

Pyrometallurgische Recyclingprozesse zur Aufarbeitung bleihaltiger Messingschrotte

Simon Hilgendorf, Gert Homm, Carsten Gellermann, Rudolf Stauber und Bernd Friedrich

1. Derzeitige Gesetzeslage in der EU und Bestrebungen
2. Recyclingkonzepte zur Aufarbeitung bleihaltiger Messingschrotte
- 2.1. Verdünnung.....
- 2.2. Fällung intermetallischer Ca-Pb-Phasen
- 2.3. Vakuumdestillation und selektive Oxidation
3. Zusammenfassung und Ausblick
4. Quellen

Als funktionales Legierungselement mit bis zu 3,5 Gew.-% verbessert Blei in zinkhaltigen Kupferlegierungen essentiell diverse Eigenschaften wie Zerspanbarkeit, Mikroporosität oder elektrische Leitfähigkeit. Nach einer sozioökonomischen Analyse wird Blei seit 2015 von der Europäischen Union (EU) jedoch als *unannehmbares Risiko für die menschliche Gesundheit* [10] erachtet, so dass die zulässigen Konzentrationsgrenzen von Blei in Legierungen trotz seiner hervorragenden Eigenschaftskombination kontinuierlich gesenkt werden. Zur selektiven Bleientfernung aus Messing existiert derzeit kein geeignetes Raffinationsverfahren. Angestrebte Konzentrationen können somit bei Einsatz bleihaltiger Altschrotte lediglich durch die Verdünnung mit reinen Rohmaterialien erreicht werden. Der steigende Bedarf an Neumetallen kollidiert jedoch mit gesellschaftlichen und politischen Ansprüchen bezüglich der Ressourcenbeschaffung und Energieeffizienz bzw. CO₂-Emission im produzierenden Gewerbe. Gleichzeitig wachsen die Produktionskosten für Halbzeug-Werke und Gießereien.

Aufgrund der wirtschaftlichen Brisanz für die Recyclingindustrie und der ökologischen Ambitionen der EU untersucht die Fraunhofer Projektgruppe für Wertstoffkreisläufe und Ressourcenstrategie (IWKS) mit dem Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling (IME) der RWTH Aachen im Rahmen einer Kooperationspromotion die Aufarbeitung von bleihaltigem Recyclingmessing. Ziel des Projekts ist es, ein Benchmarking diverser metallurgischer Ansätze zur Bleireduzierung durchzuführen und eine abschließende Lösung für die industrielle Praxis zu erarbeiten. Dabei konnten bisher insbesondere zwei vielversprechende Strategien identifiziert werden, die im Rahmen dieses Projekts verfolgt werden:

- Vakuumdestillation mit anschließender selektiver Oxidation
- Intermetallische Fällung durch Calciumzugabe

1. Derzeitige Gesetzeslage in der EU und Bestrebungen

Seit 2008 werden in der EU jegliche als Gefahrstoffe erachtete Materialien hinsichtlich der zu verwendenden Gefahrensymbole, -einstufung und -kennzeichnungen kategorisiert. Die aufgeführten Gefahrstoffe und ihre Einstufungen unterliegen regelmäßigen Aktualisierungen, der sogenannten *Adaption to technical Progress* (ATP). Mit Inkrafttreten der 9. ATP wird Blei seit 2016 ab einer Konzentration von 0,03 Gew.% in Pulvern bzw. 0,3 Gew.-% in Massivbauteilen als reproduktionstoxisch in der höchsten Gefahrenkategorie 1A eingestuft. [11, 12]

Im Dezember 2013 setzte Verordnung 98/83/EG erstmals EU-weit bindende Vorgaben für die Qualität von Trinkwasser respektive die mit Trinkwasser in Kontakt stehenden Materialien, für dessen Umsetzung den Mitgliedsstaaten ein Zeitraum von 15 Jahren beschieden wurde. Für Blei beträgt die zulässige Konzentration in Wasser bei Trinkwasserapplikationen maximal 10 µg/l. Materialien, die diesen Grenzwert bei Kontakt mit Wasser überschreiten, dürfen nicht eingesetzt werden. Die europäische Richtlinie wurde in Deutschland durch die Trinkwasserverordnung 2001 (TrinkwV 2001) in nationales Recht umgesetzt. Diese legt zudem fest, dass durch das Umweltbundesamt Bewertungsgrundlagen zur Verwendung von Werkstoff- bzw. Materialgruppen im Trinkwasserbereich erstellt werden. Bewertungskriterien sind die Einhaltung der in der TrinkwV festgelegten Grenzwerte sowie Einfluss auf den Geschmack und Geruch des Trinkwassers. Zudem dürfen die eingesetzten Materialien bzw. Werkstoffe keine Stoffe abgeben, sofern es aus technischer Sicht vermeidbar ist. [3, 13, 28]

Ähnliche Bestrebungen zur Minimierung von Blei in diversen Anwendungen führten zur Reglementierung maximal zulässiger Bleikonzentrationen in Fahrzeugen, Elektro- und Elektronikgeräten, Spielzeug, Schmuck und Uhren sowie allgemeinen Konsumentenprodukten. Eine Übersicht für Kupferlegierungen bzw. Messing im Speziellen bietet Tabelle 1. [13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20]

Tabelle 1: Übersicht bleilimitierender EU-Richtlinien und Verordnungen

Richtlinie/Verordnung	Limit Blei	Betroffene Bauteile o.ä.	Inkrafttreten
98/83/EG	10 µg/l Wasser	Trinkwasserapplikationen	2013
2000/53/EG	0,1 % Allgemein 4 % in Cu-Legierungen	Altfahrzeuge	2002/2007
RoHS: 2002/95/EG Annex: 2011/65/EU	0,1 % Allgemein 4 % in Cu-Legierungen	WEEE	2004/2011
REACH Anhang XVII 836/2012/EU	500 ppm	Schmuck und Uhren	2012
REACH Anhang XVII 2015/628/EU	500 ppm Allgemein 0,5 % in Messing	Konsumentenprodukte	2016
2009/48/EG Anhang: 2017/738	23 ppm	Spielzeug	2018

Alle %-Angaben entsprechen Gew.-%

4MS-Initiative

Seit 2011 entwickeln Deutschland, Frankreich, die Niederlande und das Vereinigte Königreich zusätzlich als sogenannte 4MS-Initiative einheitliche Prüfverfahren für die Beurteilung von Materialien, die in Kontakt mit Trinkwasser stehen, bzw. ihre anschließende Zulassung [31]. Bezüglich des Bleis dürfen zugelassene Materialien im Standardtest eine Konzentration von 5 µg/l im Trinkwasser nicht überschreiten, wobei das standardisierte Prüfverfahren genormte Vorschriften für Wasserverbrauch, Wasserqualität und verfügbare Korrosionsdaten berücksichtigt [6, 7, 8]. Je nach Oberflächenkontakt der Bauteile unterscheidet die 4MS-Initiative zudem drei Produktgruppen, wobei für die jeweilige Produktgruppe entsprechend lediglich ausgewählte Materialien eingesetzt werden dürfen. Diese Liste wird analog zur ATP bei Gefahrstoffen regelmäßig aktualisiert. Demnach ist seit Dezember 2017 der Einsatz bleihaltiger Messinge (Pb > 0,2 Gew.-%) für Produktgruppe A (Rohrleitungen) untersagt. Messinge mit höheren Bleigehalten dürfen in Produktgruppe B (Armaturen, Hilfsinstallationen) bis 2,2 Gew.% und Produktgruppe C (Komponenten von Produktgruppe B) bis 3,5 Gew.-% verwendet werden. [32, 33]

2. Recyclingkonzepte zur Aufarbeitung bleihaltiger Messingschrotte

2.1. Verdünnung

Aufgrund fehlender Alternativen wird die Bleikonzentration in Kupferlegierungsschrotten derzeit durch die Zugabe von bleifreien Neumaterialien verdünnt. Dabei beträgt die durchschnittliche Bleikonzentration in bleihaltigen Kupferlegierungen zurzeit etwa 2,1 Gew.%. Soulier et al. simulieren in einer aktuellen Studie die Bleigehalte in diesen Legierungen bis 2050 anhand drei unterschiedlicher Szenarien [25]:

- Kontinuierliche Reduktion der Bleizugabe in Neulegierungen auf 0 Gew.% bis 2040 und konstanter Bleigehalt in Altschrotten
- Kontinuierliche Reduktion der Bleizugabe in Neulegierungen auf 0 Gew.% bis 2040 und linear abnehmender Anteil von Altschrotten am Gesamtprodukt
- Sofortige Reduktion der Bleizugabe in Neulegierungen auf 0 Gew.% und konstanter Bleigehalt in Altschrotten

Die auf Basis dieser Szenarien erzielten durchschnittlichen Bleikonzentrationen in bleihaltigen Kupferlegierungen liegt bei 0,8 Gew.-% für Szenario 1 und 0,6 Gew.-% für die Szenarien 2 und 3 bis 2050. [25]

Die Ergebnisse der Studie zeigen, dass für eine kurzfristige Senkung der Bleigehalte in Kupferlegierungen alternative Recyclingkonzepte unumgänglich sind.

2.2. Fällung intermetallischer Ca-Pb-Phasen

Die theoretisch effizienteste Lösung zur Aufarbeitung bleihaltiger Messingschrotte mit dem größten Ressourcenpotential entfernt Blei aus Messing und lässt gleichzeitig die chemische Zusammensetzung der Legierung ansonsten unangetastet. Einen solchen Ansatz bietet die Fällung intermetallischer Bleiphasen unter Zugabe von Calcium.

Thermochemische Grundlagen

Die Fällung von Blei als intermetallische Phase basiert auf der Chargierung von Calcium in flüssiges bleihaltiges Messing. Aufgrund der geringeren Dichte der gebildeten intermetallischen Blei-Calcium-Verbindungen steigen diese zur Oberfläche auf und bilden dort eine separate Phase, da ihr Schmelzpunkt über der Liquidustemperatur von Messing liegt. Erste Untersuchungen wurden von Yamada und Nakano durchgeführt. [23, 29]

Im binären Phasendiagramm Blei-Calcium (Bild 1) können vier intermetallische Blei-Calcium-Phasen identifiziert werden. Die rot markierte CaPb_3 -Phase scheidet wegen ihres zu geringen Schmelzpunkts aus, weil sie bei höherer Temperatur in Messing gelöst wird.

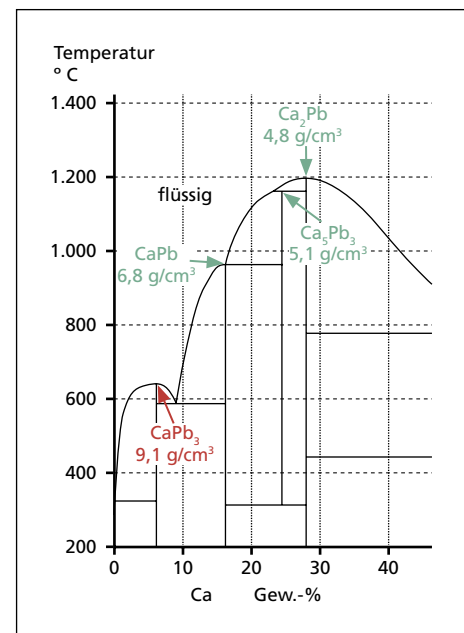


Bild 1: Binäres Phasendiagramm Blei-Calcium

Quellen: Thermfact Ltd. (Montreal), GTT-Technologies (Aachen): FactSage™ 7.0 Thermochemical Software and Databases, Ausgewählte Datenbank: FSLead

Yang, Z. et al.: First-principle studies of Ca-X (X= Si, Ge, Sn, Pb) intermetallic compounds. Journal of Solid State Chemistry, Vol. 183, S. 136-143. 2010

wird. Die drei grün markierten Phasen (CaPb , Ca_3Pb_3 und Ca_2Pb) werden je nach Calciumgehalt gebildet. Ihre Schmelzpunkte liegen deutlich über der Liquidustemperatur eines Standardmessings (895 °C für CuZn39Pb2 [9]). Außerdem ist die Dichte der drei aufgeführten Verbindungen geringer als die von Messing (8,4 g/cm^3 für CuZn39Pb2 [9]).

Um die Bildung der intermetallischen Verbindungen unter verschiedenen Parametern nachvollziehen zu können, wurde eine thermochemische Modellierung des Systems Cu-Zn-Pb-Ca-O mit der Simulationssoftware FactSage™ 6.4 durchgeführt. Die Berechnungen ergeben, dass sich niedrige Temperaturen zur Erzielung hoher Bleientfernungsraten empfehlen, da mit steigender Temperatur die Calciumlöslichkeit in flüssigem Messing steigt. Außerdem konnte ein Sättigungseffekt der Calciumzugabe bei etwa 1,5 Gew.-% Calcium bezogen auf das Einsatzgewicht des Messings identifiziert werden. [22]

Experimentelle Umsetzung

Bei den eingesetzten Materialien handelt es sich um Produktionschrott in Form von Stanzresten aus der Messingindustrie (CuZn39Pb2 – CW621N) und einer kommerziellen Kupfercalcium-Vorlegierung (CuCa10). Die Einsatzmaterialien sind in Bild 2 dargestellt.

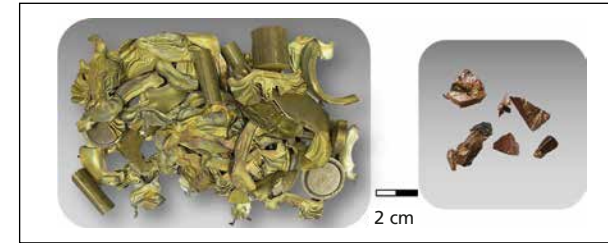


Bild 2:

Einsatzmaterialien: links: Messingproduktionsschrott, rechts: Kupfercalcium-Vorlegierung

In einem ersten Schritt erfolgen Homogenisierungsschmelzen des bleihaltigen Messings und der Kupfercalcium-Vorlegierung unter Überdruck, um exakte chemische Zusammensetzungen der Einsatzmaterialien zu erhalten. Anschließend wird die Kupfercalcium-Vorlegierung zusammen mit den Messingmasseln – etwa 2,5 kg – und dem industriellen Abdecksalz Recupex 120, das als Atmosphärenschutz fungiert, in einen Tongraphittiegel chargiert und in einem Hochfrequenzinduktionsofen aufgeschmolzen. Dabei wird die Temperatur kontinuierlich über NiCr-/Ni-Thermoelemente in der Schmelze überwacht. Die Erstarrung des Materials nach Versuchsende erfolgt im Tiegel.

Punktuell können im verbleibenden Messinggot Bleikonzentrationen von unter 0,3 Gew.-% nachgewiesen werden. Als problematisch erweist sich jedoch die Abscheidung der gebildeten intermetallischen Phasen, so dass die Bleigehalte über den Querschnitt stark variieren und teilweise über 4 Gew.-% betragen. Grundsätzlich kann festgehalten werden, dass die Bleientfernung bei hohen Calciummengen und niedriger Temperatur unter Argonatmosphäre einen höheren Wirkungsgrad aufweist.

2.3. Vakuumdestillation und selektive Oxidation

Der Ansatz Vakuumdestillation und selektive Oxidation verfolgt ein zweistufiges Aufbereitungsverfahren, in dem zunächst das Zink selektiv im Vakuum aus der flüssigen Phase verdunstet und metallisch kondensiert wird. Anschließend wird eine selektive Oxidation des Bleis aus der verbleibenden Kupferschmelze realisiert.

Vakuumdestillation

Als Destillation wird die Trennung eines Flüssigkeitsgemisches durch Teilverdampfung und nachfolgende Kondensation des Dampfes (Destillat) bezeichnet. Die Trennung erfolgt aufgrund der unterschiedlichen Flüchtigkeit der Komponenten im Gemisch. Findet die Trennung unter herabgesetztem Druck statt, wird das Trennverfahren als Vakuumdestillation bezeichnet. [5]

Als Maß für die Flüchtigkeit einer Komponente dient der Dampfdruck. Er gibt an, wie hoch der Druck ist, den ein Gas in einem abgeschlossenen System ausübt, das im Gleichgewicht mit seiner kondensierten Phase steht [1]. Entscheidend für den Erfolg der Destillation ist ein ausreichender Dampfdruckunterschied der zu trennenden Komponenten. Quantitativ manifestiert sich dieser Unterschied zwischen zwei Komponenten im Trennfaktor, der den Quotienten aus den Dampfdrücken bildet. Bei einer signifikanten Abweichung des Trennfaktors von eins ist eine destillative Trennung der Komponenten möglich. [2]

Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks lässt sich über eine unbestimmte Integration der Clausius-Clapeyron-Gleichung ermitteln. Der Dampfdruck folgt einer Arrhenius-Abhängigkeit (vgl. Gleichung 2), wobei die Verdampfungsenthalpie für die Integration als temperaturunabhängig angenommen wird. Sie stellt die Energie dar, die aufgebracht werden muss, um unter isothermen und isobaren Bedingungen bestehende Kohäsionskräfte in der flüssigen Phase aufzubrechen und die Teilchen der verdampfenden Spezies auf die hohen Geschwindigkeiten in der Gasphase zu beschleunigen. [5]

$$p = \text{const} \cdot \exp \left\{ - \frac{\Delta_{\text{evap}} H}{RT} \right\} \quad (1)$$

Mit p: Dampfdruck; const: Integrationskonstante; $\Delta_{\text{evap}} H$: Verdampfungsenthalpie; R: universelle Gaskonstante; T: Temperatur

Die vorherige Betrachtung ist jedoch auf Reinstoffe beschränkt. Werden Mehrkomponentensysteme untersucht, verändert sich der Dampfdruck einer Komponente linear mit seiner Aktivität in der Lösung. Die Aktivität beschreibt als energetisch bereinigte Version des Molenbruchs das abweichende Verhalten von dem idealer Mischungen, das aus der Berücksichtigung intermolekularer Wechselwirkungen resultiert. [1]

$$p_i = a_i \cdot p_i^0 \quad (2)$$

Mit p_i : Dampfdruck der Komponente i in Lösung; a_i : Aktivität der Komponente i in Lösung; p_i^0 : Dampfdruck der Komponente i als Reinstoff

Die Aktivität stellt eine energetisch bereinigte Version des Molenbruchs dar, die ihre Korrektur über den Aktivitätskoeffizienten erhält. Dabei ist zu beachten, dass der Aktivitätskoeffizient keine Proportionalitätskonstante darstellt. Stattdessen zeigt er eine empfindliche Abhängigkeit von den Konzentrationen aller im System vorliegenden Stoffe sowie der Zustandsgrößen Druck und Temperatur. [1]

Da die Aktivität einer Komponente in der Lösung im Verlauf seiner destillativen Abtrennung abnimmt, sinkt entsprechend auch der Dampfdruck in einem Mehrkomponentensystem. Dementsprechend muss im Rahmen einer vollständigen Entfernung ein geringerer Umgebungsdruck bzw. eine höhere Temperatur eingestellt werden als der Gleichgewichtsdruck reiner Komponenten suggeriert. In Bild 3 ist exemplarisch die Verschiebung der Dampfdruckkurve von Zink in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration im Messing dargestellt.

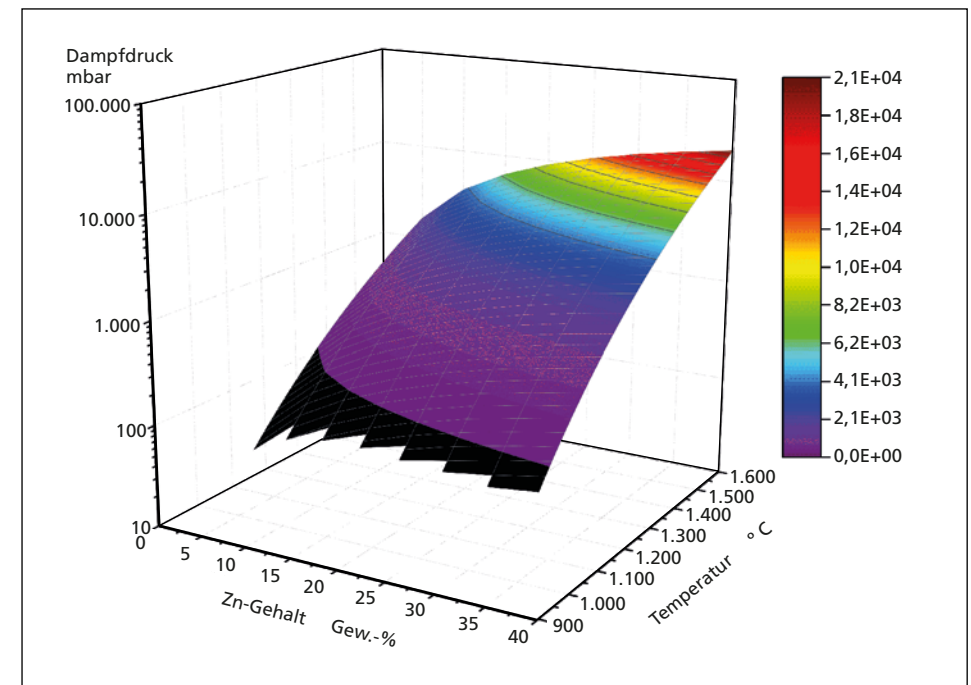


Bild 3: Dampfdruckkurve von Zink in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration für eine CuZnPb-Legierung

Quelle: Thermfact Ltd. (Montreal), GTT-Technologies (Aachen): FactSage™ 7.0 Thermochemical Software and Databases, Ausgewählte Datenbanken: FSCopp, FactPS

Selektive Oxidation

Aufgrund ihrer kostengünstigen Umsetzungsmöglichkeiten ist die selektive Oxidation bei der Raffination von Metallen von entscheidender Relevanz. Im Rahmen der selektiven Oxidation reagieren metallische Verunreinigungen mit höherer Sauerstoffaffinität als das Zielmetall selektiv zu Oxiden. Als Reaktionspartner können sowohl elementarer Sauerstoff als auch solche Metalloxide auftreten, deren beinhaltenes Metall eine niedrigere Affinität zu Sauerstoff aufweist. [21]

Das thermodynamische Maß zur Charakterisierung der Spontanität von chemischen Reaktionen unter isobaren Bedingungen stellt die Gibbs-Energie $\Delta_R G$ dar. Sie setzt sich zusammen aus der Gibbs-Energie unter Standardbedingungen und einem Term, der über die Massenwirkungskonstante K den Einfluss der Aktivitäten des Systems in Mischungen berücksichtigt. [1]

$$\Delta_R G = \Delta_R G^0 + RT \ln K \quad (3)$$

Mit: $\Delta_R G$: Gibbs-Energie; $\Delta_R G^0$: Freie Reaktionsenthalpie unter Standardbedingungen; R: universelle Gaskonstante; T: Temperatur; K: Massenwirkungskonstante

Die Definition der Gleichgewichtskonstanten

$$K = \frac{\text{Aktivitäten der Produkte}}{\text{Aktivitäten der Edukte}} = \prod_i a_i^{v_i} \quad (4)$$

Mit a_i : Aktivität der Komponente i in Lösung; v_i : Stöchiometrischer Faktor der Komponente i – Edukte erhalten negative, Produkte positive Vorzeichen

zeigt, dass sie unter Standardbedingungen, d.h. der ausschließlichen Betrachtung von Reinstoffen ($a_i = 1$) keinen Einfluss auf die Lage des Gleichgewichts einer chemischen Reaktion ausübt. Analog zur Verschiebung der Dampfdruckkurven, übt die Aktivität also auch entscheidenden Einfluss auf die Lage der Freien Reaktionsenthalpie aus.

Über die Berechnung der freien Reaktionsenthalpie der Oxidationsreaktionen im relevanten Temperaturbereich und die graphische Darstellung kann die Oxidation verschiedener Metalle untereinander beurteilt werden. Zur Vergleichbarkeit stöchiometrisch unterschiedlich wertiger Oxide wird jede Reaktion auf ein Mol Sauerstoff bezogen, so dass die Reaktionen für ein zweiwertiges Metall die folgende Form aufweisen. [24]



Unter der Annahme, dass bei der Vakuumdestillation lediglich Zink verflüchtigt wird, reichert sich der Bleigehalt in der verbleibenden Schmelze von 2,0 Gew.-% auf 4,8 Gew.-% an, der also den Startgehalt bei der selektiven Oxidation markiert. Wie aus der in Bild 4 dargestellten Modellierung der Freien Reaktionsenthalpie hervorgeht, ist die Oxidation von Blei aus einer Kupferschmelze in einem Temperaturbereich zwischen 1.100 °C und 1.200 °C aus thermodynamischer Perspektive lediglich bis zu einer Zielkonzentration von 0,7 Gew.-% möglich, da die sinkende Aktivität zu einer höheren Freien Reaktionsenthalpie führt.

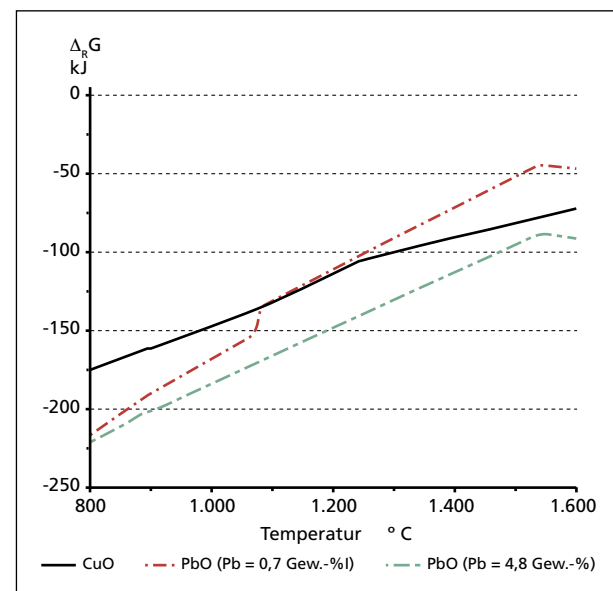


Bild 4:

Gibbs-Energie pro Mol O_2 der Oxidation von Kupfer und Blei für $\text{CuPb}_{0,7}$ und $\text{CuPb}_{4,8}$ Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur

Quelle: Thermfact Ltd. (Montreal), GTT-Technologies (Aachen): FactSage™ 7.0 Thermochemical Software and Databases, Ausgewählte Datenbanken: FSCopp, FactPS

Experimentelle Umsetzung

Die praktische Umsetzung der Vakuumdestillationsexperimente erfolgt in einem Hochfrequenz-Kaltwandinduktionsofen. Eine Drehkolbenpumpe stellt ein Endvakuum von 10^{-2} bis 10^{-1} mbar ein. Der Ofendruck wird mit einem Vakuummeter kontinuierlich gemessen. Vier Ni-/Cr-Ni-Thermoelemente sorgen für eine kontinuierliche Temperaturerfassung in Metallschmelze und Dampfstrahl, an der Kondensatorwand sowie im Überlaufrohr. Druck- und Temperaturdaten werden sekundlich aufgezeichnet.

Den Versuchsaufbau zeigt Bild 5. Auf einen mit Messing gefüllten Tongraphittiegel wird ein Graphitdeckel mit Lochblende und Prallplatte gesetzt. Die Lochblende führt zum Kondensator, der über ein Rohr mit einem entsprechenden Überlaufkopf verbunden ist, sodass flüssiges Kondensat abfließen kann.



Bild 5:

Versuchsaufbau der Labordestillationsexperimente

Beispielhaft für die Durchführung der Vakuumdestillationsversuche zeigt Bild 6 die Druck- und Temperaturverläufe eines Experiments. Das Einsatzmaterial in Form von gegossenen Barren wird zunächst auf 950 °C aufgeheizt und die Temperatur stabilisiert, damit ein vollständiges Aufschmelzen gewährleistet wird. Anschließend erfolgt eine Absenkung des Drucks, bis eine signifikante Abnahme der Schmelzetemperatur bzw. ein rapider Anstieg der Gastemperatur beim Durchströmen der Lochblende im Kondensatoreingang die beginnende Zinkverdampfung signalisiert. Um der steigenden Liquidustemperatur mit fortlaufender Zinkdestillation zu begegnen, wird die Temperatur der Schmelze bei abnehmender Dampfstrahltemperatur erhöht. Abschließend wird der Druck je nach zu untersuchenden Parametern auf den Zielwert reduziert und eine definierte Haltezeit eingestellt. Mit Kondensatortemperaturen über dem Schmelzpunkt von Zink (420 °C [4]) wird eine flüssige Kondensation gewährleistet.

Je nach eingestellten Prozessparametern liegt die Reinheit des erzeugten Zinkkondensats zwischen 97,7 und 98,5 Gew.-%. Dabei wirken sich hohe Temperaturen, niedrige Drücke und lange Haltezeiten negativ auf die Reinheit des Kondensats aus.

Umgekehrt wirken sich niedrige Temperaturen, hohe Drücke und kurze Zeiten in der Haltephase negativ auf die verbleibende Zinkkonzentration aus. Sie liegt, je nach eingestellten Parametern, zwischen 1,5 und 5,7 Gew.-%. Mit Bleigehalten zwischen 1,8 bis 2,8 Gew.-% beträgt die Reinheit des verbleibenden Kupfers 91,9 bis 95,1 Gew.-%.

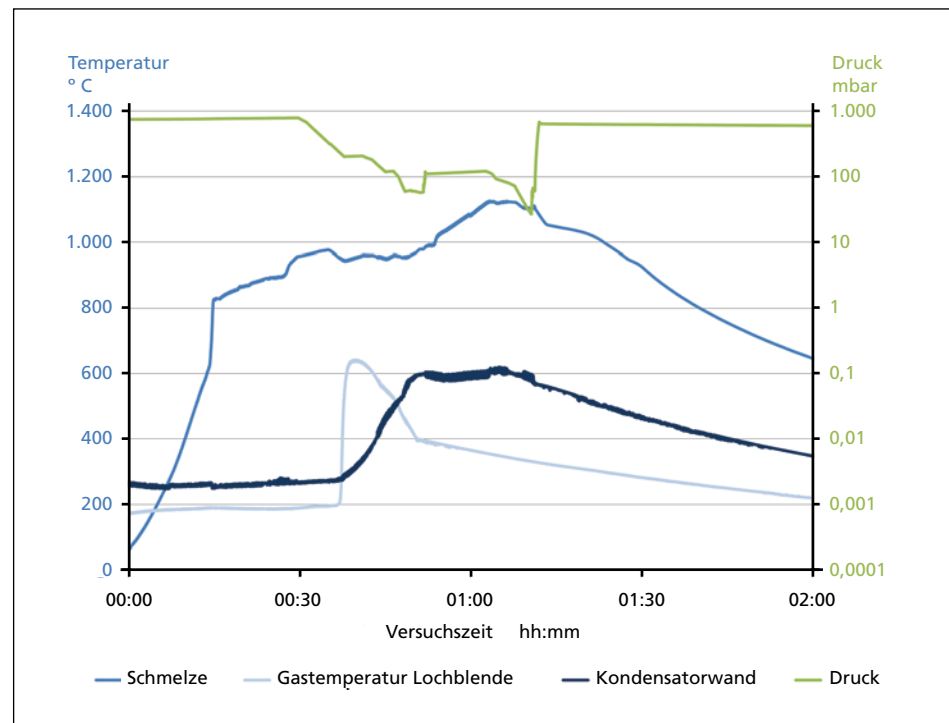


Bild 6: Druck- und Temperaturaufzeichnung der Zinkdestillation

Zur Bleientfernung wird der Kupferingot im Anschluss mittels selektiver Oxidation weiter raffiniert. Dazu wird auf Basis eines Fayalith-Schlackensystems ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) unter Zugabe von gebranntem Kalk (CaO) eine niedrig schmelzende Schlacke eingestellt, die eine hohe Löslichkeit für das gebildete PbO und gleichzeitig eine niedrige Viskosität aufweist.

Die selektiven Oxidationsexperimente werden in einem widerstandsbeheizten Kammerofen durchgeführt, der bei einer maximalen Leistung von 14 kW eine Temperatur von etwa 1.460 °C erreicht. Zunächst wird das synthetisch hergestellte Schlackengemisch in Al_2O_3 -Tiegel gefüllt und auf eine Arbeitstemperatur von 1.300 °C erhitzt. Nach einer Homogenisierungsphase von einer Stunde wird die vorgewärmte Kupferlegierung auf die flüssige Schlacke chargiert. Die Tiegel verbleiben für unterschiedliche Haltezeiten im Ofen, bevor sie im heißen Zustand entnommen werden. Die Erstarrung erfolgt im Tiegel.

Die Bleigehalte im Kupferingot betragen je nach Haltezeit zwischen 0,2 und 0,4 Gew.-%. Gleichzeitig zeigt die Analyse jedoch Kupfergehalte von bis zu 3,3 Gew.-% in der Schlacke. Diese können einerseits auf oxidiertes Kupfer, andererseits allerdings auch auf fein dispergierte metallische Kupfertropfen zurückgeführt werden, die sich nicht absetzen konnten.

3. Zusammenfassung und Ausblick

Strenger limitierende Verordnungen und Richtlinien auf europäischer Ebene zwingen die Messingindustrie Bleigehalte in Kupfer-Zink-Legierungen zu reduzieren. Aufgrund mangelnder Prozessalternativen werden Produktions- und Altschrotte derzeit mit bleifreien Materialien verschnitten, um erlaubte Zielgehalte einzuhalten.

Anhand aktueller Simulationsergebnisse zeigt sich jedoch, dass selbst bei einem sofortigen Verzicht von Blei in Kupferlegierungen der Bleigehalt bis 2050 lediglich auf 0,6 Gew.-% sinken würde, da auch zukünftig bleihaltiges Material in den im Produktionskreislauf gehalten wird. Eine von der EU als unbedenklich betrachtete Konzentration von unter 0,3 Gew.-% wird damit verfehlt. Gleichzeitig führt der steigende Bedarf an bleifreien Neumaterialien zu einem höheren Energiebedarf respektive höheren CO_2 -Emissionen und einer höheren Kostenbelastung der Messinggießereien. Um diesen negativen Konsequenzen zu begegnen und eine schnellere Senkung der Bleikonzentrationen zu realisieren, sind alternative Recyclingprozesse unumgänglich.

Durch die Aufarbeitung der bleihaltigen Messingschrotte mittels intermetallischer CaPb -Phasen unter Zugabe einer CuCa -Vorlegierung ist es möglich, die Bleigehalte im Zielprodukt unter 0,3 Gew.-% zu reduzieren. Als größte Schwierigkeit stellt sich die Abscheidung der gebildeten Phasen aus der Messingmatrix dar. Zukünftig sollen deswegen Untersuchungen durchgeführt werden, die eine gezielte Abscheidung fördern, beispielsweise unter Einsatz von grenzflächenaktiven Substanzen zur Agglomeration der intermetallischen Partikel oder Filtrationstechnologien.

Eine pyrometallurgische Alternative zur intermetallischen Fällung von CaPb -Phasen bietet das zweistufige Verfahren Vakuumdestillation von Zink mit anschließender selektiven Oxidation des Bleis und Abbindung in einem Fayalith-Schlackensystem. Experimentell können so neben einer bleireichen Schlacke metallisches Zink mit einer Reinheit von 98,5 Gew.-% und Kupfer mit Bleigehalten unter 0,2 Gew.-% erzeugt werden.

Das Forschungsvorhaben sieht in Zukunft ein Scale-Up der Prozessansätze vor, um einerseits Oberflächeneffekte der Laborexperimente auszuschließen und andererseits erste Kennzahlen für die Wirtschaftlichkeit einer potentiellen industriellen Umsetzung zu liefern. Die Kennzahlen sollen weiterhin für die Validierung kinetischer Modelle für die Raffinationsprozesse genutzt werden, die auf der Modellierung molekularen Stoffverhaltens basieren.

4. Quellen

- [1] Atkins, P.; De Paula, J.: Physical Chemistry. 8. Auflage, Oxford University Press, 2006
- [2] Behr, A.; Agar, D.W.; Jörissen, J.: Einführung in die technische Chemie. Heidelberg, Spektrum, 2010
- [3] Bundesrepublik Deutschland: Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung). TrinkwV 2001, 2001

- [4] Cardarelli, F.: Materials Handbook. A Concise Desktop Reference. 2. Auflage, London, Springer, 2008
- [5] Christen, D. S.: Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik. Handbuch für Chemiker und Verfahreningenieure. 2. Auflage, Berlin, Springer. 2010
- [6] Deutsches Institut für Normung: DIN EN 15664-1:2014-03. Einfluss metallischer Werkstoffe auf Wasser für den menschlichen Gebrauch – Dynamischer Prüfstandversuch für die Beurteilung der Abgabe von Metallen – Teil 1: Auslegung und Betrieb. 2014
- [7] Deutsches Institut für Normung: DIN EN 15664-2:2010-06. Einfluss metallischer Werkstoffe auf Wasser für den menschlichen Gebrauch – Dynamischer Prüfstandversuch für die Beurteilung der Abgabe von Metallen – Teil 2: Prüfwasser. 2010
- [8] Deutsches Institut für Normung: DIN 50930-6:2013-10. Korrosion der Metalle – Korrosion metallener Werkstoffe im Innern von Rohrleitungen, Behältern und Apparaten bei korrosionsbelastung durch Wässer – Teil 6: Bewertungsverfahren und Anforderungen hinsichtlich der hygienischen Eignung in Kontakt mit Trinkwasser. 2013
- [9] Deutsches Kupferinstitut: CuZn39Pb2. Werkstoffdatenblatt CuZn39Pb2 – CW612N (2.0380). 2005
- [10] Europäische Union: Verordnung (EU) 2015/628 der Kommission vom 22. April 2015 zur Änderung von Anhang XVII der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH) hinsichtlich Blei und seiner Verbindungen. Verordnung 2015/628. 2015
- [11] Europäische Union: Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinien 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006. Verordnung (EG) Nr. 1272/2008, 2008
- [12] Europäische Union: Verordnung (EU) 2016/1179 der Kommission vom 19. Juli 2016 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen zwecks Anpassung an den technischen und wissenschaftlichen Fortschritt. Verordnung (EU) 2016/1179, 2016
- [13] Europäische Gemeinschaft: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch. Richtlinie 98/83/EG, 1998
- [14] Europäische Union: Richtlinie 2000/53/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 18. September 2000 über Altfahrzeuge. Richtlinie 2000/53/EG, 2000
- [15] Europäische Union: Richtlinie 2002/95/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 27. Januar 2003 zur Beschränkung und Verwendung gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten. Richtlinie 2002/95/EG, 2003
- [16] Europäische Union: Richtlinie 2011/65/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 8. Juni 2011 zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten. Richtlinie 2011/65/EU, 2011
- [17] Europäische Union: Verordnung (EU) Nr. 836/2012 der Kommission vom 18. September 2012 zur Änderung von Anhang XVII der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH) hinsichtlich Blei. Verordnung 836/2012. 2012
- [18] Europäische Union: Verordnung (EU) 2015/628 der Kommission vom 22. April 2015 zur Änderung von Anhang XVII der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH) hinsichtlich Blei und seiner Verbindungen. Verordnung 2015/628. 2015
- [19] Europäische Union: Richtlinie 2009/48/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Juni 2009 über die Sicherheit von Spielzeug. Richtlinie 2009/48/EG, 2009

- [20] Europäische Union: Richtlinie (EU) 2017/738 des Rates vom 27. März 2017 zur Änderung des Anhangs II der Richtlinie 2009/48/EG des Europäischen Parlaments und des Rates über die Sicherheit von Spielzeug hinsichtlich des Gehalts an Blei zwecks Anpassung an den technischen Fortschritt. Richtlinie (EU) 2017/738, 2017
- [21] Gottstein, G.; Winning, M.; Friedrich, B.: Metalle. In: Chemische Technik. Prozesse und Produkte, 5. Auflage, hrsg. v. R. Dittmeyer, W. Keim, A. Oberholz; Weinheim, Wiley-VCH, 2006
- [22] Hilgendorf, S. et al.: Lead removal from brass scrap by fluorine free compound separation. Materials Science and Technology, Vol. 32, No. 17, S. 1782-1788. 2016
- [23] Nakano, A.; Traufiqu, N.; Sueyoshi, H.: Removal of lead from copper alloy scraps by compound-separation method, Materials Transactions, Vol. 46, No. 12, S. 2719-2724. 2005
- [24] Richardson, F. D.: Physical Chemistry of Melts in Metallurgy. London, Academic Press. 1974
- [25] Soulier, M. et al.: Dynamic analysis of European copper flows. Resources, Conservation and Recycling, Vol. 129, S. 143-152. 2018
- [26] Thermfact Ltd. (Montreal), GTT-Technologies (Aachen): FactSage™ 7.0 Thermochemical Software and Databases, Ausgewählte Datenbank: FSLead
- [27] Thermfact Ltd. (Montreal), GTT-Technologies (Aachen): FactSage™ 7.0 Thermochemical Software and Databases, Ausgewählte Datenbanken: FSCopp, FactPS
- [28] Umweltbundesamt: Bewertungsgrundlage. Bewertungsgrundlage für metallene Werkstoffe im Kontakt mit Trinkwasser (Metall-Bewertungsgrundlage) (2017), S. 1–172
- [29] Yamada, K. et al.: Removal of lead from scrap brass. Journal of Advanced Science, Vol. 13., No.3, S. 273-276. 2001
- [30] Yang, Z. et al.: First-principle studies of Ca–X (X= Si, Ge, Sn, Pb) intermetallic compounds. Journal of Solid State Chemistry, Vol. 183, S. 136-143. 2010
- [31] 4MS: Declaration of Intent between the competent authorities of France, Germany, the Netherlands and the United Kingdom concerning the approval of products in contact with drinking water (drinking water quality). 2011
- [32] 4MS Joint Management Committee: Acceptance of metallic materials used for products in contact with drinking water. Part A – Procedure for the acceptance. 2nd Revision. 2016
- [33] 4MS Joint Management Committee: Acceptance of metallic materials used for products in contact with drinking water. Part B – 4MS Common Composition List. 8th Revision. 2017