



Energieeffizienz in der Al-Gewinnung: Hall-Héroult-Prozess vs carbothermische Reduktion

Dipl.-Ing. Christoph Kemper
Dipl.-Ing. Maik Ridderbusch
Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. Bernd Friedrich

Dr. Efthymios Balomenos
Ass. Prof. Dimitios Panias
Prof. Ioannis Paspaliaris

IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling
RWTH Aachen University
Intzestraße 3
52056 Aachen

NTU-Athens
School of Mining and Metallurgical Engineering
Laboratory of Metallurgy
Zografou 15780, Greece

1 Einleitung

Mit einem Anteil von 8 % ist Aluminium das dritthäufigste Element in der Erdkruste und das am meisten vorkommende Metall. Das Leichtmetall gewinnt mit seinen vielen positiven chemischen und physikalischen Eigenschaften stetig an Bedeutung und wird in zahlreichen Anwendungsbereichen eingesetzt. Die weltweite Produktion von Primäraluminium lag im Jahr 2010 bei ca. 42,6 Millionen Tonnen bei einer installierten Produktionskapazität von ca. 53,6 Millionen Tonnen [1]. Die Prozessroute der primären Aluminiumherstellung besteht bis heute aus der Kombination des Bayer-Verfahrens und der von Hall und Héroult gegen Ende des 19. Jahrhunderts entwickelten Schmelzflusselektrolyse. In einer „cradle to gate“ Umweltbilanz wird die komplette Prozesskette unter Berücksichtigung der Rohstoffgewinnung, der Aufbereitung und des Transports betrachtet. Es ergibt sich ein Brutto Energiebedarf von 211 MJ/kg primär erzeugten Aluminiums bei einem „global warming potential“ (GWP) von 22,4 kg CO₂äquiv/kg Al [2]. Die primäre Aluminiumindustrie verbraucht ca. 1 % der weltweit produzierten elektrischen Energie und ca. 7 % der gesamten industriell genutzten elektrischen Energie [3]. Diese äußerst energie- und kostenintensive Herstellungsweise gab seither stetigen Anlass den konventionellen Produktionsprozess durch ein alternatives Gewinnungsverfahren zu substituieren. Da die Schmelzflusselektrolyse näherungsweise zweidrittel des gesamten Energiebedarfs der primären Aluminiumherstellung ausmacht und für ca. 2,5 % [4] der weltweiten anthropogenen CO₂-äquivalenten Emissionen verantwortlich ist, steht der Prozessschritt der Gewinnung von Aluminium aus Aluminiumoxid im Fokus der Forschung und Entwicklung. In der Vergangenheit sind sämtliche Bemühungen Aluminium alternativ in den verschiedensten Aggregaten und Prozessen herzustellen erfolglos geblieben bzw. haben es nicht bis zur großtechnischen Anwendung geschafft. Beispiele dafür sind die Chlorierung von Aluminiumoxid mit anschließender Elektrolyse von Aluminiumchlorid oder die elektrolytische Zersetzung von Aluminiumoxid unter Verwendung inerter Elektroden. In dem von der Europäischen Union geförderten Forschungsvorhaben „ENEXAL“ werden neue Verfahren zur Steigerung der Energie- und Exergie Effizienz in der



primären Aluminiumindustrie konzipiert. Einen alternativen Verfahrensansatz stellt dabei die carbothermische Reduktion von Aluminiumoxid dar. Am Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling (IME) werden neben diversen Grundlagenversuchen die carbothermische Herstellung einer AlSi-Legierung und die carbothermische Herstellung von Aluminium über die Gasphase im Elektrolichtbogenofen näher untersucht.

2 Energetische Betrachtung des Hall-Héroult Prozesses vs carbothermischer Reduktion von Aluminiumoxid

Aufgrund des nicht vorhandenen Lösungsvermögens von Aluminiumoxid in wässrigen Lösungen und des hohen Schmelzpunktes von über 2000 °C ist die Schmelzflusselektrolyse zurzeit das weltweit einzige industriell angewandte Verfahren in der primären Aluminiumgewinnung. Die Gewinnung beruht auf der von Hall und Héroult im Jahre 1886 eingeführten Hochtemperatur-elektrolyse des kalzinierten Aluminiumoxids in einem Elektrolyten auf der Basis von Kryolith (Na_3AlF_6). Die Technologie des Verfahrens ist bis heute prinzipiell unverändert geblieben, jedoch wurden durch verschiedene Entwicklungen schrittweise Prozessoptimierungen erreicht. Dieser Fortschritt wird nicht nur durch eine kontinuierliche Verringerung des Energieverbrauchs belegt (Bild 1), sondern auch durch eine umweltrelevante und nachhaltige Modernisierung der Elektrolysezellen, beispielsweise durch die Weiterentwicklung der Absorption und Reduktion der Bildung perfluorierter Kohlenwasserstoffe (wie z. B. CF_4 und C_2F_6) [5], [6].

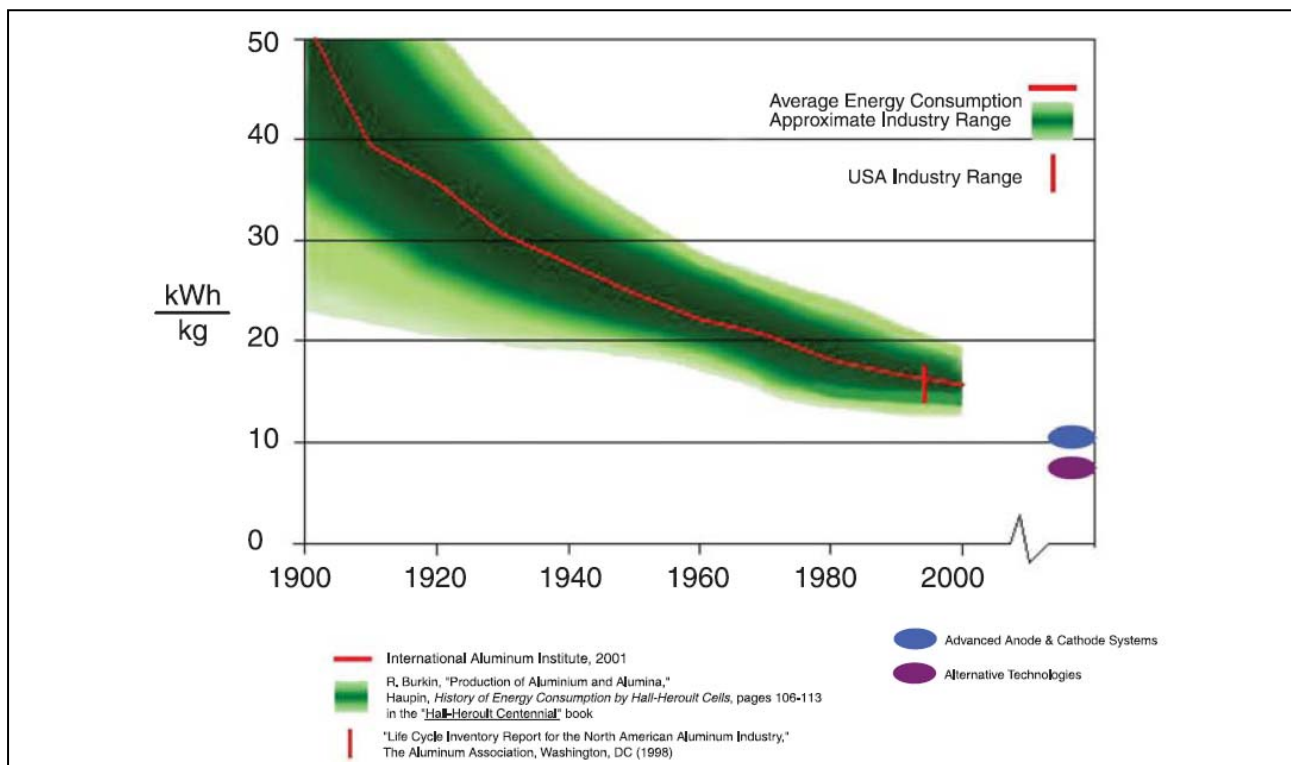


Bild 1 Entwicklung des Stromverbrauchs zwischen 1900 und 2000 bezogen auf ein kg Primäraluminium



Eine sukzessive Erhöhung der Produktivität der bestehenden Elektrolysezelle und weitere Prozessoptimierungen in Bezug auf die Umweltbelastung sind in den kommenden Jahren möglich, allerdings nicht in einem beträchtlichen Ausmaß zu erwarten.

Mit einem Stromverbrauch von näherungsweise 56 MJ/kg (Energieerzeugung durch Wasserkraft) Al ist die Schmelzflusselektrolyse der energieintensivste Prozessschritt in der primären Aluminiumerzeugung. Zusätzlich werden noch 2,66 MJ für die Anodenherstellung benötigt und 15,37 MJ werden in Form der Kohlenstoff Anoden verbraucht. Daraus resultiert insgesamt eine Energieverbrauch von ca. 74 MJ/kg Al und eine Exergieeffizienz des Prozesses von 39,93 % bei einem direkten CO₂-Äquivalent von 3,82 kg (Tabelle 1).

Tabelle 1: Hall-Héroult Prozess (Annahme: alle Komponenten gelangen in und verlassen das System bei einer Temperatur von 25 °C) [8]

Energie produziert in:		Wasserkraftwerk		Kohlekraftwerk	
		Masse in kg	Exergie* in MJ	Masse in kg	Exergie in MJ
Input	Al ₂ O ₃	1,93	0,8	1,93	0,8
	C-Anoden	0,45	15,37	0,45	15,37
	Na ₃ AlF ₆	0,03	0,01	0,03	0,01
	AlF ₃	0,04	0,05	0,04	0,05
	Input Gesamt (IN 1)	2,45	16,23	2,45	16,23
Betriebsstoffe (Energie)	Elektrischer Energie (Elektrolyse)		56,24		56,24
	Kohle für Stromerzeugung			5,11	170,27
	Brennstoff zur Anodenherstellung	0,06	2,66	0,06	2,66
	Betriebsstoffe Gesamt (IN 2)			5,17	172,94
Produkt	Aluminium	1,00	30,00	1,00	30,00
	Produkt Gesamt (OUT 1)	1,00	30,00	1,00	30,00
Nebenprodukte	CO ₂ (Elektrolyse)	1,53	0,69	1,53	0,69
	CO ₂ (Anodenherstellung)	0,12	0,05	0,12	0,05
	CF _{4(g)}	2,99E-04	1,62E-03	2,99E-04	1,62E-03
	C ₂ F _{6(g)}	2,45E-05	1,77E-04	2,45E-05	1,77E-04
	Spent Pot Lines (SPL)	0,02	0,35	0,02	0,35
	CO ₂ (Stromerzeugung)	0,00	0,00	14,84	6,68
	Nebenprodukte Gesamt (OUT 2)	1,67	1,1	16,51	7,78
Abwärme (IN 1 + IN 2 - OUT 1 - OUT 2)		44,04 MJ		151,39 MJ	
Energieverbrauch Gesamt (Betriebsstoffe + C-Anoden)		74,27 MJ		188,30 MJ	
CO₂-eq Emissionen Gesamt		3,82 kg		18,66 kg	
Exergieeffizienz des Prozesses		39,93%		15,86%	

Viele der heute betriebenen primären Aluminiumproduktionsanlagen werden allerdings noch durch in Kohlekraftwerken erzeugten Strom versorgt. Daher ist die Herstellungsweise des für den Prozess



generierten Stroms von zusätzlicher Bedeutung. In diesem Fall werden schätzungsweise 170 MJ [7] in der Schmelzflusselektrolyse verbraucht und zusätzlich ca. 14,84 kg CO₂ pro kg Aluminium indirekt durch die Kohleverbrennung produziert. Somit ergibt sich ein kumulierter Energieverbrauch von ca. 188 MJ/kg Al, während sich die CO₂ (direkten und indirekten) und CO₂-äquivalenten Emissionen auf bis zu 18,66 kg/kg Al belaufen. Die Exergieeffizienz ist mit 15,86 % sehr niedrig, weil ein Großteil der Exergie des Kohlenstoffs für die Energieerzeugung genutzt wird. Ökonomisch gesehen ist die Schmelzflusselektrolyse ein sehr kostenintensiver Prozess, da neben den immensen Energiekosten (ca. 30% der gesamten Produktionskosten der primären Aluminiumherstellung) [9] der Reduktionsprozess praktisch in einer zweidimensionalen Ebene zwischen den Elektroden abläuft. Dadurch sind zahlreiche, große Anlagen unabdingbar, die zu hohen Kapital- und Betriebskosten führen [3].

Der Lichtbogenofen zeichnet sich als Schmelzaggregat für die carbothermische Reduktion von Aluminiumoxid besonders durch seine hohe Verfügbarkeit und Flexibilität, bei gleichzeitig hohen Leistungsdichten und erreichbaren Temperaturen aus. Abgesehen von niedrigeren Investitionskosten werden von diesem Prozess vor allem bessere Raum - Zeit - Ausbeuten sowie ein geringerer Energieverbrauch erwartet.

Tabelle 2: Carbothermische Reduktion von Al₂O₃ (hypothetisch) im Elektrolichtbogenofen bei einer Temperatur von 2200 °C (Annahme: Reaktionseffizienz 90 %; alle Komponenten gelangen in und verlassen das System bei einer Temperatur von 25 °C) [8]

Energie produziert in:		Wasserkraftwerk		Kohlekraftwerk	
		Masse in kg	Exergie in MJ	Masse in kg	Exergie in MJ
Input	Al ₂ O ₃	2,10	0,87	2,10	0,87
	Kohlenstoff	0,74	25,23	0,74	25,23
	Input Gesamt (IN 1)	2,84	26,11	2,84	26,11
Betriebsstoffe (Energie)	Elektrischer Energie		33,69		33,69
	Kohle für Stromerzeugung			3,06	102,01
	Betriebsstoffe Gesamt (IN 2)		33,69	3,06	102,01
Produkt	Aluminium	1,00	30,00	1,00	30,00
	Produkt Gesamt (OUT 1)	1,00	30,00	1,00	30,00
Neben- produkte	CO (Prozess)	1,56	15,29	1,56	15,29
	CO ₂ (Stromerzeugung)	0,00	0,00	8,89	4,00
	Nebenprodukte Gesamt (OUT 2)	1,56	15,29	10,45	19,29
Abwärme (IN 1 + IN 2 - OUT 1 - OUT 2)		14,51 MJ		78,83 MJ	
Energieverbrauch Gesamt (Betriebsstoffe + Kohlenstoff)		58,92 MJ		127,24 MJ	
CO₂ Emissionen Gesamt (inkl. Oxidation von CO zu CO₂)		2,44 kg		11,33 kg	
Exergieeffizienz des Prozesses		50,17%		23,42%	



Die Bruttoreaktion der carbothermischen Reduktion von Aluminiumoxid bei Temperaturen größer 2100 °C kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:



Die Durchführung dieses Prozesses unter der Annahme einer Reaktionseffizienz von 90 % bewirkt, verglichen mit der Schmelzflusselektrolyse, eine mögliche Einsparung des Energieverbrauchs von bis zu 21 % (inkl. der Energie des Kohlenstoffs für den Reduktionsprozess) und bis zu 52 % der CO₂-äquivalenten Emissionen (Erzeugung elektrischer Energie im Wasserkraftwerk). Bei der Erzeugung elektrischer Energie mittels Kohle kann der Wirkungsgrad sogar noch erhöht werden, da einer Verringerung des Energieverbrauchs um bis zu 32 % erreicht wird. Die Exergieeffizienz liegt bei 23 %, weil mehr Kohlenstoff direkt in den chemischen Prozess eingebracht wird und nicht für die Energieerzeugung benötigt wird (Tabelle 2). Zusätzlich kann das heiße Prozessgas (CO_(g)) als Energiequelle genutzt werden.

3 Thermochemische Analyse

Die carbothermische Reduktion von Aluminiumoxid ist schon lange als erfolgsversprechende Alternative zur Schmelzflusselektrolyse bekannt und wurde von diversen Wissenschaftlern in den letzten Jahrzehnten untersucht [3]. Die bisherigen Versuche Aluminium carbothermisch zu reduzieren sind an der hohen Löslichkeit des Kohlenstoffs in flüssigem Aluminium, der chemischen Stabilität der Verbindung Al₂O₃, der aufwendigen Trennung von Aluminium und Aluminiumkarbid und den hohen Dampfdrücken von Aluminium und Aluminiumsuboxiden bei den benötigten Prozesstemperaturen gescheitert [10]. Die Basis für die carbothermische Reduktion von Al₂O₃ bilden die chemischen Reaktionen im ternären System Al-O-C. Die Gesamtreaktion des Reduktionsprozesses, die in Gleichung 1 beschrieben wird, reicht für die genaue Beschreibung nicht aus, da eine direkte Reduktion nicht möglich ist und erst zahlreiche Zwischenprodukte, wie z. B. Aluminiumkarbid (Al₄C₃), Aluminiumoxycarbide (Al₄O₄C und Al₂OC) und Aluminiumsuboxid (Al₂O) gebildet werden. Durch die Tatsache, dass Al₄C₃ und Al₂O₃ die stabilen Verbindungen in den jeweiligen binären Systemen darstellen, sind die thermodynamischen Eigenschaften des pseudobinären Systems Al₂O₃ - Al₄C₃ von besonderem Interesse (Bild 2). Aus den Phasendiagrammen geht hervor, dass in einem Temperaturbereich zwischen 1850 °C und 2160 °C eine flüssige „Aluminiumoxid-carbid Schlacke“ dominiert. Dieser Schlackenphase wird im flüssigen Zustand aufgrund seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit ionischer Charakter zugeschrieben [11]. QIU UND METSELAAR [12] betrachten die Schmelze als ionisches „two-sublattice“ Modell, das aus dem Kation Al³⁺ und den Anionen C⁴⁻ und O²⁻ besteht. Bei MOTZFELDT UND SANDBERG [13] hingegen wird die Schmelze als ideale Lösung angesehen, in der die Ionen AlO⁺, AlO²⁻ und AlC⁻ dissoziiert vorliegen. Flüssiges Aluminium bildet sich erst ab einer Temperatur von ca. 2100 °C durch die Reaktion der beiden Komponenten Al₂O₃ und Al₄C₃ oder durch die Zersetzung von Al₄C₃ oberhalb einer Temperatur von 2150 °C in Al_(l) und C_(s). Da in der



flüssigen Aluminiumphase ca. 20 Mol-% C gelöst vorliegt, der sich während der Abkühlung wieder als Al_4C_3 ausscheidet, kann die Aluminiumphase auch als „Al-C Legierung“ angesehen werden.

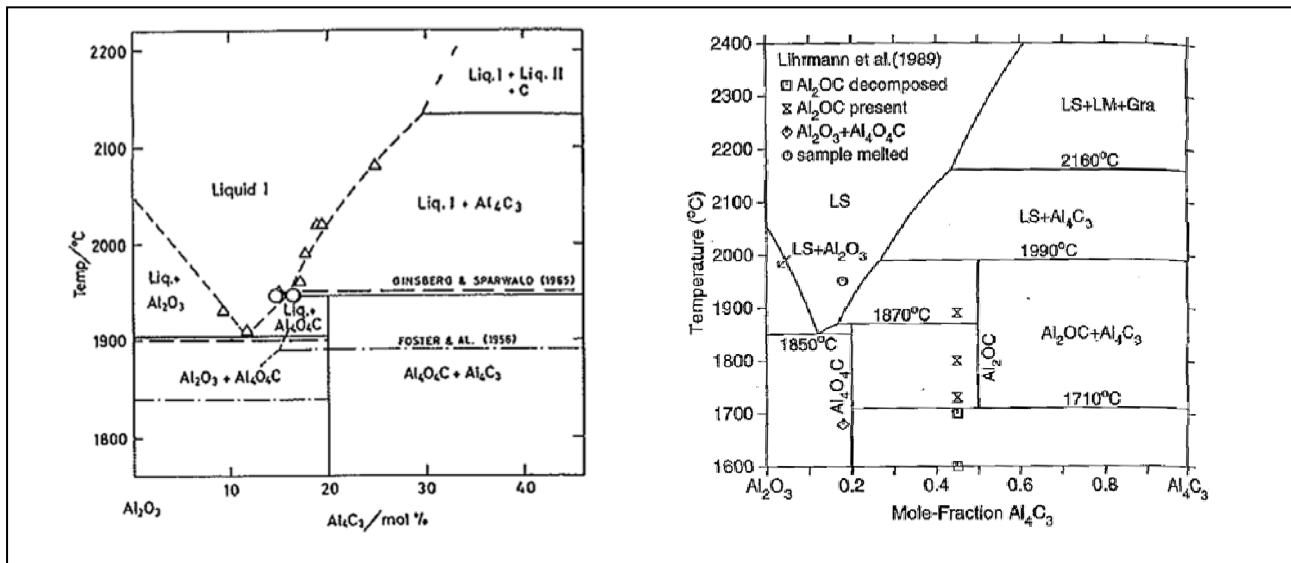


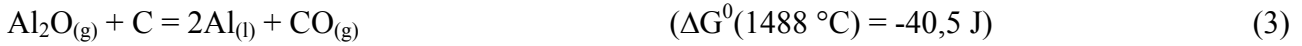
Bild 2: Quasibinäarer Schnitt des Systems Al_2O_3 - Al_4C_3 nach [13] (links) und [12] (rechts) bei atmosphärischem Druck

Bedingt durch die hohen Reaktionstemperaturen ($\geq 2200\text{ °C}$) bei atmosphärischem Druck, sind Verdampfungsverluste von Aluminium (bis zu 25%) nicht zu vermeiden. Diese treten dabei in Form von gasförmigem Aluminium ($\text{Al}_{(g)}$) und Aluminiumsuboxid ($\text{Al}_2\text{O}_{(g)}$) auf [15]. Die Rückgewinnung der gasförmigen Komponenten ist für die Wirtschaftlichkeit der carbothermischen Reduktion unabdingbar.

Um den Prozess der carbothermischen Reduktion von Al_2O_3 zu verbessern, ist es wichtig die komplexen Reaktionsmechanismen zu verstehen, die den limitierenden Faktor der Reduktion darstellen. Bei der Betrachtung des stöchiometrischen Systems $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$ im thermodynamischen Gleichgewicht bei atmosphärischem Druck liegt der maximale $\text{Al}_{(l)}$ -Anteil bei einer Temperatur von 2200 °C bei 40 %, während sich die restlichen 60 % auf die gasförmigen Komponenten $\text{Al}_{(g)}$ und $\text{Al}_2\text{O}_{(g)}$ aufteilen (Bild 3). Insgesamt werden 66 % des eingesetzten Aluminiumoxids (Oxidationsstufe +3) zu metallischem Aluminium reduziert und die übrigen 33 % treten als $\text{Al}_2\text{O}_{(g)}$ auf. Mit zunehmender Temperatur erhöht sich auch die Umsetzung der Reduktion, so dass ab einer Temperatur von 2360 °C $\text{Al}_{(l)}$ komplett verdampft ist und $\text{Al}_2\text{O}_{(g)}$ bei einer Temperatur von 2700 °C vollständig reduziert ist. Das Aluminiumsuboxid $\text{Al}_2\text{O}_{(g)}$ ist ein metastabiles Zwischenprodukt, indem Aluminium in der Oxidationsstufe +1 vorkommt und welches sich nach folgender Gleichung bilden kann [16]:



Diese Reaktion ist thermodynamisch ab einer Temperatur von 2087 °C möglich und wird mit steigender Temperatur begünstigt [16]. Die Reduktion des Aluminiumsuboxids mit Kohlenstoff ist thermodynamisch ab einer Temperatur von 1488 °C möglich (Gleichung 3),



da das Suboxid allerdings gasförmig vorliegt, hat ein Teil die Schmelzphase bereits verlassen bevor es zur Reaktion kommt.

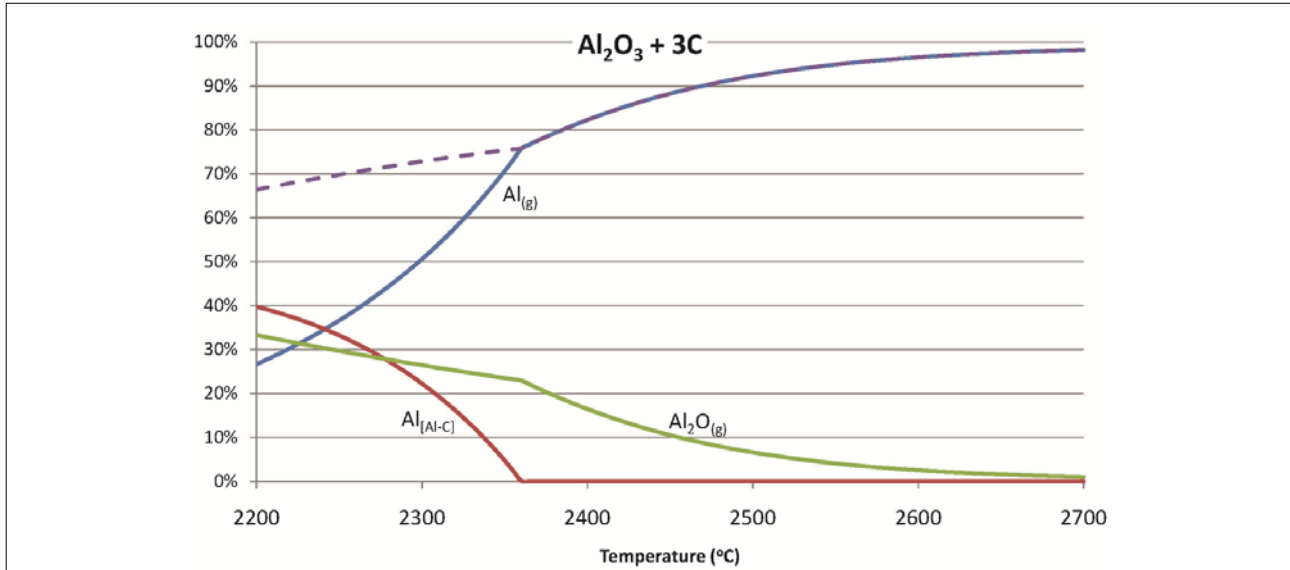


Bild 3: Verteilung der aluminiumhaltigen Reaktionsprodukte des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$ im thermodynamischen Gleichgewicht bei atmosphärischem Druck. Die gestrichelte Linie gibt die Umsetzung der Reduktion von Al_2O_3 zu metallischem Aluminium ($\text{Al}_{(l)} + \text{Al}_{(g)}$) wieder [16]

In Bild 4 ist noch einmal die molare Verteilung der Reaktionsprodukte des stöchiometrischen Systems veranschaulicht. Das Fehlen von Al_2O_3 und das Auftreten der Phase $\text{Al}_2\text{O}_{(g)}$ verdeutlichen, dass die Reaktion nach Gleichung 2 im Gegensatz zu der Reaktion nach Gleichung 3 in hohem Maß abläuft. Unreagierter Kohlenstoff in Form von $\text{C}_{(s)}$ und gelöster Kohlenstoff in der Schmelzphase $\text{Al}_{(l)}$ untermauern diese Aussage.

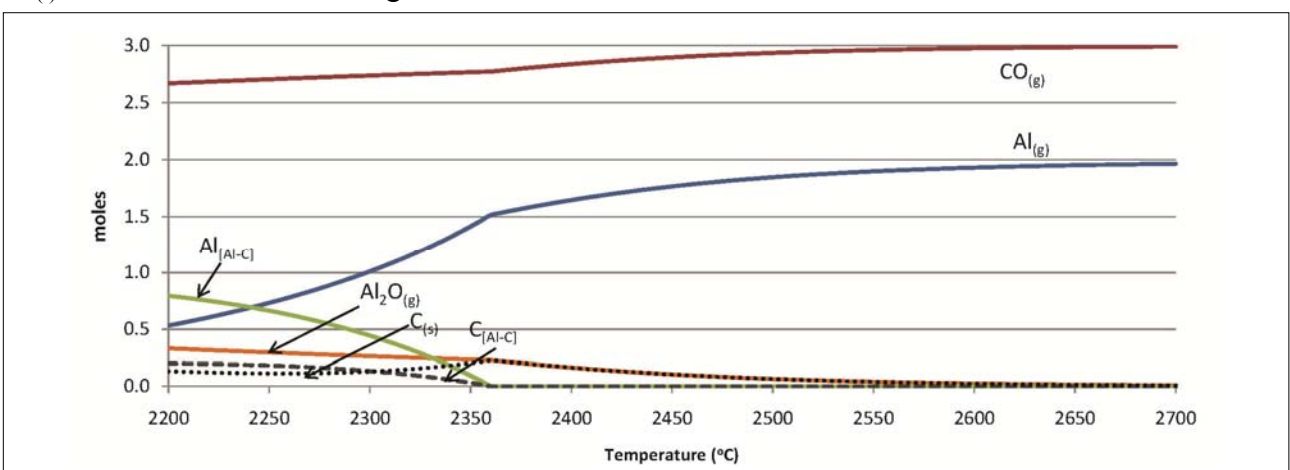
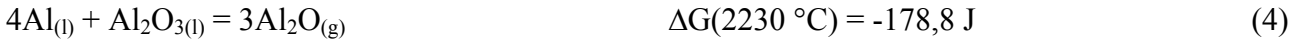


Bild 4: Molare Verteilung der Reaktionsprodukte des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$ im thermodynamischen bei atmosphärischem Druck [16].



Es ist offensichtlich, dass andere Reaktionen den vollständigen Ablauf der Reaktion in Gleichung 3 behindern. Durch die Bildung der „Aluminiumoxid-carbid Schlacke“ ist eine vollständige Reduktion von Al_2O_3 zu 100 % (im thermodynamischen Gleichgewicht) nicht möglich. Es besteht eine Korrelation zwischen vorhandenen Sauerstoffatomen im System und der Bildung von $Al_2O_{(g)}$, die durch folgende Gleichung dargestellt wird:



Dokumentiert wurde diese Reaktion bereits in [17]. Wenn sich also die Anzahl der Sauerstoffatome im System erhöht, wird ein Teil des bereits carbothermisch reduzierten $Al_{(l)}$ wieder oxidiert und es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen reduziertem Aluminium, Aluminiumsuboxid und Kohlenstoff ein. Aus thermodynamischer Sicht sollte der Anteil an gasförmigem Aluminium bei einer Temperatur von 2200 °C geringer sein. Auch hier ist ein Zusammenhang zwischen dem Sauerstoffanteil im System und dem Anteil an gasförmigem Aluminium erkennbar, was durch die Gleichung



ausgedrückt werden kann. Detailliertere thermochemische Berechnungen und Erklärungen des Prozesses sind [8]und [16] zu entnehmen.

Ein besserer Überblick über ablaufende (Oxy-)Carbid- und Gasphasenreaktionen bei den jeweiligen Temperaturen wird in dem Reaktionsschema in Bild 5 gegeben.

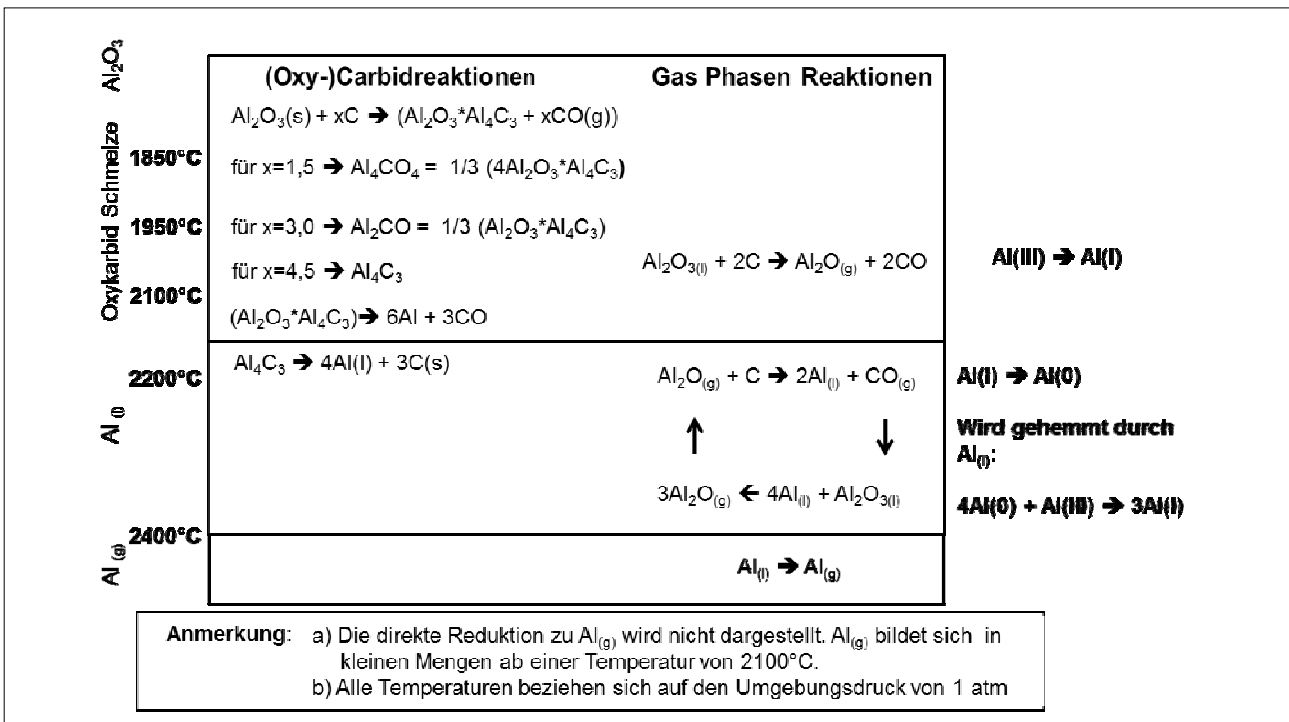


Bild 5: Reaktionsmechanismen bei der carbothermischen Reduktion von Al_2O_3

Zusammenfassend ergeben sich aus der im Rahmen des ENEXAL Projektes durchgeführten thermochemischen Analyse oberhalb von 2200 °C folgende Schlussfolgerungen:



- Die vollständige Reduktion von Al_2O_3 wird kontrolliert durch die Bildung von $\text{Al}_2\text{O}_{(g)}$ und nicht durch den Kohlenstoffgehalt im System
- Die Existenz von $\text{Al}_2\text{O}_{(g)}$ im System kann neben der kinetischen auch aus thermodynamischer Sicht begründet werden
- Die Bildung von $\text{Al}_2\text{O}_{(g)}$ wird begünstigt durch die Interaktion zwischen $\text{Al}_{(l)}$ und $\text{Al}_2\text{O}_{3(l)}$
- Der Anteil an $\text{Al}_{(g)}$ im System (bei Temperaturen, bei denen $\text{Al}_{(l)}$ thermodynamisch die stabilste Phase darstellt) hängt zum einen von der Temperatur und zum anderen von der Anzahl der Sauerstoffatome im System ab.

Anhand dieser Erkenntnisse muss aus thermodynamischer Sicht versucht werden, die Bildung von Aluminiumsuboxid zu verhindern, um eine größtmögliche Reduktion von Al_2O_3 zu erreichen. Dafür muss das sich bildende $\text{Al}_{(l)}$ kontinuierlich abgeführt werden, so dass keine Rückreaktion mit Al_2O_3 -haltigen Phasen stattfinden kann oder es sind Bedingungen erforderlich, die die Bildung $\text{Al}_{(g)}$ statt $\text{Al}_{(l)}$ begünstigen (z. B. unter Vakuum oder bei Temperaturen von ca. 2500 °C unter atmosphärischem Druck) [16]

Die einzige vielversprechende Technologie in Bezug auf die carbothermische Reduktion von Aluminiumoxid die es bis in den Pilotmaßstab geschafft hat, ist ein Zwei-Stufen-Reaktor nach der Idee von Cochran [18], die in einem Gemeinschaftsprojekt durch die Firmen ALCOA und ELKEM weiterentwickelt worden ist.

Eine weitere Alternative ist die Erzeugung einer AlSi-Legierung durch carbothermische Reduktion. Silizium eignet sich dabei besonders gut, da ein erhöhtes Metallausbringen während der gemeinsamen Reduktion, durch die kinetische Hemmung der Aluminiumcarbidbildung erzielt werden kann, die Verdampfungsverluste von Aluminium und die Rekombination mit $\text{CO}_{(g)}$ minimiert werden können und es das Hauptlegierungselement von Aluminium ist.

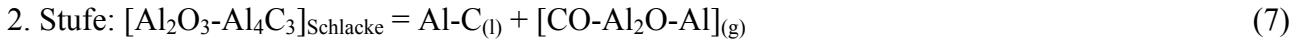
4 Alcoa's „Advanced Reactor Process“ (ARP)

In ihrem aktuell entwickelten Verfahren, dem Advanced Reactor Process (ARP) versucht die Firma Alcoa durch eine neue Konzeption und Prozessführung in einer eigens entwickelten Anlage den vielen prozessbedingten Problemen entgegen zu treten. Die Bandbreite der Entwicklung reicht von einer grundlegenden Recherche, über Experimente im Labormaßstab (Eingangsleistung 65 kW) bis hin zu großen Testversuchen mit einem Leistungseintrag von 1600 kW. Neben einem zweistufigen Hauptreaktor beinhaltet das gesamte Aggregat noch eine Rückgewinnungsanlage der gasförmigen Al-Komponenten und eine Raffinationseinheit für die mit Kohlenstoff verunreinigte Aluminiumschmelze. Der Reaktor und die maßgebenden Stoffströme sind schematisch in Bild 6 veranschaulicht. Der Advanced Reactor Process unterteilt sich somit im Prinzip in vier Stufen [20], [21]. In einem Temperaturbereich von 1900-2000 °C werden in der ersten Stufe des Verfahrens Al_2O_3 und C chargiert, so dass ein Teil des Al_2O_3 mit freiem C zu Al_4C_3 reagiert und sich eine „Aluminiumoxid-carbid Schlacke“ bildet (Gleichung 6).





In der zweiten Stufe des Reaktors wird die Schlackenphase weiter auf eine Temperatur von 2200 °C erwärmt, wodurch es zur Reaktion von Al_2O_3 und Al_4C_3 kommt bis eine der Komponenten verbraucht ist.



Das Reaktionsgas aus beiden Prozessstufen enthält in erheblichem Umfang $\text{Al}_{(g)}$ und $\text{Al}_2\text{O}_{(g)}$. Der Verlust des Aluminiums in Form dieser gasförmigen Komponenten würde das Verfahren unwirtschaftlich machen, weshalb die dritte Stufe aus einem Reaktor besteht, in dem das Aluminium zurückgewonnen wird. Dieser sogenannte „Vapor Recovery Reactor“ (VRR) enthält ein Festbett aus Kohlenstoffteilchen, durch das die Gasphase geleitet wird. Die Reaktionen, die sich im VRR abspielen können durch folgende Reaktionen beschrieben werden [22]:



Eine weitere Herausforderung stellt die Raffination des kohlenstoffhaltigen Aluminiums dar. Einige in Betracht gezogene Lösungsansätze sind [21]:

- Die Entcarbonisierung durch die Extraktion von Al_4C_3 mit Al_2O_3 bei Temperaturen unterhalb der Metallherstellung
- Kontrollierte Abkühlung und Verdünnung der Schmelzphase beispielsweise mit Aluminiumschrott, um die Ausscheidung und Separation der Phasen zu forcieren
- Behandlung der Schmelze mit Salz und/oder gasförmigen Flussmitteln zur Trennung der Karbide und des Kohlenstoffs von der Metallphase
- Mechanische Separation der Phasen durch Filtration oder Zentrifugieren

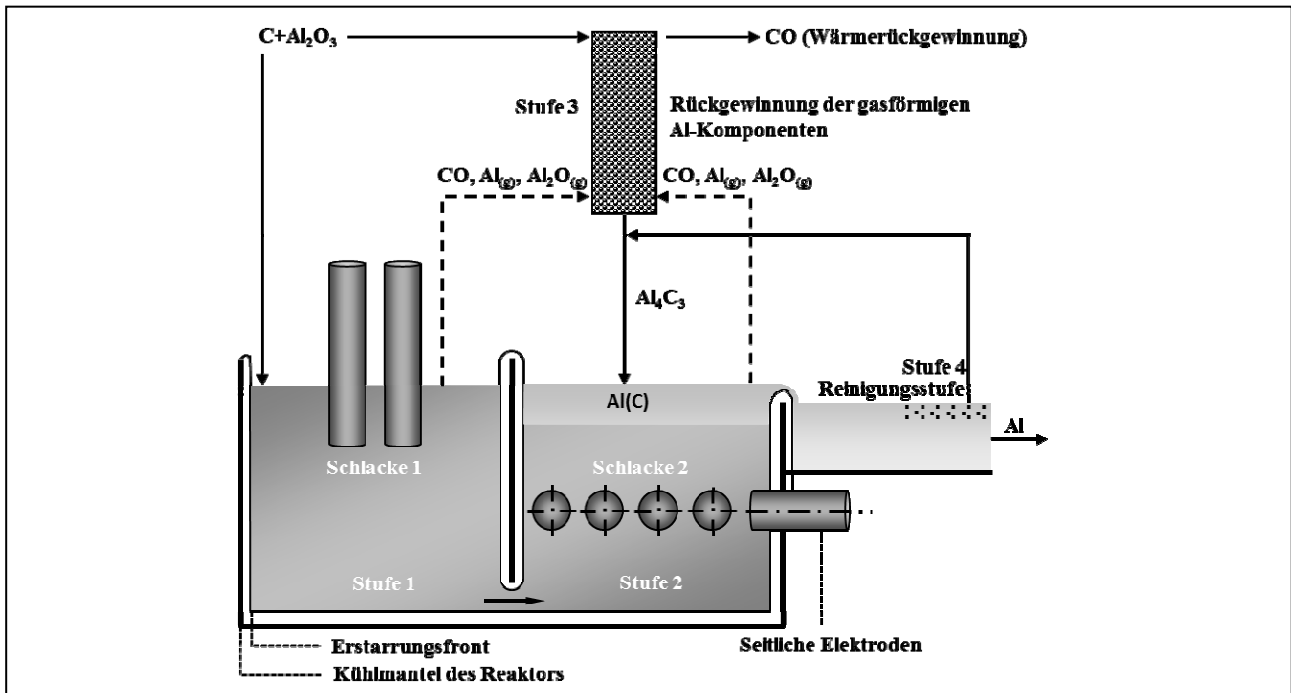


Bild 6: Schematische Darstellung des „Advanced Reactor Process“ (ARP) nach [19]



ALCOA-ELKEM kalkuliert mit einem elektrischen Energieverbrauch von 34,2 MJ/kg Al und es wird mit einer Einsparung der Kapitalkosten von 30 % gegenüber einer Schmelzflusselektrolyse mit gleicher Produktionskapazität gerechnet [11]. Allerdings verringern die enormen Stoffströme (vor allem Al_4C_3) zwischen den Reaktoren die Effizienz und machen den Prozess sehr komplex und technologisch anspruchsvoll.

5 Herstellung einer AlSi-Legierung im Labor-Lichtbogenofen

5.1 Durchführung der Versuche im Laborlichtbogenofen

Der Laborlichtbogenofen des IME besitzt ein Fassungsvermögen von ca. 6 l und kann sowohl im Wechselstrommodus als auch im Gleichstrommodus gefahren werden. Der Aufbau des Lichtbogenofens ist schematisch in Bild 7 dargestellt. Das Ofengefäß besteht aus einem Stahlmantel der mit einer Stampfmasse (Art ist Versuchsabhängig) feuerfest zugestellt ist. Als Stampfmasse wird in den durchgeführten Versuchen ein Feuerleichtbeton eingesetzt, der zu 94 % aus Al_2O_3 besteht. In die Stampfmasse ist die wassergekühlte Bodenelektrode aus Kupfer eingelassen, an der die Temperatur mit einem NiCr/Ni-Thermoelement gemessen wird. Damit es nicht zu einem Anschmelzen der Bodenelektrode kommt, ist die Temperaturüberwachung hier besonders wichtig.

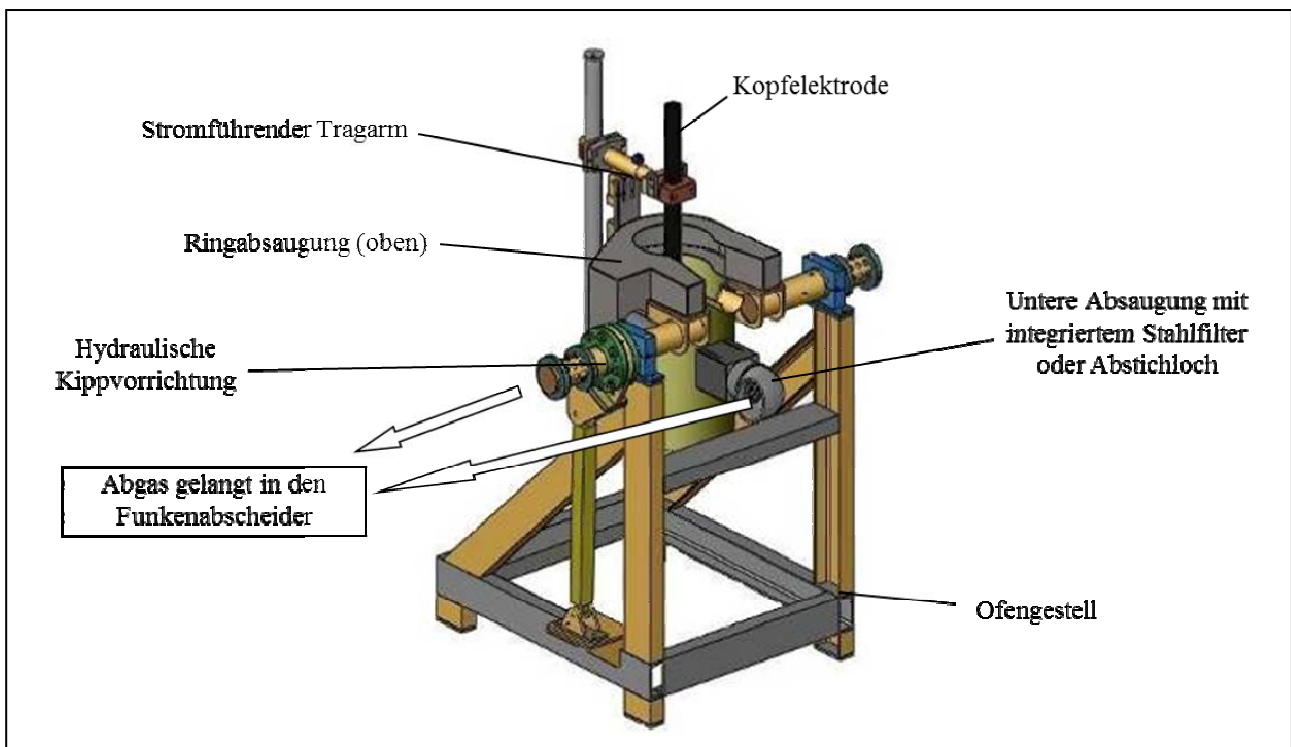


Bild 7: Schematischer Aufbau des IME Laborlichtbogenofens

Als Kopfelektrode wird eine Vollelektrode aus Graphit mit einem Durchmesser von 50 mm eingesetzt werden. Über hydraulische Vorrichtungen ist diese in der Höhe stufenlos verstellbar und der Ofen zum Abgießen kippbar ausgelegt. Alternativ ist auch ein Abstechen der Schmelze



möglich. Bei den durchgeführten Versuchen wurde ein Graphittiegel eingesetzt, der leitend mit der Bodenelektrode verbunden ist, eine hohe Temperaturbeständigkeit besitzt und unerwünschte Reaktionen mit der Feuerfestzustellung verhindert. Die Sekundärströme von 120-700 A und Sekundärspannungen von 20-70 V werden dem Aggregat durch einen Schweißtransformator zur Verfügung gestellt

Als Einsatzmaterial wurde ein Rückstand aus der Salzschlackenaufbereitung verwendet, der zusammen mit zusätzlichem Quarzsand, gemahlenem Braunkohlekoks oder Holzkohle und Stärke als Bindemittel gemischt worden ist, so dass bei einer theoretisch vollständigen Reduktion der Oxide eine AlSi30 bzw. AlSi40-Legierung entstehen sollte. Das Material wurde vor dem Einsatz im Elektrolichtbogenofen pelletiert und für 24 h bei einer Temperatur von 150 °C getrocknet. In einem der Versuche wurden Briketts anstelle von Pellets verwendet. In Tabelle 3 wird ein Überblick über die durchgeführten Versuche gegeben [23].

Tabelle 3: Versuchsübersicht über die Versuche im Lichtbogenofen [23]

Versuch	Legierung	Kohlenstoff	Pellets	Briketts
1.1	AlSi30	Braunkohlenkoks	X	
1.2	AlSi30	Braunkohlenkoks	X	
2.1	AlSi40	Braunkohlenkoks	X	
2.2	AlSi40	Braunkohlenkoks		X
3	AlSi30	Holzkohle	X	
4	AlSi40	Holzkohle	X	

5.2 Ergebnisse und Auswertung der Versuchsserie

In allen durchgeführten Versuchen konnte eine Metallphase identifiziert werden (vergl. Bild 8). Eine exakte Massenbilanz für die einzelnen Reaktionsprodukte ist für die jeweiligen Versuche nicht möglich, da ein größerer Massenverlust über den Abgasweg nicht zu vermeiden ist und sich eine saubere Separation von Metall und Restmaterial/Schlacke schwierig gestaltet. Die erzeugten Metallphasen wurden mit Hilfe der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie im Rasterelektronenmikroskop (REM-EDX) sowohl qualitativ als auch quantitativ analysiert.



Bild 8: Darstellung der Reaktionsprodukte: Metallphase aus Versuch 3 (links) und metallische Fläche des durchgesägten Blocks von Versuch 2.2 (rechts) [23]

In den REM-EDX Untersuchungen wurden sowohl die einzelnen Phasen in den Materialkontrastbildern auf ihre chemische Zusammensetzung hin analysiert, als auch ganze Flächen (Bild 9).

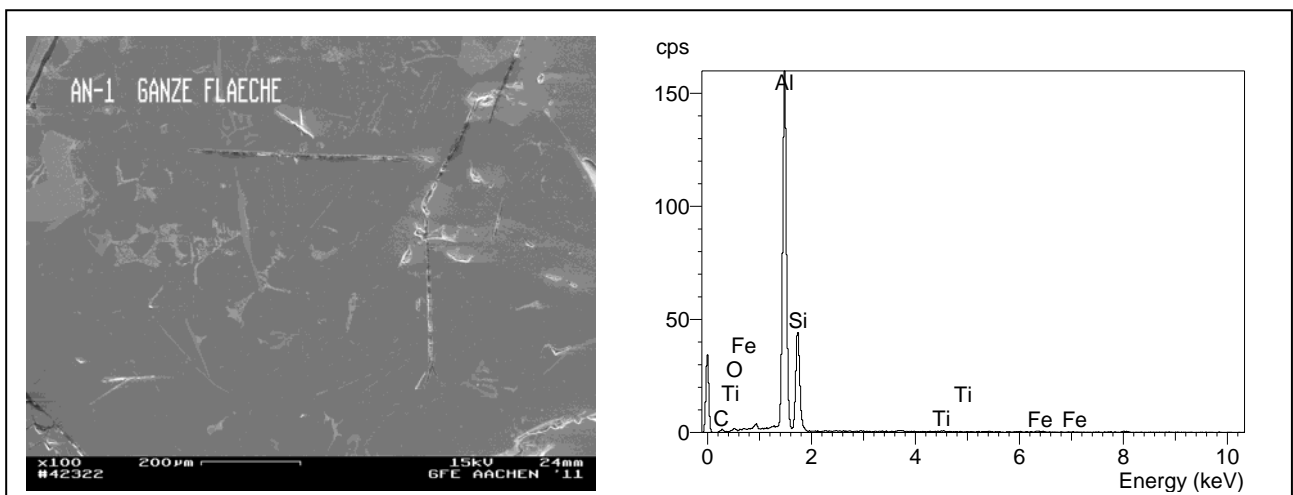


Bild 9: REM-EDX Analyse von Versuch 2.2: Materialkontrastbild (links) mit dazugehörigem EDX-Spektrum über die gesamte Fläche [23]

Wie dem EDX-Spektrum in Bild 9 zu entnehmen ist, stellen Al und Si eindeutig die größten Peaks dar. Mit einem Al-Gehalt von 62,6 Gew.-% und einem Si-Gehalt von 35,7 Gew.-% wird das auch quantitativ bestätigt. In dem EDX-Spektrum werden auch kleine Sauerstoff- und Kohlenstoff-Peaks identifiziert. Weil die Nachweisempfindlichkeit von leichten zu schweren Elementen kontinuierlich zunimmt, ist die Quantifizierung der beiden Elemente (Sauerstoff, Kohlenstoff) in kleinen Konzentrationen schwierig und wird in der Analyseübersicht in Tabelle 4 nicht mit angegeben. Da die Intensität der Peaks ein Maß für die Konzentration darstellt, mit der die Atomart in der analysierten Probenschicht einige Mikrometer dick vertreten ist, sind carbidische Phasen in den analysierten Bereichen nicht vertreten.



Tabelle 4: REM-EDX Analysen aus den Lichtbogenofen-Versuchen [23]

Versuch	Legierung	Al	Si	Ti	Fe	Ca	Mn
1.1	AlSi30	51,92	42,37	1,52	4,18	-	-
1.2	AlSi30	62,61	35,71	0,48	1,2	-	-
2.1	AlSi40	49,33	39,12	2,55	9,00	-	-
2.2	AlSi40	49,19	45,51	1,34	3,54	-	-
3	AlSi30	44,74	48,75	1,61	4,46	0,45	-
4	AlSi40	44,20	36,05	0,81	17,6	-	1,01

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Analyseergebnisse aus Tabelle 4 bestätigen die generelle Machbarkeit der carbothermischen Herstellung von AlSi-Legierungen aus den Oxiden der einzelnen Komponenten. Durch die Variation der Tiegelgeometrien, einer Erhöhung der Eingangsleistung des Lichtbogenofens (von 25 kW auf ca. 100 kW) und der kontinuierlichen Verbesserung der Hochtemperaturstabilität der Agglomerate, wird im weiteren Verlauf des Projektes versucht die Versuchsergebnisse zu optimieren und den Siliziumgehalt sukzessive zu minimieren.

Des Weiteren werden im Rahmen des Projektes die carbothermische Reduktion von Aluminiumoxid und die Herstellung von Aluminium über die Gasphase in einem zweiten Laborlichtbogenofen untersucht. Der Ofen wird durch einen wassergekühlten Deckel zur Atmosphäre hin abgeschirmt und kann während eines Versuchs permanent unter Schutzgas betrieben werden. Die Chargierung des Einsatzmaterials erfolgt über eine Hohlelektrode. Um ein gleichmäßiges Einbringen bei gleichzeitiger Gasdichtigkeit zu gewährleisten, wurde am IME ein Chargiersystem mit einer Zellradschleuse konstruiert. Das Einsatzmaterial ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C}$) wird durch die Hohlelektrode direkt in die heiße Zone befördert. Bei einer Arbeitstemperatur $> 2500\text{ }^\circ\text{C}$ soll die Bildung einer flüssigen Aluminiumphase unterdrückt werden und es bilden sich $\text{Al}_{(\text{g})}$ und $\text{CO}_{(\text{g})}$. Am wassergekühlten Deckel bzw. über einen modifizierten Kondensator soll das reduzierte, gasförmige Aluminium kondensiert und gewonnen werden. Die größte apparative und technologische Herausforderung in diesem Prozess stellt die Konzeption der Kondensationszone dar, in der das Aluminium gewonnen werden muss, bevor es zur Rückreaktion mit $\text{CO}_{(\text{g})}$ und Bildung von Oxycarbiden kommt. Das heiße $\text{CO}_{(\text{g})}$ kann als Energiequelle genutzt werden.

Acknowledgements

The research leading to these results has received funding from the European Union Seventh Framework Programme ([FP7/2007-2013]) under grant agreement no. ENER/FP7EN/249710/ENEXAL



Literatur

- [1] EUROPEAN ALUMINIUM ASSOCIATION: Internet: <http://www.alueurope.eu/about-aluminium/production-process/> (Zugriff 14.04.2012)
- [2] NORGATE, T.E., JAHANSAHI, S., RANKIN, W.J., (2007): Assessing the environmental impact of metal production processes, *Journal of Cleaner Production*, 15, S. 838-848
- [3] CHOATE, W.T., GREEN, J.A.S. (2003): U.S. Energy Requirements for Aluminum Production: Historical Perspective, Theoretical Limits and New Opportunities. – U.S. Department of Energy Energy Efficiency and Renewable Energy, Washington D.C.
- [4] STEINFELD, A. (1997): High-temperature solar thermochemistry for CO₂ mitigation in the extractive metallurgical industry, *Energy*, Vol. 22, No. 2/3, S. 311-316
- [5] DAHLMANN, H.J. (1975): Kritische Übersicht über mögliche Substitutionsverfahren der Aluminium-Schmelzflusselektrolyse, *Erzmetall*, Bd. 29, H. 3, S. 125-129
- [6] IFFERT, M. ET AL. (2002): Die Reduktion von Treibhausgasen in der Elektrolyse, *Ermetall*, 55, Nr. 8, S 465-474
- [7] BALOMENOS, E., PANIAS, D., PASPALIARIS, I. (2011): Energy and Exergy Analysis of the Primary Aluminium Production Processes: A Review on current and Future Sustainability, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 32, S. 69-89
- [8] BALOMENOS, E. ET AL. (2011): Carbothermic Reduction of Alumina: A Review of Developed Processes and Novel Concepts, *Proceedings of EMC 2011*, S. 729-743
- [9] WELCH, B.J. (1999): Aluminum Production Paths in the New Millenium, *JOM* 51 (5) pp. 24-28
- [10] BELJAJEW, A.I. ET AL. (1957): *Metallurgie des Aluminiums*, Band 2, VEB Verlag Technik Berlin
- [11] BRUNO, M.J. (2004): *Aluminium Carbothermic Technology*, <http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/838679-h1h8sh/838679.pdf> (zuletzt besucht am 20.04.2012)
- [12] QIU, C., METSELAAR, R. (1995): Thermodynamik Evaluation of the Al₂O₃-Al₄C₃ System and Stability of Al-oxycarbides, *Z. Metallkd.*, 86, S. 198-205
- [13] MOTZFELDT, K., SANDBERG, B. (1979): Chemical investigations concerning carbothermic reduction of alumina. – *Light Metals* (ed. Peterson, W.S.), S. 411-428
- [14] LIHRMANN, J.-M. (2008): Thermodynamics of the Al₂O₃-Al₄C₃ System I. Thermochemical functions of Al oxide, carbide and oxycarbides between 298 and 2100 K, *Journal of the European Ceramic Society*, 28, S. 633-642



- [15] FRUEHAN, R.J., LI, Y., CARKIN, G. (2004): Mechanism and Rate of Reaction of Al₂O₃, Al, and CO Vapors with Carbon, Metallurgical and Materials transaction B, 35b, S. 617-623
- [16] BALOMENOS, E. ET AL. (2011): Theoretical Investigation of the Volatilization Phenomena Occurring in the Carbothermic Reduction of Alumina, World of Metallurgy – Erzmetall, 64, No. 6, S. 312-320
- [17] COCHRAN, C.N. (1955): Aluminium Suboxide Formed in Reaction of Aluminum with Alumina, J. Am. Chem. Soc., 77 (8), S. 2190-2191
- [18] COCHRAN, C. (1976): Carbothermic Production of Aluminium, United States Patent 3,971,653
- [19] GEROGIORGIS, D.I., YDSTIE, B.E. (2004): Multiscale Modeling for Electrode Voltage Optimization in the Design of a Carbothermic Aluminium Process, Proceedings of the Conference on Foundations Of Computer-Aided Process Design – FOCAPD, S. 265-268
- [20] GARCIA-OSORIO, V., LINDSTAD, T., YDSTIE, B.E. (2001): MODELING VAPOR RECOVERY IN A CARBOTHERMIC ALUMINIUM PROCESS, TMS Light Metals, S. 227-235
- [21] JOHANSON, K. ET AL. (2004): Aluminium Carbothermic Technology Alcos-Elkem Advanced Reactor Process, TMS Light Metals, S. 401-406
- [22] GARCIA-OSORIO, V. ET AL. (2001): Modeling Vapor Recovery in a Carbothermic Aluminium Process, TMS Light Metals, S. 227-235
- [23] RIDDERBUSCH, M. ET AL. (2009): From Oxide Residues of Al-slag-treatment to SiAl-masteralloy via carbothermic reduction, Proceedings of EMC 2009, S. 173-188