

ZINK-ZÜNDERLEGIERUNG UND IHRE VERWERTUNG I

291

Von J. Czochralski und E. Lohrke

Im letzten Heft dieser Zeitschrift (S. 209—213) erschien von Prof. Guertler¹⁾ eine Arbeit über Verwertung der Zink-Zünderlegierung. Bereits zu Beginn dieses Jahres haben die Verfasser sich mit der gleichen Frage befaßt, und möchten es nicht verfehlen, ihre Versuchsergebnisse an dieser Stelle bekannt zu geben, um unnützen Wiederholungen der gleichen Versuche vorzubeugen.

Nach den behördlichen Vorschriften soll die Legierung enthalten:

3 % Aluminium,

6 % Kupfer,

Rest Zink.

Doch sind wohl später Änderungen in den Bestimmungen eingetreten, so daß auch geringwertigere Legierungen zugelassen wurden.

Die Vorräte an Zink-Zünderlegierungen sind u. W. nicht mehr sehr erheblich. Immerhin dürfte es möglich sein, diesen oder jenen Posten der Legierung noch im Handel zu erfassen und der Aufarbeitung zugänglich zu machen. Wir geben daher die Versuchsergebnisse nachstehend so wieder, wie sie seinerzeit festgestellt wurden.

1. Vorgang. Um die Zink-Zünderlegierung für die Messingfabrikation verwenden zu können, ist es notwendig, das Aluminium aus der Legierung zu entfernen. Es wird allgemein angenommen, daß bereits sehr geringe Mengen Aluminium einen äußerst schädlichen Einfluß auf die Eigenschaften des Messings ausüben, insbesondere auf die Qualitäten, die für Walz-, Zieh- und Preßzwecke verwendet werden. Der Einfluß besteht darin, daß Aluminium in ziemlich beträchtlichen Mengen von den Alpha- und Beta-Mischkristallen gelöst wird und die Eigenschaften des Messings dadurch in geringerem oder stärkerem Maße beeinflußt.

Dagegen dürften keine Gründe dafür vorliegen, das Aluminium aus der Zink-Zünderlegierung zu entfernen, sofern sie für Gußzwecke in manchen Industriezweigen Verwendung finden sollte, da durch den Aluminiumzusatz nur die Festigkeit und Zähigkeit der Legierung erhöht wird. Vom stofftechnischen Standpunkte würde dies nur eine Entwertung der Legierung bedeuten.

Es war von vornherein mehr oder weniger wahrscheinlich, daß die Hauptmenge des Aluminiums sich verhältnismäßig leicht aus der Legierung entfernen lassen wird, während es fraglich war, inwieweit sich die letzten Spuren des Aluminiums aus der Legierung werden beseitigen lassen. Um diesen Punkt aufzuklären, wurde eine Reihe von Raffinationsversuchen mit der Legierung durchgeführt.

2. Versuchsanordnung. Die Durchführung der Schmelzversuche erfolgte im Gasofen unter Verwendung von Graphittiegeln. Für das Einblasen der Luft (bei Versuch Nr. 1 bis 3) wurde ein eisernes Rohr von etwa 12 mm l. W. verwendet und die Luftzufuhr durch Hahn reguliert. Der Luftdruck betrug ca. 100 mm Quecksilber.

¹⁾ Die Verwertung der deutschen Vorräte an Zink-Zünderlegierung.

Bei den Versuchen mit Zuschlägen (Versuch Nr. 2 bis 10) wurde zunächst das Salzgemisch geschmolzen und darauf das Metall in die flüssige Schmelze eingetragen. Alle übrigen Versuchsdaten sind in der Zahlentafel zusammengestellt.

3. Verblaseversuch mit und ohne Zuschläge (Zahlentafel I, Versuch Nr. 1 bis 3).

Probe Nr. 1 wurde ohne Verwendung von Zuschlägen verblasen. Der Aluminiumgehalt ist nach etwa einstündiger Versuchsdauer um die Hälfte zurückgegangen, gleichzeitig betrug aber auch der Gesamtabbrand der Legierung etwa die Hälfte des Einsatzes. Demnach wird sowohl das Aluminium als auch das Zink durch einfaches Verblasen in gleichem Maße oxydiert. Das Verfahren mußte daher von vornherein als ungeeignet ausscheiden.

Versuche Nr. 2 und 3 mit Zuschlag von Kochsalz und Flußspat unterscheiden sich nur insofern voneinander, als bei Versuch Nr. 3 der Schmelze noch etwa 1% Ätznatron zugegeben wurde. Die Zugabe der Zuschläge geschah, um die bei dem Prozeß entstehende Tonerde zu verschlacken. In beiden Fällen ist der Aluminiumabbrand nur gering (0,1 bis 0,2), während der Gesamtabbrand der Legierung wiederum schon recht beträchtlich ist. Auch diese Versuche wurden demzufolge nicht weiter fortgeführt.

4. Raffinationsversuch ohne Verblasen (Versuch Nr. 4). Aus den Versuchen Nr. 1 bis 3 mußte geschlossen werden, daß die hohen Abbrandziffern in erster Linie auf das Verblasen zurückzuführen seien. Aus diesem Grunde wurde noch ein Versuch durchgeführt analog dem Versuch Nr. 3, aber ohne die Oxydation durch Lufteinblasen zu unterstützen. In der Tat konnte ein Rückgang des Abbrandes auf etwa 20% nach zweistündiger Versuchsdauer festgestellt werden. Auch der Aluminiumgehalt

Zahlen-

Versuch Nr.	Material	Einwage kg	Zuschläge % auf Metalleinsatz bezogen					Verfahren
			NaCl	CaF	NaOH	NaNO ₃	K ₂ CO ₃	
1	Spandauer Zinklegierung im Mittel 0,9% Al	2	keine					Verblasen mit Druckluft
2	dgl.	2	21,3	3,7	—	—	—	dgl.
3	dgl.	1,5	28,3	5,0	0,67	—	—	dgl.
4	dgl.	2	6,4	1,13	1,5	—	—	Geschmolzen ohne zu verblasen
5	dgl.	2	12,8	2,25	—	0,5	—	dgl.
6	dgl.	2,3	34,8	—	—	2,6	8,7	dgl. Salpeter portions- weise zugesetzt
7	dgl.	1,1	22,7	—	—	0,98	22,7	Geschmolzen ohne zu verblasen
8	dgl.	1	25,0	—	—	1,0	25,0	dgl.
9	dgl.	0,95	15,8	—	—	1,06	15,8	dgl.
10	dgl.	0,9	16,6	—	—	1,11	16,6	dgl.

der Schmelze hat bei diesem Versuche schon stärker abgenommen und zwar um etwa 0,7 bei zweistündiger Versuchsdauer.

5. Raffinationsversuche mit Salpeter (Versuch Nr. 5 bis 10). Die Oxydation des Aluminiums bei Versuch Nr. 4 verlief zu träge, um dem Verfahren praktischen Wert zu geben. Aus diesem Grunde wurde versucht, den Oxydationsprozeß durch Zusatz von Salpeter zu beschleunigen. Bei dem angestellten Versuch Nr. 5 konnte auch bereits festgestellt werden, daß der ganze Raffinationsprozeß etwa die halbe Zeit wie bei Versuch Nr. 4 beanspruchte. Der Gesamtabbrand war indes wieder größer als bei Versuch Nr. 4; er betrug nach einstündiger Versuchsdauer etwa 30 %. Offenbar war der Schmelzpunkt der Zuschläge noch zu hoch, um eine intensive Umsetzung und Schutzwirkung auszuüben. Es wurde daher versucht, den Schmelzpunkt der Zuschläge durch Pottaschezusatz noch weiter herabzusetzen. Versuch Nr. 6 wurde in dieser Richtung angestellt. Aber auch in diesem Falle war der Pottaschezusatz noch nicht groß genug (außerdem war die Raffinationstemperatur während des Versuches zu hoch angestiegen, 800°), um ein befriedigendes Ergebnis hinsichtlich des Abbrandes zu erhalten. Dagegen konnte aber eine weitere Beschleunigung des ganzen Raffinationsprozesses bei diesem Versuch festgestellt werden. Der Aluminiumgehalt der Probe betrug nach einhalbstündiger Versuchsdauer nur noch 0,08 % bei einem Abbrand von 18 %. Ein in gleicher Richtung, aber mit größerem Pottaschezusatz angestellter Versuch (Nr. 7) ergab ein gleich günstiges Ergebnis unter weiterer Verringerung des Abbrandes auf 4,5 % bei einhalbstündiger Versuchsdauer.

Das auf diese Weise bereits von der Hauptmenge des Aluminiums befreite Metall von Versuch Nr. 7 wurde nunmehr noch einer Nachraffination unter Verwendung

Co Raffinations- Temperatur	Al-Gehalt des Regulus (volumetrisch bestimmt) %							Gesamt-Abbrand %						
	Nach Minuten							Nach Minuten						
	10	20	30	40	50	60	120	10	20	30	40	50	60	120
ca. °														
600	nicht gepr.	0,8	nicht gepr.	0,7	0,6	0,5		nicht geprüft					51	nicht gepr.
700	nicht	gepr.	0,7	nicht geprüft				nicht gepr.	25	nicht geprüft				
700	0,8		nicht geprüft					13	nicht geprüft					
700	nicht geprüft					0,4	0,2	nicht geprüft						19,5
700	nicht gepr.	0,4	nicht gepr.		0,2	nicht gepr.		nicht geprüft				31	nicht gepr.	
800	dgl.	0,08 ¹⁾	nicht geprüft					nicht gepr.	18	nicht geprüft				
700	dgl.	0,1			dgl.			dgl.	4,5	dgl.				I
700	nicht geprüft					Spur	nicht gepr.	nicht geprüft				5	nicht gepr. ¹⁹	
700	nicht geprüft					Spur		nicht geprüft					90 Min. 5 ²⁰	
700	dgl.					Spur		dergl.					5,5 ¹⁹ 5,5	
	¹⁾ Gravimetrisch bestimmt.													

¹⁾ Gravimetrisch bestimmt.

gleicher Zuschläge unterzogen. Der Aluminiumgehalt ist nach einstündiger Versuchsdauer weiter auf einige hundertstel Prozent gefallen (Versuch Nr. 8). Der Gesamt-abbbrand hat bei der Nachraffination 5 % nicht überschritten.

Den Aluminiumgehalt noch weiter herabzusetzen, bietet besondere Schwierigkeiten. Auch bei der zweiten und dritten Nachraffination des bei Versuch Nr. 8 verwendeten Materials (Versuch Nr. 9 und 10) war es kaum möglich, noch eine weitere Herabsetzung des Aluminiumgehaltes zu erzielen. Die letzten Spuren des Aluminiums (es handelt sich um einige hundertstel Prozent) scheinen demnach sehr hartnäckig der Raffination zu widerstehen.

6. Versuche mit Zinkchlorid (Zahlentafel II, Versuch Nr. 1 und 2)¹⁾. Es wurde noch anschließend versucht, dem Aluminium auf anderem Wege, und zwar auf dem der Umsetzung mit Zinkchlorid oder Zinkoxyd beizukommen. In dieser Richtung wurden die Versuche Nr. 1 und 2 durchgeführt. Die Umsetzung beruht darauf, daß das Zinkchlorid durch das in der Legierung enthaltene Aluminium zu Metall reduziert wird, und dadurch die äquivalente Menge Aluminium aus der Legierung als Aluminiumchlorid entweicht, oder als Oxyd von dem Kalziumchlorid gelöst wird. Das Kalziumchlorid ist nur als Verdünnungs- und Lösungsmittel der Schmelze zugegeben worden. Bei Versuch Nr. 1 konnte auf diese Weise der Aluminiumgehalt der Legierung auf etwa 0,1 % herabgesetzt werden.

Zahlentafel II

Laufende Nr.	Material	Einwage kg	Zuschläge % auf Metalleinsatz bezogen						Verfahren	Raffinations-Temperatur ca. °	Al-Gehalt des Regulus % (gravimetrisch bestimmt)	Gesamt-Abbrand %	Bemerkungen
			K ₂ CO ₃	NaCl	Perchlorat	ZnO	ZnCl	CaCl ₂					
1	Spandauer Zinklegierung im Mittel 0,9 % Al	0,78	—	—	—	1,29	12,9	19,2	dgl. ¹⁾	500	0,09	0,6 ²⁾	¹⁾ Infolge Bildung von Al-Cl ₃ sehr starke Qualmentwicklung. ²⁾ Infolge Umsetzung des Al mit Zn Cl ₂ -Gewichtszunahme.
2	dgl.	1,97	—	—	—	2,5	—	15,5	dgl.	600	0,40	1,55	—

Wenn das Verfahren auch zweifellos ökonomische Vorteile besitzt, so leidet es aber an dem Übelstand, daß das entstehende Aluminiumchlorid als dichter Qualm aus der Legierung entweicht, der sich beim Arbeiten als äußerst lästig erweist. Es wäre auch damit zu rechnen, daß das Aluminiumchlorid sich in den Abzugskanälen niederschlägt und so diese verstopfen kann. Von diesem Gesichtspunkte aus wurde daher noch ein weiterer Versuch (Nr. 2) in der Absicht durchgeführt, für die Umsetzung nur Zinkoxyd allein zu verwenden, und so die Bildung von Aluminiumchlorid zu umgehen. Die Umsetzung hat sich indes aber als sehr unvollständig herausgestellt. Der Aluminiumgehalt der Legierung konnte auf diese Weise nur etwa um die Hälfte erniedrigt werden. Die Versuche, die nur rein orientierenden Wert haben sollten, wurden daraufhin eingestellt.

7. Ergebnis. Als der beste Weg, das Aluminium aus der Zink-Zünderlegierung zu entfernen, erweist sich gemäß der vorliegenden Versuchsergebnisse oxydierendes

¹⁾ Angeregt und durchgeführt von W. Kroll.

Schmelzen mit Salpeter und zwar unter Verwendung eines Flußmittels, bestehend aus etwa gleichen Teilen Kochsalz und Pottasche. Der Salpetergehalt der Schmelze braucht 1 bis 2 % nicht zu überschreiten. Auf diese Weise läßt sich die Gesamtdauer des Raffinationsprozesses derart abkürzen, daß das Verfahren betriebstechnisch ohne weiteres brauchbar erscheint. Der Prozeß läßt sich leicht regulieren und ergibt gut reproduzierbare Ergebnisse; der Durchführung des Verfahrens im Flammofen steht demnach nichts im Wege. Die verwendete Menge der Zuschläge dürfte sich bei Versuchen im großen noch wesentlich herabsetzen lassen, da die Schmelze sehr beträchtliche Aufnahmefähigkeit für Tonerde besitzt.

Nach überschlägiger Rechnung dürften wirtschaftliche Bedenken für die Verwertung des Verfahrens kaum bestehen. Eine genauere Rentabilitätsrechnung kann aber erst gegeben werden, nachdem die erforderlichen Zuschlagsmengen genau betriebsmäßig ermittelt sein werden.

Ob die geringen Spuren Aluminium, die sich durch Raffination aus der Legierung nicht mehr entfernen lassen, noch einen schädlichen Einfluß auf das Messing ausüben, wird durch systematische, in einer weiteren Arbeit niedergelegte Versuche festgestellt werden.

Anhang

Die dem Hauptbericht zugrunde liegenden Versuche wurden mit Natronsalpeter durchgeführt. Nachträglich stellte sich aber heraus, daß die erforderlichen Mengen Salpeter nicht verfügbar seien. Es lag nahe, daß auch andere Oxydationsmittel, wie Bariumsuperoxyd, Persulfat, Perchlorat usw. gleich gut verwendbar sein dürften. Es wurden daher einige Ergänzungsversuche eingeleitet, und zwar zunächst mit dem zurzeit in reichlichen Mengen verfügbaren Perchlorat. Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie die dem Hauptbericht zugrunde gelegten.

Raffinationsversuche mit Perchlorat (Zahlentafel III). Versuch Nr. 1 und 2 wurde in dieser Richtung durchgeführt. Der Aluminiumgehalt beider Proben betrug nach einhalbstündiger Versuchsdauer nur noch 0,01 und 0,02 % bei einem Abbrand von rund 3 %. Die Ergebnisse sind demnach noch günstiger als die bei den unter Verwendung von Salpeter durchgeführten Versuchen.

Gemäß den Versuchsergebnissen kann Perchlorat als vollwertiger Ersatz für Salpeter für das Entfernen des Aluminiums aus der Zink-Zünderlegierung angesehen werden. Die Raffination scheint im Gegenteil noch intensiver als mit Salpeter zu verlaufen.

Zahlentafel III

Laufende Nr.	Material	Einwäge kg	Zuschläge % auf Metalleinsatz bezogen						Verfahren	Raffinations-Temperatur ca. °	Al-Gehalt des Regulus % (gravimetrisch bestimmt) Nach 30 Min.	Gesamt-Abbrand % Nach 30 Min.	Bemerkungen
			K ₂ CO ₃	NaCl	Perchlorat	ZnO	ZnCl	CaCl ₂					
1	Spandauer Zinklegierung im Mittel 0,9 % Al	1,97	14,7	14,7	1,01	—	—	—	Geschmolzen ohne zu verblasen	700	0,01	2,27	—
2	dgl.	1,94	15,5	15,5	1,03	—	—	—	dgl.	700	0,02	3,55	—