohen Säurekonzentration wird angenommen, dass Methyl-tert.-Butylether eine begrenzte Stabilität gegenüber Salzsäure aufweist und es im stark sauren Milieu zu einer Ether-spaltung kommt. Aufgrund der Stabilität des während der Reaktion gebildeten tertiären Carbenium-Ions erfolgt diese nach dem Mechanismus einer nucleophilen Substitution erster Ordnung ( $S_N1$ -Reaktion) [All80]. Die entstehenden Reaktionsprodukte Methanol und 2-Chlor-2-Methylpropan extrahieren das vorliegende Eisen nicht oder sind selbst vollständig mischbar mit der wässrigen Phase, wodurch während der entsprechenden Versuchsdurchführung keine klare Phasentrennung mehr sichtbar war. Somit wird das Extraktionsergebnis durch die entstehenden Produkte negativ beeinflusst. Die beschriebene Reaktion findet zum Teil vermutlich bereits bei der maximalen Faktorstufeneinstellung  $V(\text{HCl}):V(\text{Lsg}) = 60:40$  statt, sodass diese Faktorstufeneinstellung nicht zum optimalen Ergebnis führt.

Die Reaktion der Salzsäure mit Methyl-tert.-Butylether würde zudem erklären, warum die Zweifaktor-Wechselwirkung hier ebenfalls signifikant ist. Entgegen der ursprünglichen Erwartungen scheint somit Essigsäure-*n*-Butylester eine bessere Säurestabilität als Methyl-tert.-Butylether gegenüber Salzsäure zu besitzen. Der von Bankmann und Specker [Ban58] beschriebene negative Einfluss hoher Säurekonzentrationen  $c(\text{HCl}) \geq 8,5 \text{ mol/L}$  auf das Extraktionsergebnis konnte bei großen Volumina  $V(\text{HCl})$  hier nicht festgestellt werden. Der signifikante *p*-Wert des Effekts  $V(\text{HCl}):V(\text{EM}) * V(\text{HCl}):V(\text{EM})$  (vgl. Tabelle 55, S. 120) könnte jedoch darauf hindeuten, dass dieses Phänomen auch bei Essigsäure-*n*-Butylester eine untergeordnete Rolle spielt.

Eine erfolgreiche Regeneration der Laugungslösung mit der vollständigen Entfernung des Eisens ( $\Delta c(\text{Fe}) > 99,4 \%$ ) konnte exemplarisch durch eine zweifache Extraktion mit Essigsäure-*n*-Butylester erreicht werden. Hierzu wurde die maximal Faktorstufeneinstellung  $V(\text{HCl}):V(\text{Lsg}) = 70:30$  und die minimale Faktorstufeneinstellung  $V(\text{EM}):V(\text{HCl})+V(\text{Lsg}) = 10:90$  gewählt. Das gute Extraktionsergebnis kann über das Nernst'sche Verteilungsgesetz erklärt werden. Durch die wiederholte Extraktion verteilt sich das Eisen zwischen der Laugungslösung und dem Extraktionsmittel erneut gemäß des Verteilungskoeffizienten  $K$ , wodurch sehr gute Ergebnisse erzielt werden können.

Die so aufbereitete Laugungslösung konnte zudem erfolgreich zur Laugung des Bauxits Na13 verwendet werden. Ein Abgleich der nach Laugung erhaltenen Eisenoxid- und Aluminiumoxidgehalte mit dem erstellten Modell zur Vorhersage der Zielgrößenwerte für Bauxit Na1 bei Verwendung neuer Salzsäure zeigt, dass das Ergebnis nahe des als optimal vorhergesagten Ergebnisses unter Verwendung von  $c(\text{HCl}) = 11,69 \text{ mol/L}$  liegt. Der erzielte  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 1,88 Gew.-% wird laut Vorhersage bei Laugung mit  $c(\text{HCl}) = 8,53 \text{ mol/L}$  erhalten, wobei der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt dabei laut Modellvorhersage etwas höher sein sollte (vgl. Tabelle 59). Die gemessenen Gehalte liegen jedoch für beide Konzentrationen in den vorhergesagten Intervallen. Wie in Abbildung 78 zu erkennen ist, ist dies nicht nur für  $c(\text{HCl}) = 11,69 \text{ mol/L}$  und  $c(\text{HCl}) = 8,53 \text{ mol/L}$ , sondern für  $6,00 \text{ mol/L} \leq c(\text{HCl}) \leq 12,00 \text{ mol/L}$  der Fall. Die 95 %-Konfidenzbereiche in Abhängigkeit von der Säurekonzentration sind in der Abbildung grau hinterlegt. Die entsprechenden Werte sind rechts beispielhaft für  $c(\text{HCl}) = 8,53 \text{ mol/L}$  angegeben. Die durchgezogenen roten Linien markieren die nach der Laugung mit der regenerierten Säure bestimmten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte. Anhand der erhaltenen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte kann also nicht auf die genaue Konzentration der regenerierten Säure geschlossen werden. Das Ergebnis ist jedoch im gewünschten Bereich und zeigt keine schlechteren Ergebnisse gegenüber der ausschließlichen Verwendung neuer Salzsäure zur Laugung auf.

Tabelle 59:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt der Bauxitprobe vor und nach der Laugung mit aufbereiteter Salzsäure sowie mit dem Modell für Bauxit Na1 vorhergesagte Zielgrößenwerte für  $c(\text{HCl}) = 11,69 \text{ mol/L}$  und  $c(\text{HCl}) = 8,53 \text{ mol/L}$  bei  $s/a = 100 \text{ g/L}$ ,  $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 300 \text{ min}$  und  $\text{KF} = \text{Na13}$

Komponente	Masseanteil in Gew.-% vor Laugung	Masseanteil in Gew.-% nach Laugung		
		mit regenerierter Säure	mit $c(\text{HCl}) = 11,69 \text{ mol/L}$	mit $c(\text{HCl}) = 8,53 \text{ mol/L}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	31,53	1,88	1,43	1,88
$\text{Al}_2\text{O}_3$	59,12	84,83	82,62	86,54

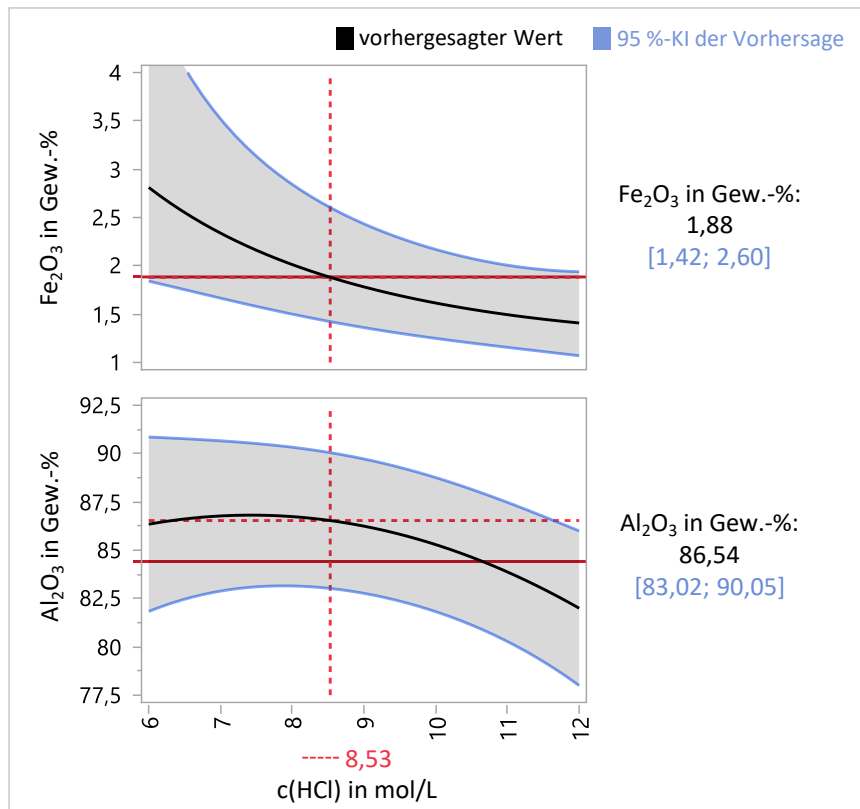


Abbildung 78: Vorhersage des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalts in Abhängigkeit von  $c(\text{HCl})$  nach dem Modell für Bauxit Na1 bei  $s/a = 100 \text{ g/L}$ ,  $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 300 \text{ min}$  und  $\text{KF} = \text{Na13}$

Insgesamt kann Essigsäure-*n*-Butylester grundsätzlich als geeignetes Extraktionsmittel im Regenerationsprozess der Laugungslösung angesehen werden. Im Vergleich zu Methyl-tert.-Butylether zeigt es eine deutlich höhere Säurestabilität und bessere Extraktionsergebnisse. Durch einfache Destillation könnte das Extraktionsmittel zudem zurückgewonnen und für einen weiteren Aufbereitungsschritt verwendet werden. Da Aluminium durch die angewandte Flüssig-Flüssig-Extraktion nicht extrahiert wird, liegt das nach der Destillation zurückbleibende Eisen(III)chlorid vermutlich sehr rein vor und kann ebenfalls industriell weiterverwendet werden.

Da bei den durchgeführten Extraktionen ein relativ hoher Anteil konzentrierter Säure zugegeben werden muss, ist das Verfahren nicht dazu geeignet, den Laugungsprozess vollständig ohne kontinuierlichen Zusatz neuer Säure ablaufen zu lassen. Dennoch wird die Menge an einzusetzender Säure

verringert und vor allem die Entstehung von umweltschädlichem, nicht verwertbarem Abfall durch die Bauxitlaugung verhindert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zudem nur exemplarisch die Möglichkeit der Säureaufbereitung durch Flüssig-Flüssig-Extraktion untersucht. Durch weitergehende Untersuchungen kann und muss das Verfahren demnach noch optimiert werden.



## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Zur Entwicklung einer allgemein anwendbaren Methodik zur Aufbereitung eisenreicher Naturbauxite für die Feuerfestindustrie wurde die computergestützte statistische Versuchsplanung (DOE) in Kombination mit einem Säurelaugungsverfahren verwendet. Die Ergebnisse zeigen, dass durch die Laugung mit Salzsäure der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt in Bauxiten unterschiedlicher chemischer und mineralogischer Zusammensetzung deutlich verringert werden kann. Die untersuchten Bauxite repräsentieren dabei die Vielfalt der weltweit existierenden Bauxit-Vorkommen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde für fünf Bauxite unter Berücksichtigung der Faktoren Säurekonzentration, Feststoff-Säure-Verhältnis, Laugungszeit, Laugungstemperatur und Kornfraktion ein Versuchsplan mit der Software JMP® Pro erstellt und die zugehörigen Versuche im Labormaßstab realisiert. Durch die anschließende statistische Auswertung und Modellanpassung konnte für jeden Bauxit eine individuelle Vorhersageanalyse erstellt werden. Mit dieser Vorhersageanalyse ist es möglich, die zur Laugung verwendeten Faktoreinstellungen zu optimieren und das bestmögliche Laugungsergebnis vorherzusagen. Neben einem niedrigen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt im Bauxit wird ebenfalls ein möglichst hoher  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt nach der Laugung berücksichtigt. Eine interaktive Nutzung der Vorhersageanalyse bietet zudem die Möglichkeit, die Ergebnisse einer individuell gewünschten Faktoreinstellung ohne notwendige Realisierung des entsprechenden Versuchs vorherzusagen oder nach Festlegung einiger Faktoreinstellungen alle weiteren Einstellungen zu optimieren. Dadurch kann beispielsweise festgestellt werden, welches Laugungsergebnis unter Vorgabe einer bestimmten Laugungstemperatur erreicht werden kann.

Es konnte nachgewiesen werden, dass die entwickelte Planungsgrundlage für diverse Bauxittypen einsetzbar ist und eine Möglichkeit zur Anpassung signifikanter Modelle bietet. Diese Planungsgrundlage enthält alle notwendigerweise zu untersuchenden Faktoren, sinnvolle Faktorstufen sowie innerhalb der Modellanpassung zu berücksichtigende Effekte und Wechselwirkungen. Die angegebenen Faktorstufen berücksichtigen dabei auch wirtschaftliche Aspekte und beinhalten im Vergleich zur Literatur beispielsweise höhere Feststoff-Säure-Verhältnisse und größere Kornfraktionen.

Besonders die Ergebnisse zur Strukturanalyse der Bauxite verdeutlichten, dass keine verallgemeinerten Aussagen über die Effektivität eines Säurelaugungsverfahrens getroffen werden können und es daher einer individuellen Optimierung bedarf. In Abhängigkeit ihrer mineralogischen Zusammensetzung zeigten die Bauxite stark unterschiedliche Verhalten während des Laugungsprozesses. Insgesamt konnte festgestellt werden, dass bei eisenärmeren Bauxiten niedrige bis mittlere Laugungstemperaturen und Laugungszeiten zu niedrigen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalten in Kombination mit hohen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten führen.

Bei dichten und wenig porösen Bauxiten mit anfänglich hohen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalten im Rohstoff ist der geforderte  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt von  $< 2$  Gew.-% nur bei eher kleinen Korngrößen ( $d < 1,25$  mm) erreichbar, während bei eisenreichen Bauxiten mit hoher Porosität mittlere Korngrößen ( $2,36 \text{ mm} \leq d < 3,35$  mm) für die Säurelaugung mit Salzsäure vorteilhafter sind.

Der gezielte Abgleich der Laugungsergebnisse eines weiteren Bauxits mit dem zuvor angepassten Modell eines chemisch und mineralogisch ähnlichen Bauxits bestätigte außerdem die Möglichkeit der Übertragbarkeit eines bereits erstellten Modells und seiner Vorhersagen auf Rohstoffe ähnlicher Zusammensetzung. In diesem Fall ist eine erneute Modellanpassung nicht notwendig.

Im Hinblick auf die Entwicklung eines möglichst nachhaltigen Aufbereitungsverfahrens mit wenig umweltschädlichen Abfallprodukten wurde im Rahmen dieser Arbeit zudem die Möglichkeit der Aufbereitung der nach dem Laugungsprozess anfallenden Säure durch Flüssig-Flüssig-Extraktion getestet. Hier konnte gezeigt werden, dass bei Verwendung von Essigsäure-*n*-Butylester mehr als 99 % des in der Lösung vorliegenden Eisens extrahiert werden kann. Ein anschließender Laugungsversuch mit der so aufbereiteten Säure lieferte im Vergleich zur Laugung mit neuer Salzsäure ebenfalls sehr gute Ergebnisse.

Ausgehend von den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen und generierten Erkenntnissen ergeben sich neue Ansatzpunkte und Forschungsfelder für die Zukunft. Aufgrund der großen Praxisrelevanz des bearbeiteten Forschungsthemas ist die Durchführung von Laugungsversuchen mit den zu den jeweiligen Bauxiten ermittelten optimalen Faktoreinstellungen in größerem Maßstab im Sinne eines Scale-up sinnvoll. In diesem Zusammenhang sollten außerdem Berechnungen zur Beurteilung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens erfolgen. Um dabei alle Optimierungsmöglichkeiten berücksichtigen und beispielsweise möglichst niedrige Laugungstemperaturen oder hohe Feststoff-Säure-Verhältnisse nutzen zu können, sind weitere Erkenntnisse über den für die Feuerfestindustrie maximal vertretbaren  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt im aufbereiteten Rohstoff notwendig. Hierzu könnten detaillierte Untersuchungen zu den notwendigen Rohstoffeigenschaften und vor allem zum Einfluss von Eisen-Substituenten in fremden Kristallgittern auf die Temperaturbeständigkeit des Materials durchgeführt werden.

Weiterhin könnte die in dieser Arbeit entwickelte Methodik ausgeweitet werden. Zum einen könnten im Rahmen des Aufbereitungsverfahrens und der Versuchsplanung Einflüsse weiterer Faktoren, wie beispielsweise eine Kalzinierungstemperatur oder -zeit zur thermischen Vorbehandlung des Bauxit-Rohstoffs, untersucht werden. Es können aber auch weitere Zielgrößen ergänzt werden. Denkbar sind hier beispielsweise der durch die Laugung entstehende Masseverlust, der  $\text{SiO}_2$ - oder  $\text{TiO}_2$ -Gehalt nach der Laugung oder die über eine Formel berechneten Kosten bei Realisierung der gewählten Faktoreinstellungen. Zum anderen könnte die Methodik der (Säure-)Laugung bzw. allgemein die Methodik eines

hydrometallurgischen Prozesses in Kombination mit der computergestützten statistischen Versuchsplanung auf andere Rohstoffe und Problemstellungen oder Recyclingverfahren übertragen werden. In diesem Zusammenhang ergeben sich vielfältige Anwendungsmöglichkeiten wie beispielsweise die Aufbereitung von Andalusit oder das Recycling von Nebenprodukten der Aluminiumherstellung.

Da der Eisengehalt in Bauxit in direktem Zusammenhang mit seinem optischen Erscheinungsbild, insbesondere der Farbigkeit, steht, könnte die entwickelte Methodik auch zur gezielten Bearbeitung von Bauxiten für die Pigment-Industrie eingesetzt werden. Hierzu müssen jedoch weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Zur Gestaltung eines praktikablen Kreislaufprozesses mit der in dieser Arbeit verwendeten Vorgehensweise sind weitere Untersuchungen zur Aufbereitung der anfallenden verunreinigten Laugungslösung notwendig. Hier können bereits etablierte industrielle Verfahren zur Aufbereitung von eisenreichen Salzsäurelösungen getestet oder die hier exemplarisch durchgeführte Flüssig-Flüssig-Extraktion weiter optimiert werden. Um das Entstehen von nicht verwertbaren Abfallprodukten vollständig zu vermeiden, sind zudem ergänzende Studien zur Aufbereitung und Verwendung der nach der Säureaufbereitung erhaltenen Eisen-Verbindungen empfehlenswert.

## Literaturverzeichnis

- [Aja15] Ajana, S.; Onukwuli, O. D.; Ajemba, R. O.; Okey-Onyesolu, C. F.; Okoye, C. C. (2015). *Leaching of Okija Kaolin Iron-Oxides Impurity with HCl: Optimization of Dissolution Conditions using Response Surface Methodology*. Integrated Journal of Engineering Research and Technology. 2 (3), S. 201–214.
- [All80] Allinger, N. L.; Cava, M. P.; Jongh, D. C. de; Johnson, C. R.; Lebel, N. A.; Stevens, C. L. (1980). *Organische Chemie*. Übersetzt und bearbeitet von Horst Gnichtel, Friedrich Klages, Gerhard Koßmehl, Harry Kurreck, Georg Manecke. Wissenschaftliche Redaktion der deutschsprachigen Ausgabe Gerhard Koßmehl. Berlin, New York: de Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110829709>.
- [Ams09] Amslinger, S. *Diethylether*. RD-04-01420 (2009). In: Böckler, F. et al. (Hrsg.): RÖMPP [Online]. Stuttgart: Georg Thieme Verlag [Oktober 2022]. <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-04-01420>.
- [Ana96] Anand, P.; Modak, J. M.; Natarajan, K. A. (1996). *Biobeneficiation of bauxite using Bacillus polymyxa: calcium and iron removal*. International Journal of Mineral Processing. 48 (1), S. 51–60. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(96\)00013-0](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(96)00013-0).
- [Ant97] Anthony, J. W.; Bideaux, R. A.; Bladh, K. W.; Nichols, M. C. (1997). *Handbook of Mineralogy. Volume III: Halides, Hydroxides, Oxides*. Tucson, Arizona: Mineral Data Publishing.
- [Aqu11] Aquino, T. F. de; Riella, H. G.; Bernardin, A. M. (2011). *Mineralogical and Physical–Chemical Characterization of a Bauxite Ore from Lages, Santa Catarina, Brazil, for Refractory Production*. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 32 (3), S. 137–149. <https://doi.org/10.1080/08827508.2010.531069>.
- [Arn18] Arnold, B. (2018). *Von Rubinen und Implantaten. Aluminiumoxid und seine vielfältige Welt* (Technik im Fokus). Berlin: Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-56027-3>.
- [Bäc82] Bäckert, J. K. (1982). *Selektive Entfernung von Eisen aus Bauxit*. Dissertation. ETH Zürich. <https://doi.org/10.3929/ETHZ-A-000267105>.
- [Bak91] Bakker, P. M. A. de; Grave, E. de; Vandenberghe, R. E.; Bowen, L. H.; Pollard, R. J.; Persoons, R. M. (1991). *Mössbauer study of the thermal decomposition of lepidocrocite and characterization of the decomposition products*. Physics and Chemistry of Minerals. 18 (2), S. 131–143. <https://doi.org/10.1007/BF00216606>.
- [Ban58] Bankmann, E.; Specker, H. (1958). *Vergleichende Untersuchungen zur Extraktion von Eisen(III)-chlorid mit organischen Lösungsmitteln*. Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie. 162 (1), S. 18–28. <https://doi.org/10.1007/BF00450151>.
- [Bár82] Bárdossy, G. (1982). *Karst Bauxites. Bauxite Deposits on Carbonate Rocks* (Developments in Economic Geology 14). Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier Scientific Publishing Company.
- [Bár90] Bárdossy, G.; Aleva, G. J. J. (1990). *Lateritic Bauxites* (Developments in Economic Geology 27). Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo: Elsevier.

- [Bau10] Bauer-Vasko, C.; Nilica, R.; Flachberger, H. (2010). *Zur Aufbereitung von Bauxiten unter besonderer Berücksichtigung der Rohgut-Charakterisierung*. BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte. 155 (12), S. 557–564. <https://doi.org/10.1007/s00501-010-0615-2>.
- [Bau12] Bauer-Vasko, C. (2012). *Development of an Evaluation Method for Processing Bauxite Ores to be Applied in the Refractory Industry*. Dissertation. Montanuniversität Leoben.
- [Bec04] Becker, H. G. O.; Berger, W.; Domschke, G.; Fanghänel, E.; Faust, J.; Beckert, R.; Habicher, W.-D.; Metz, P.; Pavel, D.; Schwetlick, K. (2004). *Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum*. 22., vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [Ber86] Berger, H. (1986). *Study of the  $K\alpha$  emission spectrum of copper*. X-Ray Spectrometry. 15 (4), S. 241–243. <https://doi.org/10.1002/xrs.1300150405>.
- [Böh25] Böhm, J. (1925). *Über Aluminium- und Eisenhydroxyde. I*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 149 (1), S. 203–216. <https://doi.org/10.1002/zaac.19251490114>.
- [Box05] Box, G. E. P.; Hunter, J. S.; Hunter, W. G. (2005). *Statistics for Experimenters. Design, Innovation, and Discovery*. 2nd ed. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience.
- [Bra64] Brady, G. W.; Robin, M. B.; Varimbi, J. (1964). *The Structure of Ferric Chloride in Neutral and Acid Solutions*. Inorganic Chemistry. 3 (8), S. 1168–1173. <https://doi.org/10.1021/ic50018a023>.
- [Bro04] Brosnan, D. A. (2004). *Alumina-Silica-Brick*. In: Schacht, C. A. (Hrsg.): *Refractories Handbook (Mechanical engineering)*. New York, Basel: Marcel Dekker, Inc., S. 79–107.
- [Bro17] Brok, E.; Frandsen, C.; Lefmann, K.; McEnroe, S.; Robinson, P.; Burton, B. P.; Hansen, T. C.; Harrison, R. (2017). *Spin orientation in solid solution hematite-ilmenite*. American Mineralogist. 102 (6), S. 1234–1243. <https://doi.org/10.2138/am-2017-5792CCBY>.
- [Ces01] Cesteros, Y.; Salagre, P.; Medina, F.; Sueiras, J. E. (2001). *A New Route to the Synthesis of Fine-Grain Gibbsite*. Chemistry of Materials. 13 (8), S. 2595–2600. <https://doi.org/10.1021/cm011007y>.
- [Chi91] Chiarizia, R.; Horwitz, E. P. (1991). *New formulations for iron oxides dissolution*. Hydrometallurgy. 27 (3), S. 339–360. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(91\)90058-T](https://doi.org/10.1016/0304-386X(91)90058-T).
- [Cla58] Claassen, A.; Bastings, L. (1958). *The extraction of ferric chloride with methyl isobutyl ketone and amyl acetate*. Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie. 160 (6), S. 403–409. <https://doi.org/10.1007/BF00468563>.
- [COD] *Crystallography Open Database. Open-access collection of crystal structures of organic, inorganic, metal-organic compounds and minerals, excluding biopolymers.* <http://www.crystallography.net/cod/index.php>.
- [Cor76] Cornell, R. M.; Posner, A. M.; Quirk, J. P. (1976). *Kinetics and mechanisms of the acid dissolution of goethite ( $\alpha$ -FeOOH)*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 38 (3), S. 563–567. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(76\)80305-3](https://doi.org/10.1016/0022-1902(76)80305-3).
- [Cor93] Cornell, R. M.; Giovanoli, R. (1993). *Acid Dissolution of Hematites of Different Morphologies*. Clay Minerals. 28 (2), S. 223–232. <https://doi.org/10.1180/claymin.1993.028.2.04>.

- [Cui15a] Cui, L.; Cheng, F.; Zhou, J. (2015). *Behaviors and Mechanism of Iron Extraction from Chloride Solutions Using Undiluted Cyphos IL 101*. Industrial & Engineering Chemistry Research. 54 (30), S. 7534–7542. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01546>.
- [Cui15b] Cui, L.; Guo, Y.; Wang, X.; Du, Z.; Cheng, F. (2015). *Dissolution kinetics of aluminum and iron from coal mining waste by hydrochloric acid*. Chinese Journal of Chemical Engineering. 23 (3), S. 590–596. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2014.05.017>.
- [Cze81] Czegledi, B.; Stocker, L.; Riederauer, S. (1981). *Deironing Technology of Bauxites by Hydrochloric Acid*. Travaux du Comité International pour l'Etude des Bauxites, de l'Alumine et de l'Aluminium. 11 (16), S. 305–313.
- [DIN EN ISO 12677] DIN EN ISO 12677:2013-02, Chemische Analyse von feuerfesten Erzeugnissen durch Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA) – Schmelzaufschluss-Verfahren (ISO 12677:2011); Deutsche Fassung EN ISO 12677:2011.
- [Dis21] Dissanayake, D.; Mantilaka, M.; Silva, R. T. de; Silva, K. de; Pitawala, H. (2021). *Laterite and its potential as an alternative-bauxite*. Cleaner Materials. 1, 100016. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2021.100016>.
- [Dow03] Downs, R. T.; Hall-Wallace, M. (2003). *The American Mineralogist Crystal Structure Database*. American Mineralogist. 88, 247-250. <https://doi.org/10.5860/choice.41sup-0262>.
- [Dya06] Dyar, M. D.; Agresti, D. G.; Schaefer, M. W.; Grant, C. A.; Sklute, E. C. (2006). *Mössbauer Spectroscopy of Earth and Planetary Materials*. Annual Review of Earth and Planetary Sciences. 34, S. 83–125. <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.34.031405.125049>.
- [Dya19] Dyar, M. D.; Sklute, E. C. (2019). *Mössbauer Spectroscopy: Theory and Laboratory Spectra of Geologic Materials*. In: Bishop, J. L.; Bell, J.; Moersch, J. E. (Hrsg.): Remote compositional analysis. Techniques for understanding spectroscopy, mineralogy, and geochemistry of planetary surfaces (Cambridge Planetary Science). Cambridge: Cambridge University Press, S. 147–167. <https://doi.org/10.1017/9781316888872.009>.
- [Eur20a] Europäische Kommission (2020). *Mitteilung der Kommission an das europäische Parlament, den Rat, den europäischen Wirtschafts- und Sozialausschuss und den Ausschuss der Regionen. Widerstandsfähigkeit der EU bei kritischen Rohstoffen: Einen Pfad hin zu größerer Sicherheit und Nachhaltigkeit abstecken*.
- [Eur20b] Europäische Kommission (2020). *Study on the EU's list of Critical Raw Materials (2020). Factsheets on Critical Raw Materials*. <https://doi.org/10.2873/92480>.
- [Fah09] Fahrmeir, L.; Kneib, T.; Lang, S. (2009). *Regression. Modelle, Methoden und Anwendungen*. 2. Auflage (Statistik und ihre Anwendungen). Berlin, Heidelberg: Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-01837-4>.
- [Fah16] Fahrmeir, L.; Heumann, C.; Künstler, R.; Pigeot, I.; Tutz, G. (2016). *Statistik. Der Weg zur Datenanalyse*. 8., überarbeitete und ergänzte Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-50372-0>.
- [Fle10] Fleischer, I.; Agresti, D. G.; Klingelhöfer, G.; Morris, R. V. (2010). *Distinct hematite populations from simultaneous fitting of Mössbauer spectra from Meridiani Planum, Mars*. Journal of Geophysical Research. 115 (E7). <https://doi.org/10.1029/2010JE003622>.

- [Flo15] Flook, R. (2015). *Bauxite & alumina 2015 - Non-metallurgical market review*. <https://www.metalbulletin.com/events/download.ashx/document/speaker/8449/a0ID00000X0j5LMAR/Presentation>.
- [Fro03] Frost, R. L.; Ding, Z.; Ruan, H. D. (2003). *Thermal Analysis of Goethite. Relevance to Australian indigenous art*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 71 (3), S. 783–797. <https://doi.org/10.1023/A:1023365923961>.
- [Fys82a] Fysh, S. A.; Clark, P. E. (1982). *Aluminous goethite: A mössbauer study*. Physics and Chemistry of Minerals. 8 (4), S. 180–187. <https://doi.org/10.1007/BF00308241>.
- [Fys82b] Fysh, S. A.; Clark, P. E. (1982). *Aluminous hematite: A mössbauer study*. Physics and Chemistry of Minerals. 8 (6), S. 257–267. <https://doi.org/10.1007/BF00308247>.
- [Gal58] Galakhov, F. I. (1958). *Alumina regions of ternary alumina-silica systems. Communication 3. The System TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>*. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science. 7 (5), S. 513–518. <https://doi.org/10.1007/BF01151319>.
- [GES23] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV) (2023). *GESTIS-Stoffdatenbank. Oxalsäure*. <https://gestis.dguv.de/data?name=017910>, 01.02.2023.
- [Gho98] Gholinejad, M.; Murthy, A., Zhihing, L.; Duome, Z. (1998). *Removal of Iron from Low Grade Bauxite by Hydrochloric Acid Leaching*. In: Yang, X. (Hrsg.): Proceedings of the Third International Conference on Hydrometallurgy. Kunming, China, November 3–5, 1998. Beijing: International Academic Publishers, S. 306–309.
- [Gia10] Gialanella, S.; Girardi, F.; Ischia, G.; Lonardelli, I.; Mattarelli, M.; Montagna, M. (2010). *On the goethite to hematite phase transformation*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 102 (3), S. 867–873. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-0756-2>.
- [Gno15] Gnotke, O. (2015). *Verfahren zur Rückgewinnung von Salzsäure aus Metallchloridlösungen mit hohem Eisenchloridanteil (WO201/6005042A1)*. Weltorganisation für geistiges Eigentum. [Patent].
- [Gow93] Gow, N. N.; Lozej, G. P. (1993). *Bauxite*. Geoscience Canada. 20 (1), S. 9–16.
- [Gre71a] Greenwood, N. N.; Gibb, T. C. (1971). *Mössbauer Spectroscopy*. London: Chapman and Hall Ltd. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-5697-1>.
- [Gre71b] Grewer, T. (1971). *Trennung von Chlorwasserstoff und Wasser durch extractive Destillation mit Schwefelsäure*. Chemie Ingenieur Technik. 43 (11), S. 655–658. <https://doi.org/10.1002/cite.330431104>.
- [Gro99] Groudev, S. N. (1999). *Biobeneficiation of mineral raw materials*. Mining, Metallurgy & Exploration. 16 (4), S. 19–28. <https://doi.org/10.1007/BF03403230>.
- [Gül06] Gülfen, G.; Gülfen, M.; Aydın, A. O. (2006). *Dissolution kinetics of iron from diasporic bauxite in hydrochloric acid solution*. Indian Journal of Chemical Technology. 13, S. 386–390.
- [Güt11] Gütlich, P.; Bill, E.; Trautwein, A. X. (2011). *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry. Fundamentals and Applications*. Berlin, Heidelberg: Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-88428-6>.
- [Güt85] Gütlich, P. (1985). *Mössbauer-Spektroskopie*. In: Schröder, B.; Rudolph, J. (Hrsg.): Physikalische Methoden in der Chemie. Weinheim, Deerfield Beach (Florida), Basel: VCH-Verlagsgesellschaft, S. 165–204.

- [Güt95] Gütlich, P.; Ensling, J. (1995). *Mößbauer-Spektroskopie*. In: Haarer, D.; Spiess, H. W. (Hrsg.): *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*. Darmstadt: Steinkopff, S. 239–261.
- [Har04] Hartmann-Schreier, J. *Salzsäure*. RD-19-00260 (2004). In: Böckler, F. et al. (Hrsg.): RÖMPP [Online]. Stuttgart: Georg Thieme Verlag [Oktober 2022]. <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-19-00260>.
- [Har05] Harbison-Walker Refractories Company (2005). *Handbook of Refractory Practice*. Moon Township.
- [Hol17a] Holleman, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N.; Fischer, G. (2017). *Anorganische Chemie. Band 1: Grundlagen und Hauptgruppenelemente*. 103. Auflage. Berlin, Boston: de Gruyter.
- [Hol17b] Holleman, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N.; Fischer, G. (2017). *Anorganische Chemie. Band 2: Nebengruppenelemente, Lanthanoide, Actinoide, Transactinoide*. 103. Auflage. Berlin, Boston: de Gruyter.
- [ISO 3534-3] ISO 3534-3:2013-04, Statistics - Vocabulary and symbols - Part 3: Design of experiments.
- [Jam18] Jamett, N. E.; Hernández, P. C.; Casas, J. M.; Taboada, M. E. (2018). *Speciation in the Fe(III)-Cl(I)-H<sub>2</sub>O System at 298.15 K, 313.15 K, and 333.15 K (25 °C, 40 °C, and 60 °C)*. Metallurgical Transactions B. 49 (1), S. 451–459. <https://doi.org/10.1007/s11663-017-1010-0>.
- [Jan74] Janot, C.; Delcroix, P. (1974). *Mössbauer Study of Ancient French Ceramics*. Le Journal de Physique Colloques. 35 (C6), C6-557-C6-561. <https://doi.org/10.1051/jphyscol:19746119>.
- [Jas19] Jastrzębska, I.; Szczerba, J. (2019). *High Temperature Behaviour of Hercynite*. Refractories Worldforum. 11 (1), S. 68–76.
- [Jas93] Jasmund, K.; Lagaly, G. (Hrsg.) (1993). *Tonminerale und Tone. Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt*. Heidelberg: Steinkopff. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-72488-6>.
- [JMP] JMP® Pro 16.0.0. Microsoft Windows-Version: SAS Institute Inc. (2021).
- [Kak01] Kakali, G.; Perraki, T.; Tsvilis, S.; Badogiannis, E. (2001). *Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity*. Applied Clay Science. 20 (1-2), S. 73–80. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00040-0](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00040-0).
- [Kie20] Kierlik, P.; Hanc-Kuczkowska, A.; Rachwał, M.; Męczyński, R.; Matuła, I. (2020). *Application of Mössbauer Spectroscopy for Identification of Iron-Containing Components in Upper Silesian Topsoil Being under Industrial Anthropopressure*. Materials. 13 (22), 5206. <https://doi.org/10.3390/ma13225206>.
- [Kle13] Kleppmann, W. (2013). *Versuchsplanung. Produkte und Prozesse optimieren*. 8., überarbeitete Auflage (Praxisreihe Qualitätswissen). München, Wien: Hanser.
- [Kol09] Kollenberg, W. (Hrsg.) (2009). *Technische Keramik. Grundlagen, Werkstoffe, Verfahrenstechnik*. 2. Auflage. Essen: Vulkan-Verlag.
- [Kös93] Köster, H. M.; Schwertmann, U. (1993). *Beschreibung einzelner Tonminerale*. In: Jasmund, K.; Lagaly, G. (Hrsg.): *Tonminerale und Tone. Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt*. Heidelberg: Steinkopff, S. 33–88.



- [Kuy90] Kuys, K.; Ralston, J.; Smart, R.; Sobieraj, S.; Wood, R.; Turner, P. S. (1990). *Surface characterisation, iron removal and enrichment of bauxite ultrafines*. Minerals Engineering. 3 (5), S. 421–435. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(90\)90036-B](https://doi.org/10.1016/0892-6875(90)90036-B).
- [Lee05] Lee, S. O. (2005). *Dissolution of Iron Oxides by Oxalic Acid*. PhD Thesis. University of New South Wales. Australia.
- [Lee06] Lee, S. O.; Tran, T.; Park, Y. Y.; Kim, S. J.; Kim, M. J. (2006). *Study on the kinetics of iron oxide leaching by oxalic acid*. International Journal of Mineral Processing. 80 (2-4), S. 144–152. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.03.012>.
- [Lee07] Lee, S. O.; Tran, T.; Jung, B. H.; Kim, S. J.; Kim, M. J. (2007). *Dissolution of iron oxide using oxalic acid*. Hydrometallurgy. 87, S. 91–99. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.02.005>.
- [Li18a] Li, Z.; Cao, Y.; Han, G.; Fan, G.; Huang, Y. (2018). *Research on Impurity Removal of Low Grade Bauxite*. In: Martin, O. (Hrsg.): Light Metals 2018 (The Minerals, Metals & Materials Series). Cham, Schweiz: Springer, S. 23–27. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-72284-9\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-72284-9_4).
- [Li18b] Li, Z.; Cao, Y.; Jiang, Y.; Han, G.; Fan, G.; Chang, L. (2018). *Removal of Potassium and Iron in Low Grade Bauxite by a Calcination-Acid Leaching Process*. Minerals. 8 (4), 125. <https://doi.org/10.3390/min8040125>.
- [Liu17] Liu, F.; Liu, Z.; Li, Y.; Wilson, B. P.; Lundström, M. (2017). *Extraction of Ga and Ge from zinc refinery residues in H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> solutions containing H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*. International Journal of Mineral Processing. 163, S. 14–23. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.04.005>.
- [Lyu09] Lyubutin, I. S.; Lin, C. R.; Korzhetskiy, Y. V.; Dmitrieva, T. V.; Chiang, R. K. (2009). *Mössbauer spectroscopy and magnetic properties of hematite/magnetite nanocomposites*. Journal of Applied Physics. 106 (3), 034311. <https://doi.org/10.1063/1.3194316>.
- [Maj85] Majima, H.; Awakura, Y.; Mishima, T. (1985). *The Leaching of Hematite in Acid Solutions*. Metallurgical Transactions B. 16 (1), S. 23–30. <https://doi.org/10.1007/BF02657484>.
- [Mar14] Martens, H. *Solventextraktion*. RD-19-06602 (2014). In: Böckler, F. et al. (Hrsg.): RÖMPP [Online]. Stuttgart: Georg Thieme Verlag [Oktober 2022]. <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-19-06602>.
- [Mar16] Martens, H.; Goldmann, D. (2016). *Recyclingtechnik. Fachbuch für Lehre und Praxis*. 2. Auflage. Wiesbaden: Springer Vieweg. <https://doi.org/10.1007/978-3-658-02786-5>.
- [Men04] Mendelovici, E. (2004). *Acid and thermal treatments of lateritic bauxites*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 75 (3), S. 957–964. <https://doi.org/10.1023/B:JTAN.0000027189.10320.db>.
- [Mer02] Mergen, A.; Bilen, M.; Büyükburç, A.; Gündüz, M. (2002). *Kinetics of Leaching of Boehmitic Bauxite of Konya-Turkey with Hydrochloric Acid*. Silicates Industriels. 67 (7–8), S. 75–80.
- [Mer04] Mergen, A. (2004). *Production of sintered high alumina refractories from Turkish bauxite ore*. British Ceramic Transactions. 103 (1), S. 42–46. <https://doi.org/10.1179/096797804225012675>.

- [Mey04] Meyer, F. M. (2004). *Availability of Bauxite Reserves*. *Natural Resources Research*. 13 (3), S. 161–172. <https://doi.org/10.1023/B:NARR.0000046918.50121.2e>.
- [Mey77] Meyer, K. (1977). *Physikalisch-chemische Kristallographie. 2., überarbeitete und erweiterte Auflage*. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.
- [Moa07] Moazemi Goodarzi, M.; Rezai, B.; Amini, A. (2007). *Iron removal studies of low grade diasporic bauxite by using thermochemical treatment*. *Geosciences*. 16 (63), S. 72–77. <https://doi.org/10.22071/gsj.2008.58442>.
- [Mor07] Mortimer, C. E.; Müller, U. (2007). *Chemie. Das Basiswissen der Chemie. 9., überarbeitete Auflage*. Stuttgart: Thieme.
- [Mur04] Murad, E.; Cashion, J. (2004). *Mössbauer Spectroscopy of Environmental Materials and their Industrial Utilization*. Norwell, Massachusetts: Kluwer Academic Publishers. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9040-2>.
- [Mur10] Murad, E. (2010). *Mössbauer spectroscopy of clays, soils and their mineral constituents*. *Clay Minerals*. 45 (4), S. 413–430. <https://doi.org/10.1180/claymin.2010.045.4.413>.
- [Nig52] Niggli, P.; Niggli, E. (1952). *Gesteine und Minerallagerstätten. Zweiter Band: Exogene Gesteine und Minerallagerstätten* (Lehrbücher und Monographien aus dem Gebiete Der Exakten Wissenschaften, Mineralogisch-Geotechnische Reihe). Basel: Birkhäuser. <https://doi.org/10.1007/978-3-0348-7173-0>.
- [Okr14] Okrusch, M.; Matthes, S. (2014). *Mineralogie. Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde. 9. Auflage*. Berlin: Springer Spektrum. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-34660-6>.
- [Ola99] Olanipekun, E. (1999). *A kinetic study of the leaching of a Nigerian ilmenite ore by hydrochloric acid*. *Hydrometallurgy*. 53 (1), S. 1–10. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(99\)00028-6](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(99)00028-6).
- [Ono18] Onoh, I. M.; Mbah, G. O.; Mbah-Iroulo, E. R. (2018). *Optimization and Process Modelling Of the Extraction of Iron Oxide from Aku Clay by Hydrochloric Acid Leaching*. *American Journal of Engineering Research (AJER)*. 7 (6), S. 87–98.
- [Pas87] Paspaliaris, Y.; Tsolakis, Y. (1987). *Reaction kinetics for the leaching of iron oxides in diasporic bauxite from the parnassus-giona zone (Greece) by hydrochloric acid*. *Hydrometallurgy*. 19 (2), S. 259–266. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(87\)90010-7](https://doi.org/10.1016/0304-386X(87)90010-7).
- [Pas89] Paspaliaris, Y.; Yiouli, Y.; Patermarakis, G. (1989). *Reaction kinetics for leaching of iron oxides in boehmitic bauxite by hydrochloric acid*. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C* (98), C21-C25.
- [Pat89] Patermarakis, G.; Paspaliaris, Y. (1989). *The leaching of iron oxides in boehmitic bauxite by hydrochloric acid*. *Hydrometallurgy*. 23 (1), S. 77–90. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(89\)90019-4](https://doi.org/10.1016/0304-386X(89)90019-4).
- [Pat96] Patnaik, N.; Das, B.; Rao, R. B. (1996). *Removal of calcium and iron oxides from bauxite for use in refractory industry*. *Erzmetall*. 49 (9), S. 555–558.
- [Per18] Persson, I. (2018). *Ferric Chloride Complexes in Aqueous Solution: An EXAFS Study*. *Journal of solution chemistry*. 47 (5), S. 797–805. <https://doi.org/10.1007/s10953-018-0756-6>.
- [Pri06] Price, M.; Walsh, K. (2006). *Naturführer Gesteine und Minerale. 300 Gesteine aus aller Welt* (DK-Naturführer). Starnberg: Dorling Kindersley.

- [Raj04] Raj, D.; Harchand, K. S.; Aggarwal, S.; Taneja, S. P. (2004). *High Temperature Transformation of Iron Minerals in Bauxite*. *Hyperfine Interactions*. 153, S. 153–158. <https://doi.org/10.1023/B:HYPE.0000024720.86390.7b>.
- [Rao97] Rao, R. B.; Besra, L.; Reddy, B. R.; Banerjee, G. N. (1997). *The Effect of Pretreatment on Magnetic Separation of Ferruginous Minerals in Bauxite*. *Magnetic and Electrical Separation*. 8 (2), S. 115–123. <https://doi.org/10.1155/1997/53574>.
- [Raz23] Razavi, A.; Stein, A.; Quirnbach, P. (2023). *Tomographic Imaging of Bauxite Grains Leached Using Hydrochloric Acid*. *Minerals*. 13 (7), 884. <https://doi.org/10.3390/min13070884>.
- [Red99] Reddy, B.; Mishra, S.; Banerjee, G. (1999). *Kinetics of leaching of a gibbsitic bauxite with hydrochloric acid*. *Hydrometallurgy*. 51 (1), S. 131–138. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(98\)00075-9](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(98)00075-9).
- [Rei21] Reichl, C.; Schatz, M. (2021). *World Mining Data 2021. Iron and Ferro-Alloy Metals, Non-Ferrous Metals, Precious Metals, Industrial Minerals, Mineral Fuels*. Volume 36. Austrian Federal Ministry of Agriculture, Regions and Tourism. Wien.
- [Rez07] Rezai, B.; Moazemi, M.; Amini, A. (2007). *Deironation of Diasporic Bauxite by Thermomechanical Treatment*. *Mineral Processing Technology (MPT 2007)*, S. 151–157.
- [Rie11] Riedel, E.; Janiak, C. (2011). *Anorganische Chemie*. 8. Auflage (De Gruyter Studium). Berlin: de Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110225679>.
- [Ris18] Ristić, M.; Krehula, S.; Musić, S. (2018). *Microstructural Properties of Natural Allophane/ Gibbsite from a White Bauxite Deposit in Montenegro*. *Croatica Chemica Acta*. 91 (1), S. 65–70. <https://doi.org/10.5562/cca3276>.
- [Röm07] RÖMPP-Redaktion; Sitzmann, H. *Eisenchloride*. RD-05-00435 (2007). In: Böckler, F. et al. (Hrsg.): RÖMPP [Online]. Stuttgart: Georg Thieme Verlag [Oktober 2022]. <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-05-00435>.
- [Röm13] RÖMPP-Redaktion; Achten, C. *tert-Butylmethylether*. RD-02-03198 (2013). In: Böckler, F. et al. (Hrsg.): RÖMPP [Online]. Stuttgart: Georg Thieme Verlag [Oktober 2022]. <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-02-03198>.
- [Rou11] Routschka, G.; Wuthnow, H. (Hrsg.) (2011). *Praxishandbuch feuerfeste Werkstoffe. Aufbau - Eigenschaften - Prüfung*. 5. Auflage. Essen: Vulkan-Verlag.
- [Saa64] Saalfeld, H. (1964). *Strukturuntersuchungen im System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. *Zeitschrift für Kristallographie*. 120 (1-6), S. 342–348. <https://doi.org/10.1524/zkri.1964.120.16.342>.
- [Sal07] Salmang, H.; Scholze, H.; Telle, R. (2007). *Keramik*. 7., vollständig neubearbeitete und erweiterte Auflage. Herausgegeben von Rainer Telle. Berlin, Heidelberg: Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-49469-0>.
- [Sal15] Salehi, S.; Noaparast, M.; Shafaei, S. Z.; Amini, A.; Heidarnia, A. (2015). *Iron leaching from bauxite ore in hydrochloric acid using response surface methodology*. *Journal of Mining & Environment*. 1 (6), S. 103–108. <https://doi.org/10.22044/JME.2015.363>.
- [SAS21] SAS Institute Inc. (2021–2022). *JMP® 16 Documentation Library*. SAS Institute Inc. Cary, NC, USA.
- [Sat01] Sattler, K. (2001). *Thermische Trennverfahren. Grundlagen, Auslegung, Apparate*. 3. überarbeitete und erweiterte Auflage. Weinheim, New York, Chichester: Wiley-VCH. <https://doi.org/10.1002/3527603328>.

- [Sax10] Sax, A. (2010). *Bauxite refining via acidic leaching. Final report*. Unveröffentlichter Report. Deutsches Institut für Feuerfest und Keramik. Bonn.
- [Sch12a] Schiemann, M. (2012). *Pyrohydrolyse eisenchloridhaltiger Lösungen in Sprühröstreaktoren*. Zugl.: Bochum, Ruhr-Univ., Diss., 2012. 1. Aufl. Göttingen: Cuvillier Verlag.
- [Sch12b] Schweda, E. (2012). *Jander/Blasius: Anorganische Chemie I. Einführung und Qualitative Analyse*. 17., völlig neu bearbeitete Auflage. Stuttgart: Hirzel Verlag.
- [Sch81] Schröcke, H.; Weiner, K.-L. (1981). *Mineralogie. Ein Lehrbuch auf systematischer Grundlage*. Berlin, New York: de Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110836868>.
- [Sch90] Schulle, W. (1990). *Feuerfeste Werkstoffe. Feuerfestkeramik. Eigenschaften, prüftechnische Beurteilung, Werkstofftypen*. 1. Auflage. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.
- [Sch97] Schumann, W. (1997). *Mineralien, Gesteine. Merkmale, Vorkommen und Verwendung*. 9. Auflage (BLV-Naturführer). München, Wien, Zürich: blv.
- [Shu03] Shumskaya, L. G.; Yusupov, T. S. (2003). *Chemical Processing of Low-Grade Bauxites on the Basis of Activation Grinding. Part I: Development of Deferrization Method for Bauxites of the Bokson Deposit*. Journal of Mining Science. 39 (5), S. 508–513. <https://doi.org/10.1023/B:JOMI.0000029315.16076.f7>.
- [Sid81] Sidhu, P. S. (1981). *Dissolution of Iron Oxides and Oxyhydroxides in Hydrochloric and Perchloric Acids*. Clays and Clay Minerals. 29 (4), S. 269–276. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1981.0290404>.
- [Sie10] Siebertz, K.; van Bebber, D.; Hochkirchen, T. (2010). *Statistische Versuchsplanung. Design of Experiments (DoE)* (VDI-Buch). Berlin, Heidelberg: Springer.
- [Sok21] Sokolov, A.; Valeev, D.; Kasikov, A. (2021). *Solvent Extraction of Iron(III) from Al Chloride Solution of Bauxite HCl Leaching by Mixture of Aliphatic Alcohol and Ketone*. Metals. 11 (2), 321. <https://doi.org/10.3390/met11020321>.
- [Spr22] Springer, R. (2022). *Analyse und Aufbereitung eisenhaltiger Salzsäure-Lösung durch Flüssig-Flüssig Extraktion*. Unveröffentlichte Masterarbeit. Universität Koblenz-Landau. Koblenz.
- [Ste22] Stein, A.; Sax, A.; Quirnbach, P. (2022). *Iron leaching from nonrefractory grade bauxite: Individual process optimization and prediction by using DOE*. International Journal of Ceramic Engineering & Science. 4 (2), S. 112–118. <https://doi.org/10.1002/ces2.10117>.
- [Suk19] Sukla, L. B.; Pattanaik, A.; Pradhan, D. (2019). *Advances in Beneficiation of Low-Grade Bauxite*. In: Chesonis, C. (Hrsg.): Light Metals 2019 (The Minerals, Metals & Materials Series). Cham, Schweiz: Springer, S. 3–10. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-05864-7\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-030-05864-7_1).
- [Swa11] Swain, R.; Padhy, L. N.; Bhima Rao, R. (2011). *Beneficiation Studies on Bauxite Mining Waste: A Value Addition for Refractory Industries*. Iranian Journal of Materials Science & Engineering. 8 (3), S. 37–49.
- [Swa12] Swain, R.; Rao, R. B. (2012). *Kinetic study on leaching of iron in Partially Laterised Khondalite rocks for ceramic industrial applications*. International Journal of Mineral Processing. 112-113, S. 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2012.06.003>.

- [Thi63] Thiel, R. (1963). *Zum System  $\alpha$ -FeOOH— $\alpha$ -AlOOH*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 326 (1-2), S. 70–78. <https://doi.org/10.1002/zaac.19633260111>.
- [USGS21] U.S. Geological Survey (2021). *Mineral Commodity Summaries 2021*. U.S. Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/mcs2021>.
- [Val21] Valeev, D.; Pankratov, D.; Shoppert, A.; Sokolov, A.; Kasikov, A.; Mikhailova, A.; Salazar-Concha, C.; Rodionov, I. (2021). *Mechanism and kinetics of iron extraction from high silica boehmite–kaolinite bauxite by hydrochloric acid leaching*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 31 (10), S. 3128–3149. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65721-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65721-7).
- [Val86] Valetton, I. (1986). *Lagerstätten des Aluminiums*. Praxis der Naturwissenschaften – Chemie. 35 (3), S. 2–11.
- [Vol19] Vollmer, A. *Aluminium*. RD-01-01786 (2019). In: Böckler, F. et al. (Hrsg.): RÖMPP [Online]. Stuttgart: Georg Thieme Verlag [Oktober 2022]. <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-01-01786>.
- [Wag97] Wagner, F. E. (1997). *Mößbauerspektroskopie*. In: Naumer, H.; Heller, W. (Hrsg.): *Untersuchungsmethoden in der Chemie. Einführung in die moderne Analytik*. Weinheim: Wiley-VCH, S. 334–345. <https://doi.org/10.1002/9783527630929.ch22>.
- [Wef87] Wefers, K.; Misra, C. (1987). *Oxides and Hydroxides of Aluminum* (Alcoa Technical Paper No. 19, Revised): Alcoa Laboratories.
- [Wel89] Wells, M. A.; Gilkes, R. J.; Anand, R. R. (1989). *The formation of corundum and aluminous hematite by the thermal dehydroxylation of aluminous goethite*. Clay Minerals. 24 (3), S. 513–530. <https://doi.org/10.1180/claymin.1989.024.3.05>.
- [Wu14] Wu, Y.; Li, L.; Li, M. (2014). *Effect of Pressure on Alumina Extraction from Low-Grade Bauxite by Acid-Leaching Method*. In: Grandfield, J. (Hrsg.): *Light Metals 2014*. Cham, Schweiz: Springer, S. 121–123. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-48144-9\\_21](https://doi.org/10.1007/978-3-319-48144-9_21). [https://doi.org/10.1007/978-3-319-48144-9\\_21](https://doi.org/10.1007/978-3-319-48144-9_21).
- [Wüs07] Wüst, A. *Rektifikation*. RD-18-00792 (2007). In: Böckler, F. et al. (Hrsg.): RÖMPP [Online]. Stuttgart: Georg Thieme Verlag [Oktober 2022]. <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-18-00792>.
- [Yıl06] Yıldırım, B. G.; Batar, T.; Kaya, E.; Çelik, C. (2006). *A feasibility investigation of Akseki boehmite ore for refractory industry*. In: Önal, G. (Hrsg.): *Proceedings of the XXIII International Mineral Processing Congress*. Istanbul, Turkey 3 - 8 September 2006. Istanbul: YMGV, S. 1045–1049.
- [Zaf08] Zafar, Z. I. (2008). *Determination of semi empirical kinetic model for dissolution of bauxite ore with sulfuric acid: Parametric cumulative effect on the Arrhenius parameters*. Chemical Engineering Journal. 141 (1-3), S. 233–241. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.12.025>.
- [Zha13] Zhao, A.; Liu, Y.; Zhang, T.; Lü, G.; Dou, Z. (2013). *Thermodynamics study on leaching process of gibbsitic bauxite by hydrochloric acid*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 23 (1), S. 266–270. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62455-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62455-3).
- [Živ94] Živković, Ž. D.; Štrbac, N. D. (1994). *Kinetics and mechanism of leaching of low-quality boehmite bauxite with hydrochloric acid*. Hydrometallurgy. 36 (2), S. 247–258. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(94\)90009-4](https://doi.org/10.1016/0304-386X(94)90009-4).

## Anhang

Anhang 1	Versuchspläne.....	xxv
Anhang 1.1	Versuchspläne mit Zielgrößenwerten für die diasporisch-böhmitischen Bauxite IMC1 und IMF2.....	xxv
Anhang 1.2	Versuchsplan mit Zielgrößenwerten für den diasporischen Bauxit IMC2....	xxvii
Anhang 2	Zusätzliche Informationen zu den mit JMP® Pro angepassten Modellen .....	xxix
Anhang 2.1	Gibbsitische Bauxit Co.....	xxix
Anhang 2.2	Gibbsitische Bauxit Na1 .....	xxx
Anhang 2.3	Diaspor-böhmitische Bauxit IMC1 .....	xxxiv
Anhang 2.4	Diaspor-böhmitische Bauxit IMF2.....	xxxviii
Anhang 2.5	Diasporische Bauxit IMC2 .....	xlii
Anhang 3	Referenzspektren zur Auswertung der Röntgenpulverdiffraktometrie .....	xlvi
Anhang 3.1	Gibbsitische Bauxite Co, Na1 und IMF1 .....	xlvi
Anhang 3.2	Diasporisch-böhmitische Bauxite IMC1 und IMF2 .....	xlvii
Anhang 3.3	Diasporische Bauxit IMC2 .....	xlviii
Anhang 4	Ergebnisse der Laugungsversuche von Bauxit Co mit Oxalsäure .....	xlix

## Anhang 1 Versuchspläne

Die Versuchspläne wurden mit der Software JMP® Pro [JMP] erstellt. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelt.

### Anhang 1.1 Versuchspläne mit Zielgrößenwerten für die diasporisch-böhmischen Bauxite IMC1 und IMF2

#### Bauxit IMC1

*Versuchsplan und ermittelte Zielgrößenwerte für Bauxit IMC1 (45 Versuche, mit Randomisierung)*

Versuchsbezeichnung	Säurekonzentration c(HCl) in mol/L	Feststoff-Säure-Verhältnis s/a in g/L	Laugungstemperatur T in °C	Laugungszeit t in min	Kornfraktion KF	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Gew.-%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Gew.-%
IMC1_HCl.1.1	12,00	100	90	60	IMC11	1,33	80,86
IMC1_HCl.1.2	9,25	250	75	180	IMC11	1,29	80,86
IMC1_HCl.1.3	6,50	100	75	300	IMC12	1,03	81,96
IMC1_HCl.1.4	9,25	100	60	300	IMC14	1,73	78,72
IMC1_HCl.1.5	6,50	100	75	60	IMC13	0,99	80,22
IMC1_HCl.1.6	6,50	100	90	180	IMC14	0,94	81,26
IMC1_HCl.1.7	9,25	100	90	60	IMC15	3,45	77,05
IMC1_HCl.1.8	9,25	250	75	180	IMC11	1,27	81,00
IMC1_HCl.1.9	9,25	400	90	300	IMC12	1,07	82,31
IMC1_HCl.1.10	6,50	400	75	60	IMC15	1,26	82,75
IMC1_HCl.1.11	12,00	400	60	180	IMC14	1,43	80,08
IMC1_HCl.1.12	6,50	250	60	60	IMC14	1,43	78,86
IMC1_HCl.1.13	6,50	100	60	180	IMC15	1,94	83,68
IMC1_HCl.1.14	12,00	100	60	300	IMC11	1,29	80,87
IMC1_HCl.1.15	9,25	250	75	180	IMC11	1,27	80,92
IMC1_HCl.1.16	12,00	400	90	180	IMC15	1,17	85,17
IMC1_HCl.1.17	9,25	400	60	60	IMC13	1,36	81,66
IMC1_HCl.1.18	9,25	100	90	300	IMC13	0,98	81,24
IMC1_HCl.1.19	6,50	400	90	60	IMC11	1,29	80,92
IMC1_HCl.1.20	6,50	250	90	60	IMC12	1,00	81,29
IMC1_HCl.1.21	12,00	400	75	60	IMC12	1,19	81,83
IMC1_HCl.1.22	6,50	400	60	300	IMC11	1,24	80,75
IMC1_HCl.1.23	6,50	100	90	300	IMC11	1,23	81,02
IMC1_HCl.1.24	12,00	250	90	60	IMC13	1,45	79,67
IMC1_HCl.1.25	12,00	250	60	300	IMC12	1,14	81,59
IMC1_HCl.1.26	9,25	400	60	300	IMC15	1,99	83,13
IMC1_HCl.1.27	6,50	400	90	180	IMC13	1,17	81,38
IMC1_HCl.1.28	12,00	250	90	300	IMC14	1,84	82,10
IMC1_HCl.1.29	12,00	100	90	180	IMC12	1,11	82,27
IMC1_HCl.1.30	12,00	250	60	60	IMC15	0,97	84,40
IMC1_HCl.1.31	6,50	400	60	180	IMC12	1,14	81,89

IMC1_HCl.1.32	6,50	400	75	300	IMC14	1,34	81,77
IMC1_HCl.1.33	9,25	250	75	180	IMC12	2,03	80,08
IMC1_HCl.1.34	6,50	250	90	300	IMC15	1,31	77,74
IMC1_HCl.1.35	12,00	100	75	300	IMC15	0,88	82,06
IMC1_HCl.1.36	12,00	100	60	180	IMC13	1,26	80,53
IMC1_HCl.1.37	12,00	400	75	300	IMC13	1,19	81,76
IMC1_HCl.1.38	12,00	400	90	300	IMC11	1,24	80,88
IMC1_HCl.1.39	12,00	100	75	60	IMC14	1,05	80,62
IMC1_HCl.1.40	9,25	100	60	60	IMC12	1,10	82,15
IMC1_HCl.1.41	9,25	400	90	60	IMC14	2,04	79,40
IMC1_HCl.1.42	6,50	100	60	60	IMC11	1,44	80,73
IMC1_HCl.1.43	12,00	400	60	60	IMC11	1,43	80,03
IMC1_HCl.1.44	6,50	250	60	300	IMC13	1,25	79,80
IMC1_HCl.1.45	9,25	250	75	180	IMC13	1,77	80,79

### Bauxit IMF2

Versuchsplan und ermittelte Zielgrößenwerte für Bauxit IMF2 (45 Versuche, mit Randomisierung)

Versuchsbezeichnung	Säurekonzentration c(HCl) in mol/L	Feststoff-Säure-Verhältnis s/a in g/L	Laugungstemperatur T in °C	Laugungszeit t in min	Kornfraktion KF	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Gew.-%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Gew.-%
IMF2_HCl.1.1	12,00	250	90	300	IMF24	6,61	81,13
IMF2_HCl.1.2	9,25	250	75	180	IMF23	7,17	80,83
IMF2_HCl.1.3	6,50	400	75	300	IMF22	5,96	82,62
IMF2_HCl.1.4	9,25	100	90	60	IMF24	11,21	77,54
IMF2_HCl.1.5	6,50	250	90	300	IMF21	3,02	87,30
IMF2_HCl.1.6	12,00	100	75	60	IMF22	6,81	82,00
IMF2_HCl.1.7	9,25	250	75	180	IMF22	4,21	84,02
IMF2_HCl.1.8	6,50	100	60	180	IMF22	9,65	78,99
IMF2_HCl.1.9	6,50	250	60	60	IMF24	19,56	68,69
IMF2_HCl.1.10	12,00	400	60	60	IMF23	12,09	76,83
IMF2_HCl.1.11	9,25	100	60	60	IMF25	19,89	70,31
IMF2_HCl.1.12	6,50	400	90	180	IMF24	12,69	75,75
IMF2_HCl.1.13	12,00	400	75	300	IMF21	2,80	87,18
IMF2_HCl.1.14	9,25	400	90	300	IMF25	11,03	77,96
IMF2_HCl.1.15	6,50	250	60	300	IMF25	16,86	74,76
IMF2_HCl.1.16	6,50	400	60	300	IMF23	13,34	75,47
IMF2_HCl.1.17	12,00	400	60	180	IMF25	16,84	72,37
IMF2_HCl.1.18	6,50	100	90	180	IMF25	12,25	79,20
IMF2_HCl.1.19	9,25	100	90	300	IMF22	2,70	85,54
IMF2_HCl.1.20	6,50	100	75	300	IMF24	9,23	80,25
IMF2_HCl.1.21	12,00	100	60	180	IMF24	11,34	76,71
IMF2_HCl.1.22	12,00	100	75	300	IMF25	13,97	72,13
IMF2_HCl.1.23	6,50	250	90	60	IMF22	8,90	79,82
IMF2_HCl.1.24	9,25	400	60	300	IMF24	9,49	78,95
IMF2_HCl.1.25	12,00	100	90	180	IMF21	2,66	87,23



IMF2_HCl.1.26	6,50	400	90	60	IMF23	12,80	76,24
IMF2_HCl.1.27	12,00	250	90	60	IMF25	17,40	69,11
IMF2_HCl.1.28	6,50	400	60	180	IMF21	8,91	81,58
IMF2_HCl.1.29	12,00	250	60	60	IMF21	3,54	86,77
IMF2_HCl.1.30	12,00	400	75	60	IMF24	13,61	74,50
IMF2_HCl.1.31	9,25	250	75	180	IMF23	6,60	82,19
IMF2_HCl.1.32	6,50	100	75	60	IMF21	4,45	86,43
IMF2_HCl.1.33	9,25	400	90	60	IMF21	3,24	87,31
IMF2_HCl.1.34	9,25	250	75	180	IMF23	7,47	80,53
IMF2_HCl.1.35	12,00	250	60	300	IMF22	3,53	84,52
IMF2_HCl.1.36	6,50	100	60	60	IMF23	20,03	69,23
IMF2_HCl.1.37	9,25	100	60	300	IMF21	2,79	87,30
IMF2_HCl.1.38	6,50	400	74	60	IMF25	20,52	67,04
IMF2_HCl.1.39	12,00	100	90	60	IMF23	9,22	79,13
IMF2_HCl.1.40	6,50	100	90	300	IMF23	5,26	82,62
IMF2_HCl.1.41	12,00	400	90	300	IMF23	5,09	82,66
IMF2_HCl.1.42	9,25	400	60	60	IMF22	11,18	77,62
IMF2_HCl.1.43	12,00	100	60	300	IMF23	6,04	81,95
IMF2_HCl.1.44	9,25	250	75	180	IMF25	16,01	68,22
IMF2_HCl.1.45	12,00	400	90	180	IMF22	4,04	83,92

## Anhang 1.2 Versuchsplan mit Zielgrößenwerten für den diasporischen Bauxit IMC2

*Versuchsplan und ermittelte Zielgrößenwerte für Bauxit IMC2 (45 Versuche, mit Randomisierung)*

Versuchsbezeichnung	Säurekonzentration c(HCl) in mol/L	Feststoff-Säure-Verhältnis s/a in g/L	Laugungstemperatur T in °C	Laugungszeit t in min	Kornfraktion KF	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Gew.-%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Gew.-%
IMC2_HCl.1.1	12,00	100	90	300	IMC21	2,57	81,28
IMC2_HCl.1.2	12,00	400	90	180	IMC25	11,42	78,69
IMC2_HCl.1.3	9,25	250	75	180	IMC24	8,96	76,91
IMC2_HCl.1.4	6,50	100	60	180	IMC25	13,61	75,26
IMC2_HCl.1.5	12,00	100	75	60	IMC24	16,84	71,58
IMC2_HCl.1.6	6,50	250	60	60	IMC24	15,69	71,41
IMC2_HCl.1.7	9,25	400	60	300	IMC25	12,33	76,53
IMC2_HCl.1.8	9,25	250	75	180	IMC21	2,72	81,17
IMC2_HCl.1.9	12,00	400	60	180	IMC24	14,17	73,31
IMC2_HCl.1.10	9,25	100	90	300	IMC23	4,08	81,96
IMC2_HCl.1.11	12,00	100	60	60	IMC21	4,84	79,58
IMC2_HCl.1.12	9,25	250	75	180	IMC21	2,86	80,95
IMC2_HCl.1.13	12,00	400	75	300	IMC23	5,96	80,71
IMC2_HCl.1.14	9,25	400	90	60	IMC24	12,45	75,01
IMC2_HCl.1.15	6,50	100	75	60	IMC23	9,13	79,01
IMC2_HCl.1.16	12,00	100	75	300	IMC25	10,98	78,04
IMC2_HCl.1.17	6,50	400	60	180	IMC22	6,00	79,95
IMC2_HCl.1.18	12,00	250	90	60	IMC23	9,09	77,88
IMC2_HCl.1.19	6,50	400	60	60	IMC21	5,73	79,08

IMC2_HCI.1.20	12,00	400	75	60	IMC22	7,73	78,48
IMC2_HCI.1.21	9,25	250	75	180	IMC23	6,99	78,97
IMC2_HCI.1.22	12,00	250	90	300	IMC24	5,93	82,44
IMC2_HCI.1.23	12,00	400	60	300	IMC21	2,85	80,93
IMC2_HCI.1.24	6,50	100	90	180	IMC24	5,90	80,45
IMC2_HCI.1.25	12,00	100	90	180	IMC22	2,88	82,54
IMC2_HCI.1.26	9,25	100	60	60	IMC22	9,16	77,49
IMC2_HCI.1.27	12,00	250	60	60	IMC25	19,47	69,93
IMC2_HCI.1.28	6,50	100	75	300	IMC22	2,64	83,76
IMC2_HCI.1.29	6,50	250	90	300	IMC25	7,25	81,85
IMC2_HCI.1.30	6,50	250	60	300	IMC23	4,79	83,04
IMC2_HCI.1.31	6,50	400	90	180	IMC23	5,21	81,29
IMC2_HCI.1.32	9,25	100	90	60	IMC25	15,07	73,79
IMC2_HCI.1.33	6,50	400	90	300	IMC21	2,55	80,91
IMC2_HCI.1.34	9,25	400	60	60	IMC23	12,64	74,86
IMC2_HCI.1.35	12,00	250	60	300	IMC22	4,25	81,22
IMC2_HCI.1.36	6,50	400	75	300	IMC24	8,22	79,67
IMC2_HCI.1.37	9,25	250	75	180	IMC21	2,56	81,29
IMC2_HCI.1.38	6,50	250	90	60	IMC22	5,21	81,18
IMC2_HCI.1.39	9,25	400	90	300	IMC22	3,23	82,23
IMC2_HCI.1.40	6,50	100	60	300	IMC21	2,52	82,05
IMC2_HCI.1.41	12,00	400	90	60	IMC21	2,94	80,96
IMC2_HCI.1.42	6,50	100	90	60	IMC21	2,68	82,09
IMC2_HCI.1.43	6,50	400	75	60	IMC25	17,51	70,89
IMC2_HCI.1.44	9,25	100	60	300	IMC24	8,96	78,41
IMC2_HCI.1.45	12,00	100	60	180	IMC23	9,54	75,97

## Anhang 2 Zusätzliche Informationen zu den mit JMP® Pro angepassten Modellen

### Anhang 2.1 Gibbsitischer Bauxit Co

Varianzanalyse für BoxCox( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0) nach dem angepassten Modell für Bauxit Co

Quelle	Freiheitsgrad	Summe Quadrate	Mittlere Quadrate	F-Wert
Modell	10	63,026460	6,30265	31,8935
Fehler	10	1,976151	0,19762	Wahrscheinlichkeit > F
Summe	20	65,002612		< 0,0001

Varianzanalyse für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach dem angepassten Modell für Bauxit Co

Quelle	Freiheitsgrad	Summe Quadrate	Mittlere Quadrate	F-Wert
Modell	10	127,78913	12,7789	5,3340
Fehler	10	23,95740	2,3957	Wahrscheinlichkeit > F
Summe	20	151,74652		0,0071

Vorhersageformeln der  $Fe_2O_3$ - und  $Al_2O_3$ -Gehalte nach dem angepassten Modell für Bauxit Co

$$\begin{aligned}
 Fe_2O_3 = & \\
 & \exp(\text{BoxCox}(Fe_2O_3, 0) / 2,1659391274) \\
 \text{und} & \\
 \text{BoxCox}(Fe_2O_3, 0) = & \\
 & 1,3201793799 \\
 & + -1,422049348 \cdot \left( \frac{(c(\text{HCl}) [\text{mol/L}] - 6,5)}{5,5} \right) \\
 & + 0,1030934468 \cdot \left( \frac{(s/a [\text{g/L}] - 250)}{150} \right) \\
 & + -1,096375143 \cdot \left( \frac{(T [^\circ\text{C}] - 55)}{35} \right) \\
 & + -0,195119932 \cdot \left( \frac{(t [\text{min}] - 140)}{100} \right) \\
 & + \left( \frac{(c(\text{HCl}) [\text{mol/L}] - 6,5)}{5,5} \right) \cdot \left( \left( \frac{(c(\text{HCl}) [\text{mol/L}] - 6,5)}{5,5} \right) \cdot 0,4793830627 \right) \\
 & + \left( \frac{(c(\text{HCl}) [\text{mol/L}] - 6,5)}{5,5} \right) \cdot \left( \left( \frac{(s/a [\text{g/L}] - 250)}{150} \right) \cdot -0,006300726 \right) \\
 & + \left( \frac{(c(\text{HCl}) [\text{mol/L}] - 6,5)}{5,5} \right) \cdot \left( \left( \frac{(T [^\circ\text{C}] - 55)}{35} \right) \cdot -0,833118541 \right) \\
 & + \left( \frac{(T [^\circ\text{C}] - 55)}{35} \right) \cdot \left( \left( \frac{(T [^\circ\text{C}] - 55)}{35} \right) \cdot 0,6279963465 \right) \\
 & + \left( \frac{(s/a [\text{g/L}] - 250)}{150} \right) \cdot \left( \left( \frac{(t [\text{min}] - 140)}{100} \right) \cdot 0,3770526881 \right) \\
 & + \left( \frac{(t [\text{min}] - 140)}{100} \right) \cdot \left( \left( \frac{(t [\text{min}] - 140)}{100} \right) \cdot -0,664843773 \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Al_2O_3 = & \\
 & 89,465147983 \\
 & + -0,653915498 \cdot \left( \frac{(c(\text{HCl}) [\text{mol/L}] - 6,5)}{5,5} \right) \\
 & + 0,6201190652 \cdot \left( \frac{(s/a [\text{g/L}] - 250)}{150} \right) \\
 & + -1,711170426 \cdot \left( \frac{(T [^\circ\text{C}] - 55)}{35} \right) \\
 & + -0,65870553 \cdot \left( \frac{(t [\text{min}] - 140)}{100} \right) \\
 & + \left( \frac{(c(\text{HCl}) [\text{mol/L}] - 6,5)}{5,5} \right) \cdot \left( \left( \frac{(c(\text{HCl}) [\text{mol/L}] - 6,5)}{5,5} \right) \cdot -0,710354875 \right) \\
 & + \left( \frac{(c(\text{HCl}) [\text{mol/L}] - 6,5)}{5,5} \right) \cdot \left( \left( \frac{(s/a [\text{g/L}] - 250)}{150} \right) \cdot 1,2857180048 \right) \\
 & + \left( \frac{(c(\text{HCl}) [\text{mol/L}] - 6,5)}{5,5} \right) \cdot \left( \left( \frac{(T [^\circ\text{C}] - 55)}{35} \right) \cdot -1,404908895 \right) \\
 & + \left( \frac{(T [^\circ\text{C}] - 55)}{35} \right) \cdot \left( \left( \frac{(T [^\circ\text{C}] - 55)}{35} \right) \cdot -3,381100787 \right) \\
 & + \left( \frac{(s/a [\text{g/L}] - 250)}{150} \right) \cdot \left( \left( \frac{(t [\text{min}] - 140)}{100} \right) \cdot -0,583180439 \right) \\
 & + \left( \frac{(t [\text{min}] - 140)}{100} \right) \cdot \left( \left( \frac{(t [\text{min}] - 140)}{100} \right) \cdot 2,0411622791 \right)
 \end{aligned}$$

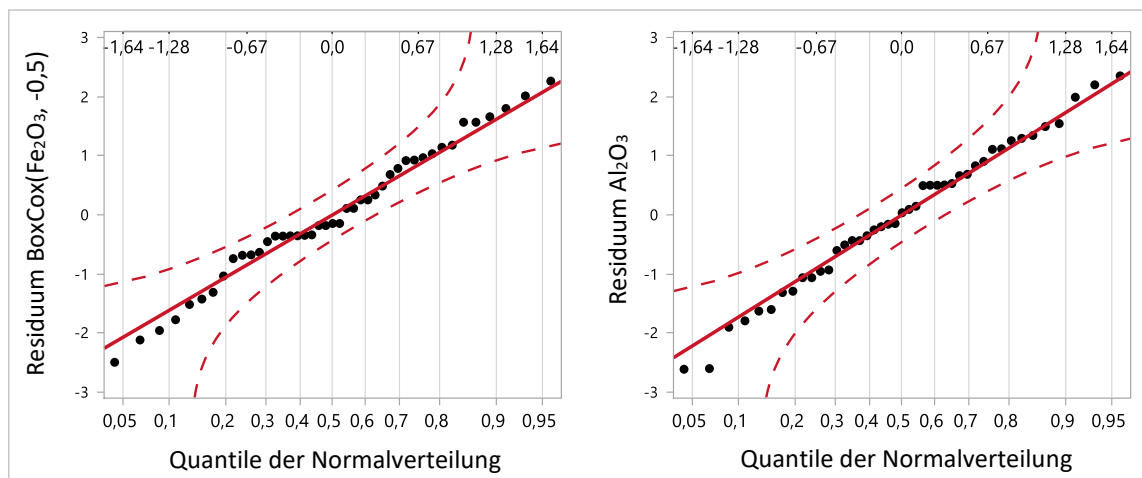
## Anhang 2.2 Gibbstitischer Bauxit Na1

Varianzanalyse für  $\text{BoxCox}(\text{Fe}_2\text{O}_3, -0,5)$  nach dem angepassten Modell für Bauxit Na1

Quelle	Freiheitsgrad	Summe Quadrate	Mittlere Quadrate	F-Wert
Modell	26	870,59476	33,4844	8,6059
Fehler	18	70,03567	3,8909	Wahrscheinlichkeit > F
Summe	44	940,63044		< 0,0001

Varianzanalyse für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach dem angepassten Modell für Bauxit Na1

Quelle	Freiheitsgrad	Summe Quadrate	Mittlere Quadrate	F-Wert
Modell	26	1247,5545	47,9829	10,7706
Fehler	18	80,1895	4,4550	Wahrscheinlichkeit > F
Summe	44	1327,7440		< 0,0001



Normal-Quantil-Diagramm der Residuen der Box-Cox-Power-transformierten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte (links) und der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte (rechts) nach dem angepassten Modell für Bauxit Na1

Parameterschätzer für BoxCox( $Fe_2O_3$ , -0,5) und  $Al_2O_3$  nach dem angepassten Modell für Bauxit Na1

Effekt	BoxCox( $Fe_2O_3$ , -0,5)		$Al_2O_3$	
	Schätzer	p-Wert	Schätzer	p-Wert
c(HCl)	-2,240337	< 0,0001	2,5701667	< 0,0001
s/a	1,317723	0,0014	-0,434687	0,2592
T	-3,311341	< 0,0001	2,3691667	< 0,0001
t	-2,38656	< 0,0001	1,5273333	0,0007
KF[Na11]	-1,048562	0,0716	-1,835615	0,0058
KF[Na12]	-0,900702	0,1445	1,4850673	0,0303
KF[Na13]	-0,841375	0,1894	1,9907958	0,0074
KF[Na14]	0,7804514	0,2028	1,4739561	0,0314
KF[Na15]	2,010188	0,0044	-3,114204	0,0002
c(HCl)*c(HCl)	0,7474263	0,2698	-1,741663	0,0233
c(HCl)*s/a	0,0237928	0,9562	1,0967187	0,0274
c(HCl)*T	0,1315448	0,7477	-3,0025	< 0,0001
T*T	0,6104696	0,3647	-2,050413	0,0092
c(HCl)*t	-0,542635	0,1945	-1,132917	0,0170
T*t	-0,7445	0,0983	-1,648594	0,0020
c(HCl)*KF[Na11]	0,1275469	0,8453	-1,947667	0,0112
c(HCl)*KF[Na12]	-0,739749	0,3150	-0,7885	0,3169
c(HCl)*KF[Na13]	-0,576641	0,4310	0,3531667	0,6502
c(HCl)*KF[Na14]	0,1053263	0,8846	1,2248333	0,1272
c(HCl)*KF[Na15]	1,0835163	0,1474	1,581667	0,1478
T*KF[Na11]	0,2268511	0,7288	-2,486667	0,0020
T*KF[Na12]	0,1569563	0,8289	-0,354167	0,6493
T*KF[Na13]	-0,656416	0,3712	0,4125	0,5968
T*KF[Na14]	0,5083438	0,4867	0,6875	0,3812
T*KF[Na15]	-0,235735	0,7457	1,7408333	0,0355
t*KF[Na11]	1,6501491	0,0196	-2,262333	0,0041
t*KF[Na12]	-0,441464	0,5451	-0,189	0,8079
t*KF[Na13]	-0,245119	0,7360	-0,245667	0,7521
t*KF[Na14]	0,055306	0,9393	1,261	0,1170
t*KF[Na15]	-1,018873	0,1717	1,436	0,0771
Achsenabschnitt	16,124813	< 0,0001	83,260761	< 0,0001

Vorhersageformeln der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte nach dem angepassten Modell für Bauxit Na1

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \sqrt[0,5]{(-0,033299021) \cdot \text{BoxCox}(\text{Fe}_2\text{O}_3, -0,5) + 1}$$

und

$$\text{BoxCox}(\text{Fe}_2\text{O}_3, -0,5) =$$

$$16,124813452$$

$$+ -2,240336721 \cdot \left( \frac{(c(\text{HCl}) - 9,25)}{2,75} \right)$$

$$+ 1,3177229512 \cdot \left( \frac{(s/a - 250)}{150} \right)$$

$$+ -3,311340936 \cdot \left( \frac{(\text{Temp} - 75)}{15} \right)$$

$$+ -2,386560265 \cdot \left( \frac{(\text{time} - 180)}{120} \right)$$

$$+ \text{Match}(\text{Kornfraktion}) \begin{pmatrix} \text{"Na11"} \Rightarrow -1,048561944 \\ \text{"Na12"} \Rightarrow -0,900701991 \\ \text{"Na13"} \Rightarrow -0,841375455 \\ \text{"Na14"} \Rightarrow 0,7804514245 \\ \text{"Na15"} \Rightarrow 2,0101879662 \end{pmatrix}$$

$$+ \left( \frac{\left( \frac{(c(\text{HCl}) - 9,25)}{2,75} \right) \cdot (c(\text{HCl}) - 9,25)}{2,75} \right) \cdot 0,7474262679$$

$$+ \left( \frac{\left( \frac{(c(\text{HCl}) - 9,25)}{2,75} \right) \cdot (s/a - 250)}{150} \right) \cdot 0,0237928073$$

$$+ \left( \frac{\left( \frac{(c(\text{HCl}) - 9,25)}{2,75} \right) \cdot (\text{Temp} - 75)}{15} \right) \cdot 0,1315448081$$

$$+ \left( \frac{\left( \frac{(\text{Temp} - 75)}{15} \right) \cdot (\text{Temp} - 75)}{15} \right) \cdot 0,610469612$$

$$+ \left( \frac{\left( \frac{(c(\text{HCl}) - 9,25)}{2,75} \right) \cdot (\text{time} - 180)}{120} \right) \cdot -0,542634741$$

$$+ \left( \frac{\left( \frac{(\text{Temp} - 75)}{15} \right) \cdot (\text{time} - 180)}{120} \right) \cdot -0,744500111$$

$$+ \left( \frac{(c(\text{HCl}) - 9,25)}{2,75} \right) \cdot \text{Match}(\text{Kornfraktion}) \begin{pmatrix} \text{"Na11"} \Rightarrow 0,1275469162 \\ \text{"Na12"} \Rightarrow -0,739748874 \\ \text{"Na13"} \Rightarrow -0,576640645 \\ \text{"Na14"} \Rightarrow 0,1053262647 \\ \text{"Na15"} \Rightarrow 1,0835163372 \end{pmatrix}$$

$$+ \left( \frac{(\text{Temp} - 75)}{15} \right) \cdot \text{Match}(\text{Kornfraktion}) \begin{pmatrix} \text{"Na11"} \Rightarrow 0,2268510733 \\ \text{"Na12"} \Rightarrow 0,1569562555 \\ \text{"Na13"} \Rightarrow -0,656416282 \\ \text{"Na14"} \Rightarrow 0,5083437878 \\ \text{"Na15"} \Rightarrow -0,235734835 \end{pmatrix}$$

$$+ \left( \frac{(\text{time} - 180)}{120} \right) \cdot \text{Match}(\text{Kornfraktion}) \begin{pmatrix} \text{"Na11"} \Rightarrow 1,6501491322 \\ \text{"Na12"} \Rightarrow -0,441463828 \\ \text{"Na13"} \Rightarrow -0,245118567 \\ \text{"Na14"} \Rightarrow 0,0553060353 \\ \text{"Na15"} \Rightarrow -1,018872773 \end{pmatrix}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 =$$

$$83,260761209$$

$$+ 2,5701666667 \cdot \left( \frac{(c(\text{HCl}) - 9,25)}{2,75} \right)$$

$$+ -0,4346875 \cdot \left( \frac{(s/a - 250)}{150} \right)$$

$$+ 2,3691666667 \cdot \left( \frac{(\text{Temp} - 75)}{15} \right)$$

$$+ 1,5273333333 \cdot \left( \frac{(\text{time} - 180)}{120} \right)$$

$$+ \text{Match}(\text{Kornfraktion}) \begin{pmatrix} \text{"Na11"} \Rightarrow -1,83561501 \\ \text{"Na12"} \Rightarrow 1,4850672515 \\ \text{"Na13"} \Rightarrow 1,990795809 \\ \text{"Na14"} \Rightarrow 1,4739561404 \\ \text{"Na15"} \Rightarrow -3,114204191 \end{pmatrix}$$

$$+ \left( \frac{(c(\text{HCl}) - 9,25)}{2,75} \right) \cdot \left( \frac{(c(\text{HCl}) - 9,25)}{2,75} \right) \cdot -1,741663012$$

$$+ \left( \frac{(c(\text{HCl}) - 9,25)}{2,75} \right) \cdot \left( \frac{(s/a - 250)}{150} \right) \cdot 1,09671875$$

$$+ \left( \frac{(c(\text{HCl}) - 9,25)}{2,75} \right) \cdot \left( \frac{(\text{Temp} - 75)}{15} \right) \cdot -3,0025$$

$$+ \left( \frac{(\text{Temp} - 75)}{15} \right) \cdot \left( \frac{(\text{Temp} - 75)}{15} \right) \cdot -2,050413012$$

$$+ \left( \frac{(c(\text{HCl}) - 9,25)}{2,75} \right) \cdot \left( \frac{(\text{time} - 180)}{120} \right) \cdot -1,132916667$$

$$+ \left( \frac{(\text{Temp} - 75)}{15} \right) \cdot \left( \frac{(\text{time} - 180)}{120} \right) \cdot -1,64859375$$

$$+ \left( \frac{(c(\text{HCl}) - 9,25)}{2,75} \right) \cdot \text{Match}(\text{Kornfraktion}) \begin{pmatrix} \text{"Na11"} \Rightarrow -1,947666667 \\ \text{"Na12"} \Rightarrow -0,7885 \\ \text{"Na13"} \Rightarrow 0,3531666667 \\ \text{"Na14"} \Rightarrow 1,2248333333 \\ \text{"Na15"} \Rightarrow 1,1581666667 \end{pmatrix}$$

$$+ \left( \frac{(\text{Temp} - 75)}{15} \right) \cdot \text{Match}(\text{Kornfraktion}) \begin{pmatrix} \text{"Na11"} \Rightarrow -2,486666667 \\ \text{"Na12"} \Rightarrow -0,354166667 \\ \text{"Na13"} \Rightarrow 0,4125 \\ \text{"Na14"} \Rightarrow 0,6875 \\ \text{"Na15"} \Rightarrow 1,7408333333 \end{pmatrix}$$

$$+ \left( \frac{(\text{time} - 180)}{120} \right) \cdot \text{Match}(\text{Kornfraktion}) \begin{pmatrix} \text{"Na11"} \Rightarrow -2,262333333 \\ \text{"Na12"} \Rightarrow -0,189 \\ \text{"Na13"} \Rightarrow -0,245666667 \\ \text{"Na14"} \Rightarrow 1,261 \\ \text{"Na15"} \Rightarrow 1,436 \end{pmatrix}$$

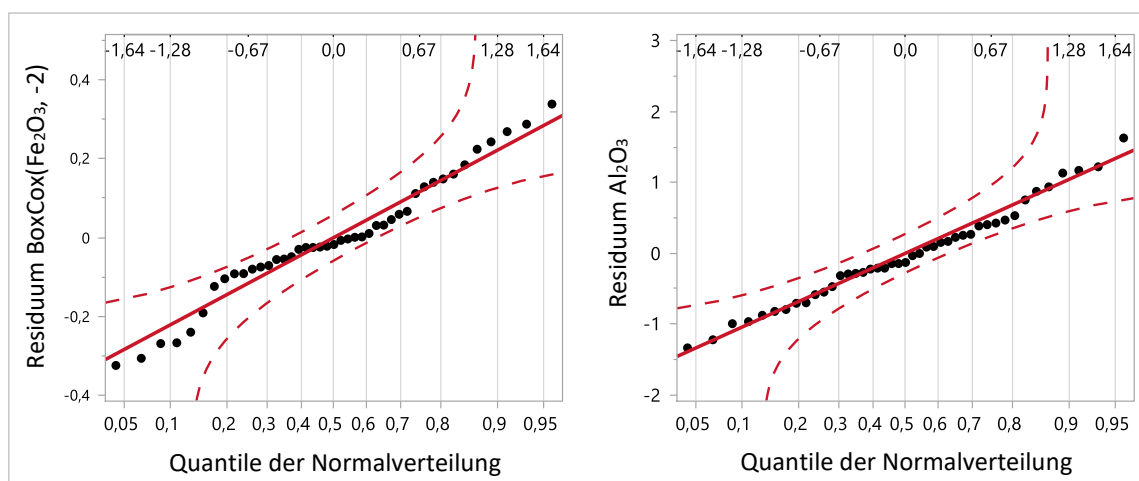
## Anhang 2.3 Diaspor-böhmitischer Bauxit IMC1

Varianzanalyse für  $\text{BoxCox}(\text{Fe}_2\text{O}_3, -2)$  nach dem angepassten Modell für Bauxit IMC1

Quelle	Freiheitsgrad	Summe Quadrate	Mittlere Quadrate	F-Wert
Modell	21	2,5997402	0,123797	2,1627
Fehler	23	1,3165750	0,057242	<b>Wahrscheinlichkeit &gt; F</b>
Summe	44	3,9163152		0,0374

Varianzanalyse für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach dem angepassten Modell für Bauxit IMC1

Quelle	Freiheitsgrad	Summe Quadrate	Mittlere Quadrate	F-Wert
Modell	21	70,571621	3,36055	2,6575
Fehler	23	29,084779	1,26456	<b>Wahrscheinlichkeit &gt; F</b>
Summe	44	99,656400		0,0124



Normal-Quantil-Diagramm der Residuen der Box-Cox-Power-transformierten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte (links) und der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte (rechts) nach dem angepassten Modell für Bauxit IMC1



Parameterschätzer für BoxCox( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , -2) und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach dem angepassten Modell für Bauxit IMC1

Effekt	BoxCox( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , -2)		$\text{Al}_2\text{O}_3$	
	Schätzer	p-Wert	Schätzer	p-Wert
c(HCl)	-0,00187	0,9653	0,2965	0,1520
s/a	0,0701588	0,1107	0,3271875	0,1134
T	-0,042318	0,3306	-0,1545	0,4479
t	-0,025831	0,5474	0,164375	0,4168
KF[IMC11]	0,0759162	0,2650	-0,35269	0,2704
KF[IMC12]	-0,233276	0,0035	0,6964042	0,0501
KF[IMC13]	-0,018557	0,7980	-0,400262	0,2469
KF[IMC14]	0,1202842	0,1217	-0,794851	0,0337
KF[IMC15]	0,0556325	0,4649	0,8513993	0,0238
c(HCl)*c(HCl)	-0,184389	0,0308	0,5962697	0,1271
c(HCl)*T	0,0908562	0,0757	0,23125	0,3242
T*T	0,1796716	0,0349	-0,31748	0,4080
T*t	-0,084162	0,0983	0,3779167	0,1133
t*t	0,0092541	0,9091	-0,72873	0,0654
c(HCl)*KF[IMC11]	0,0144741	0,8547	-0,394	0,2945
c(HCl)*KF[IMC12]	0,0821805	0,3537	-0,204833	0,6204
c(HCl)*KF[IMC13]	0,1113581	0,2124	-0,203167	0,6233
c(HCl)*KF[IMC14]	0,0937965	0,2912	-0,144833	0,7259
c(HCl)*KF[IMC15]	-0,301809	0,0020	0,9468333	0,0295
T*KF[IMC11]	0,0061577	0,9379	0,317	0,3970
T*KF[IMC12]	-0,018118	0,8365	0,1945	0,6381
T*KF[IMC13]	-0,040265	0,6471	0,2045	0,6210
T*KF[IMC14]	-0,024838	0,7774	1,0045	0,0217
T*KF[IMC15]	0,0770629	0,3839	-1,7205	0,0003
Achsenabschnitt	0,3805791	0,0005	81,483556	< 0,0001

Vorhersageformeln der  $Fe_2O_3$ - und  $Al_2O_3$ -Gehalte nach dem angepassten Modell für Bauxit IMC1

$$Fe_2O_3 = \frac{-2 \sqrt{(-0,881601713) \cdot \text{BoxCox}(Fe_2O_3, -2)} + 1}{}$$

und

$$\text{BoxCox}(Fe_2O_3, -2) =$$

$$0,3805791068$$

$$+ -0,001870479 \cdot \left( \frac{(c(\text{HCl}) - 9,25)}{2,75} \right)$$

$$+ 0,0701588373 \cdot \left( \frac{(s/a - 250)}{150} \right)$$

$$+ -0,042317829 \cdot \left( \frac{(\text{Temp} - 75)}{15} \right)$$

$$+ -0,025831198 \cdot \left( \frac{(\text{time} - 180)}{120} \right)$$

$$+ \text{Match}(\text{Kornfraktion}) \begin{pmatrix} \text{"IMC11"} \Rightarrow 0,075916205 \\ \text{"IMC12"} \Rightarrow -0,233275633 \\ \text{"IMC13"} \Rightarrow -0,018557248 \\ \text{"IMC14"} \Rightarrow 0,1202841682 \\ \text{"IMC15"} \Rightarrow 0,0556325081 \end{pmatrix}$$

$$+ \left( \frac{(c(\text{HCl}) - 9,25)}{2,75} \right) \cdot \left( \frac{(c(\text{HCl}) - 9,25)}{2,75} \right) \cdot -0,184389228$$

$$+ \left( \frac{(c(\text{HCl}) - 9,25)}{2,75} \right) \cdot \left( \frac{(\text{Temp} - 75)}{15} \right) \cdot 0,0908562126$$

$$+ \left( \frac{(\text{Temp} - 75)}{15} \right) \cdot \left( \frac{(\text{Temp} - 75)}{15} \right) \cdot 0,1796716405$$

$$+ \left( \frac{(\text{Temp} - 75)}{15} \right) \cdot \left( \frac{(\text{time} - 180)}{120} \right) \cdot -0,084161877$$

$$+ \left( \frac{(\text{time} - 180)}{120} \right) \cdot \left( \frac{(\text{time} - 180)}{120} \right) \cdot 0,0092541376$$

$$+ \left( \frac{(c(\text{HCl}) - 9,25)}{2,75} \right) \cdot \text{Match}(\text{Kornfraktion}) \begin{pmatrix} \text{"IMC11"} \Rightarrow 0,0144740663 \\ \text{"IMC12"} \Rightarrow 0,0821804891 \\ \text{"IMC13"} \Rightarrow 0,1113581182 \\ \text{"IMC14"} \Rightarrow 0,0937964618 \\ \text{"IMC15"} \Rightarrow -0,301809135 \end{pmatrix}$$

$$+ \left( \frac{(\text{Temp} - 75)}{15} \right) \cdot \text{Match}(\text{Kornfraktion}) \begin{pmatrix} \text{"IMC11"} \Rightarrow 0,0061576862 \\ \text{"IMC12"} \Rightarrow -0,018117592 \\ \text{"IMC13"} \Rightarrow -0,040265119 \\ \text{"IMC14"} \Rightarrow -0,024837894 \\ \text{"IMC15"} \Rightarrow 0,0770629191 \end{pmatrix}$$

$$Al_2O_3 =$$

$$81,48355643$$

$$+ 0,2965 \cdot \left( \frac{(c(\text{HCl}) - 9,25)}{2,75} \right)$$

$$+ 0,3271875 \cdot \left( \frac{(s/a - 250)}{150} \right)$$

$$+ -0,1545 \cdot \left( \frac{(\text{Temp} - 75)}{15} \right)$$

$$+ 0,164375 \cdot \left( \frac{(\text{time} - 180)}{120} \right)$$

$$+ \text{Match}(\text{Kornfraktion}) \begin{pmatrix} \text{"IMC11"} \Rightarrow -0,352690289 \\ \text{"IMC12"} \Rightarrow 0,6964041995 \\ \text{"IMC13"} \Rightarrow -0,400262467 \\ \text{"IMC14"} \Rightarrow -0,794850722 \\ \text{"IMC15"} \Rightarrow 0,8513992782 \end{pmatrix}$$

$$+ \left( \frac{(c(\text{HCl}) - 9,25)}{2,75} \right) \cdot \left( \frac{(c(\text{HCl}) - 9,25)}{2,75} \right) \cdot 0,596269685$$

$$+ \left( \frac{(c(\text{HCl}) - 9,25)}{2,75} \right) \cdot \left( \frac{(\text{Temp} - 75)}{15} \right) \cdot 0,23125$$

$$+ \left( \frac{(\text{Temp} - 75)}{15} \right) \cdot \left( \frac{(\text{Temp} - 75)}{15} \right) \cdot -0,317480315$$

$$+ \left( \frac{(\text{Temp} - 75)}{15} \right) \cdot \left( \frac{(\text{time} - 180)}{120} \right) \cdot 0,3779166667$$

$$+ \left( \frac{(\text{time} - 180)}{120} \right) \cdot \left( \frac{(\text{time} - 180)}{120} \right) \cdot -0,728730315$$

$$+ \left( \frac{(c(\text{HCl}) - 9,25)}{2,75} \right) \cdot \text{Match}(\text{Kornfraktion}) \begin{pmatrix} \text{"IMC11"} \Rightarrow -0,394 \\ \text{"IMC12"} \Rightarrow -0,204833333 \\ \text{"IMC13"} \Rightarrow -0,203166667 \\ \text{"IMC14"} \Rightarrow -0,144833333 \\ \text{"IMC15"} \Rightarrow 0,9468333333 \end{pmatrix}$$

$$+ \left( \frac{(\text{Temp} - 75)}{15} \right) \cdot \text{Match}(\text{Kornfraktion}) \begin{pmatrix} \text{"IMC11"} \Rightarrow 0,317 \\ \text{"IMC12"} \Rightarrow 0,1945 \\ \text{"IMC13"} \Rightarrow 0,2045 \\ \text{"IMC14"} \Rightarrow 1,0045 \\ \text{"IMC15"} \Rightarrow -1,7205 \end{pmatrix}$$

*Faktoreinstellungen, Vorhersagen und ermittelte Zielgrößenwerte der Validierungsversuche zum angepassten Modell für Bauxit IMC1*

Versuchs- bezeichnung	c(HCl) in mol/L	s/a in g/L	T in °C	t in min	KF	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Gew.-%		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Gew.-%	
						vorhergesagt	experimentell	vorhergesagt	experimentell
IMC1_HCl.2.2	12,00	400	60	143	IMC15	1,03 [0,88; 1,28]	4,14	85,82 [84,01; 87,64]	82,60
IMC1_HCl.2.3	6,50	400	75	192	IMC12	0,98 [0,87; 1,15]	1,08	83,02 [81,51; 84,53]	81,66
IMC1_HCl.2.4	10,00	145	80	120	IMC13	1,21 [1,06; 1,46]	1,87	80,60 [79,46; 81,74]	80,53
IMC1_HCl.2.5	12,00	300	65	60	IMC11	1,19 [1,01; 1,50]	1,29	80,69 [79,28; 82,11]	80,71
IMC1_HCl.2.6	12,00	100	60	60	IMC15	0,95 [0,83; 1,15]	0,83	84,66 [82,83; 86,49]	81,11

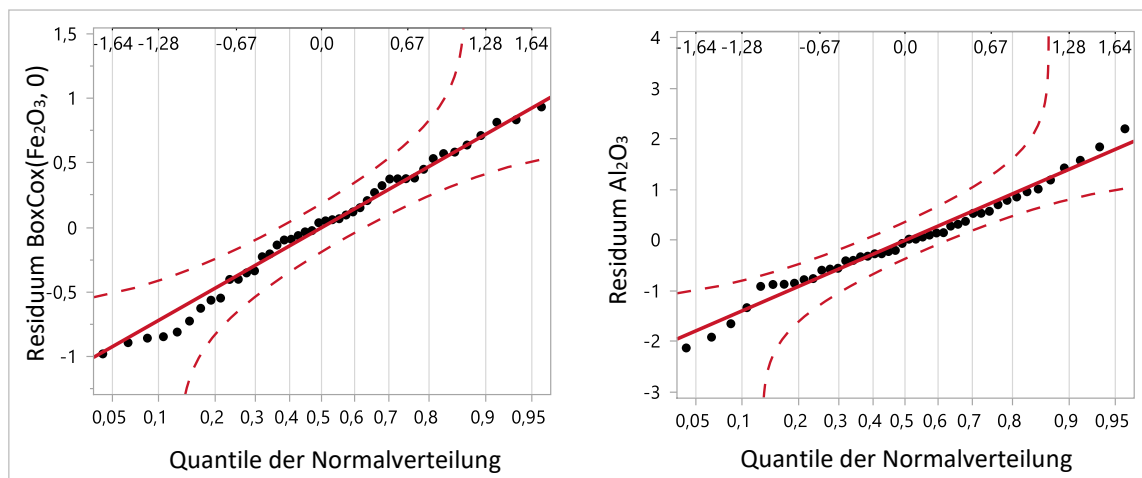
## Anhang 2.4 Diaspor-böhmischer Bauxit IMF2

Varianzanalyse für  $\text{BoxCox}(\text{Fe}_2\text{O}_3, 0)$  nach dem angepassten Modell für Bauxit IMF2

Quelle	Freiheitsgrad	Summe Quadrate	Mittlere Quadrate	F-Wert
Modell	21	1113,8655	53,0412	89,1781
Fehler	24	14,2747	0,5948	Wahrscheinlichkeit > F
Summe	45	1128,1402		< 0,0001

Varianzanalyse für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach dem angepassten Modell für Bauxit IMF2

Quelle	Freiheitsgrad	Summe Quadrate	Mittlere Quadrate	F-Wert
Modell	21	1312,7076	62,5099	28,0258
Fehler	24	53,5305	2,2304	Wahrscheinlichkeit > F
Summe	45	1366,2381		< 0,0001



Normal-Quantil-Diagramm der Residuen der Box-Cox-Power-transformierten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte (links) und der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte (rechts) nach dem angepassten Modell für Bauxit IMF2

Parameterschätzer für BoxCox( $Fe_2O_3$ , 0) und  $Al_2O_3$  nach dem angepassten Modell für Bauxit IMF2

Effekt	BoxCox( $Fe_2O_3$ , 0)		$Al_2O_3$	
	Schätzer	p-Wert	Schätzer	p-Wert
c(HCl)	-1,41323	< 0,0001	0,9237837	0,0020
s/a	0,5869806	0,0002	-0,57425	0,0397
T	-1,536011	< 0,0001	1,5797574	<,0001
t	-2,106142	< 0,0001	2,275617	<,0001
KF[IMF21]	-6,421057	< 0,0001	6,9974748	<,0001
KF[IMF22]	-2,528712	< 0,0001	2,4375043	<,0001
KF[IMF23]	0,760106	0,0016	-0,588881	0,1677
KF[IMF24]	2,7475886	< 0,0001	-2,700025	<,0001
KF[IMF25]	5,4420743	< 0,0001	-6,146073	<,0001
c(HCl)*c(HCl)	1,4998794	< 0,0001	-1,873632	0,0009
c(HCl)*s/a	-0,509472	0,0035	0,6727504	0,0371
s/a*s/a	0,7991891	0,0045	-0,569882	0,2602
c(HCl)*T	0,7361195	< 0,0001	-1,180093	0,0007
t*t	0,024143	0,9254	-1,026132	0,0487
c(HCl)*KF[IMF21]	-0,625835	0,0349	0,0545497	0,9207
c(HCl)*KF[IMF2]	-0,826448	0,0069	0,577883	0,2969
c(HCl)*KF[IMF23]	-0,26248	0,3078	1,2024663	0,0212
c(HCl)*KF[IMF24]	0,3230853	0,2597	0,3512163	0,5231
c(HCl)*KF[IMF25]	1,3916775	< 0,0001	-2,186115	0,0005
t*KF[IMF21]	1,0663236	0,0008	-2,06395	0,0009
t*KF[IMF22]	-1,234149	0,0002	-0,06895	0,8998
t*KF[IMF23]	-0,505088	0,0563	0,383133	0,4399
t*KF[IMF24]	-0,103449	0,7149	0,9910497	0,0799
t*KF[IMF25]	0,776363	0,0105	0,758718	0,1743
Achsenabschnitt	15,046381	< 0,0001	81,99226	< 0,0001

Vorhersageformeln der  $Fe_2O_3$ - und  $Al_2O_3$ -Gehalte nach dem angepassten Modell für Bauxit IMF2

$$\begin{aligned}
 Fe_2O_3 = & \\
 & \exp(\text{BoxCox}(Fe_2O_3, 0) / 8,0847730562) \\
 \text{und} & \\
 \text{BoxCox}(Fe_2O_3, 0) = & \\
 & 15,046381422 \\
 & + -1,413229618 \cdot \left( \frac{(c(HCl) - 9,25)}{2,75} \right) \\
 & + 0,5869806441 \cdot \left( \frac{(s/a - 250)}{150} \right) \\
 & + -1,536011484 \cdot \left( \frac{(Temp - 75)}{15} \right) \\
 & + -2,106141729 \cdot \left( \frac{(time - 180)}{120} \right) \\
 & + \text{Match}(\text{Kornfraktion}) \begin{pmatrix} \text{"IMF21"} \Rightarrow -6,421056636 \\ \text{"IMF22"} \Rightarrow -2,528712346 \\ \text{"IMF23"} \Rightarrow 0,7601060282 \\ \text{"IMF24"} \Rightarrow 2,7475886365 \\ \text{"IMF25"} \Rightarrow 5,4420743168 \end{pmatrix} \\
 & + \left( \frac{(c(HCl) - 9,25)}{2,75} \right) \cdot \left( \frac{(c(HCl) - 9,25)}{2,75} \right) \cdot 1,4998794372 \\
 & + \left( \frac{(c(HCl) - 9,25)}{2,75} \right) \cdot \left( \frac{(s/a - 250)}{150} \right) \cdot -0,509471915 \\
 & + \left( \frac{(s/a - 250)}{150} \right) \cdot \left( \frac{(s/a - 250)}{150} \right) \cdot 0,7991890928 \\
 & + \left( \frac{(c(HCl) - 9,25)}{2,75} \right) \cdot \left( \frac{(Temp - 75)}{15} \right) \cdot 0,7361195101 \\
 & + \left( \frac{(time - 180)}{120} \right) \cdot \left( \frac{(time - 180)}{120} \right) \cdot 0,0241430171 \\
 & + \left( \frac{(c(HCl) - 9,25)}{2,75} \right) \cdot \text{Match}(\text{Kornfraktion}) \begin{pmatrix} \text{"IMF21"} \Rightarrow -0,625834905 \\ \text{"IMF22"} \Rightarrow -0,826447887 \\ \text{"IMF23"} \Rightarrow -0,262479913 \\ \text{"IMF24"} \Rightarrow 0,3230852516 \\ \text{"IMF25"} \Rightarrow 1,3916774535 \end{pmatrix} \\
 & + \left( \frac{(time - 180)}{120} \right) \cdot \text{Match}(\text{Kornfraktion}) \begin{pmatrix} \text{"IMF21"} \Rightarrow 1,0663236159 \\ \text{"IMF22"} \Rightarrow -1,234149282 \\ \text{"IMF23"} \Rightarrow -0,505088493 \\ \text{"IMF24"} \Rightarrow -0,10344885 \\ \text{"IMF25"} \Rightarrow 0,7763630094 \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Al_2O_3 = & \\
 & 81,992259515 \\
 & + 0,9237836654 \cdot \left( \frac{(c(HCl) - 9,25)}{2,75} \right) \\
 & + -0,574250311 \cdot \left( \frac{(s/a - 250)}{150} \right) \\
 & + 1,5797573888 \cdot \left( \frac{(Temp - 75)}{15} \right) \\
 & + 2,2756169987 \cdot \left( \frac{(time - 180)}{120} \right) \\
 & + \text{Match}(\text{Kornfraktion}) \begin{pmatrix} \text{"IMF21"} \Rightarrow 6,9974747836 \\ \text{"IMF22"} \Rightarrow 2,4375043061 \\ \text{"IMF23"} \Rightarrow -0,588880801 \\ \text{"IMF24"} \Rightarrow -2,700025216 \\ \text{"IMF25"} \Rightarrow -6,146073072 \end{pmatrix} \\
 & + \left( \frac{(c(HCl) - 9,25)}{2,75} \right) \cdot \left( \frac{(c(HCl) - 9,25)}{2,75} \right) \cdot -1,87363191 \\
 & + \left( \frac{(c(HCl) - 9,25)}{2,75} \right) \cdot \left( \frac{(s/a - 250)}{150} \right) \cdot 0,6727504151 \\
 & + \left( \frac{(s/a - 250)}{150} \right) \cdot \left( \frac{(s/a - 250)}{150} \right) \cdot -0,56988191 \\
 & + \left( \frac{(c(HCl) - 9,25)}{2,75} \right) \cdot \left( \frac{(Temp - 75)}{15} \right) \cdot -1,180093185 \\
 & + \left( \frac{(time - 180)}{120} \right) \cdot \left( \frac{(time - 180)}{120} \right) \cdot -1,02613191 \\
 & + \left( \frac{(c(HCl) - 9,25)}{2,75} \right) \cdot \text{Match}(\text{Kornfraktion}) \begin{pmatrix} \text{"IMF21"} \Rightarrow 0,0545496679 \\ \text{"IMF22"} \Rightarrow 0,5778830013 \\ \text{"IMF23"} \Rightarrow 1,2024663346 \\ \text{"IMF24"} \Rightarrow 0,3512163346 \\ \text{"IMF25"} \Rightarrow -2,186115338 \end{pmatrix} \\
 & + \left( \frac{(time - 180)}{120} \right) \cdot \text{Match}(\text{Kornfraktion}) \begin{pmatrix} \text{"IMF21"} \Rightarrow -2,063950332 \\ \text{"IMF22"} \Rightarrow -0,068950332 \\ \text{"IMF23"} \Rightarrow 0,3831330013 \\ \text{"IMF24"} \Rightarrow 0,9910496679 \\ \text{"IMF25"} \Rightarrow 0,7587179949 \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

Faktoreinstellungen, Vorhersagen und ermittelte Zielgrößenwerte der Validierungsversuche zum angepassten Modell für Bauxit IMF2

Versuchs- bezeichnung	c(HCl) in mol/L	s/a in g/L	T in °C	t in min	KF	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Gew.-%		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Gew.-%	
						vorhergesagt	experi- mentell	vorhergesagt	experi- mentell
IMF2_HCl.2.1	10,34	221	90	120	IMF21	2,46 [2,20; 2,75]	2,82	89,87 [88,13; 91,61]	87,95
IMF2_HCl.2.2	9,35	181	90	300	IMF24	5,63 [4,95; 6,40]	6,91	83,25 [81,23; 85,26]	80,69
IMF2_HCl.2.3	10,92	210	75	300	IMF21	2,35 [2,07; 2,67]	2,71	88,08 [86,06; 90,10]	87,73
IMF2_HCl.2.4	9,64	209	60	115	IMF24	12,2 [10,94; 13,61]	13,53	76,04 [74,33; 77,75]	73,81
IMF2_HCl.2.5	10,15	201	90	300	IMF22	2,46 [2,17; 2,80]	2,83	87,15 [85,16; 89,14]	85,38
IMF2_HCl.2.6	8,22	175	90	300	IMF25	8,6 [7,60; 9,74]	11,73	80,35 [78,41; 82,29]	74,82
IMF2_HCl.2.7	9,97	213	90	300	IMF23	4,14 [3,67; 4,66]	4,48	84,80 [82,94; 86,65]	83,22
IMF2_HCl.2.8	10,3	211	90	300	IMF21	2,04 [1,78; 2,32]	2,71	89,45 [87,83; 91,51]	87,45
IMF2_HCl.2.9	7,67	110	89	162	IMF23	6,98 [6,28; 7,75]	6,42	81,65 [80,01; 82,29]	81,31
IMF2_HCl.2.10	11,39	347	73	115	IMF21	3,08 [2,75; 3,45]	3,00	87,84 [86,08; 89,61]	87,38
IMF2_HCl.2.11	11,52	247	60	300	IMF21	2,65 [2,29; 3,06]	2,82	87,10 [84,84; 89,36]	87,31

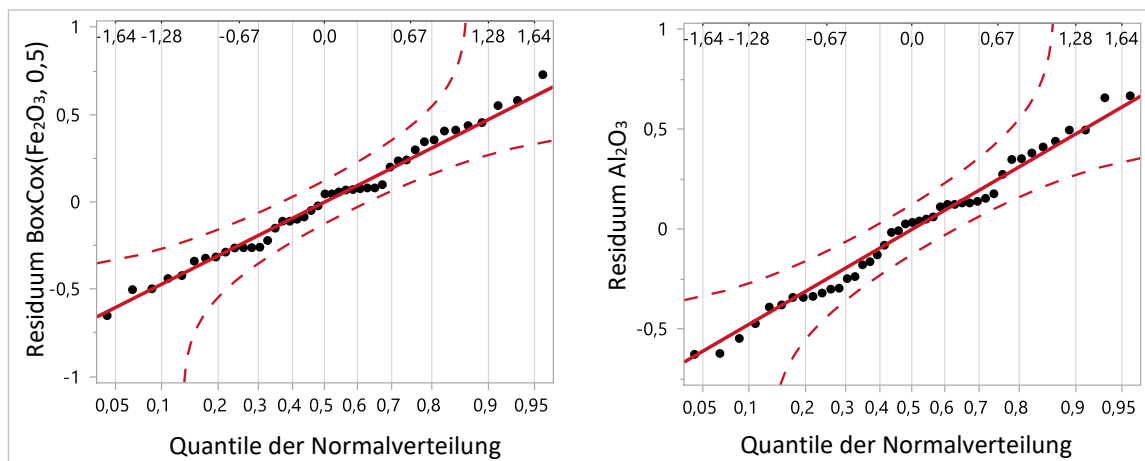
## Anhang 2.5 Diasporischer Bauxit IMC2

Varianzanalyse für  $\text{BoxCox}(\text{Fe}_2\text{O}_3, 0,5)$  nach dem angepassten Modell für Bauxit IMC2

Quelle	Freiheitsgrad	Summe Quadrate	Mittlere Quadrate	F-Wert
Modell	25	783,28166	31,3313	121,4223
Fehler	19	4,90268	0,2580	<b>Wahrscheinlichkeit &gt; F</b>
Summe	44	788,18434		< 0,0001

Varianzanalyse für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach dem angepassten Modell für Bauxit IMC2

Quelle	Freiheitsgrad	Summe Quadrate	Mittlere Quadrate	F-Wert
Modell	25	550,00872	22,0003	68,8478
Fehler	19	6,07146	0,3196	<b>Wahrscheinlichkeit &gt; F</b>
Summe	44	556,08018		< 0,0001



Normal-Quantil-Diagramm der Residuen der Box-Cox-Power-transformierten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte (links) und der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte (rechts) nach dem angepassten Modell für Bauxit IMC2



Parameterschätzer für BoxCox( $Fe_2O_3$ , 0,5) und  $Al_2O_3$  nach dem angepassten Modell für Bauxit IMC2

Effekt	BoxCox( $Fe_2O_3$ , 0,5)		$Al_2O_3$	
	Schätzer	p-Wert	Schätzer	p-Wert
c(HCl)	0,473602	< 0,0001	-0,6255	< 0,0001
s/a	0,3185091	0,0022	-0,31625	0,0051
T	-1,389082	< 0,0001	1,4943333	< 0,0001
t	-2,173722	< 0,0001	2,3713333	< 0,0001
KF[IMC21]	-4,797959	< 0,0001	2,2736553	< 0,0001
KF[IMC22]	-2,524221	< 0,0001	2,2536799	< 0,0001
KF[IMC23]	-0,011171	0,9422	0,6202563	0,0017
KF[IMC24]	2,6934359	< 0,0001	-2,117521	< 0,0001
KF[IMC25]	4,6399155	< 0,0001	-3,03007	< 0,0001
c(HCl)*c(HCl)	-0,241264	0,1724	0,5388058	0,0103
c(HCl)*s/a	-0,352483	0,0047	0,5317188	0,0003
s/a*s/a	0,5576422	0,0040	-0,546194	0,0095
t*T	0,220065	0,0599	-0,256094	0,0501
T*t	0,7277232	0,0004	-0,348694	0,0812
c(HCl)*KF[IMC21]	-0,479396	0,0094	0,418	0,0355
c(HCl)*KF[IMC22]	-0,320323	0,0984	0,1871667	0,3730
c(HCl)*KF[IMC23]	0,4122953	0,0375	-0,8645	0,0005
c(HCl)*KF[IMC24]	0,407068	0,0397	-0,121167	0,5617
c(HCl)*KF[IMC25]	-0,019644	0,9162	0,3805	0,0792
T*KF[IMC21]	0,5570384	0,0033	-1,014333	< 0,0001
T*KF[IMC22]	-0,093362	0,6183	-0,249333	0,2390
T*KF[IMC23]	0,11342	0,5456	-0,332667	0,1213
T*KF[IMC24]	-0,569315	0,0060	0,969	0,0001
T*KF[IMC25]	-0,007781	0,9668	0,6273333	0,0065
t*KF[IMC21]	1,2456125	< 0,0001	-1,941333	< 0,0001
t*KF[IMC22]	-0,020173	0,9140	-0,673	0,0039
t*KF[IMC23]	-0,303239	0,1164	-0,039667	0,8487
t*KF[IMC24]	-0,602648	0,0040	1,427	< 0,0001
t*KF[IMC25]	-0,319552	0,0992	1,227	< 0,0001
Achsenabschnitt	7,8784883	< 0,0001	78,977132	< 0,0001

Vorhersageformeln der  $Fe_2O_3$ - und  $Al_2O_3$ -Gehalte nach dem angepassten Modell für Bauxit IMC2

$$Fe_2O_3 = \sqrt[0.5]{(0,1979583294) \cdot \text{BoxCox}(Fe_2O_3, 0,5) + 1}$$

und

$$\text{BoxCox}(Fe_2O_3, 0,5) =$$

$$7,8784882621$$

$$+ 0,4736020348 \cdot \left( \frac{(c(\text{HCl}) - 9,25)}{2,75} \right)$$

$$+ 0,3185090754 \cdot \left( \frac{(s/a - 250)}{150} \right)$$

$$+ -1,389082006 \cdot \left( \frac{(\text{Temp} - 75)}{15} \right)$$

$$+ -2,173722104 \cdot \left( \frac{(\text{time} - 180)}{120} \right)$$

$$+ \text{Match}(\text{Kornfraktion}) \begin{pmatrix} \text{"IMC21"} \Rightarrow -4,797959041 \\ \text{"IMC22"} \Rightarrow -2,524221266 \\ \text{"IMC23"} \Rightarrow -0,011171059 \\ \text{"IMC24"} \Rightarrow 2,693435859 \\ \text{"IMC25"} \Rightarrow 4,6399155077 \end{pmatrix}$$

$$+ \left( \frac{(c(\text{HCl}) - 9,25)}{2,75} \right) \cdot \left( \frac{(c(\text{HCl}) - 9,25)}{2,75} \right) \cdot -0,241263525$$

$$+ \left( \frac{(c(\text{HCl}) - 9,25)}{2,75} \right) \cdot \left( \frac{(s/a - 250)}{150} \right) \cdot -0,352482503$$

$$+ \left( \frac{(s/a - 250)}{150} \right) \cdot \left( \frac{(s/a - 250)}{150} \right) \cdot 0,557642203$$

$$+ \left( \frac{(\text{Temp} - 75)}{15} \right) \cdot \left( \frac{(\text{time} - 180)}{120} \right) \cdot 0,2200649552$$

$$+ \left( \frac{(\text{time} - 180)}{120} \right) \cdot \left( \frac{(\text{time} - 180)}{120} \right) \cdot 0,7277231951$$

$$+ \left( \frac{(c(\text{HCl}) - 9,25)}{2,75} \right) \cdot \text{Match}(\text{Kornfraktion}) \begin{pmatrix} \text{"IMC21"} \Rightarrow -0,479396214 \\ \text{"IMC22"} \Rightarrow -0,320323163 \\ \text{"IMC23"} \Rightarrow 0,4122953187 \\ \text{"IMC24"} \Rightarrow 0,4070680068 \\ \text{"IMC25"} \Rightarrow -0,019643949 \end{pmatrix}$$

$$+ \left( \frac{(\text{Temp} - 75)}{15} \right) \cdot \text{Match}(\text{Kornfraktion}) \begin{pmatrix} \text{"IMC21"} \Rightarrow 0,5570384252 \\ \text{"IMC22"} \Rightarrow -0,093362101 \\ \text{"IMC23"} \Rightarrow 0,1134199679 \\ \text{"IMC24"} \Rightarrow -0,569314979 \\ \text{"IMC25"} \Rightarrow -0,007781313 \end{pmatrix}$$

$$+ \left( \frac{(\text{time} - 180)}{120} \right) \cdot \text{Match}(\text{Kornfraktion}) \begin{pmatrix} \text{"IMC21"} \Rightarrow 1,2456124898 \\ \text{"IMC22"} \Rightarrow -0,020172966 \\ \text{"IMC23"} \Rightarrow -0,303238977 \\ \text{"IMC24"} \Rightarrow -0,602648267 \\ \text{"IMC25"} \Rightarrow -0,31955228 \end{pmatrix}$$

$$Al_2O_3 =$$

$$78,977132108$$

$$+ -0,6255 \cdot \left( \frac{(c(\text{HCl}) - 9,25)}{2,75} \right)$$

$$+ -0,31625 \cdot \left( \frac{(s/a - 250)}{150} \right)$$

$$+ 1,4943333333 \cdot \left( \frac{(\text{Temp} - 75)}{15} \right)$$

$$+ 2,3713333333 \cdot \left( \frac{(\text{time} - 180)}{120} \right)$$

$$+ \text{Match}(\text{Kornfraktion}) \begin{pmatrix} \text{"IMC21"} \Rightarrow 2,2736552931 \\ \text{"IMC22"} \Rightarrow 2,2536798994 \\ \text{"IMC23"} \Rightarrow 0,620256343 \\ \text{"IMC24"} \Rightarrow -2,117521435 \\ \text{"IMC25"} \Rightarrow -3,030070101 \end{pmatrix}$$

$$+ \left( \frac{(c(\text{HCl}) - 9,25)}{2,75} \right) \cdot \left( \frac{(c(\text{HCl}) - 9,25)}{2,75} \right) \cdot 0,5388057743$$

$$+ \left( \frac{(c(\text{HCl}) - 9,25)}{2,75} \right) \cdot \left( \frac{(s/a - 250)}{150} \right) \cdot 0,53171875$$

$$+ \left( \frac{(s/a - 250)}{150} \right) \cdot \left( \frac{(s/a - 250)}{150} \right) \cdot -0,546194226$$

$$+ \left( \frac{(\text{Temp} - 75)}{15} \right) \cdot \left( \frac{(\text{time} - 180)}{120} \right) \cdot -0,25609375$$

$$+ \left( \frac{(\text{time} - 180)}{120} \right) \cdot \left( \frac{(\text{time} - 180)}{120} \right) \cdot -0,348694226$$

$$+ \left( \frac{(c(\text{HCl}) - 9,25)}{2,75} \right) \cdot \text{Match}(\text{Kornfraktion}) \begin{pmatrix} \text{"IMC21"} \Rightarrow 0,418 \\ \text{"IMC22"} \Rightarrow 0,1871666667 \\ \text{"IMC23"} \Rightarrow -0,8645 \\ \text{"IMC24"} \Rightarrow -0,121166667 \\ \text{"IMC25"} \Rightarrow 0,3805 \end{pmatrix}$$

$$+ \left( \frac{(\text{Temp} - 75)}{15} \right) \cdot \text{Match}(\text{Kornfraktion}) \begin{pmatrix} \text{"IMC21"} \Rightarrow -1,014333333 \\ \text{"IMC22"} \Rightarrow -0,249333333 \\ \text{"IMC23"} \Rightarrow -0,332666667 \\ \text{"IMC24"} \Rightarrow 0,969 \\ \text{"IMC25"} \Rightarrow 0,6273333333 \end{pmatrix}$$

$$+ \left( \frac{(\text{time} - 180)}{120} \right) \cdot \text{Match}(\text{Kornfraktion}) \begin{pmatrix} \text{"IMC21"} \Rightarrow -1,941333333 \\ \text{"IMC22"} \Rightarrow -0,673 \\ \text{"IMC23"} \Rightarrow -0,039666667 \\ \text{"IMC24"} \Rightarrow 1,427 \\ \text{"IMC25"} \Rightarrow 1,227 \end{pmatrix}$$

*Faktoreinstellungen, Vorhersagen und ermittelte Zielgrößenwerte der Validierungsversuche zum angepassten Modell für Bauxit IMC2*

Versuchs- bezeichnung	c(HCl) in mol/L	s/a in g/L	T in °C	t in min	KF	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Gew.-%		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Gew.-%	
						vorhergesagt	experi- mentell	vorhergesagt	experi- mentell
IMC2_HCl.2.1	6,50	174	90	241	IMC21	1,76 [1,39; 2,16]	2,74	82,76 [81,95; 83,58]	81,37
IMC2_HCl.2.2	6,50	164	90	300	IMC22	1,97 [1,49; 2,51]	3,09	84,85 [83,83; 85,88]	82,91
IMC2_HCl.2.3	11,00	300	80	240	IMC24	8,08 [7,44; 8,74]	8,36	79,14 [78,50; 79,78]	79,02
IMC2_HCl.2.4	7,50	200	85	120	IMC23	6,26 [5,65; 6,90]	6,34	80,53 [79,83; 81,23]	80,83
IMC2_HCl.2.5	12,00	265	90	241	IMC21	1,86 [1,48; 2,27]	2,64	82,08 [81,26; 82,89]	81,12

## Anhang 3 Referenzspektren zur Auswertung der Röntgenpulverdiffraktometrie

### Anhang 3.1 Gibbsitische Bauxite Co, Na1 und IMF1

Zur Auswertung der Röntgenpulverdiffraktometrie von Bauxit Co und Co\_HCl.4.3xrd verwendete Referenzspektren aus der Crystallography Open Database

Phase		Referenzspektrum
Name	Chemische Formel	
Gibbsit	$\gamma\text{-Al(OH)}_3$	COD 1011081
Kaolinit	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	COD 9009230
Goethit	$\alpha\text{-FeO(OH)}$	COD 9003076
Quarz	$\text{SiO}_2$	COD 9010146
Böhmit	$\gamma\text{-AlO(OH)}$	COD 9009155
Hämatit	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	COD 9015065
Rutil	$\text{TiO}_2$	COD 9004141

Zur Auswertung der Röntgenpulverdiffraktometrie von Bauxit Na1, Na1\_HCl.5.1xrd, Bauxit IMF1 und IMF1\_HCl.2.1xrd verwendete Referenzspektren aus der Crystallography Open Database

Phase		Referenzspektrum
Name	Chemische Formel	
Gibbsit	$\gamma\text{-Al(OH)}_3$	COD 1011081
Goethit	$\alpha\text{-FeO(OH)}$	COD 9002158
Kaolinit	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	COD 9009155
Böhmit	$\gamma\text{-AlO(OH)}$	COD 9009155
Hämatit	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	COD 9015065
Zirkon	$\text{Zr(SiO)}_4$	COD 9000230
Quarz	$\text{SiO}_2$	COD 1011159
Anatas	$\text{TiO}_2$	COD 9009086
Rutil	$\text{TiO}_2$	COD 9001681

### Anhang 3.2 Diasporisch-böhmitische Bauxite IMC1 und IMF2

Zur Auswertung der Röntgenpulverdiffraktometrie von Bauxit IMC1 und IMC1\_HCl.2.6xrd verwendete Referenzspektren aus der Crystallography Open Database und der ICDD PDF-4+ 2022 Datenbank

Phase		Referenzspektrum
Name	Chemische Formel	
Diaspor	$\alpha\text{-AlO(OH)}$	COD 1008750
Muskovit	$(\text{Ca}_{0,01}\text{K}_{0,73}\text{Na}_{0,17})(\text{Al}_{1,83}\text{Fe}_{0,03}\text{Mg}_{0,02})(\text{Si}_{3,10}\text{Al}_{0,88}\text{Ti}_{0,02})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	COD 9012887
Kaolinit	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	COD 9009234
Anatas	$\text{TiO}_2$	COD 9009086
Stishovit	$\text{SiO}_2$	COD 9007151
Maghemit	$\text{Fe}_{21,34}\text{O}_{26,67}$	PDF 01-076-4113
Rutil	$\text{TiO}_2$	COD 9004141
Chamosit	$(\text{Mg}_{5,036}\text{Fe}_{4,964})\text{Al}_{2,724}(\text{Si}_{5,70}\text{Al}_{2,30}\text{O}_{20})(\text{OH})_{16}$	COD 9009233
Quarz	$\text{SiO}_2$	COD 1011172
Böhmit	$\gamma\text{-AlO(OH)}$	COD 9012274
Perowskit	$\text{Ca}(\text{TiO}_3)$	PDF 01-070-8503
Magnesiokarpholit	$\text{Mg}_{0,796}\text{Fe}_{0,204}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_4$	COD 9000832

Zur Auswertung der Röntgenpulverdiffraktometrie von Bauxit IMF2 und IMF2\_HCl.1.25xrd verwendete Referenzspektren aus der Crystallography Open Database

Phase		Referenzspektrum
Name	Chemische Formel	
Diaspor	$\alpha\text{-AlO(OH)}$	COD 1008750
Hämatit	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	COD 9009782
Böhmit	$\gamma\text{-AlO(OH)}$	COD 9012275
Kaolinit	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	COD 9009230
Calcit	$\text{CaCO}_3$	COD 9000965
Goethit	$\alpha\text{-FeO(OH)}$	COD 1008768
Anatas	$\text{TiO}_2$	COD 9009086
Ilmenit	$\text{FeTiO}_3$	COD 9010915
Rutil	$\text{TiO}_2$	COD 9004141
Quarz	$\text{SiO}_2$	COD 1011097

### Anhang 3.3 Diasporischer Bauxit IMC2

Zur Auswertung der Röntgenpulverdiffraktometrie von Bauxit IMC2 und IMC2\_HCl.1.40xrd verwendete Referenzspektren aus der Crystallography Open Database

Phase		Referenzspektrum
Name	Chemische Formel	
Diaspor	$\alpha\text{-AlO(OH)}$	COD 9005765
Magnesit	$\text{Mg(CO}_3\text{)}$	COD 9010224
Kaolinit	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	COD 9009230
Epidot	$(\text{Ca}_2\text{Al}_{2,16}\text{Fe}_{0,84})(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$	COD 9000299
Yoderit	$(\text{Al}_{2,84}\text{Fe}_{0,16}\text{Mg})\text{O}_2(\text{SiO}_4)_2$	COD 9000839
Hatrurit	$\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$	COD 9008366
Klinozoisit	$\text{Ca}_2\text{Al}_{0,79}\text{Fe}_{0,21}\text{Al}_2[\text{O}_2(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)]$	COD 9001800
Chamosit	$(\text{Mg}_{5,036}\text{Fe}_{4,964})\text{Al}_{2,724}(\text{Si}_{5,70}\text{Al}_{2,30}\text{O}_{20})(\text{OH})_{16}$	COD 9009233
Goethit	$\alpha\text{-FeO(OH)}$	COD 9003077
Rutil	$\text{TiO}_2$	COD 9015662
Phengit	$\text{K}(\text{Al}_{1,42}\text{Mg}_{0,58})(\text{OH})_2(\text{Si}_{3,572}\text{Al}_{0,428})\text{O}_{10}$	COD 1100017
Magnetit	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	COD 9005838
Hämatit	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	COD 9009782
Lizardit	$(\text{Mg}_{2,79}\text{Fe}_{0,15}\text{Al}_{0,06})(\text{Si}_{1,84}\text{Al}_{0,16})\text{O}_5(\text{OH})_4$	COD 9004994
Quarz	$\text{SiO}_2$	COD 1011176
Anatas	$\text{TiO}_2$	COD 9009086

## Anhang 4 Ergebnisse der Laugungsversuche von Bauxit Co mit Oxalsäure

*Faktorenstellungen und ermittelte Zielgrößenwerte von Laugungsversuchen mit Oxalsäure und Bauxit Co*

Versuchsbezeichnung	Säurekonzentration $c(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)$ in mol/L	Feststoff-Säure-Verhältnis s/a in g/L	Laugungstemperatur T in °C	Laugungszeit t in min	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Gew.-%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Gew.-%
Co_Ox.1.2	0,50	100	55	240	4,76	87,64
Co_Ox.1.3	0,50	100	90	150	3,66	88,11
Co_Ox.1.12	1,25	250	59	140	4,89	87,09
Co_Ox.1.13	1,25	250	59	140	4,64	87,22
Co_Ox.1.16	1,48	100	80	40	4,15	87,74
Co_Ox.1.18	2,00	160	90	240	1,87	84,06
Co_Ox.1.20	2,00	400	41	240	5,26	86,93
Co_Ox.1.21	2,00	400	90	80	3,69	87,53
Co_Ox.1.18-260	2,00	260	90	240	2,74	86,28