

Legierbarkeit: Das Aluminium ist mit vielen Metallen in jedem Mengenverhältnis legierbar. Mit Natrium legiert sich das Aluminium nur in geringem Maße; es nimmt max. 0,2% Na auf. Dieser Umstand ist von besonderer Be-

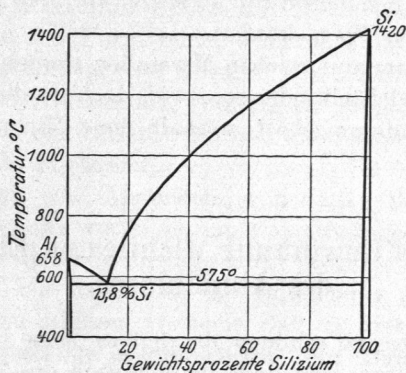


Fig. 175. Erstarrungsschaubild des Systems Aluminium-Silizium.
(Aus Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, 5. Aufl., Ergänzungsbd.)

deutung, da bei der Aluminium-Schmelzflußelektrolyse so viel metallisches Natrium entsteht, daß dem Aluminium Gelegenheit geboten wäre, weit größere Mengen von Natrium aufzunehmen.

Besondere Beachtung verdient die Legierbarkeit des Aluminiums mit Silicium, über die das folgende Zustandsschaubild unterrichtet (Fig. 175).

6. Die Gewinnungsmethoden.

a) Allgemeine Gesichtspunkte.

Das Aluminium wird nicht durch einen einfachen reduzierenden Schmelzprozeß, wie man ihn beispielsweise bei der Gewinnung des Bleis oder Eisens ausführt, gewonnen. Ein derartiges Verfahren ist nicht durchführbar, weil das Aluminiumoxyd nur unter Aufwendung sehr großer Energiemengen reduziert werden kann. Außerdem wirkt die Neigung des Aluminiums zur Bildung von Carbiden erschwerend auf die Ausführung solcher Verfahren, weil durch die Carbidbildung die Ausbeute an Aluminiummetall außerordentlich herabgesetzt wird. An diesen Schwierigkeiten sind seither auch die Versuche zur elektrothermischen Aluminiumgewinnung gescheitert. Alkalimetalle statt des Kohlenstoffs als Reduktionsmittel zu verwenden, verbietet deren hoher Preis.

So erklärt es sich, daß das Aluminium zur Zeit nur auf elektrolytischem Wege gewonnen wird.

Eine elektrolytische Abscheidung des Aluminiums aus wäßriger Lösung ist nicht möglich, da das Aluminium ein ziemlich stark elektronegatives Metall ist und daher in wäßriger Lösung an der Kathode kein Aluminium nach dem Vorgange $\text{Al}^{+++} \rightarrow \text{Al} + 3 \oplus$ abgeschieden wird, sondern Wasserstoffionen entladen werden. Bekanntlich wird ja bei einer Elektrolyse zuerst das Ion an der Kathode entladen, zu dessen Ausscheidung die geringste elek-

tromotorische Kraft erforderlich ist (Zink, das ebenfalls gegenüber dem Wasserstoff elektronegativer ist, läßt sich trotzdem aus wäßriger Lösung elektrolytisch abscheiden, weil der Wasserstoff an der Zinkkathode eine im Vergleich zur Zersetzungsspannung beträchtliche Überspannung besitzt).

Es bleibt somit für das Aluminium nur der Weg einer Elektrolyse in nicht-wäßriger Lösung übrig. Nun sind hierfür folgende Möglichkeiten denkbar:

1. Der Elektrolyt besteht aus einer Salzschmelze mit niedrigem Schmelzpunkt. Man erhält dann, da man bei Temperaturen unter dem Schmelzpunkt des Aluminiums arbeiten kann, festes Metall an der Kathode. Ein derartiges Verfahren hat sich die Aluminium-Industrie A.G. für Zwecke der Aluminiumraffination patentieren lassen. Ob dieses Verfahren praktischen Wert erhalten wird, steht noch dahin.

2. Der Elektrolyt besteht aus organischen Metallkomplexverbindungen, die bei gewöhnlicher oder nur wenig erhöhter Temperatur flüssig sind. Man kann dann an der Kathode ebenfalls festes Aluminiummetall abscheiden. Ein derartiges Verfahren soll angeblich bereits in einem Laboratorium ausgeführt worden sein. (Met. Ind., New York, 26, 383.)

3. Der Elektrolyt besteht aus einer Salzschmelze, deren Schmelzpunkt in der Nähe oder über demjenigen des Aluminiums liegt. Man elektrolysiert dann bei so hoher Temperatur, daß das abgeschiedene Metall in flüssiger Form erhalten wird. In dieser Weise arbeitet das heute wohl ausschließlich in Anwendung stehende Verfahren der Aluminiumgewinnung.

b) Roh- und Hilfsstoffe für die Elektrolyse.

A. Tonerde.

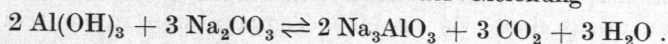
Die Aluminiumelektrolyse kann keines der natürlichen Mineralien direkt verwenden, sondern nur ein reines Tonerdeprodukt, das aus den Aluminiumerzen auf chemischem Wege gewonnen werden muß.

Die Gewinnung aus Bauxit.

Die größte Menge der zur Aluminiumerzeugung verwendeten Tonerde wird aus Bauxit gewonnen. Dieses Mineral läßt sich sowohl durch sauren als auch durch alkalischen Aufschluß verarbeiten. Der saure Aufschluß steht jedoch wohl nur dort in Anwendung, wo es sich um die Erzeugung von Aluminiumsalzen handelt, während die Gewinnung der Tonerde aus Bauxit für die Aluminiumgewinnung ausschließlich mit Hilfe des alkalischen Aufschlusses erfolgt. Auch bei diesem Aufschluß unterscheidet man zwei grundsätzlich verschiedene Wege, den trocknen und den nassen Weg.

Die Tonerde, die in der deutschen Aluminiumindustrie verarbeitet wird, ist in der weitaus größten Menge nach dem Verfahren des trocknen Aufschlusses gewonnen. Man verfährt dabei folgendermaßen: Der Bauxit, und zwar die kieselsäurearmen, infolge ihres Eisengehaltes meist roten Sorten, wird vorgebrochen und im Drehrohrofen getrocknet, um mahlfähig zu werden. Die nun folgende Zerkleinerung geschieht zweckmäßigerweise in Rohrmühlen mit Windsichtern. Der fein gemahlene Bauxit wird in Mischsilos mit Soda

gemischt, und diese Mischung den Aufschlußöfen zugeführt. Es sind dies Drehrohröfen von etwa 60 m Länge, in denen das Material einer Temperatur von 1200 bis 1400° ausgesetzt wird. Die Höhe der zum Aufschluß erforderlichen Temperatur wird durch die Art des Bauxits bedingt. Die genannte Temperatur ist z. B. für ungarischen Bauxit erforderlich. Der eigentliche Aufschlußvorgang besteht in einer Überführung der wasserunlöslichen Tonerde in lösliches Natriumaluminat nach der Gleichung



Nach Verlassen des Ofens durchläuft die Schmelze zu ihrer Abkühlung noch ein kleines Drehrohr, das mit Wasser außen berieselt wird. Die erstarrte Schmelze wird einer Mahlanlage zugeführt und von da in große Laugebottiche gebracht, die mit einem Rührwerk ausgerüstet sind. Zur Lösung des Natriumaluminats verwendet man einen Teil der in einem späteren Abschnitt des Verfahrens anfallenden Sodalauge, Heißwasser und Heißdampf. Man setzt etwas Kalk zu, um Kieselsäure als Calciumaluminiumsilikat abzuscheiden, das sich dann mit dem Eisenoxydhydrat in dem Rückstand, dem sog. Rotschlamm, findet.

Dieser Rotschlamm findet zum Teil als Gasmasse Verwendung, zum Teil wird er auf Anstrichfarben verarbeitet. Da der Titangehalt des Bauxits sich in dem Rotschlamm wiederfindet, kann dieses Nebenprodukt das Ausgangsmaterial für eine Titangewinnung bilden, ebenso kann man bei der Verarbeitung vanadiumhaltiger Bauxite die Gewinnung von Vanadium aus dem Rotschlamm vornehmen.

Der weitere Verlauf der Tonerdegewinnung ist der gleiche wie bei dem als Bayer-Verfahren bekannten Prozeß. Von diesem unterscheidet sich das oben skizzierte Verfahren durch den Aufschluß im Trommelofen, während nach Bayer der Bauxit nach erfolgter Röstung und Zerkleinerung im Autoklaven mit Natronlauge aufgeschlossen wird. Hierauf wird ebenfalls auf Filterpressen der Rotschlamm abfiltriert.

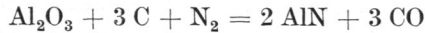
Das Filtrat, die Natriumaluminatlauge, bringt man in große Rührbottiche, in denen durch Rühren das Aluminat hydrolytisch gespalten wird unter Abscheidung von Tonerdehydrat.

Zur Einleitung dieser Reaktion ist es erforderlich, die Lösung durch Zusatz von etwas Tonerdehydrat aus einer vorangegangenen Fällung zu impfen. Auf diese Weise rührt man etwa 60% der in der Lösung vorhandenen Tonerde aus und erhält dabei ein Produkt von großer Reinheit. Das Tonerdehydrat wird meist auf Trommelfiltern abfiltriert, die sich für diesen Niederschlag besser eignen sollen als Filterpressen; letztere benutzt man dagegen, wie oben erwähnt, bei der Filtration des Rotschlammes. Das Filtrat von dem ausgerührten Aluminiumhydroxydniederschlag enthält noch 40% der Gesamtmenge der Tonerde. Um diese noch zu gewinnen, wird in die Lösung Kohlensäure eingeleitet. Hierdurch fällt der Rest als Aluminiumhydrat aus, während durch die Kohlensäure wieder Soda entsteht; es findet also Ablauf der zur Bildung von Na-Aluminat führenden Reaktion (s. oben) in umgekehrter Richtung statt. Das in dieser zweiten Fällung gewonnene Tonerdehydrat ist nicht ganz so rein wie das nur durch Ausrühren gewonnene Produkt, da die geringen Mengen an Kieselsäure, die in der Aluminatlauge in Lösung sind,

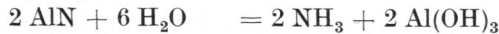
hier mit ausfallen. Die nach der Fällung mit Kohlensäure abfiltrierte Sodalaugue wird zur Rückgewinnung der Soda eingedampft. Hierbei kann es unter Umständen wirtschaftlicher sein, die regenerierte Soda nicht wieder in den Prozeß zum Aufschluß zurückzuführen, sondern sie in marktfähige Kristallsoda überzuführen und den Aufschluß mit frischer Rohsoda durchzuführen. Die von den beiden Fällungen herrührenden Filtrerrückstände werden schließlich im Drehrohrofen geglüht, um das für die Aluminiumerzeugung geeignete Tonerdeprodukt zu erhalten.

Eine ganze Anzahl von Verfahren zur Tonerdegewinnung aus Bauxit wurde in Vorschlag gebracht. Erwähnt sei das Verfahren von Peniakoff, bei dem der Aufschluß statt mit Soda mit Natriumsulfat und Kohle vorgenommen wird.

Noch ein anderes Verfahren sei hier genannt, da sich dieses in seinen ersten Operationen wesentlich von allen anderen unterscheidet, wenn es auch die großen Erwartungen, die man an seine Erfindung geknüpft hatte, nicht zu erfüllen vermochte. Es ist dies das Serpek-Verfahren, dessen Eigenart auf den Reaktionen



und



beruht. Die erste Reaktion ist stark endotherm, es ist also erforderlich, das Verfahren bei hohen Temperaturen durchzuführen, jedoch kann durch gewisse Zusätze die Nitridbildungstemperatur etwas herabgesetzt werden. Da zu diesen katalytisch wirkenden Zusätzen Eisenoxyd gehört, ist für die Durchführung des Verfahrens die Verwendung von rotem Bauxit besonders vorteilhaft. Immerhin liegen die Temperaturen so hoch, daß ein großer Teil der Verunreinigungen sich verflüchtigt, während Aluminiumnitrid selbst bei den Temperaturen des elektrischen Lichtbogens noch kaum flüchtig ist. Zur Überführung des Aluminiumnitrids in Tonerde unter gleichzeitiger Gewinnung des Ammoniaks kocht man zweckmäßigerweise mit Alkalilösung. Hierdurch erhält man das Aluminium als Aluminat, das man von dem noch vorhandenen Eisen durch Filtration trennen kann. Die Weiterverarbeitung der Aluminatlösung erfolgt dann wie bei dem Bayer-Verfahren. Für den basischen Aufschluß verwendet man, um keinen zu hohen Verbrauch an den teuren alkalischen Zuschlägen zu haben, möglichst kieselsäurearme Bauxite. Bei der

Gewinnung von Tonerde aus anderen Mineralien

liegen die Verhältnisse günstiger für den sauren Aufschluß, da der höhere Kieselsäuregehalt dieser Rohstoffe einen zu großen Aufwand an Alkalien bedingen würde. Um Ton auf Tonerde zu verarbeiten, wird man daher mit Säure aufschließen, wobei man je nach den örtlichen Verhältnissen der Schwefelsäure oder der Salzsäure den Vorzug geben wird. Die Entscheidung ist im wesentlichen von wirtschaftlichen Gesichtspunkten abhängig, technisch sind jedenfalls beide Verfahren durchführbar; das gilt auch von dem alkalischen Aufschluß des Tons, den man mit einem Gemisch von Kalk und Soda durch-

führen kann. Während der Kriegszeit sind in Deutschland Versuche zur Verarbeitung des Tons auf Tonerde auf verschiedenen Wegen, auch solche in größerem Maßstabe, durchgeführt worden, da man mit dem Eintritt eines Mangels an Bauxit rechnen mußte. Da ein solcher Mangel indes nicht eintrat, ist die Verwendung des an sich billigeren Tones an Stelle von Bauxit nicht in einen Dauerbetrieb übertragen worden.

Nur nach dem Aufschlußverfahren mit Salzsäure sind größere Mengen Tonerde aus Ton hergestellt worden, und das Verfahren ist dabei so entwickelt worden, daß es technisch und wirtschaftlich durchgeführt werden kann. Nach diesem Verfahren wird der durch Zerreißen grob zerkleinerte Ton einem Glühprozeß im Drehrohrofen unterworfen, wobei die richtige Durchführung des Glühens von wesentlichem Einfluß auf den folgenden Löseprozeß ist.

Der geglühte Ton wird in Salzsäure eingetragen, wobei die Reaktion so viel Wärme entwickelt, daß die Lösung in kurzer Zeit vollendet ist. Die anschließende Filtration von der Kieselsäure und dem unaufgeschlossenen Teil des Tons vollzieht sich leicht, leichter als bei dem Aufschluß mit Schwefelsäure; die Titansäure bleibt im Rückstand. Die Aluminiumchloridlösung enthält das Eisen als gelöstes Eisenchlorid. Durch Einengen der Lauge fällt das Aluminiumchlorid aus. Durch Auswaschen mit Salzsäure läßt sich das Eisen aus dem Salzbrei von Aluminiumchlorid weitgehend auswaschen. Das so gereinigte Salz wird in einem Drehrohr der thermischen Zersetzung unterworfen, wobei man reine Tonerde erhält und die Salzsäure in Kondensationstürmen zurückgewinnt. Die bei dieser Zersetzung entweichende Salzsäure soll praktisch vollständig wiedergewonnen werden; dagegen wird man die Salzsäure verlorengeden, die man mit der Lauge entfernen muß, die sich genügend an Eisen angereichert hat, sofern es nicht gelingt, auch diese Lauge noch aufzuarbeiten. Gegenüber dem Aufschluß mit Schwefelsäure hat das Verfahren mit Salzsäure den Nachteil, daß die Apparaturen aus Steinzeug oder mit Gummiüberzug hergestellt sein müssen, dagegen den Vorteil, daß die Zersetzung bei niedrigerer Temperatur vor sich geht und daß die Rückgewinnung der Säure sich einfacher gestaltet.

Zur Verarbeitung kalireicher Tone ist der Aufschluß mit Schwefelsäure in Vorschlag gebracht worden. Von dem bei diesem Verfahren entstehenden Kalialaun ausgehend, macht man auch das Kalium nutzbar, was für Länder, die an Kalisalzen arm sind, von Bedeutung sein kann.

Aus diesem Grunde hat man auch in Italien die Verarbeitung des Leucit auf Tonerde aufgenommen. Das leucitführende Gestein wird zu diesem Zwecke zunächst einer magnetischen Aufbereitung unterworfen, wodurch man ein ziemlich reines Leucitprodukt erhält, das man mit Salzsäure behandelt. Hierbei geht das Aluminium und das Kalium in Lösung. Bei der folgenden Abkühlung der Salzlösung scheidet sich zunächst das Chlorkalium aus und wird von der Aluminiumlösung getrennt. Um das Aluminiumchlorid abzuscheiden, wird gasförmige Salzsäure zugeführt; von diesem Augenblick an verläuft das Verfahren dann ebenso, wie es bei der Verarbeitung des Tones bereits geschildert wurde.