

Selektive Metallurgie in der Kreislaufwirtschaft am Beispiel von Messingrecycling

Hilgendorf, S. (1, 2); Homm, G. (1); Gellermann, C. (1); Stauber, R. (1); Friedrich, B. (2)

Mit dem Inkrafttreten zahlreicher Verordnungen der Europäischen Union (EU) bezüglich zugelassener Bleikonzentrationen in Kupferlegierungen und insbesondere Messing ist die Recyclingindustrie mit dem Problem der Umsetzung konfrontiert. Der einzige Ansatz einer industriellen Realisierung sieht derzeit ein Verschneiden mit bleifreien Neumetallen vor. Neben steigenden Kosten kollidiert dieser Ansatz jedoch mit den Zielen der Nachhaltigkeit, mit der Ressourcen- und Energieeffizienz sowie die Reduzierung von Treibhausgasemissionen angestrebt werden. Weiterhin ist eine Absenkung der Bleikonzentrationen aufgrund des hohen Kreislaufmaterialanteils am Produktionsvolumen kurzfristig nicht realisierbar. Die Entwicklung alternativer Recyclingprozesse mit dem Ziel der Bleientfernung aus Messingschrotten ist somit unumgänglich.

Diese Arbeit gibt einen Überblick zu potentiellen pyrometallurgischen Raffinationsmethoden, diskutiert bzw. modelliert die Einflussparameter aus thermochemischer Sicht und führt eine erste experimentelle Evaluierung hinsichtlich erreichbarer Grenzen durch. Die Verfahren umfassen dabei:

- Selektive Vakuumdestillation von Zink/ Blei,
- Fällung fester intermetallischer Bleiphasen unter Zugabe einer Calciumvorlegierung,
- Fraktionierte Kristallisation der Messingmatrix bei Abscheidung einer flüssigen Bleiphasen.

Rechtlicher Hintergrund und Verdünnungsproblematik

Auf der Grundlage eines eingereichten Dossiers der Schwedischen Agentur für chemische Stoffe (KEMI) bei der Europäischen Chemikalienagentur wird Blei von der Europäischen Union (EU) seit 2015 als „unannehmbares Risiko für die menschliche Gesundheit“ erachtet. Die nachgewiesene Toxizität von Blei auf den menschlichen Organismus führte unter anderem zu der Katalogisierung von bleihaltigen Massivbauteilen auf der CLP-Liste (Classification, Labelling and Packaging) ab einer Konzentration von 0,3 Ma%. Produkte und Bauteile, die diesen Wert übersteigen, wer-

den als reproduktionstoxisch in der höchsten Gefahrenkategorie 1A eingeordnet. [1] [2][3]

Die Ansprüche an möglichst bleifreie Werkstoffe schlagen sich in zahlreichen EU-Verordnungen und -Richtlinien nieder. So existieren unter anderem Vorgaben bezüglich tolerierter Bleikonzentrationen für Materialien mit Trinkwasserkontakt, (Alt)Fahrzeuge, Elektro- und Elektronikgeräte, Spielzeug, Schmuck und Uhren

sowie allgemeine Konsumentenprodukte. Die Vorschriften unterliegen regelmäßigen Aktualisierungen. [4][5][6][7][8][9][10] [11]

Da Konsumentenschrotte die Anforderungen bezüglich vorgeschriebener Bleigehalte in Kupferlegierungen nicht erfüllen können, wird in der Industrie derzeit mit bleifreien Neumaterialien verdünnt. Anhand einer 2018 veröffentlichten Simulation des europäischen Kupferkreislaufs bis 2050 von Soulier et al. wird jedoch aufgezeigt, dass auch langfristig die mittlere Bleikonzentration in bleihaltigen Kupferlegierungen nicht unter 0,6 Ma% fällt (vgl. Bild 1). [12]

Somit ist zur Erzielung kurzfristiger positiver Effekte die Entwicklung alternativer Recyclingprozesse notwendig, die Blei aktiv aus dem Kreislauf entfernen.

Metallurgische Konzepte zum Recycling bleihaltiger Messingschrotte

Als Einsatzmaterial der Untersuchungen dienen Stanz- und Pressreste aus der Verarbeitung, die der Legierungsklasse CW617N mit etwa 40 Ma% Zink und 2 Ma% Blei entsprechen.

Vakuumdestillation

Die Dampfdrücke von Zink und Blei unterscheiden sich signifikant von Kupfer, so dass eine destillative Abscheidung aus

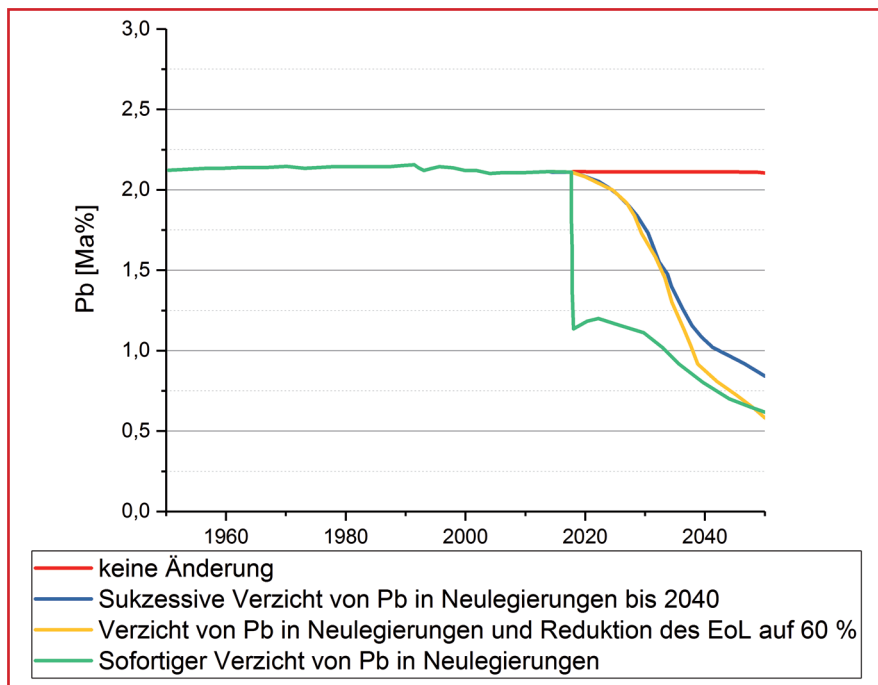


Bild 1: Entwicklung des mittleren Bleigehalts in bleihaltigen Kupferlegierungen nach [12]

thermodynamischer Perspektive problemlos durchführbar ist. Mit abnehmender Zinkkonzentration gleichen sich jedoch die Dampfdruckkurven von Zink und Blei in der Kupferschmelze an, so dass eine selektive Zinkverdampfung nicht über den gesamten Konzentrationsbereich möglich ist. Die isotherme Abnahme des Zinkdampfdrucks bei 1.050 °C in einer Messingschmelze ist exemplarisch in Bild 2 dargestellt.

Da der Prozess auf ein reines Zinkkondensat und eine bleifreie Kupferschmelze zielt, wird die Umsetzung in zwei Stufen realisiert. In der ersten Stufe wird ausschließlich Zink destilliert. Mit dem Einsetzen signifikanter Bleiverdampfung wird der Prozess unterbrochen, bevor in der zweiten Stufe die vollständige Entfernung verbliebener Zink- und Bleigehalte aus der Kupferschmelze erfolgt.

Die experimentelle Umsetzung im Labormaßstab erfolgt in einem Hochfrequenz-Kaltwandvakuuminduktionsofen bei einer Einsatzmasse von etwa 6 kg. Auf den in der Induktionsspule platzierten Graphittiegel wird eine Lochblende gesetzt, die den metallischen Dampf in einen Kondensator führt. Im Kondensator geht der Dampf in den flüssigen Aggregatzustand über und wird in einer Auffangwanne gesammelt. Das Einsatzmaterial wird zunächst in Argonatmosphäre auf 950 °C erhitzt. Eine Absenkung des Umgebungsdrucks, die über eine Drehkolbenpumpe gesteuert wird, initiiert die Zinkverdampfung. Da die Liquidustemperatur der Legierung mit sinkendem Zinkgehalt abnimmt, wird die Temperatur in der Folge entsprechend kontinuierlich erhöht. Das Ende der ersten Prozessstufe wird über eine kinetische Modellierung des Destillationsvorgangs auf molekularer Ebene bestimmt. In der zweiten Stufe erfolgt das Aufheizen des Versuchsprodukts auf 1.200-1.400 °C und Drücken von 10^{-1} - 10^{-2} mbar, um eine vollständige Bleientfernung zu gewährleisten. Um eine Zinkreinheit von über 99 Ma% im Kondensat zu erreichen, kann die Zinkkonzentration in der Schmelze nicht unter 15 Ma% gesenkt werden, da ansonsten zu viel Blei verdampft. In der zweiten Prozessstufe können Bleigehalte unter 100 ppm experimentell validiert werden.

Fällung intermetallischer Calcium-Blei-Phasen

Aufgrund der hohen Affinität von Calcium und Blei bilden diese in einer flüssigen

Messingschmelze feste intermetallische Partikel der Stöchiometrien $CaPb$, Ca_3Pb_3 oder Ca_2Pb . Da die Dichte dieser Verbindungen deutlich geringer als die von Messing ist und gleichzeitig die Schmelzpunkte über der Liquidustemperatur von Messing liegen, erfolgt nach der Bildung ein Aufsteigen zur Oberfläche als separate Phase. Eine thermochemische Modellierung des Systems Cu-Zn-Pb-Ca-O mit der Simulationssoftware FactSage zeigt, dass niedrige Temperaturen und hohe Calciummengen den Wirkungsgrad des Prozesses erhöhen (vgl. Bild 3). Gleichzeitig ist ein stark abnehmender Wirkungsgrad bei etwa 1,5 Ma% Calcium zu beobachten. Bei Überschreitung werden die Bleientfernungsraten von 95-97 % nur unwesentlich erhöht.

Zur Validierung der Modellierung werden etwa 3 kg Messing in einem Tongraphittiegel eingeschmolzen und mit dem industriellen Salz RECUPEX 120 abgedeckt, um Sauerstoffkontakt zu minimieren. Eine Kupfer-Calcium-Vorlegierung mit 10 Ma% Calcium wird anschließend ins Schmelzbad chargiert. Nach einer definierten Haltezeit erfolgt die Erstarrung im Tiegel.

Die experimentellen Untersuchungen zeigen, dass der Prozess empfindlich von zugegebener Calciummenge, Temperatur, Sauerstoffgehalt der Atmosphäre und Haltezeit abhängt. Gleichzeitig stellt die Phasentrennung zwischen intermetallischen Partikeln und Messingmatrix eine große Herausforderung dar. Über den ver-

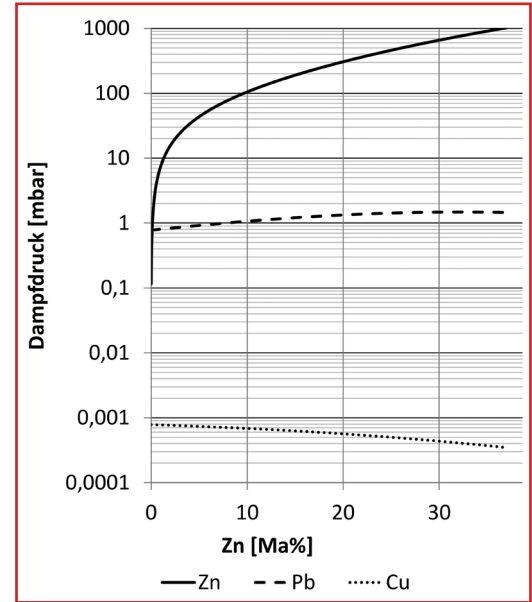


Bild 2: Dampfdruckkurven von Zink, Blei und Kupfer in Abhängigkeit von der Zinkkonzentration bei 1.050 °C nach [13]

tikal Querschnitt können Bleikonzentrationen zwischen 0,3 Ma% und 4,5 Ma% gemessen werden.

Statische Kristallisation

Die hervorragenden Eigenschaften bleihaltiger Messinglegierungen, wie eine gute Zerspanbarkeit oder eine geringe Mikroporosität, basieren auf der sehr geringen Löslichkeit von Blei im Kupfer-Zink-Mischkristall und damit dem Ausscheiden von Blei auf Korngrenzen, wo es

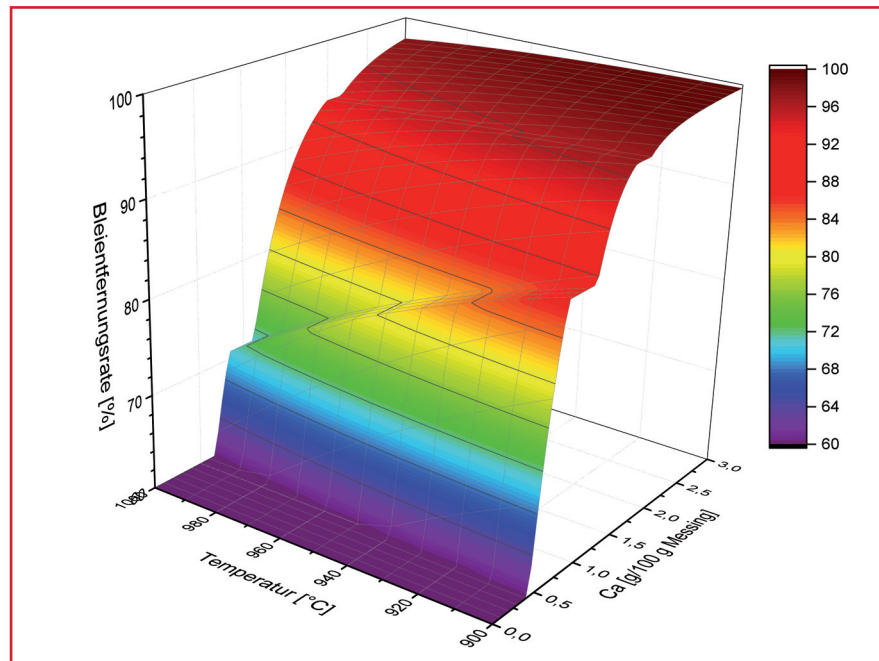


Bild 3: Modellierter Bleientfernungsraten in Abhängigkeit von Temperatur und zugegebener Calciummenge nach [13]

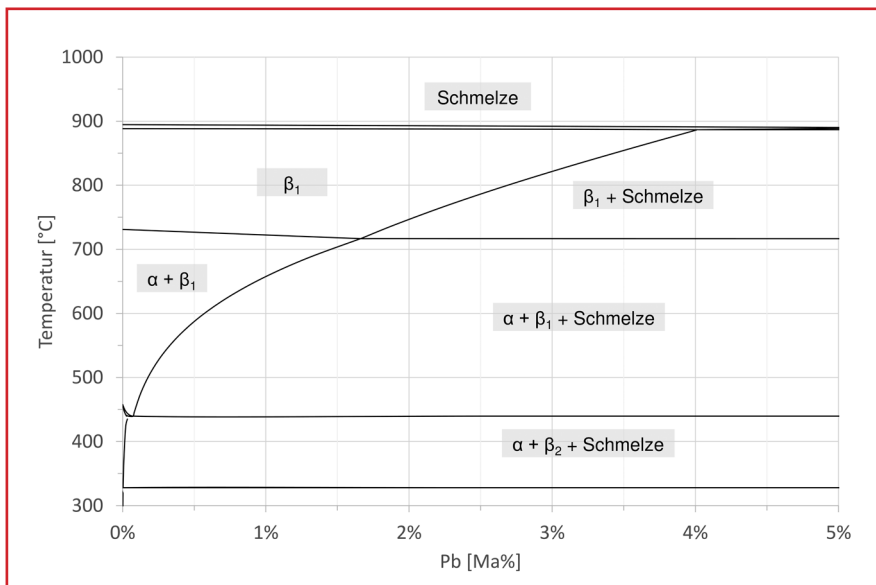


Bild 4: Pseudobinäres Phasendiagramm Cu58Zn39-Pb nach [13]

beispielsweise als Spanbrecher fungiert. Die fraktionierte Kristallisation versucht sich diesen Umstand zu Nutze zu machen, in dem durch die gezielte Legierung von Elementen die Löslichkeit von Blei in festem Messing auch bei hohen Temperaturen gesenkt wird. Es ergibt sich ein Arbeitsbereich, in dem Kupfer und Zink bereits als Mischkristall erstarren, während Blei als flüssige Phase abgeschieden werden kann. Bild 4 zeigt einen Ausschnitt des ternären Cu-Zn-Pb-Systems als pseudobinären Schnitt eines Standardzerspannungsmessings mit 58 Ma% Cu und 39 Ma% Zn bei zunehmender Bleikonzentration. Problematisch ist demnach insbesondere die hohe Bleilöslichkeit in der kubisch raumzentrierten β -Phase. Um das Auftreten dieser bei hohen Temperaturen zu unterdrücken existieren zwei Möglichkeiten: Die Erhöhung des Kupferanteils oder die Legierung mit einem weiteren Element, das den Phasenbereich einschnürt. Die erste Variante wird dabei bevorzugt, um kein Fremdelement in den Messingkreislauf einzubringen. Aus dem binären Cu-Zn-System ergibt sich die Forderung nach mindestens 70 Ma% Cu, um zu gewährleisten, dass das Legierungssystem ausschließlich in der α -Phase kristallisiert. Die experimentellen Arbeiten erfolgen in einem Prototypofen, der in vertikaler Richtung sechs individuell steuerbare Heizzonen besitzt, so dass ein Temperaturgradient über die Höhe des Schmelztiegels eingestellt werden kann. Die Wärmeabfuhr erfolgt über eine am Boden eingeklassene Kupferplatte, die mit Druckluft durchströmt wird.

Etwa 6 kg Messing mit einem Kupferanteil von 70 Ma% werden in einem Tongraphit-Tiegel geschmolzen und bei 970 °C homogenisiert. Anschließend startet die unterste Heizzone mit einer definierten Abkühlgeschwindigkeit, die zwischen 20 und 30 K/h liegt. Sobald die Temperatur in dieser Zone um einen definierten Betrag gefallen ist, wird das Abkühlprogramm der darüber liegenden Heizzone initiiert. Dieser Vorgang wiederholt sich für alle Zonen, bis eine vollständige Erstarrung erfolgt ist. Erste Ergebnisse zeigen eine Anreicherung des Bleis in einem schmalen Ingotbereich auf der Oberseite. Der Bleigehalt im übrigen Messing konnte von 1,8 Ma% auf unter 1 Ma% reduziert werden.

Zusammenfassung

Vor dem Hintergrund sinkender tolerierter Bleigehalte in Kupferlegierungen durch die Europäische Union ist zur Nutzung des Ressourcenpotentials bleihaltiger Kupferschrotte die Entwicklung selektiver Recyclingverfahren notwendig. Die vorgestellten pyrometallurgischen Prozesse bieten die Möglichkeit die Bleikonzentration in Kupferlegierungen signifikant zu senken. Energie- und Stoffbilanzen der Recyclingkonzepte auf Basis experimenteller Untersuchungen werden in Kürze publiziert.

Literatur

[1] 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

[2] 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.

[3] 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.

[4] 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.

[5] Europäische Union, Richtlinie 2000/53/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 18. September 2000 über Altfahrzeuge. Richtlinie 2000/53/EG, 2000.

[6] 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.

[7] 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.

[8] Europäische Union, Verordnung (EU) Nr. 836/2012 der Kommission vom 18. Spetember 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.

[9] 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.

[10] 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.

[11] 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.

[12] M. Soulier et al.: Dynamic analysis of European copper flows. Resources, Conservation and Recycling, Vol. 129, S. 143-152. 2018.

[13] Thermfact Ltd. (Montreal), GTT-Technologies (Aachen), FactSageTM 7.0 Thermochemical Software and Databases

(1) Fraunhofer-Projektgruppe für Wertstoffkreisläufe und Ressourcenstrategie (IWKS), Alzenau

(2) Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling (IME), RWTH Aachen University, Aachen