

Geschichte des Zink, seine Herstellung und seine Anwendung

Dr. Marianne Schönnenbeck und Frank Neumann*

Einführung

Lange vor der Entdeckung von Zink als reinem Metall wurden bereits Zinksalze für medizinische Zwecke eingesetzt. Und auch die heutige Medizin würdigt Zink als essenzielles, also lebensnotwendiges Spurenelement für menschliche und tierische Organismen (siehe Kasten). Die Herstellung von Messing, einer Kupfer-Zink-Legierung, hat ebenfalls eine lange Tradition. So sind Gegenstände aus Messing aus Babylonien und Assyrien aus dem 3. vorchristlichen Jahrtausend bekannt, aus Palästina aus der Zeit von 1400 bis 1000 v. Chr.

Da Zink in der Natur ausschließlich in Form von Verbindungen vorkommt, erfolgte seine Herstellung zunächst aus Zinkcarbonat, einem Zinksalz. Zinkerze sind zwar seit der Bronzezeit in Gebrauch, jedoch erkannte man erst sehr viel später, dass es sich bei Zink um ein Element, also um einen nicht weiter zerlegbaren Grundstoff, handelt. Im Jahre 1374 wurde Zink durch die Hindus als neues Metall, das achte zu jener Zeit, erkannt.

* Die Autoren sind Mitarbeiter der Rheinzink GmbH & Co. KG in Datteln.

Frühe Herstellung und Nutzung in Indien und China ...

Um das Jahr 1200 n. Chr. wurde in Indien metallisches Zink hergestellt. Dabei wurde das Zinkerz indirekt mit Holzkohle in einem geschlossenen Schmelztiegel erhitzt. Es entstand Zinkdampf, der in einem Kondensationsgefäß unterhalb des Schmelztiegels durch die Umgebungsluft gekühlt wurde. So bildete sich das metallische Zink (Bild 1).

Ein veränderter Prozess ist für die Zeit vom 12. bis zum 16. Jahrhundert aus der Provinz Rajasthan im nordwestlichen Indien bekannt. Das damit erzeugte metallische Zink wurde zur Herstellung von Messing verwendet, während das Zinkoxid medizinisch genutzt wurde.

Im 17. Jahrhundert ist für China ein Herstellungsprozess beschrieben (Bild 2.), bei welchem Zinkerze, gemischt mit zerkleinerter Holzkohle, in einzelne Tiegel gefüllt wurden. Diese wurden pyramidenförmig mit Kohle in den Zwischenräumen gestapelt. Das Ganze wurde bis zur Rotglut erhitzt, dann abgekühlt und auseinandergebrochen. Zink fand sich dann in der Mitte als runder Metallklumpen. Wäh-

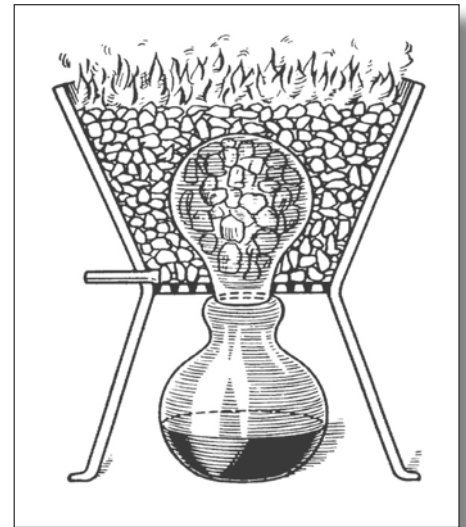


Bild 1.: In Indien stellte man um 1200 n. Chr. metallisches Zink in einem geschlossenen Schmelztiegel her, aus dem es in ein Kondensationsgefäß geleitet und dort durch die Umgebungsluft gekühlt wurde (nach Habashi, Bild: IZA, Brüssel).

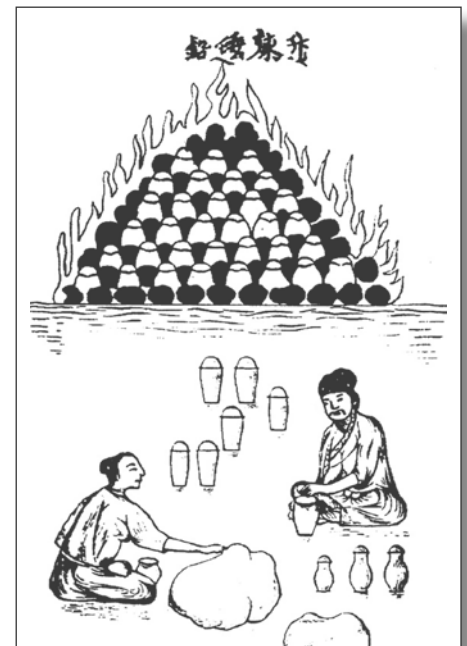


Bild 2.: Herstellung von Zink in China im 17. Jahrhundert in pyramidenförmig geschichteten Tiegeln mit Holzkohle in den Zwischenräumen. Nach der Erhitzung bis zur Rotglut und anschließenden Abkühlung brach man die Schlacke auseinander und fand das Zink in der Mitte (nach Habashi, Bild: IZA, Brüssel).

Zink und Gesundheit

Einer der frühesten Berichte über die medizinische Anwendung von Zinksalzen stammt von dem Venezianer Marco Polo (1254–1324). In einem seiner Reiseberichte notierte er, dass die Perser damals eine Lösung von Zinkvitriol ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) zur Behandlung von Augenentzündungen nutzten. Zinksulfat ($ZnSO_4$) wird in der Medizin auch heute als Adstringens und Antiseptikum eingesetzt.

Der Bedarf an Zink beim Menschen ist abhängig vom Alter, dem Geschlecht, Schwangerschaft und Ernährungsbedingungen. Die Aufnahme von Zink

wird durch einen körpereigenen Mechanismus entsprechend dem Bedarf und dem Angebot aus der Nahrung reguliert. So variiert die Aufnahme von Zink aus der Nahrung in einem Bereich von 10 bis 80 %. Die Verfügbarkeit für lebende Organismen kann durch Veränderungen im Magen-Darm-Trakt, durch andere beteiligte Stoffe und durch die Art der Nahrung beeinflusst sein. Der Zinkgehalt des erwachsenen Menschen beträgt etwa 1,5 bis 3 g bei 70 kg Körpergewicht. Die elementare biologische Bedeutung von Zink wird dadurch unterstrichen, dass es in jedem Organ und allen Körperflüssigkeiten vorhanden ist.

rend der Ming-Dynastie (1368–1644) gab es in China bereits Münzen mit einem Gehalt von 99 % Zink und 1 % Silber. Die Produktion von Zink nahm zu. Es wurde aus Indien und China bis nach Europa exportiert.

... und in Europa

Der griechische Geograph und Historiker Strabo (64 v. Chr. bis 23 n. Chr.) erwähnt, nur das „Zyprische Erz“ enthalte die für die Herstellung von Messing notwendigen Bestandteile. Er erwähnt auch ein Mineral, das bei Verbrennung zu Eisen wird und, wenn dieses dann in einem Ofen mit bestimmten Zutaten geschmolzen wird, „falsches Silber“ (also Zink) destilliert. Aus diesem wiederum konnte dann durch Legieren mit Kupfer Messing gewonnen werden. Darüber hinaus gibt es viele andere Zinkminerale (Bild 3).

Der Arzt und Naturforscher Philippus Theophrastus Paracelsus (1493–1543) ist der erste, der eindeutig „zincum“ (Zink) als neues Metall identifizierte, das sich in seinen Eigenschaften von den anderen bekannten Metallen unterscheidet. Zu dieser Zeit wurde Zink noch hauptsächlich aus dem Orient importiert.

Woher kommt das Wort Zink?

Das Wort „Zink“ stammt möglicherweise von dem persischen „sing“, das „Stein“ bedeutet. Andererseits könnte es auch von der Bezeichnung „Zincken“ abgeleitet sein, die für die zackenartig geformten Galmeierze gebräuchlich war (Galmei ist die zusammenfassende Bezeichnung für zahlreiche carbonatische und silikatische Zinkerze).

Eine wesentliche Schwierigkeit bei der Gewinnung von Zink zu jener Zeit war dessen Eigenschaft, schon unterhalb der Verhüttungstemperatur zu verdampfen, die über 1000 °C liegt. Beim Zutritt von Luft verbrennt das Zink dann zu Zinkoxid. Die entstehenden Zinkdämpfe mussten also beim Verhüttungsprozess eingefangen und ohne Zutritt von Luft kondensiert werden, so dass sich metallisches Zink niederschlagen konnte.

Dem Berliner Chemiker Andreas Sigismund Marggraf (1709–1782) gelang es schließlich 1746, Zink als reines Metall zu isolieren. Bei seinem

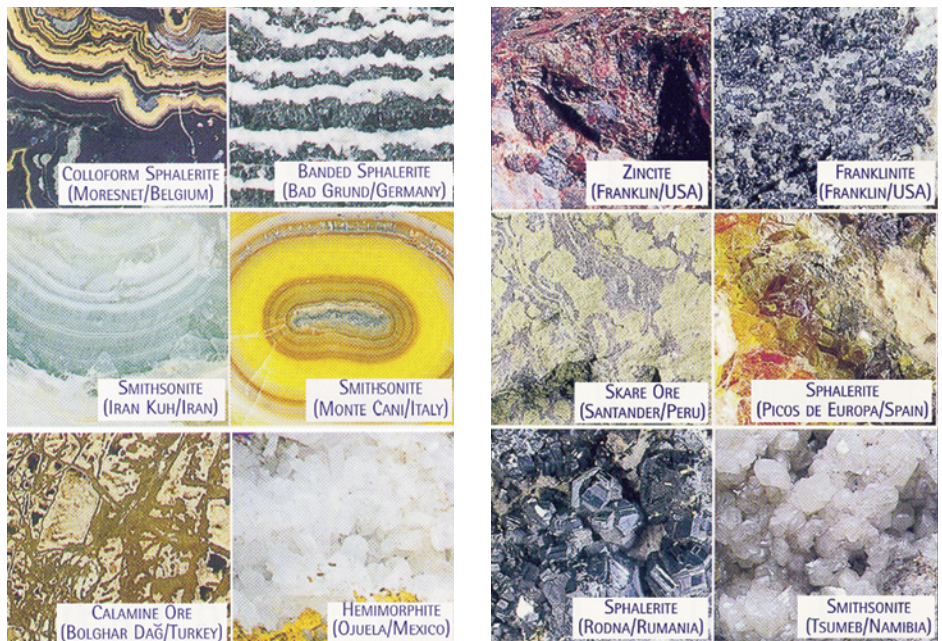


Bild 3: Zinkminerale (IZA: Pocket Guide)

Experiment erhitzte Marggraf Zinkerze unterschiedlicher Herkunft zusammen mit Holzkohle in geschlossenen Schmelztiegeln. Aus allen erhielt er metallisches Zink.

Im 18. Jahrhundert konnte das Metall in England, Oberschlesien und im Aachen-Lütticher Raum in größerem Umfang gewonnen werden. Das Verfahren, Zink in einem Retortenofen zu erschmelzen, wurde von einem Engländer in China beobachtet. William Champion (1709–1789) entwickelte einen Prozess mit einem vertikalen Retortenofen (Bild 4). Dabei wurde Zinkerz zusammen mit

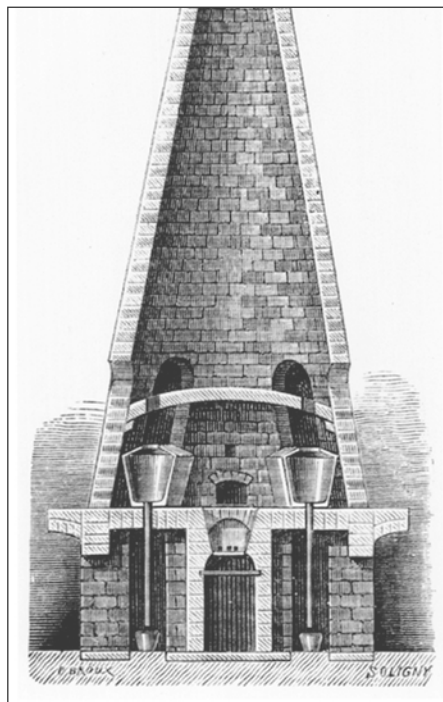


Bild 4: Zinkschmelzofen, wie er von William Champion in der Zinkhütte in Bristol eingesetzt wurde (nach Habashi, Bild: IZA, Brüssel).

Kohle in geschlossene Schmelztiegel mit einer Öffnung im Boden gefüllt. Das erschmolzene Zink wurde in ein eisernes Rohr geleitet, das in einen tiefer gelegenen Kühlraum reichte. In dem geschlossenen, mit Wasser gekühlten Ende des Rohres wurde das metallische Zink gesammelt. So konnte in einem Ofen mit sechs Schmelztiegeln in circa 70 Stunden rund 400 kg metallisches Zink gewonnen werden. Im Jahre 1743 eröffnete William Champion die erste Zinkhütte im englischen Bristol. Johann Ruhberg (1751–1807) baute 1798 die ersten Zinkschmelzen in Oberschlesien. Er entwickelte den horizontalen Retortenofen. Hierbei sind die einzelnen Schmelztiegel waagrecht im Schmelzofen befestigt, so dass sie ohne Kühlung beschickt und entleert werden können. Durch die Anordnung der Schmelztiegel auf Wällen musste wesentlich weniger Kohle eingesetzt werden. Zunächst nutzte man als Ausgangsmaterial Zink-Galmei, ein Nebenprodukt des Blei- und Silberbergbaus. Später dann wurde Zinkspat ($ZnCO_3$) eingesetzt, das leicht zu schmelzen ist, noch später Zinkblende (ZnS), die zunächst durch Rösten in Zinkoxid gewandelt wurde. Auf dieser Grundlage wurden Zinkwerke in Schlesien, im Aachen-Lütticher Raum und im Ruhrgebiet aufgebaut.

In Belgien wurde 1810 ein Zinkwerk errichtet, aus dem die Société de la Vieille Montagne hervorging, bereits einige Jahre danach die weltweit größte Zink produzierende Gesellschaft. In ihm nutzte man einen leicht modifizierten horizontalen Prozess. Nach dem gleichen Prozess arbeiteten auch die Zinkwerke in den Verei-

nigten Staaten seit der Mitte des 19. Jahrhunderts. Sie erzeugten zu Beginn des 20. Jahrhunderts fast ein Drittel der Weltproduktion von Zink. Nachdem man im Jahr 1805 ein Verfahren entwickelt hatte, Zink bei 100 bis 150 °C zu glatten Tafeln zu walzen, konnte das Material auch im Bauwesen für Dachdeckungen, Dachrinnen und Fallrohre erfolgreich eingesetzt werden. Infolgedessen eröffneten in Belgien und Schlesiens erste Zinkwerke, in denen Zink abgebaut, verhüttet und zu Tafeln von 1 x 2 m als Standardabmessung gewalzt wurde (Bild 5.). Dieses so genannte Paketwalzverfahren wurde erst Mitte der sechziger Jahre des 20. Jahrhunderts wegen der nunmehr als ungenügend erachteten Materialeigenschaften durch modernere Technologien abgelöst.

Wegen der korrosionsschützenden Eigenschaften entwickelte sich die Verzinkung von Stahlblechen und von großen konstruktiven Stahlbauteilen zu einem der größten Einsatzgebiete von Zink. Seit dem 19. Jahrhundert steigt daher die Produktion von Zink mit dem zunehmenden Einsatz von Stahl. Zink wird auch bei der Herstellung von Legierungen (Messing, Rotguss, Neusilber) verwendet. Ein weiteres Einsatzgebiet sind Druckgussteile. Wie bereits eingangs erwähnt, wird Zink darüber hinaus in Medikamenten, Kosmetika und als Zusatz zu Tierfutter angewandt.

Heutige Herstellungsprozesse

In der Natur findet sich Zink in Form von Verbindungen mit Sauerstoff oder Schwefel. Das wichtigste Zink-

in mehreren Schritten durch Flotation zu Konzentraten aufbereitet, die dann das Ausgangsmaterial für die anschließende Verhüttung sind. Zur Erzeugung von Zink aus diesen Konzentraten gibt es die folgenden Verfahren:

- die Zinkelektrolyse,
- das Imperial Smelting Verfahren und
- die New Jersey Zinkdestillation (zur Raffination von Rohzink).

Weiter gibt es Anlagen zum Umschmelzen und Seigern (thermisches Entmischen) von Zinkschrotten.

Bei der Zinkelektrolyse wird in einem hydrometallurgischen Ablauf Feinzink erzeugt.

Sie erlaubt eine sehr gute Ausnutzung der Konzentrate. Zunehmend werden in diesem Verfahren auch zinkreiche Sekundärrohstoffe eingesetzt.

Das Imperial-Smelting-Verfahren (Bild 7.) erlaubt als pyrometallurgischer Prozess die unmittelbare Verarbeitung von Konzentraten und Sekundärrohstoffen. Der Hauptenergieträger ist Koks. Neben den Hauptprodukten Zink und Blei entsteht eine Schlacke, die zu Bauzwecken eingesetzt werden kann. Weltweit wird etwa 15 % der Zinkproduktion nach diesem Verfahren gewonnen.

Mit der Zinkdestillation nach dem New-Jersey-Verfahren zur thermischen Feinzinkherstellung wird Rohzink aus primären und sekundären Rohstoffen in einem ein- oder zweistufigen Prozess destilliert. Dabei kann das gesamte Rohzink oder auch nur eine Teilmenge destilliert werden, so dass entsprechend dem Bedarf sowohl Feinzink als auch Cadmium-freies Hüttenzink oder eine Cadmium-Legierung gewonnen werden kann. Alle Zwischenprodukte werden weiterverarbeitet, so dass keine Reststoffe anfallen.



Bild 5.: Herstellung von Zinktafeln im Paketwalzverfahren.

Im frühen 19. Jahrhundert fand das bläulich-weiß glänzende Material, unter anderem durch den berühmten Baumeister Karl Friedrich Schinkel (1781-1841), seinen Einsatz auf dem Gebiet der Ornamentspenglerei (Bild 6.).

mineral ist die Zinkblende (ZnS). Es kommt häufig gemeinsam mit Bleiglanz, Eisenkies, Kupferkies und anderen Mineralien vor. Rund 90 % der Zinkerze wird im Untertagebau gewonnen. Üblicherweise werden die Erze in der Nähe der Lagerstätte



Bild 6.: Verwendung von Zink an der Neuen Wache in Berlin, erbaut durch den Baumeister Karl Friedrich Schinkel im Jahr 1816.

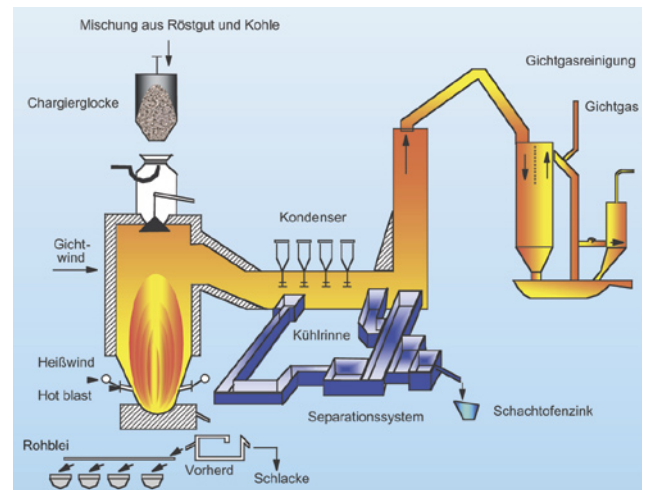


Bild 7.: Schematische Darstellung der Gewinnung von Zink und Blei nach dem Imperial-Smelting-Verfahren im Schachtofen (Graphik: Initiative Zink).

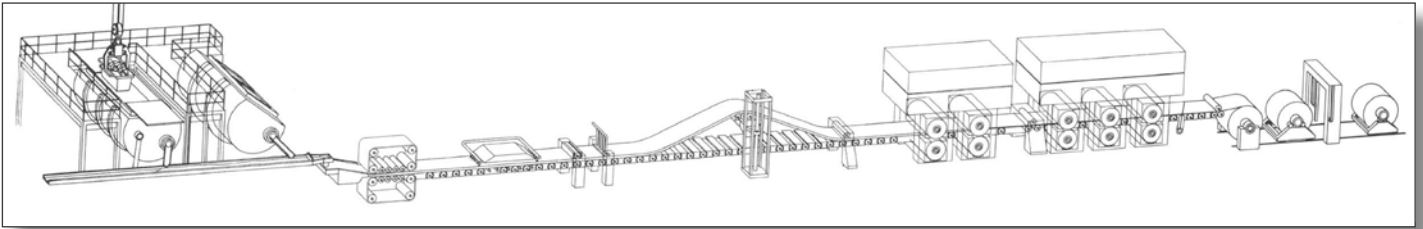


Bild 8.: Im Gieß-Walz-Verfahren werden bei Rheinzink in einem kontinuierlichen Prozess Zinkbänder aus dem flüssigen Metall bis zum Coil hergestellt (Graphik: Rheinzink, Datteln).

Herstellung von Tafeln und Bändern

Ein wesentlicher Schritt in der Herstellung von Zink-Bändern in vorgegebenen Dicken geschah durch den Einsatz des kontinuierlichen Breitband-Gieß-Walz-Verfahrens bei Rheinzink in Datteln (Bild 8.). Hier wird in einem Induktions-Tiegelofen bei einer Temperatur von circa 760 °C eine Legierung aus Zink, Kupfer und Titan erschmolzen. So entstehen die Vorlegierungsblöcke, die später in Induktions-Rinnenöfen zusammen mit Feinzink geschmolzen und durchmischt werden.

Die gewonnene Legierung gelangt dann in flüssiger Form zur Gießmaschine (Bild 9.). Hier wird sie durch einen geschlossenen Wasserkreis-

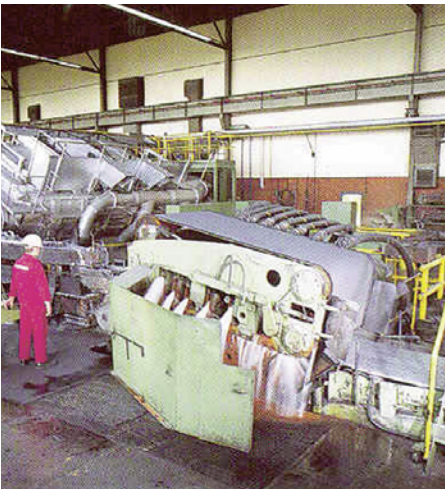


Bild 9.: In der Gießmaschine erhält die fertige Legierung bei gleichzeitiger Abkühlung den für den Walzprozess erforderlichen Ausgangsquerschnitt (Bild: Rheinzink, Datteln).

lauf unter den Schmelzpunkt abgekühlt, so dass ein fester Guss-Strang entsteht. Dieser Prozess muss in der gleichen Geschwindigkeit wie auch die nachfolgenden Arbeitsgänge – Walzen und Aufwickeln – ablaufen. Über eine Kühlstrecke und Schlingentürme zum Ausgleich geringfügiger Geschwindigkeitsunterschiede gelangt der Strang zu den Walzgerüsten. Hier wird schrittweise die Dicke reduziert. Durch die exakte Abstimmung von Druck und Kühlung werden die metallurgischen



Bild 10.: Am Ende der Walzstraße wird das fertigewalzte Band zu Großcoils aufgewickelt und zur Abkühlung zwischengelagert (Bild: Rheinzink, Datteln).

Eigenschaften des Materials – wie Duktilität, Zugfestigkeit, Zeitstandfestigkeit – beeinflusst.

Nach dem Walzen wird das fertige Band zu Großcoils aufgewickelt (Bild 10.). Der Walzvorgang bringt es mit sich, dass das Dünoblech Spannungen aufweist, die für eine spätere Anwendung ungünstig sind. Um diese Spannungen zu beseitigen, wird das Blech in einem weiteren Prozess gestreckt, mehrfach gebogen und gerichtet (Bild 11.). Anschließend kann es dann längs und quer geteilt und beispielsweise zu Tafeln für Dächer und Fassaden oder zu Dachentwässerungsprodukten weiterverarbeitet werden.

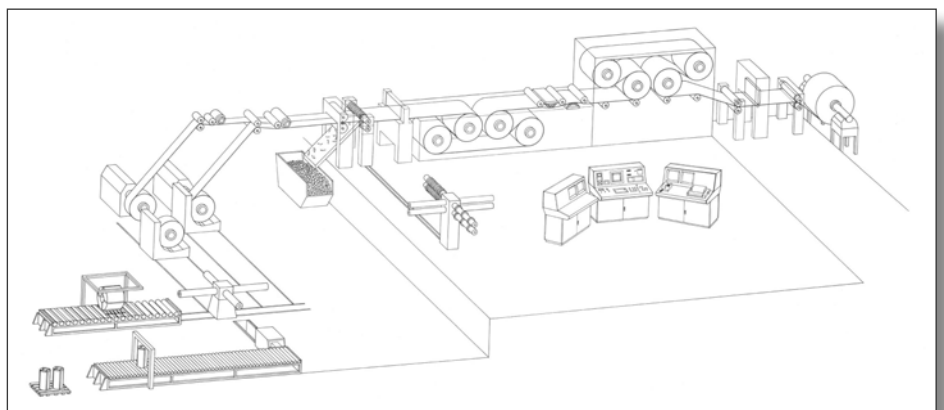


Bild 11.: In einer Streck-Biege-Richt-Anlage wird das Band spannungsfrei gemacht und dann entsprechend der jeweiligen Weiterverarbeitung längs und quer geteilt (Graphik: Rheinzink, Datteln).

Vorkommen und Reserven

Die Vorkommen der Zinkerze sind nur soweit bekannt, wie sie für einen Abbau in naher Zukunft erforscht sind. Weitere Vorkommen werden regelmäßig erschlossen. Dadurch ändern sich die Grenzen der Verfügbarkeit, auch in Abhängigkeit von der eingesetzten Technik und dem erzielbaren Preis.

Der Zinkinhalt der im Jahre 1999 sicheren und wahrscheinlichen Erzvorräte betrug ca. 200 Mio. t. Sie sind etwa zur Hälfte in Australien, China, den USA und Kanada nachgewiesen. Die identifizierten Zink-Gesamtvorräte an Metallinhalt der Vorkommen weltweit werden auf insgesamt ca. 1,9 Mrd. t geschätzt. Die Erschließung weiterer Ressourcen im Zusammenhang mit jeweils angepassten Marktpreisen wird Zink auf lange Zeit verfügbar machen. Zudem werden heute bereits circa 30 % des weltweit eingesetzten Zinks durch das Recycling zinkhaltiger Materialien erzeugt. Dieser Anteil ist in Deutschland bereits heute höher und wird in den kommenden Jahren auch weltweit steigen.

Einsatzgebiete und Recycling heute

Zink wird im wesentlichen in folgenden Bereichen eingesetzt:

- in Form von Tafeln und Bändern, insbesondere im Bauwesen (Bild 12. und 13.), und anderen Halbzeugen,



Bild 12.: Hochschule für bildende Künste in Dresden: Zinkdächer sind auch mit anspruchsvollen Geometrien bei Baudenkmalern eine gute Lösung. Ausführung der Klempnerarbeiten: Böhme Haustechnik GmbH, Dresden. (Foto: Rheinzink, Datteln).



Bild 13.: Fassadengestaltung mit Zink am Haus der Presse in Berlin mit einer natürlich patinierenden, dauerhaften Oberfläche. Ausführung der Klempnerarbeiten: Lummel GmbH, Karlstadt. (Foto: Rheinzink, Datteln).

- in Legierungen, hauptsächlich mit Kupfer als Messing und mit Aluminium in Druckgussteilen – etwa ein Drittel der gesamten Zinkproduktion,
- als Korrosionsschutz von Stahlteilen – etwa die Hälfte der gesamten Zinkproduktion,
- in der chemischen Industrie als Zinkoxid und Zinkstaub.

Zinktafeln und -bänder werden im Bauwesen für Dächer, Fassaden und für die Dachentwässerung verwendet. Sie können nach der Nutzungsphase wieder eingeschmolzen und als Sekundärzink in Legierungen, zur Verzinkung oder in der chemischen Industrie erneut genutzt werden. Weitere Recyclingquellen sind Zink-Druckgussteile, Messingschrotte und Schrott von verzinkten Stahlteilen. Zur Beschreibung des Recyclinganteils setzt man häufig die Menge des recycelten Materials in Beziehung zu der Menge des im gleichen Zeitraum hergestellten neuen Materials. Diese Definition täuscht aber. Setzt man nämlich den heute anfallenden Altschrott (Neuschrott wird nicht berücksichtigt, da er unmittelbar in den Produktionsprozess zurückfließt) in Beziehung zu der Gesamtproduktion zum Zeitpunkt der Herstellung dieses Materials, dann wird deutlich, dass Zink genutzt, aber praktisch nicht verbraucht wird. Die Menge des Altschrotts entspricht fast der Produktionsmenge zum Zeitpunkt der Herstellung der Produkte, die als Altschrott recycelt werden.

Berücksichtigt man in den einzelnen Anwendungsbereichen die unterschiedlichen Mengen und Nutzungs-

dauern, so kann man sie im Durchschnitt mit 30 Jahren annehmen. Die so definierte Recyclingrate liegt für das im Bauwesen eingesetzte Zink in Deutschland bei nahezu 100 %. Der vollständige Recyclingkreislauf für Zink, bezogen auf die Weltproduktion 1996, ist in Bild 14. dargestellt. Sie zeigt einerseits die Komplexität der Prozesse, andererseits aber auch den Wert der unterschiedlichen Arten von Neu- und Altschrotten. Das Recycling von Metallen ist in mehrfacher Hinsicht wichtig. Zunächst verringert es die zu deponierenden Stoffmengen. Bei wertvollen Metallen, wie Zink, bleibt von dem einmal produzierten Metall nach seiner Nutzungsphase praktisch nichts als Reststoff übrig. Über eingeführte Wege wird der gesamte Schrott einer Aufbereitung und Wiederverwendung zugeführt. Diese Metalle sind beliebig oft recycelbar.

Zusammenfassung

Zink – das achte Metall der Menschheit – wurde erstmals im Jahr 1746 durch den Berliner Chemiker Andreas Sigismund Marggraf als reines Metall isoliert. Im diesen, dem 18. Jahrhundert, entstanden die ersten Retortenöfen (in England) und Zinkschmelzen (in Oberschlesien) zur industriellen Verhüttung von Zink. Das im frühen 19. Jahrhundert entwickelte Paketwalzverfahren zur Herstellung von Zinktafeln wurde erst Mitte der sechziger Jahre des 20. Jahrhunderts durch modernere Technologien abgelöst. Das lebensnotwendige Zink wurde schon früh in der Medizin eingesetzt und gilt in Baufachkreisen als umweltfreundlich. Dafür spricht nicht nur die hohe Recyclingrate dieses Metalls, sondern auch die Tatsache, dass für Zink in der neuen Trinkwasserverordnung vom 1. Januar 2003 keine Grenzwerte mehr angegeben sind (BAUMETALL 3/2003, Seite 55).

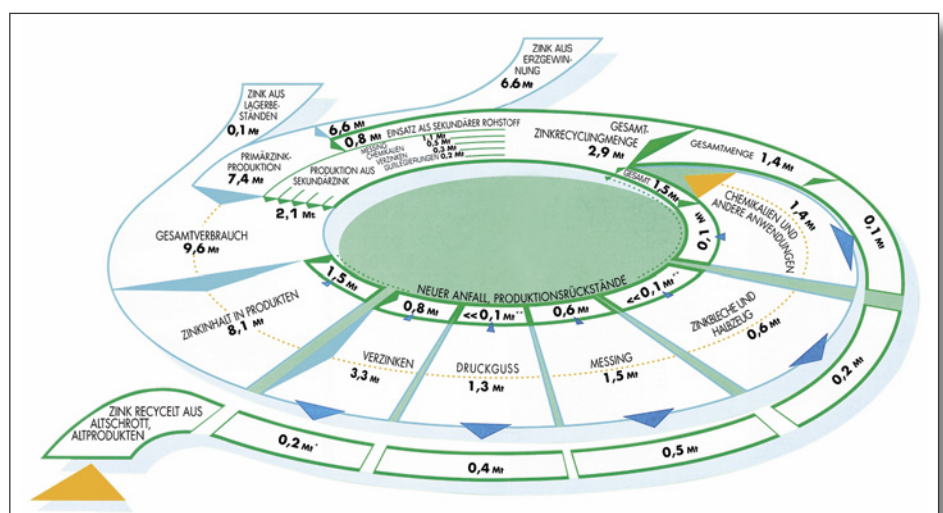


Bild 14.: Recyclingkreislauf für Zink (nach IZA, Brüssel).