

## Die schweizerische Aluminiumerzeugung

Von Prof. Dr. A. VON ZEIERLEDER, Direktor des Forschungsinstitutes der AIAG in Neuhausen

Das Aluminium nimmt in der schweizerischen Industrie eine Sonderstellung ein, ist es doch das einzige Metall, welches in der Schweiz in solchen Mengen erzeugt wird, daß es bei gesicherter Rohstoffzufuhr nicht nur den gesamten Schweizer Bedarf deckt, sondern in normalen Zeiten noch erhebliche Mengen auch dem Export zur Verfügung stellen kann.

Betrachten wir auf Abb. 1 die Material- und Energiebilanz zur Erzeugung einer Tonne Aluminium, so sehen wir, daß auf der einen Seite zur Erzeugung von 2 Tonnen Tonerde

4 Tonnen Bauxit

24 Millionen cal entsprechend 6 Tonnen Braunkohle

0,12 Tonnen Soda

benötigt werden. Auf der andern Seite erfordert die Erzeugung einer Tonne Aluminium

2 Tonnen Tonerde

0,6 Tonnen Elektroden mit einem Energieaufwand von 1,5 Millionen cal zum Kalzinieren

0,08 Tonnen Kryolith und

20 000 kWh.

Da das Hauptgewicht der Tonerdegewinnung auf der Wärmeerzeugung liegt, wird dieser Prozeß allgemein aus wirtschaftlichen Gründen an einen Ort billigen Brennstoffes verlegt, und daher kommt die Tonerdefabrikation in der Schweiz nicht in Frage. Dabei ist noch zu bemerken, daß wertmäßig dem Kostenanteil der Tonerde-Erzeugung mit 25% gegenüber demjenigen der Aluminiumelektrolyse mit 60% (der Rest entfällt größtenteils auf Kryolith und Elektrodenkoks) eine sekundäre Bedeutung zukommt. Dagegen setzt der sehr große Stromverbrauch von 20 000 kWh zur Reduktion einer Tonne Aluminium aus der Tonerde eine billige Stromversorgung voraus, so daß die schweizerischen Wasserkräfte, besonders in unsern Bergtälern, günstige Erzeugungsbedingungen liefern. Aus dieser Überlegung heraus hat sich deshalb im Wallis eine der größten Aluminiumhütten Europas angesiedelt. Bei einer jährlichen Kapazität von 30 000 Tonnen Aluminium hat Chippis einen Strombedarf von 600 Millionen kWh, welcher gegenüber der gesamten schweizerischen Stromproduktion von rund 10 Milliarden kWh (1945/1946) 6% entspricht und dem Bedarf unserer gesamten Schweizerischen Bundesbahnen gleichkommt.

Während früher zum großen Teil Rohaluminium in Masseln und Blöcken exportiert wurde, hat sich

die Schweizer Industrie, ihrem allgemeinen Bestreben entsprechend, immer mehr auf die Weiterverarbeitung auf Aluminium-Halb- und -Fertigerzeugnisse für den Export umgestellt, so daß heute neben der Rohaluminiumerzeugung etwa 120 im Verein Schweizerischer Aluminium-Industrieller zusammengeschlossener Firmen sich mit der Weiterverarbeitung dieses jüngsten Metalles beschäftigen. Daneben gibt es aber kaum ein Gebiet unserer Maschinenindustrie, in welchem das Aluminium nicht in größerem oder kleinerem Umfange Eingang gefunden hat, so daß der schweizerische Aluminiumbedarf in stetem Anstieg begriffen ist. Es muß noch besonders darauf hingewiesen werden, daß das Aluminium das einzige Metall ist, welches seit 1939 denselben Preis (Fr. 2.-- je kg) beibehalten hat, während bei allen anderen Metallen ein beträchtlicher Preisanstieg zu verzeichnen ist.

□ = 0,25 t Material

□ (gestrichelt) = 1 Million Kalorien = 1162 kWh

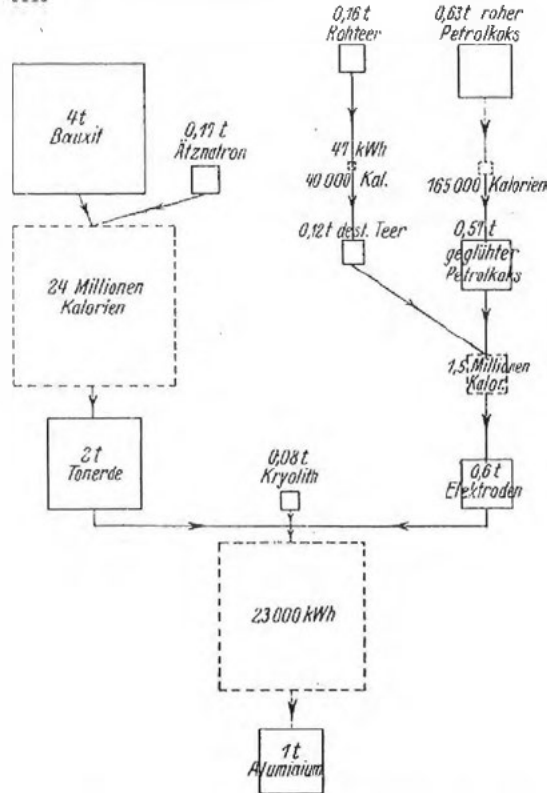


Abb. 1. Rohstoff- und Energiemenge zur Erzeugung einer Tonne Aluminium

Auch für die schweizerische Wirtschaft hat Aluminium eine beträchtliche Bedeutung. Die schweizerische Aluminiumindustrie gliedert sich in die

Hüttenbetriebe mit ihren Kraftwerken und Nebenbetrieben,

Halbfabrikatwerke, welche Bleche, Stangen, Profile, Rohre herstellen,

Gießereien,

Kesselschmieden, Metallwarenfabriken

und außer diesem engeren Rahmen der auf Aluminium spezialisierten Unternehmungen noch Hunderte von Firmen, welche Aluminium als Werkstoff für einzelne ihrer Fabrikationen verwenden.

1938, dem letzten statistisch klar erfassbaren Jahr, betrug der Totalwert des schweizerischen Exportes an Aluminium und Aluminiumwaren 73 Millionen Franken, was 5,8% des gesamten Schweizer Exportes darstellt; davon entfällt der Löwenanteil auf Rohmetall und Halbfabrikate.

Tab. 1

	% in der Erdrinde	Verbrennungswärme kcal g-Atom	Lösungspotential (Normalpotential gegen Wasserstoff) Volt
O	49,4	—	—
Si	27,7	191	—
Al	8,1	190	— 1,45
Fe	5,0	64	— 0,43
Ca	3,6	152	— 2,5
Na	2,8	50	— 2,72
K	2,6	43	— 2,95
Mg	2,1	144	— 1,87
Cu	0,01	37	+ 0,35
Zn	0,004	85	— 0,76

Die Grundlage jeder Metallerzeugung bildet die Rohstoffversorgung. Betrachten wir die Verteilung der Elemente in der Erdrinde, wie sie auf Tab. 1 zusammengestellt ist, so sehen wir, daß Aluminium nach Sauerstoff und Silicium mit 8,1% den größten Anteil an unserer Erdoberfläche hat. Bei dieser außergewöhnlich starken Verbreitung des Aluminiums ist es auf den ersten Blick verwunderlich, daß seine Gewinnung erst im letzten Jahrhundert erfolgte, während die viel weniger reichlich vertretenen Schwermetalle schon viel früher gewonnen wurden, Kupfer mit nur 0,01% der Erdrinde z. B. schon 5000 v. Chr. Betrachten wir aber auf derselben Tab. 1 die Verbrennungswärme der Metalle, so erkennen wir eine viel größere Affinität des Aluminiums zum Sauerstoff als bei den Schwermetallen. Darin liegt die Erklärung, daß Aluminium nicht wie die Schwermetalle durch einfache Reduktion mittels Kohlenstoff in der Hitze aus seinem Oxyd gewonnen werden kann. Es mußte daher nach einem andern Reduktionsmittel gesucht werden, welches eine stärkere Affinität zum Sauerstoff als Kohle hat.

Als erster fand der Däne OERSTED 1825 ein Verfahren zur Aluminiumgewinnung. Dabei erlittete er ein Gemisch von Kaliumamalgam mit Aluminiumchlorid, wobei nach der Formel



Aluminiumamalgam entsteht. Durch nachheriges Erhitzen im Wasserstoffstrom wird das Quecksilber aus dem gebildeten Aluminiumamalgam ausgetrieben. Auf seine Veranlassung führte 1827 WÖHLER in Göttingen diese Versuche weiter und verbesserte das Verfahren, indem er an Stelle von Kaliumamalgam metallisches Kalium verwendete. Aluminiumchlorid und Kalium wurden in Dampfform zur Reaktion gebracht, so daß er die Reaktionsgeschwindigkeit besser regeln konnte. Auf diese Weise gelang es WÖHLER, Aluminium in regulinischer Form zu erhalten und seine Eigenschaften näher zu untersuchen.

Zur technischen Brauchbarkeit wurden aber diese Verfahren erst 1854 durch den Franzosen SAINT-CLAIRE DEVILLE entwickelt. Dieser ersetzte das Aluminiumchlorid durch das weniger hygroskopische Natrium-Aluminium-Doppelchlorid, aus welchem er das Aluminium mittels metallischen Natriums reduzierte. Durch Verbesserung der Methoden zur Gewinnung von Natrium konnte von 1854 bis 1890 der Aluminiumpreis von anfänglich 3000 Franken je kg auf 31 Franken gesenkt werden. Neben DEVILLE hatte auch BUNSEN 1854 die Möglichkeit der elektrochemischen Reduktion des Aluminiums aus seinen Salzen erkannt. Da aber vor der Erfindung der Dynamomaschine keine Möglichkeit zur Verfügung stand, genügende Strommengen für dieses elektrochemische Reduktionsverfahren zu entwickeln, konnte dieser Weg nicht verwirklicht werden.

Erst 1886 erfanden unabhängig voneinander HEROULT in Frankreich und HALL in Amerika das elektrochemische Reduktionsverfahren von Aluminium. Da Aluminium *in statu nascendi* Wasser unter Bildung von Aluminiumhydroxyd zersetzt, kann die Aluminiumelektrolyse nur in nichtwässrigem Elektrolyt durchgeführt werden. Da die bisher bekannten organischen Elektrolyte wegen ungenügender elektrischer Leitfähigkeit bzw. Löslichkeit für die in Frage kommenden Aluminiumsalze technisch nicht brauchbar waren, griffen beide Erfinder zur Schmelzflußelektrolyse unter Benutzung von Kryolith ( $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ ) als Elektrolyt. Dieser kann bei  $1000^\circ \text{C}$  maximal 15% Tonerde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) lösen. In seiner ersten Patentanmeldung benutzte HEROULT noch Außenheizung, um die Betriebstemperatur von  $1000^\circ$  aufrechtzuerhalten. Schon bald erkannte er aber, daß bei der notwendigen Stromdichte von ca.  $1 \text{ A/cm}^2$  Anodenfläche die JOULEsche Wärme, welche beim Durchgang des Stromes durch den Elektrolyt erzeugt wird, für die Aufrechterhaltung der Betriebstemperatur bei genügender Wärmeisolation der Bäu-

der genügt. Dies scheint auch HALL erkannt zu haben.

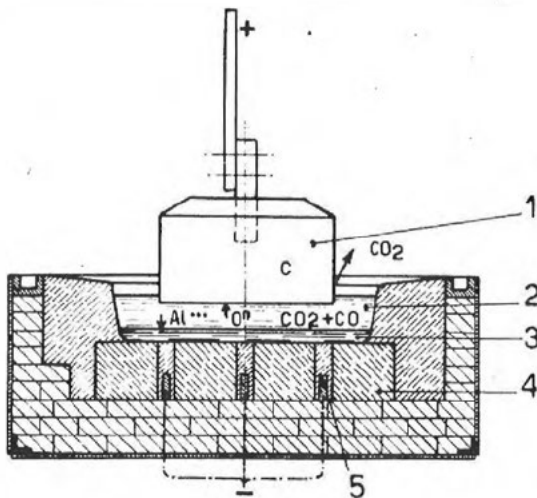


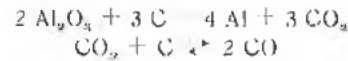
Abb. 2. Aluminium-Elektrolysezelle, schematisch

Betrachten wir auf Tab. I die elektrochemischen Lösungspotentiale der verschiedenen Metalle, so erkennen wir, daß alle Schwermetalle elektropositiver sind als Aluminium und infolgedessen bei ihrer Anwesenheit im Elektrolyt vor dem Aluminium an der Kathode abgeschieden werden. Voraussetzung für die Gewinnung reinen Aluminiums ist daher die Verwendung vollkommen schwermetallfreier Ausgangsstoffe. Während dies für den Kryolith, welcher in der Natur einzig auf Ivigtut in Grönland vorkommt, daneben aber auch synthetisch aus Natriumaluminat und Flußsäure hergestellt werden kann, leicht erreichbar ist, müssen die zur Verfügung stehenden Aluminiumerze zuerst durch ein besonderes Reinigungsverfahren von den Schwermetallverunreinigungen getrennt werden<sup>1</sup>.

Wenn wir eingangs darauf hinwiesen, daß Aluminium außerordentlich häufig in unserer Erdrinde vorkommt, so kommen doch für die wirtschaftliche Aluminiumerzeugung nur die reichsten Aluminiumminerale, die Bauxite, in Frage, welche im Mittel 60% Tonerde enthalten, während z. B. die Tone nur 30–40% Tonerde aufweisen. Da bei der Reinigung immer ein dem Rückstand entsprechender Tonerdeverlust auftritt, erhält man aus einer Tonne Bauxit 500–550 kg gereinigte Tonerde, während eine Tonne Ton nur 250–300 kg Tonerde ergibt. Daher beträgt der Rohstoffverbrauch, ausgehend von Ton, gegenüber Bauxit die doppelte Menge, und dementsprechend sind auch doppelt so große Anlagen erforderlich, so daß die aus Ton gewonnene Tonerde stets wesentlich teurer als diejenige aus Bauxit zu stehen kommt.

<sup>1</sup> Vgl. A. RAMUZ, L'évolution de l'industrie de l'alumine, Chimia 2, 75 (1948).

Betrachten wir auf Abb. 2 den Aufbau einer Aluminium-Elektrolyse, so sehen wir, daß die positive Stromzuführung über Kohlenelektroden zum Kryolithelektrolyt erfolgt. An diesen Kohlenelektroden wird der Sauerstoff der Tonerde durch die Elektrolyse depolarisiert und verbindet sich dabei mit dem Kohlenstoff zu CO<sub>2</sub>, welches bei der Betriebstemperatur von ca. 1000° C zum Teil mit weiterem Kohlenstoff wieder zu CO reduziert wird.



Die aus der Elektrolyse austretenden Anodengase haben daher gewöhnlich 60–70% Kohlensäure und 30–40% Kohlenoxyd, welches durch Luftsauerstoff nachträglich erneut zu Kohlensäure oxydiert wird. Der Elektrodenverbrauch beträgt je nach Bauart und Betriebsweise der Elektrolyse 0,5–0,6 kg je kg erzeugtes Aluminium. Da auch die in den Kohlen enthaltenen Verunreinigungen in den Elektrolyt und aus diesem in das Kathodenmetall gelangen, muß ein möglichst reiner Kohlenstoff verwendet werden. Da Graphit zu teuer ist, benutzt man hierfür vorzugsweise Petrolkoks, ein Nebenprodukt der Petrolraffination, oder Pechkoks, welcher beim Destillieren von Pech gewonnen wird.

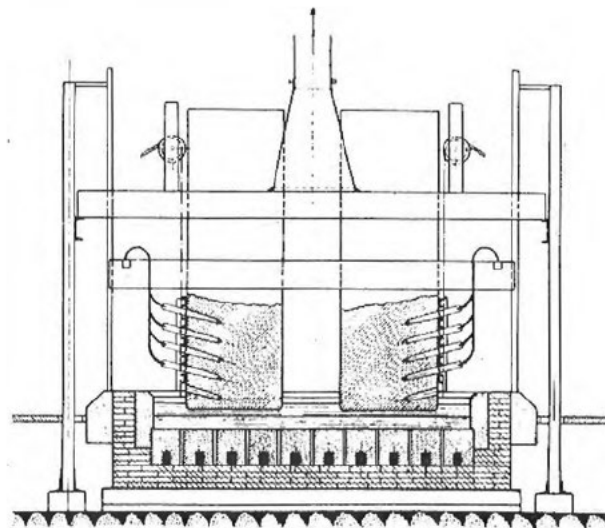


Abb. 3. Aluminium-Elektrolyse mit kontinuierlicher SOEDERBERG-Elektrode

Während früher ausschließlich zu Blöcken von 40 bis 60 kg gepreßte und kalzinierte Elektroden als Anoden benutzt wurden, ging man seit der Erfindung der kontinuierlichen SOEDERBERG-Elektrode auch bei der Aluminium-Elektrolyse teilweise zur Verwendung großformatiger SOEDERBERG-Elektroden über. Da die ungebrannte Elektrodenmasse den Strom nicht leitet, muß dieser den kontinuierlichen Elektroden im untersten gebrannten Teil durch massive Flußeisenstangen, wie auf Abb. 3 veranschaulicht

licht, zugeführt werden. Diese Stangen zieht man jeweils beim fortschreitenden Abbrennen der Elektrode aus dieser heraus, bevor ihr unteres Ende aus der Elektrode herausragt. Hierdurch wird jede Eisenaufnahme über das Bad in das Kathodenmetall vermieden. Da die Elektrodenmasse beim Erwärmen plastisch wird, muß diese in einem Aluminiumblechmantel zusammengehalten werden, welcher seinerseits durch flußeiserne Rahmen versteift wird. Auch diese Rahmen werden periodisch am unteren Ende der Elektroden entfernt und oben wieder aufgesetzt, so daß einzig der Aluminiumblechmantel mit fortschreitendem Abbrennen der Elektroden abschmilzt, wobei das Aluminium an der Kathode wieder gewonnen wird. Abb. 4 veranschaulicht eine Elektrolysenhalle mit 36 000 A SOEDERBERG-Bädern. Da der beim Brennen der Elektroden entweichende Teerdampf sowohl die Arbeiter belästigt wie auch zu Kulturschaden Anlaß geben kann, sind diese Bäder vollkommen geschlossen und die Rauchgase werden abgesaugt und in einer Absorption (Abb. 5) von schädlichen Teer- und Kryolith-Dämpfen befreit, wobei gleichzeitig wertvoller Flugstaub zurückgewonnen werden kann.

Da der geschmolzene Kryolith bei 1000° sämtliche keramischen Materialien auflöst, kann einzig Kohlenstoff als Auskleidung der Bäder verwendet werden. Wie Abb. 1 zeigt, wird der Boden meist aus gebrannten Kohlenblöcken hergestellt, während die Seiten-

wände entweder aus plastischer Elektrodenmasse, die aufgestampft und erst bei Inbetriebsetzung der Bäder eingebraunt wird, oder ebenfalls aus gebrannten Kohlenblöcken bestehen. An den Boden erfolgt der Anschluß des negativen Pols durch Einstampfen von eisernen Schienen oder Stangen zwischen oder in die Kohlenblöcke. Zur Wärmeisolation ist die Kohlenauskleidung durch ein isolierendes Mauerwerk umgeben. Die ganzen Bäder sind in flußeisernen Mänteln zusammengehalten.

Während die ersten Aluminiumelektrolysen mit 6000–8000 A betrieben wurden, ging man seit 1910 schrittweise zu immer größeren Einheiten über. Der Grund hierfür liegt vor allem in der besseren Wirtschaftlichkeit der Großelektrolyse. Wie Abb. 6 zeigt, nimmt der Platzbedarf je 1000 A mit zunehmender Stromstärke ab. Da die Aluminiumerzeugung direkt proportional zur Stromstärke ist, gilt dies auch für die produzierte Aluminiummenge. Ebenfalls geringer werden die Kosten der Bäder sowie der Stromverbrauch und der Lohnanteil. Die größten zurzeit betriebenen Bäder arbeiten mit 60 000 A.

Die theoretisch zur Zersetzung von  $Al_2O_3$  notwendige Spannung beträgt 2,16 V. Von diesen kommen noch 0,5 V für die Verbrennung der Anodenkohle durch den Sauerstoff der Tonerde in Abzug, so daß eine minimale Elektrolysespannung von 1,66 V verbleibt. In der Praxis beträgt aber die Badspannung

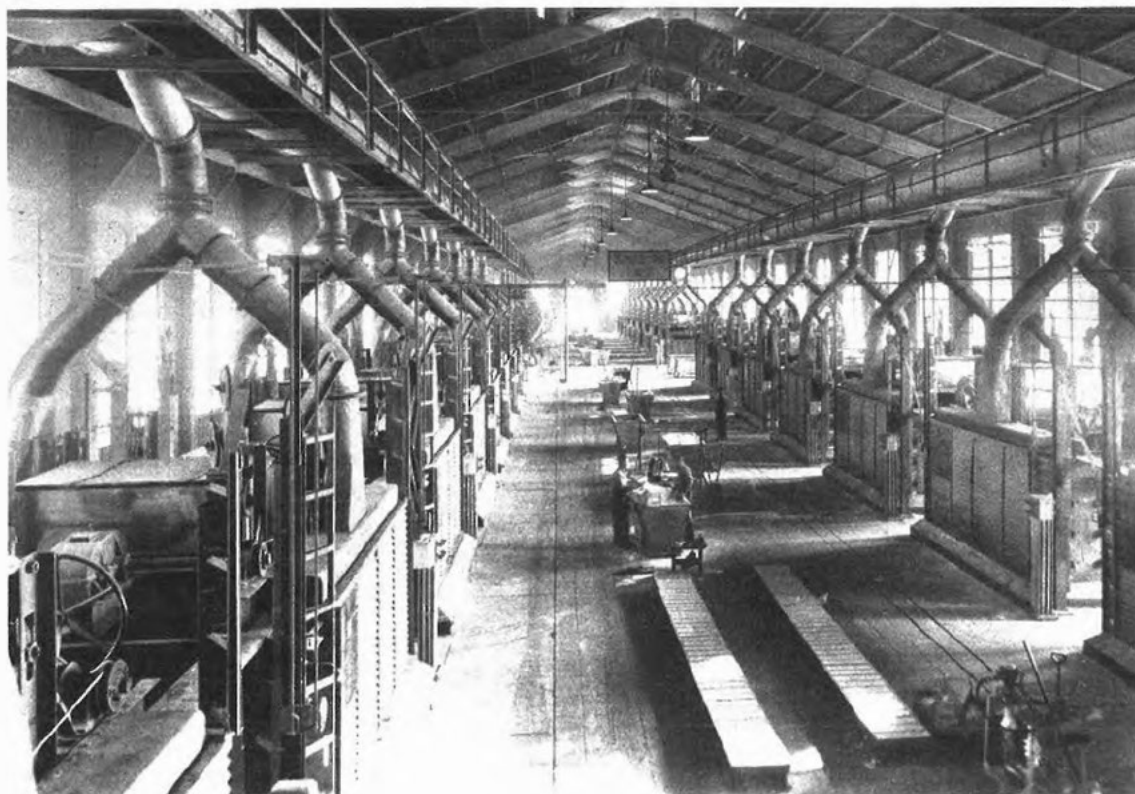


Abb. 4. Halle mit SOEDERBERG-Elektrolysen von 36 000 A

meistens ca. 5–6 V. Es ergeben sich betriebsmäßig folgende Spannungsverluste:

Für die Stromzuführung bis Unterkaute	
Anodenkohle	0,8 V
Stromdurchgang durch den Kryolith-Elektrolyt	2,0 V
Verluste im Kohlenboden und Kathodenstromanschlüssen	1,0 V
Total	3,8 V

Stellt man diese Verluste der effektiven elektrochemischen Arbeit mit 1,66 gegenüber, so entsprechen sie rund 70% der Gesamtenergie. Dabei muß aber berücksichtigt werden, daß der Spannungsverlust von 2 V im Elektrolyt notwendig ist, um die Bäder auf der Betriebstemperatur von ca. 1000° C zu halten und die ihnen neu zugeführte Tonerde auf diese Temperatur zu erhitzen und im Elektrolyt zu lösen. Der als Verlust zu buchende Spannungsabfall reduziert sich daher auf weniger als 2 V, entsprechend 40%. Um zu betriebsmäßigen Verhältnissen zu kommen, werden stets eine größere Zahl Aluminium-Elektrolysen in Serie geschaltet. Anfänglich scheute man sich vor höheren Betriebsspannungen als 100 bis 200 V und ging erst schrittweise zu immer höheren Spannungen. Mit der Einführung der Quecksilberdampfgleichrichter, deren Wirkungsgrad mit steigender Spannung besser wird, überschritt man erstmals Gleichstromspannungen von 500 V und ging zu maximal 700–800 V, wobei bis zu 150 Bäder in Serie geschaltet sind. Da die Bedienung der Bäder

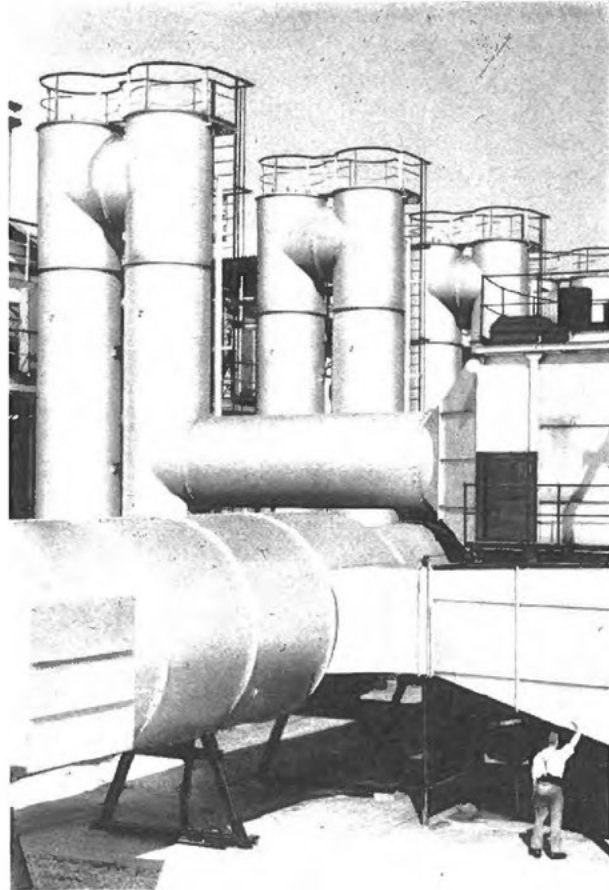


Abb. 5. Absorptionsanlage für Rauchgase

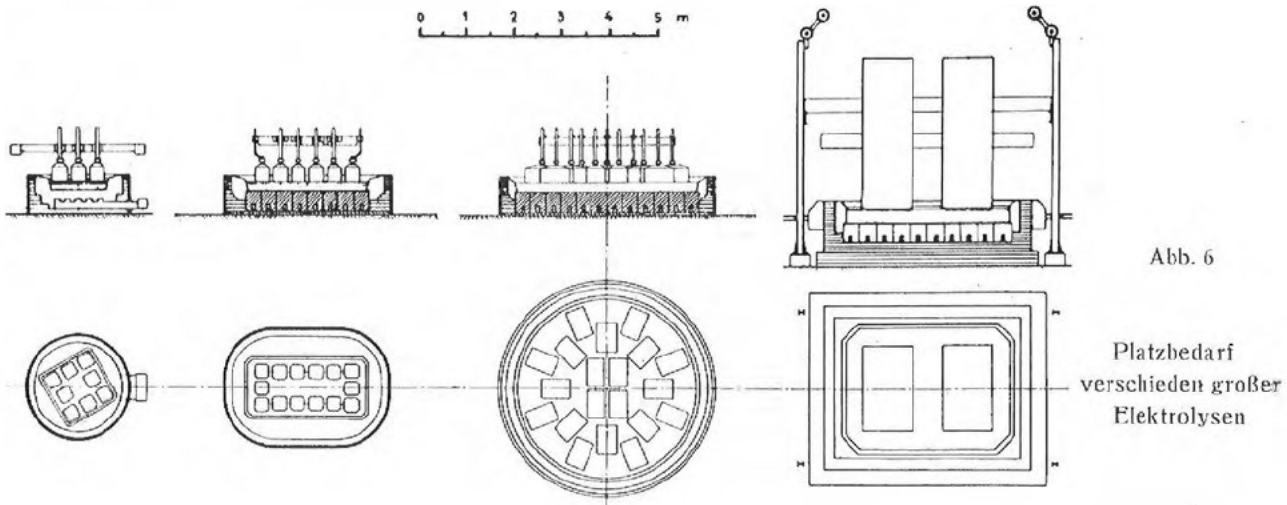


Abb. 6

Platzbedarf  
verschieden großer  
Elektrolysen

8 000	16 000	32 000	32 000	Stromstärke (Ampère)
1,63	1,27	1,20	1,18	Platzbedarf $\frac{m^2}{1000 A}$
55	110	220	220	Produktion $\frac{kg}{24 Std.}$
24	22	18	18	Energiebedarf $\frac{kWh}{kg}$
85	84	83	82	Stromausbeute %
75	60	50	45	Löhne $\frac{Arbeitsstunden}{Tonne}$



stets ohne Ausschalten des Stromes erfolgt und die Arbeiter z. B. beim Elektrodenwechsel stromführende Teile ohne Isolation anfassen müssen, ist es beachtenswert, daß diese hohen Spannungen ohne Gefährdung des Bedienungspersonals zulässig sind. Der Hauptgrund hierfür liegt in der durch die Schmelzflußelektrolyse bedingten Raumtemperatur, bei welcher der Hallenboden vollkommen trocken und daher stets gut isolierend ist.

Wie schon eingangs erwähnt, vermag der geschmolzene Kryolith maximal 15% Tonerde zu lösen, wobei diese weitgehend in Sauerstoff und Aluminium dissoziiert. Das Aluminiumkation wird an der Kathode depolarisiert und, da das spezifische Gewicht des Aluminiums größer ist als dasjenige des Elektrolyts, sammelt es sich auf dem Badboden an. Durch diese elektrochemische Arbeit verarmt der Elektrolyt allmählich an Tonerde, bis an der Anode nicht mehr genügend Sauerstoffionen vorhanden sind. In diesem Moment setzt die Zersetzung des Kryoliths ein, bei welcher Fluor an der Anode abgeschieden wird. Diese Reaktion hat zur Folge, daß die Zellenspannung sprunghaft von 5 auf 28–30 V ansteigt. Hierdurch treten nicht nur kostspielige Strom- und Kryolithverluste, sondern infolge der wesentlich größeren Betriebsspannung auch rasche Überhitzung des Bades auf, so daß dieser als Anodeneffekt bezeichnete Zustand durch rasches Einrühren von Tonerde in den Elektrolyt schnellstens beseitigt werden muß. Die früheren Vorschläge, Tonerde kontinuierlich einzurühren, haben sich nicht bewährt, da hierbei leicht eine Übersättigung des Bades über das Lösungsvermögen für Tonerde eintritt. Die Tonerde setzt sich dann, da spezifisch schwerer als der Kryolith, auf den Badboden, verschlammt diesen und verursacht dadurch höhere Übergangsspannungen mit gefährlicher Bodenerhitzung. Dagegen kann der Anodeneffekt, welcher je nach Badgröße alle 2 bis 8 Stunden auftritt, durch vorzeitiges Einrühren einer etwas reduzierten Tonerdemenge unterdrückt werden. Nur alle 24 Stunden wird die Elektrolyse so

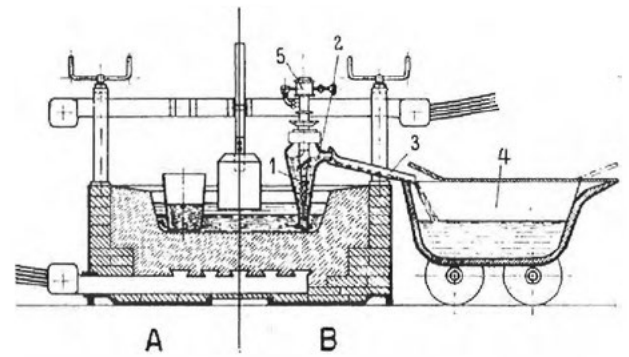


Abb. 7. A: Handschöpfen von Elektrolysen mit Schöpftiegel  
B: Mechanisches Schöpfen mit Spiralpumpe

lange ohne Einrühren betrieben, bis der Anodeneffekt auftritt. Hierdurch wird eine Übersättigung an Tonerde erfolgreich vermieden.

Das auf dem Badboden sich ansammelnde Aluminium wird periodisch aus den Bädern entnommen. Im allgemeinen erfolgt dies alle 48 Stunden. Bei kleinen Bädern wird hierzu ein unten durchlochtes Gußeisentiegel in das Bad gesetzt. Nach dem Prinzip der kommunizierenden Röhren steigt das Aluminium, wie Abb. 7 A veranschaulicht, in diesem Tiegel hoch und wird mit flußeisernen Schöpfkellen herausgeschöpft. Da diese Arbeit infolge der Betriebstemperatur der Bäder mühsam und kostspielig ist, wird an einzelnen Orten auch das Aluminium durch Abstechen aus den Bädern entnommen. Dies birgt aber die Gefahr in sich, daß bei nicht rechtzeitigem Verschließen des Abstiches auch der Kryolith mit ausläuft. Man hat daher nach mechanischen Schöpfmethoden gesucht. Bei der einen derselben wird, wie Abb. 7 B zeigt, durch eine mit Druckluftmotor betriebene Spiralpumpe das Aluminium aus den Bädern herausgepumpt. Bei der andern wird, unter Benutzung eines Vakuumkessels, das Aluminium aus den Bädern gesaugt (Abb. 8).

Da jede Elektrolysezelle als Einheit betrieben wird,

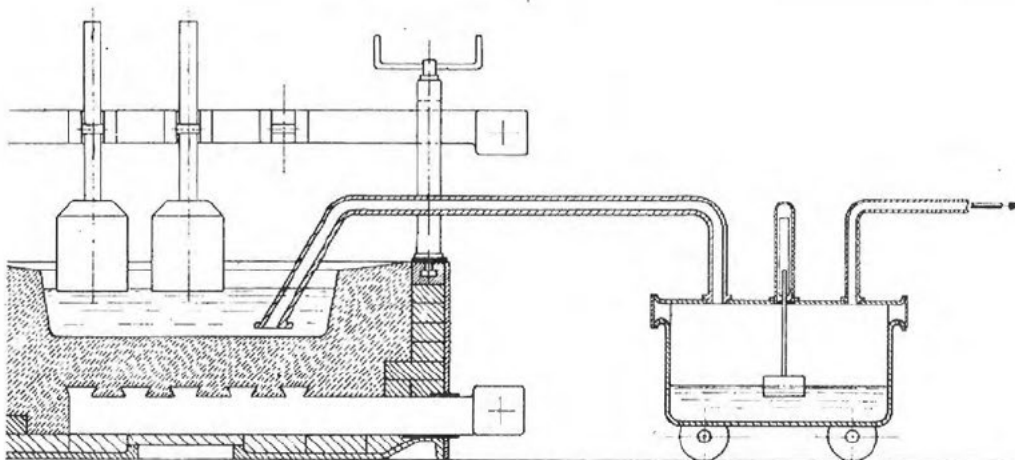


Abb. 8  
Pneumatisches Schöpfen  
mit Vakuumtopf

ist auch die Zusammensetzung des Metalles stets gewissen Schwankungen unterworfen. Um eine gleichmäßige Zusammensetzung zu erhalten, ist man daher gezwungen, das Metall der verschiedenen Bäder nach Analyse zu gattieren und entweder nochmals umzuschmelzen oder direkt flüssig in große Mischer von häufig 10—20 Tonnen Fassungsvermögen zu sammeln. Hierdurch wird eine gleichmäßige Metallquali-

tät gewährleistet. Je nach Verwendungszweck wird dann das Metall direkt vergossen oder es werden durch Zusatz bestimmter Fremdmetalle Legierungen daraus hergestellt. Während für Gießereizwecke Massen von 1—10 kg erzeugt werden, benutzt man für das Walzen Barren, welche bis zu 1000 kg und mehr erreichen, und für das Pressen von Stangen, Rohren und Profilen bis 300 kg schwere Rundbolzen.