

Forschung, Wissenschaft

Alternatives Verfahren zur Herstellung von Aluminium*

W. Richarz

Technisch-chemisches Laboratorium der ETH Zürich, CH-8092 Zürich

Abstract

Presently, alumina is industrially produced by the *Bayer* process and then reduced electrolytically in the *Hall-Héroult* process. Major disadvantages of the conventional processes are the dependence on bauxite mining countries, loss of sodium hydroxide with the silica content of the bauxite and high energy consumption in the *Hall-Héroult*-process.

The most promising alternative route for the production of aluminium is a process where aluminium chloride is formed and in a subsequent step electrolysed. A direct chlorination with a CO/Cl_2 mixture avoids the earlier proposed use of carbon as reducing agent. Results of the measurement of reaction rate for this chlorination of alumina are reported.

1. Einleitung

Der weltweite Trend in der industriellen Produktion, Energie zu sparen und umweltfreundliche Prozesse zu bevorzugen, hat auch vor dem Verfahren zur Herstellung von Aluminium nicht Halt gemacht. Hier geht es speziell um die Vermeidung von Emissionen, das Einsparen elektrischen Stroms und um das Problem der Verfügbarkeit der Rohstoffe. Der seit bald hundert Jahren benützte *Hall-Héroult*-Prozess zur Elektrolyse von reiner Tonerde und der *Bayer*-Prozess zur Herstellung dieser Tonerde weisen beide verschiedene Mängel auf, die zu grossen Anstrengungen in Forschung und Entwicklung geführt haben. Unseres Wissens ist es aber heute immer noch der einzige Prozess zur gross-technischen Herstellung von Aluminium aus aluminiumhaltigen Rohstoffen.

2. Bedeutung von Aluminium als Werkstoff

Aluminium ist kein «altes» Metall, sonst müssten unsere Schüler neben der Bronzezeit und Eisenzeit auch noch die «Aluminiumzeit» in ihren Aufsätzen beschreiben. Wenn es auch hinter Sauerstoff und Silizium mit 7,5% das häufigste Metall der Erdkruste ist, Ozeane und Atmosphäre eingeschlossen (Tabelle 1), hat es erst mit Beginn des 20. Jahrhunderts eine grössere Bedeutung als Werkstoff erlangt, als die Reduktion des Aluminiumoxids gelang [1]. In der Natur kommt es nämlich nie rein, sondern immer nur als

Tabelle 1: Zusammensetzung der Erdkruste (inkl. Ozeane und Atmosphäre) [1] in % des Gesamtgewichts.

O_2	49,4	Ca	3,4
Si	25,8	Na	2,6
Al	7,5	K	2,4
Fe	4,7	Mg	1,9

Alle anderen Elemente zusammen 2,3% (jedes allein aber unter 1%).

Oxid vor, dessen Reduktion viel Energie und ein grosses technisches «Know-how» benötigt, das bis ins 19. Jahrhundert nicht bekannt war.

Erst 1824 hat *Oersted*, vermutlich als erster, durch die Reduktion von Aluminiumchlorid mit Kaliumamalgam ein unreines Aluminiumpulver hergestellt [2].

Drei Jahre später stellte *Wöhler* ebenfalls das pulverige Metall her, doch erst 1845 konnte er es in kompakter Form und rein durch Überleiten von Aluminiumchlorid über Kalium gewinnen. 1854 gelang es dann *Sainte-Claire Deville* in Frankreich und *Bunsen* in Deutschland, Aluminiumchlorid elektrolytisch zu reduzieren. Diese Laborverfahren waren Anlass zur Untersuchung der Eigenschaften des Metalls und zur Entwicklung des heute noch gebräuchlichen Produktionsverfahrens.

Es wurde ermöglicht durch die voneinander unabhängige Erfindung der elektrolytischen Reduktion von Aluminiumoxid im Jahr 1886 durch *Paul-Louis Héroult* in Frankreich und *Charles Hall* in den USA. Sie reduzierten das in Natriumaluminiumfluorid gelöste Oxid in einer offenen Wanne, wobei sich Aluminium als Schmelze an der Bodenkathode abschied, während die Kohleanode mit dem gebildeten Sauerstoff wegoxidierete und laufend ersetzt werden musste.

Die Produktion von Aluminium stieg in der Folge stetig an und erreicht heute eine Höhe von fast 15 Mio Tonnen pro Jahr [1]. Wegen seiner physikalischen Eigenschaften wird seine Bedeutung als Werkstoff voraussichtlich noch weiter im gleichen Tempo zunehmen. Als Werkstoff besitzt Aluminium einige wertvolle Eigenschaften: neben dem Konkurrenzmaterial Stahl, dessen mechanische Festigkeit von speziellen Aluminiumlegierungen übertroffen wird [3], wird es wegen seines geringeren spezifischen Gewichts im Bauwesen und in der Industrie immer mehr eingesetzt. Die Oxid-

* Vortrag gehalten in Lausanne am 25.2.1981, für die Société Vaudoise des Sciences Naturelles (section chimie).

bildung an der Oberfläche schützt es vor Korrosion und seine mit Kupfer vergleichbare Leitfähigkeit sichert ihm auch in der Elektroindustrie immer weitere Einsatzfelder. Titan und Magnesium sind als Leichtmetalle neben den Kunststoffen die grössten Konkurrenten, weisen aber alle irgendwelche Nachteile auf (z.B. Petrochemiebasis der Kunststoffe), so dass die Verbrauchskurve für Aluminium sicher noch ansteigen wird.

Weshalb nun alternative Produktionsverfahren? Der heute angewandte Prozess wurde verschiedentlich verbessert, birgt aber einige kritische Stellen, die eine Suche nach Alternativen rechtfertigen.

Zum besseren Verständnis sollte das heute gebräuchliche Verfahren näher erläutert werden.

3. Das Bayer-Hall/Hérault-Verfahren

Das heute in der Weltproduktion übliche Bayer-Hall/Hérault-Verfahren zur Herstellung von Aluminium basiert auf dem Aluminiumerz Bauxit. Dessen Name geht auf eine früher wichtige Lagerstätte in der Nähe des südfranzösischen Städtchens Les Baux zurück.

Tabelle 2: Mittlere Zusammensetzung eines Bauxits (bei 1500 K kalziniert)

Al_2O_3	40–65 Gew. %
Fe_2O_3	2–30
SiO_2	1– 7
TiO_2	0– 6

Bauxit enthält nach der Kalzinierung bei 1500 K etwa 40–65 Gew. % Aluminiumoxid neben variablen Mengen Eisen-, Silizium- und Titanoxid (Tabelle 2). Für den jetzigen Produktionsrhythmus sind zwar noch genügend Bauxitlagerstätten bekannt, die Förderländer in der Dritten Welt tendieren aber immer mehr zu einer Weiterverarbeitung im eigenen Land [1, 4, 5], was zu einer Verteuerung der Tonerde, des reinen Aluminiumoxids, führt. Die Hauptvorkommen, vielleicht mit Ausnahme derjenigen von Australien, liegen zudem in Gebieten politischer Unstabilität (Tabelle 3).

Tabelle 3: Wichtigste Bauxit-Fördergebiete [1] (Stand 1980)

Australien (Gove)	30 · 10/ t/Jahr
Südamerika, Karibik (Jamaika, Brasilien)	25
Afrika (Guinea, Kamerun)	15
Asien (Indien)	6
Europa/USA	9
Übrige	15

Das Aluminiumoxid wird aus dem Bauxit durch den bekannten BAYER-Prozess gewonnen (Abb. 1). Der Bauxit wird mit verdünnter Natronlauge bei 8–10 bar und 160–240°C hydrothermal während 6–8 Stunden aufgeschlossen und der nicht filtrierbare Löserückstand im Schwereindicker während 15–25 Stunden bei 90°C durch Sedimentation abgetrennt. Dieser abge-

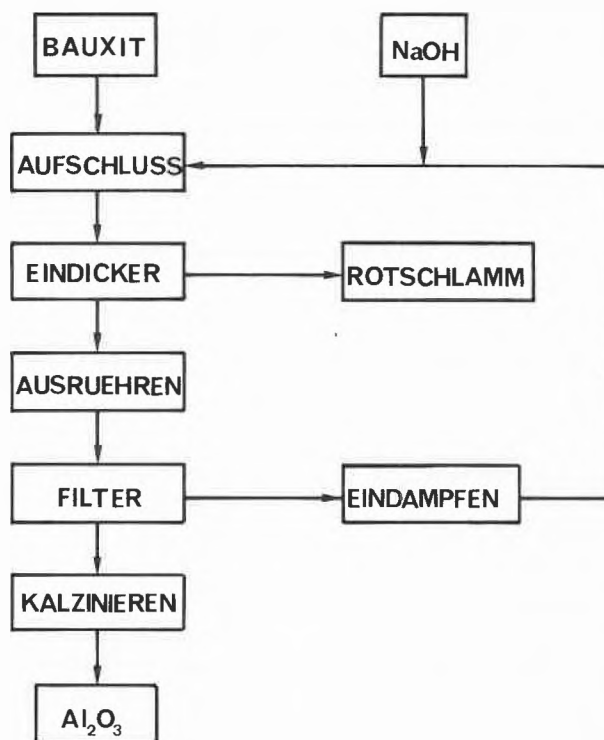


Abb. 1: Schema des Bayer-Prozesses zur Herstellung von Tonerde [2].

trennte Rotschlamm enthält hauptsächlich Eisenoxide und auch noch Natrium-Aluminium-Silikate. Wegen des langsamen Absetzens ist dies der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Verfahren und bedingt grosse Apparatvolumina. Daneben ist der Rotschlamm für einen gewissen Natronlaugeverlust verantwortlich und bildet ein Deponieproblem, denn pro Tonne erzeugte Tonerde fallen 1–2 t feuchter Rotschlamm an. Die heisse Aluminatlauge wird nach einer Nachfiltration auf 50–60°C abgekühlt und mit Aluminiumhydroxid angeimpft. Während dieses Ausrührens der übersättigten Lösung, das bis zu 120 h dauern kann und wiederum Apparatvolumen benötigt (bis 100 m³ pro Tonne Al₂O₃), fällt der grösste Teil des Aluminiumhydroxids aus, wird im Vakuumtrommelfilter abfiltriert und anschliessend zur Tonerde Al₂O₃ kalziniert. Die vom vielen Waschwasser verdünnte Dünnlauge muss eingedampft und wieder in den Aufschlussprozess zurückgeführt werden. Die Tonerde wird anschliessend im offenen Hall-Hérault-Ofen in 90 Gew. % Kryolith (Na₃AlF₆) gelöst und bei ca. 980°C elektrolysiert [6, 7, 8]. Der eutektische Punkt des quasibinären Gemisches von Al₂O₃ und Na₃AlF₆ liegt bei 960°C, während reine Tonerde erst bei 2040°C schmilzt. Die Vorräte an natürlichem Grönlandkryolith sind erschöpft; somit muss Kryolith aus Flussspat über Fluorwasserstoffsäure hergestellt werden. Als Anode dienen meist diskontinuierlich aus Petrolkoks vorgebrannte Blöcke, wobei pro Tonne Aluminium ca. 0,5 t hochwertiger Petrolkoks verbraucht wird. Dieser abbrennende Koks

bindet die an der Anode entladene O^{2-} -Sauerstoffionen und verlässt als CO/CO_2 Gasgemisch den offenen Ofenraum. Wegen der mitgerissenen Komponenten (wie HF, Fluoride und Staub) müssen diese Gase durch aufwendige Verfahren gereinigt werden.

Der Energieverbrauch für die Elektrolyse beträgt je nach anodischer Stromdichte 13–17 kWh/kg Al, die Stromausbeute erreicht ca. 85–95%. Wegen des grossen Wärmeverlustes des Ofens, der ebenfalls durch elektrische Energie aufgebracht werden muss, liegt die elektrische Energieausnutzung für die Elektrolyse aber nur bei 40–50% [6].

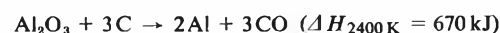
Zusammenfassend können folgende Probleme und auch Nachteile des heutigen Bayer-Hall/Héroult-Verfahrens aufgeführt werden:

- eine grössere Abhängigkeit von Bauxitförderländern
- die langsamen Verfahrensschritte im Bayer-Prozess
- das Rotschlamm-Deponieproblem
- Verfügbarkeit elektrischer Energie
- die Emission aus offenen Hall-Héroult-Öfen
- die grossen Wärmeverluste und damit der schlechte Nutzungsgrad der elektrischen Energie im Elektrolyseofen.

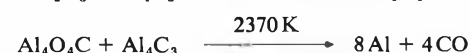
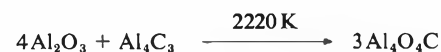
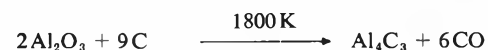
4. Alternative Prozesse

Die aufgeführten Nachteile des Bayer-Hall/Héroult-Prozesses haben dazu angeregt, nach anderen Verfahren zur Aluminiumproduktion zu suchen. Im Lauf der letzten 25 Jahre ist etwa ein Dutzend verschiedener Prozesse und Varianten vorgeschlagen, patentiert und z.T. auch in der Praxis untersucht worden. Auf die Wichtigsten soll hier kurz eingegangen werden.

Ideal wäre die einstufige direkte Reduktion von Aluminiumoxid mit Kohlenstoff, die thermodynamisch möglich ist:

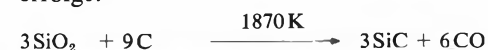


Die Reaktion läuft aber über das Aluminiumcarbid und -oxycarbid als Zwischenprodukte ab, wobei die Reaktionskinetik dieser Einzelschritte noch wenig geklärt ist [9, 10, 11, 12].



Es werden Temperaturen von über 2370 K benötigt, weil erst dann reines Aluminium gebildet wird. Die hohe Reaktionstemperatur und damit der grosse Energiebedarf sowie die auftretenden hochviskosen und korrosiven Schmelzen haben bisher eine technische Realisierung verhindert.

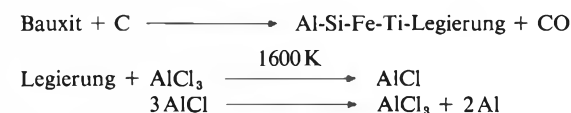
Etwas weniger hohe Temperaturen werden benötigt, wenn die Reduktion in Gegenwart von Siliziumdioxid erfolgt:



Das bei 1870 K gebildete Siliziumcarbid reduziert das Aluminiumoxycarbid bereits bei 2220 K. Neben den hochviskosen Schmelzen ist aber bei dieser Prozessvariante die Tatsache von Nachteil, dass nicht reines Aluminium, sondern eine, allerdings technisch verwendbare, Aluminium-Silizium-Legierung resultiert.

Mehrere Verfahren reduzieren das Aluminiumoxid indirekt, indem zuerst eine Zwischenverbindung mit einem anderen Element hergestellt wird. Darunter gehört auch das von kohlenstoff-beschichteter Bayer-Tonerde ausgehende Aluminiumchlorid-Verfahren, das von ALCOA Mitte der siebziger Jahre in einer später auf eine Kapazität von 30000 Tonnen pro Jahr erweiterten Kleinanlage zur technischen Reife gebracht wurde [13, 14].

Das Subchloridverfahren nach Gross, das ursprünglich als Reinigungsprozess entwickelt worden war, geht von einem gesinterten Gemisch von Kohle und Bauxit aus, das nach einer Reduktion im Elektroofen ein mit Silizium und den anderen in Bauxit vorhandenen Metallen verunreinigtes Aluminium ergibt [15, 16]. Diese Legierung wird bei 1600 K mit $AlCl_3$ -Dampf zum Subchlorid umgesetzt und letzteres zerfällt exotherm beim Abkühlen zu Aluminium und dem Trichlorid, das recirculiert wird:



Probleme bringt der hohe Energiebedarf im Elektroofen für die Herstellung der Legierung durch die Reduktion mit Koks. Analog dem Subchloridverfahren wurde ein Subsulfidverfahren [17] vorgeschlagen, dessen Wirtschaftlichkeit stark von der Möglichkeit der Aluminiumtrisulfidherstellung abhängig sein wird.

Andere Prozesse, die technisch oder wirtschaftlich wenig interessant sind oder deren Anwendbarkeit noch abzuklären ist, sind z. B. die Bildung von Aluminiumnitrid [18] mit Kohlenstoff und Stickstoff und dessen Zersetzung, die Bildung von Aluminiumtrisulfid [19, 20] und dessen Elektrolyse, oder der bekannte technisch aber nicht verwendete Toth-Prozess, in dem $AlCl_3$ mit metallischem Mangan reduziert wird [13, 21].

5. Das Aluminiumchlorid-Verfahren

Die Tendenz in der Suche nach neuen Verfahren zur Herstellung von Aluminium ist die Vermeidung der Reinigungsprozesse der Tonerde (Bayer-Verfahren) und deren Elektrolyse. Ein mögliches Alternativverfahren, das weniger hohe Ansprüche an den Rohstoff stellt, bietet sich im Aluminiumchlorid-Verfahren. Danach wird das Aluminiumoxid im Erz chloriert und durch partielle Kondensation von den anderen Metall-

chloriden abgetrennt. Bei der folgenden Elektrolyse bei 1000 K in einem äquimolaren Gemisch von Natrium- und Lithiumchlorid wird neben dem metallischen Aluminium auch elementares Chlor gebildet, das in den Chlorierungsprozess zurückgeführt werden kann [24]; ein Chlorverlust durch die Bildung anderer Metallchloride muss wieder ersetzt werden. Die Menge dieser Metallchloride hängt primär von der Art des gewählten Rohstoffes ab. Geht man in einer ersten Phase von Bayer-Tonerde aus, d.h. toleriert man den Bayer-Prozess noch und ersetzt nur die Schmelzfluss-elektrolyse im Hall-Héroult-Ofen durch die Elektrolyse von Aluminiumchlorid, so fällt das Trennproblem der Metallchloride weg. An Vorteilen wird gewonnen: keine abbrennenden Elektroden und damit geschlossene Zellen und keine Fluoremission, daneben aber auch ein um ca. 30% geringerer Stromverbrauch. Dies sind zwei nicht zu unterschätzende Argumente.

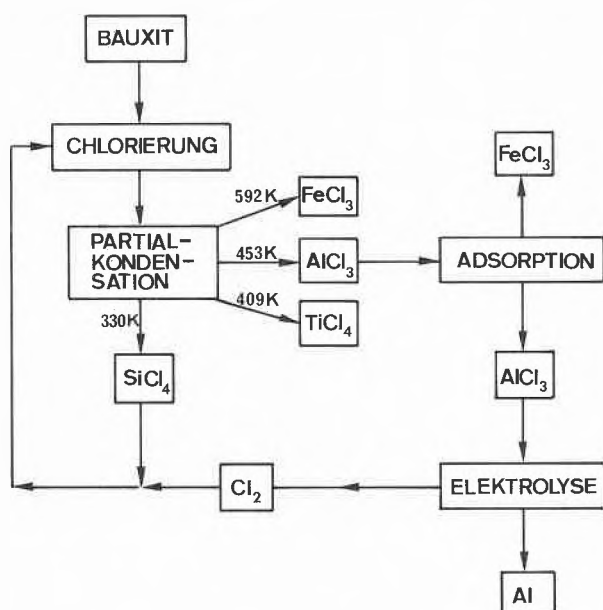


Abb. 2: Chlorierung von Bauxit und Trennung der Metallchloride.

Sobald in einer zweiten Phase auch der Bayer-Prozess weggelassen und direkt Bauxit chloriert wird, stellt sich das Problem der Trennung der Metallchloride (Abb. 2). Eine selektive Chlorierung des Aluminiumoxids (auch wenn thermodynamisch nicht unmöglich) konnte bisher in der Praxis nicht durchgeführt werden. Je nach Art des Rohstoffes fällt also ein Chloridgemisch an, das aufgrund der unterschiedlichen Siedepunkte durch eine Partialkondensation aufgetrennt werden kann. Der Unterschied in der Kondensationstemperatur von Eisenchlorid und Aluminiumchlorid beträgt zwar rund 40 K, doch ist eine vollständige physikalische Entfernung von Eisenchlorid in der Praxis nicht möglich, so dass mit den grossen Mengen Aluminiumchlorid immer auch noch etwas Eisenchlorid abgeschieden wird. Durch einen selektiven Interkalationsprozess in Gra-

phit kann aber der Eisengehalt des Aluminiumchlorids auf ein tolerierbares Mass hinuntergedrückt werden. Titantetrachlorid ist ein gesuchtes Produkt für die Titandioxidherstellung, während das Siliziumtetrachlorid zusammen mit dem Chlor aus der Elektrolyse rezirkuliert werden kann und eine weitere Chlorierung des Siliziumdioxids im Rohstoff unterdrückt.

Eine andere Art der Entfernung des Eisens ist die vorgängige Enteisung des Rohstoffes vor der Chlorierung. Die selektive Chlorierung von Eisenoxid, das meist in der Form von Hämatit Fe_2O_3 oder auch Magnetit Fe_3O_4 vorliegt, ist nicht möglich. Durch eine Vorreduktion mit Wasserstoff gewonnenes metallisches Eisen kann jedoch leicht chloriert und dadurch vor der Chlorierung des Aluminiumoxids entfernt werden [22]. Es muss aber das Endziel der Bemühungen sein, neben dem heute noch wichtigsten Rohstoff Bauxit auch einheimische Tone verarbeiten zu können. Damit wäre die westliche Welt einem Preisdiktat der Bauxitförderländer entzogen. Tone haben einen geringeren Aluminiumoxidanteil und dafür einen höheren Siliziumdioxidgehalt (Tabelle 4). Anhand wirtschaftlicher Überlegungen wird im Einzelfall zu prüfen sein, welche Rohstoffe noch verarbeitet werden können, doch ist z.B. bekannt [4, 23], dass jetzt schon in der UdSSR, die über zu wenig qualitativ hochwertige Bauxitlagerstätten verfügt, Alunit $(\text{K Al}_3 (\text{OH})_6 (\text{SO}_4)_2)$ mit 16–18% Al_2O_3 und Nephelin-Konzentrate $(\text{K Na}_3 (\text{AlSO}_4)_4)$ mit 25–30% Al_2O_3 verarbeitet werden. Ein Hauptproblem bildet dabei die geringe Reaktionsgeschwindigkeit bei der Chlorierung, so dass z.T. noch das Bayerverfahren angewandt wird, doch kann durch eine geeignete thermische Vorbehandlung der aluminiumchloridhaltigen Erze oder auch der Tonerde die spezifische Oberfläche und damit die globale Reaktionsgeschwindigkeit der Chlorierung stark beeinflusst werden.

Tabelle 4: Zusammensetzung verschiedener Rohstoffe

	Tonerde	Gew. % Bauxit (1500 K)	Kaolin (1500 K)
Al_2O_3	100	40–65	40
Fe_2O_3		2–30	0,75
TiO_2		0–6	0,95
SiO_2		1–7	56
Kaolinit	$\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 2 : 1 : 2$		
Montmorillonit	$= 4 : 1 : 1$		

6. Thermische Vorbehandlung von Tonerde und Bauxit

Von früheren Arbeiten [25] ist bekannt, dass sich im Bayer-Prozess beim Kalzinieren des Aluminiumhydroxids unter Wasserabspaltung eine Sequenz von Reaktionen abspielt. Ausser der Dauer der Wärmeeinwirkung und dem Druck spielen auch noch andere Faktoren eine Rolle, welcher Weg dabei eingeschlagen wird. Aus den amorphen und reaktiven Gelen bildet sich beim Entwässern (Abb. 3) primär das Trihydrat

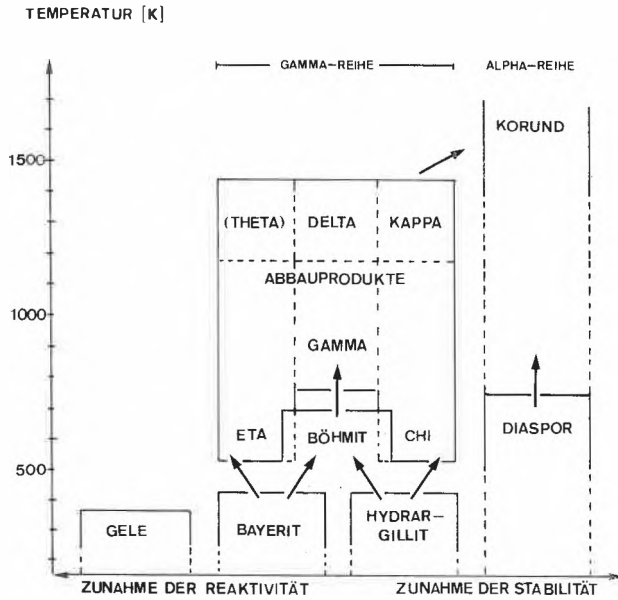


Abb. 3: System Aluminiumoxid-Wasser [25].

Bayerit oder auch Hydrargillit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Al}(\text{OH})_3$), die beide pseudo-hexagonal kristallisieren, aber unterschiedliche Dichten und Gitterkonstanten aufweisen. Ziel des Abbauprozesses muss es nun sein, eine Diaspor- und dann Korund-Bildung zu vermeiden und im Bereich der leichter reagierenden und grössere spezifische Oberfläche aufweisenden Böhmit-Reihe zu bleiben. Auch im Bauxit sind die mineralogischen Phasen des Trihydrats Hydrargillit (auch Gibbsite genannt) neben dem Monohydrat Böhmit, aber auch neben Diaspor, vorhanden. Die Schwierigkeiten und Unsicherheiten bei der Untersuchung der Abbauprodukte treten aus folgenden drei Gründen auf [26]:

1. Der Verlauf des Abbaus hängt vom Wasserdampfdruck ab, der im Einzelkorn während des Abbaus we-

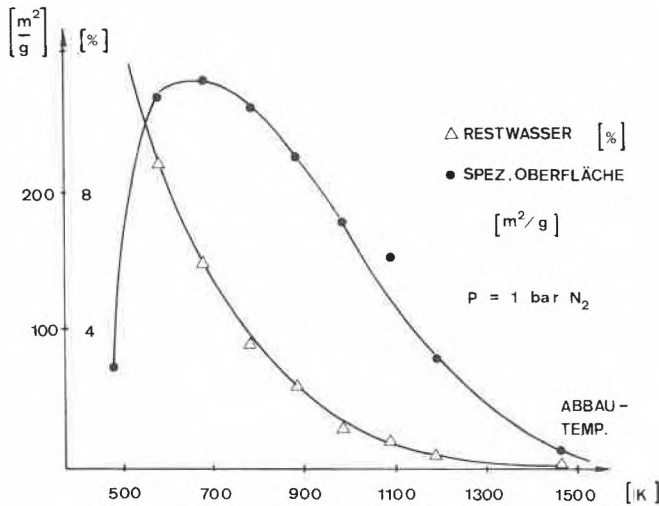


Abb. 4: Thermischer Abbau von Gove-Bauxit im Stickstoffstrom.

gen Stofftransporteffekten gegen die Kornmitte zunimmt und kaum bestimmt werden kann.

2. Die Bildung einzelner Modifikationen tritt meist nur innerhalb enger Temperaturbereiche auf, wobei die Umwandlung Monate dauern kann.

3. Beim Abbau bilden sich oft nur wenige kristalline Bereiche, was die Struktur-Aufklärung stark erschwert.

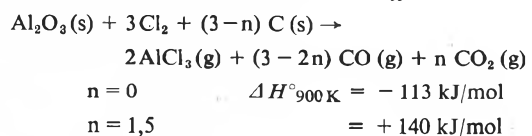
Vom Standpunkt der Reaktivität her sind vor allem die spezifische Oberfläche und der Restwassergehalt von Interesse. Letzterer, weil er bei der Chlorierung zu Chlorverlusten wegen der Salzsäurebildung führt. Als Beispiel sind die Resultate des thermischen Abbaus von Gove Bauxit im Stickstoffstrom in Abb. 4 zu sehen. Da bei der Ausbildung einer maximalen Oberfläche von ca. $280 \text{ m}^2/\text{g}$ der Restwassergehalt bei 720 K noch hoch ist (4%), wird es eine Optimierungsaufgabe sein, den besten Abbaugrad zu bestimmen. In unseren Untersuchungen wurde normalerweise bei 870 K (z. T. auch bis zu 1070 K) Tonerde, respektive Bauxit entwässert. Beim Abbau von vorentwässertem Bayer-Aluminiumhydroxid konnten bei 670 K Böhmit und vermutlich chi-Aluminiumoxid röntgendiffraktometrisch nachgewiesen werden (Guinier-de Wolff Kamera), während bei 1070 K die Reflexe von alpha-Aluminiumoxid schon schwach vorhanden sind, d. h. es ist Korund mit einem gut ausgebildeten Kristallgitter und kleiner Oberfläche gebildet worden [27, 29].

Beim Abbau von Bauxit hängen die Produkte stark von der Herkunft, respektive dem geologischen Alter ab. α -Aluminiumoxid konnte jedoch nicht vor 1170 K festgestellt werden. Vermutlich haben die Verunreinigung (z. B. die Eisenoxidphasen) einen negativen Einfluss auf die Bildung geordneter Kristallgitter und die amorphen Phasen bleiben länger stabil. Immer konnte jedoch ein Unterschied in der Oberflächenentwicklung festgestellt werden, wenn in einer Thermowaage oder in einer Wirbelschicht entwässert wurde. Auf der Thermowaage wird der gebildete Wasserdampf schneller und vollständiger weggeführt und die spezifische Oberfläche bei gleicher Temperatur war grösser.

7. Die reduzierende Chlorierung von Tonerde und Bauxit

Die Thermodynamik der reduzierenden Chlorierung hängt von den verwendeten Reduktionsmitteln ab. Als technisch wichtige Reduktionsmittel sind vor allem reiner Kohlenstoff, Kohlenmonoxid und Phosgen untersucht worden [28-31].

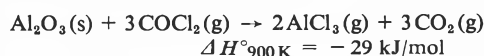
Reduktionsmittel: reiner Kohlenstoff



Reiner Kohlenstoff wird z. B. im schon erwähnten ALCOA-Verfahren vorgängig der Chlorierung durch

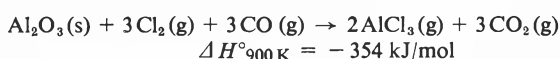
thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen auf dem Aluminiumchlorid oder Bauxit abgeschieden. Dies bedingt einen zusätzlichen Verfahrensschritt und wirkt prozessverteuernd.

Reduktionsmittel: Phosgen



Wegen seiner Giftigkeit ist Phosgen in grosstechnischen Prozessen kein gern gesehener Reaktionspartner. Zudem zersetzt es sich oberhalb 970 K rasch.

Reduktionsmittel: Kohlenmonoxid



Im Rahmen dieser Arbeit wird vor allem über Kohlenmonoxid als Reduktionsmittel berichtet, wobei aber Messungen mit anderen Reaktanden zum Vergleich herangezogen werden. Ein Blick auf die freien Reaktionsenthalpien (Abb. 5) der reduzierenden Chlorie-

rung verschiedener Oxide mit Chlor und Kohlenmonoxid zeigt, dass Eisenoxid Fe_2O_3 theoretisch viel leichter chlorierbar sein sollte als Al_2O_3 . In der Praxis wird aber gefunden, dass offenbar Hämatit weniger zugänglich oder besser kristallin und damit weniger reaktionsfähig ist, so dass alle Chloride gleichzeitig gebildet werden und zum vorgängig geschilderten Trennproblem Anlass geben. Der Vergleich verschiedener Reduktionsmittel ergibt eine Bevorzugung des reinen Kohlenstoffs bei höheren Temperaturen. Gleichzeitig ist daraus ersichtlich, dass die Reaktion ohne Reduktionsmittel praktisch nicht abläuft (Reaktionen 7 und 8 in Abb. 5).

Zur Ermittlung der Kinetik der Chlorierung wurde Bayer-Aluminiumhydroxid und Sierra-Leone-Bauxit bei 1070 K kalziniert und anschliessend chloriert. Die Eigenschaften der beiden Edukte nach der Kalzination waren gemessen worden:

Provenienz	Bayer-Tonerde	Sierra-Leone-Bauxit
Korndurchmesser [μm]	40-100	50
Porosität	0,55	
BET-Oberfläche [m^2/g]	123	110
Restwassergehalt [%]	0,09	1,67

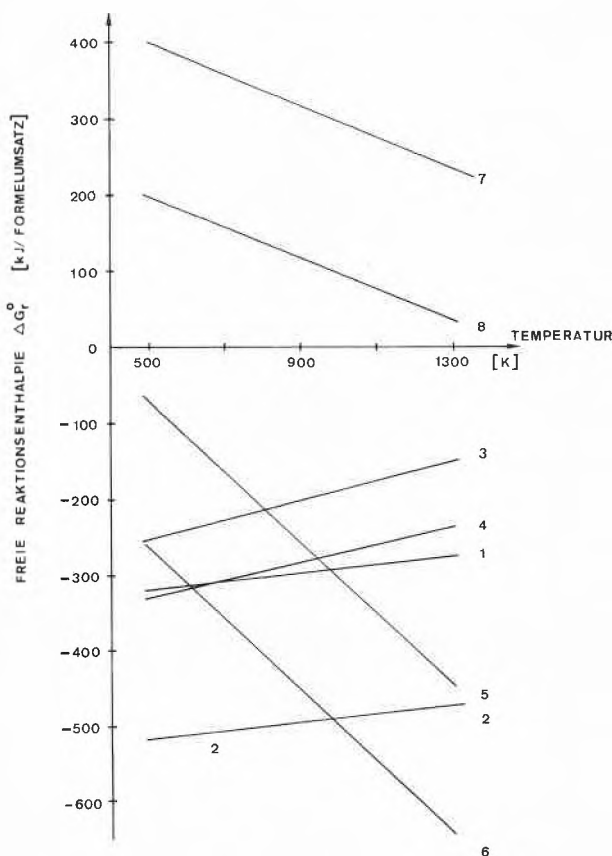


Abb. 5: Freie Reaktionsenthalpien.

- 1 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{Cl}_2(\text{g}) + 3\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{AlCl}_3(\text{g}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$
- 2 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{Cl}_2(\text{g}) + 3\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{FeCl}_3(\text{g}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$
- 3 $\text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SiCl}_4(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$
- 4 $\text{TiO}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{TiCl}_4(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$
- 5 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{Cl}_2(\text{g}) + 3\text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{AlCl}_3(\text{g}) + 3\text{CO}(\text{g})$
- 6 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{Cl}_2(\text{g}) + 3\text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{FeCl}_3(\text{g}) + 3\text{CO}(\text{g})$
- 7 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{AlCl}_3(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g})$
- 8 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{FeCl}_3(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g})$

Die Tonerdechlorierung erfolgte mit einem äquimolaren Gemisch von CO/Cl_2 . Aufgrund einer Abschätzung nach den Kriterien von Weisz und der Resultate mit verschiedenen Gasgeschwindigkeiten und Korngrössen wurden externe Stofftransporteinflüsse nicht erwartet.

UMSETZUNGSGRAD x(-)

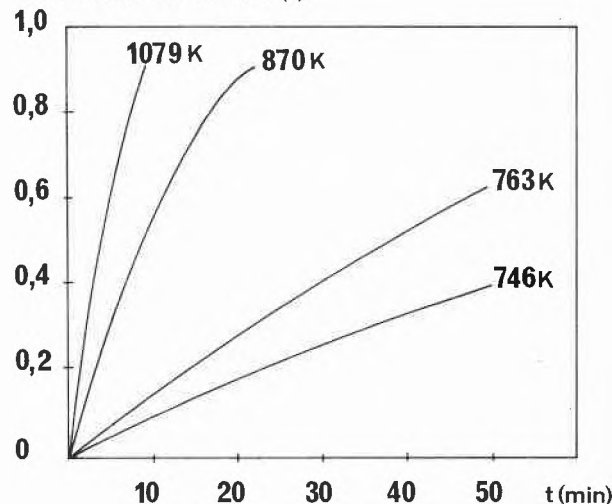


Abb. 6: Umsatzkurven der Chlorierung von Aktivtonerde mit Kohlenmonoxid und Chlor.

Aus typischen Umsatzkurven (Abb. 6), gemessen mit einer Cahn-Waage, geht hervor, dass die globale Reaktionsgeschwindigkeit bis zu einem Umsetzungsgrad von etwa 0,8 konstant ist. Bis zu diesem Moment ist auch die spezifische Oberfläche praktisch konstant. Bei tiefen Temperaturen ist die Reaktionsgeschwindigkeit stark

von der Temperatur abhängig, bei hohen Temperaturen nur noch wenig. Dies deutet bereits auf eine Änderung der Aktivierungsenergie, resp. eine Änderung des geschwindigkeitslimitierenden Schrittes hin.

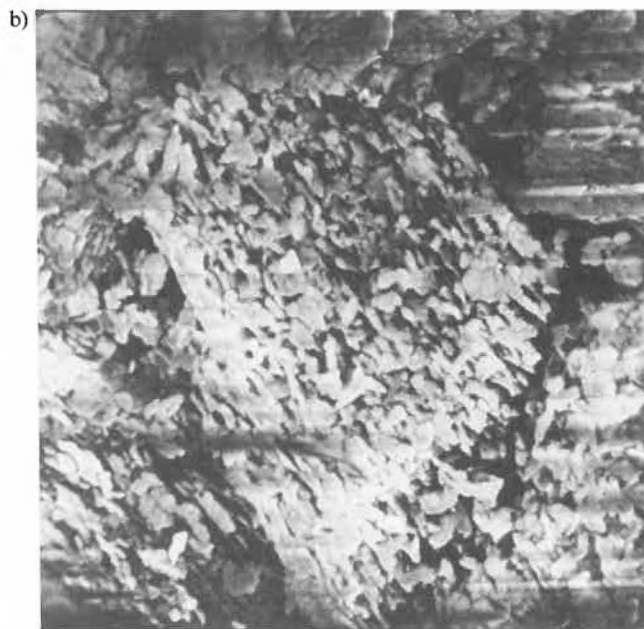
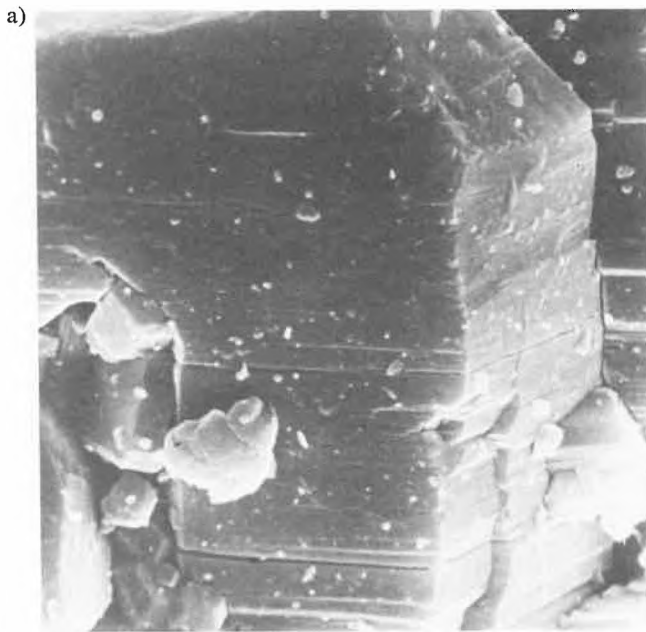


Abb. 7: Elektronenmikroskop-Aufnahmen von Aktivtonerde. Bayertonerde bei 770K entwässert.
 a) Vor dem Chlorieren;
 b) Bildkantenlänge 25 μm; bis zu einem Umsatz von 70% reduzierend chloriert.

Wie Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen zeigen (Abb. 7), bleibt bis zu einem hohen Umsatz die Korngröße konstant und das Korn wird entlang von Gitterebenen angegriffen und sozusagen ausgehöhlt. Diese Beobachtung wird durch die Messung der spez. Oberfläche mittels der BET-Methode (N₂-Adsorption) bestätigt. Die Kornform bleibt praktisch erhalten. Die Risse und Makroporen werden zwar erweitert, aber da

es sich nicht um Zylinderporen handelt, ist die spezifische Oberfläche nur wenig von der Porengröße abhängig. Ähnliche Beobachtungen wurden beim Verbrennen von Koks gemacht, wo offensichtlich auch parallele Spalten einfach erweitert werden und die spezifische Oberfläche bis zu einem hohen Umsatz konstant bleibt.

Definiert man als Reaktionsgeschwindigkeit die Massenänderung pro Zeiteinheit und Einheit der inneren Oberfläche zur Zeit *t*

$$r_s = \frac{-dm}{S_T(t) dt}$$

- r_s* Reaktionsgeschwindigkeit [g/m²s]
- m* Masse des Feststoffs [g]
- S_T(t)* Innere Oberfläche zur Zeit *t* [m²]
- t* Reaktionszeit [s]

oder ausgedrückt mit dem Umsatz,

$$r_s = \frac{dx}{(1-x)S(t)dt}$$

- x* Umsatz = $1 - \frac{m}{m_0}$
- m₀* Masse des Feststoffs zur Zeit *t* = 0 [g]
- S(t)* spez. Oberfläche zur Zeit *t* [m²/g]
- S_T(t)* = *S(t)* *m₀* (1 - *x*)

so lassen sich die Resultate nicht mit einem einfachen Gesetz korrelieren. Der für gasförmig-fest Reaktionen oft beobachtete Zusammenhang [32]

$$r'_s = \frac{dx}{(1-x)^{2/3}S(t)dt} = k p_{CO} p_{Cl_2}$$

führt aber zu einer guten Beschreibung des Reaktionsverlaufs. Die Temperaturabhängigkeit der so definier-

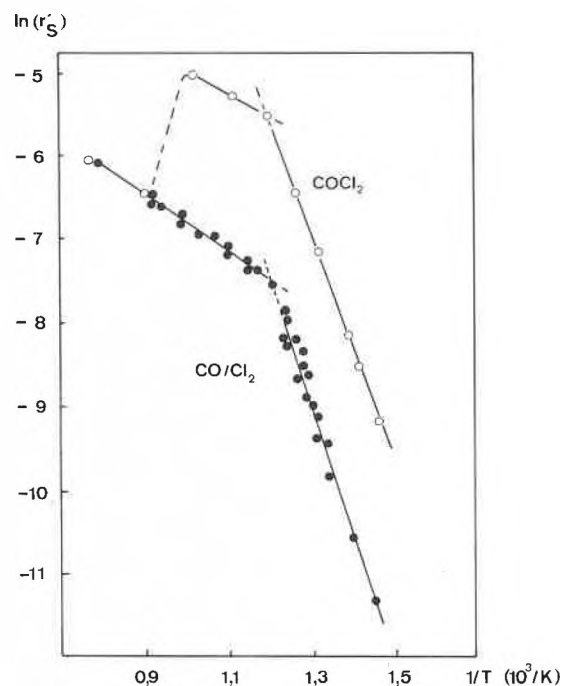


Abb. 8: Temperaturabhängigkeit der Chlorierungsgeschwindigkeit von Tonerde mit Chlor/Kohlenmonoxid und mit Phosgen.

ten Reaktionsgeschwindigkeit (Abb. 8) im Bereich von 700–1200 K mit einer Reaktionsordnung von je eins bezüglich den Partialdrücken von Kohlenmonoxid und Chlor p_{CO} , p_{Cl_2} zeigt eindeutig, dass bei ca. 820 K der geschwindigkeitskontrollierende Schritt ändert und mit grosser Wahrscheinlichkeit eine Porendiffusionskontrolle oder Desorptionskontrolle (Desorption von AlCl_3) auftritt. Die Aktivierungsenergie für den kinetisch kontrollierten Teil beträgt 135 ± 13 kJ/mol, für den stofftransportkontrollierten Bereich oberhalb 820 K 29 ± 6 kJ/mol.

Aus Vergleichsmessungen mit reinem Phosgen als Chlorierungsmittel ist ersichtlich, dass (wie auch in der Literatur erwähnt [33]) die Reaktionsgeschwindigkeit stark zunimmt, die Aktivierungsenergie aber etwa gleich ist wie bei der Chlorierung mit CO/Cl_2 (111 ± 4 kJ/mol). Der Unterschied der Chlorierungsgeschwindigkeit ist aber primär durch die höhere Eduktgaskonzentration im Falle von Phosgen bedingt, welche aufgrund der Reaktionsordnung bei Normaldruck z. B. eine viermal höhere Reaktionsgeschwindigkeit ermöglicht:

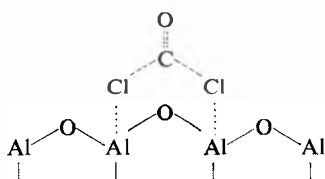
für ein äquimolares Gemisch von CO/Cl_2 bei einem Totaldruck von 1 bar:

$$r'_s = k \cdot 0,5 \text{ bar CO} \cdot 0,5 \text{ bar Cl}_2 = 0,25 k$$

oder für reines Phosgen COCl_2 , bei einem bar Totaldruck

$$r'_s = k \cdot 1 \text{ bar COCl}_2 = k$$

Auch bei Phosgen ist im Bereich um 820 K eine Änderung des kontrollierenden Schrittes zu beobachten. Sollte die Chlorierung in beiden Fällen über den von *Milnes* postulierten «Phosgen-Typ»-Komplex ablaufen,



so hätte diese Komplexbildung die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit nicht stark beeinflusst. Bei Phosgen müsste ein solcher Adsorptionskomplex wesentlich begünstigt sein. Oberhalb von etwa 940 K wird die Zersetzung von Phosgen relevant und bei 1100 K entspricht die Chlorierungsgeschwindigkeit wieder derjenigen mit Kohlenmonoxid und Chlor. Diese Tatsache deutet erneut darauf hin, dass die Porendiffusion in diesem Bereich geschwindigkeitskontrollierend wirkt, und dass das dissoziierte Phosgen in Form von Kohlenmonoxid und Chlor diffundieren muss.

Aus Literaturangaben und eigenen Untersuchungen lässt sich die nachstehende Schlussfolgerung ziehen: Die Chlorierung von Aluminiumoxid mit Kohlenmonoxid und Chlor mit anschliessender Elektrolyse des Aluminiumchlorids scheint eine gangbare Alternative zum bestehenden Bayer-Hall-Héroult-Prozess zu bilden. Die Einführung wird somit weniger von techni-

schon Problemen als von ökonomischen Überlegungen abhängen.

Abschliessend bleibt mir die angenehme Pflicht, meinen Mitarbeitern, PD Dr. *A. Baiker*, Dr. *Hanspeter Müller*, Dr. *H. Geisser* und *Joachim Bäckert* für ihren Beitrag zu dieser Arbeit zu danken. Herrn Dr. *H. P. Alder* von der Schweiz. Aluminium AG danke ich für die vielen wertvollen Anregungen. Dem Schweiz. Aluminiumfonds und dem Fonds für die Förderung der Schweiz. Volkswirtschaft durch wissenschaftliche Forschung danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Referenzen

- 1 *P. H. Müller*: Schweiz. Aluminiumrundscha, 29/4 (1979) 146.
- 2 Zitiert in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Band 7 (1974) 252 ff.
Siehe auch «Die Notiz über das Aluminium» von Prof. *Wöhler*, in den Annalen der Chemie und Pharmazie 93 (1835) 365, dem *Deville* aus Paris eine Medaille aus Aluminium zustellte.
- 3 *K. Bielfeldt*: Erzmetall 21 (1968) 547.
- 4 *K. Bielfeldt, J. Lotze* und *G. Winkhaus*: Erzmetall 31 (1978) 105.
- 5 Neue Zürcher Zeitung Nr. 38, 15. 2. 1977.
- 6 *K. Grjotheim, C. Krohn* und *H. Oye*: Aluminium 51 (1975) 634.
- 7 *W. Schmidt-Hatting*: Erzmetall 21 (1968) 317.
- 8 *J. M. Bouchard*: Journal du Four Electr. 6 (1978) 24.
- 9 *L. M. Forster, A. Long* und *M. S. Hunter*: J. Amer. Cer. Soc. 39 (1956) 1.
- 10 *P. T. Stroup*: Trans. Met. Soc. AIME 230 (1964) 356.
- 11 *W. L. Worrell*: Can. Metallurgical Quarterly 4 (1965) 87.
- 12 US-Patente 2776884/3251676/3607221/3971653/4033757/4049425.
- 13 *Grjotheim, C. Krohn* und *H. Oye*: Aluminium 51 (1975) 697.
- 14 US-Patente 3725222/3745106/3755099/3761365/3811916/3842163/3959439/4039647/4108741/4159928.
- 15 *P. Gros*: Inst. Min. Met. (London) Symposium on Refining Non-Ferrous Metals (1949) 461.
- 16 US-Patente 3235376/3243282/3311363/3336731/3351461/3495813.
- 17 *T. Förland* et al.: Acta Chem. Scand. A28 (1974) 226. US-Patent 2843475.
- 18 US-Patent 2835566.
- 19 *E. I. Kharzanov* et al.: Legkie Metal 4 (1935) 1.
- 20 *R. Keller*: Argonne Nat. Lab., US Dept. of Energy. Private Mitteilung.
- 21 US-Patent 3918960.
- 22 *J. Bäckert* und *W. Richarz*: Chimia 35 (1981) 186.
- 23 Bundesanstalt für Bodenforschung Hannover; Deutsches Institut für Wirtschaftsforschung Berlin. Untersuchung über Angebot und Nachfrage mineralischer Rohstoffe. III Aluminium (1973).
- 24 US-Patent 3893899/3904494/4133727.
- 25 *P. Pollak*: Diss. ETH Nr. 3246 (1962).
- 26 *W. Hüttig* und *H. Ginsberg*: Z. anorg. allg. Chem. 278 (1955) 93.
- 27 *H. P. Müller*: Diss. ETH Nr. 5833 (1976).
- 28 *H. P. Müller, A. Baiker* und *W. Richarz*: Helv. 62 (1979) 76.
- 29 *H. Geisser*: Diss. ETH Nr. 6428 (1979).
- 30 *H. P. Müller, H. P. Alder, A. Baiker* und *W. Richarz*: Chemie-Ing.-Technik 51 (1979) 124.
- 31 *H. P. Alder, H. Geisser, A. Baiker* und *W. Richarz*: Trans. Met. Soc. AIME Paper Selection (1979) 337.
- 32 *P. Barret* et al.: Compt. rend. Acad. sci. 248 (1959) 2862.
- 33 *J. Hill* und *W. Dürrwächter*: Angew. Chemie 72 (22) (1960) 850.
- 34 *D. J. Milne*: Proc. Australas. Inst. Min. Metall. 260 (12) (1976) 23.