

Recyclingansätze zur Aufarbeitung bleihaltiger Messingschrotte unter Berücksichtigung aktueller EU-Verordnungen

Simon Hilgendorf^{1),2)}, Dr. rer. nat. Gert Homm¹⁾, Prof. Bernd Friedrich²⁾, Prof. Rudolf Stauber¹⁾

1) Fraunhofer-Projektgruppe IWKS
2) IME RWTH Aachen

Aufgrund der hervorragenden Eigenschaftskombination, die Blei in Standardzerspannungsmessingen bewirkt, betragen Bleikonzentrationen in entsprechenden Legierungen etwa drei Gew.-%. Insbesondere werden die Mikroporosität und Zerspanbarkeit von Bauteilen verbessert, so dass beispielsweise Trinkwasserapplikationen höherer Qualität bei verringertem Energieeinsatz produziert werden können. Angesichts der nachgewiesenen Toxizität von Blei für Mensch und Umwelt hat die Europäische Union jedoch zahlreiche Reglementierungen bezüglich tolerierter Bleigehalte in Legierungen forciert. Um den vorgeschriebenen Zusammensetzungen zu genügen, werden bleihaltige Kreislaufmaterialien derzeit mit Reinstoffen verdünnt. Der daraus resultierende steigende Bedarf an Neumetallen kollidiert mit politischen Ansprüchen bezüglich der Ressourcenbeschaffung und Energieeffizienz bzw. CO₂-Emissionen. Gleichzeitig steigen die Produktionskosten für Halbzeugwerke und Gießereien. Dementsprechend ist die Entwicklung geeigneter Recyclingverfahren zur Nutzung des Rohstoffpotentials unbedingt geboten. Diese Prozesse müssen zunächst die zugelassenen Grenzwerte erreichen, dabei allerdings sowohl ressourcenschonender als auch rentabler als die konventionelle Verdünnung arbeiten.

Derzeitige Gesetzeslage (EU)

- Grundsätzlich Migration vs. Absolute Konzentration
 - Migration: Limit der Bleilöslichkeit
 - Absolute Konzentration: Limit des Bleigehalts
- Trinkwasser: Pb Migration < 10 µg/l
- Spielzeug: Pb Migration < 160 mg/kg
- Altfahrzeuge und WEEE: Pb < 4 Gew.-% in Kupferlegierungen
- Schmuck und Uhren: Pb < 0,05 Gew.-%
- Konsumgüter: Pb < 0,5 Gew.-% in Messing



4MS-Initiative

- Deutschland, Frankreich, Niederlande und das Vereinigte Königreich (4MS) entwickeln einheitliches Prüfverfahren zur Beurteilung von Materialien mit Trinkwasserkontakt
- Prüfung basiert auf
 - Wasserverbrauch (EN 15664 Teil 1)
 - Wasserqualität (EN 15664 Teil 2)
 - Verfügbaren Korrosionsdaten (DIN 50930 Teil 6)
- Derzeit 20 Kupferlegierungen zugelassen auf 4MS-Liste in drei Gruppen (Stand: 05.01.2017):
 - Pb < 0,2 Gew.-%: Rohrleitungen
 - 0,2 Gew.-% < Pb < 3 Gew.-%: Armaturen und Zubehör
 - 3 Gew.-% < Pb: Bauteile von Pumpen und Ventilen
- Übrige EU-Mitglieder signalisieren Zustimmung

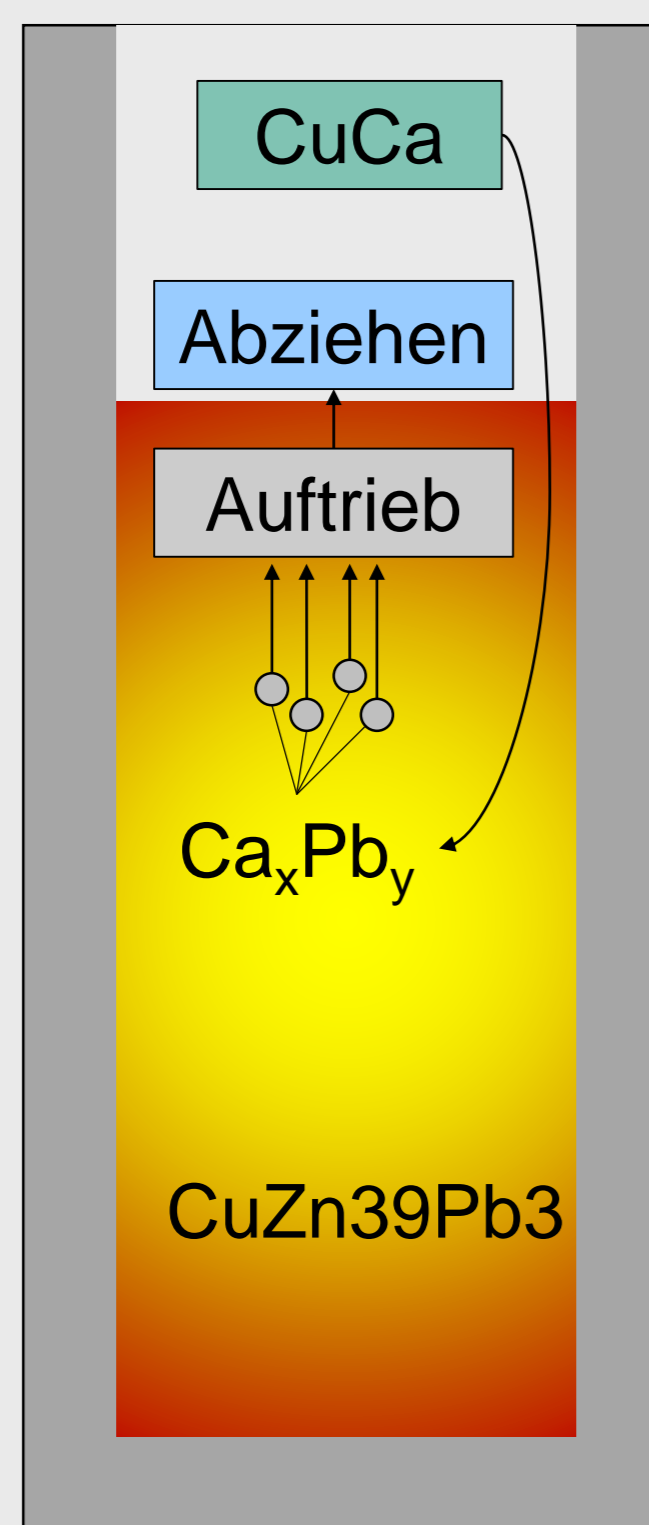


➔ Konsumentenalterschrotte können Anforderungen nicht erfüllen
➔ Entwicklung neuer Recyclingstrategien notwendig zur Nutzung des Ressourcenpotentials

Fällung intermetallischer Ca-Pb-Phasen

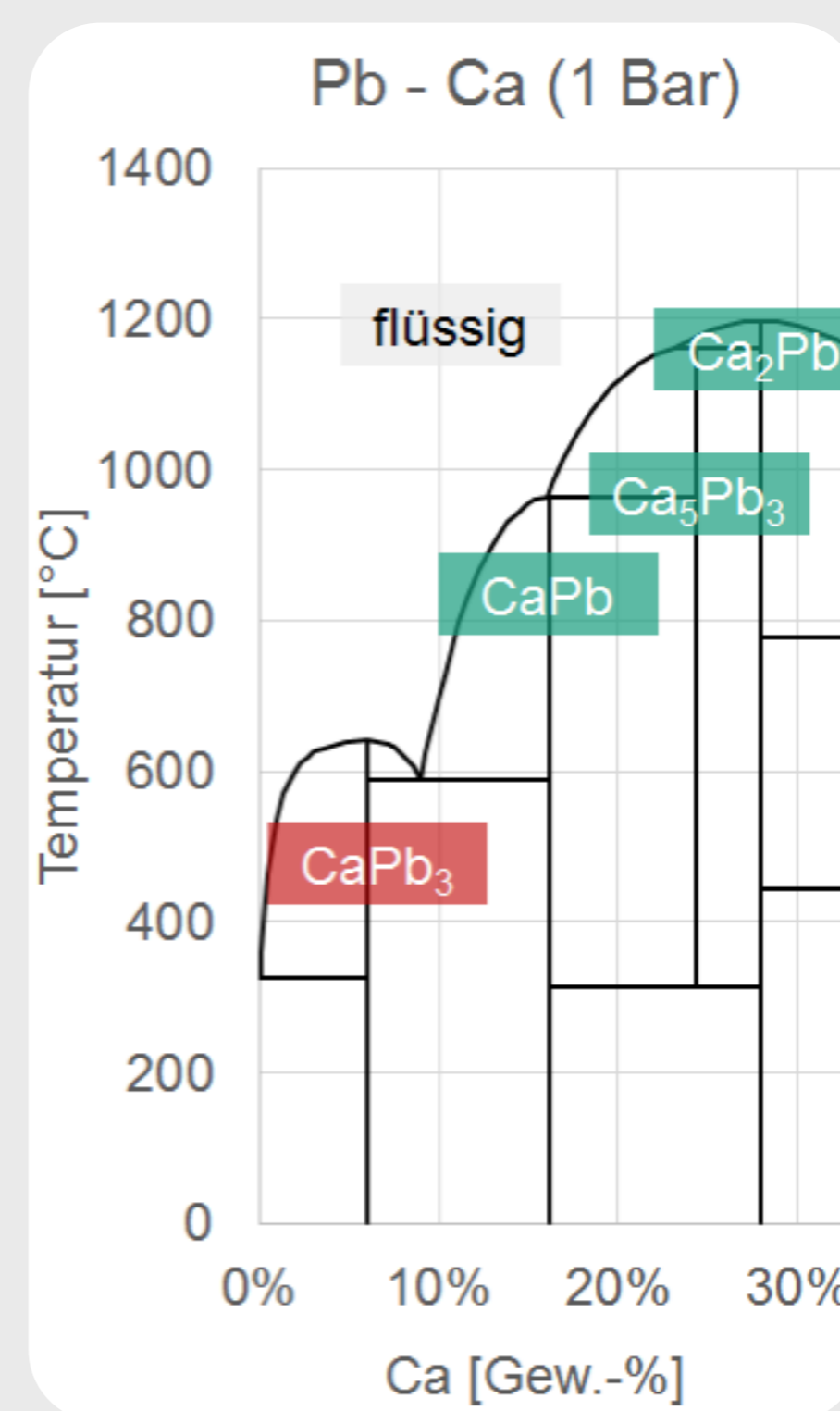
Prozess

- Chargierung einer Kupfer-Calcium-Vorlegierung in bleihaltiges Messing
- Bildung einer intermetallischen Phase aus Calcium und Blei
- Aufschwimmen der gebildeten Partikel aufgrund geringer Dichte
- Entfernung der Verbindung von Schmelzoberfläche



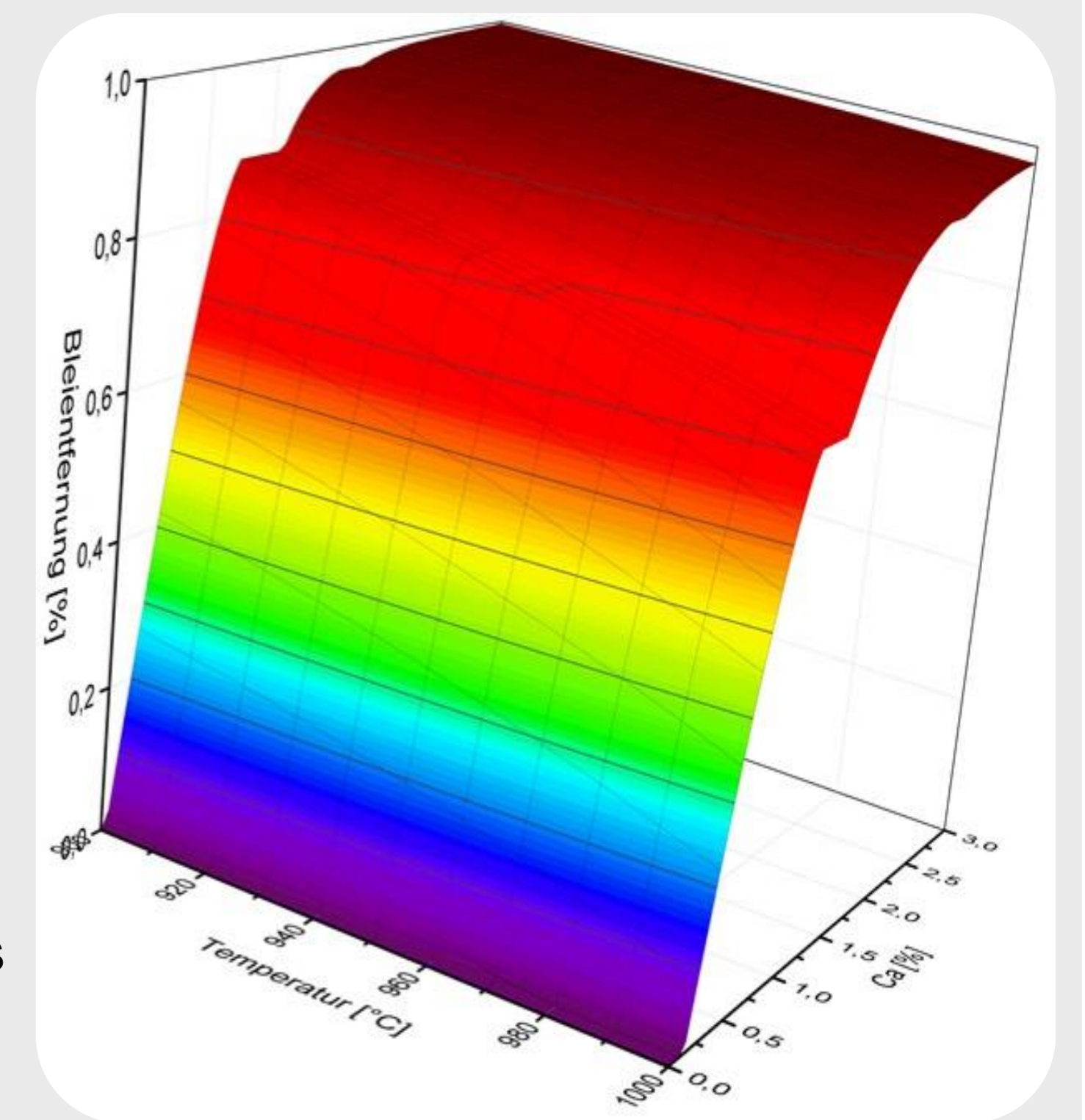
Grundlagen

- Drei stabile intermetallische Ca-Pb-Phasen mit Schmelzpunkt über Liquidustemperatur von CuZn39Pb3 (899 °C)
- Dichte dieser Phasen (< 6,8 g/cm³) geringer als Messing (8,4 g/cm³)
- Bildung und Auftrieb sind thermochemisch und physikalisch realisierbar



Modellierung

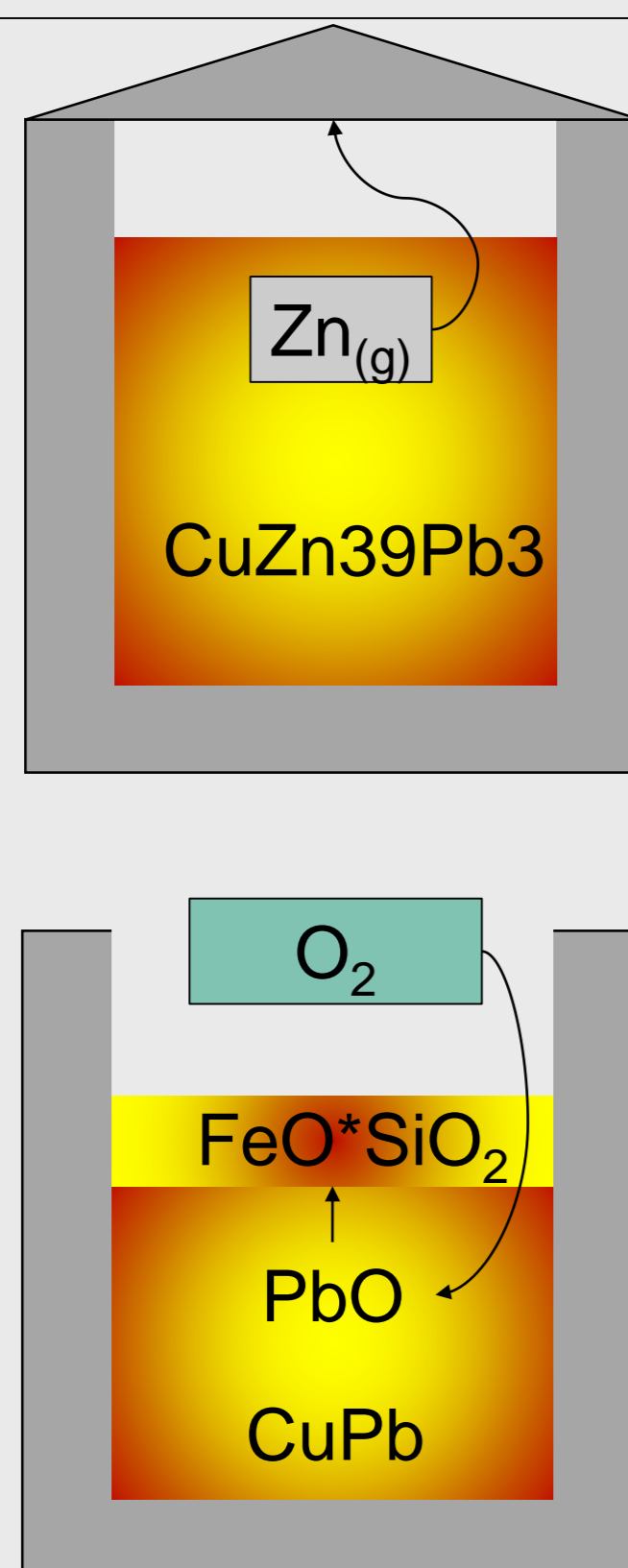
- Niedrige Temperaturen und hohe Ca-Zugabe begünstigen Bleientfernung
- Mit 1,5 % Ca werden 97 % des enthaltenen Bleis entfernt
- Höhere Ca-Mengen nicht sinnvoll, da Ca in Messing gelöst wird
- Optimale Temperatur 930 °C als Kompromiss zwischen thermochemischer Effektivität und Viskosität



Vakuumdestillation und selektive Oxidation

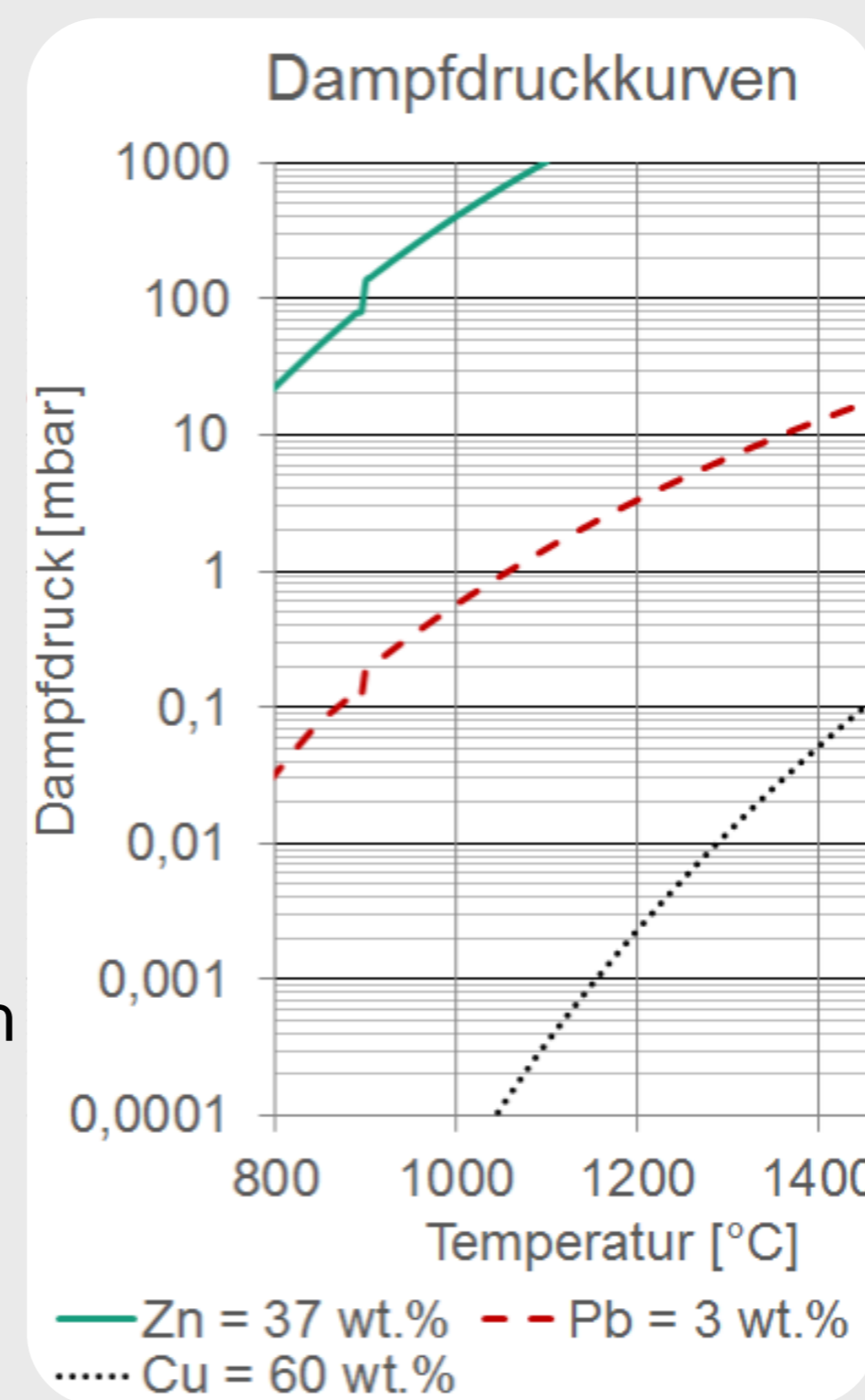
Prozess

- Verdampfung von Zink aus einer Messingschmelze bei vermindertem Druck
- Auffangen als metallisches Zink in wassergekühltem Kondensator
- Konvertieren der verbleibenden Kupferschmelze unter Bildung bleireicher Schlackenphase



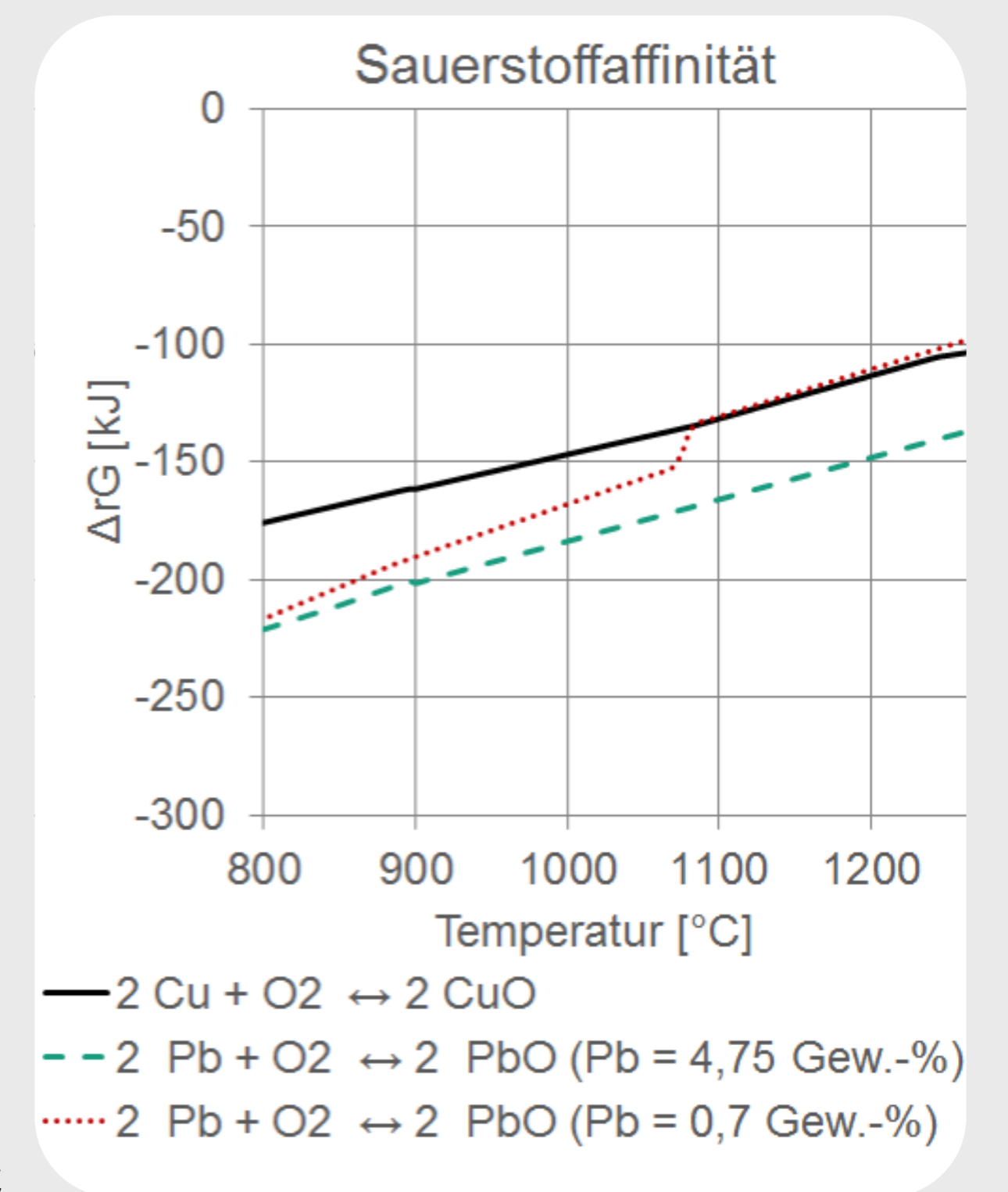
Grundlagen

- Dampfdruck von Zink in CuZn39Pb3 maßgeblich verschieden von Kupfer und Blei
- Sauerstoffaffinität von Blei erheblich größer als von Kupfer
- Thermochemische Elementeigenschaften erlauben Raffination nach vorgeschlagenem Mechanismus



Modellierung

- Dampfdruck von Zink und Blei gleichen einander an für sinkende Zinkgehalte
- Gleiches gilt für Sauerstoffaffinität von Blei und Kupfer bei reduzierten Bleigehalten
- Bei 950 °C und 1 mbar ist Restgehalt Zink < 0,57 % ohne signifikante Bleiverdampfung
- Erreichbare Bleikonzentration von 0,7 Gew.-% ohne Kupferoxidation bei 1100 °C



Zusammenfassung und Ausblick

- Strengere politische Grenzwerte bezüglich tolerierter Bleigehalte in Messing erfordern alternative Recyclingverfahren zur Nutzung des Ressourcenpotentials
- Identifizierte pyrometallurgische Prozesse auf Basis von intermetallischer Präzipitation bzw. Vakuumdestillation und selektiver Oxidation sind aussichtsreiche Ansätze
- Experimentelle Überprüfung der thermochemischen Modellierung und ökonomische Evaluierung der Verfahren wird zukünftig durchgeführt

Fraunhofer-Projektgruppe für Wertstoffkreisläufe und Ressourcenstrategie IWKS
Bretanenstr. 2, 63755 Alzenau

www.iwks.fraunhofer.de

Kontaktpersonen:
Simon Hilgendorf simon.hilgendorf@isc.fraunhofer.de
Dr. rer. nat. Gert Homm gert.homm@isc.fraunhofer.de



Fraunhofer

ISC

Projektgruppe IWKS