

Einfluss des Sauerstoffangebots auf die Mitoxidation von Sb und As bei der Sn-Entfernung aus Werkblei

Bernd Friedrich, Alexander Arnold

Um den zukünftig steigenden Sn-Gehalt in Batterieschrott mit erhöhter Selektivität rückgewinnen zu können, erfolgte eine thermochemische Studie zu den Wechselwirkungen mit den Begleitelementen As und Sb des Werkbleis während der Oxidationsbehandlung mit Luft. Unter Einbeziehung publizierter Daten und Anwendungen der Software FactSage konnten mehrdimensionale Zustandsdiagramme und zur besseren Erläuterung der Oxidationsmechanismen praxisrelevante polytherme Schnitte aufgebaut werden. Es zeigt sich, dass bei Vermeidung eines O₂-Überangebots, z.B. durch Stickstoffverdünnung der Luft, Zinn immer hochselektiv ohne Einflussnahme der Begleitelemente bis auf Werte von 0,26 ppm (500 °C) entfernt werden kann. Dabei

erfolgt diese Reaktion über in Werkblei gelöstes PbO und nicht heterogen direkt über das Gas. Bei anschließend weiterem moderatem O₂-Angebot und Prozesstemperaturen um 500 °C können theoretisch etwa 70 % des Antimons selektiv ausgeschieden werden, bevor es zur „finalen“ gemeinsamen Sb/As-Oxidation bis auf Werte von 345 ppm für Sb und 5 ppm für As kommt. Bei 800 °C geht diese Sb/As-Selektivität allerdings vollständig verloren.

Schlüsselwörter:

Oxidation – Blei – Feuerraffination – Triangulation – Tetraedration

Influencing the Selectivity of Sn, Sb, As-oxidation from Crude Lead by Variation of the Oxygen Partial Pressure

Following recently published thermochemical studies in the field of lead refining on copper removal and Sb/As oxidation [1], this paper investigates the selectivity of Sn oxidation from quaternary alloys. As the latest car battery grids contain significant amounts of Sn, this issue is of high importance for lead recycling plants. In the first part of this paper, previous publications on this topic are summarized and assessed. This overview shows that counteracting reaction mechanisms [3, 5] are proposed which include the theories of different sets of stable phases. On an experimental basis, the authors obtained results that led to logarithmic oxidation laws depending on the Sn concentration actually present in the Pb-alloy. From the publications it can be accepted that PbO, 2Pb·SnO₂ and 3PbO·SnO are stable phases, but no information was given as to whether 2PbO·SnO, Pb·SnO or PbO·6PbO may result. In order to describe the reaction mechanism of the Sn-oxidation, the binary system Pb-Sn was first investigated. A modified ternary system (Figure 13) was developed, based on thermochemical calculations (Table 1) using FactSage 5.1, literature data and the rules of triangulation [11]. It was concluded that due to the low Sn-activities in crude lead, primarily PbO is formed and dissolved in the Pb-phase up to the solubility limit. Subsequently, this component reacts with dissolved Sn to SnO₂ following Eq. 10, which may be superimposed or followed by reactions 11 and 12. Having reached very low Sn-concentrations, Equation 13 leads to the joint formation of SnO₂ and 2PbO·SnO₂. This is the reason for the presence of different kinetic curves (slopes). Table 2 shows that Sn is fully and selectively oxidized

if no overstoichiometric oxygen is added to the system. The residual Sn-concentration at 500 °C is 0.3 ppm, doubling the oxygen availability, this value can be reduced to less than 1 ppb. In order to provide sufficient data for multicomponent complex Pb-alloys, the two subsystems Sb-Sn-O and As-Sn-O were investigated as well. Figure 15 and 16 show that at reasonable O₂-levels, SnO₂ is always present at the stable phase when alloys are oxidized. Offering a higher O₂-potential Sb₂O₃ resp. As₂O₃ are formed followed by Sb₂O₄ resp. As₂O₅. Nevertheless under controlled atmospheres, Sn can be selectively reduced to almost zero before Sb or As come into reaction (Tables 4, 5). The most innovative part of the article is the thermochemical description of complex Pb-Sn-Sb-As-melts as present in practice. The tetraeder diagrams (Figures 17 and 21) allow for the extrapolation of the oxidation mechanism of the quaternary systems with oxygen. The stability of very complex structures was confirmed by thermochemical calculations of quasi-binary-plains described in Tables 6 and 7. The oxidation mechanism is no different from the formerly-mentioned ternary systems. The high selectivity for Sn is still present, as Figures 19 and 23 show for 500 °C and Figures 20 and 24 show for 800 °C. It also can be seen that As and Sb are jointly oxidized with Pb forming a PbO-dross, which is a solid phase in case of Sb oxidation, but a liquid phase in case of As oxidation. By adding too much oxygen to the system, Pb, Sn and As resp. Sb are immediately oxidized and the selectivity is lost. Finally, the oxidation diagrams of the quaternary system show the predicted behaviour of crude lead in practice. At 500 °C (Figure 25)

and using a moderate O₂-offer. Sn is fully removed from the lead phase: by adding more oxygen, Sb is selectively oxidized until approx. 70 % of it is removed. Then, As and Sb form a mixed dross. This Sb/As-selectivity is entirely lost at 800 °C (Figure 26). It is recommended that the results be proven by experimental series using a N₂/air mixture and

porous plugs/rotating immersion stirrers to adjust the O₂-partial pressure and to offer maximum reaction surface.

Keywords:

Oxidation – Lead – Pyro-refinement – Triangulation – Tetraedration

Influence d'une variation de la pression partielle de l'oxygène sur l'oxydation sélective de Sn, Sb et As de plomb de liquation

Influencia de la variación de la presión parcial de oxígeno en la oxidación selectiva de Sn, Sb y As en el plomo de obra

Vortrag des erstgenannten Autors anlässlich der Tagung des GDMB-Bleifachausschusses vom 1. bis 2. April 2004 in Arnoldstein, Österreich.

1 Einleitung

Da Gittermetall-Legierungen von Starterbatterien zunehmende Sn-Gehalte aufweisen, kommt im Zuge des Recyclings der selektiven – und damit kostensenkenden – Abtrennung der Metalle Zinn, Antimon und Arsen zunehmende Bedeutung zu. Deshalb wird in dieser Arbeit versucht, den maximal möglichen Grad der selektiven Sn-Oxidation auf thermodynamischen Wege zu klären. Durch Triangulation der ternären Systeme (Aufteilung eines Dreistoffsystems in sekundäre Dreistoffsubsysteme) und Tetraedration (Aufteilung eines quaternären Systems in sekundäre quaternäre Subsysteme) wurden von den Autoren in [1] bereits die Gleichgewichte in Pb-As-Sb-O-Schmelzen sowie die Arten der entstehenden Oxide beschrieben, die bei der Entfernung von As und Sb aus Blei durch Oxidation maßgeblich sind [1]. Die Reihenfolge der in diesen Systemen ablaufenden Reaktionen ermöglicht die Erklärung für die z.T. mangelnde Selektivität der Blei-, As- und Sb-Ausscheidung in Pb-As-O, Pb-Sb-O-Schmelzen, die Metall-Schlacke-Verteilung der Schmelzen sowie die erreichbaren Oxidgehalte der Schlacken bei der Oxidation. Diese Methode wird in der hier vorgestellten Arbeit zur Klärung der Oxidation von Pb-Sn-As-O-Schmelzen ebenfalls angewendet. Die durch thermochemische Modellierung gewonnenen Kenntnisse ermöglichen die Klärung der Widersprüche und Unstimmigkeiten, die in den Veröffentlichungen verschiedener Verfasser auftreten. Es werden Empfehlungen einer wirksameren selektiven Oxidation der Verunreinigungen des Bleis gegeben. Beide Arbeiten gehören damit thematisch zusammen.

2 Literaturübersicht

2.1 Oxidation von binären Pb-Sn-Schmelzen

Zur Oxidation von Pb-Sn-Schmelzen in Luftumgebung sowie beim Durchleiten von (sauerstoffangereicherter) Luft durch die Schmelze [2] wurden diese bis zu 100 h auf einer festgelegten Temperatur gehalten und die Gewichtszunahme gemessen. Zur Bestimmung der Gewichtszunahme wurde der Tiegel in gewissen Abständen vorsichtig aus dem Ofen genommen, abgekühlt, gewogen und wieder eingesetzt. Trotz der vielen Fehlerquellen der Versuchsdurchführung geben die Verfasser eine Streugrenze der Einzelwerte max. 3 % vom Mittelwert an. Es wurde festgestellt,

dass die Verkratzung des Bleis durch geringe Zinnzusätze erheblich herabgesetzt wird (Abbildung 1). Dabei wird das Zeit-Wurzel-Gesetz allgemein gut befolgt. Über der Metalloberfläche liegt dabei ein dichter SnO₂-Film, der für Blei praktisch undurchlässig ist. Die Oxidationsgeschwindigkeit bei 500 °C war größer als bei 400 °C.

Bei nachfolgenden Untersuchungen [3], die bei 625 °C durchgeführt wurden, wurden die Gewichtszunahme des Gesamtsystems und die Zinnverluste der Metallschmelze bei der Oxidation von Pb-Sn-Schmelzen (bis 4 Masse-% Sn) an 100 g-Proben ermittelt. Abbildung 2 zeigt die Versuchsergebnisse exemplarisch für Oxidationszeiten von 3 Minuten.

Die Kurven für den Zinnverlust und die Gewichtszunahme verlaufen parallel und lassen sich in drei Abschnitte aufteilen:

- Von 4 bis ca. 1 Masse-% Sn nehmen Zinnverluste und Gewichtszunahme nur gering ab.
- Im Bereich von 1 bis 0,2 Masse-% Sn fallen sie steil ab.
- Unterhalb von 0,2 Masse-% Sn haben die Kurven einen nahezu horizontalen Verlauf.

Die Zinnverluste liegen stets oberhalb der Gewichtszunahmekurven, was durch das niedrige Molekulargewicht des Sauerstoffs erklärt wird. Bei diesen Versuchen konnten keine Maxima der Oxidationsgeschwindigkeit gefunden werden. Für verschiedene Ausgangszinngehalte in der Me-

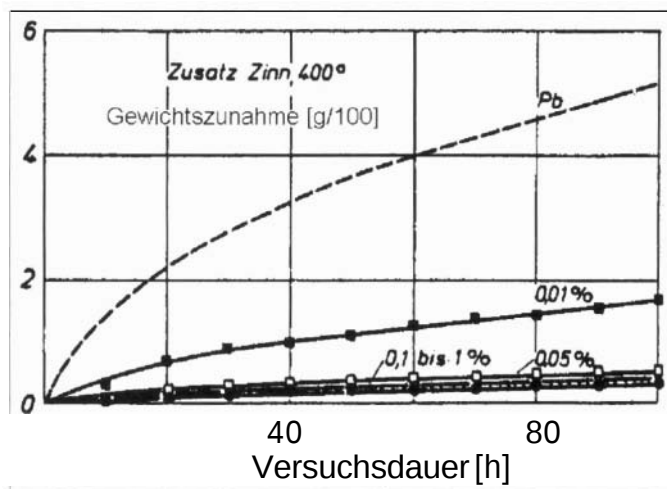


Abb. 1: Oxidationskurven von zinnhaltigem Blei bei 400 °C [2]

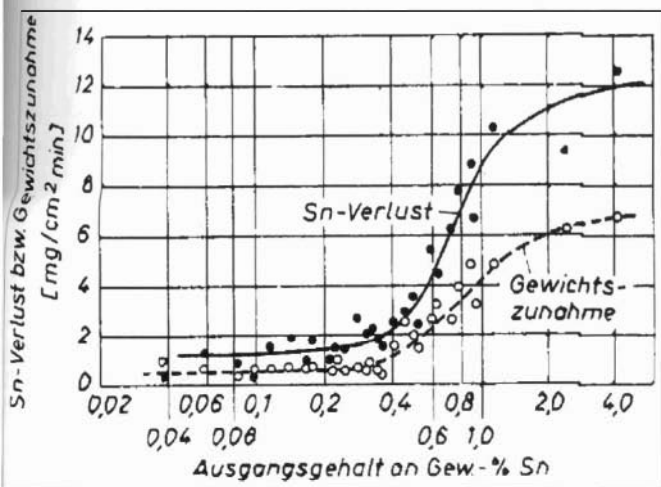


Abb.2: Zinnverlust und Gewichtszunahme als Funktion des Ausgangsgehalts an Masse-% Sn für eine Oxidationszeit von 3 min; in den Ofen gesaugte Luftmenge 1 l/min [3]

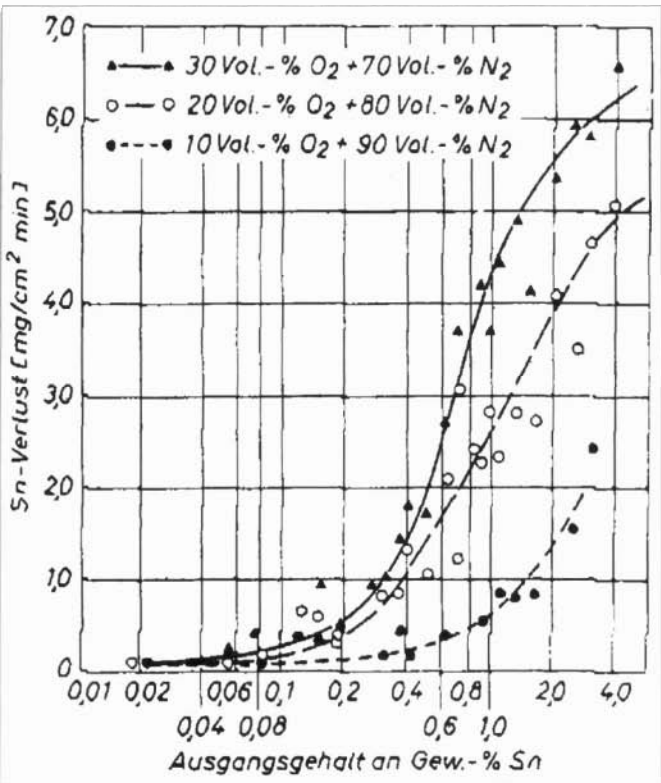


Abb.3: Zinnverlust als Funktion des Zinngehalts für unterschiedliche Sauerstoffkonzentrationen (Versuchszeit 12 min, Volumenstrom 2 l/min) [3]

talschmelze wurden entsprechende Zeitgesetze ermittelt. Die Untersuchungen zum Einfluss des Sauerstoffangebotes auf die Sn-Oxidation aus Pb-Sn-Schmelzen lassen folgende Aussagen zu (Abbildung 3):

- Unterhalb von 0,2 Masse-% Sn ist die Anwendung von sauerstoffangereicherter Luft sinnlos.
- Bei der Oxidation mit einer Atmosphäre, die 10 % Sauerstoff enthält, ist die Zinnoxidation stark herabgesetzt.
- Oberhalb von etwa 0,8 % Sn erfolgt bei 30 Vol.-% O₂ eine Zunahme der Zinnoxidation um etwa ein Drittel gegenüber der Oxidation mit Luft.

Wie Abbildung 4 zeigt, haben kleinere Zinngehalte bis zu etwa 600 ppm einen erhöhenden Einfluss auf die Oxidationsgeschwindigkeit. Im Bereich von 250 bis 550 ppm liegt ein Maximum der Oxidationsgeschwindigkeit vor (Abbildung 4). Bei höheren Sn-Gehalten fällt die Oxidationsgeschwindigkeit wieder ab und erreicht ab 700 ppm Werte, die sogar unterhalb derjenigen für unlegiertes Blei liegen [4]. Durch Ermittlung der Menge und Zusammensetzung der Oxid-Abstriche (Abbildung 5) konnten folgende Aussagen gemacht werden [3]:

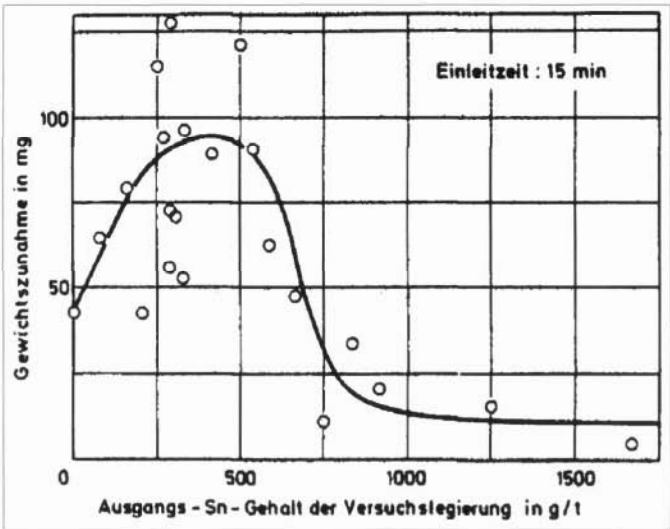


Abb.4: Gewichtszunahme von Pb-Sn-Legierungen bei 420°C als Funktion des Zinngehaltes (Sauerstoffdurchsatz 3 l/h, Einleitzeit 15 min) [4]

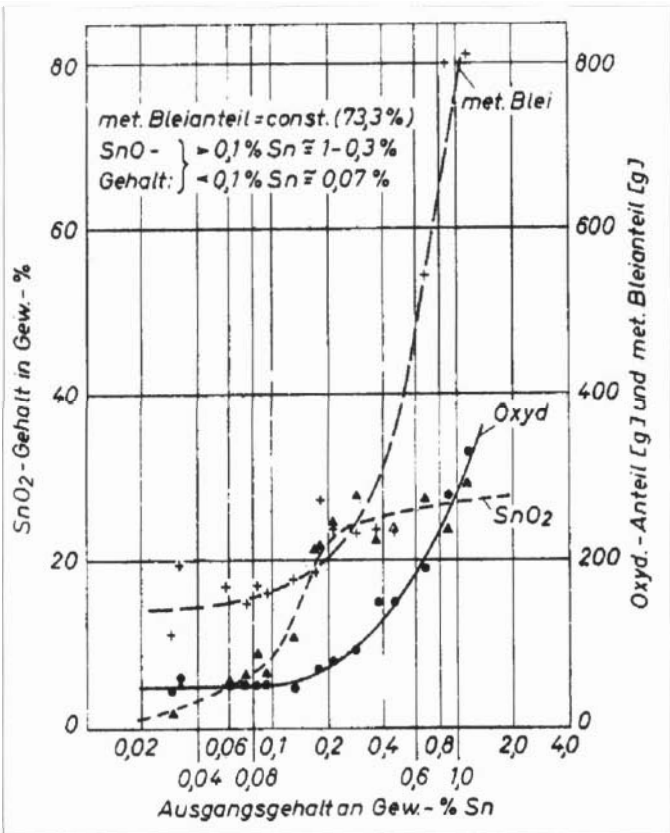
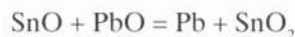
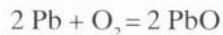
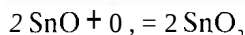
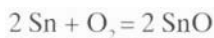


Abb.5: Zusammensetzung und Menge der Abstriche als Funktion des Zinngehalts der Schmelze bei einem Einsatz von 40 kg Pb mit 1.48 Masse-% Sn, Raffinierdauer je 60 min [3]

- Die Menge des im Abstrich enthaltenen metallischen Bleis verläuft parallel zur Oxidmenge. Der Anteil des metallischen Bleis in der Gesamtabstrichmenge ist dabei konstant und beträgt etwa 73,3 %.
- Der Zinnoxidgehalt in der Oxidphase ist oberhalb von 0,2 % Sn etwa konstant und beträgt ca. 25 %. Unterhalb erfolgt ein Steilabfall auf etwa 7 % bei 0,1 % Sn und danach mit abnehmenden Zinnwerten erfolgt eine weitere Verringerung auf etwa 2 %.
- Der SnO-Gehalt schwankt oberhalb von 0,1 % Sn zwischen 0,3 und 1,0 %, beträgt unterhalb von 0,1 % aber 0,07 %.

Abstriche von Bleilegierungen mit 1 bis 0,1 % Sn, die unter ruhender Luft während 100 h oxidiert wurden, bestanden ausschließlich aus SnO, [2]. Wird die Schmelze mit Abstrich allerdings anschließend 24 h unter Stickstoff gehalten, beträgt der SnO₂-Gehalt im Durchschnitt lediglich 48 %. Die Abstriche bei 625 °C bestehen aus Gemischen von PbO, SnO, und SnO₂, eine Stannatbildung konnte nicht nachgewiesen werden. Die Bildung des Dibleistannats (2 PbO · SnO₂) setzt erst bei 800 °C träge durch eine Reaktion in der festen Phase ein. Diese Tatsache zeigt, dass die Stannatbildung keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit und Kinetik der Raffination hat. Der Mechanismus der Oxidation des Zinns wurde in [3] unabhängig vom Zinngehalt durch folgende Reaktionsfolge beschrieben:



In [5] wurde dagegen angenommen, dass drei Bereiche unterschiedlicher Oxidationsmechanismen in Abhängigkeit vom Zinngehalt existieren:

- Oberhalb von ca. 1,0 % Sn steigt die Oxidationsgeschwindigkeit mit der Konzentration linear an. Die Oxidation wird durch eine Phasengrenzreaktion gesteuert.
- Unterhalb des genannten Grenzwertes fällt die Oxidationsgeschwindigkeit mit Abnahme des Zinngehaltes bis zu ca. 0,2 % Sn stark ab und erreicht nur ein Zehntel der Oxidationsgeschwindigkeit, die bei 1 % Sn vorherrscht. Die Porosität der Oxide nimmt mit fallendem Zinngehalt ab, und die Oxidation verläuft nach einem parabolischen Zeitgesetz.
- Unterhalb von ca. 0,2 % Sn nimmt die Oxidationsgeschwindigkeit fast einen konstanten Wert an.

Bei der Raffination erfolgt eine Überlagerung dieser Vorgänge. Die einzelnen Abstrichschichten, die sich in Abhängigkeit vom jeweiligen Zinngehalt gebildet haben, ordnen sich in der Reihenfolge ihres Entstehens nacheinander zu einem Gesamtabstrich an. Dabei wird die Oxidationsgeschwindigkeit mit fallenden Zinnkonzentrationen verringert. Die Zinnentfernung folgt einem Raffinationsgesetz [3]:

$$\log c_{\text{Sn}} = -a \cdot t + \log b \quad (5)$$

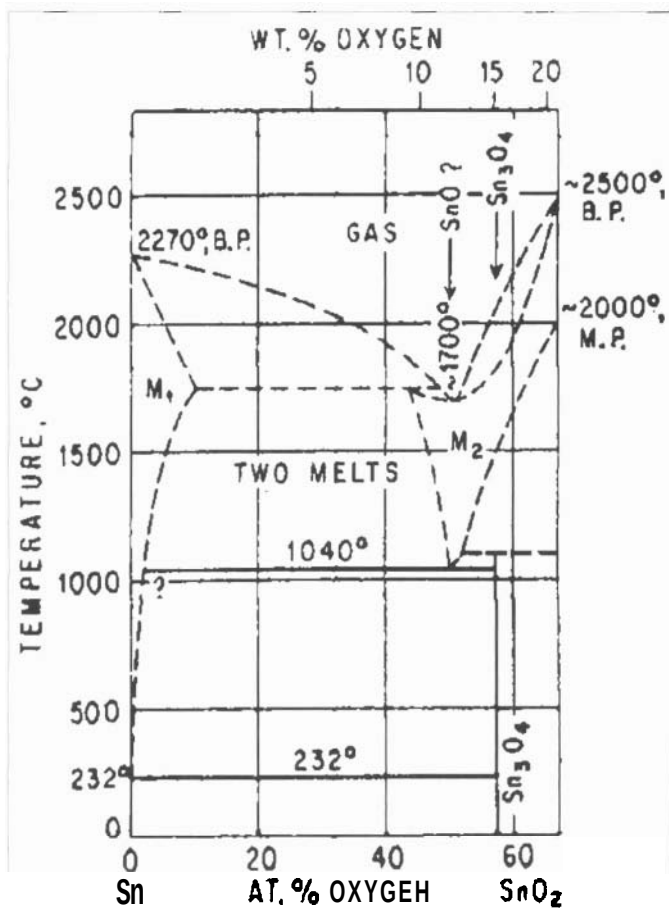


Abb. 6: Das Zustandsdiagramm Zinn-Zinn(IV)-Oxid nach [5]

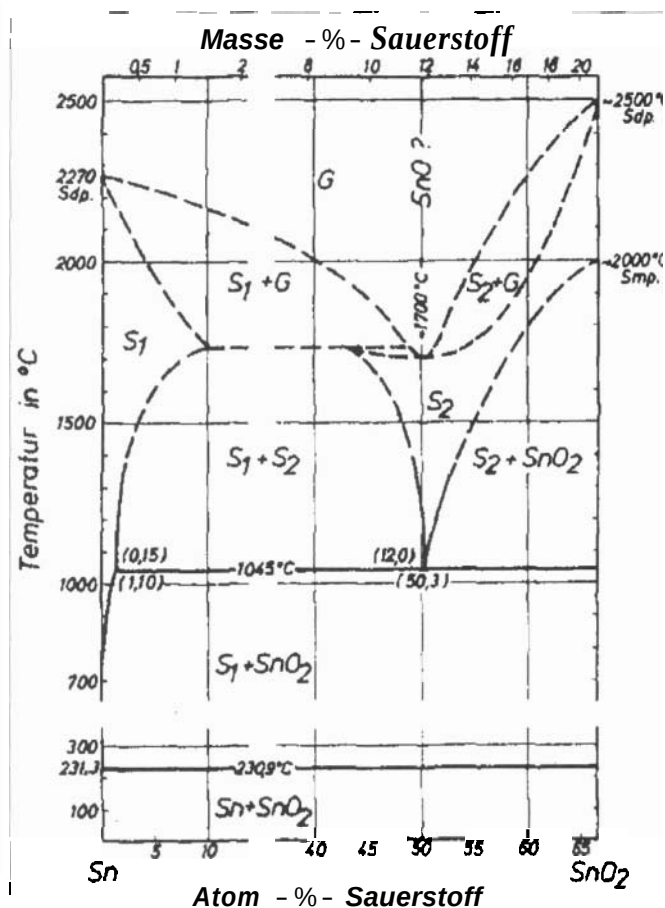


Abb. 7: Das Zustandsdiagramm Zinn-Zinn(IV)-Oxid nach [h]

Das Gesetz besagt, dass innerhalb eines Konzentrationsbereiches der Zinngehalt linear abnimmt. Die Raffinierkurve wird damit durch drei Äste angenähert, die für die obengenannten Bereiche der Zinnkonzentration Gültigkeit haben.

2.2 Phasenausbildung im System Pb-Sn-O

Abbildung 6 zeigt das Randsystem Sn-SnO₂, [5]. Offensichtlich besteht im Schmelzfluss eine Mischungslücke zwischen Zinn und Zinnoxid, welches sich unterhalb einer Temperatur von 1040 °C monotektisch zu Zinn und einer

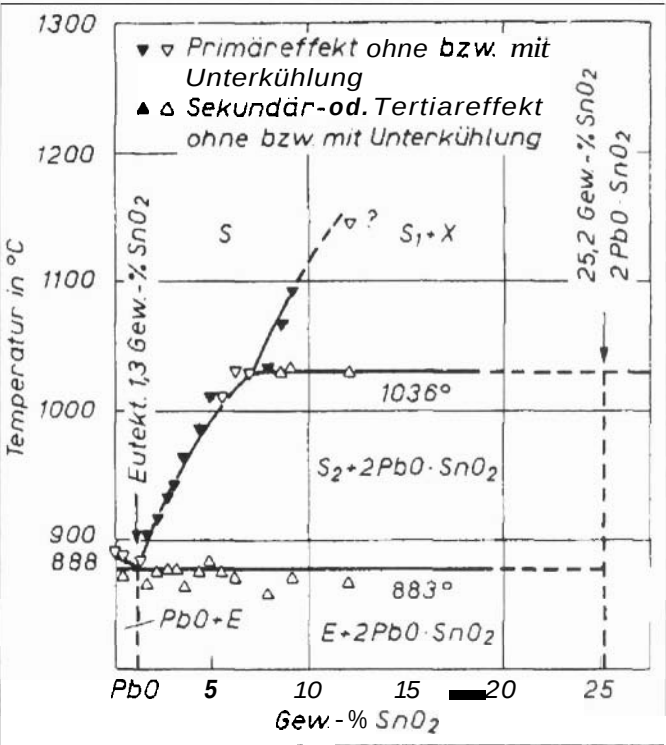


Abb. 8: Quasibinärer Schnitt PbO-SnO₂ im System Pb-Sn-O [3]

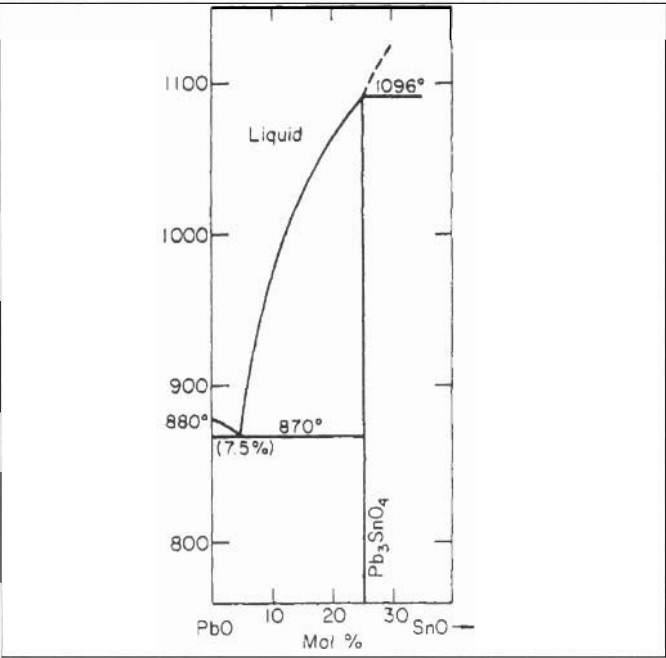


Abb. 9: System Pb-Sn-O [8]

bis auf Raumtemperatur stabilen festen Sn₃O₄-Phase zer-
setzt. Ein durch thermische Analyse bei 1100 °C gefunde-
ner Haltepunkt führte zur Darstellung einer peritektischen
Umwandlung SnO · Sn₃O₄. Nach neueren Untersuchungen
kann jedoch als gesichert gelten, dass im Temperaturbe-
reich von 175 bis 1000 °C SnO₂ die thermodynamisch sta-
bile feste Gleichgewichtsphase neben flüssigem Zinn und
gasförmigem Zinn(II)-oxid darstellt. Die beim Erhitzen
von Zinn(II)-Oxid beobachteten intermediären Oxide
sind lediglich als instabile Zwischenprodukte anzusehen.
die am besten durch die allgemeine Form Sn_xO_{x+1} beschrie-
ben werden. Nach den Ergebnissen einer jüngeren Arbeit
[6] wird das Monotektikum durch Sauerstoffgehalte von
0,15 Masse-% auf der Zinn- und ca. 12,0 Masse-% auf
der Oxidseite bei einer Temperatur von 1045 °C begrenzt
(Abbildung 7).

Um die Wechselwirkung zwischen Pb- und Sn-Oxiden dar-
zustellen, dienen quasi-binäre Schnitte (Abbildungen 8
und 9). Das Teilsystem PbO-SnO₂ wird durch ein Eutekti-
kum bei 1,30 % SnO₂ und 883 °C [3] bzw. 2,5 % SnO₂ und
850 °C [7] charakterisiert. Nach diesen Untersuchungen
steht von mehr als 1,3 % SnO₂ und oberhalb von 883 °C
die Verbindung 2 PbO · SnO₂ (25,2 % SnO₂) im Gleich-
gewicht mit der Schmelze. Diese Verbindung schmilzt bei
1036 °C [3] (1060 °C [7]) unter Zersetzung, wobei eine
unbekannte Kristallart X und eine Schmelze S, entstehen
(SnO₂) [3, 7]. Die Verbindungsbildung im festen Zustand,
die für die Kinetik der Bleiraffination wichtig sein kann,
soll bei 700 bis 800 °C einsetzen und verläuft träge [3]. Im
System PbO-SnO bildet sich bei 870 °C das Eutektikum
PbO + 3 PbO · SnO. Die Verbindung 3 PbO · SnO schmilzt
inkongruent bei 1096 °C (Abbildung 9) [8]. Auf nasschemi-
schen Wege wurden in diesem System noch 2 PbO · SnO,
PbO · SnO und PbO · 6 SnO hergestellt [8].

Aus den Veröffentlichungen über das System Pb-Sn-O
folgt, dass bei der Feuerraffination zinnhaltigen Bleis PbO,
2 PbO · SnO₂ und 3 PbO · SnO entstehen können. Ob
sich die Verbindungen 2 PbO · SnO, PbO · SnO und PbO
· 6 SnO bei der Bleiraffination bilden können, ist zur Zeit
noch nicht geklärt.

2.3 Oxidation von komplexen Bleischmelzen

Der Vergleich der Oxidation einer synthetischen Pb-Sn-
Schmelze mit einer Werkbleischmelze zeigt, dass die Zinn-
verluste unterhalb von 2 Masse-% Sn für das Werkblei z.T.
signifikant zu niedrigeren Werten hin verschoben sind (Ab-
bildung 10) [3]. In [4] wurde im abgeschlossenen System
Sauerstoff auch durch eine PbSb5As0,1Cu0,05-Schmelze
geleitet (Abbildung 11).

Weitere Untersuchungen an Werkbleischmelzen mit ver-
schiedenen Legierungskomponenten zeigten, dass auch
die Raffinierkurven von legiertem Blei bezüglich Zinn aus
bis zu drei Ästen bestehen (Abbildung 12) [3]. Die Kurven
fallen bis zu einem Ordinatenwert von 0,8 bis 1 % Sn steil
ab, um anschließend bis 0,3 % Sn flacher zu verlaufen. Ab
0,3 % Zn schließt sich der dritte Bereich mit dem gering-
sten Neigungswinkel der Raffinierkurve an. Der Ausgangs-
gehalt an Zinn ist für die Zeit der Zinnentfernung von gro-

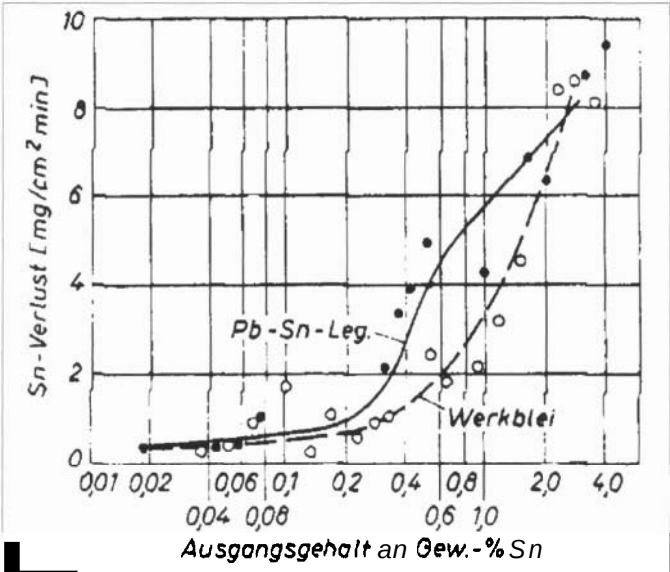


Abb. 10: Zinnverlust für Pb-Sn-Legierungen und Werkblei in Abhängigkeit vom Sn-Ausgangsgehalt in Masse-% (Oxidationszeit 6 min; Oxidationstemperatur 625 °C) [3]

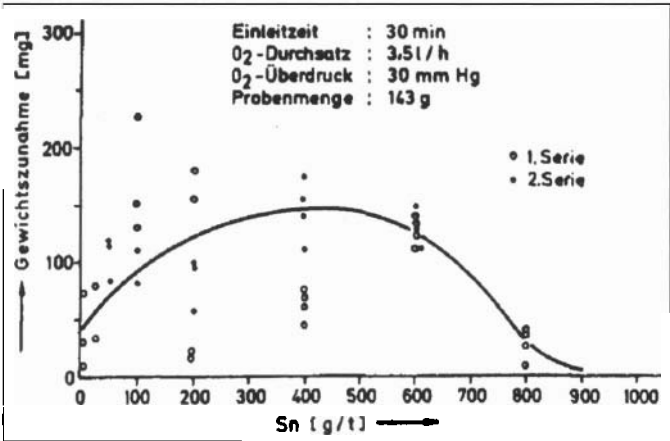


Abb. 11: Einfluss des Zinns auf die Oxidation von PbSb₅As_{0,1}Cu_{0,05}-Schmelzen beim Durchleiten von Sauerstoff bei 450 °C [4]

ßer Bedeutung. Ein Vergleich der Raffinierkurve für 1,41 % Sn (Kurve 2) und 0,97 % Sn (Kurve 1) verdeutlicht dieses: so werden zur Entfernung des Zinns bis auf 0,2 % Restgehalt 220 min respektive nur 75 min benötigt. Obwohl sich die Zinngehalte wie 3 zu 2 verhalten, ergibt sich für die Raffinierzeiten ein Verhältnis von ca. 3 zu 1. Bei Anwesenheit von 4,55 % Sb wird die Zinnentfernung beschleunigt. Die Kurve 3 fällt sehr steil ab. Chemische Analysen zeigen, dass eine merkliche Mitoxidation von Antimon erfolgt, allerdings erst dann, wenn Zinn bereits bis auf etwa 0,1 % entfernt ist. Andere Untersuchungen und Erfahrungen der Praxis zeigen hingegen, dass in den Zinnabstrichen der Sb-Gehalt sogar Werte von bis zu 18,6 % erreichen kann [9]. Bei einer Schmelze mit 1,9 % Sn + 1,99 % Sb + 0,56 % As + 0,18 % Cu (Kurve 5) sinken die Sb-Werte nur wenig, die für Arsen und Kupfer bleiben nahezu konstant. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde in [3] angenommen, dass Cu und As in diesem Konzentrationsbereich sowie Antimon bis von etwa 1 bis 2 % keinen Einfluss auf die Zinnentfernung ausüben. Die Hauptmenge Sb wird erst dann oxidiert, wenn das Zinn auf Werte unterhalb 0,1 % abgesunken ist.

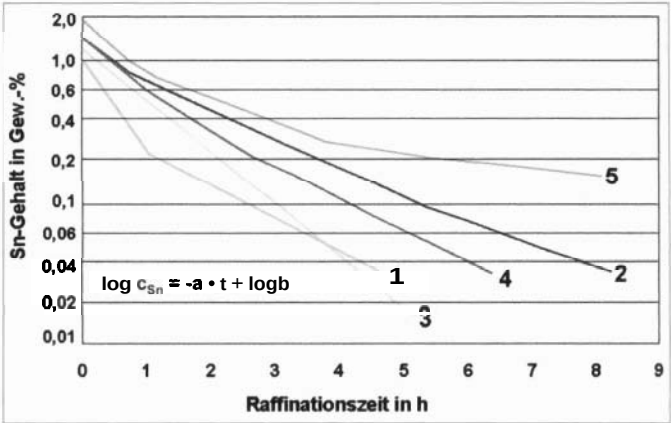


Abb. 12: Zinnverluste von legierten Bleischmelzen (Einsatz an legiertem Blei jeweils 11,5 kg; Oxidationstemperatur 620 °C bis 640 °C. Kurven-Bezeichnung in Masse-%: 1 – Pb + 0,97 % Sn; 2 – Pb + 1,41 % Sn; 3 – Pb + 1,4 % Sn + 4,55 % Sb; 4 – Pb + 1,31 % Sn + 1,51 % Sb + 0,56 % As + 0,18 % Cu), nach [3]

Bei allen vorgestellten Untersuchungen zur Oxidation von Pb-Sn-Schmelzen wurden verschiedene Zeitgesetze ermittelt, die auf der Art der entstehenden Oxidschichten basieren. Außer Betracht bleibt dabei, dass sich während der Oxidation ständig die Zusammensetzung der Schmelze ändert und mit ihr das Oxidationsprodukt und die Oxidationsgeschwindigkeit. Denn mit einer Änderung der Zusammensetzung ändern sich der Sn-Diffusionskoeffizient sowie die Zinnkonzentration an der Phasengrenze. Verschiedene Zeitgesetze können bei einer Oxidation an ruhender Luft akzeptiert werden, wobei eine dicke Oxidschicht Diffusionshemmungen auslöst. Beim Einleiten von Luft oder Sauerstoff in die Schmelze finden die Oxidationsreaktionen an den Blasenoberflächen statt, deren Existenzdauer nur 1 bis 2 Sekunden beträgt. Da sich die Oberfläche ständig erneuert, können sich Diffusionshemmungen nur untergeordnet auswirken. Vielmehr wirkt sich die Art der Oxidationsprodukte, die mit der Schmelze und dem Sauerstoff in der Blase im Quasigleichgewicht stehen, auf die Sauerstoffdiffusion aus. Die gebildeten Oxidationsprodukte gelangen an die Schmelzeoberfläche und werden dort weiter oxidiert bzw. zerfallen in niedenvertigere Oxide. Das zeigt, dass Oxidationsprodukte, die nicht sofort von der Schmelze und Luftumgebung isoliert werden, keine Aussage über den Reaktionsmechanismus der Raffination zulassen. Da sich im System Pb-Sn-O Verbindungen von PbO mit SnO bzw. mit SnO₂ bilden, scheint die Beschreibung der Sn-Entfernung nur durch Zinnoxidbildung zu einfach. Außer Betracht bleiben die physikalischen Gründe, die die verschiedenen Zeitgesetze der Oxidation hervorrufen und der Zusammenhang zwischen dem Sn-Gehalt in der Schmelze und in der Oxidschicht. Um diese Wissenslücke zu schließen, erfolgten thermochemische Betrachtungen mit FactSage 5.1 sowie theoretische Überlegungen zur Klärung des Reaktionsmechanismus.

3 Thermochemische Untersuchungen zur Oxidation einfacher Pb-Schmelzen

3.1 Aufteilung des Dreistoffsystems Pb-Sn-O

Die Triangulation (Aufteilung) des Systems Pb-Sn-O (Abbildung 13) erfolgte anhand der Pb-O [5] und Sn-O [6] Systeme, der Schnitte PbO-SnO₂ und PbO-3PbO-SnO [5,

Reaktion	-ΔG [kJ/Umsatz]		-ΔG [kJ/g·Atom O]	
	753 K	1073 K	753 K	1073 K
Gl. 6 $2(\text{Pb}) + \text{Sn}_{\text{Pb}} + 2[\text{O}_2] = 2\langle\text{PbO}\rangle + \langle\text{SnO}_2\rangle$	699,2	576,6	174,8	144,1
Gl. 7 $\langle\text{PbO}\rangle + \langle\text{SnO}\rangle = (\text{Pb}) + \langle\text{SnO}_2\rangle$	877,6	729,9	438,8	365,0
Gl. 8 $2\langle\text{PbO}\rangle + \text{Sn}_{\text{Pb}} = 2(\text{Pb}) + \langle\text{SnO}_2\rangle$	147,6	131,7	738,1	658,6
Gl. 9 $\langle\text{PbO}\rangle + \text{Sn}_{\text{Pb}} = (\text{Pb}) + \langle\text{SnO}\rangle$	699,5	626,1	699,5	626,1

Tab. 1:
-AG der Reaktionen zwischen Pb-Sn-O zu PbO/SnO/SnO₂

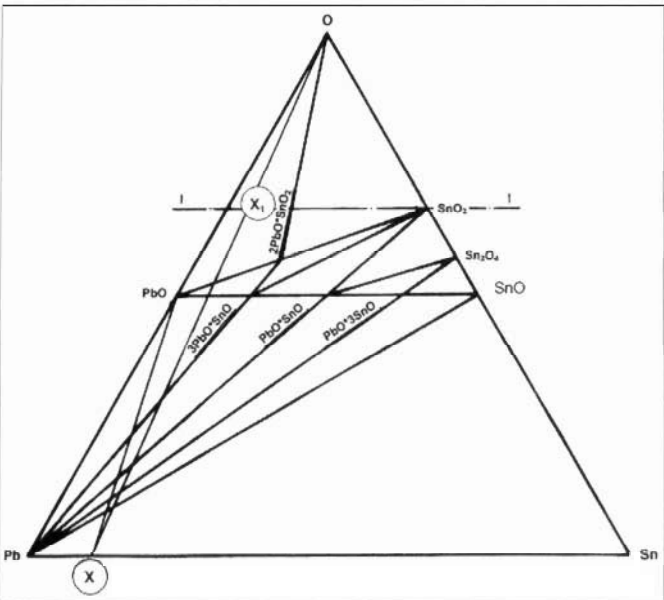


Abb. 13: Triangulation des Systems Pb-Sn-O (Atom-%)

6, 8], sowie thermochemischen Berechnungen mit dem Programm FactSage 5.1, publizierter Untersuchungen über die Oxidation von Pb-Sn-Schmelzen [2-4, 9, 10] und der Triangulationsregel [11]. Die Existenz der quasi-binären Schnitte Pb-SnO₂ und Pb-SnO kann durch thermodynamische Berechnungen der folgenden Reaktionen (AG der Reaktion) belegt werden (Tabelle 1).

Der Abbildung 13 ist zu entnehmen, dass sich im Subsystem PbO-SnO die Phasen 3 PbO . SnO, PbO . SnO und PbO . 3 SnO bilden können, was mit den Angaben in [8] weitgehend übereinstimmt, die dort angegebene Verbindung PbO . 6 SnO scheint aber eher PbO . 3 SnO zu sein. Da die Bleiraffination aber unter 1000 °C durchgeführt wird (Beständigkeit der Verbindung SnO₂ [6]), werden bei den nachfolgenden Betrachtungen nur die quasi-binären Schnitte PbO-SnO₂, Pb-SnO₂, Pb-2 PbO . SnO₂ betrachtet.

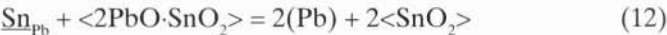
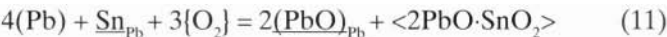
3.2 Mechanismus der Zinnentfernung durch Oxidbildung bei der Oxidation von Pb-Sn-Schmelzen

Die Sauerstoffkonzentration der Verbindung SnO₂ mit 21,5 Masse-% (Gerade I-I, Abbildung 13) entspricht in etwa der 0,-Konzentration der Luft. Alle Arbeitspunkte der heterogenen Mischung Schmelze und Sauerstoff liegen auf der Gerade „x-O“. Der Punkt „x₁“ mit der Luftsauerstoffkonzentration liegt im Sub-System PbO-2 PbO . SnO₂-O. Daraus folgt, dass durch Oxidation einer gering legierten Pb-Sn-Schmelze mit Luft PbO und 2 PbO . SnO₂ nebeneinander entstehen. Da die Aktivität des Zinns in der Pb-Schmelze überwiegend weit unterhalb von 1 liegt,

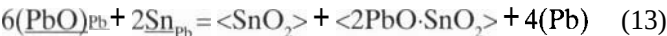
findet beim Einleiten von Sauerstoff in die Pb-Sn-Schmelze zunächst eine überwiegende Pb-Oxidation statt. Das gebildete PbO löst sich in der Schmelze bei 800 °C bis zu ca. 0,45 Masse-% [12]. Gelöstes PbO oxidiert Sn durch die homogene Reaktion:



Darüber hinaus kommt es zu heterogenen Folgereaktionen:



Trägt man die Löslichkeit von Sauerstoff im Blei in das Zustandsdiagramm Pb-Sn-O ein (siehe Abbildung 14 Linie O-O), so gibt der Punkt „x₁“ (Schnittpunkt der Linie O - O mit der Linie x₁-PbO) die Gleichgewichtszusammensetzung der Schmelze „x₁“ mit dem in der Schmelze max. gelösten Sauerstoff an. Diese Legierung steht im Subsystem Pb-Sn-SnO, und damit im Gleichgewicht mit <SnO₂>, so dass Sn durch den im Pb gelösten Sauerstoff (PbO)_{Pb} unter Bildung von <SnO₂> oxidiert wird. Da Sauerstoff ständig der Schmelze zugeführt wird, nimmt die Sn-Konzentration in der Schmelze ab (Pfeilrichtung auf der Geraden O - O der Abbildung 14). Der quasibinäre Schnitt Pb-SnO₂ (Abbildung 14) gibt die maximale Sauerstoffkonzentration in der Pb-Sn-Schmelze an, bei der ausschließlich eine Sn-Oxidation stattfindet. Erreicht die Sn-Konzentration in der Schmelze einen kleineren Wert als die Zusammensetzung bei Punkt „x₂“, wird Sn unter Bildung von SnO₂ und 2PbO . SnO₂ oxidiert (neues Subsystem):



Verringert sich die Sn-Konzentration in der Schmelze auf Werte, die kleiner sind als die Zusammensetzung bei Punkt „x₃“, wird Sn ausschließlich unter Bildung von 2 PbO . SnO₂ oxidiert.

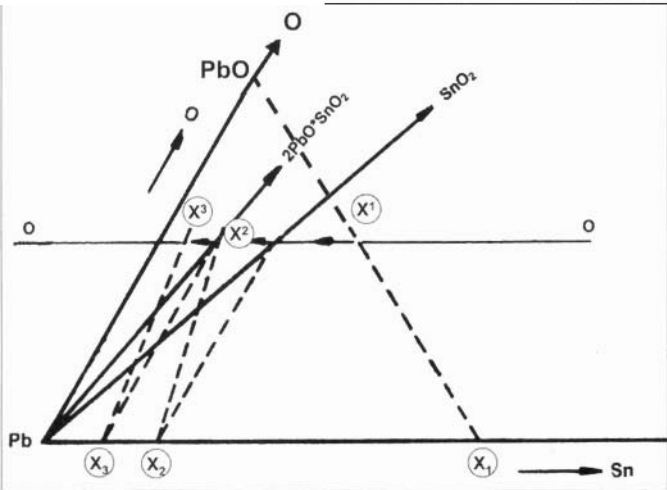


Abb. 14: Pb-Ecke des Systems Pb-Sn-O (schematisch)

Die Annahme, dass die an der Kontaktfläche Schmelze/Sauerstoffträger (PbO) gebildete Oxidschicht die heterogenen Reaktionen hemmt, lässt den Schluss zu, dass die Sn-Oxidation überwiegend durch die homogene Reaktion zwischen dem in der Schmelze gelösten Sn und dem in der Schmelze gelösten PbO abläuft. Die Triangulation des Systems Pb-Sn-0 ermöglicht folgende Aussagen über die Oxidation von Pb-Sn-Schmelzen:

- Bei den praktisch vorkommenden Sn-Konzentrationen in Pb-Schmelzen wird zuerst Pb zu PbO oxidiert. Das PbO löst sich in der Pb-Schmelze bis zu der temperaturabhängigen Löslichkeitsgrenze der Schmelze. Im direkten Folgeschritt oxidiert das in der Pb-Schmelze gelöste PbO das Sn.
- Die Oxidation des Sn durch PbO ruft eine Verzögerung der Verschlackung hervor und ist nur indirekt vom Sauerstoffpartialdruck abhängig, was im Einklang mit experimentellen Befunden [3] steht.
- Die primäre Bildung von PbO, die Lösung des PbO in der Schmelze und die Sättigung der Schmelze bis zur Löslichkeitsgrenze des PbO verzögern die Zinnoxidation (Inkubationszeit).
- Die Löslichkeit des PbO in der Pb-Schmelze nimmt mit steigender Temperatur bis 1050 °C zu [12], was zur Erhöhung der Sauerstoffaktivität in der Pb-Schmelze und letztlich zur Beschleunigung der Sn-Oxidation führen muss.
- In Abhängigkeit vom Sn-Gehalt in der Schmelze und dem Sauerstoffangebot wird Sn zu SnO₂, zu SnO₂ + 2 PbO . SnO₂ oder zu 2 PbO . SnO₂ oxidiert.
- Aufgrund des Auftretens unterschiedlicher Oxide treten in der Kinetik-Kurve der Sn-Oxidation drei Steigungen auf.
- Der Sn-Gehalt im Oxid kann theoretisch ca. 19 % im Subsystem Pb-PbO-2 PbO . SnO₂, ca. 40 % im Subsystem Pb-2 PbO . SnO₂-SnO₂ und ca. 78 % im Subsystem Pb-Sn-SnO, erreichen. Diese Werte berücksichtigen nicht die Verringerung des Sn-Gehaltes in der Oxidschicht durch überschüssiges PbO und anhaftendes Pb.

Der vorgeschlagene Mechanismus der Oxidation von Sn in Pb-Schmelzen zeigt eine Abhängigkeit bezüglich der sich bildenden Oxidarten des Sn vom Sn-Gehalt in der Schmelze, was eine unterschiedliche Oxidationskinetik der Legierungen in jedem Subsystem bewirkt. Dieser Befund stimmt qualitativ mit den zuvor dargelegten Untersuchungen der Oxidationskinetik von Pb-Sn-Schmelzen überein (siehe Abbildung 2). Berücksichtigt man das überschüssige PbO in der Oxidschicht und das anhaftende Pb, decken sich auch die abgeschätzten Sn-Gehalte in der Oxidschicht (nach Reaktionen Gl. 10 bis 12) mit experimentell gefun-

Tab.2: Berechnete Sn-Gleichgewichtskonzentrationen der Reaktion $2(PbO)_{pb} + \underline{Sn}_{pb} = 2(Pb) + <SnO_2>$

Temperatur [°C]	-AG [kJ/FU]	Mol-Anteil der Metallphase		$\underline{Sn}_{pb}$ [ppm]
		Pb	Sn	
350	161,780	1,0000	5,3 . 10 ²	0,003
500	153,897	1,0000	4,5 . 10 ²	0,26
800	138,115	0,99978	7,4 . 10 ⁻⁵	42,5
1000	127,378	0,99826	5,8 . 10	333

denen [3] Werten. Diese Übereinstimmung der experimentellen Befunde mit der Triangulation des Systems Pb-Sn-0 bestätigt die Richtigkeit der Methode und bildet die Basis für thermochemische Gleichgewichtsberechnungen.

3.3 Thermochemische Berechnungen des Sn-Restgehalts bei Oxidation einer Pb-Sn-Schmelze

Wie diskutiert, bestimmt die Reaktion gemäß G1.10 die Sn-Restgehalte in der Bleischmelze. Die thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen für diese Reaktion bei 500 °C, 800 °C und 1000 °C (FactSage 5.1, Tabelle 2) zeigen, dass Sn durch Oxidation mit PbO theoretisch bis in den ppb-Bereich entfernt werden kann. Mit Erhöhung der Reaktionstemperatur nehmen die Sn-Restgehalte im Pb allerdings zu.

Weiterführende Gleichgewichtsberechnungen (Tabelle 3) ergeben, dass bei der Oxidation einer Pb-Sn-Schmelze bis zum stöchiometrischen Sauerstoffangebot zuerst SnO₂ entsteht. Bei Sauerstoffüberschuss oxidiert auch Pb. Ein Sauerstoffüberschuss von 1 Mol O, gegenüber der Stöchiometrie erniedrigt den Sn-Restgehalt in der Pb-Schmelze um einen Faktor 10³, eine weitere Erhöhung des Sauerstoffangebots führt nur zu zusätzlicher Pb-Oxidation. Diese Berechnungen berücksichtigen nicht die Bildung der Verbindung 2 PbO . SnO₂. Die Reihenfolge der sich bildenden PbO- und SnO₂-Verbindungen stimmt aber mit derjenigen überein, die durch die Triangulation des Systems (Kap. 3.1) ermittelt wurde.

3.4 Aufteilung der Dreistoffsysteme Sb-Sn-0 und As-Sn-0

Um die Sn-Oxidation aus komplexen Systemen, die dem Werkblei nahe kommen, thermochemisch beschreiben zu können, müssen die ternären Subsysteme mit Arsen und Antimon einbezogen werden. Für die Triangulation des Systems Sn-Sb-0 (Abbildung 15) wurden die Gleichgewichte im System Sn-Sb-0 bei 500 °C ermittelt. Mit steigendem 0,-Angebot entstehen Oxide bzw. Oxidmischungen in nachfolgend aufgeführter Reihenfolge:

Tab.3: Ausgewählte Gleichgewichtsberechnungen für die Reaktion $2(Pb) + \underline{Sn}_{pb} + 2(O_2) = 2<PbO> + <SnO_2>$

Edukte [Mol]			Temperatur [°C]	Produkte [Mol]		Schlackenphase		$\underline{Sn}_{Pb}$ [ppm]
Pb	Sn	{O ₂ }		Metallphase Sn	Pb	SnO ₂	PbO	
100	1	0	500	1.0	100	–	–	5728
		0.25	500	0,75	100	0.25	–	4296
		0.25	800	0,751	100	0,249	–	4302
		0,50	500	0.50	100	0,50	–	2864
		0.50	800	0,5011	100	0,4989	–	2870
		1	500	4,5·10 ⁻⁵	100	0,999	–	0,258
		1	800	7,4·10 ⁻³	100	0,993	–	42,4
		2	500	1,9·10 ⁻⁸	98,0	1,0	1,99''	0,0001
		2	800	1,4·10 ⁻³	98,4	0,999	1,62*	0,08
		3	500	1,9·10 ⁻⁸	96,0	1,0	3,99''	0,0001
3	800	1,4·10 ⁻⁵	96,4	0,999	3,63*	0,08		
2	0			2	100	–	–	11455

* starke Pb-Verschlackung

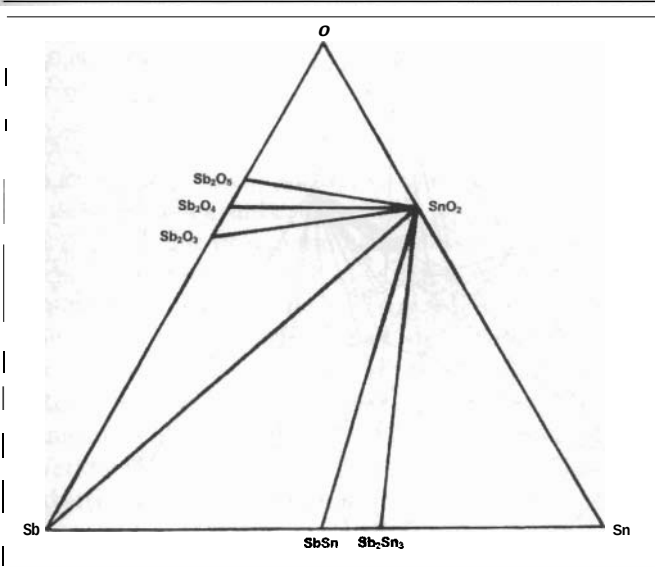


Abb. 15: Triangulation des Systems Sb-Sn-O (Atom-%)

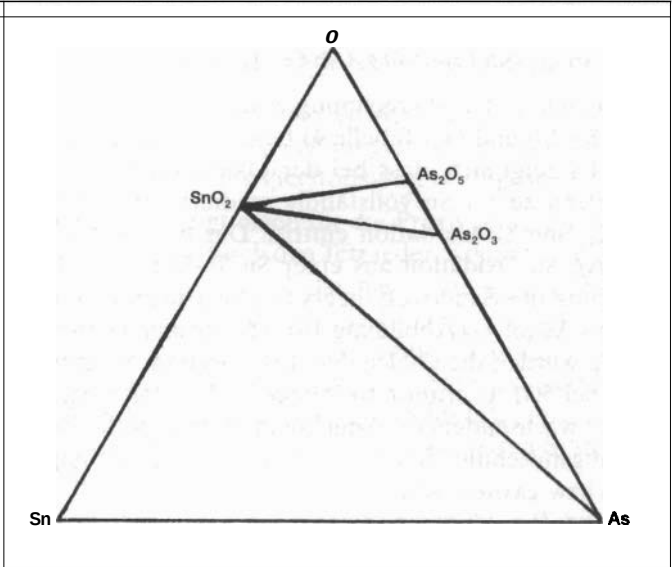


Abb. 16: Triangulation des Systems As-Sn-O (Atom-%)

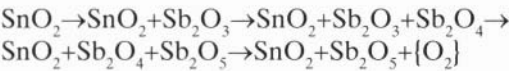
Edukte [Mol]			Produkte [Mol] in Metallphase		Schlackenphase				-AG
Sn	Sb	{O ₂ }	Sb	Sn	SnO ₂	Sb ₂ O ₃	Sb ₂ O ₄	Sb ₂ O ₅	[kJ/Umsatz]
3	1	1	1,0	2,0	1,0	–	–	–	434,823
2			1,0	1,0	1,0	–	–	–	430,257
1			1,0	2,58·10 ⁻⁶	1,0	–	1,72·10 ⁻⁶	–	420,714
	2		–	–	1,0	–	–	0,5	731,276
	3		–	–	1,0	0,5	–	–	742,659
4	4	5	2,667	6,8·10 ⁻⁶	4,0	–	0,6667	–	2026,60
		6	1,333	3,4·10 ⁻⁶	4,0	–	1,3333	–	2370,35
5	5	9	–	–	5,0	–	2,0	0,5	3445,38
		11	–	–	5,0	2,0	–	0,5	3701,91
1	2	1	2,0	0,5165	0,9999	–	3,4·10 ⁻⁶	–	420,714
		2	0,666	1,7·10 ⁻⁶	1,0	–	0,66667	–	764,464
		3	–	–	1,0	–	–	1,0	1041,84
		4	–	–	1,0	1,0	–	–	1064,60
		5	–	–	1,0	1,0	–	–	1064,60
	3	1	3,0	7,75·10 ⁻⁶	0,9999	–	5,16·10 ⁻⁶	–	420,714
		2	1,667	4,3·10 ⁻⁶	1,0	–	0,6667	–	764,464
		3	0,333	8,6·10 ⁻⁷	1,0	–	1,3333	–	1108,21
		4	–	–	1,0	–	–	1,5	1352,40
		5	–	–	1,0	1,5	–	–	1386,55

Tab. 4:
Ausgewählte Gleichgewichtsbe-
rechnungen für die Oxidation
einer Sn-Sb-Schmelze durch {O₂}
bei 500 °C

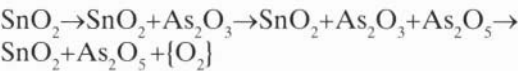
Edukte [Mol]			Produkte [Mol] in Metallphase		Schlackenphase			-AG
Sn	As	{O ₂ }	Sn	As	SnO ₂	As ₂ O ₃	As ₂ O ₅	[kJ/Umsatz]
1	1	1	1,2·10 ⁻⁸	1,0	1,0	8·10 ⁻⁹	–	426,415
		2	–	–	1,0	0,25	0,25	679,459
		3	–	–	1,0	–	0,5	700,585
	2		–	–	1,0	2,85*	0,4281	939,329
		4	–	–	1,0	–	1,0	983,989
	4	1	4,9·10 ⁻⁸	4,0	1,0	–	–	443,522
		3	1,39·10 ⁻⁸	1,131	1,0	1,333*	–	1062,29
		5	–	–	1,0	0,5688*	0,8563	1457,94
2	1	2	1,2·10 ⁻⁸	1,0	2,0	8·10 ⁻⁹	–	847,129
		3	–	–	2,0	0,25	0,25	1100,17
		4	–	–	2,0	–	0,5	1121,30

(* in der Gasphase in Form As₄O₆)

Tab. 5:
Ausgewählte Gleichgewichtsbe-
rechnungen für die Oxidation
einer Sn-As-Schmelze durch {O₂}
bei 500 °C



Die Gleichgewichtsberechnungen der Reaktionen zwischen Sn, Sb und O, (Tabelle 4) bestätigen diese Reihenfolge. Es zeigt sich, dass bei der Oxidation von Sn-Sb-Schmelzen zuerst Sn vollständig oxidiert wird und erst danach eine Sb-Oxidation eintritt. Das ermöglicht eine selektive Sn-Oxidation aus einer Sn-Sb-Schmelze durch Steuerung des Sauerstoffangebots. Die Triangulation des Systems As-Sn-O (Abbildung 16) erfolgte analog. Berechnungen wurden die Gleichgewichtsphasen im System Sn-As-O bei 500 °C ermittelt (Tabelle 5). Es zeigt sich, dass sich mit wachsendem 0,-Angebot in einer hypothetischen Ausgangsmischung folgende Oxidphasen nacheinander bilden bzw. existent sind:



Sn kann durch Oxidation selektiv vollständig (bis auf ca. $1,9 \cdot 10^{-12}$ Molenbruch) aus der As-Sn-Schmelze entfernt werden. Die Gleichgewichtsberechnungen der Reaktion zwischen Sn, As und O, (Tabelle 5) bestätigen die Reihenfolge der Oxidphasen.

4 Thermochemische Betrachtungen zur Oxidation komplexer Pb-Sn-Sb-As-Schmelzen

4.1 Mechanismus der Zinn- und Antimonentfernung bei der Oxidation von Pb-Sn-Sb-Schmelzen

Die Aufteilung des quaternären Systems Pb-Sn-Sb-O in sekundäre quaternäre Systeme (sog. Tetraedration), wurde unter Einbeziehung der Erkenntnisse aus 3.1 und 3.4, der Ergebnisse von [1], thermodynamischer Berechnungen (Tabelle 6) und experimenteller Befunde über die Oxidation von Sn und Sb in ternären Pb-Sn-Sb-Legierungen (aus Literaturquellen) durchgeführt (Abbildung 17).

Der Abbildung 17 kann entnommen werden, dass in den Subsystemen Pb-SnO₂-Sn-Sb₂Sn₃, Pb-SnO₂-Sb₂Sn₃-SbSn und Pb-SnO₂-SbSn-Sb jeweils nur SnO₂ als einzige Oxidphase vorhanden ist. Die quasiternäre Ebene Pb-Sb-SnO, repräsentiert für alle Zusammensetzungen des Systems Pb-Sn-Sb die maximalen Sauerstoffkonzentrationen, bei denen ausschließlich die Sn-Oxidation stattfindet. Bei höheren Sauerstoffkonzentrationen werden Sb und Sn gemeinsam oxidiert. Die Sauerstoffkonzentration der Luft ist gleich oder höher als der Sauerstoffgehalt der Verbindungen SnO₂ (21,25 Masse-%), Sb₂O₃ (16,5 Masse-%), Sb₂O₄

Tab.6: -AG von Reaktionen im Pb-Sn-Sb-O-System, die die Existenz quasi-binärer Ebenen begründen

Reaktion (quasi-binäre Ebene)	Reaktion Nr.	-AG [kJ/Umsatz]	
		500 °C	800 °C
Sn+2Sb+5PbO=5Pb+Sb ₂ O ₃ +SnO ₂	14	232,5456	236,6701
SbSn+2PbO=2Pb+Sb+SnO ₂	15	139,7695	134,4626
Pb+2Sb+Sn+3O ₂ =PbO+Sb ₂ O ₃ +SnO ₂	16	1075,715	916,9632
2Pb+2Sb+Sn+4O ₂ =2PbO+Sb ₂ O ₄ +SnO ₂	17	1314,692	1084,986
Pb+2Sb+Sn+4O ₂ =PbO+Sb ₂ O ₅ +SnO ₂	18	1211,611	986,0060

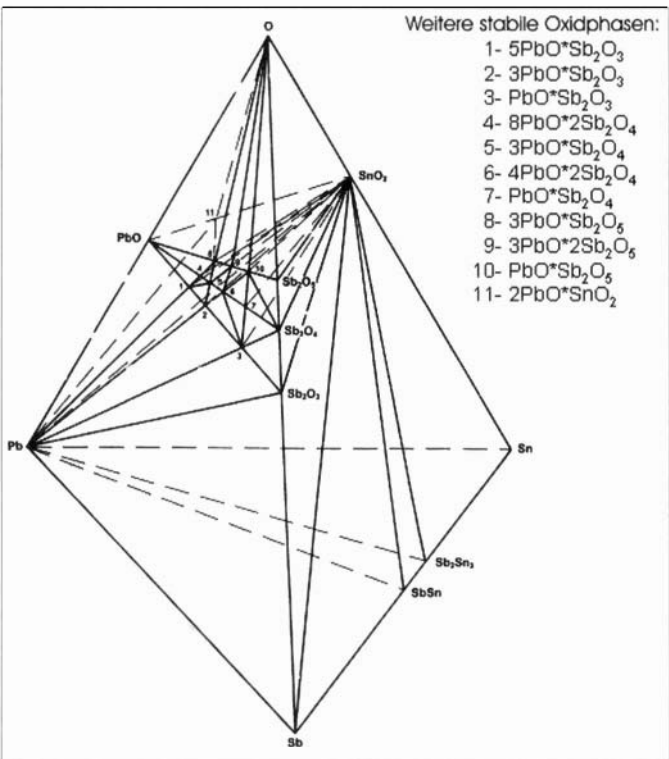


Abb. 17: Tetraedration des Systems Pb-Sn-Sb-O (Atom-%)

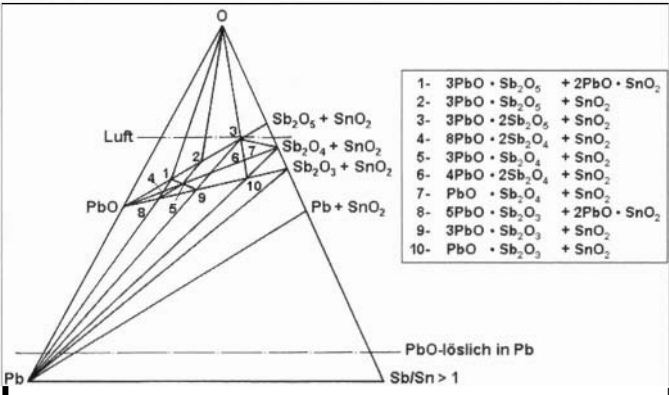


Abb. 18: Polythermischer Schnitt Pb-(Sb/Sn>1)-O (Atom-%)

(20,68 Masse-%) und PbO (7,17 Masse-%). Bei Oxidation von Pb-Sb-Sn-Schmelzen mit Luft werden sich daher die Oxide des Subsystems PbO-2 PbO . SnO₂-3 PbO . Sb₂O₅-O gemeinsam bilden (oberstes linkes Teilprisma in Abbildung 17).

Diesem Diagramm ist zu entnehmen, dass eine Legierung nahe der Bleiecke bei Kontakt mit Sauerstoff (über PbO in der Schmelze) zunächst SnO₂, danach SnO₂ und Sb₂O₃, anschließend zusätzlich PbO . Sb₂O₃, gefolgt von 3 PbO . Sb₂O₃ mit 2 PbO . SnO₂ und abschließend viel PbO bildet. Die jeweiligen Mengen hängen von der Werkbleizusammensetzung, aber wesentlich von der lokalen Sauerstoffkonzentration ab. Die Abstriche sind daher hoch komplex zusammengesetzt, zudem sie an Luft weiter oxidieren können. Der Oxidmechanismus lässt sich somit wie folgt beschreiben: Das PbO, das sich gebildet hat, löst sich in der metallischen Schmelze. Durch das gelöste PbO wird zuerst Sn zu SnO₂ oxidiert und beim Erreichen der Ebene Pb-Sb-SnO, (Abbildung 18) werden Sb und Sn zusammen oxidiert.

4.2 Thermochemische Berechnungen der Sn- und Sb-Restgehalte bei Oxidation einer Pb-Sn-Sb-Schmelze

Da thermochemische Daten für die Mischoxide des Systems Pb-Sn-Sb-O nicht verfügbar sind, müssen diese bei den Berechnungen unberücksichtigt bleiben. Außerdem berücksichtigt das Programm nicht, dass der Sauerstoffüberschuss die Bildung von fünfwertigen Sb-Oxiden unter Pb-Ausscheidung fördert (siehe Triangulation des Systems Pb-Sb-O [1]), was wesentlich die Thermochemie verändern muss. Alle diese Defizite erhöhen den kalkulatorischen Sb-Restgehalt gegenüber den Werten der Praxis. Die Abbildungen 19 und 20 zeigen den Abbau der Metallgehalte im Werkblei wie auch die Zunahme der Metalloxidmengen im Abstrich jeweils bei 500 und 800 °C.

Bei der Oxidation einer Pb-Sn-Sb-Schmelze durch Sauerstoff wird Sn vollständig und zwar bei einem stöchiometrischen Sauerstoffverbrauch oxidiert, unabhängig von den Sn/Sb-Verhältnissen in der Schmelze. Eine Temperaturerhöhung von 500 auf 800 °C erhöht den Sb-Restgehalt in der Schmelze von ca. 345 ppm bei 500 °C auf ca. 1400 ppm bei 800 °C. Das Programm berücksichtigt den Schmelzpunkt der PbO-Sb₂O₃-Mischungen nicht.

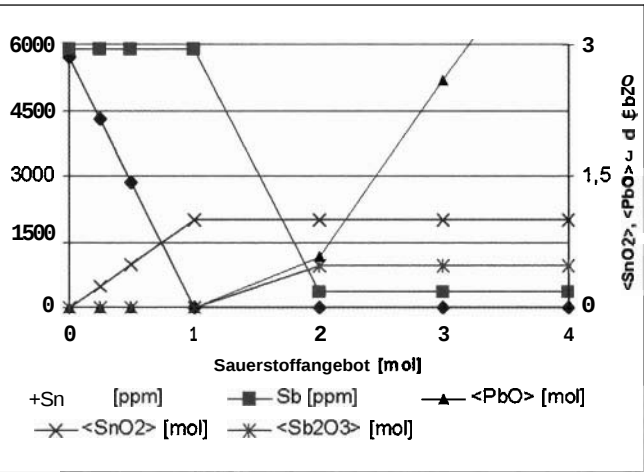


Abb. 19: Gleichgewichtskonzentrationen in Blei und Abstrich für die Oxidation der 100Pb-1Sn-1Sb-Schmelze bei 500 °C

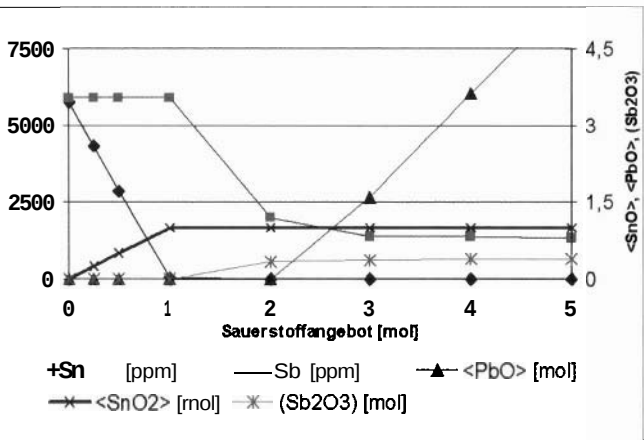


Abb. 20: Gleichgewichtskonzentrationen in Blei und Abstrich für die Oxidation der 100Pb-1Sn-1Sb-Schmelze bei 800 °C

4.3 Mechanismus der Zinn- und Arsenentfernung bei der Oxidation von Pb-Sn-Ac-Schmelzen

Unter Anwendung der gleichen Methodik wie unter 4.1 und thermochemischer Berechnungen wurde Abbildung 21, die Tetraedration des Vierstoffsystems, aufgestellt.

Abbildung 22 zeigt einen für die Praxis relevanten quasiternären Schnitt durch den Tetraeder. Kommt eine Pb-As-Sn-Schmelze mit einer Zusammensetzung „X“ in Kontakt mit einem Sauerstoffträger (z.B. Gas), der eine Sauerstoffkonzentration gemäß der Linie I-I besitzt, oxidiert Sn am Punkt X₁ unter Bildung von SnO₂. As verbleibt in der Pb-Schmelze. Die Gleichgewichtszusammensetzung Schmelze-Sauerstoff liegt in dem sekundären System Pb-(As+Sn)-SnO₂.

Wird die Sauerstoffkonzentration erhöht, z.B. bis zu einer O-Konzentration, die der Geraden II-II entspricht, oxidieren am Punkt X₂ gleichzeitig Pb, As und Sn. Dabei bilden sich 2 PbO · SnO₂, 8 PbO · As₂O₅ und PbO. Wird die Sauerstoffkonzentration noch weiter erhöht, z.B. durch Zufuhr von sauerstoffangereicherter Luft (Gerade III-III) verschiebt sich die „Gleichgewichtszusammensetzung Schmelze-Sauerstoff“ zum Punkt X₃, an dem PbO, 2 PbO · SnO₂ und 8 PbO · As₂O₅ mit Sauerstoff im Gleichgewicht stehen. Diese Oxidation kann beschrieben werden durch die Reaktion

Tab. 7: Freie Reaktionsenthalpie von Reaktionen im Pb-As-Sn-O-System, die die Existenz quasi-binärer Ebenen begründen

Reaktion (quasi-binäre Ebene)	Reaktion Nr.	-AG [kJ/Umsatz] 500 °C	-AG [kJ/Umsatz] 800 °C
10PbO+Sn+As=7Pb+SnO ₂ +3PbO·As ₂ O ₅	19	190,1	205,4
3Pb+Sn+2As ₂ O ₅ =2As+SnO ₂ +3PbO·As ₂ O ₅	20	495,7	473,6
6Pb+Sn+6As ₂ O ₅ =4As ₂ O ₃ +SnO ₂ +2(3PbO·As ₂ O ₅)	21	1326,0	1383,7

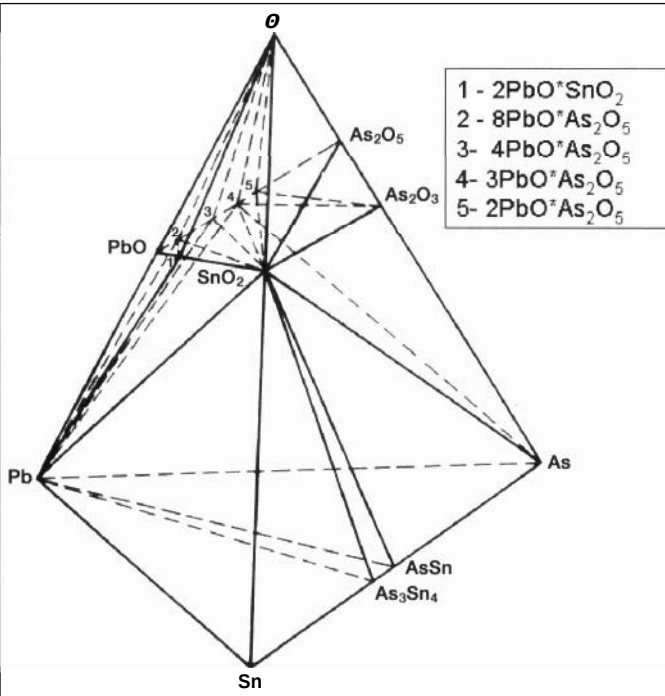


Abb. 21: Tetraedration des Systems Pb-Ac-Sn-O (Atom-%)

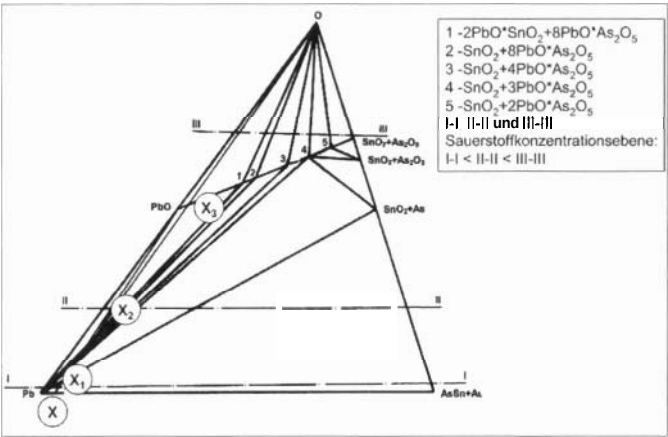
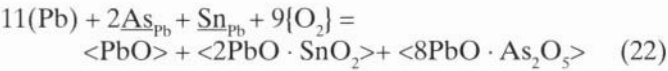


Abb. 22: Polythermischer Schnitt Pb-O-(AsSn+As) (Atom-%)



Rein rechnerisch ergibt sich, dass ein Abstrich nach Gl. 19, 8 Masse-% As und 5,3 Masse-% Sn enthält. Diese Werte sind kleiner als die der Praxis von ca. 16 % As und 14,7 % Sn [3]. Der Abbildung 22 kann entnommen werden, dass die Konode PbO-x die quasi-binäre Ebene Pb-As-SnO₂ durchstößt. Das Sn wird zu SnO₂ oxidiert, der Sn-Gehalt der Schmelze nimmt ab. Erreicht der Sn-Gehalt der Schmelze die Konzentration von x₁ (Kreuzpunkt der PbO-Löslichkeit mit der quasi-binären Ebene Pb-As-SnO₂), werden As und Sn gleichzeitig zu SnO₂ und 3 PbO · As₂O₅ oxidiert. Die As- und Sn-Gehalte der Schmelze nehmen gemeinsam ab. Bei weiterer Absenkung des As-Gehaltes können sich weitere As- und Sn-Mischoxide bilden (8 PbO · As₂O₅, 2 PbO · SnO). Rein rechnerisch werden die Abstriche in letzterem Fall gemäß Gl. 26 11,3 % Sn und 14,26 % As enthalten, was gut mit den As- und Sn-Gehalten, wie in [3] angegeben, übereinstimmt.

4.4 Thermochemische Berechnungen der Sn- und As-Restgehalte bei der Oxidation einer Pb-As-Sn-Schmelze

Da thermochemische Daten für Mischoxide des Systems Pb-As-Sn-O außer denen der Verbindung 3 PbO · As₂O₅

fehlen, kann nur diese Verbindung berücksichtigt werden. Die Ergebnisse der Berechnungen (Abbildungen 23 und 24) zeigen, dass zur vollständigen Sn-Entfernung aus einer Pb-As-Sn-Schmelze nur die stöchiometrischen Mengen an Sauerstoff erforderlich sind. Sn wird hoch selektiv bis auf einige ppm oxidiert und liegt als SnO₂ in fester Form in der Schlackenphase im Abstrich vor. Eine Erhöhung der Oxidationstemperatur von 500 auf 800 °C führt zu einem Anstieg des Sn-Restgehaltes in der Schmelze, während die As-Restgehalte absinken. Die Selektivität bleibt erhalten.

Zur As-Entfernung wird ein Sauerstoffüberschuss benötigt, der zur Bildung von PbO führt. As wird somit zusammen mit Pb oxidiert, wie es auch aus der Tetraedration des Systems Pb-As-Sn-O ersichtlich ist (siehe Abbildung 21). Die As-Oxide liegen bei Temperaturen zwischen 500 °C und 800 °C flüssig gemeinsam mit flüssigem PbO vor, der restliche feste PbO-Anteil liegt in der Schlackenphase in fester Form suspendiert vor. Je höher der Sauerstoffüberschuss ist, desto größer ist die PbO-Menge in der Schlackenphase. Durch den hohen Sauerstoffgehalt der Luft laufen die Oxidationsreaktionen beim Luftenblasen in eine Pb-As-Sn-Schmelze im Subsystem Pb-As-SnO₂-3 PbO · As₂O₅ ab. Der Sn-Gehalt im Abstrich erreicht zunächst ca. 80 Masse-%. Bei einer anschließenden As-Entfernung bis auf etwa 0,001 Mol-% in der Schmelze erreicht der As₂O₃-Gehalt in der Schlacke ca. 7,5 bis 8,9 Masse-%. Während zur Sn-Oxidation stets die stöchiometrische Menge von Sauerstoff ausreicht, wird zur As-Oxidation abhängig vom As-Gehalt in der Schmelze ein Sauerstoffüberschuss benötigt. So z.B. sind zur Entfernung des As bis auf einen As-Restgehalt von ca. 0,004 Mol aus einer Schmelze mit 1 Mol-% As 3 Mol O₂ notwendig; aus einer Schmelze mit 2 Mol-% As beträgt die notwendige Sauerstoffmenge 5 Mol O₂, und aus einer Schmelze mit 3 Mol-% As 7 Mol O₂. Das Verhältnis PbO/As₂O₃ in der flüssigen Oxidphase ist unabhängig vom As-Ausgangsgehalt der Schmelze und beträgt ca. 6,3, der PbO-Überschuss scheidet sich wie beschrieben in fester Form aus.

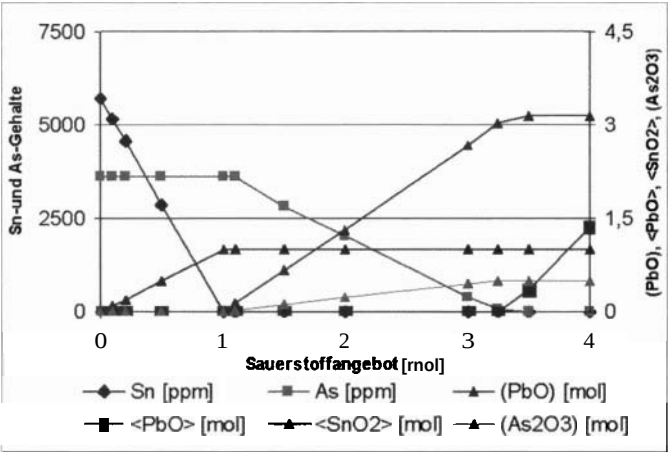


Abb. 23: Gleichgewichtskonzentrationen in Blei und Abstrich für die Oxidation einer 100 mol Pb+1 mol Sn+1 mol As-Schmelze durch Sauerstoff bei 500 °C

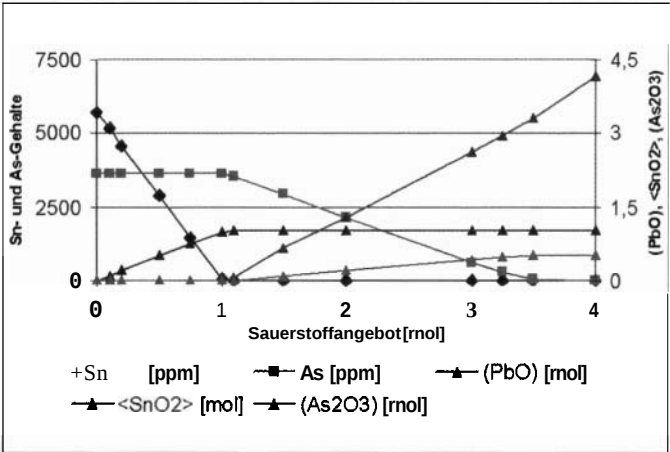


Abb. 24: Gleichgewichtskonzentrationen in Blei und Abstrich für die Oxidation einer 100 mol Pb+1 mol Sn+1 mol As-Schmelze durch Sauerstoff bei 800 °C

4.5 Thermochemische Berechnungen der Sn, Sb- und As-Restgehalte bei Oxidation einer Pb-Sn-Sb-As-Schmelze

Die FactSage-Berechnungen zeigen, dass auch im fünf-komponentigen System Pb-As-Sb-Sn-O bei geringem Sauerstoffangebot zuerst Sn mit Sauerstoff reagiert, bevor es mit steigendem Sauerstoffangebot zur Oxidation von Sb und abschließend von As kommt (Abbildungen 25 und 26). Dabei bildet sich eine flüssige Schlacke. Nach Erreichen der Gleichgewichtskonzentrationen von As und Sb wird nur noch Pb oxidiert, das Pb-Oxid scheidet sich dabei in fester Form ab. Die As- und Sb-Oxidationsreihenfolge ist allerdings von der Temperatur abhängig. So können bei 500 °C zunächst etwa 70 % des Sb entfernt werden, bevor es zum gemeinsamen Abbau mit As kommt. Diese Sb/As-Selektivität geht bei 800 °C verloren.

5 Zusammenfassende Bewertung und Möglichkeiten zur Prozesssteuerung

5.1 Ergebnisse und Steuerungsmöglichkeiten der selektiven Oxidation von Sn in Werkblei

- Durch Oxidation kann Sn vollständig aus einer Pb-As-Sb-Sn-Schmelze entfernt werden (0,003 ppm bei 350 °C; 0,26 ppm bei 500 °C; 42,5 ppm bei 800 °C und 333 ppm bei 1000 °C).
- Dabei wird Sn vor As und Sb zum SnO₂ oxidiert unter Verbrauch der stöchiometrischen Sauerstoffmenge.
- Eine überschüssige Sauerstoffmenge bewirkt keine weitere Verringerung des Sn-Gehaltes in der Schmelze, verursacht dabei nur unerwünschte Pb-Verschlackung.
- Die Sn-Oxidation erfolgt durch das bevorzugt gebildete und in der Schmelze gelöste PbO. Damit ist die Oxida-

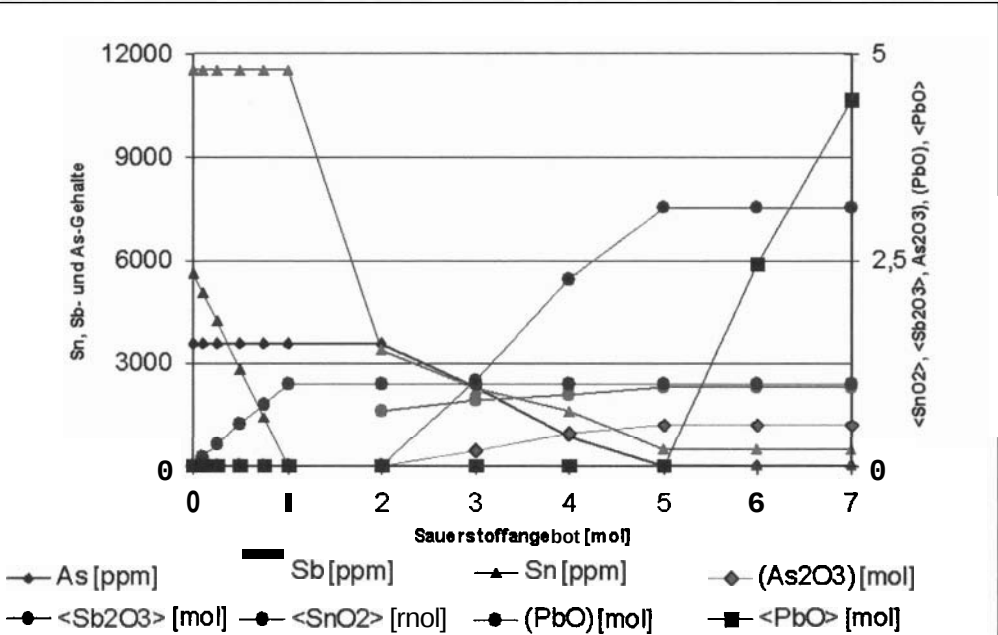


Abb. 25: Gleichgewichtskonzentrationen für die Oxidation der 100 mol Pb-1 mol As-1 mol Sn-2 mol Sb-Schmelze bei 500 °C

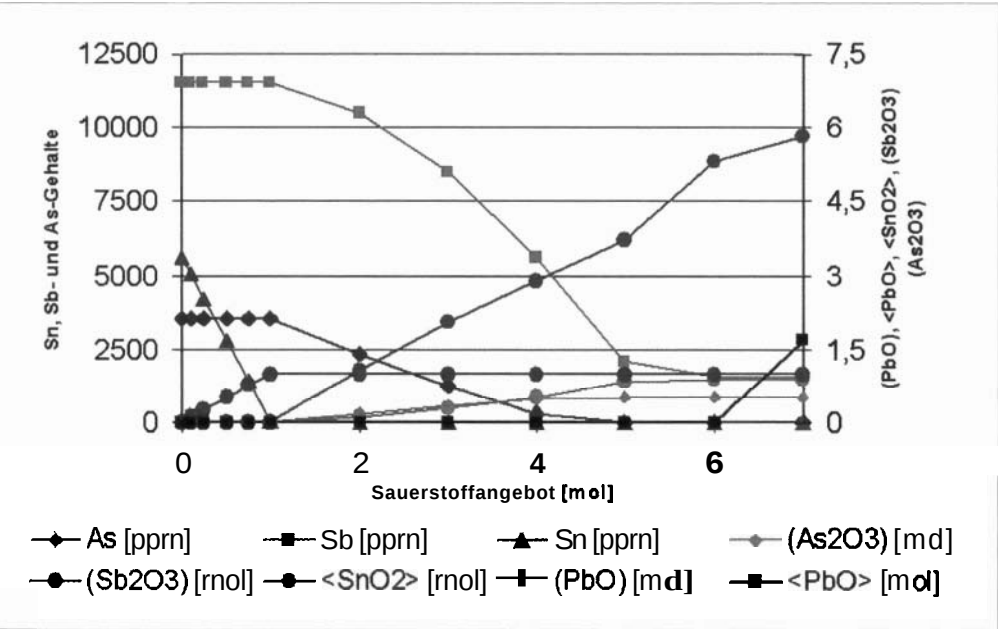


Abb. 26: Gleichgewichtskonzentrationen für die Oxidation der 100 mol Pb-1 mol As-1 mol Sn-2 mol Sb-Schmelze bei 800 °C

tionsgeschwindigkeit vom Sauerstoffangebot nur indirekt abhängig, entscheidender ist die PbO-Löslichkeit im Werkblei (Temperatur abhängig).

5.2 Ergebnisse und Steuerungsmöglichkeiten der selektiven Oxidation von Sb und As in Werkblei

- In Pb-Sb-Sn-Schmelzen wird Sb zusammen mit den Sn-Restgehalten (ab ca. 47 bis 50 ppm Sn) oxidiert.
- Die erreichbaren Sb-Restgehalte betragen bei 500 °C 345 bis 436 ppm und bei 800 °C 1380 bis 1400 ppm je nach Legierung.
- Eine Temperaturerhöhung bei der Sb-Oxidation führt zur Erhöhung von Sb-Restgehalten.
- In ternären Pb-As-Sn- und quaternären **Pb-As-Sb-Sn-Schmelzen** wird As zusammen mit Pb oder zusammen mit Pb und Sb oxidiert.
- Die erreichbaren As-Restgehalte betragen dabei je nach Legierung 15 bis 33 ppm bei 500 °C und, unabhängig von der Legierung, 45 ppm bei 800 °C.
- Eine Temperaturerhöhung führt zur vollständigen As-Entfernung aus der Schmelze.

5.3 Ansätze zur Verbesserung der Selektivität bzw. der Oxidation Sn-Sb-As-haltiger Bleischmelzen

Die thermochemischen Berechnungen zeigen, dass es bei differenzierter Einstellung der Sauerstoffkonzentration (bzw. Sauerstoffpartialdrucks) in Abhängigkeit von der Schmelzezusammensetzung möglich ist, Sn hoch selektiv zu oxidieren und Sb gegenüber Pb und As teilweise selektiv zu oxidieren. Eine direkte hohe Sauerstoffkonzentration (Sauerstoffpartialdruck) führt nur zur gleichzeitigen Oxidation von Pb, Sn, As und Sb. Dies ist bereits bei Luft der Fall. Die erforderliche Sauerstoffkonzentration (Sauerstoffpartialdruck) kann aus der Tetraedration der entsprechenden quaternären Systeme abgeschätzt werden. Eine korrekte Ermittlung ist jedoch nur durch entsprechende experimentelle Untersuchungen möglich. Um eine definierte Sauerstoffkonzentration einzustellen, könnte eine Gasmischung aus N₂ + Luft verwendet werden. Das ermöglicht die Oxidation von Sn, As und Sb im Werkblei bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken, indem der zur selektiven Oxidation notwendige Sauerstoffpartialdruck individuell festgelegt wird. Zur Beschleunigung der Oxidationskinetik wäre es sinnvoll, die Oberfläche der eingeleiteten Gasmischung durch Verkleinerung der Blasenradien mittels einer Rotationstechnik zu vergrößern.

Schrifttum

- [1] FRIEDRICH, B., LOSSIN, A. & ARNOLD, A. (2003): Equilibria in Pb-As-Sb-O-melts. – Proceed. European Metallurgical Conference – EMC 2003: Vol. 2, S. 589-600; Clausthal-Zellerfeld (GDMB).
- [2] GRUHL, W. (1949): Über die Oxidation ruhender Bleischmelzen. – **Metallkunde**, **40**: 225-240.
- [3] HADAMOVSKY, H.-F. (1960): Untersuchungen zum System Blei-Zinn-Sauerstoff und Beitrag zum Verhalten des Zinns bei der trockenen Bleiraffination. – **ERZMETALL**, **13**: 582-592.
- [4] HAUBNER, U. & UBERSCHAUER, A. (1977): Verfahren zur Bestimmung der Verkrätzungsneigung von Bleischmelzen. – **ERZMETALL**, **30**: 256-261.
- [5] MASSALSKI, B. (Hrsg.) (1990): Binary Alloy Phase Diagrams, 3: 2105-3542; 2nd Ed. ASM International USA – ISBN 0-87170-406-4.
- [6] KUXMANN, U. & DOBNER, R. (1980): Untersuchungen im System Zinn-Zinn(IV)-Oxid im Temperaturbereich der Mischungslücke. – **Metall**, **34**: 821-827.
- [7] TOPOROV, N.A. et al. (1965): Diagrammi sostojanija silikatnich system [Zustandsbilder der silikatischen Systeme]: 546 S., 542 Abb.; Moskau-Leningrad (Nauka).
- [8] LEVIN, E.M. & McMURDIE, H.F. (1975): Phase diagrams for ceramists – Figures 4150-4999; The American ceramic society, INC.
- [9] KLEINERT, R. (1949): Raffination von Werkblei im Raffinierofen. – **ERZMETALL**, **2**: 233-239, 274-277.
- [10] GERLACH, J. & MÜLLER, E.A. (1964): Beitrag zum Einfluss von geringen Zinn-, Arsen- und Wismutgehalten auf die Oxidationsgeschwindigkeit von flüssigem Blei. – **Metall**, **18**: 807-813.
- [11] ZACHAROV, A.M. (1985): Mnogokomponentnie metallitscheskie sistemi s isomorfnimi fазami [Mehrkomponentige metallischen Systeme mit Mischphasen]; Moskau (Metallurgie).
- [12] ISECKE, B. & OSTERWALD, J. (1976): Über die Löslichkeit von Sauerstoff in flüssigem Blei. – **ERZMETALL**, **29**: 11-12.

Prof. Dr.-Ing. Bernd Friedrich
 Dr.-Ing. Alexander Arnold
 IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling
 RWTH Aachen
 Intzestraße 3
 D-52056 Aachen