



Montanuniversität Leoben – University of Leoben

Department Metallurgie – Department of Metallurgy

Nichteisenmetallurgie – Nonferrous Metallurgy



Entwicklung von Verfahrenskonzepten zur Herstellung von Metallchalkogeniden

DDipl.-Ing. Christoph Florian Wagner



Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der montanistischen Wissenschaften
an der Montanuniversität Leoben

Leoben, Februar 2011

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

Affidavit

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Christoph Florian Wagner

Leoben, Februar 2011

Danksagung

Allen voran gilt der Dank Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Helmut Antrekowitsch für die Möglichkeit der Verfassung meiner Dissertation, die Mitarbeit am Institut Nichteisenmetallurgie sowie zahlreiche Gespräche und Diskussionen im Rahmen der Arbeit.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Karl Rimmer und der IMR metal powder technologies GmbH, die zusammen mit der Nichteisenmetallurgie als Kooperationspartner den Grundstein für dieses Forschungsvorhaben und die Dissertation gelegt haben.

Herrn em.O.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Werner Kepplinger danke ich für die Übernahme der Zweitbegutachtung.

Vielen herzlichen Dank an Herrn Dipl.-Ing. Dr. mont. Stefan Luidold, der durch häufige Diskussionen, Anregungen und Hilfestellungen einen wesentlichen Beitrag zur Dissertation leistete.

Allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des Instituts für Nichteisenmetallurgie, die mich bei der Durchführung dieser Arbeit unterstützt haben, möchte ich einen Dank aussprechen.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen, die auf das Zustandekommen dieser Arbeit durch ihre Unterstützung positiven Einfluss genommen haben, sehr herzlich bedanken.

Leoben, Februar 2011

Christoph Florian Wagner

Entwicklung von Verfahrenskonzepten zur Herstellung von Metallchalkogeniden

Durch das Forschungsvorhaben „Entwicklung von Verfahrenskonzepten zur Herstellung von Metallchalkogeniden“ erfolgte die Erarbeitung der theoretischen Grundlagen sowie die Überprüfung auf technische Umsetzbarkeit dreier unterschiedlicher Verfahrenskonzepte zur Herstellung von Metallchalkogeniden auf Basis von Zinnsulfid, um im Anschluss eine detaillierte Betrachtung eines entsprechenden Verfahrensvorschlages durchzuführen.

Metallchalkogenide sind chemische Verbindungen aus einem Metall mit einem oder mehreren Elementen der Chalkogengruppe (Gruppe 16) außer Sauerstoff. Zahlreiche Veröffentlichungen haben das wachsende Interesse an Metallchalkogeniden aufgrund ihrer potenziellen Anwendung in Festschmierstoffen, Halbleitermaterialien und in der Photovoltaik bereits illustriert.

Die untersuchten Verfahrenskonzepte umfassen „Mechanisches Legieren“, „Herstellung einer Metallchalkogenidschmelze mit anschließender Verdüsung“ und „Fällung/Kristallisation aus Lösungen“. Ziel aller drei Prozesse ist die Erzeugung eines kristallinen Endprodukts, das kundenspezifischen Anforderungen entspricht. Die vorangehenden theoretischen Arbeiten werden durch Daten aus experimentellen Voruntersuchungen sowie umfangreichen Versuchen im Labormaßstab ergänzt. Weiterführend erfolgte die Auslegung und Konzipierung des gewählten Verfahrenskonzeptes „Pyrometallurgische Herstellung und Verdüsung“ in einem größeren Anlagenmaßstab. Zur Simulation des Gesamtprozesses und zur Generierung von Kennzahlen wie z. B. Umsetzungsraten oder Verlusten werden Berechnungen von Massen- und Energieflüssen basierend auf Versuchsdaten durchgeführt. Aufgrund der unterschiedlichen Möglichkeiten der Weiterverarbeitung der erzeugten Produkte, wird auch im Speziellen auf die Verdüsung von Metallchalkogeniden eingegangen. Weiters besteht die Notwendigkeit, durch Produktanforderungen seitens der Industrie, die Betrachtung verschiedener Raffinationstechnologien einzubinden. Abschließend erfolgte eine technische und wirtschaftliche Beschreibung der Verfahrenskonzepte, die eine Bewertung der verschiedenen Technologien ermöglicht und Alleinstellungsmerkmale bei der Produktion von Metallchalkogeniden hervorhebt.

New processes for the production of metal chalcogenides

The purpose of the research project “New processes for the production of metal chalcogenides” is to report on the theoretical basis of metal chalcogenides and different innovative processes used in their production.

Metal chalcogenides are compounds consisting of a metal and an element which is a member of the chalcogen column (group 16) of the periodic table, except oxygen. Recently, attention has been drawn to these metal chalcogenides of the heavier elements (groups 14 and 15) motivated by the identification of their appealing properties and potential applications in the electronic, optical, semiconductor and solid lubricant industries.

Three processes for the production of metal chalcogenides will be reviewed for technical feasibility on the basis of tin sulfide. The examined processes are entitled “Mechanochemical route”, “Pyrometallurgical procedure and atomization” and “Precipitation/Crystallization from solutions”. The aim is the production of a crystalline end product that corresponds to customised demands. Regardless of the decision as to which process should ultimately be employed, it is important to provide a basis for industrial feasibility. Data from experimental investigations should complement the theoretical basics and eventually generate a process for the production of metal chalcogenides in lab scale. Another goal is the design of the elected process “Pyrometallurgical procedure and atomization” on a larger industrial scale. To simulate the process and generate key figures such as conversion rates or losses, calculations of mass and energy fluxes were carried out based on experimental data. Due to the different possibilities of further processing, the atomization of metal chalcogenides is also discussed. Another part, based on customer requirements, is the consideration of various refining technologies. Finally, a technical and economic evaluation of the processes was done that enables an assessment of the different technologies and points out unique characteristics in the production of metal chalcogenides.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Zielsetzung	5
3	Metallchalkogenide	6
3.1	Einsatz als Festschmierstoffe	6
3.2	Einsatz in der Photovoltaik	9
3.3	Zinnsulfide	10
3.3.1	Zinn(II)-sulfid	11
3.3.2	Zinn(IV)-sulfid	13
4	Herstellungstechnologien für Metallchalkogenide	15
4.1	Fällung/Kristallisation	15
4.1.1	Fällungstechniken	16
4.1.1.1	Fällungsreaktion	16
4.1.1.2	Aussalzen	17
4.1.2	Einsatzstoffe	17
4.1.3	Fällungsversuche	19
4.1.4	Ergebnisse	22
4.2	Mechanisches Legieren	25
4.2.1	Nomenklatur	26
4.2.1.1	Mechanisches Legieren (Mechanical Alloying)	26
4.2.1.2	Mechanisches Mahlen (Mechanical Milling)	26
4.2.1.3	Reaktives Mahlen (Reaction Milling)	27
4.2.1.4	Andere Verfahren	27
4.2.2	Prinzip des Verfahrens	28
4.2.3	Aggregate	31
4.2.3.1	Planetenkugelmühle	31

4.2.3.2	Schwingmühle	32
4.2.3.3	Attritor	33
4.2.3.4	Weitere Aggregate	34
4.2.4	Prozessparameter	34
4.2.4.1	Aggregat	34
4.2.4.2	Energieeintrag	34
4.2.4.3	Mahldauer	35
4.2.4.4	Mahlbehälter und Mahlkörper	35
4.2.4.5	Verhältnis von Mahlkörper zu Pulver	36
4.2.4.6	Füllgrad	36
4.2.4.7	Atmosphäre	36
4.2.4.8	Temperatur	37
4.2.5	Mahlversuche	37
4.2.6	Ergebnisse	39
4.3	Pyrometallurgische Herstellung	44
4.3.1	Tastversuch - Widerstandsofen	45
4.3.1.1	Versuchsdurchführung	46
4.3.1.2	Ergebnisse	47
4.3.2	Tastversuch - Induktionsofen	48
4.3.2.1	Versuchsdurchführung	49
4.3.2.2	Ergebnisse	49
4.3.3	Zinn(IV)-sulfid-Herstellung	51
4.3.3.1	HSC-Berechnung	51
4.3.3.2	Versuche	52
4.3.3.3	Ergebnisse	53
4.3.4	Metallsulfide	57
4.3.4.1	Kupfer(I)-sulfid (Cu_2S)	58
4.3.4.2	Wismut(III)-sulfid (Bi_2S_3)	61
4.3.4.3	Blei(II)-sulfid (PbS)	63
5	Untersuchungen im Pilotmaßstab	66
5.1	Planung der Anlage	67
5.2	Einsatzstoffe	71
5.2.1	Metall	71

5.2.2	Schwefel	71
5.3	Anlagentechnik zur Bereitstellung des Schwefels	74
5.4	Aggregat zur kontinuierlichen Schwefelförderung	76
5.5	Induktionsofen samt Reaktionsgefäß	80
5.6	Schadstoffemissionen	84
5.7	Inbetriebnahme der Anlage	84
5.8	Versuche	86
5.8.1	Zinn(II)-sulfid	86
5.8.2	Kupfer(I)-sulfid	90
6	Simulation der Pilotanlage	93
6.1	HSC Chemistry	93
6.2	Massen- und Energiebilanzierung	94
6.2.1	Zinn(II)-sulfid	96
6.2.2	Kupfer(I)-sulfid	100
6.3	Umsetzungsraten	104
6.4	Maßstabsvergrößerung	107
7	Verdüsung	109
7.1	Zerstäubungsverfahren	110
7.1.1	Freifalldüse (offene Düsen)	110
7.1.2	Close-Coupled-Düsen (geschlossene Düsen)	111
7.1.3	Prefilmingdüsen	111
7.1.4	IMR-WIDEFLOW-System	112
7.2	Prozessparameter	114
7.3	Verdünungsversuche	119
7.3.1	IMR-WIDEFLOW-Düse	119
7.3.2	Tiegelmaterial	120
7.3.3	Gaszuführung	121
7.3.4	Zweiphasenversuche	122
7.4	Ergebnisse	124
7.5	Zerstäubungsmechanismen	126
8	Raffination der Metallschmelzen	133
8.1	HSC Chemistry	133

8.1.1	HSC-Berechnung mit Argon	134
8.1.2	HSC-Berechnung mit Wasserstoff	135
8.2	Raffinationsversuche	136
8.2.1	Raffination mit Argon	136
8.2.2	Raffination mit Wasserstoff	137
9	Technische Evaluierung und wirtschaftliche Betrachtung	139
9.1	Fällung/Kristallisation	139
9.2	Mechanisches Legieren	140
9.3	Pyrometallurgische Herstellung	140
9.4	Alternative Schmierstoffe	141
9.5	Anwendungsgebiet Photovoltaik	142
10	Zusammenfassung und Ausblick	143
11	Literaturverzeichnis	146
12	Abbildungsverzeichnis	154
13	Tabellenverzeichnis	160
14	Anhang	162
14.1	Fällung/Kristallisation	162
14.2	Mechanisches Legieren	169
14.3	Verdüsung	181

1 Einleitung

Inhalt des gegenständlichen Forschungsprojektes war die Evaluierung von drei verschiedenen Verfahrenskonzepten zur Herstellung von Metallchalkogeniden, mit dem Ziel der Weiterentwicklung der besten Variante bis hin zu Tastversuchen im Pilotmaßstab. Im Speziellen wird der Fokus der Arbeit auf die Herstellungstechniken von Zinnsulfiden gelegt, welche dann im Weiteren durch Adaptionen in der Prozessführung auf andere Metallchalkogenide übertragen werden können.

Klassifiziert werden die nach dem Stand der Technik beschriebenen Prozesse zur Herstellung von Metallchalkogeniden nach Verfahren, die sowohl Feststoff/Feststoffreaktionen als auch eine pyrometallurgische Prozessführung einschließen und sogenannte nasschemische Technologien, welche sich mit der Fällung von Metallsulfiden aus Lösungen beschäftigen. Die Idee für die Entwicklung neuer Verfahrenskonzepte zur Herstellung von Metallchalkogeniden ist, dass lediglich nur wenige Prozesse wie zum Beispiel die Sulfidisierung durch Zünden einer Pulvermischung [1] oder die Fällung von Metallsulfiden aus verschiedenen Lösungen [2] großtechnisch zum Einsatz kommen. Beide genannten Patentschriften beziehen sich auf die Verwendung von Metallchalkogeniden (im besonderen Zinnsulfid) als tribologisch aktive Substanzen, was das Innovationspotenzial dieses Anwendungsgebietes hervorhebt, Entwicklungskonzepte für entsprechend neue Verfahren zulässt und damit eine industrielle Nutzung zugänglich macht. Wie bereits erwähnt ist das vorrangige Ziel, drei innovative vorgeschlagene Konzepte hinsichtlich ihrer technischen und wirtschaftlichen Umsetzbarkeit zu beurteilen, um im Anschluss daran eines detaillierter weiterentwickeln zu können. Alle Verfahrensentwürfe müssen nach folgenden Anforderungen geprüft werden:

- Als Endprodukt soll ein kristallines Produkt entstehen
- Das Reaktionsprodukt soll sich weitgehend aus einer Phase zusammensetzen (am Beispiel Zinnsulfid aus SnS oder SnS₂)

- Die Kontrollierbarkeit der chemischen Reaktion hinsichtlich der Entstehung giftiger Nebenprodukte, wie SO_2 und H_2S bei der Produktion von Metallsulfiden muss beachtet werden
- Die Berücksichtigung umwelttechnischer Aspekte bei der Wahl der Ausgangsstoffe, der anlagentechnischen Infrastruktur und Prozessführung, sowie den anfallenden Reststoffen
- Möglichkeit von „Up-Scaling“ vom Labor- in den Industriemaßstab
- Prüfung der Einsetzbarkeit von Werkstoffen unter den resultierenden Bedingungen

Nach dem derzeitigen Kenntnisstand bieten sich folgende innovative Verfahrensalternativen an, welche in der ersten Projektphase bezüglich ihrer Realisierbarkeit untersucht wurden:

- Reaktives Mahlen
- Herstellung einer Metallsulfidschmelze mit anschließender Verdüsung
- Fällung von Metallsulfiden aus Lösungen

In dem daran anschließenden zweiten Projektschritt erfolgte die Analyse der Variante mit dem höchsten Verwertungspotenzial.

Im Folgenden werden die angedachten Verfahrenskonzepte mit den bestehenden Technologien verglichen. Die thermische Umsetzung von Schwefel und Zinnpulver durch Zünden der Ausgangsmischung führt durch die beim exothermen Ablauf dieser Synthese freiwerdende Wärme zu einer schwer bis nahezu unkontrollierbaren chemischen Reaktion. Das Endprodukt wird nach dem Abkühlen auf die gewünschte Korngröße vermahlen. Eines der vorgeschlagenen Verfahrenskonzepte im gegenständlichen Projektvorhaben befasst sich mit dem „Reaktiven Mahlen“ [3]. Die Vorteile hierfür liegen in einer sogenannten mechanochemischen Reaktion der Einsatzstoffe. Die Temperatur der Reaktion wird so gesteuert, dass durch die beim Mahlen eingebrachte mechanische Energie und durch die freiwerdende Reaktionswärme die Schmelztemperatur beider Komponenten nicht erreicht wird, jedoch Agglomerate entstehen, die unmittelbar durch die Mahlkörper zerkleinert werden.

Neben der schweren Kontrollierbarkeit der exothermen Synthese liegt der Innovationsbedarf neuer Prozessschritte vor allem auch in der Zusammensetzung und Homogenität der resultierenden Produkte. Die Einsatzstoffe bilden meist Verbindungen, von denen mehrere Modifikationen existieren. In der Regel sind diese nicht genau stöchiometrisch zusammengesetzt,

sondern besitzen eine bestimmte, wenn auch geringe Phasenbreite, wodurch die physikalischen Eigenschaften deutlich beeinflusst werden. Bei der direkten thermischen Umsetzung der Reaktanden zu Metallsulfiden ist nachteilig, dass eine Komponente, häufig Schwefel, im Überschuss zugegeben wird. Die freiwerdende Reaktionswärme bewirkt die Emission von giftigen Schwefeldämpfen und in Verbindung mit Sauerstoff die Bildung von SO_2 . Inhaltlich soll sich auch das zweite im Rahmen dieses Forschungsprojektes zu entwickelnde Verfahrenskonzept mit der Herstellung einer Schmelze befassen, die anschließend verdüst werden soll, um das gewünschte pulverförmige Produkt zu erzielen. Die dritte Technologie beschäftigt sich mit der nasschemischen Synthese von Metallsulfiden. Es handelt sich dabei um die Fällung der Produkte aus Lösungen. Dieses Verfahrenskonzept weist im Gegensatz zu den bisher vorgeschlagenen den Vorteil auf, dass auf Grund der vergleichsweise niedrigen Temperaturen Werkstoffe wie Glas, PTFE (Polytetrafluorethylen), etc. eingesetzt werden können und somit keine Korrosionsprobleme auftreten, welche einerseits die Lebensdauer der Geräte und Anlagen einschränken und andererseits eine Kontamination des Produkts verursachen. In der Literatur wurde die Herstellung von Metallsulfiden mit organischen Lösungsmitteln, wie beispielsweise Ethylendiamin [4], Ammoniak [5] oder wasserfreiem Alkohol [6], durchgeführt, während andere wässrige Lösungen [2, 7, 8, 9, 10, 11, 12] verwendeten. Als Endprodukt wird ein wesentlich feineres Pulver erwartet als bei den beiden anderen Konzepten.

Nach Abschluss der Evaluierung der drei Verfahrenskonzepte erfolgt die tiefergehende komplexe Betrachtung der ausgewählten einzelnen Prozesse mit der Anforderung, die gewählte Methode unter thermodynamischen und reaktionskinetischen Aspekten beschreiben zu können. Für die Beurteilung, welches der drei Konzepte im zweiten Projektabschnitt detailliert untersucht werden soll, wurden folgende Kriterien herangezogen:

- erzielbare Qualität des Produkts (Reinheit und Korngrößenverteilung)
- Regelbarkeit des Prozesses
- Anfall von Nebenprodukten und Reststoffen
- Anzahl der erforderlichen Prozessschritte
- zu erwartende Investitions- bzw. Produktionskosten
- Aspekte der Arbeitssicherheit und der Umwelt
- kontinuierlicher Prozess

Neben der Durchführung und Auswertung von Versuchen zu den drei oben erläuterten Verfahrenskonzepten soll auch das dazugehörige theoretische Fundament erarbeitet werden. Dazu zählen beispielsweise die thermodynamischen Grundlagen, vor allem die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Metallsulfiden, welche sich sowohl an Hand der einschlägigen Literatur als auch mittels thermodynamischer Berechnungen ermitteln lassen. Weiters umfasst diese Basis reaktionskinetische Überlegungen und die Modellbildung, welche vor allem für eine spätere Übertragung der Versuchsergebnisse in den großtechnischen Maßstab und somit für die Auslegung der Produktionsanlage von Nutzen sind.

Der Schwerpunkt der thermodynamischen und reaktionskinetischen Überlegungen liegt bei den Möglichkeiten der Prozesskontrolle, um die Eigenschaften des erhaltenen Produktes gezielt einstellen zu können, und der weitgehenden Vermeidung der Bildung von Nebenprodukten, sowie der Beurteilung der Eignung unterschiedlicher Werkstoffe.

Bedingt durch hohe Anforderungen seitens der Industrie an die produzierten Metallchalkogenide, ist in manchen Fällen eine Raffination notwendig, welche ebenfalls in der Arbeit behandelt wird.

Parallel zu dieser Dissertation entstand eine Diplomarbeit [13], in deren Rahmen ergänzende Untersuchungen zu den verschiedenen Verfahrenskonzepten durchgeführt wurden. Teile aus diesem Werk sind in der vorliegenden Arbeit enthalten und entsprechend gekennzeichnet.

2 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung eines völlig neuen und innovativen Verfahrens zur Herstellung von Metallchalkogeniden. Dazu erfolgte zuerst die Untersuchung und Evaluierung unterschiedlicher Konzepte im Labormaßstab bezüglich ihres Potenzials zur großtechnischen Umsetzung. Danach wurde aufgrund vorgegebener Kriterien eines von diesen favorisiert und im Labormaßstab verwirklicht. Diese Laboranlage soll weiter als Grundlage für die Weiterentwicklung des gewählten Verfahrens dienen. Nachfolgende Arbeiten werden erforderlich sein, um eine kontinuierliche Produktion erzielen zu können, wie beispielsweise die Planung und Errichtung der Produktionsanlage im Industriemaßstab sowie deren Inbetriebnahme, Optimierung und Prozessbegleitung. Weitere Zielsetzungen über die Dissertation hinaus beinhalten die Vermarktung und den Verkauf, der über das neue Verfahren hergestellten Produkte, um neue Geschäftsfelder zu öffnen.

Vor allem ist mit Problemen bei der Maßstabsvergrößerung zu rechnen. Mit wachsendem Versuchsmaßstab wird im Besonderen die Peripherie der Anlage an Bedeutung gewinnen, beispielsweise wird die Wärmeabfuhr aus der exothermen Reaktion mit zunehmender Anlagengröße bzw. steigendem Durchsatz schwieriger und aufwändiger. Zur Reinigung der Prozessabgase ist eine effiziente Entstaubung und Wäsche vorzusehen, um eine zu hohe Belastung der Umwelt zu vermeiden. Allgemein werden für den Betrieb einer Produktionsanlage zur Herstellung von Metallchalkogeniden eine Reihe von Gesetzen und Auflagen im Hinblick auf die Arbeitssicherheit und die Umwelt relevant, welche somit bereits bei der Planung und Errichtung zu berücksichtigen sind. Der positive Abschluss des Projektes beinhaltet die Herstellung von Metallchalkogeniden mit einem neuen innovativen Verfahren, dass im Vergleich zum Stand der Technik im Bereich Produktivität, Produktqualität, Umwelt und Reproduzierbarkeit deutlich verbessert ist.

3 Metallchalkogenide

Die Elemente der 16. Hauptgruppe des Periodensystems werden als Chalkogene bezeichnet, was Erzbildner bedeutet. Es sind dies die Elemente Sauerstoff (O), Schwefel (S), Selen (Se), Tellur (Te) und Polonium (Po). Es sei anzumerken, dass die Elemente Sauerstoff und Schwefel Nichtmetalle sind während die Elemente Selen und Tellur Halbmetalle darstellen und Polonium metallische Eigenschaften aufweist. Das Element Polonium ist radioaktiv und wird daher im Folgenden nicht weiter behandelt. Als Metallchalkogenide oder Chalkogenide werden chemische Verbindungen bezeichnet, die sich aus sowohl einem oder mehreren Chalkogenelementen wie z. B. Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur als auch Metallen wie z. B. Antimon, Blei, Zinn, Gallium, Kupfer oder Bismut zusammensetzen. In der Natur kommen die Chalkogenide als Sulfide, Oxide, Selenide und Telluride in Form von Erzen und Mineralien vor. Zahlreiche Veröffentlichungen haben das wachsende Interesse an Metallchalkogeniden aufgrund ihrer potenziellen Anwendung in Festschmierstoffen, als Halbleitermaterialien und als Einsatzstoffe in der Photovoltaik bereits illustriert. In den nachfolgenden Kapiteln wird auf die Einsatzgebiete von Metallchalkogeniden in der Festschmierstoff- und Photovoltaikindustrie näher eingegangen.

3.1 Einsatz als Festschmierstoffe

Neben den bekannten Festschmierstoffen wie Graphit, Molybdän(IV)-sulfid (MoS_2) und Polytetrafluorethylen (PTFE) haben in der letzten Zeit besonders Festschmierstoffe auf Basis von Sulfiden wie z.B. Zinnsulfide auf sich aufmerksam gemacht. Festschmierstoffe werden vor allem als Additive in Gleitlacken, Pasten, Fetten und Ölen als auch pulverförmig in Trockenschmierstoffen eingesetzt. Auch eine Zugabe zu Kunststoffen und Sinterwerkstoffen erfolgt, um gewisse Eigenschaften, wie zum Beispiel das Gleitverhalten, zu beeinflussen. Im Allgemeinen können Festschmierstoffe folgendermaßen klassifiziert werden:

- strukturwirksame Festschmierstoffe
- mechanisch wirksame Festschmierstoffe
- chemisch wirksame Festschmierstoffe

Der grundlegende Mechanismus bei den chemisch wirksamen Festschmierstoffen ist der, dass eine Reaktionsschicht ausgebildet wird, die eine geringere Scherfestigkeit als der Grundwerkstoff aufweist. Vertreter der chemisch wirksamen Festschmierstoffe sind organische Chlor-, Fluor-, Schwefel- und Phosphorverbindungen. Bei den mechanisch wirksamen Schmierstoffen besitzt der Festschmierstoff von Grund aus eine geringere Scherfestigkeit als der Grundwerkstoff. Zu den mechanisch wirksamen Festschmierstoffen zählen Metalle wie Gold, Blei oder Platin, organischen Stoffe wie PTFE oder Metallsulfide (PbS und ZnS), Metallfluoride und Metallphosphate. Zur Gruppe der strukturwirksamen Festschmierstoffe gehören sogenannte Schichtgitterverbindungen wie z. B. MoS₂, Graphit, Zinnsulfide als auch Selenide und Telluride, die Gemeinsamkeiten in der leichten Verschiebbarkeit von Atomlagen in Richtung einer Gleitebene aufweisen. Es werden nur sehr geringe Kräfte benötigt, um die Schichten entlang einer Ebene gegenseitig zu verschieben. [14]

Daher stellen Zinn(II)-sulfid (SnS) und Zinn(IV)-sulfid (SnS₂) eine mögliche Alternative zu herkömmlichen Festschmierstoffen dar. Bezüglich der Verwendung von Festschmierstoffen als „tribologisch aktive Substanz“ sei darauf hingewiesen, dass jeder Bremsvorgang von Kraftfahrzeugen feine Partikel in Form von Bremsabrieb freisetzt. Pro gefahrenen Kilometer werden etwa 12 – 18 mg Bremsabrieb als Schwebstaub in die Atmosphäre emittiert. So beträgt beispielsweise die anfallende Menge an Bremsstaub, errechnet mit Hilfe der Verkehrsleistung pro Einwohner im Personenverkehr (siehe Abbildung 3.1), bei 10013 Personen-km in Österreich (2003) zwischen 1000 und 1500 Tonnen jährlich (LKW-Verkehr ausgenommen). [15]

Die Bremsstaubemissionen, welche mit Schwermetallen vom Bremsabrieb angereichert sind, stehen unter dem Verdacht krebserregend zu sein. Ursache dafür dürfte die Umwandlung des in konventionellen Bremsbelägen als Schmierstoff eingesetzten Antimontrisulfids (Sb₂S₃) zu Antimontrioxid (Sb₂O₃) sein. Eine beispielhafte Reibbelagsmischung bei Bremsbelägen (siehe Abbildung 3.2) besteht aus Metallen (Eisen und Kupfer), Füllstoffen (inkl. anorganischer Fasern), organischen Bestandteilen (Harze und Kautschuk) und Gleitmitteln (Festschmierstoffe).

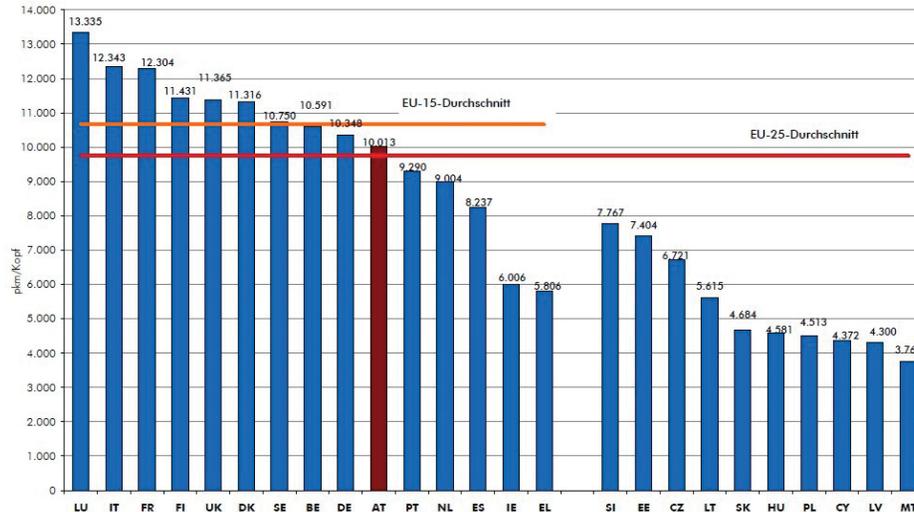


Abb. 3.1: Verkehrsleistung pro Einwohner im Personenverkehr auf der Straße (PKW) in den EU-Mitgliedsstaaten 2003 in [Personen-km pro Kopf] [15]

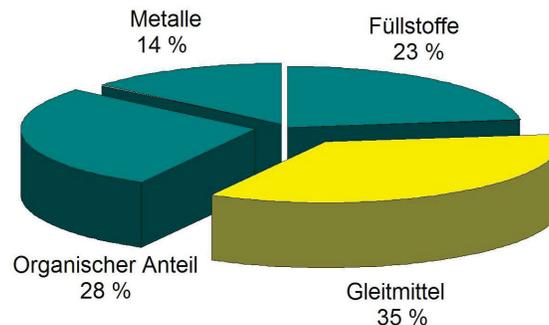


Abb. 3.2: Typische Zusammensetzung eines Bremsbelags

Da diese Gleitmittel bei gängigen Reibbelägen mit einem Anteil von ungefähr einem Drittel eingehen, wird ihnen besondere Beachtung geschenkt. Durch die notwendige Substitution der als gefährlich geltenden Stoffe eröffnet sich ein Markt für neue Festschmierstoffe, deren Umweltverträglichkeit, Vorteile und Chancen noch wenig bekannt sind. Durch technische, wirtschaftliche und ökologische Optimierungsprozesse soll innovativen Schmierstoffen bei gleichbleibenden oder noch besseren Eigenschafts- und Qualitätsmerkmalen die Möglichkeit gegeben werden, das schädliche Antimon rasch und effektiv aus den derzeitigen Produkten zu entfernen und in Zukunft die Nachfrage nach alternativen Schmierstoffen zu steigern. Mögliche alternative Schmierstoffe für Reibbeläge sind die Zinnsulfide Zinn(II)-sulfid (SnS) und Zinn(IV)-sulfid (SnS_2).

3.2 Einsatz in der Photovoltaik

Während der letzten Jahre ließ sich ein stetig steigendes Interesse an Materialien erkennen, die für die Solarenergieumwandlung eingesetzt werden können. Die Wissenschaft und Technologie dieser Materialien in Verbindung mit der Photovoltaik befindet sich besonders in den letzten Jahrzehnten infolge des allgemeinen Trends, von fossilen Brennstoffen mit deren nachteiligen Wirkung auf die Umwelt, der Problematik mit der Nachhaltigkeit und explodierender Kosten nicht vollkommen abhängig zu sein, auf einem Höhenflug. In Zukunft wird vor allem bei den erneuerbaren Energien die Solarenergieumwandlung einen erheblichen Beitrag zum Gesamtenergieportfolio leisten.

Das Forschungsinteresse in neue Materialien, neue Energieumwandlungsmethoden und sich stetig verbessernde Technologien sollen eine wesentliche treibende Kraft im Bezug auf erneuerbaren Energien sein. Das wachsende Interesse an Metallchalkogeniden aufgrund ihrer Eigenschaften und potenziellen Anwendung in der Photovoltaik wird durch eine Vielzahl an Publikationen bestätigt. Die Klassifizierung der Technologien in der Photovoltaik kann in drei Generationen erfolgen. [16]

Solarzellen basierend auf Siliziumwafer, monokristallin (c-Si) und multikristallin (mc-Si) werden als erste Generation bezeichnet. Der kostenintensivste Teil der ersten Generation ist die Herstellung der Wafer. Ein großes Potenzial an Kosteneinsparung kann durch die Verwendung dünnerer Wafer erzielt werden. Die Antwort auf dieses Problem sind die Dünnschicht-Solarzellen, die sogenannte zweite Generation. Die Kosten der zweiten Generation werden durch die verwendeten Materialien, wie zum Beispiel amorphes Silizium (a-Si), CuIn(Ga)Se₂ (CIS bzw. CIGS), CdTe/CdS (CdTe) oder polykristallines Silizium (p-Si), bestimmt, die auf Substrate wie Glas aufgebracht werden. Die dritte Generation an Solarzellen sind sogenannte Tandem- oder Mehrfachsolarzellen, bei denen die verschiedenen Materialien monolithisch übereinander geschichtet sind. Vorteil dabei ist, dass durch die Kombination verschiedener Materialien mit unterschiedlichen Energiebandlücken ein sehr breites Spektrum des einfallenden Sonnenlichts absorbiert werden kann. [17]

Die Notwendigkeit auf ständig wachsende Märkte, Kundenbedürfnisse und Kostenreduktion mit dem Ziel wirtschaftlich zu bleiben einzugehen, bedingt, den Fokus auf neue Materialien und Technologien in der Photovoltaik zu setzen. Dabei könnten wie vorher schon erwähnt die Metallchalkogenide, als Komponenten in Solarzellen, hergestellt anhand wirtschaftlicher Prozessrouten und hoher Verfügbarkeit von Wichtigkeit sein. Speziell Metallsulfide, wie zum

Beispiel die Zinnsulfide, gelten als vielversprechende Einsatzstoffe. Zinn(II)-sulfid zum Beispiel, weist eine Energiebandlücke von 1,10 eV auf, welche nah am Optimum liegt und kann sowohl als n-Typ- oder als p-Typ-Halbleiter auftreten [18]. Zahlreiche Arbeiten wie zum Beispiel von Tanusevski und Poelman [19], Avellaneda et al. [20, 21], Reddy et al. [22, 23], Reddy et al. [24], Hankare et al. [25], Nair et al. [26] oder Ogah et al. [27] bestätigen den Einsatz von Zinnsulfid als Absorbermaterial in Solarzellen und das rege Interesse an der Forschungsarbeit im Bezug auf die Verwendung dieser IV-VI-Komponenten.

3.3 Zinnsulfide

Die wichtigsten Vertreter der Zinnsulfide sind SnS und SnS₂. Zinnsulfide finden, wie vorher schon erwähnt, Anwendung in Festschmierstoffen, Halbleitermaterialien und in der Photovoltaik. Zinnsulfide können in verschiedenen Modifikationen wie SnS, SnS₂, Sn₂S₃, Sn₃S₄ und Sn₄S₅ auftreten. Wie im Phasendiagramm Sn-S aus Abbildung 3.3 ersichtlich, bilden die Verbindungen SnS, SnS₂ und Sn₂S₃ mehrere Modifikationen, wobei die Mehrheit sich durch geringe Phasenbreite charakterisieren lässt. Das unter Normalbedingungen stabile α -SnS wandelt sich bei ca. 600 °C in die Hochtemperaturmodifikation β -SnS um. Bei 880 °C schmilzt diese Modifikation kongruent. Das bedeutet, dass die reine feste Phase ganzheitlich unter Bildung einer Schmelze derselben Zusammensetzung aufschmilzt. Das stabile α -SnS₂ wandelt sich zwischen 680 °C und 691 °C in die Hochtemperaturmodifikation β -SnS₂ um und schmilzt bei 865 °C ebenfalls wie β -SnS kongruent. Die stabile Modifikation δ -Sn₂S₃ geht zwischen 661 °C und 675 °C in γ -Sn₂S₃, bei ca. 715 °C in β -Sn₂S₃ und bei 744 °C in α -Sn₂S₃ über. α -Sn₂S₃ schmilzt bei 760 °C inkongruent, das heißt es bildet eine Festphase und eine Schmelze, die nicht der Zusammensetzung der Ausgangsphase entsprechen. Im Bereich von 8 bis 20 Gew.-% Schwefel treten zwei Schmelzen gleichzeitig auf.

Die monotektische Horizontale liegt bei ca. 860 °C. Laut Schätzungen [7] beträgt die obere Grenze dieses Gebiets 1250 °C. Bei 37 bis 96 Gew.-% Schwefel liegt oberhalb 841 °C ein weiteres Zweiflüssigphasengebiet vor. Aufgrund der vorherrschenden hohen Drücke, konnte die Grenze dieses Gebiets bisher nicht bestimmt werden [7]. Nachfolgend wird auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der wichtigsten Vertreter der Zinnsulfide, Zinn(II)-sulfid (SnS) und Zinn(IV)-sulfid (SnS₂) näher eingegangen.

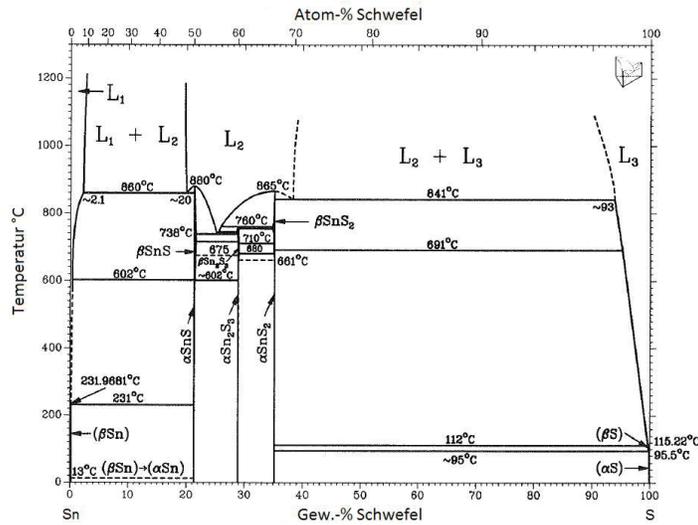
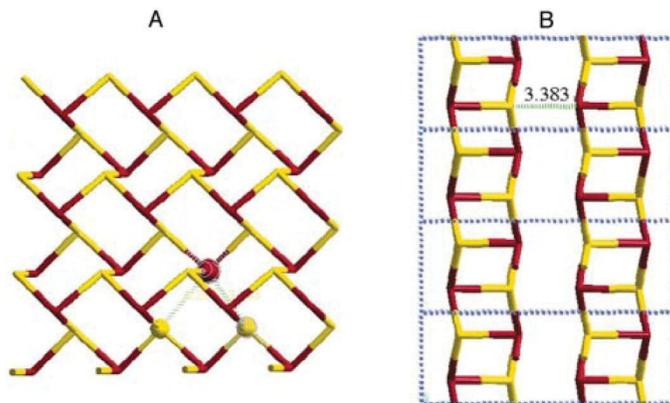


Abb. 3.3: Phasendiagramm Sn-S [28]

3.3.1 Zinn(II)-sulfid

Zinn(II)-sulfid (SnS), in der Natur als Mineral Herzenbergit vorkommend, nimmt eine verzerrte NaCl-Struktur ein [29]. Die Struktur der Zinnsulfidschichten ist in Abbildung 3.5 ersichtlich. Jedes Zinnatom ist von sechs Schwefelatomen in einem verzerrten oktaedrischen Gitter umgeben. Aufgrund der Verzerrung kommt es zu drei kurzen Sn-S-Bindungen mit ca. 270 pm und drei langen Sn-S-Bindungen mit ca. 340 pm Länge. In einer Einheitszelle existieren zwei SnS-Schichten, die durch Wechselwirkungskräfte aneinander gebunden sind und so eine Doppelschichtstruktur formen. [30]

Abb. 3.4: Schichtstruktur von SnS mit einem SnS₆-Oktaeder (das sechste Schwefelatom auf der benachbarten Zinnsulfidschicht ist nicht gezeigt) [30]

In der nachfolgenden Tabelle 3.1 sind die wesentlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften von Zinn(II)-sulfid dargestellt.

Tab. 3.1: Eigenschaften von Zinn(II)-sulfid [7]

Kurzbeschreibung	dunkelgrauer Feststoff	
Molare Masse	150,76 $\left[\frac{g}{mol}\right]$	
Dichte	5,58 $\left[\frac{g}{cm^3}\right]$	Atomverhältnis S:Sn = 1,01
Bildungsenthalpie ΔH_{298}	-108,31 \pm 3,35 $\left[\frac{kJ}{mol}\right]$	
Freie Bildungsenthalpie ΔG_{298}	-103,00 $\left[\frac{kJ}{mol}\right]$	
Bildungsentropie ΔS_{298}	-6,30 \pm 0,84 $\left[\frac{J}{molK}\right]$	
Schmelzpunkt T_f	881,5 \pm 2 $[\text{°C}]$	
Schmelzenthalpie ΔH_f	31,61 $\left[\frac{kJ}{mol}\right]$	
Schmelzentropie ΔS_f	16,75 $\left[\frac{J}{molK}\right]$	
Siedepunkt T_s	1278 $[\text{°C}]$	
Wärmekapazität c_p	55,94 $\left[\frac{J}{molK}\right]$	25 – 881 °C

Die Bildung von Zinn(II)-sulfid kann auf trockenem Wege durch die Reaktion der Elemente Zinn und Schwefel bei erhöhter Temperatur einerseits durch einen Sinterprozess bei einer Temperatur von ca. 500 – 600 °C oder andererseits über eine Schmelze (> 880 °C) erfolgen. SnS entsteht auch aus Zersetzungsreaktionen anderer Zinnsulfide wie Sn₂S₃ und SnS₂ unter Freisetzung von Schwefel. Die Zinnoxide SnO und SnO₂ reagieren ebenfalls zu SnS bei erhöhten Temperaturen durch Reaktion mit Schwefeldampf oder anderen Metallsulfiden. Eine weitere Möglichkeit Zinn(II)-sulfid herzustellen, ergibt sich aus verschiedenen Fällungsreaktionen von Zinnoxiden und Zinnchloriden mit Schwefelwasserstoff oder Natriumsulfid als Fällungsreagenz. Die Raffination von Zinn(II)-sulfid zur Entfernung von überschüssigem Schwefel kann durch Verdampfungsprozesse realisiert werden. Erfolgt das Erhitzen an Luft, so wird SnS bei einer Temperatur von 300 °C von einer Schicht aus SnS₂ und SnO₂ umgeben, welche bei weiterer Temperaturerhöhung oberhalb von 800 °C vollständig zu SnO₂ oxidiert. Der Schwefel wird in Form von Schwefeldioxid freigesetzt. Eine Reduktion von SnS kann durch atomaren Wasserstoff erfolgen. SnS ist gegenüber Wasser stabil, reagiert aber leicht mit Säuren und Laugen. [7]

3.3.2 Zinn(IV)-sulfid

In der Natur kommt Zinn(IV)-sulfid (SnS_2) als Mineral Berndtit vor. Zinn(IV)-sulfid, besser bekannt als Musivgold, besitzt eine PbI_2 -Struktur mit einer hexagonalen Einheitszelle, in welcher die Zinnatome in den oktaedrischen Seiten zwischen zwei hexagonal dicht gepackten Schwefelplatten sitzen und so eine sandwichähnliche Struktur formen (siehe Abbildung 3.5) [30]. Durch diese Schichtstruktur wird eine starke Anisotropie der physikalischen Eigenschaften hervorgerufen.

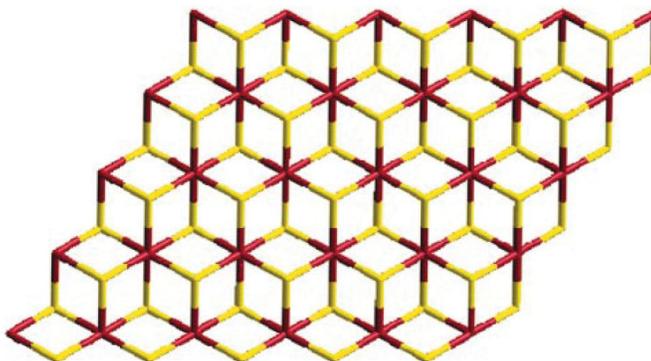


Abb. 3.5: Schichtstruktur von SnS [30]

Die wesentlichsten physikalischen und chemischen Eigenschaften von Zinn(IV)-sulfid sind in Tabelle 3.2 dargestellt.

Tab. 3.2: Eigenschaften von Zinn(IV)-sulfid [7]

Kurzbeschreibung	gelber Feststoff	
Molare Masse	$182,84 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]$	
Dichte	$4,5 \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$	Atomverhältnis S:Sn = 2
Bildungsenthalpie ΔH_{298}	$-179,70 \pm 12,56 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$	
Freie Bildungsenthalpie ΔG_{298}	$-199,10 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$	
Bildungsentropie ΔS_{298}	$-27,63 \pm 0,84 \left[\frac{\text{J}}{\text{molK}} \right]$	
Schmelzpunkt T_f	$865 \pm 2 \text{ [}^\circ\text{C]}$	ab $227 \text{ }^\circ\text{C}$ Zersetzung von SnS_2 in SnS und S
Wärmekapazität c_p	$70,17 \left[\frac{\text{J}}{\text{molK}} \right]$	$23,4 \text{ }^\circ\text{C}$

Die Bildung von Zinn(IV)-sulfid durch die Elemente Zinn und Schwefel erfolgt bei erhöhten Temperaturen in geschlossenen Behältern unter Ausbildung sehr hoher Drücke (ca. 40 bar bei

870 °C). Ein weiteres Herstellungsverfahren ist die nasschemische Fällung einer Zinnchloridlösung mit Schwefelwasserstoff. SnS_2 ist an Luft beständig. Erfolgt ein Erhitzen an Luft, so wird es in Abhängigkeit von der Temperatur partiell bzw. vollständig zu SnO_2 oxidiert. Wasserstoff kann als Reduktionsmittel zur Reduktion von SnS_2 zu SnS oder Sn genutzt werden. SnS_2 ist in Wasser unlöslich, zeigt aber eine gewisse Löslichkeit, abhängig von der Temperatur, in Säuren und Laugen. [7]

4 Herstellungstechnologien für Metallchalkogenide

Als Herstellungstechnologien für Metallchalkogenide bieten sich folgende Verfahrensvarianten an:

- Fällung/Kristallisation
- Mechanisches Legieren
- Pyrometallurgische Herstellung

Nachfolgend werden die einzelnen Herstellungsrouten näher erläutert.

4.1 Fällung/Kristallisation

Die Prozesse Fällung und Kristallisation werden heutzutage großtechnisch für die Produktion von Salz, Saccharose sowie für Bestandteile von Düngemittel wie Ammoniumnitrat, Kaliumchlorid oder Harnstoff eingesetzt. Weiters erfolgt die Anwendung von Kristallisationsvorgängen bei der Erzeugung von pharmazeutischen Produkten, organischen Chemikalien und Produkten der Elektronikindustrie, Hydrometallurgie und Biotechnologie. Der gesamte Prozess der Kristallisation oder Fällung wird durch sehr komplizierte, voneinander abhängige Prozessvariablen beeinflusst, da simultan Wärme- und Stoffaustauschprozesse ablaufen. Es kommt zu einem Multiphasen- und Multikomponentensystem, in dem Teilchen gebildet werden, deren Größe und Korngrößenverteilung nicht definiert ist und auch noch einer zeitlichen Änderung unterliegen. Diese Feststoffe sind in einer Lösung suspendiert, und liegen während des Kristallisationsvorganges im übersättigten Zustand vor. Die Schlüsselprozesse bei der Kristallisation bilden die Keimbildung und die Wachstumskinetik. Um den Kristallisationsprozess beschreiben zu können, ist die Kenntnis folgender Parameter notwendig:

- Löslichkeitsverhalten
- Grenzbereiche von metastabilen Phasen
- Keimbildung
- Kristallwachstum
- Hydrodynamik der Suspensionen

Der Prozess Kristallisation kann aus einer Schmelze, einer Lösung, der Gasphase, einem amorphen Festkörper oder aus einem anderen Kristall durch Umkristallisation erfolgen. Voraussetzung dabei ist eine Keimbildung und damit verbunden ein Keimwachstum, welches durch eine Übersättigung des auszukristallisierenden Stoffes ermöglicht wird. Diese Übersättigung erfolgt durch verschiedene Maßnahmen wie z. B. Verdampfen des Lösungsmittels oder Abkühlen der Lösungen. Mit dem Begriff der Fällung wird das Ausscheiden eines gelösten Stoffes durch Zugabe von Substanzen (Fällungsmittel), die eine Verschiebung von Gleichgewichtszuständen herbeiführen, verstanden. Die Fällungsprodukte liegen als vollständig oder teilweise unlöslicher kristalliner oder amorpher Niederschlag vor. Die Bildung des Niederschlages kann z. B. durch Fällungsreaktionen, durch eine Veränderung des pH-Wertes oder durch Überschreiten des Löslichkeitsprodukts ausgelöst werden. Generell gibt es keine eindeutige Definition des Begriffs Fällung. Vielmals wird diese als eine sehr rasch ablaufende Kristallisation gesehen, deren Gemeinsamkeit darin besteht, dass die Prozesse Kristallisation und Fällung durch die gleichen Gesetzmäßigkeiten beschrieben werden können. [31, 32]

4.1.1 Fällungstechniken

Wie vorhergehend schon erwähnt, können die Bezeichnungen Kristallisation und Fällung zur Vereinfachung gleichgesetzt werden. Da aber im gegenständlichen Forschungsvorhaben die Produktion von Zinnsulfid durch Zugabe einer Substanz (Fällungsmittel) realisiert werden soll, erscheint die Verwendung der Bezeichnung Fällung geeigneter und wird dem Begriff Kristallisation vorgezogen. Nachfolgend sind zwei Arten der Fällungstechniken kurz erläutert.

4.1.1.1 Fällungsreaktion

Als Fällungsreaktion wird eine chemische Reaktion bezeichnet, bei denen die Edukte gelöst im Lösungsmittel vorliegen und mindestens ein Produkt in diesem Lösungsmittel unlöslich oder

schwerlöslich ist. Aufgrund dessen schlechteren Löslichkeit fällt dieses als Niederschlag aus. Die primäre Keimbildung setzt erst nach einiger Zeit ein und ist abhängig von der Temperatur, dem Übersättigungsgrad, dem Mischungsgrad und dem Gehalt an Verunreinigungen. [32]

4.1.1.2 Aussalzen

Unter Aussalzen (salting out) wird ein Prozess verstanden, bei dem wasserlösliche Substanzen durch Zugabe von Salzen aus der wässrigen Lösung verdrängt werden. Es kommt zur Bildung fester Phasen oder einer flüssigen organischen Phase. Die Anforderungen an die Substanzen, auch Fällungsmittel genannt, sind die völlige Mischbarkeit mit der Ausgangslösung und eine geringe Löslichkeit des gelösten Stoffes in der sich bildenden Lösung aus Lösungsmittel und Fällungsmittel, welches sowohl ein Gas als auch Feststoffe sein kann. [32]

4.1.2 Einsatzstoffe

Die Möglichkeit der Herstellung von Zinnsulfiden durch Fällung bzw. Kristallisation aus Lösungen weist im Gegensatz zu den trockenen Verfahren den Vorteil auf, dass es aufgrund der vorherrschenden vergleichsweise niedrigen Temperaturen zu keiner hohen Belastung der eingesetzten Werkstoffe kommt. Es besteht die Möglichkeit, der Herstellung von Zinnsulfiden aus verschiedenen Lösungen. Alle nasschemischen Herstellrouten lassen sich auf drei Schritte zurückführen:

- Lösungsvorgang der Reaktanden
- Diffusion der Atome oder Ionen
- Bildung und Kristallisation der Endprodukte

Aufgrund der großen Vielfalt an Herstellprozessen sollen nur einige nachfolgend aufgeführt werden. SnS und β -SnS₂ wurden von Li [33] erfolgreich bei Temperaturen von 180 – 190 °C mit Thioharnstoff als Schwefelträger und verschiedenen Zinnquellen (SnCl · 2H₂O, SnCl₄ · 5H₂O und SnCl₄) in organischen Lösungsmitteln (Benzol, Ethanol) hergestellt. Qian [34] untersuchte die Herstellung von β -SnS₂ durch die Reaktion von Zinnchlorid und wasserfreiem Na₂S als Schwefelträger mit Toluol als Lösungsmittel bei Temperaturen von 150 °C. Su [35] verwendete Thioacetamid als Schwefelträger, Ethanol als Lösungsmittel und erhielt bei Verwendung von Zinn(II)-chlorid als Zinnquelle SnS, und bei Zinn(IV)-chlorid SnS₂ als Reaktionsprodukt bei

relativ niedrigen Temperaturen (100 °C). Gou [8] bestätigte ebenfalls die Fällungsreaktion mit Thioacetamid zu SnS. Thioacetamid reagiert dabei mit dem in der Lösung enthaltenen Kristallwasser, herrührend vom Zinnchlorid, zu H₂S. Der gebildete Schwefelwasserstoff setzt sich mit dem Zinnion, Sn²⁺ oder Sn⁴⁺ zum entsprechenden Zinnsulfid um. Han [4] untersuchte die Herstellung von SnS anhand der Reaktion von Zinnoxalat (SnC₂O₄) mit Schwefel und Ethylendiamin als Lösungsmittel bei einer Temperatur von 240 °C. Shaw und Parkin [5] produzierten SnS und SnS₂ durch die Reaktion von Zinn und Schwefel in flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur. Zhao et al. [36] erzeugten SnS durch die Reaktion von Zinn mit in Paraffinöl gelöstem Schwefel bei einer Temperatur über 245 °C. Eine andere Herstellroute von SnS₂ auf nasschemischem Weg ist laut Yang et al. [37] die Reaktion von TBT (Tributylzinnhydrid) und CS₂ mit n-Hexan als Lösungsmittel bei Temperaturen von 180 – 200 °C. Weiters sind in der Literatur noch andere Lösungsmittel wie beispielsweise Benzol, Glykol, Toluol, TMAOH (Tetramethylammoniumhydroxid) oder Oleylamine in Verbindung mit verschiedenen Schwefelträgern oder Zinnquellen zur Herstellung von Zinnsulfiden auf nasschemischem Weg in Verwendung. Nachfolgend ist eine Auflistung von verschiedenen Herstellrouten zur Erzeugung von Zinn(II)-sulfid und Zinn(IV)-sulfid dargestellt. Abbildung 4.1 zeigt die Herstellwege der Fällung von Zinnsulfid mit Zinn(II)-chlorid als Zinnquelle und den Fällungsmittel Thioharnstoff, Thioacetamid bzw. Schwefel als Schwefelquelle in verschiedenen Lösungsmitteln.

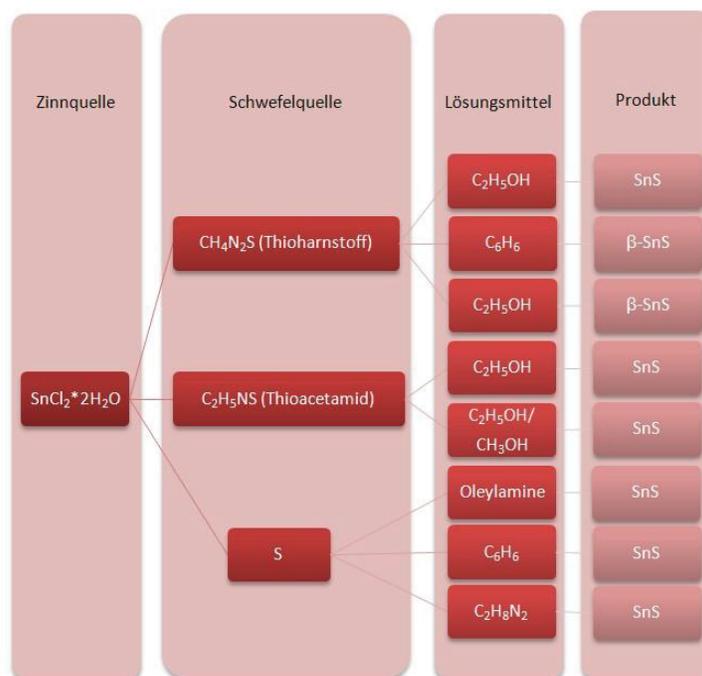


Abb. 4.1: Herstellrouten von Zinnsulfid aus Zinn(II)-chlorid

Abbildung 4.2 zeigt die Möglichkeit, Zinn(IV)-chlorid als Zinnquelle einzusetzen. Als Produkt entsteht vorzugsweise Zinn(IV)-sulfid (SnS_2).

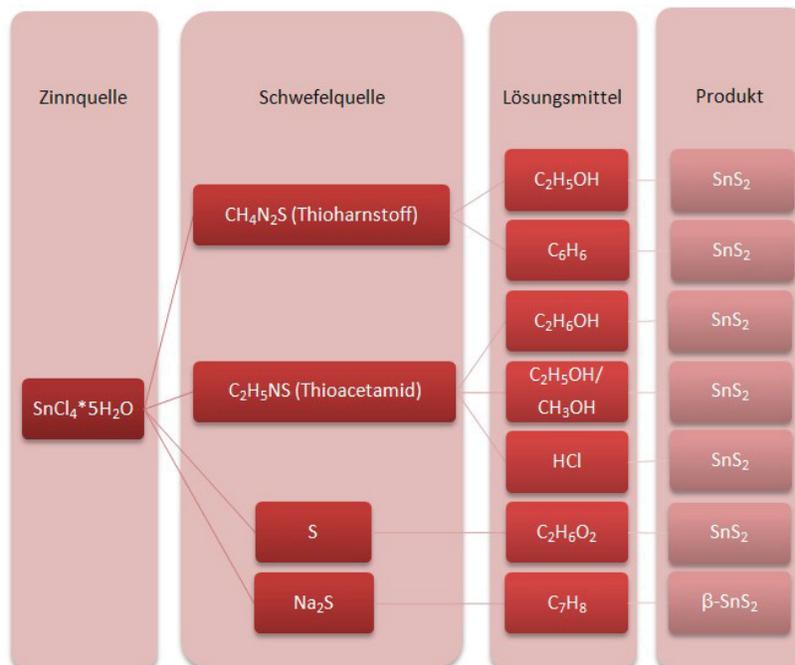


Abb. 4.2: Herstellrouten von Zinnsulfid aus Zinn(IV)-chlorid

4.1.3 Fällungsversuche

Das Versuchsziel war die nasschemische Synthese von SnS durch Fällung bzw. Kristallisation. Zu diesem Gebiet gibt es eine Reihe von Untersuchungen, die sich im Gegensatz zu anderen Verfahren wie schon vorher erwähnt durch niedrige Temperaturen auszeichnen und somit den Einsatz an Werkstoffen wie Glas, Polytetrafluorethylen (PTFE) usw. zur Durchführung der Versuche ermöglichen. Damit verbunden kann die Korrosionsproblematik außer Acht gelassen werden und eine Erhöhung der Lebensdauer der Geräte und Anlagen wird erreicht. Nach dem derzeitigen Wissensstand erscheint eine Zinnchloridlösung, hergestellt aus einer salzsauren Laugung von Zinnpulver oder durch Auflösen von festem Zinnchlorid, am besten als zinnhaltiges Reagenz geeignet. Als Schwefelquelle kann elementarer Schwefel oder Schwefel in Form von Natriumsulfid, Natriumhydrogensulfid, Thioharnstoff, Thioacetamid oder Schwefelwasserstoff dienen. Entsprechende Aufmerksamkeit, speziell im Hinblick auf die Arbeitssicherheit, ist bei Verwendung von Schwefelwasserstoff bzw. bei dessen unerwünschten Freisetzung durch Nebenreaktionen erforderlich. Bei den Fällungsversuchen wurde zuerst eine Zinnchloridlösung

hergestellt. Die anschließende Fällungsreaktion erfolgte unter Anwendung verschiedenster Schwefelträger.

Aus den vorhin gezeigten möglichen Wegen Zinnsulfid durch Fällung bzw. Kristallisation herzustellen, wurden solche Tastversuche in Erwägung gezogen, die in Bezug auf Zeit, Energie, Apparatur und finanziellem Aufwand (Zinnquelle, Schwefelquelle und Lösungsmittel) wirtschaftlich erscheinen. Als Lösungsmittel bei den nasschemischen Tastversuchen erfolgte die Verwendung von Wasser und eine Mischung aus Wasser und Ethanol (1:1). Der Nachteil beim Einsatz von H₂O als Lösungsmittel ist sein bipolarer Charakter, aufgrund dessen eine Ausrichtung der Wassermoleküle stattfindet und dies einen Einfluss auf das Lösungsverhalten und die Produktqualität haben kann. Bei den Fällungsversuchen erfolgte die Verwendung von folgenden Reagenzien:

- Zinnpulver
- Zinn(II)-chlorid Dihydrat (CAS 10025-69-1)
- Zinn(IV)-chlorid Pentahydrat (CAS 10026-06-9)
- Natriumsulfid (CAS 1313-84-4)
- Natriumhydrogensulfid (CAS 207683-19-0)
- Thioacetamid (CAS 62-55-5)
- Thioharnstoff (CAS 62-56-6)
- H₂S-Gas (CAS 7783-06-4)
- Ethanol (CAS 64-17-5)
- HCl, 37% (CAS 7647-01-0)

In Tabelle 4.1 sind ausgewählte Fällungsversuche ersichtlich, deren Ergebnisse nachfolgend kurz erläutert werden [13]. Auswertungen anderer Fällungsversuche sind im Anhang A.1 ersichtlich.

Tab. 4.1: Versuchsplan „Fällung/Kristallisation“

Versuch	Sn-hältiger Ausgangsstoff	Lösungsmittel	Fällungsmittel	Lösungsmittelverhältnis
1	Sn(II)-chlorid	C ₂ H ₅ OH	Na ₂ S-Nonahydrat	H ₂ O:C ₂ H ₅ OH (1:1)
2	Sn(IV)-chlorid	C ₂ H ₅ OH	Na ₂ S-Nonahydrat	H ₂ O:C ₂ H ₅ OH (1:1)

Die Versuche zur Fällung von Zinnsulfid wurden im Labormaßstab durchgeführt. Beim Fällungsversuch Nr. 1 zur Erzeugung von Zinnsulfid wurde Zinn(II)-chlorid in Ethanol gelöst und das Fällungsmittel Na_2S -Nonahydrat in einem Gemisch aus deionisiertem Wasser und Ethanol im Verhältnis 1:1. Des Weiteren erfolgte die Zugabe der Natriumsulfidlösung zur Zinnchloridlösung unter Ausbildung eines Niederschlags. Das gefilterte und getrocknete Reaktionsprodukt (siehe Abbildung 4.3 (a)) wies eine pulverförmige Form mit dunkelbrauner Farbe auf.

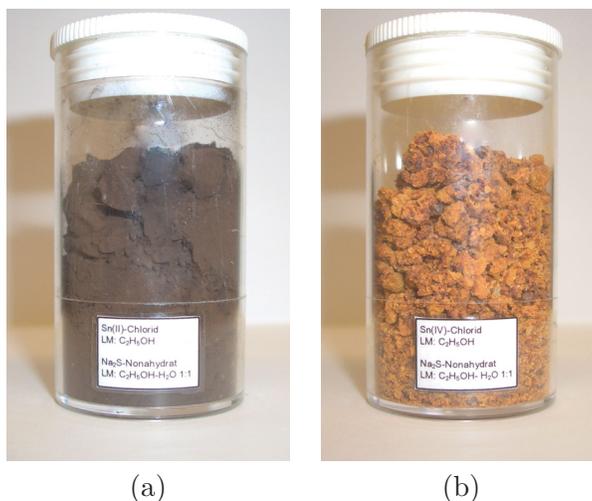
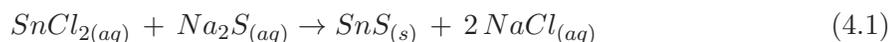
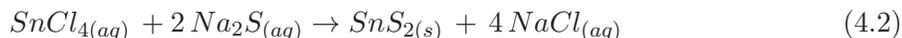


Abb. 4.3: Fällungsversuche: (a) Reaktionsprodukt Nr. 1; (b) Reaktionsprodukt Nr. 2

Die Fällungsreaktion der Bildung von Zinn(II)-sulfid kann durch Glg. 4.1 beschrieben werden [10]:



Bei Versuch Nr. 2 wurde Zinn(IV)-chlorid in Ethanol gelöst und Natriumsulfid-Nonahydrat ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) als Fällungsmittel eingesetzt. Die Fällungsreaktion lautet:



Es erfolgte die Zugabe des in einem Wasser-Ethanol-Gemisch (1:1) gelösten Natriumsulfids zur Zinn(IV)-chloridlösung (Ethanol als Lösungsmittel). Das gefilterte und getrocknete Reaktionsprodukt (siehe Abbildung 4.3 (b)) wies eine stückige Form mit gelblicher Farbe auf. Nachfolgend sind die aus den Fällungsversuchen gewonnen Ergebnisse beschrieben.

4.1.4 Ergebnisse

Die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (EDX-Spotscan). Die REM-Aufnahme des Zinnsulfids (Versuchsnr. 1) ist in Abbildung 4.4 abgebildet.

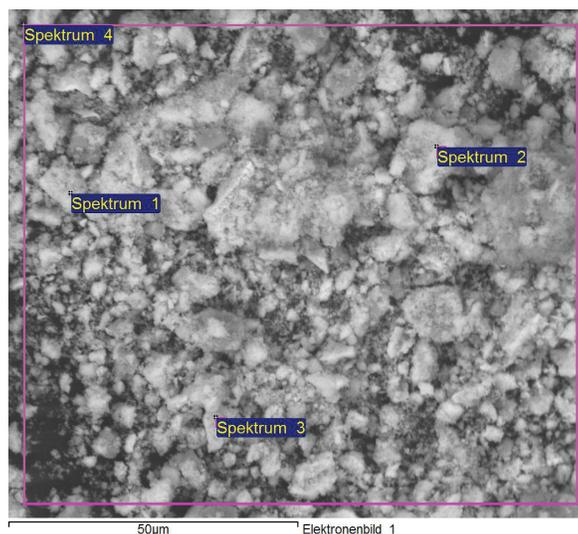


Abb. 4.4: REM-Aufnahme des durch Fällung hergestellten Zinnsulfids (Versuchsnr. 1)

Die zur Abbildung 4.4 zugehörigen chemischen Analysen sind in Tabelle 4.2 ersichtlich.

Tab. 4.2: Chemische Analysen des durch Fällung gewonnenen Zinnsulfids (Versuchsnr. 1)

Spektrum	O	Na	Cl	S	Sn	Summe
Spektrum 1	15,58	3,22	0,85	19,23	61,11	100,00
Spektrum 2	21,63	3,82	1,60	18,32	54,58	100,00
Spektrum 3	9,01	1,97	1,42	16,36	71,25	100,00
Spektrum 4	24,93	7,63	6,10	15,08	46,26	100,00

Alle Resultate in Massen-%

Aus der chemischen Analyse des durch Fällung gewonnenen Zinnsulfids (Versuchsnr. 1) ist erkennbar, dass in gewissen Anteilen neben dem Hauptprodukt SnS die Verbindungen Natriumchlorid, Natriumsulfid, Zinnchlorid und Zinnoxid vorliegen.

Abbildung 4.5 zeigt die REM-Aufnahme des aus Zinn(IV)-chlorid und Na₂S-Nonahydrat gewonnenen Zinnsulfids.

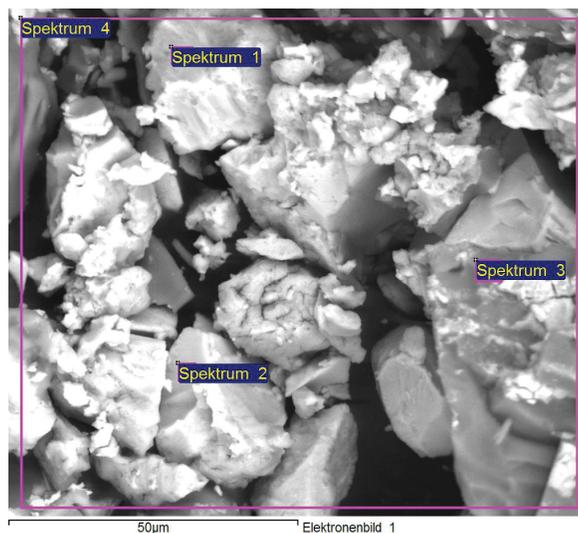


Abb. 4.5: REM-Aufnahme des durch Fällung hergestellten Zinnsulfids (Versuchsnr. 2)

Die zur Abbildung 4.5 zugehörigen chemischen Analysen sind in Tabelle 4.3 aufgezeigt.

Tab. 4.3: Chemische Analysen des durch Fällung gewonnenen Zinnsulfids (Versuchsnr. 2)

Spektrum	O	Na	Cl	S	Sn	Summe
Spektrum 1	0,00	12,43	18,37	16,01	53,19	100,00
Spektrum 2	0,00	7,04	15,61	17,75	59,60	100,00
Spektrum 3	0,00	9,96	65,99	6,60	17,45	100,00
Spektrum 4	3,56	12,85	32,52	13,03	38,04	100,00

Alle Resultate in Massen-%

Beim erhaltenen Produkt (Versuchsnr. 2) lässt sich aus der chemischen Analyse ableiten, dass wiederum in gewissen Anteilen die Verbindungen Natriumchlorid, Natriumsulfid, Zinnchlorid und Zinnoxid vorliegen. Das Vorhandensein von Zinn(IV)-sulfid geht aus der gelben Färbung des Produkts hervor. Aufgrund der Tatsache, dass als Einsatzstoff Sn(IV)-chlorid verwendet wurde, befindet sich in der Probe Versuchsnr. 2 im Gegensatz zu der Probe mit der Versuchsnr. 1 ein deutlich geringerer Anteil an Sauerstoff und vermehrt Chlor.

Die durch die Fällungsreaktion entstehenden Nebenprodukte wie Natriumchlorid, Natriumsulfid, Zinnoxid und Zinnchlorid, welche das Produkt Zinnsulfid verunreinigen, können durch mehrmaliges Waschen mit z. B. Ethanol abgetrennt werden. Abbildung 4.6 zeigt eine REM-Aufnahme des gewonnenen Zinnsulfids (Versuch 2) vor dem Waschvorgang. Deutlich zu sehen sind ausgebildete Salzkristalle (rot markiert), welche im kubischen Kristallsystem kristallisieren.

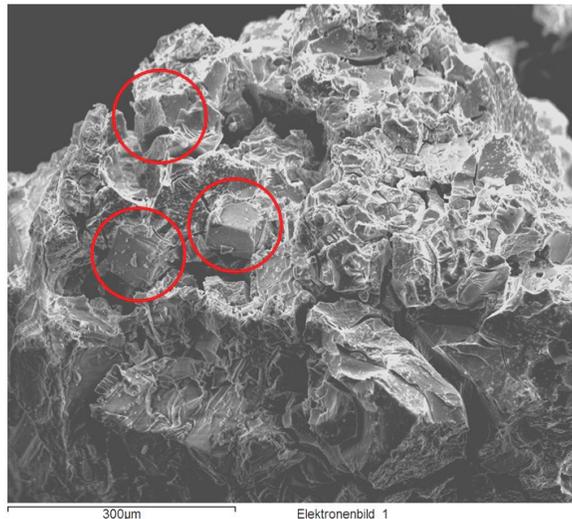


Abb. 4.6: REM-Aufnahme von Zinnsulfid (Versuchsnr. 2) mit Verunreinigungen

Es sei angemerkt, dass auch nach mehrmaligem Auswaschen die Verunreinigungen nicht gänzlich entfernt werden können und Spuren von Natriumchlorid und Zinnchlorid zurückbleiben. Weiters wurden bei allen Trocknungsvorgängen der verschiedenen Versuche Emissionen mit schwefelähnlichem Geruch freigesetzt.

Zur Thematik Fällung/Kristallisation erfolgten die Untersuchung der theoretischen Grundlagen, sowie die technische Umsetzbarkeit der diesbezüglichen Verfahren zur Herstellung von Zinnsulfid. Ebenso wurde die Eignung der einzelnen zinn- bzw. schwefelhaltigen Einsatzmaterialien systematisch untersucht. Besonders von Wichtigkeit bei den Versuchen war neben der Erzielung der gewünschten Produkteigenschaften auch das Erreichen einer hohen Prozessstabilität. Dies bedeutet, dass der aus der Fällung erhaltene Niederschlag gute Filtriereigenschaften aufweisen sollte und dass sich der gebildete Filterkuchen leicht lösungsmittelfrei waschen lässt. Wie bereits angeführt, lassen sich die Verunreinigungen durch Waschvorgänge reduzieren, aber nicht vollständig entfernen.

Bei der Verwendung von Lösungen mit zweiwertigen Zinnkationen kann verallgemeinert werden, dass hauptsächlich SnS als Produkt entsteht, bei Vorliegen von vierwertigen Zinnkationen vorwiegend SnS_2 . Im Bezug auf die verschiedenen Fällungsmittel zeigten sich bei den vorherrschenden Versuchsbedingungen Thioharnstoff und Thioacetamid als unbrauchbar. Am besten geeignet war Natriumsulfid-Nonahydrat als Fällungsmittel.

Für die Auslegung und Inbetriebnahme einer Produktionsanlage und Auswahl eines geeigneten Reaktortyps wäre weiters die Ermittlung von Reaktionszeiten in Abhängigkeit von den Pro-

zessbedingungen sowie deren Einfluss auf die Qualität des erhaltenen Produktes erforderlich. Zusätzlich sind auch noch die Möglichkeiten der Kreislaufschließung (Lösungsmittel und Salze) zu berücksichtigen, um die beim Prozess anfallenden Reststoff- und Abfallmengen so gering wie möglich zu halten.

Die Ergebnisse der nasschemischen Versuche zeigen, dass neben dem gewünschten Reaktionsprodukt Zinnsulfid sehr große Gehalte an Verunreinigungen wie Zinnchlorid und Natriumchlorid auftreten, und diese nur durch weitere Behandlungsschritte entfernt werden können. Ein weiteres Problem stellt die Entsorgung der zurückbleibenden Lösungen dar, die zum Teil ein erhöhtes Gefährdungspotenzial aufweisen. Eine permanente Wärmezufuhr und eventuelle Druckerhöhung wären ebenfalls notwendig, um die Reaktionsbedingungen zu beeinflussen und zu beschleunigen. Auch die Aufbereitung der Reaktionsprodukte, um diese den Anforderungen entsprechend zu erhalten, ist mit einem erhöhten Aufwand verbunden. Bei einer ganzheitlichen Betrachtung des Verfahrenskonzeptes Fällung/Kristallisation scheint es nicht sinnvoll, Zinnsulfid unter Berücksichtigung wirtschaftlicher und technischer Aspekte durch Fällung/Kristallisation herzustellen. Probleme sind bei Verfahrenskriterien wie der Möglichkeit des Upscaling und bei der Prozessführung der anfallenden Reststoffe zu erwarten. Auch die Notwendigkeit einer zusätzlichen Raffination des erhaltenen Produkts stellt den möglichen Anlagenbetreiber vor einen erhöhten Aufwand an Investitionen und bei der Erzeugung von Zinnsulfid durch das Verfahrenskonzept Fällung/Kristallisation.

4.2 Mechanisches Legieren

Das mechanische Legieren ist eine Technik der Pulverproduktion, bei der homogene Materialien aus Pulvermischungen erzeugt werden. Der Prozess wurde in den späten 1960er Jahren durch J.S. Benjamin und Kollegen bei der International Nickel Company (INCO) entwickelt. Es erfolgte die Behandlung von Pulvermischungen in einer Kugelmühle. Ziel des damaligen Prozesses war die Erforschung der Parameter Ausscheidungs- und Oxiddispersionshärtung bei Nickelbasis-Superlegierungen [38, 39]. In Abbildung 4.7 ist die Chronologie der Entwicklung des mechanischen Legierens ersichtlich.

In der Literatur wird eine Vielzahl von Bezeichnungen für die Behandlung von Pulvern in Mühlen mit hohem Energieeintrag verwendet. Für ein besseres Verständnis ist nachfolgend die Nomenklatur beim mechanischen Legieren erläutert.

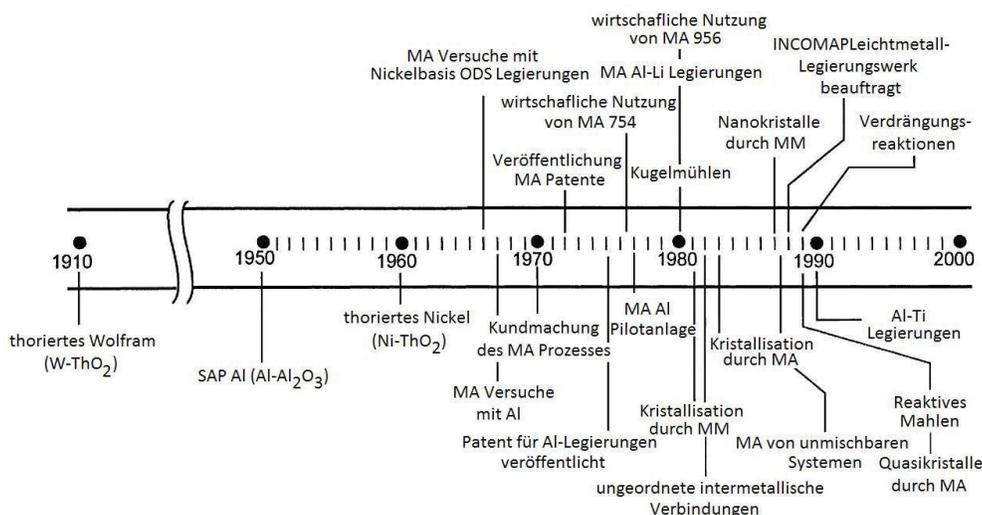


Abb. 4.7: Chronologie der Entwicklung des mechanischen Legierens [40]

4.2.1 Nomenklatur

Die Entwicklung von neuen Legierungen durch mechanisches Legieren ist bereits seit fünf Jahrzehnten Bestandteil von Forschungsarbeiten. Während dieser Zeitperiode entstanden viele ähnliche Produktionsprozesse, welche sich vom ursprünglichen mechanischen Legieren unterscheiden. Um ein besseres Verständnis der in der Literatur verwendeten Begriffe zu dieser Thematik zu erhalten, und um ein Zuordnen verschiedener Produktionsprozesse zu erleichtern, sollen die wichtigsten Begriffe erklärt werden.

4.2.1.1 Mechanisches Legieren (Mechanical Alloying)

Mechanisches Legieren gilt als Überbegriff der Verfahren, bei denen Metallpulver in Kugelmühlen behandelt werden. Es wird der Prozess beschrieben, wenn Mischungen von Pulvern (verschiedener Metalle oder Legierungen) gemahlen werden, um Feststoffe oder intermetallische und amorphe Verbindungen zu bilden. Um ein homogenes Endprodukt zu erhalten, sind beim mechanischen Legieren immer Stofftransportvorgänge Voraussetzung. [40]

4.2.1.2 Mechanisches Mahlen (Mechanical Milling)

Erfolgt das Mahlen von Pulvern einheitlicher Zusammensetzung, wie von reinen Metallen oder intermetallische Verbindungen mit dem Ziel einer Korngrößenreduktion oder Vergrößerung der

Oberfläche und ist dabei kein Stofftransportvorgang für ein homogenes Endprodukt notwendig, wird dieser Prozess mechanisches Mahlen genannt. Der Vorteil vom mechanischen Mahlen gegenüber dem mechanischen Legieren besteht darin, dass in den meisten Fällen nur eine Reduktion der Korngröße angestrebt wird und dadurch die Prozesszeiten wesentlich kürzer sind. Aufgrund dessen kann durch mechanisches Mahlen auch die Oxidation der Ausgangspulver im Vergleich zum mechanischen Legieren minimiert werden. Der auch häufig verwendete Begriff „Mechanical Grinding“ kann auch dem mechanischem Mahlen zugeordnet werden. [40]

4.2.1.3 Reaktives Mahlen (Reaction Milling)

Das reaktive Mahlen ist dem mechanischen Legieren zuzuordnen, jedoch läuft zusätzlich eine Feststoffreaktion ab. Zum reaktiven Mahlen zählen Anwendungen, wobei z. B. verschiedene Metallpulver in Anwesenheit von reaktiven Feststoffen, Flüssigkeiten und Gasen zu deren Oxiden, Nitriden oder Karbiden reagieren. Voraussetzung dabei ist, dass eine chemische Reaktion abläuft. Zahlreiche Verbindungen wurden bereits mit der Methode des reaktiven Mahlens synthetisiert. [40]

Somit ist unsere SnS-Herstellung auch dem reaktiven Mahlen zuzuordnen.

4.2.1.4 Andere Verfahren

Zahlreiche in den letzten Jahren entwickelte Technologien mit unterschiedlichen Bezeichnungen, die dem mechanischen Legieren zugeordnet werden können, sind der Vollständigkeit halber nachfolgend aufgelistet [40]:

- Cryomilling
- Rod Milling
- Mechanically activated annealing (M2A)
- Double mechanical alloying (dMA)
- Mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis (MASHS)
- Oxidation-attrition milling-reduction (OMR)
- Mechanochemical processing (MCP)
- Repeated Cold Rolling

- Multilayer Amorphization
- Severe Plastic Deformation
- Accumulative Roll Bonding

Um die Nomenklatur zu vereinfachen und diese verständlich darzustellen, erscheint eine Unterscheidung in mechanisches Legieren und mechanisches Mahlen, abhängig ob Stofftransportvorgänge ablaufen oder nicht, als sinnvoll.

4.2.2 Prinzip des Verfahrens

Bei pyrometallurgisch hergestellten Legierungen lassen sich in der Regel nur Gleichgewichtszustände (in Abhängigkeit vom Mischsystem), welche bei bestimmten Konzentrationen liegen, erzeugen. Im Gegensatz dazu bietet das mechanische Legieren die Möglichkeit, nicht mischbare Legierungssysteme zu kombinieren und Systeme, welche sich nicht im Gleichgewichtszustand befinden, herzustellen. Das mechanische Legieren als Verfahren beschreibt die Herstellung von amorphen, nanokristallinen oder metastabilen Werkstoffen mit definierter Mikrostruktur aus mehreren elementaren metallischen oder oxidischen Komponenten, welche durch intensive, kinetische Kugelmahlprozesse miteinander verbunden werden. Die hohe kinetische Energie, welche durch eine hohe Geschwindigkeit der Einsatzstoffe beim Aufprall der Mahlkörper auf die Pulverteilchen übertragen wird, führt zu massiven lokalen plastischen Verformungen. Durch Kaltschweißvorgänge bilden sich Agglomerate, die dann wiederum durch die Mahlkörper zerschlagen werden. In Abbildung 4.8 ist schematisch das Prinzip des mechanischen Legierens dargestellt.

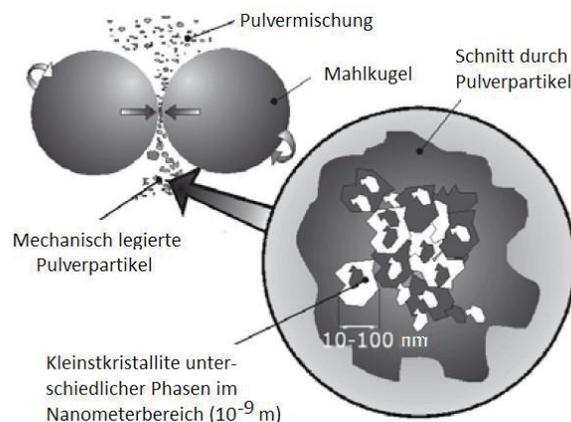


Abb. 4.8: Prinzip des mechanischen Legierens [41]

Im Anfangsstadium des Mahlprozesses erfolgt die Bildung von mehrlagigen Verbunden der Ausgangsstoffe, die eine Größe von einigen hundert Mikrometer erreichen können. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht alle Pulverpartikel im Anfangsstadium des mechanischen Legierens Verbunde bilden, sondern es liegen auch welche im Ausgangszustand vor. Mit zunehmender Mahldauer laufen die vorhin genannten Kaltschweißvorgänge ab, die gebildeten Agglomerate werden wieder zerschlagen, es kommt zur Neubildung von Korngrenzen, Leerstellen, Versetzungen, Stapelfehlern und zur Ausbildung sehr kurzer Diffusionswege. Ab einer bestimmten Versetzungsdichte werden Subkörner gebildet und im Weiteren kommt es zur Ausbildung von Großwinkelkorngrenzen [42, 43].

Der Temperaturanstieg beim Mahlprozess tritt aufgrund von zwei Effekten ein. Der erste bedingt eine Temperaturerhöhung aufgrund der gegenseitigen Kollision der Mahlkörper, des Aufprallens der Mahlkörper auf die Mahlbehälterwand und des Zusammenstoßens von Mahlkörper und eingesetztem Mahlgut. Beim direkten Zusammenstoß der Mahlkörper kommt es zu einer lokalen Temperaturerhöhung, welche anhand von Modellen abgeschätzt werden kann und einige hundert Grad Celsius beträgt [44]. Der zweite Temperatureffekt schließt die Temperaturerhöhung aufgrund ablaufender exothermer Reaktionen im Behälterinnenraum mit ein [45].

Eine Vielzahl an selbstfortpflanzenden mechanisch induzierten Reaktionen, welche beim mechanischen Legieren entstehen, wurde bereits in der Vergangenheit eingehend untersucht. Metallchalkogenide eignen sich im Allgemeinen sehr gut, um solche mechanisch induzierten Reaktionen zu beschreiben. Tschakarow [46] z. B. untersuchte diese bei verschiedenen Metallchalkogeniden auftretenden mechanochemischen Reaktionen in einer Schwingmühle. Es wurde der explosionsartige Charakter der mechanochemischen Synthese anorganischer Verbindungen nachgewiesen. Bei der mechanochemischen Reaktion zwischen Zinn und Schwefel (Mengen der Ausgangsstoffe entsprechen dem Monosulfid) erfolgt die Bildung von SnS allmählich im Gegensatz zu dem Fall, indem die Mengen dem Disulfid entsprechen. Ausgehend von der Menge der Ausgangsstoffe entsprechend Zinn(IV)-sulfid entsteht eine explosionsartige Reaktion, welche aufgrund des Vorhandenseins von freiem Schwefel eine Veränderung des Prozesscharakters bewirkt. Weiters wurde festgestellt, dass die Zeiten bis zur stattfindenden explosionsartigen Reaktion bei den Metallchalkogeniden sehr unterschiedlich sind (z. B. SnS 110 min; SnS₂ 258 min). Es sei darauf hingewiesen, dass die Dauer bis zur Reaktion im hohen Maß vom Energieeintrag des Aggregats abhängen.

Die ersten Untersuchungen in einer Kugelmühle wurden von Schaffer und McCormick [47]

durchgeführt. Der Temperaturanstieg beim mechanischen Legieren beeinflusst die Prozessstabilität und die Ausbildung der Mikrostruktur in hohem Maße. Eine höhere Temperatur während des Mahlvorganges würde eine höhere Mobilität infolge der größeren Diffusion nach sich ziehen und damit Erholungs- und Rekristallisationsvorgänge ablaufen lassen, die zu einer kristallinen Mikrostruktur (z. B. intermetallische Verbindung) führen. Kwon [48] beschreibt, dass die Bildung von intermetallischen Verbindungen beim mechanischen Legieren bevorzugt bei kongruent schmelzenden Verbindungen abläuft, welche bis zu einer hohen Temperatur sehr stabil sind. Bei geringerer Temperatur können sich amorphe Strukturen aufgrund der nicht stattfindenden Erholungs- und Rekristallisationsvorgänge bilden. Gegen Ende des Mahlprozesses stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Teilchen die miteinander verschweißt sind (führen zu einer Vergrößerung der mittleren Partikelgröße) und Teilchen die durch Prall- und Reibkräfte zerschlagen werden (Reduktion der mittleren Partikelgröße) ein. Dieses Gleichgewicht führt zu einer sehr engen Korngrößenverteilung, da ein Zerschlagen der größeren Partikel und ein Verschleifen der kleineren Partikel erfolgt [49]. Die sich beim mechanischen Legieren einstellende Korngrößenverteilungen ist in Abbildung 4.9 ersichtlich.

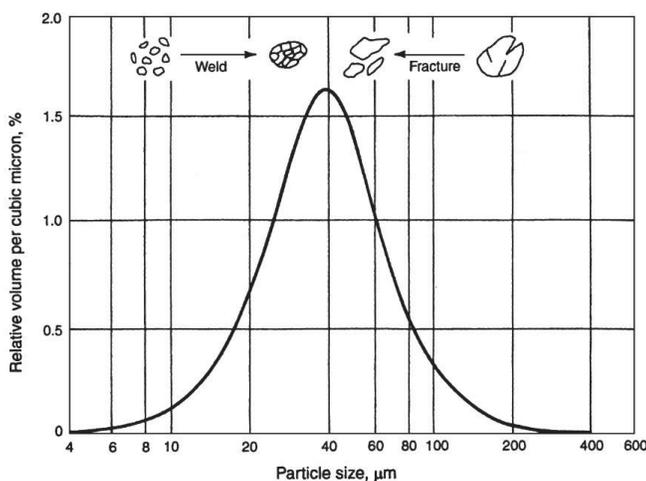


Abb. 4.9: Schematische Darstellung der entstehenden Korngrößenverteilung beim mechanischen Legieren [40]

Der Endzustand des Mahlprozesses ist erreicht, wenn die Zusammensetzung jedes Pulverteilchens dem Verhältnis der Elemente in der Anfangsmischung entspricht. Es erfolgt schlussendlich eine Homogenisierung der Komponenten und die Bildung von Nanokristalliten mit einer stark vergrößerten, hochreaktiven Grenzfläche. Die typisch eingesetzten Ausgangsstoffe sind beim mechanischen Legieren Pulver mit einer Korngröße von bis zu 200 μm .

4.2.3 Aggregate

Zur Erzeugung von mechanisch legiertem und gemahlenem Pulver finden eine Vielzahl an Aggregaten Anwendung, welche sich in Ihrem Design, der Kapazität, der Ausführung von zusätzlichen Kühl- und Heizeinheiten, der Effizienz des Mahlvorgangs und vielem mehr unterscheiden. Es sei darauf hingewiesen, dass die nachfolgende Aufzählung an verwendeten Aggregaten nicht vollständig ist und nur die am meisten verwendeten Geräte zum mechanischen Legieren angeführt sind.

4.2.3.1 Planetenkugelmühle

Planetenkugelmühlen (siehe Abbildung 4.10) werden bevorzugt für das mechanische Legieren als Aggregat eingesetzt. Das Alleinstellungsmerkmal der Planetenkugelmühlen ist, dass die Mahlbecher exzentrisch auf einem gegenläufig zur Mahlbecherdrehrichtung drehenden Sonnenrad angeordnet sind.

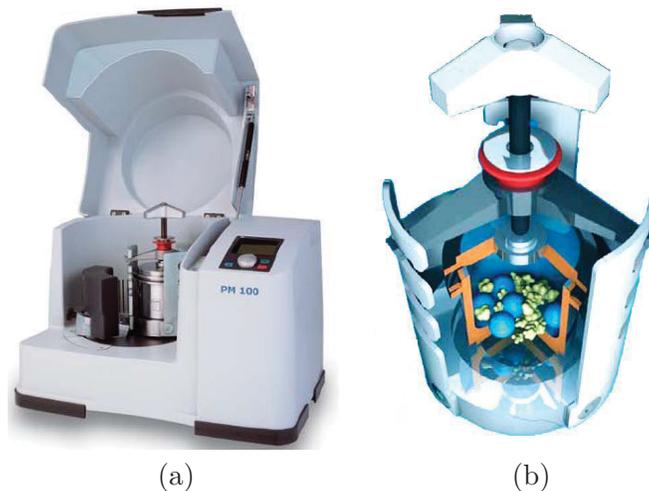


Abb. 4.10: Planetenkugelmühle: (a) Verder Retsch PM 100; (b) schematische Darstellung des Mahlbeckers samt Mahlkörper [50]

Die im Mahlbecher vorhandenen Mahlkörper werden durch Corioliskräfte beeinflusst, die durch überlagerte Drehbewegungen entstehen. Abbildung 4.11 zeigt die horizontale Bewegungsrichtung der Mahlkörper im Inneren des Mahlbehälters. Aufgrund von Geschwindigkeitsdifferenzen zwischen Mahlbecher und Mahlkörper kommt es zu einem hohen Energieeintrag durch die Wechselwirkung von Reib- und Prallkräften. Der Energieeintrag ist im Wesentlichen abhängig

von der Drehgeschwindigkeit, dem Drehverhältnis zwischen Mahlbecher und Sonnenrad und dem Durchmesser des Sonnenrades.

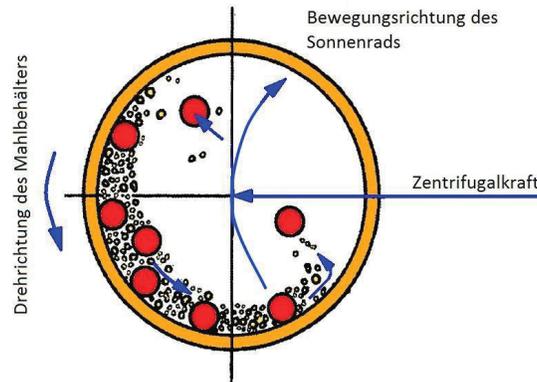


Abb. 4.11: Schematische Darstellung der Mahlkörperbewegung in der Planetenkugelmühle [51]

Die Planetenkugelmühlen weisen je nach Modell eine verschiedene Anzahl an Mahlstellen mit unterschiedlichen Größen von Mahlbehältern auf. Je nach Aufgabemenge und Anforderung an die Endfeinheit und Reinheit des Produktes richtet sich die Wahl der Werkstoffe von Mahlbehälter und Mahlkörper. Dies sind unter anderem gehärteter Stahl, rostfreier Stahl, Wolframkarbid, Achat, Sinterkorund sowie Zirkonoxid [40, 52]. Um Prozesse während des Mahlvorgangs erfassen und aufzeichnen zu können besteht die Möglichkeit, die thermodynamischen Größen Temperatur und Druck zu dokumentieren, um chemische Reaktionen oder Phasenübergänge zu identifizieren (Retsch PM GrindControl).

4.2.3.2 Schwingmühle

Schwingmühlen, wie z. B. die Verder Retsch MM 400 (siehe Abbildung 4.12) mit einem Mahlvolumen von ca. 40 ml eignen sich aufgrund des hohen Energieeintrages zum mechanischen Legieren. Diese Aggregate werden vorwiegend für Untersuchungen im Labormaßstab verwendet. Das Prinzip dieser Schwingmühlen beruht darauf, dass der Mahlbecher in horizontaler Lage Schwingungen ausführt und die Mahlkörper durch ihre Trägheit mit hoher Energie auf das an den Stirnseiten befindliche Mahlgut auftreffen und eine hohe plastische Verformung induzieren.



Abb. 4.12: Schwingmühle: (a) Verder Retsch MM 400; (b) schematische Darstellung des Mahlbeckers samt Mahlkörper [53]

4.2.3.3 Attritor

Ein Attritor besteht aus einer stationären, vertikal oder horizontal gelagerten Trommel, in der die Mahlkörper über einen Rotor angetrieben werden. Durch die seitlichen Arme, welche auf dem Rotor befestigt sind, erfolgt die Beschleunigung der Mahlkörper und damit gleichzeitig der Eintrag an kinetischer Energie. Im Gegensatz zu konventionellen Trommelmühlen überwiegt beim Energieeintrag in Attritoren der Anteil der gegenseitigen Kugelstöße gegenüber der Reibenergie. Es besteht die Möglichkeit Attritoren kontinuierlich oder diskontinuierlich zu betreiben. Abbildung 4.13 zeigt einen horizontalen Attritor samt der Mahlkörperbewegung bei verschiedenen Drehzahlen. [40, 52]

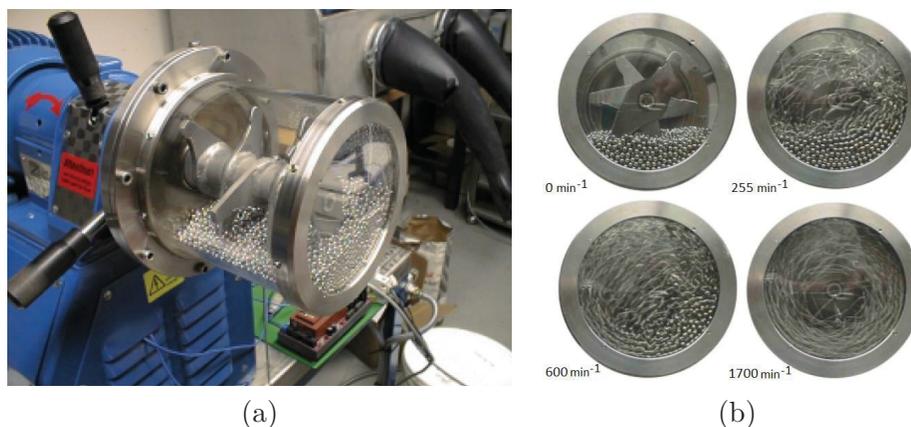


Abb. 4.13: Attritor: (a) horizontaler Attritor (Simoloyer CM01); (b) Mahlkörperbewegung im Attritor bei verschiedenen Drehzahlen [54]

4.2.3.4 Weitere Aggregate

Zum mechanischen Legieren wird noch eine Vielzahl an weiteren Aggregaten eingesetzt, wie z. B. Trommelmühlen oder Exzentrerschwingmühlen. Diese unterscheiden sich zu den vorher aufgezählten meist in der Größe und Ausführungsform. Die Mahldauer des Prozesses verlängert sich je geringer der spezifische Energieeintrag ist. Das heißt, dass das Ergebnis eines Mahlprozesses in einer Planetenkugelmühle von einigen Minuten dem eines Attritors mit wenigen Stunden und einer Trommelmühle mit einigen Tagen gleich kommt.

4.2.4 Prozessparameter

Das mechanische Legieren stellt gesamtheitlich einen Prozess dar, der von vielen Parametern abhängig ist. Jeder einzelne dieser Prozessparameter beeinflusst wiederum die Mikrostruktur, die entstehenden Phasen oder Produkteigenschaften wie z. B. die Korngrößenverteilung. Es sei darauf hingewiesen, dass nicht alle Prozessparameter voneinander unabhängig sind und es gegenseitige Beeinflussungen gibt. Als Beispiel sei zu erwähnen, dass die optimale Mahldauer vom Aggregat, der verwendeten Mahlkörper, der Temperatur etc. abhängig ist. Eine Erhöhung der Mahlenergie kann einerseits durch eine größere Mahldauer und andererseits durch ein größeres Verhältnis von Mahlkörpern zu eingesetztem Pulver (Ball-to-powder weight ratio, BPR) ermöglicht werden. Nachfolgend wird auf die wichtigsten Prozessparameter näher eingegangen.

4.2.4.1 Aggregat

Wie vorher schon erwähnt, finden eine Vielzahl an Aggregaten Anwendung für das mechanische Legieren. Die Aggregate unterscheiden sich in ihrer Kapazität, Operationsgeschwindigkeit, der Ausführung von Kühl- und Heizmittel, der Möglichkeit der kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Fahrweise u.v.m. Die Auswahl des geeigneten Aggregats wird in Abhängigkeit von der Art der eingesetzten Materialien, der Aufgabemenge und der gewünschten Produkteigenschaften entschieden.

4.2.4.2 Energieeintrag

Der Energieeintrag (kinetische Energie) beim mechanischen Legieren hängt von der Masse und der Relativgeschwindigkeit der Mahlkörper ab. Die Einbringung und die damit verbundene

Geschwindigkeit kann aber nicht beliebig gesteigert werden, da es aufgrund auftretender Temperaturspitzen zu einer Kontamination oder zu unerwünschten Phasen im Pulver kommen kann. Ein weiterer Grund für die Wahl einer bestimmten Grenzggeschwindigkeit, die nicht überschritten werden sollte, stellt der Verschleiß von Mahlkörper und Mahlbehälter dar. Da der Verschleiß mit höherer Geschwindigkeit und größerem Energieeintrag massiv ansteigt, kommt es somit zu Verunreinigungen im Endprodukt.

4.2.4.3 Mahldauer

Die Mahldauer ist einer der wichtigsten Prozessparameter beim mechanischen Legieren. Üblicherweise sollte sie so gewählt werden, dass sich ein sogenannter Steady-State-Zustand einstellt. Erfolgt die Mahlung von besonders reaktiven Komponenten, kann eine zu lang gewählte Mahldauer zu Verunreinigungen und zur Bildung von unerwünschten Phasen führen. Generell gilt, dass die Mahldauer mit steigendem Verhältnis von Mahlkörper zu Pulver und bei Verwendung von Mühlen mit hohem Energieeintrag sinkt.

4.2.4.4 Mahlbehälter und Mahlkörper

Ein wichtiger Punkt beim mechanischen Legieren ist die richtige Auswahl an Werkstoffen für Mahlbehälter und Mahlkörper, um Verunreinigungen oder die Kontamination der Pulver durch die eingesetzten Materialien zu verhindern. Als Beispiel dazu sei zu erwähnen, dass Eisensulfid eine mit Zinnsulfid vergleichbare freie Bildungsenthalpie aufweist, wodurch Eisen bzw. Stahl als Werkstoff für den Reaktionsraum, also sowohl für den Mühleninnenraum als auch für die Mahlkörper beim Mahlen von Zinnsulfid unvorteilhaft sind. Eine Reaktion des Schwefels mit dem Eisen kontaminiert in unbekanntem Maß einerseits das Produkt durch Bildung von Eisensulfid und verursacht andererseits einen zu starken Verschleiß der Mühlenwand. Üblicherweise eingesetzte Materialien bei den Mahlbehältern sind gehärteter und rostfreier Stahl. Alternativ dazu kommen Materialien wie beispielsweise Zirkonoxid, Kupfer, Titan, Aluminiumoxid oder Wolframkarbid zur Anwendung. Bei den Mahlkörpern sollten Werkstoffe gewählt werden, welche aufgrund ihrer hohen Dichte beim Mahlvorgang einen sehr großen Impuls liefern, um die nötige Energie zum mechanischen Legieren bereitstellen zu können. Es sind dies z. B. gehärteter und rostfreier Stahl, Wolframkarbid, Titan, Niob oder Zirkonoxid. Auch die Größe der verwendeten Mahlkörper hat einen wesentlichen Einfluss auf den Mahlprozess. Generell gilt, umso größer (höhere Dichte) die Mahlkörper, desto höher

ist der Energieeintrag ins System. Von Gavrilov [55] durchgeführte Untersuchungen zeigten, dass der höchste Energieeintrag bei Verwendung von Mahlkörpern mit unterschiedlicher Größe erzielt werden konnte.

4.2.4.5 Verhältnis von Mahlkörper zu Pulver

Das Verhältnis Mahlkörper zu Pulver oder auch Ball-to-powder ratio (BPR) genannt, gibt das Verhältnis der Massen von eingesetzten Mahlkörpern zum chargierten Pulver an. Üblich ist eine BPR im Bereich von 4:1 bis 30:1, je nach verwendetem Aggregat. Die Erhöhung der BPR kann einerseits durch eine größere Anzahl an Mahlkörpern und andererseits durch Verringerung der Einwaage an Pulver erzielt werden. Eine weitere Möglichkeit wäre den Durchmesser der Mahlkörper zu vergrößern oder andere Werkstoffe mit einer höheren Dichte wie z. B. Wolframkarbid anstelle von Stahl einzusetzen. Die BPR übt einen wesentlichen Einfluss auf die Mahldauer aus, um eine gewünschte Endprodukt zu erhalten. Generell gilt: umso höher die BPR ist, desto geringer ist die Mahldauer, da ein größerer Betrag an Energie auf das Pulver übertragen wird. Sogenannte milde Mahlbedingungen (geringe BPR, geringe Mahlgeschwindigkeit) führen beim mechanischen Legieren zu metastabilen Phasen, wobei im Gegensatz dazu bei einer hohen BPR und hohen Mahlgeschwindigkeit die Bildung von Gleichgewichtsphasen überwiegt.

4.2.4.6 Füllgrad

Bei in Betracht ziehen der Produktionsrate spielt der Füllgrad eine wesentliche Rolle. Liegen eine geringe Anzahl an Mahlkörper und Pulvereinwaage vor, werden nur sehr kleine Mengen produziert. Erfolgt die Wahl eines hohen Füllgrades kommt es zu einer Abnahme des Energieeintrages aufgrund der fehlenden Möglichkeit der Mahlkörper sich zu bewegen. Typische Füllgrade beim mechanischen Legieren liegen im Bereich von 50 %.

4.2.4.7 Atmosphäre

Um der Oxidation und Kontamination der gemahlten Pulver vorzubeugen und diese zu minimieren sowie um ein möglichst reines Endprodukt zu erhalten, wird das mechanische Legieren normalerweise unter einer inerten Atmosphäre durchgeführt. Durch die gezielte Einstellung verschiedener Mahlatmosphären wie z. B. Stickstoff, Ammoniak, Wasserstoff oder Sauerstoff erfolgt die Produktion spezifischer Produktgruppen wie Nitride, Hydride oder Oxide.

Die Mahlatmosphäre beeinflusst auch weitere Faktoren wie die Kinetik des mechanischen Legierens, das Umwandlungsverhalten und die Endzusammensetzung des Produkts.

4.2.4.8 Temperatur

Die Temperatur während des Mahlvorganges besitzt einen sehr großen Einfluss auf die Struktur des Endprodukts. Eine höhere Temperatur bedingt eine größere Diffusion und die Ausbildung einer kristallinen Struktur im Gegensatz zur Bildung einer amorphen Struktur bei geringeren Temperaturen.

4.2.5 Mahlversuche

Die Möglichkeit der Erzeugung von Metallchalkogeniden mittels mechanischen Legierens wurde in der Literatur schon häufig belegt. Balaz [56, 57, 58] beschreibt die Synthese von Zinnsulfiden durch reaktives Mahlen von Zinnpulver mit elementarem Schwefel unter Argon im Labormaßstab. Um Oxidationsreaktionen und somit zu hohe Oxidgehalte im Produkt zu vermeiden, wurden diese Versuche unter Sauerstoffausschluss durchgeführt. Godocikova [59] bestätigt die Reaktion zu Zinnsulfid mit Hilfe einer Exzentrerschwingmühle. Li, Y. [60] synthetisierte ebenfalls Zinnsulfid durch „Reaktives Mahlen“ in einer Kugelmühle. Wegen der exothermen Reaktion zwischen Zinn und Schwefel kommt es während der Mahlung zum Zünden einer sich selbst fortpflanzenden thermischen Reaktion, welche von Takacs [61] näher untersucht wurde. Dieses Phänomen lässt sich durch einen plötzlichen Temperaturanstieg beobachten und sollte bei der industriellen Anwendung dieses mechanochemischen Syntheseverfahrens vermieden werden, da das lokale Aufschmelzen von Schwefel und Zinn zu einer Anlagerung des Mahlguts an den Mahlkörpern sowie an der Mühlenwand führt. Durch verschiedene Maßnahmen, wie beispielsweise die Verdünnung der reaktiven Einsatzstoffe mit fertigem Sulfid oder kontinuierliche Zugabe von Schwefel, sollte ein störungsfreier Mahlprozess ohne Zündung erzielbar sein. Als Alternative gibt es auch die Möglichkeit, den Mahlprozess von Zinn und Schwefel in organischen Flüssigkeiten, eine so genannte Nassmahlung, zu realisieren. Diese wurde von Groszek [62] durchgeführt, wobei anschließend die Entfernung der Mahlflüssigkeit durch Destillation bzw. Vakuumdestillation erfolgte.

Zur Beurteilung, ob das mechanische Legieren als Verfahrensalternative zur Herstellung von Zinnsulfid in Frage kommt, wurden Versuche in einer Planetenkugelmühle (Verder Retsch PM 100) durchgeführt. Die Auswahl der Prozessparameter für die Versuchsreihe stützt sich auf die

vorhin beschriebenen Zusammenhänge, auf Erfahrungswerte sowie auf gewonnene Erkenntnisse aus vorhergegangenen Mahlexperimenten verschiedener Aggregate. Bei den Mahlversuchen kamen unterschiedliche stöchiometrische Zusammensetzungen der Ausgangsmischung bei variierender Sonnenraddrehzahl zum Einsatz. Die stöchiometrischen Ausgangszusammensetzungen waren Zinn(II)-sulfid (SnS) und Zinn(IV)-sulfid (SnS₂). Ausgewählte Drehzahlen der Versuche lagen zwischen 450 min⁻¹ und 650 min⁻¹ bei unterschiedlicher Mahldauer. Auf organische Additive wie z. B. Stearinsäure, welche zur Reduzierung der Kaltschweißvorgänge dient, wurde bei der Herstellung von Zinnsulfid verzichtet. Die eingestellten Prozessparameter der Mahlversuche zur Herstellung von Zinnsulfid im Labormaßstab sind in Tabelle 4.4 ersichtlich.

Tab. 4.4: Prozessparameter bei den Mahlversuchen „Mechanisches Legieren“

Prozessparameter					
Versuchsreihe		1	2	3	4
Stöchiometrische Zusammensetzung		Zinn(II)-sulfid	Zinn(IV)-sulfid	Zinn(II)-sulfid	Zinn(IV)-sulfid
Mahldauer		30, 60, 120 min			
Atmosphäre		Luft	Luft	Luft	Luft
Rotationsgeschwindigkeit		450 min ⁻¹	450 min ⁻¹	450 min ⁻¹	450 min ⁻¹
Kugel/Behälter	Werkstoff	1.4034	1.4034	1.4034	1.4034
	Volumen	250 ml	250 ml	250 ml	250 ml
Mahlkörper	Werkstoff	1.4034	1.4034	1.4034	1.4034
	Anzahl	12 Stk.	12 Stk.	12 Stk.	12 Stk.
	Durchmesser	20 mm	20 mm	20 mm	20 mm
Mahladditive		-	-	-	-
Pulvermasse pro Mahlung		150 g	150 g	150 g	150 g
Kugel (g) : Pulver (g)		2,5:1	2,5:1	2,5:1	2,5:1
Kühlung		-	-	-	-

Als Ausgangszusammensetzung für die Versuchsreihe diente eine stöchiometrische Mischung von Zinn- und Schwefelpulver mit einer Gesamtmasse von jeweils 150 g. Diese Menge reichte aus, um den Mahlbecher ungefähr zu einem Drittel zu füllen, wie es für ein optimales Ergebnis empfohlen wird. Es erfolgte die Aufgabe der Ausgangszusammensetzung in den Mahlbehälter gemeinsam mit 12 Mahlkugeln (Durchmesser = 20 mm). Danach wurde der Mahlbecher in die Planeten-Kugelmühle gespannt und bei der jeweiligen Drehzahl und Mahldauer der Versuch gestartet (Abbildung 4.14).

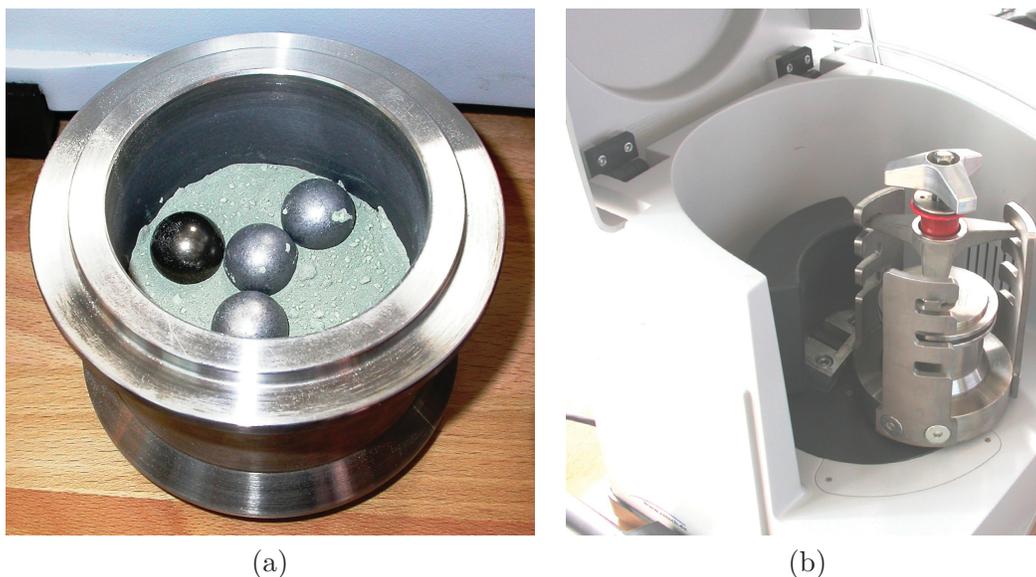


Abb. 4.14: Mahlversuche mit einer Planetenkugelmühle PM 100: (a) Mahlbecher samt Aufgabegut und Mahlkörper; (b) eingespannter Mahlbehälter vor Versuchsbeginn

4.2.6 Ergebnisse

Zur Analyse der Versuchsergebnisse wurden Röntgenbeugungsmessungen angewendet, um aussagen zu können, ob sich das erwartete Zinnsulfid durch eine sogenannte mechano-chemische Reaktion gebildet hat. Die Röntgenbeugungsmessungen erfolgten an einem Diffraktometer Kristalloflex D 500 der Firma Siemens mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda_0 = 0,154 \text{ nm}$). Die Versuche mit einer Drehzahl von 450 min^{-1} bei der Einwaage des stöchiometrischen Verhältnisses SnS ergaben keine Reaktion zu Zinnsulfid. In Abbildung 4.15 und Abbildung 4.16 sind die gemessenen Röntgenspektren der Proben PM100 - SnS30450 und PM100 - SnS120450 dargestellt. In den Diagrammen sind die Peaks der Phasen Zinn in roter und die des Schwefels in blauer Farbe dargestellt. Eine Verbindungsbildung durch mechanisches Legieren konnte bei einer Drehzahl von 450 min^{-1} nicht erreicht werden. Grund ist ein zu niedriger Energieeintrag durch die eingestellten Prozessparameter. Aufgrund dieser Ergebnisse erfolgte im Weiteren eine Erhöhung der Drehzahl auf 650 min^{-1} , um den Energieeintrag zu steigern.

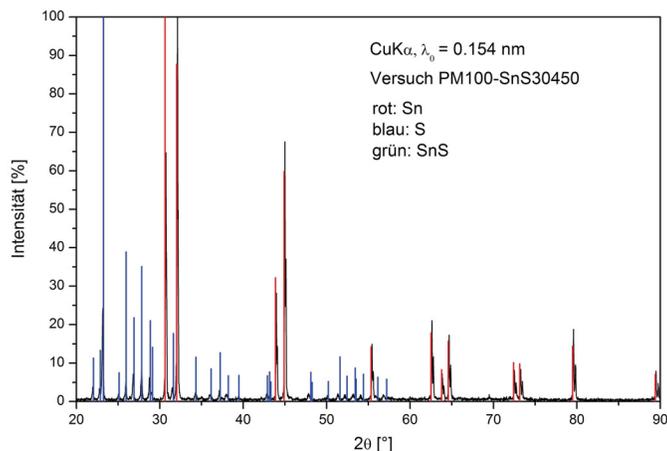


Abb. 4.15: Röntgenbeugungsspektrum PM100 - SnS30450

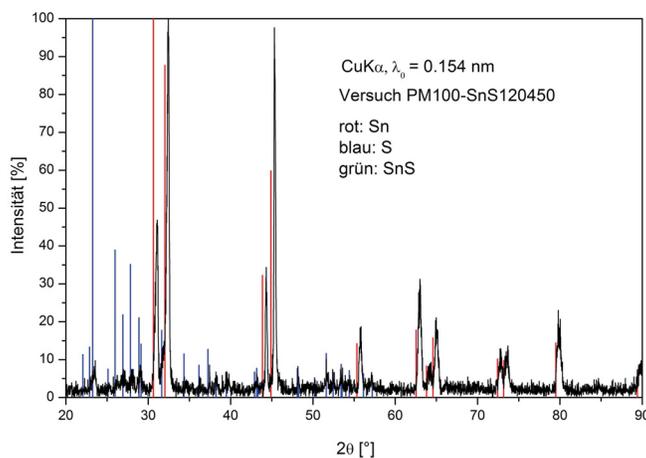


Abb. 4.16: Röntgenbeugungsspektrum PM100 - SnS120450

Die Ergebnisse der Versuche mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 650 min^{-1} (Ausgangszusammensetzung SnS; 60 min und 120 min) wurden ebenfalls einer Röntgenbeugungsmessung unterzogen. Bei dem Mahlversuch mit der Dauer von 30 min konnte kein Endprodukt gewonnen werden, da das Einsatzmaterial einen festen, nicht abzulösenden Ansatz an der Behälterwand bildete. Es zeigte sich sowohl nach einer Mahldauer von 60 min als auch nach 120 min eine Reaktion zu Zinnsulfid. Die Verbindungsbildung fand aufgrund des höheren Energieeintrags in das System statt. Die gemessenen Röntgenspektren der Proben PM100 - SnS60650 und PM100 - SnS120650 sind in Abbildung 4.17 und Abbildung 4.18 ersichtlich. In den Diagrammen sind die Peaks der Zinnsulfidphase in grüner Farbe dargestellt.

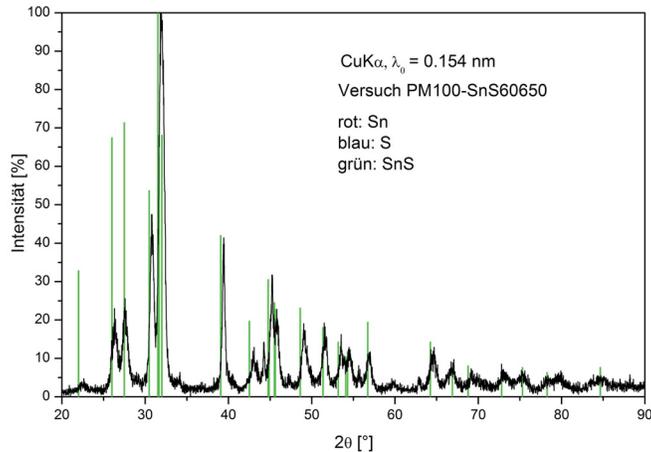


Abb. 4.17: Röntgenbeugungsspektrum PM100 - SnS60650

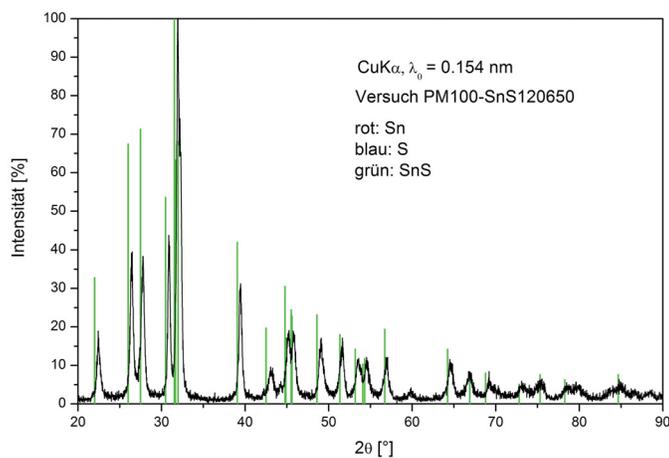


Abb. 4.18: Röntgenbeugungsspektrum PM100 - SnS120650

Die Versuchsergebnisse bei der Einwaage des stöchiometrischen Verhältnisses SnS_2 wurden ebenfalls mit Hilfe einer Röntgenbeugungsmessung analysiert. Es zeigte sich, dass unter den gewählten Prozessparametern keine Synthese zu Zinn(IV)-sulfid möglich ist. In Abbildung 4.19 ist das Röntgenspektrum der Probe PM100 - SnS2120450 ersichtlich. Wiederum sind im Diagramm die Peaks der Phasen Zinn in roter und die des Schwefels in blauer Farbe dargestellt. Bei den Versuchen mit einer Drehzahl von 650 min^{-1} erfolgten keine Röntgenbeugungsmessungen, da die Produkte in fester, stückiger Form vorlagen und nicht das gewünschte pulverförmige Produkt ergaben.

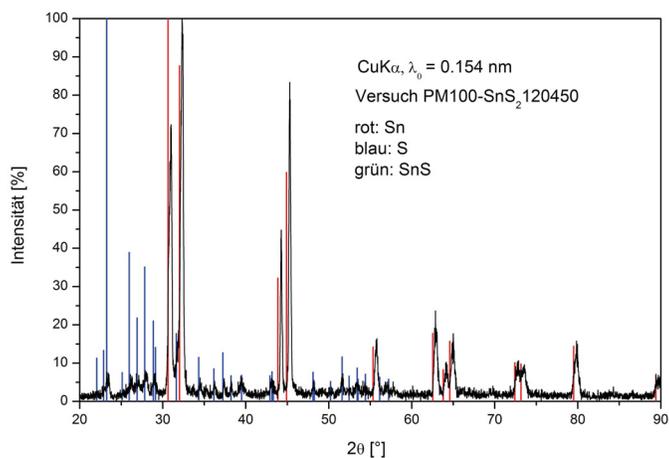


Abb. 4.19: Röntgenbeugungsspektrum PM100 - SnS₂120450

Zusammenfassend lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen. Bei den Mahlversuchen mit der Ausgangszusammensetzung SnS kann die Reaktion von Zinnpulver mit Schwefel zu Zinn(II)-sulfid bei einer Drehzahl von 450 min^{-1} nicht durchgeführt werden, da der Energieeintrag zu gering ist. Bei einer Drehzahl von 650 min^{-1} ist der Energieeintrag so hoch, dass sich nach einer Reaktionszeit von 60 min Zinnsulfid bildet. Laut Röntgenbeugungsmessung liegt ausschließlich Zinnsulfid vor. In Abbildung 4.20 ist eine REM-Aufnahme des durch mechanisches Legieren gewonnenen Zinn(II)-sulfids (PM100 - SnS60650) ersichtlich. Es zeigt sich, dass das Pulver eine kantige Morphologie aufweist.

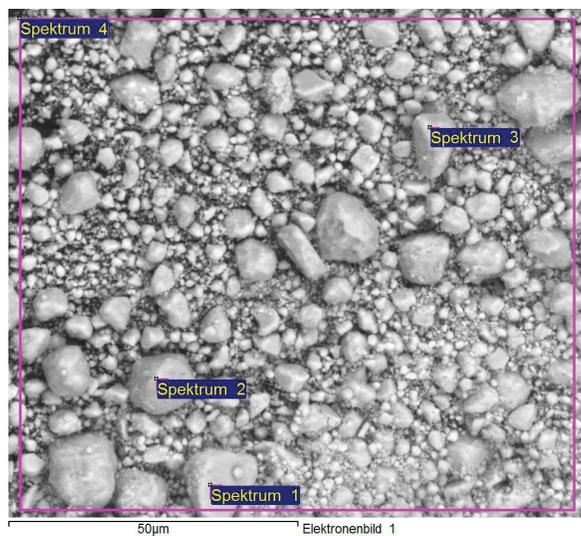


Abb. 4.20: REM-Aufnahme PM100 - SnS60650

Die zur Abbildung 4.20 zugehörige chemische Analyse ist in Tabelle 4.5 ersichtlich.

Tab. 4.5: Chemische Analyse PM100 - SnS60650

Spektrum	S	Sn	Summe
Spektrum 1	21,93	78,07	100,00
Spektrum 2	22,11	77,89	100,00
Spektrum 3	20,37	79,63	100,00
Spektrum 4	21,27	78,73	100,00

Alle Resultate in Gew.-%

Die chemische Analyse mittels REM/EDX bestätigt den Erhalt von Zinn(II)-sulfid durch den Herstellungsprozess „reaktives Mahlen“. Es sei angemerkt, dass Untersuchungen zwecks der Eignung des Zinnsulfidpulvers als Einsatzstoff für die Photovoltaikindustrie erfolgten. Dabei wurde festgestellt, dass sich das durch mechanisches Legieren hergestellte Pulver als Einsatzstoff eignet und als Vorstoff zur Produktion von Solarzellen auf Basis von Metallchalkogeniden eingesetzt werden kann. Die Korngrößenverteilung der Probe PM100 - SnS60650, die mittels einer Laserbeugungsmessung ermittelt wurde, ist in Abbildung 4.21 ersichtlich ($d_{50} = 3,90 \mu\text{m}$).

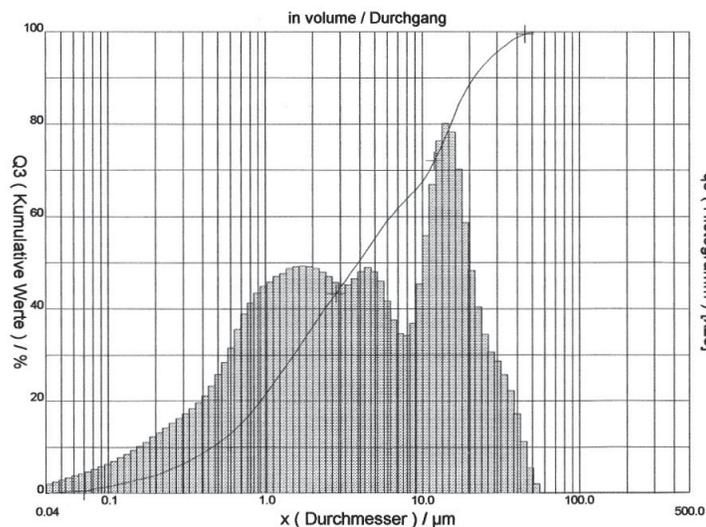


Abb. 4.21: Korngrößenverteilung PM100 - SnS60650

Wird als Ausgangszusammensetzung SnS_2 verwendet, so lässt sich die Reaktion zu Zinn(IV)-sulfid nicht realisieren. Das Ergebnis ist unabhängig von der eingestellten Drehzahl und Reaktionszeit. Die Entstehung der festen, stückigen Produkte kann darauf zurückgeführt werden, dass der Schwefel durch den Energieeintrag schmilzt und sich an das Zinn anlagert.

Es bildet sich dann entweder eine teigige Masse oder feste Anpackungen an Behälterwand und Mahlkörpern.

Der limitierende Faktor bei den Mahlversuchen in einer Planetenkugelmühle zum mechanischen Legieren ist die Menge des eingesetzten Materials. Aufgrund geometrischer und anlagenspezifischer Gegebenheiten ist es nur möglich, sehr kleine Chargenmengen einzusetzen. Die Produktion von Zinn(II)-sulfid mit Planetenkugelmühlen der vorhandenen Größe ist im größeren Umfang nicht wirtschaftlich.

Die detaillierten Auswertungen der gesamten durchgeführten Mahlversuche sind im Anhang A.2 ersichtlich.

4.3 Pyrometallurgische Herstellung

Ein weiteres Verfahrenskonzept für die Gewinnung von Metallchalkogeniden ist die pyrometallurgische Herstellung. Metallsulfide werden absatzweise durch Zünden von Mischungen der Metallpulver mit Schwefel synthetisiert. Probleme ergeben sich dabei durch die Sublimation des Schwefels, die Oxidation des Schwefels in Gegenwart von Sauerstoff, den Wärmehaushalt, der nahezu unkontrollierbaren exothermen Reaktion sowie die Notwendigkeit, das Produkt nach vollständiger Abkühlung in einer Mühle auf die geforderte Korngröße zu mahlen.

Eine alternative Möglichkeit der Erzeugung von sauerstofffreien Metallchalkogeniden kann die Herstellung einer Schmelze mit anschließender Verdüsung unter Inertgas darstellen. Bezüglich der Schmelztemperaturen mancher Metallchalkogeniden, die im Fall von SnS, Cu₂S und Bi₂S₃ im Bereich von ca. 900 °C – 1200 °C liegen, sollte die Verdüsung derartiger Schmelzen kein Problem darstellen. Dabei darf aber das Verhalten flüssiger Metallchalkogenide hinsichtlich Verdampfung und der im Gegensatz zu Metallschmelzen sehr geringen Viskosität und Oberflächenspannung nicht außer Acht gelassen werden. Zum Beispiel sublimiert festes Zinnsulfid mit steigender Temperatur in Form von SnS (g) [63, 64], während eine Zinnsulfidschmelze ab 1230 °C stark zu rauchen beginnt und bei etwa 1280 °C unter Zersetzung siedet [7]. Der Schwefel entweicht und die Restschmelze reichert sich an Zinn an. Im Gegensatz dazu sublimiert festes SnS₂ unter Bildung von gasförmigem S₂ (g), wodurch SnS₂ über Sn₂S₃ in SnS übergeht und am Schmelzpunkt bereits einen Dampfdruck von 40 atm erreicht wird [1, 64]. Somit können Zinnmonosulfidschmelzen jedoch keine SnS₂-Schmelzen in einem bestimmten Temperatur- und Druckbereich verdüst werden. Ausgehend vom Grundgedanken Metallchalkogenide pyrometallurgisch zu erzeugen, erfolgten Überlegungen das Verfahrenskonzept „pyrometallurgische

Herstellung“ durch das kontinuierliche Einbringen von Schwefel in eine vorgelegte Metallschmelze zu realisieren und danach die erhaltene Metallsulfidschmelze zu verdüsen, um als Produkt ein qualitativ hochwertiges Pulver mit definierter Korngrößenverteilung zu erhalten. Ebenso besteht die Möglichkeit, die Metallsulfidschmelze nach der Erstarrung auf die gewünschte Korngröße zu mahlen und die pyrometallurgische Herstellung der Schmelze als alleinigen Prozess stehen zu lassen. Die Möglichkeit der Erzeugung über eine pyrometallurgische Route wurde zunächst mittels Tastversuchen erprobt, welche im nachfolgenden Kapitel erläutert werden. Aufbauend auf den Erkenntnissen der Vorversuche soll dann die Umsetzung der Herstellung einer Metallchalkogenidschmelze in größerem Maßstab erfolgen.

4.3.1 Tastversuch - Widerstandsofen

Ziel des Tastversuchs war die Gewinnung von Erfahrungswerten zur Erzeugung einer SnS-Schmelze, zur Auswahl von geeigneten Tiegelmaterialeien und zur Handhabung der Wärmeentwicklung der exothermen Reaktion. Die Herstellung der Zinnsulfidschmelze erfolgte durch Vorlegen eines Zinnbades und Zufuhr von Schwefel. Wird zum Beispiel in eine Zinnschmelze bei einer Temperatur von 250 °C diejenige Schwefelmenge zugegeben, welche für die vollständige Umsetzung zu Zinn(II)-sulfid erforderlich ist, steigt die adiabatische Reaktionstemperatur auf etwa 1455 °C (Abbildung 4.22).

Bei Zugabe einer Schwefelmenge im stöchiometrischen Verhältnis von Sn:S = 10:1 sinkt die Temperatur auf ca. 600 °C (Temperatur der Zinnschmelze 250 °C). Aufgrund der entstehenden hohen Temperaturen beim Chargieren von Schwefel durch die exotherme Reaktion muss bei der Herstellung einer derartigen Schmelze die Kühlung bzw. Wärmeabfuhr berücksichtigt werden. Weiters ist auch noch mit schwefelhaltigen Abgasen bei der Zugabe des Schwefels zu rechnen, da dieser eine Siedetemperatur von etwa 444 °C aufweist. Da die Dichte der SnS-Schmelze kleiner ist als jene der Sn-Schmelze, schwimmt diese bei der Umsetzung oben auf. Eine vollständige Reaktion ist daher nur mittels einem höheren Energieeintrag z. B. durch intensives Rühren und Umwälzung der Schmelze möglich, um den Schwefel mit noch nicht reagiertem Zinn in Kontakt zu bringen.

Vor der Versuchsdurchführung wurden anhand eines thermodynamischen Programms die vorher erwähnten adiabatischen Temperaturen der Reaktion bei veränderlicher Temperatur des vorgelegten Zinnbades und unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnis Sn:S errechnet.

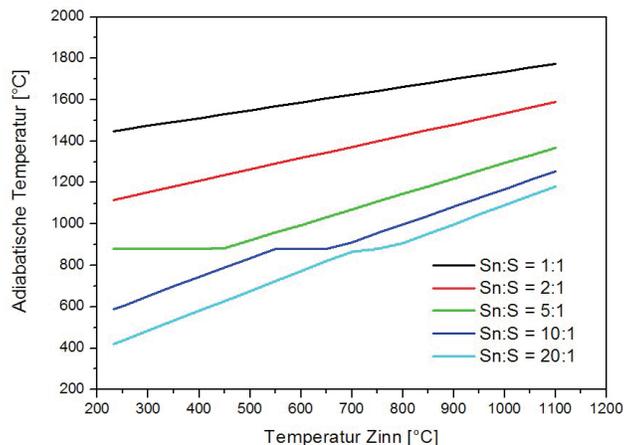


Abb. 4.22: Adiabatische Reaktionstemperatur durch Zugabe von Schwefel (25 °C) bei veränderlicher Temperatur des Zinnbades

4.3.1.1 Versuchsdurchführung

Als Versuchsaggregat diente ein Widerstandsofen mit einem Fassungsvermögen von 1 dm³ und einer Leistung von 2,2 kW. Aufgrund der starken Wärmeentwicklung während der Zugabe des Schwefels zur Zinnschmelze wurde die gesamte zur Reaktion nötige Schwefelmenge in mehreren Teilschritten der Zinnschmelze aufgegeben. Die Zugabe erfolgte in Portionen, die einem Molverhältnis von ungefähr Sn:S = 10:1 entsprachen, um einen zu hohen Temperaturanstieg und vor allem ein starkes Abdampfen des Schwefels durch die exotherme Reaktion zu vermeiden und den Ablauf besser kontrollieren zu können. Der mit Zinn gefüllte Graphittiegel wurde im Widerstandsofen auf ca. 900 °C erwärmt und der Schwefel durch Einrühren zugegeben. Am Versuchsende erfolgte das Abgießen der Restschmelze in Blöcke (siehe Abbildung 4.23).

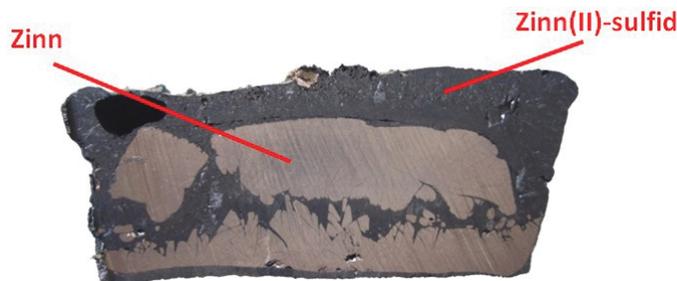


Abb. 4.23: Tastversuch - Widerstandsofen: Schnitt durch den abgegossenen Block

Aufgrund der Tatsache, dass der Schwefel nur sehr schwer in die Zinnschmelze einzubringen

ist und eine schlechte Durchmischung durch fehlende Badbewegung vorherrscht, kommt es zu keiner vollständigen Umsetzung. Dies lässt sich am Schnitt des abgegossenen Probenkörpers sehr gut durch die hellgraue (Zinn) und dunkelgraue Phase (Zinn(II)-sulfid) erkennen.

4.3.1.2 Ergebnisse

Um die Aussage treffen zu können, dass sich beim Tastversuch Zinn(II)-sulfid bildete, fand eine Röntgenbeugungsmessung am Probenkörper mittels Diffraktometer Kristalloflex D 500 der Firma Siemens mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung statt. Es wurde die hellgraue Phase des Blocks auf Zinn, und die dunkelgraue auf Zinn(II)-sulfid untersucht. In Abbildung 4.24 ist das Röntgenbeugungsspektrum der hellgrauen Phase dargestellt.

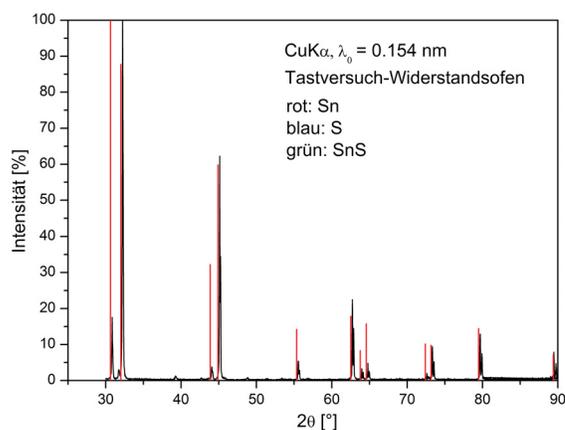


Abb. 4.24: Röntgenbeugungsspektrum Tastversuch - Widerstandsofen (hellgraue Phase)

Im Röntgenbeugungsspektrum (siehe Abbildung 4.24) ist ersichtlich, dass die hellgraue Phase im Block eindeutig reinem Zinn zuzuordnen ist. Abbildung 4.25 zeigt das Röntgenbeugungsspektrum der dunkelgrauen Phase.

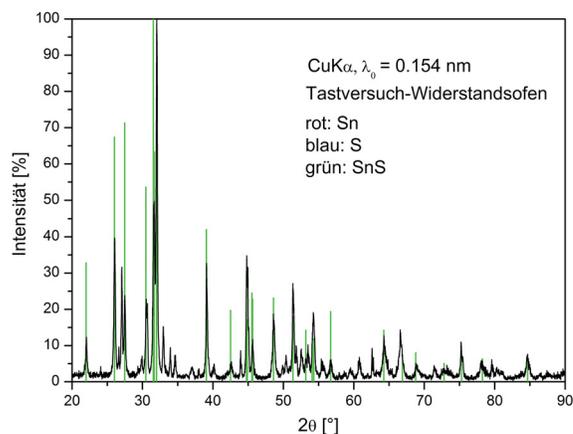


Abb. 4.25: Röntgenbeugungsspektrum Tastversuch-Widerstandsofen (dunkelgraue Phase)

Die Messung mittels Röntgenbeugung (siehe Abbildung 4.25) ergab Zinn(II)-sulfid. Die Ausbeute der Umsetzung zu Zinn(II)-sulfid ist aber sehr gering. Die Ursache dafür liegt darin, dass der Schwefel nur sehr schwer in die Schmelze einzubringen ist und bereits vor der Umsetzung mit der Schmelze verdampft und als Schwefeldioxid entweicht. Um die Oxidation und die Bildung von Zinnoxid zu vermeiden, sollte die Zufuhr des Schwefels unter Spülung von Inertgas stattfinden, oder direkt mittels eines geeigneten Systems in die Zinnschmelze. Eine weitere Möglichkeit wäre, den Schwefel gasförmig in das schmelzflüssige Zinn einzuleiten. Weiters sollte noch eine Umwälzung des Bades z. B. durch einen Rührer erfolgen, um eine gute Durchmischung und damit eine vollständige Umsetzung zu erzielen. Zu den Tastversuchen im Widerstandsofen sei abschließend zu erwähnen, dass die Herstellung von Zinn(II)-sulfid auf pyrometallurgischem Weg grundsätzlich möglich ist, jedoch eine enorm geringe Ausbringungsrate erzielt wird.

4.3.2 Tastversuch - Induktionsofen

Als Lösungsvorschlag und zur Behebung der vorhin genannten Probleme, die bei den Untersuchungen im Widerstandsofen entstehen, wurde für die zweite Versuchsreihe ein Induktionsofen gewählt. Dieser besitzt den Vorteil, dass aufgrund der Induktionswirkung eine Badbewegung in der Schmelze vorliegt. Diese ermöglicht es, ein besseres Einbringen des Schwefels zu bewerkstelligen und eine Reaktion zu Zinn(II)-sulfid mit erhöhter Ausbringungsrate zu realisieren.

4.3.2.1 Versuchsdurchführung

Als Schmelzaggregat wurde ein Induktionstiegelofen mit einer Leistung von 80 kW verwendet. Um die Badbewegung zu verstärken, fand zusätzlich ein mechanisches Rührsystem Verwendung. Durch die zusätzliche Rührwirkung soll der Umsetzungsgrad zu Zinn(II)-sulfid im Gegensatz zu den Tastversuchen im Widerstandsofen wesentlich erhöht werden. Die Zugabe des Schwefels zur Zinnschmelze erfolgte wiederum in Portionen. Der mit Zinn gefüllte Graphittiegel wurde auf 1000 °C erwärmt. Nachdem die Schmelztemperatur von SnS bei ca. 880 °C liegt und dieses durch die Reaktion von Zinn und Schwefel im schmelzflüssigen Zustand anfallen sollte, um es anschließend abgießen bzw. direkt in flüssiger Form weiter verarbeiten zu können, besteht die Notwendigkeit zu einer derartigen Überhitzung. Abbildung 4.26 (a) zeigt die Versuchseinrichtung samt Rührer beim Schmelzvorgang. Nach Versuchsende erfolgte ein Abgießen der gewonnenen Schmelze. Am Schnitt des abgegossenen Probenkörpers (siehe Abbildung 4.26 (b)) sind wiederum einzelne hellgraue Phasen (Zinneinschlüsse) und die dunkelgraue Matrix (Zinn(II)-sulfid) erkennbar.

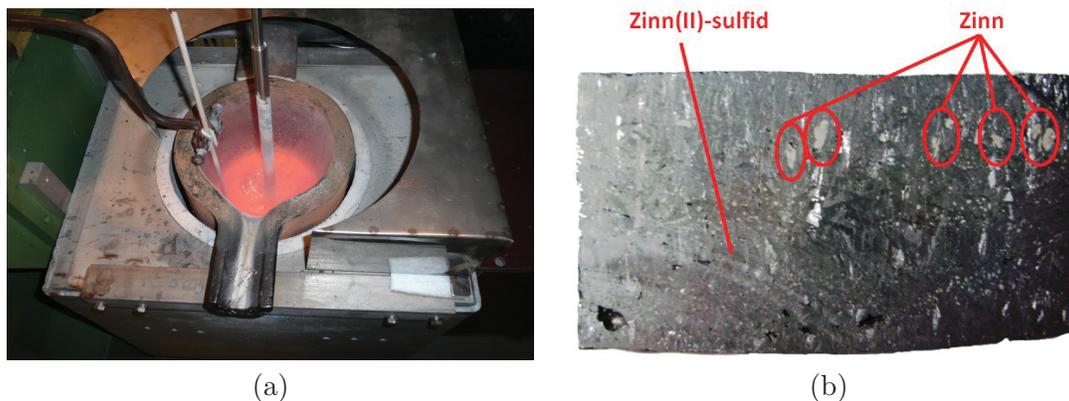


Abb. 4.26: Tastversuch - Induktionsofen: (a) Versuchseinrichtung samt Rührer; (b) Schnitt des abgegossenen Blocks

4.3.2.2 Ergebnisse

Die abgegossenen Probekörper der Tastversuche - Induktionstiegelofen wurden mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops analysiert. Abbildung 4.27 zeigt die REM-Aufnahme der im abgegossenen Block entstandenen Phasen.

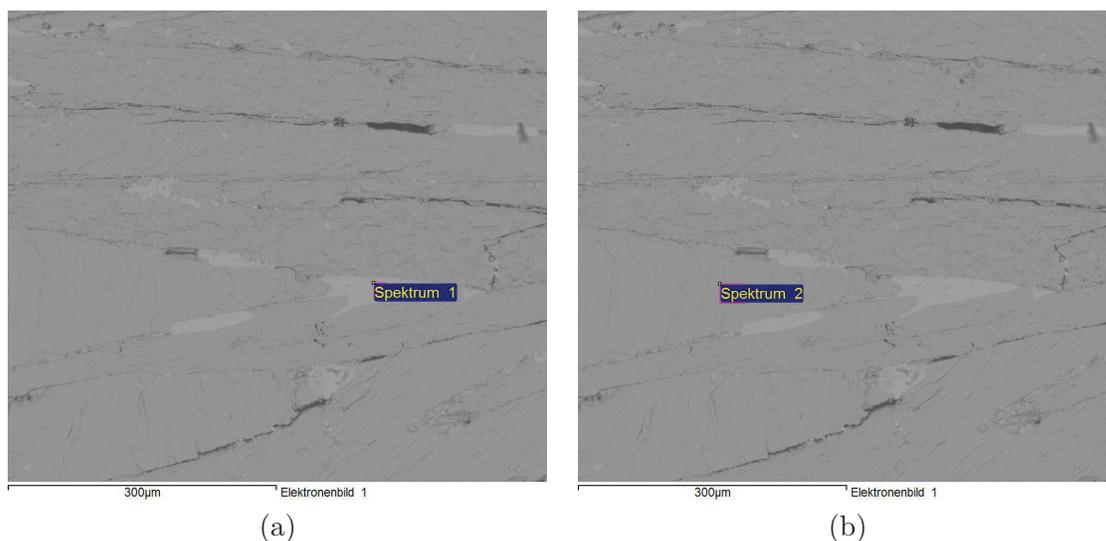


Abb. 4.27: REM-Aufnahme Tastversuch-Induktionsofen: (a) helle Phase; (b) dunkelgraue Matrix

Die zur Abbildung 4.27 zugehörige chemische Analyse in Tabelle 4.6 bestätigt, dass die helle Phase Zinn und die dunkelgraue Matrix eindeutig Zinn(II)-sulfid ist.

Tab. 4.6: Chemische Analyse des erzeugten Zinn(II)-sulfids im Induktionstiegelofen

Spektrum	S	Sn	Summe
Spektrum 1	0,13	99,87	100,00
Spektrum 2	21,44	78,56	100,00

Alle Resultate in Gew.-%

Bei der Herstellung von Zinn(II)-sulfid im Induktionstiegelofen zeigte sich im Gegensatz zur Herstellung im Widerstandsofen eine wesentlich höhere Ausbringungsrate, welche im Bereich von 85 % lag [13]. Um die Anteile an metallischem Zinn vollständig mit Schwefel zu Zinn(II)-sulfid umzuwandeln, ist ein Überschuss an Schwefel mit einem stöchiometrischen Faktor von 1,2 nötig. Die Problematik der geringen Badbewegung und Umsetzung konnte durch Einsatz des Induktionstiegelofens samt Rührsystem erfolgreich gelöst werden. Durch die geeignete Wahl der Schwefeldosierung, welche allerdings noch großes Verbesserungspotenzial aufweist, kann eine weitere Steigerung der Umsetzungsrate erfolgen. Dies soll durch eine kontinuierliche Schwefelzufuhr, bei minimalen Oxidationsverlusten des Schwefels realisiert werden.

4.3.3 Zinn(IV)-sulfid-Herstellung

Nachfolgend sind die Untersuchungen zur Herstellung von Zinn(IV)-sulfid im Labormaßstab beschrieben. Die Synthese zu Zinn(IV)-sulfid kann auf mehrere Wege erfolgen. Klushin et al. [65] beschreiben die Erzeugung von Zinnsulfiden aus Zinnoxiden und Zinn mit Hilfe von gasförmigem und elementarem Schwefel. Problem dabei ist, dass sich bei niedrigen Temperaturen kein reines SnS_2 herstellen lässt und immer größere Mengen an anderen Zinnsulfiden anfallen. Wird die Temperatur erhöht, so entstehen in geschlossenen Behältern sehr hohe Drücke. Eine weitere Möglichkeit wäre die Herstellung von Zinn(IV)-sulfid durch direktes Erhitzen von Zinnchlorid und Schwefel unter inerter Atmosphäre. Auch über eine nasschemische Route durch Fällung aus einer Zinnchloridlösung (SnCl_4) mit Schwefelwasserstoff lässt sich SnS_2 erzeugen [7].

4.3.3.1 HSC-Berechnung

Der Herstellungsprozess von Zinn(IV)-sulfid wurde zuerst mittels HSC Chemistry berechnet, um eine Basis für die anschließende Versuchsreihe zu gewinnen. Die Gleichgewichtsberechnung der Reaktion von Zinn(II)-sulfid mit elementarem Schwefel unter Inertgasatmosphäre zu Zinn(IV)-sulfid wurde durchgeführt und ist in Abbildung 4.28 ersichtlich.

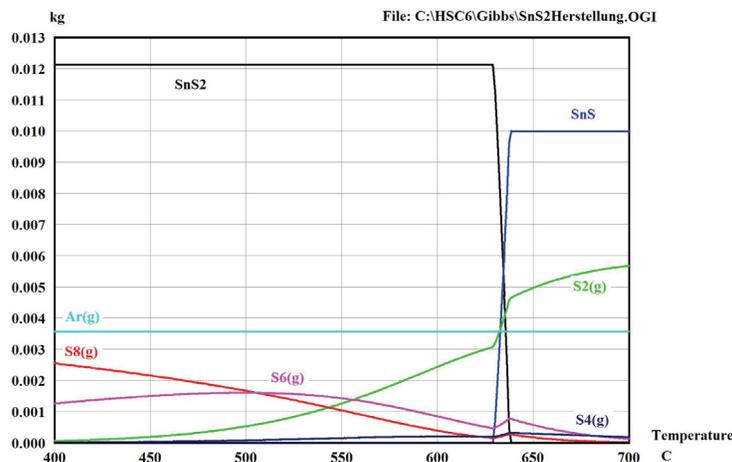


Abb. 4.28: Gleichgewichtsberechnung zur Herstellung von Zinn(IV)-sulfid

Abbildung 4.28 zeigt, dass die Herstellung von Zinn(IV)-sulfid bis zu einer Temperatur von ca. 650 °C möglich ist. Im Bereich niedriger Temperatur findet bevorzugt die Bildung von Zinn(IV)-

sulfid statt. Im Gegensatz dazu entsteht bei höheren Temperaturen wiederum Zinn(II)-sulfid als Produkt aufgrund der Zersetzung von SnS_2 zu SnS und Schwefel. Da die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zunimmt, sollte diese zur Bildung von Zinn(IV)-sulfid möglichst hoch liegen. Die Reaktionstemperatur ist aber aufgrund des Dampfdrucks des Schwefels beschränkt, da dieser bei Temperaturen über dem Siedepunkt rasch ansteigt und zum Entweichen des gasförmigen Schwefels aus dem Reaktionsgefäß führt. Durch die Ausführung des Reaktionsgefäßes als Druckreaktor könnten höhere Reaktionstemperaturen realisiert werden. Weiters ist zu erkennen, dass der eingesetzte Schwefel ab dessen Siedetemperatur (ca. 444 °C) anteilmäßig in verschiedenen Modifikationen gasförmig vorliegt.

4.3.3.2 Versuche

Aufgrund der Gleichgewichtsberechnung mittels HSC Chemistry wurden die Versuche zur Herstellung von Zinn(IV)-sulfid in einem Temperaturintervall von 350 °C – 650 °C durchgeführt. Als Heizaggregat diente ein Muffelofen. Die Reaktion der Ausgangsmischung von Zinn(II)-sulfid und Schwefel, im stöchiometrischen Verhältnis von $\text{S}:\text{Sn} = 2:1$ (Schwefelüberschuss), erfolgte in einem Reaktionsgefäß aus Stahl. Vor Beginn des Heizvorgangs erfolgte die Spülung des Gefäßes mit Argon, um eine inerte Atmosphäre einzustellen. Damit wurde die Verbindungsbildung des Schwefels mit restlichem Sauerstoff zu Schwefeldioxid unterbunden. Je nach Werkstoffwahl des Reaktionsgefäßes kann es aufgrund der Reaktion des Schwefels mit dem verwendeten Material zu Verunreinigungen im Endprodukt kommen. Abbildung 4.29 zeigt den Versuchsaufbau samt Muffelofen und Reaktionsgefäß.



Abb. 4.29: Versuchsaufbau – Herstellung Zinn(IV)-sulfid: (a) Reaktionsgefäß; (b) Muffelofen

Um sicherzugehen annähernd einen Gleichgewichtszustand zu erreichen, wurde eine Haltezeit von 3 Stunden pro Versuch festgelegt. Die eingestellten Parameter zur Herstellung von Zinn(IV)-sulfid im Labormaßstab sind in Tabelle 4.7 ersichtlich.

Tab. 4.7: Parameter bei den Versuchen zur Herstellung von Zinn(IV)-sulfid

Prozessparameter				
Versuchsnummer	1	2	3	4
stöchiometrisches Verhältnis S:Sn	2:1	2:1	2:1	2:1
Gesamteinwaage (SnS und S)	16 g	16 g	16 g	16 g
Atmosphäre	Argon	Argon	Argon	Argon
Temperatur	350 °C	450 °C	550 °C	650 °C
Haltezeit	180 min	180 min	180 min	180 min

Die Sulfidisierung des Zinn(II)-sulfids erfolgt in den Teilschritten:



Die der Synthese zu Zinn(IV)-sulfid zugrundeliegenden Reaktionen sind nachfolgend aufgezeigt:



Die Bildung von Zinn(IV)-sulfid erfolgt zuerst durch die Reaktion 4.4, wobei Zinn(II)-sulfid mit Schwefel zu der Zwischenverbindung Sn_2S_3 reagiert. Im Weiteren wird Sn_2S_3 mit dem restlichen Schwefel zu Zinn(IV)-sulfid umgesetzt (Glg. 4.5). Die einzelnen aus den Versuchen erhaltenen Proben wurden mit Hilfe der EDX-Einheit des Rasterelektronenmikroskops auf ihre chemische Zusammensetzung analysiert.

4.3.3.3 Ergebnisse

Für die Analyse der Versuchsergebnisse zur Herstellung von Zinn(II)-sulfid wurden Messungen am Rasterelektronenmikroskop angewendet, um Aussagen treffen zu können, welche Modifikation an Zinnsulfid sich bei den jeweiligen Temperaturen bevorzugt gebildet hat. Abbildung 4.30 zeigt die erhaltenen Proben der Versuche Nr. 1 – 4.

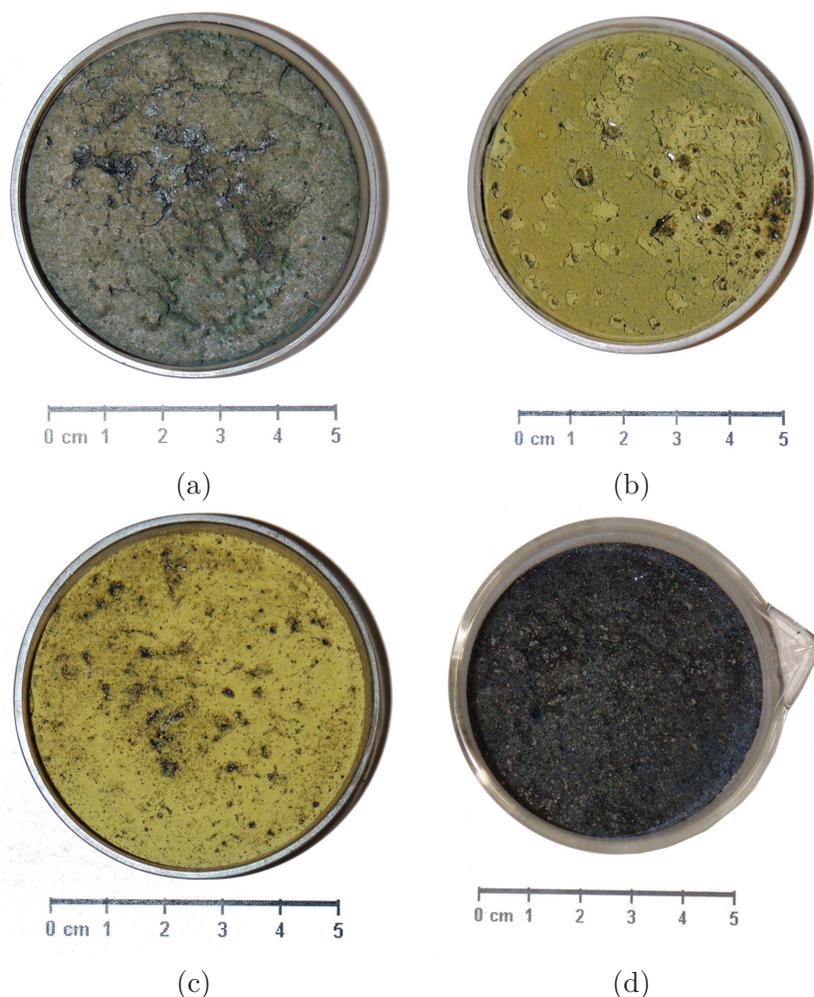


Abb. 4.30: Pulverproben – Herstellung Zinn(IV)-sulfid: (a) 350 °C; (b) 450 °C; (c) 550 °C; (d) 650 °C

Bei der optischen Beurteilung der erhaltenen Pulverproben ist davon auszugehen, dass sich bei den Reaktionstemperaturen von 450 °C und 550 °C die Synthese zu Zinn(IV)-sulfid unter den eingestellten Versuchsparametern durchführen lässt. Grund dafür ist die gelbliche Farbe der Proben, da der Feststoff SnS_2 ein goldgelbes Aussehen aufweist. Das Material welches bei einer Reaktionstemperatur von 650 °C hergestellt wurde, weist optisch keine Reaktion zu Zinn(IV)-sulfid auf. Mögliche Ursachen sind entweder das Entweichen des Schwefels aufgrund des vorherrschenden hohen Dampfdrucks oder der Zerfall des Zinn(IV)-sulfid zu Zinn(II)-sulfid und Schwefel. Abbildung 4.31 zeigt die REM-Aufnahmen der hergestellten Pulverproben. Deutlich sind die unterschiedlichen Morphologien in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur zu erkennen. Bei einer Temperatur von 350 °C bilden sich im Gegensatz zu den etwas höheren Werten von

450 °C und 550 °C gröbere Agglomerate. Andererseits entstehen bei einer Reaktionstemperatur von 650 °C eher stängelige Kristalle.

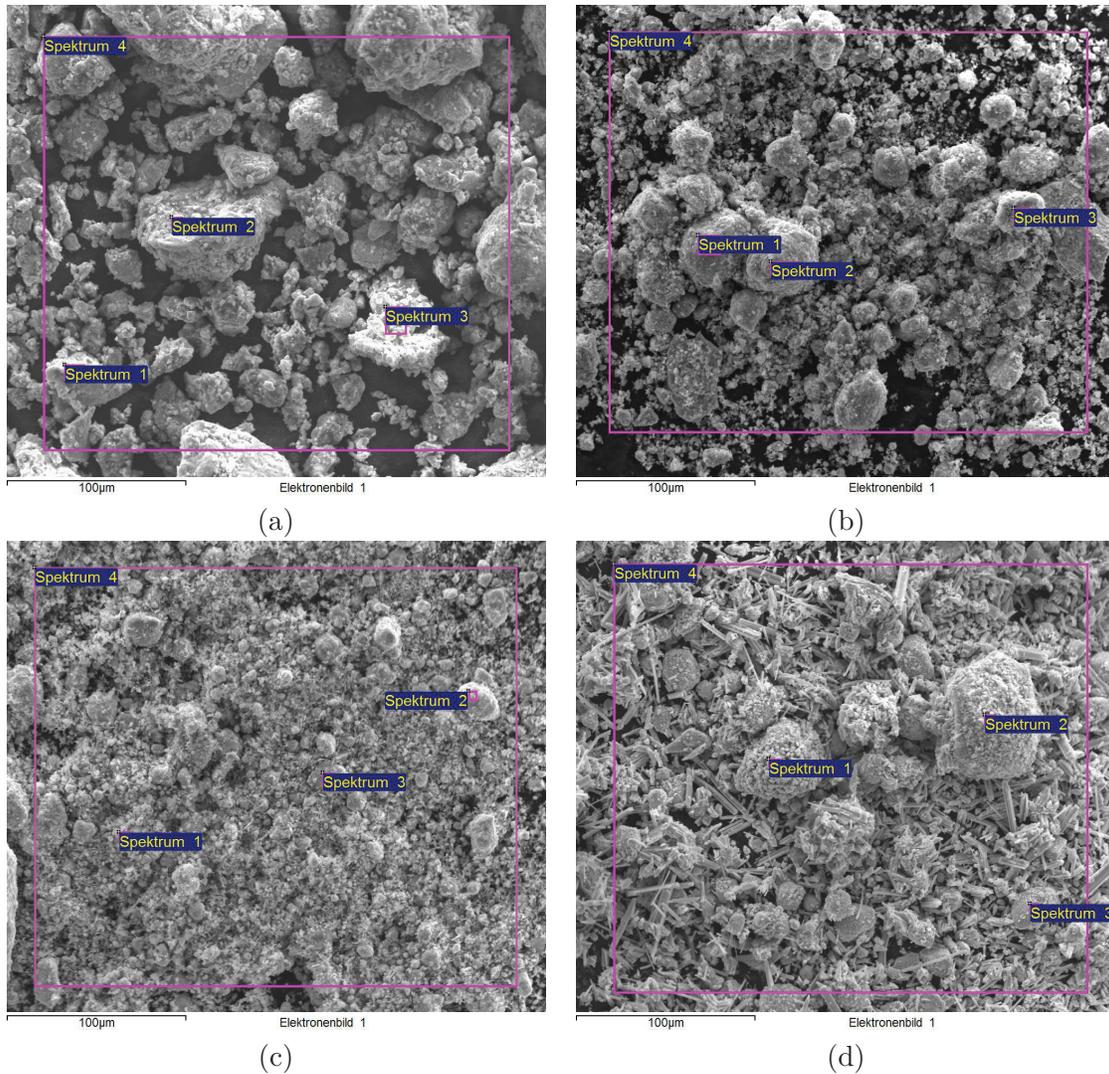


Abb. 4.31: REM-Aufnahmen der hergestellten Pulverproben bei unterschiedlicher Reaktionstemperatur: (a) 350 °C; (b) 450 °C; (c) 550 °C; (d) 650 °C

Die zur Abbildung 4.31 zugehörigen chemischen Analysen sind Tabelle 4.8 ersichtlich.

Tab. 4.8: Chemische Analyse – Herstellung Zinn(IV)-sulfid

	350 °C			450 °C		
Spektrum	S	Sn	Summe	S	Sn	Summe
Spektrum 1	79,42	20,58	100,00	35,36	64,64	100,00
Spektrum 2	75,29	24,72	100,00	35,46	64,54	100,00
Spektrum 3	65,39	34,61	100,00	32,57	67,43	100,00
Spektrum 4	60,64	39,36	100,00	35,21	64,79	100,00

Alle Resultate in Gew.-%

	550 °C			650 °C		
Spektrum	S	Sn	Summe	S	Sn	Summe
Spektrum 1	33,16	66,84	100,00	28,19	71,81	100,00
Spektrum 2	37,55	62,45	100,00	30,66	69,34	100,00
Spektrum 3	31,27	68,73	100,00	30,24	69,73	100,00
Spektrum 4	34,70	65,30	100,00	28,91	71,09	100,00

Alle Resultate in Gew.-%

Die Ergebnisse zeigen, dass bei einer Temperatur von 350 °C der Schwefel in größerer Menge vorliegt. Die hergestellten Proben bei einer Reaktionstemperatur von 450 °C und 550 °C weisen mit guter Übereinstimmung die chemische Zusammensetzung von Zinn(IV)-sulfid auf. Das heißt, bei den eingestellten Versuchsparametern (450 °C und 550 °C) lässt sich die Reaktion von Zinn(II)-sulfid und Schwefel zu Zinn(IV)-sulfid durchführen. Erfolgt die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 650 °C, so liegt laut chemischer Analyse eine Zusammensetzung vor, die Zinn(II)-sulfid entspricht. Es kann die Aussage getroffen werden, dass der Schwefel bei der eingestellten Temperatur von 650 °C aufgrund des hohen Dampfdrucks entweicht und nicht zur Verbindungsbildung zur Verfügung steht. Das ursprünglich eingesetzte Zinn(II)-sulfid bleibt zurück, während sich feststellen ließ, dass der Schwefel mit der Reaktionsgefäßinnenwand reagierte. Zusammenfassend stellt bei den Versuchen zur Herstellung von Zinn(IV)-sulfid die Temperaturabhängigkeit des Schwefeldampfdrucks den limitierenden Faktor dar. Auf der einen Seite sind hohe Temperaturen aufgrund der steigenden Reaktionsgeschwindigkeit erwünscht, welche aber auf der anderen Seite durch den Dampfdruck des Schwefels schwer realisierbar sind. Ein möglicher Lösungsvorschlag wäre die Verwendung eines Druckgefäßes, gefertigt aus einem Material, das keine Reaktion mit gasförmigem Schwefel eingeht und die Kontamination des entstehenden Zinn(IV)-sulfids verhindert. Abschließend sei zu erwähnen, dass durch eine gezielte Einstellung von Versuchsparameter und den gewählten Versuchsaufbau die Synthese von Zinn(IV)-sulfid aus Zinn(II)-sulfid und Schwefel möglich ist.

4.3.4 Metallsulfide

Die derzeitige Marktentwicklung bei der Solarzellenproduktion ist sehr stark von der Verknappung mancher Rohstoffe wie z.B. Indium und den damit verbundenen Kostenanstieg geprägt. Daher rücken verschiedenste Alternativmaterialien (Metallsulfide) wieder verstärkt in den Fokus des Interesses. Unter den Photovoltaik-Technologien haben die kristallinen Siliziumsolarzellen den größten Marktanteil. Dünnschichtsolarzellen gewinnen jedoch immer mehr an Bedeutung. Verbesserung der Homogenität in der Flächenbeschichtung, Verringerung der Schichtdicke der Absorber, die Erhöhung der Lichteinkopplung in die Zelle oder die Optimierung der Grenzflächen sind Herausforderungen, welche in Zukunft erheblichen Forschungsaufwand erfordern. Verschiedene Halbleitermaterialien auf Basis von Metallsulfiden werden in Form von neuen Technologien der Solarzellenherstellung für die Umwandlung von Sonnenenergie in elektrischen Strom bereits genutzt. Diese Metallsulfide, wie zum Beispiel Zinn(II)-sulfid, Kupfer(I)-sulfid oder Blei(II)-sulfid, gelten als vielversprechende Materialien für den Einsatz zur industriellen Produktion von Solarzellen. Aufgrund der Tatsache, dass der pyrometallurgische Herstellungsweg über die Synthese des jeweiligen Metalls mit Schwefel für die vorhin genannten Sulfide genutzt werden kann, wird nachfolgend auf diese sowie Tastversuche zu deren Erzeugung näher eingegangen. Aus den einzelnen Phasenbeziehungen der Metallsulfide geht hervor, dass es bei den Herstellungsprozessen zur Bildung verschiedener Zwischenprodukte kommen kann. Welche intermediär gebildeten Phasen entstehen, wird vor allem von den thermodynamischen Eigenschaften der entsprechenden Verbindungen vorgegeben. Aus diesem Grund sollen in den nachfolgenden Kapiteln auch die Stoffsysteme der relevanten binären Phasendiagramme vorgestellt und erklärt werden. Im Weiteren sind auch die Tastversuche zur Herstellung von verschiedenen Metallsulfiden wie Kupfer-, Wismut- und Bleisulfid näher beschrieben. Es wird gezeigt, dass die pyrometallurgische Erzeugungssroute eine Möglichkeit darstellt, die nachfolgend angeführten Metallsulfide herzustellen. Die Auswahl dieser Metallsulfide fand unter dem Aspekt ihres Einsatzgebietes und deren Verwendung statt. Zu den wichtigsten Anwendungsbereichen zählen die Photovoltaikindustrie in Form von Absorbermaterialien und die Bremsbelagsindustrie als Schmierstoffe.

Die Umsetzung der Erkenntnisse aus den Tastversuchen zur Produktion verschiedener Metallsulfide mit der konzipierten Anlage ist in später folgenden Kapiteln ausgeführt.

4.3.4.1 Kupfer(I)-sulfid (Cu_2S)

Kupfersulfid wird hauptsächlich zur Herstellung von CIGS-Solarzellen verwendet. CIGS (auch CIGSSe oder CIS) steht für $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$. Es erfolgt die Anwendung von Kombinationen aus diesen Elementen und diese zählen in der Photovoltaik derzeit zu den vielversprechendsten Absorbermaterialien für Dünnschichtsolarzellen. Die Herstellung von CIS-Solarzellen wird üblicherweise über die Abscheidung aus der Gasphase durchgeführt. Eine andere Möglichkeit, solche Solarzellen zu erzeugen, ergibt sich durch Aufbringen von Cu_xS - und anderen Schichten mit anschließender thermischer Behandlung, um gezielte Eigenschaften und chemische Zusammensetzungen einzustellen. Kupfer(I)-sulfid ist ein p-Typ-Halbleiter mit einer indirekten Bandlücke von 1,2 eV. Die Herstellung kann durch exotherme Umsetzung einer Mischung aus Kupferpulver und Schwefel erfolgen. In Abbildung 4.32 ist das Phasendiagramm Cu-S abgebildet. Kupfersulfide treten in verschiedenen Modifikationen auf. Die wichtigsten sind Chalkosin (Ch; Cu_2S), Covellin (Cv; CuS), Digenit (Dg; Cu_9S_5), Djurelit (Dj; $\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$) und Anilith (An; Cu_7S_4). Charakteristisch für das Phasendiagramm Cu-S ist das Vorhandensein von zwei Mischungslücken der schmelzflüssigen Phase. Die eine Mischungslücke liegt zwischen den beiden flüssigen Schmelzen L_1 und L_2 auf der kupferreichen Seite des Systems Cu-S und die andere zwischen den flüssigen Schmelzen L_2 und L_3 . Der stabile α -Ch wandelt sich ab einer Temperatur von ca. 103 °C in die Modifikation β -Ch um. Dg besitzt ein etwas breiteres Phasengebiet, welches auf der kupferreichen Seite durch die stöchiometrische Zusammensetzung Cu_2S und der Temperatur von 435 °C bis 1130 °C begrenzt ist und sich zwischen 435 °C und 1130 °C befindet. Der Anilith zeigt eine Beständigkeit bis zu einer Temperatur von ca. 75 °C. Die Modifikation Covellin ist bis zu einer Temperatur von 507 °C stabil und zersetzt sich bei weiterer Erhöhung. Die eutektische Temperatur des Systems liegt bei 1067 °C, die monotektische bei 1105 °C. Die stöchiometrische Zusammensetzung Cu_2S schmilzt bei 1130 ± 1 °C kongruent. Die Monotektikale, welche sich zwischen der Modifikation Digenit und der schwefelreichen Seite des Phasendiagramms befindet, liegt bei einer Temperatur von 813 °C. Der peritektische Zerfall des Covellit tritt bei 507 ± 2 °C auf [66].

Aufgrund der Tatsache, dass der pyrometallurgische Herstellungsweg über die Synthese des jeweiligen Metalls mit Schwefel für verschiedene Metallsulfide genutzt werden kann, wird nachfolgend auf den Tastversuch zur Erzeugung von Kupfer(I)-sulfid eingegangen. Als Versuchsaggregat diente wiederum ein Induktionstiegelofen mit einer Leistung von 80 kW. Die Schwefelzugabe zur Metallschmelze erfolgte portionsweise, um den Temperaturanstieg durch die exotherme Reaktion kontrollieren zu können. Da die Schmelztemperatur von Kupfer(I)-

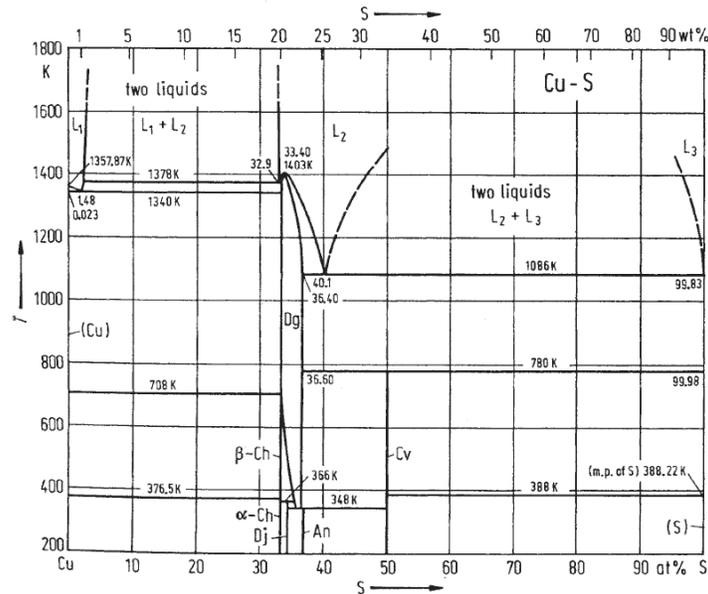


Abb. 4.32: Phasendiagramm Cu-S [67]

sulfid bei 1130 °C liegt, musste die vorgelegte Kupferschmelze auf einen Wert von ungefähr 1200 °C erhitzt werden, damit das durch die Reaktion gebildete Cu_2S schmelzflüssig vorliegt. Nach Versuchsende erfolgte ein Abgießen der gewonnenen Schmelze. Abbildung 4.33 zeigt den abgegossenen Probekörper im Halbschnitt. Deutlich sind die getrennt vorliegende Kupfer- und Kupfersulfidphase zu erkennen.

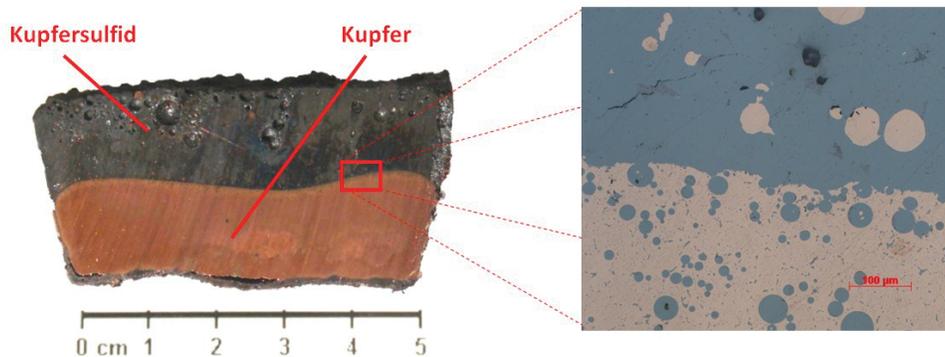


Abb. 4.33: Tastversuch Kupfer(I)-sulfid: (a) Halbschnitt abgegossener Block; (b) Lichtmikroskop-Aufnahme

Der abgegossenen Probekörper wurde mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops analysiert. Abbildung 4.34 zeigt die REM-Aufnahme der im Block entstandenen Phasen.

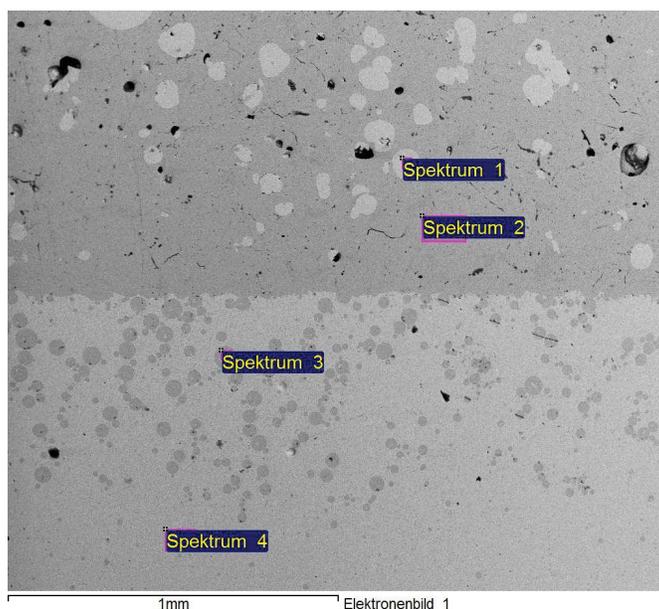


Abb. 4.34: REM-Aufnahme des Tastversuchs Kupfer(I)-sulfid

Die zur Abbildung 4.34 zugehörige chemische Analyse in Tabelle 4.9 bestätigt, dass die helle Phase Kupfer (Spektrum 1 und Spektrum 4) und die dunkelgraue Matrix Kupfer(I)-sulfid (Spektrum 2 und Spektrum 3) zuzuordnen ist. Die stöchiometrische Zusammensetzung von Kupfer(I)-sulfid (79,86 Gew.-% Cu; 20,14 Gew.-% S) wurde anhand der halbquantitativen REM/EDX-Analyse annähernd nachgewiesen.

Tab. 4.9: Chemische Analyse des erzeugten Kupfer(I)-sulfids im Induktionstiegelofen

Spektrum	S	Cu	Summe
Spektrum 1	0,00	100,00	100,00
Spektrum 2	23,85	76,15	100,00
Spektrum 3	23,81	76,19	100,00
Spektrum 4	1,48	98,52	100,00

Alle Resultate in Gew.-%

Zu den Tastversuchen im Induktionstiegelofen sei anzumerken, dass sich die pyrometallurgische Synthese aus Kupfer und Schwefel zu Kupfer(I)-sulfid realisieren lässt, jedoch durch die Chargierungsweise des Schwefels mit einer sehr niedrigen Ausbringungsrate.

4.3.4.2 Wismut(III)-sulfid (Bi_2S_3)

Um Solarzellen zu erhalten, die sich durch relativ niedrige Kosten der eingesetzten Materialien auszeichnen, wurde in der Vergangenheit vermehrt der Fokus auf Absorbermaterialien gelegt, welche eine annehmbare Leistung bei der Energiekonvertierung bei geringen Kosten erzielen. Als solches Material gilt auch Wismut(III)-sulfid. Die Energiebandlücke von Bi_2S_3 liegt nahe am Optimum und beträgt 1,7 eV [68, 69]. Wismut(III)-sulfid tritt in der stöchiometrischen Modifikation Bi_2S_3 auf. Abbildung 4.35 zeigt das Phasendiagramm Bi-S. Die Verbindung Bi_2S_3 wird bei 60 Mol.-% Schwefel gebildet und schmilzt kongruent bei einer Temperatur von 775 °C. Der Bi- Bi_2S_3 -Bereich im Phasendiagramm enthält ein Eutektikum, welches nahe am reinen Wismut liegt. Die Eutektikale liegt bei einer Temperatur von 270 °C. Das Bi_2S_3 -S-Gebiet weist eine Mischungslücke auf, in der zwei Schmelzen koexistieren. Die monotektische Temperatur liegt bei 727 °C. Nahe beim reinen Schwefel befindet sich auch ein Eutektikum. Der Schwefel zeigt zwei allotropen Formen; α -Schwefel (α -S), der bis zu einer Temperatur von 95,5 °C stabil ist und β -Schwefel (β -S), stabil von 95,5 °C bis zum Schmelzpunkt von 115,2 °C [70].

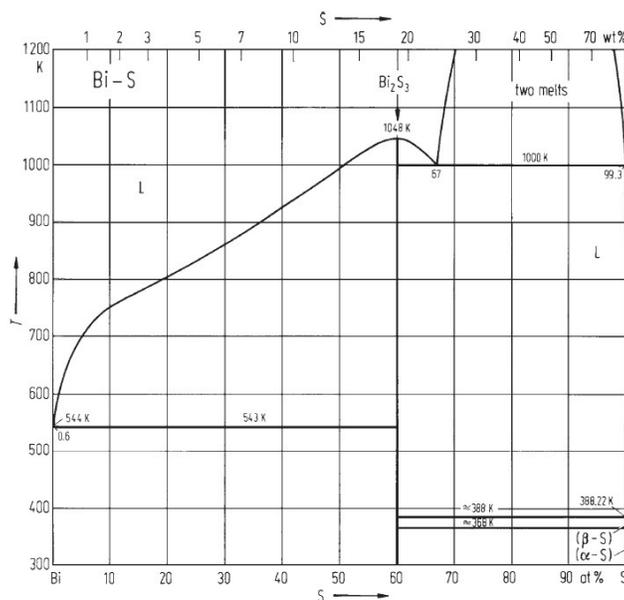


Abb. 4.35: Phasendiagramm Bi-S [71]

Nachfolgend wird auf den Tastversuch zur pyrometallurgischen Herstellung von Wismut(III)-sulfid eingegangen. Es erfolgte die portionsweise Zugabe von Schwefel in die Wismutschmelze. Als Versuchsaggregat diente ebenfalls ein Induktionstiegelofen mit einer Leistung von 80 kW. Die vorgelegte Wismutschmelze wurde wieder um etwa 100 °C über die Schmelztemperatur von

Wismut(III)-sulfid erhitzt, um das bei der Reaktion des Schwefels mit der Schmelze entstehende Wismut(III)-sulfid in flüssiger Phase zu erhalten. Nach Beendigung des Tastversuches erfolgte der Abguss der gewonnenen Schmelze. Abbildung 4.36 zeigt den erhaltenen Probekörper im Halbschnitt. Die Metall- und die Sulfidphase liegen nicht deutlich voneinander getrennt vor. Das Sulfid verteilt sich annähernd gleichmäßig über das gesamte Material.

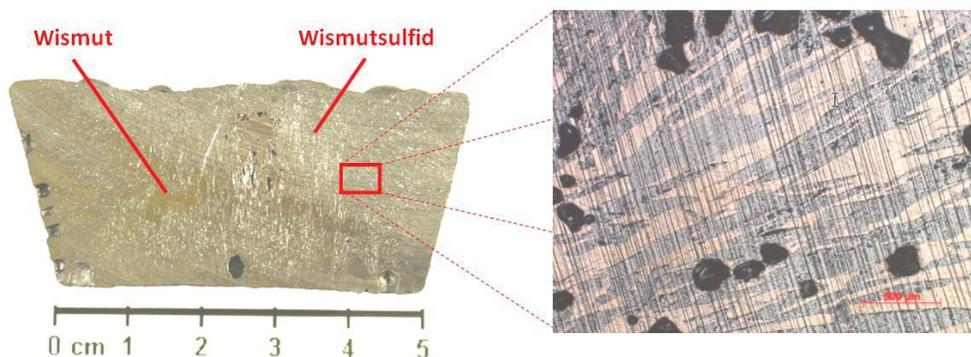


Abb. 4.36: Tastversuch Wismut(III)-sulfid: (a) Halbschnitt abgegossener Block; (b) LIMI-Aufnahme

Die Probe wurde mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops analysiert. Abbildung 4.37 zeigt die REM-Aufnahme der im abgegossenen Block entstandenen Phasen.

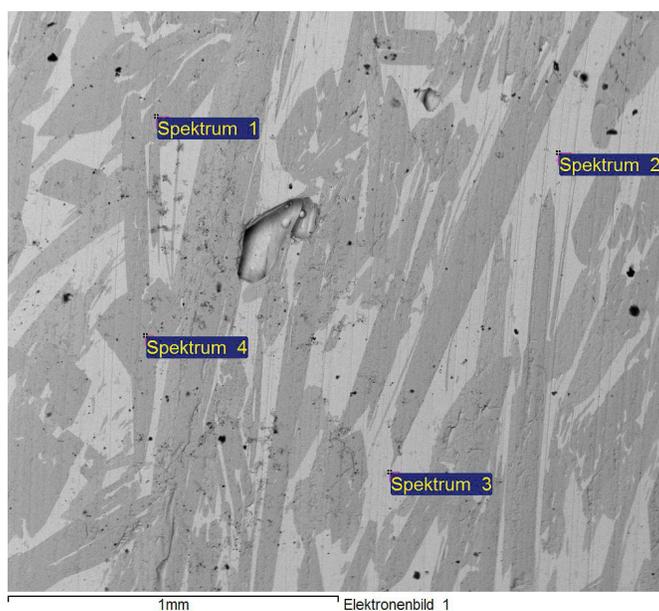


Abb. 4.37: REM-Aufnahme des Tastversuchs Wismut(III)-sulfid

Die zur Abbildung 4.37 zugehörige chemische Analyse in Tabelle 4.10 bestätigt, dass die helle Phase Wismut und die dunkelgraue Matrix Wismut(III)-sulfid ist. Die stöchiometrische Zusammensetzung von Wismut(III)-sulfid (81,29 Gew.-% Bi; 18,71 Gew.-% S) wurde anhand der halbquantitativen REM/EDX-Analyse annähernd nachgewiesen.

Tab. 4.10: Chemische Analyse des im Induktionstiegelofen erzeugten Wismut(III)-sulfids

Spektrum	S	Wi	Summe
Spektrum 1	22,22	77,78	100,00
Spektrum 2	0,00	100,00	100,00
Spektrum 3	0,00	100,00	100,00
Spektrum 4	22,79	77,21	100,00

Alle Resultate in Gew.-%

Es zeigt sich, dass die pyrometallurgische Synthese von Wismut(III)-sulfid aus Wismut und Schwefel möglich ist. Problematisch ist jedenfalls die geringe Ausbringungsrate beim Einrühren des Schwefels.

4.3.4.3 Blei(II)-sulfid (PbS)

Blei(II)-sulfid findet als Absorberschicht in Solarmodulen Verwendung. Dabei werden sehr dünne PbS-Schichten auf verschiedenen Substraten abgeschieden [72, 26]. PbS besitzt eine direkte Bandlücke von 0,41 eV [69]. Die Herstellung von Blei(II)-sulfid kann pyrometallurgisch durch exotherme Umsetzung einer Mischung aus Blei und Schwefel erfolgen. In Abbildung 4.38 ist das Phasendiagramm Pb-S abgebildet. Im System Pb-S bildet sich die Phase PbS mit einer sehr geringen Phasenbreite bei 50 Mol.-% Schwefel. PbS schmilzt kongruent bei einer Temperatur von 1115 °C. Im Gebiet von reinem Blei und reinem Schwefel befindet sich jeweils ein eutektischer Punkt. Das binäre System besitzt auch eine Mischungslücke im flüssigen Zustand bei einer Temperatur von über 800 °C im Bereich von 27,2 Gew.-% - 93,2 Gew.-% Schwefel. Der Schwefel liegt im festen Zustand in zwei allotropen Formen vor; α -Schwefel (α -S), der bis zu einer Temperatur von 95,5 °C stabil ist und β -Schwefel (β -S), stabil von 95,5 °C bis zum Schmelzpunkt von 115,2 °C [73, 74].

Aufgrund der Tatsache, dass der pyrometallurgische Herstellungsweg über die Synthese des jeweiligen Metalls mit Schwefel für verschiedene Metallsulfide genutzt werden kann, wird nachfolgend auf den Tastversuch im 80 kW Induktionsofen zur Erzeugung von Blei(II)-sulfid eingegangen. Die Schwefelzugabe zur Metallschmelze erfolgte portionsweise, um den Temperaturanstieg durch die exotherme Reaktion kontrollieren zu können. Da die Schmelztemperatur

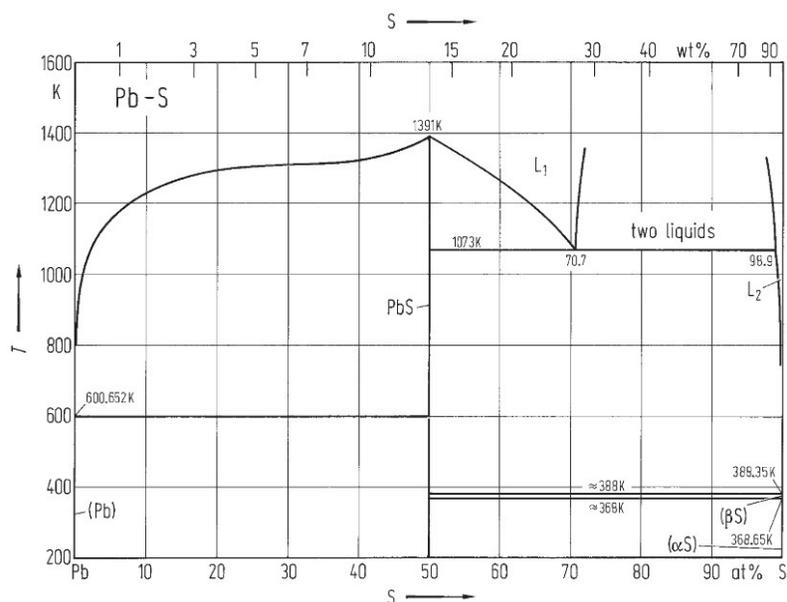


Abb. 4.38: Phasendiagramm Pb-S [75]

von Blei(II)-sulfid bei 1130 °C liegt, musste die vorgelegte Bleischmelze auf eine Temperatur von ungefähr 1200 °C erhitzt werden, damit das durch die Reaktion gebildete PbS schmelzflüssig vorliegt. Nach Versuchsende erfolgte ein Abgießen der gewonnenen Schmelze. Abbildung 4.39 zeigt den abgegossenen Probekörper im Halbschnitt. Deutlich sind die getrennt vorliegende Blei- und Bleisulfidphase zu erkennen.

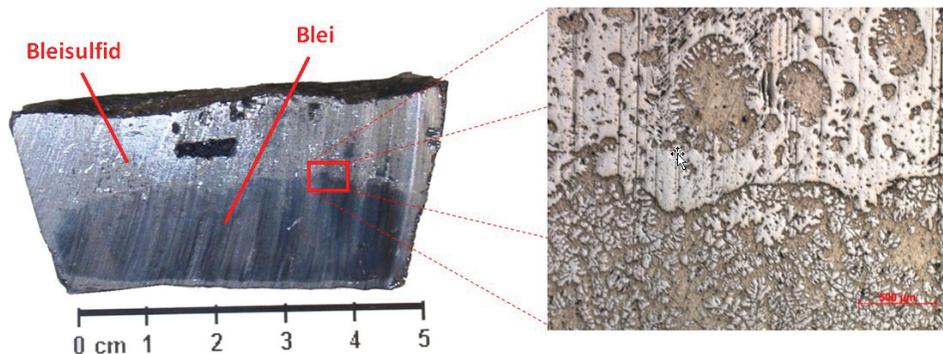


Abb. 4.39: Tastversuch Blei(II)-sulfid: (a) Halbschnitt des abgegossenen Blocks; (b) LIMI-Aufnahme

Der abgegossenen Probekörper wurde mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops analysiert. Abbildung 4.40 zeigt die REM-Aufnahme der im abgegossenen Block entstandenen Phasen.

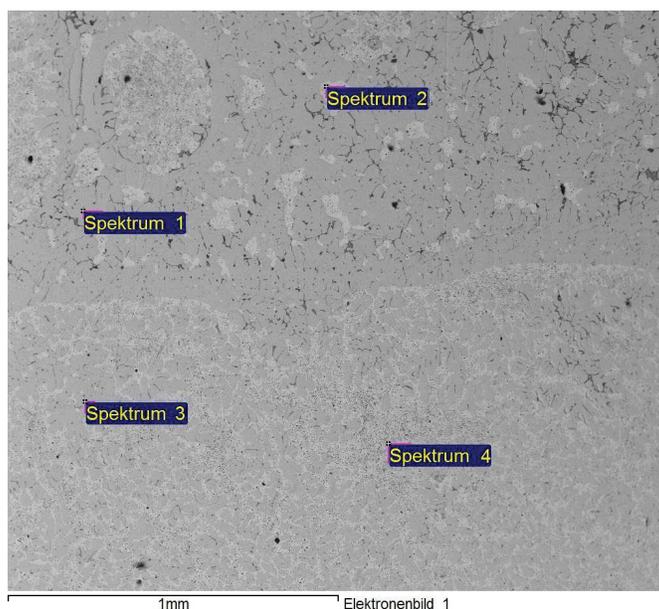


Abb. 4.40: REM-Aufnahme des Tastversuchs Blei(II)-sulfid

Die zur Abbildung 4.40 zugehörige chemische Analyse in Tabelle 4.11 bestätigt, dass die helle Phase der Rasterelektronenmikroskopaufnahme Blei (Spektrum 2 und Spektrum 4) und die dunkle Matrix Blei(II)-sulfid (Spektrum 1 und Spektrum 3) ist. Die stöchiometrische Zusammensetzung von Blei(II)-sulfid (86,60 Gew.-% Pb; 13,40 Gew.-% S) wurde anhand der halbquantitativen REM/EDX-Analyse annähernd nachgewiesen.

Tab. 4.11: Chemische Analyse des im Induktionstiegelofen erzeugten Blei(II)-sulfids

Spektrum	S	Pb	Summe
Spektrum 1	15,83	84,17	100,00
Spektrum 2	0,00	100,00	100,00
Spektrum 3	14,91	85,09	100,00
Spektrum 4	0,00	100,00	100,00

Alle Resultate in Gew.-%

Zu den Tastversuchen im Induktionstiegelofen sei anzumerken, dass die pyrometallurgische Synthese von Blei(II)-sulfid aus Blei und Schwefel möglich ist, jedoch die Umsetzungsrate durch die Einbringungsweise des Schwefels sehr gering ausfällt.

5 Untersuchungen im Pilotmaßstab

Die pyrometallurgische Prozessroute umfasst die Herstellung einer Metallchalkogenidschmelze aus deren Elementen. Dabei soll sich das Reaktionsprodukt aus der jeweilig gewünschten Metallchalkogenidphase ohne höhere Gehalte an Verunreinigungen zusammensetzen. Die erzielbare Qualität des Produktes hinsichtlich Reinheit stellt eines der wichtigsten Kriterien dar. Auch die Kontrollierbarkeit und Regelbarkeit der ablaufenden Reaktionen spielen bezüglich der Aspekte der Arbeitssicherheit eine wichtige Rolle. Bei der Wahl der Ausgangsstoffe, der anlagentechnischen Infrastruktur, Prozessführung, sowie der anfallenden Reststoffe sind umwelttechnische Aspekte nicht außer Acht zu lassen. Eine Möglichkeit der Maßstabsvergrößerung der Anlage sollte bereits bei der Planung berücksichtigt werden, um den Sprung vom Labor- über den Pilot- in den Industriemaßstab realisieren zu können. Bei der Betrachtung der wirtschaftlichen Seite des Aggregates sollte ein kontinuierlicher Prozess mit geringer anlagentechnischer Komplexität angedacht werden, um Investitions- und Produktionskosten auf ein Minimum zu senken. Basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen der Tastversuche und der Berücksichtigung der Anforderungen erfolgte die Planung im Pilotmaßstab. Die Anlage wurde so konzipiert, dass durch eine kontinuierliche Schwefelzufuhr in eine Metallschmelze die Reaktion zum jeweiligen Metallchalkogenid stattfindet und die erhaltene Schmelze nach vollständiger Umsetzung abgegossen, verdüst oder nach erfolgter Abkühlung auf die gewünschte Korngröße gemahlen werden kann. Die Prozessführung gestaltet sich folgendermaßen:

Der Schwefel wird in einem geeigneten Heizaggregat unter Inertgasatmosphäre verflüssigt. Die Temperatur des Heizaggregats muss so gewählt werden, dass sich eine niedrige Viskosität des flüssigen Schwefels einstellt (120 – 150 °C), um dann im nachfolgenden Prozessschritt einen Transport des Schwefels gewährleisten zu können. Der flüssige Schwefel lässt sich somit über eine beheizte Rohrleitung mittels einer zwischengeschalteten Pumpe zum eigentlichen Reaktionsgefäß, den Tiegel samt Aufbauten fördern. Mit der Pumpe wird eine genau definierte Menge an Schwefel dosiert. Die Ansteuerung und Regelung der Temperatur der Heizschläuche erfolgt entweder direkt über die Dosierpumpe oder extern über Schnittstellen. Der Tiegel samt Aufbauten befindet sich in einem Induktionsofen. Die Temperaturregelung erfolgt mittels eines

Thermoelements, welches in die Schmelze ragt. Im Tiegel wird das jeweilige Metall zur Bildung der Metallchalkogenide vorgelegt und über dessen Schmelztemperatur unter Inertgasatmosphäre induktiv erhitzt. Die Förderung des flüssigen Schwefels erfolgt über ein Dosierrohr in den unteren Bereich des Tiegels. Aufgrund der vorherrschenden Temperaturen im Tiegel samt Aufbauten verdampft der Schwefel im Bereich des Dosierrohres. An dessen Ausgang kommt es zur Reaktion des gasförmigen Schwefels mit der vorgelegten Metallschmelze. Als Reaktionsprodukt ergibt sich das jeweilige Metallchalkogenid. Durch den Einsatz eines Rührwerks gelingt es, die erzeugte Schmelze zu homogenisieren und eine größere Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen. Eine andere Möglichkeit wäre die Einbringung des Schwefels mittels Impeller in die Schmelze. Nach abgeschlossener Reaktion der beiden Reaktionspartner erfolgt entweder der zweite Prozessschritt, die Verdüsung, oder der Abguss der Metallchalkogenidschmelze mit anschließender Aufmahlung auf die gewünschte Korngröße. Im den nachfolgenden Kapitel wird detailliert auf die Einsatzstoffe des Prozesses, die einzelnen Anlagenkomponenten und sich ergebende Schwierigkeiten bei der Umsetzung der Prozessführung eingegangen.

5.1 Planung der Anlage

Als erster Schritt zur Umsetzung des pyrometallurgischen Konzepts erfolgte die Planung der Anlage mit Hilfe eines CAD-Programmes. Die wesentlichen Bestandteile lassen sich im Wesentlichen in drei Hauptkomponenten einteilen:

- Anlagentechnik zur Bereitstellung des Schwefels
- Aggregat zur kontinuierlichen Schwefelförderung
- Induktionsofen samt Reaktionsgefäß

Mittels CAD-Programm wurde die Konstruktion der Anlage vom Entwurf bis hin zur Fertigung und Umsetzung im Labormaßstab Schritt für Schritt begleitet. Durch dieses Tool war es möglich, Anlagenkomponenten vor der Fertigung zu optimieren und anzupassen, um nachträgliche Schwierigkeiten bei der Umsetzung der Anlage im Vorhinein weitgehend zu vermeiden. Als Resultat erfolgte eine deutliche Verringerung des Zeit- und Kostenaufwandes bei der Realisierung des pyrometallurgischen Verfahrenskonzepts. Nachfolgend sind die Hauptkomponenten der Anlage dargestellt. Abbildung 5.1 zeigt das 3D-Modell der Anlagentechnik zur Bereitstellung des Schwefels im Schnitt.

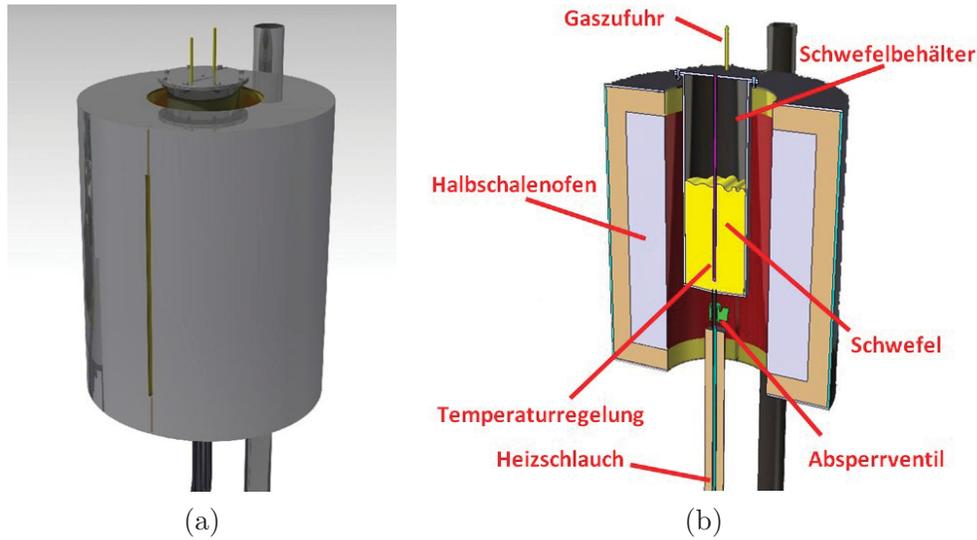


Abb. 5.1: Anlagentechnik zur Bereitstellung des Schwefels: (a) Halbschalenofen mit Schwefelbehälter; (b) Vollschnitt des Halbschalenofens mit Schwefelbehälter

Der Schwefelbehälter wird mit Hilfe eines widerstandsbeheizten Halbschalenofens auf Temperatur gebracht. Am Behälter sind die Anschlüsse für die Gaszu- und abfuhr und die Messstelle für die Temperaturregelung befestigt. Der auf Temperatur gebrachte verflüssigte Schwefel wird über ein Absperrventil und einen Heizschlauch aus dem Schwefelbehälter geleitet. Die Förderung des Schwefels erfolgt mittels einer Dosierpumpe (Zahnradpumpe). In Abbildung 5.2 ist die Pumpe samt Ventile, Verbindungsleitungen und Beheizung des Ölbehälters dargestellt.

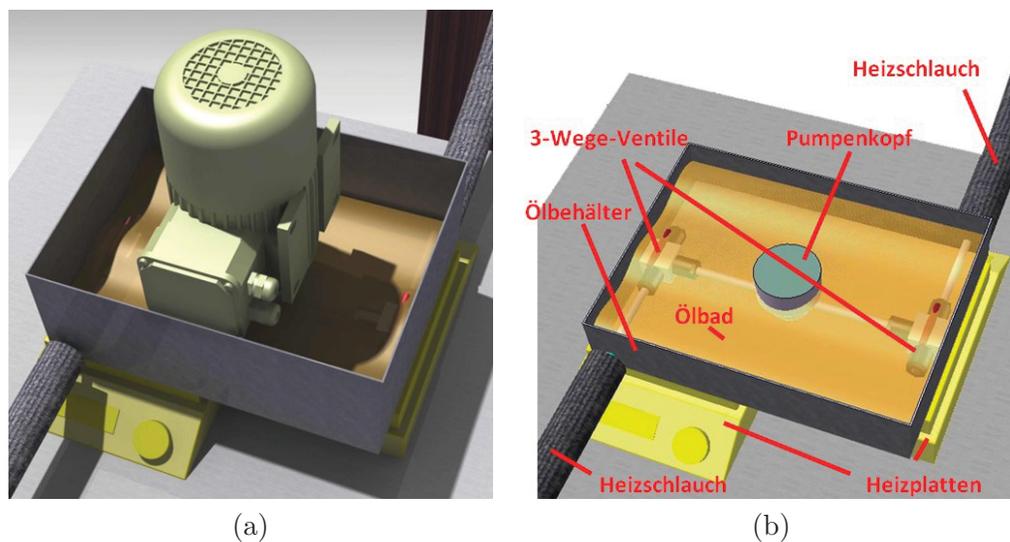


Abb. 5.2: Aggregat zur kontinuierlichen Schwefelförderung: (a) Ölbehälter samt Dosierpumpe; (b) Schnitt des Behälters samt Dosierpumpe

Der Schwefel wird mittels Dosierpumpe zum Reaktionsgefäß gefördert. Die Pumpe befindet sich in einem mit Heizplatten beheizten Ölbad. Grund dafür ist die Notwendigkeit, den Pumpenkopf auf einer bestimmten Temperatur, und den Schwefel im flüssigen Zustand zu halten. Im Induktionsofen befindet sich das Reaktionsgefäß, welches aus einem Tiegel samt Haube besteht. Abbildung 5.3 zeigt die 3D-Darstellung des verwendeten Induktionsofens und des Reaktionsgefäßes.

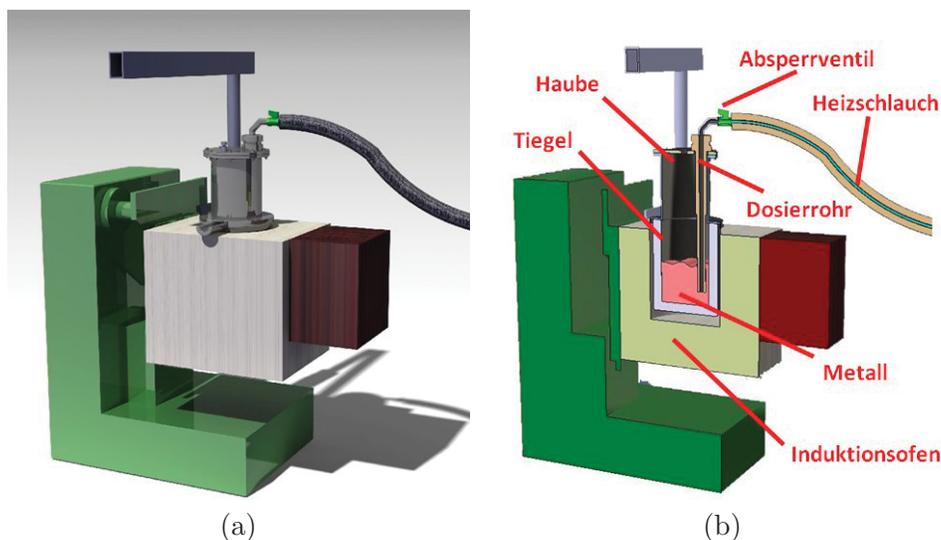


Abb. 5.3: 3D-Darstellung des Induktionsofens: (a) Induktionsofen mit Reaktionsgefäß; (b) Vollschnitt des Induktionsofens und Reaktionsgefäßes

Im Induktionsofen befindet sich der Tiegel, indem das jeweilige Metall zur Bildung der Metallchalkogenide vorgelegt ist. Die Haube, die dem Tiegel aufgesetzt ist, nimmt das Dosierrohr zum Einleiten des Schwefels in die Schmelze und die Vorrichtung zur Temperaturregelung auf. Am Haubeneingang befindet sich ein zusätzliches Absperrventil, um die Demontage des Heizschlauches zu ermöglichen. In Abbildung 5.4 ist die gesamte 3D-Darstellung der geplanten Anlage zur Herstellung einer Metallchalkogenidschmelze ersichtlich.

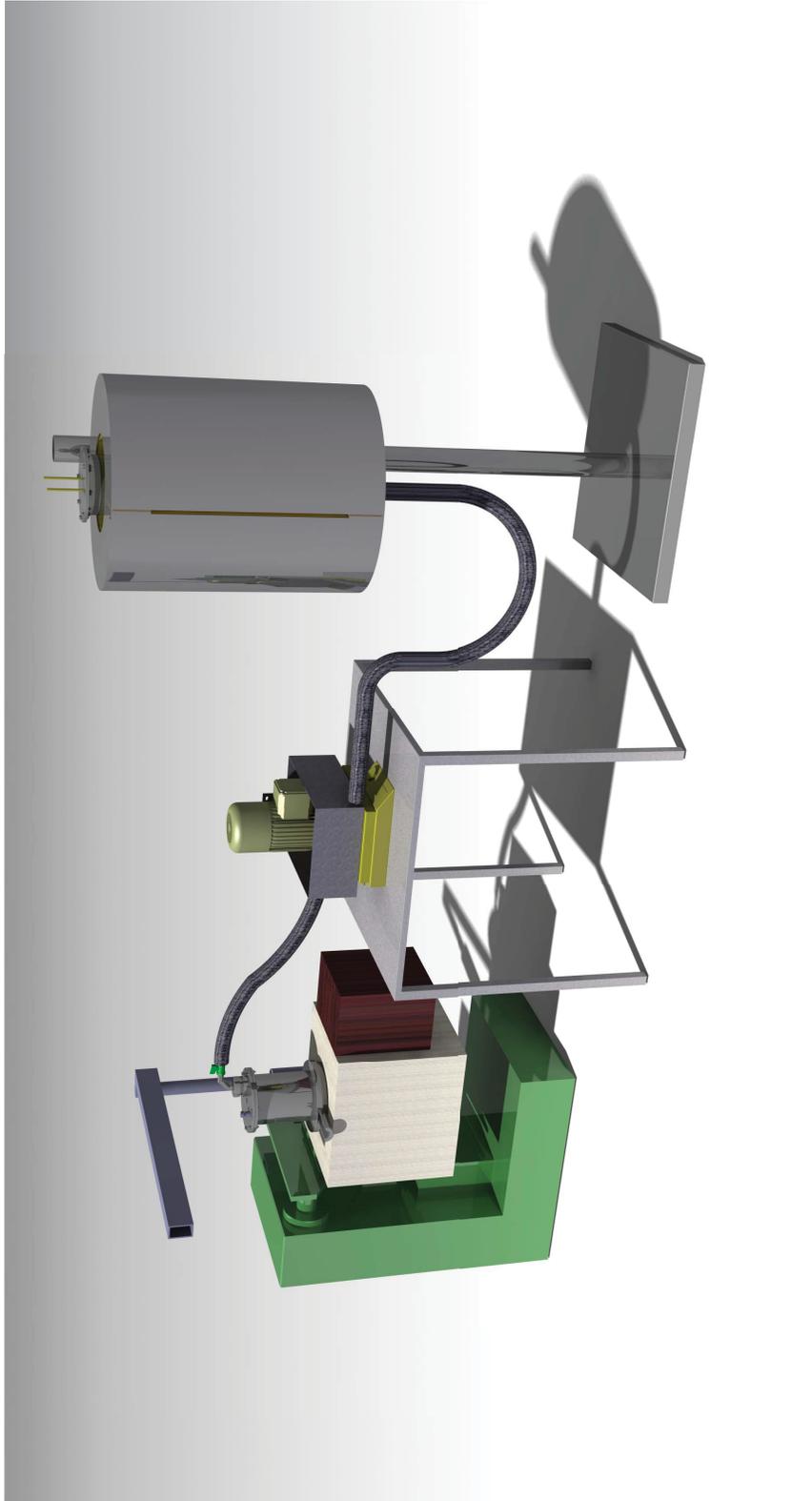


Abb. 5.4: 3D-Darstellung der Anlage zur Herstellung von Metallchalkogeniden

Nach durchgeführter Planung der Anlage erfolgten die Fertigung der einzelnen Komponenten und der Zusammenbau. Zusätzlich wurden noch Mess- und Regelungssysteme installiert, um verschiedene Prozessgrößen wie Temperaturen oder die Fördermenge der Dosierpumpe aufzuzeichnen und regeln zu können.

5.2 Einsatzstoffe

Um die einzelnen Anlagenkomponenten richtig auslegen zu können, ist vor allem die Kenntnis der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Einsatzstoffe von großer Bedeutung. Die wesentlichen Einsatzstoffe zur Erzeugung des jeweiligen Metallchalkogenids sind auf der einen Seite der Schwefel, welcher als Sulfidisierungsmittel dient und andererseits das vorgelegte Metall. Weiters finden noch Spülgase wie Argon oder Stickstoff Verwendung, um eine möglichst inerte Atmosphäre einzustellen. Nachfolgend werden die wichtigsten Materialien, welche in der Anlage zum Einsatz kommen, näher erklärt.

5.2.1 Metall

Beim Metall, welches zur Bildung des jeweiligen Metallchalkogenids eingesetzt wird, ist die Kenntnis der Stoffeigenschaften ein wichtiger Faktor. Eigenschaften wie Dichte, Schmelzpunkt, Siedepunkt, Wärmeleitfähigkeit, Dampfdruck, spezifische Wärme, Verhalten der Metalle an der Luft und beim Erhitzen, gegenseitige Löslichkeiten, etc. beeinflussen den Gesamtprozess in großem Maße. Ein weiterer wichtiger Punkt sind die durch die Reaktionen des Metalls mit dem Schwefel entstehenden und freigesetzten Energie- und Wärmemengen, welche in Hinblick auf die Regelbarkeit des Prozesses kontrolliert werden müssen. Um die Energie- und Wärmemengen im Vorfeld abschätzen zu können, erfolgte die Erstellung von Material- und Energiebilanzen.

5.2.2 Schwefel

Die Zufuhr des Schwefels in die jeweilige Metallschmelze erfolgt kontinuierlich. Da aufgrund der Eigenschaften des Schwefels sich die anlagentechnische Umsetzung als nicht trivial erweist, wird nachfolgend kurz auf die wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften des Schwefels eingegangen, welche von besonderer Bedeutung bei der Verarbeitung und Förderung sind. Diese Eigenschaften sind vor allem bei der anlagentechnischen Umsetzung der kontinuierlichen Schwefelzufuhr zu berücksichtigen. Schwefel reagiert mit fast allen Elementen außer z. B. mit

Iod und den Edelgasen. Wird von der Lagerung des Schwefels ausgegangen ist zu beachten, dass dieser unter Einwirkung von Feuchtigkeit zu Schwefelsäure und Schwefeldioxid reagiert. Damit verbunden tritt Korrosion auf und es kann zu Beschädigungen der Lagerbehälter kommen. Bei einer Temperatur von 250 °C entzündet sich der Schwefel an Luft. Liegt eine SO₂-haltige Atmosphäre vor, so wird die Entzündungstemperatur weiter nach oben verschoben. Die Tabelle 5.1 zeigt physikalisch-chemische Daten von Schwefel.

Tab. 5.1: Physikalisch-chemische Daten von Schwefel [76]

Temperatur [°C]	120	140	158	160	180	187	200	300
Dyn. Viskosität [Pas]	0,02	0,01	0,01	5,95	86,30	93,00	78,86	3,72
Dichte $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$ im festen Zustand: α -Form: 2070; β -Form: 1960; μ -Form: 1920								
Temperatur [°C]	115	125	150	200	250	300	350	400
Dichte $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	1808	1801	1780	1756	1728	1697	1666	1638
Temperatur [°C]		125	200	300	400			
Oberflächenspannung $\left[\frac{nN}{m}\right]$		58,1	52,3	47,0	41,1			
Temperatur [°C]	150	160	200	250	300	350	400	
Spez. Wärme $\left[\frac{J}{gK}\right]$	1,08	1,87	1,11	1,08	1,11	1,13	1,16	
Temperatur [°C]		140	160	180	200	210		
Therm. Leitfähigkeit $\left[\frac{W}{mK}\right]$		0,13	0,14	0,14	0,15	0,16		

Fester Schwefel tritt in verschiedenen allotropen Formen auf. Unter Normalbedingungen liegt dieser in der rhombischen α -Form vor (ringförmige S₈-Moleküle). Erfolgt eine langsame Erwärmung auf 95,5 °C, geht die α -Form in die β -Modifikation (ringförmige S₈-Moleküle) über. Die β -Modifikation ist fast farblos und kristallisiert monoklin. Diese Modifikation bleibt bis zum Erreichen einer Temperatur von 119 °C stabil, danach kommt es zum Schmelzen. Erfolgt ein Abkühlen des Schwefels, wandelt sich dieser bei Unterschreiten einer Temperatur von 95,5 °C wieder in die feste α -Form um. Beim Aufheizen des α -Schwefels mit einer größeren Aufheizrate, wird der Übergang zur monoklinen Modifikation unterdrückt und der Schwefel beginnt sich bei einer Temperatur von 114,5 °C direkt zu verflüssigen. Im flüssigen Aggregatzustand treten drei Modifikation auf:

- λ -Schwefel
- π -Schwefel
- μ -Schwefel

Die bei 119 °C entstehende hellgelbe, dünnflüssige Schmelze (π -Schwefel) liegt vorerst noch in Form von S_8 -Molekülen vor. Nach einiger Zeit (mehreren Stunden) spalten sich die S_8 -Ringe auf und es werden Fremdmoleküle gebildet (S_7 -, S_8 -, S_9 -Moleküle). Die Modifikation wird λ -Schwefel genannt. Diese Bildung führt zu einer Schmelzpunktniedrigung auf 114,5 °C. Bei weiterer Erwärmung des Schwefels bis zu einer Temperatur von 160 °C kommt es zu einer kontinuierlichen Zunahme der Viskosität. Es entsteht der sogenannte μ -Schwefel mit rotbrauner Farbe. Abbildung 5.5 zeigt die molekulare Zusammensetzung des Schwefels im Temperaturbereich zwischen 120 °C und 340 °C

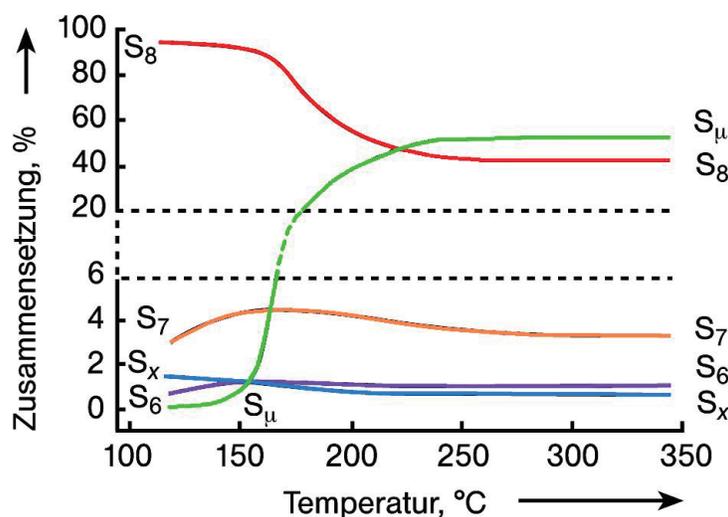


Abb. 5.5: Molekulare Zusammensetzung des Schwefels im Temperaturbereich von 120 °C bis 340 °C [76]

Dabei erfolgt ein Öffnen der S_8 -Ringe, welche sich zu hochmolekularen Schwefelketten unter Bildung von Biradikalen zusammenschließen. Wird weiter erhitzt, erreicht die Viskosität der Schmelze bei 187 °C ihr Maximum und nimmt dann bei weiterer Erhöhung der Temperatur wieder ab, da die langkettigen Moleküle wieder zu kurzkettingen zerfallen. Der Siedepunkt von Schwefel liegt bei einer Temperatur von 444,6 °C. Die Schwefelmoleküle bilden in der Gasphase mit zunehmender Temperatur S_6 -, S_4 - und dann S_2 -Moleküle. Ab einer Temperatur von 2000 °C liegt Schwefel im atomaren Zustand vor. In Abbildung 5.6 ist die molekulare Zusammensetzung des Schwefels im Temperaturbereich zwischen 300 °C und 1000 °C ersichtlich.

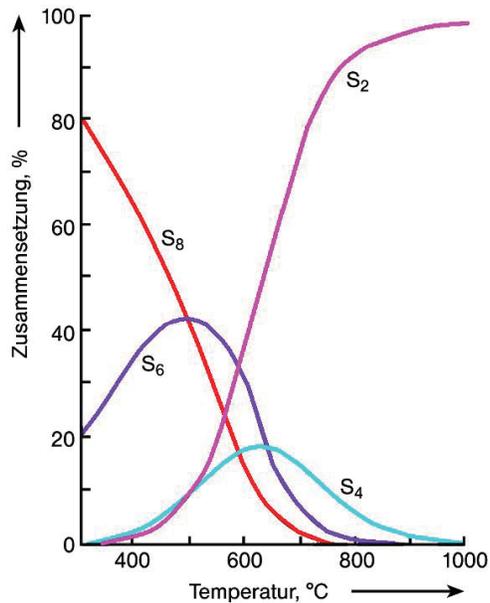


Abb. 5.6: Molekulare Zusammensetzung des Schwefels im Temperaturbereich von 300 °C bis 1000 °C [76]

Weitere Eigenschaften des Schwefels sind die sehr geringe Wärme- und elektrische Leitfähigkeit, die bei Transportvorgängen aufgrund von Aufladungsvorgängen wesentlich sind.

5.3 Anlagentechnik zur Bereitstellung des Schwefels

Von großer Bedeutung für die anlagentechnische Umsetzung der kontinuierlichen Zufuhr ist die veränderliche Viskosität des Schwefels bei Temperaturerhöhung. Der Schwefel besitzt bei einer Temperatur von 119,5 °C eine Viskosität von 0,017 Pas. Bei Erhöhung der Temperatur nimmt die Viskosität bis zu 157 °C weiter ab und steigt dann außerordentlich steil bis zu einem Wert von 187 °C, wo das Maximum liegt. Die Schmelze wird zäh und dickflüssig. Bei weiterer Erhitzung Richtung Siedepunkt des Schwefels fällt die Viskosität wieder ab. Um eine kontinuierliche Schwefelzufuhr garantieren zu können, ist es von Vorteil, eine möglichst niedrige Viskosität während des Prozesses einzustellen, welche auch eine große Rolle für die korrekte Auslegung von Pumpen zur Förderung des Schwefels spielt. Abbildung 5.7 zeigt die Viskosität des Schwefels in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Wasserdampf-Partialdruck.

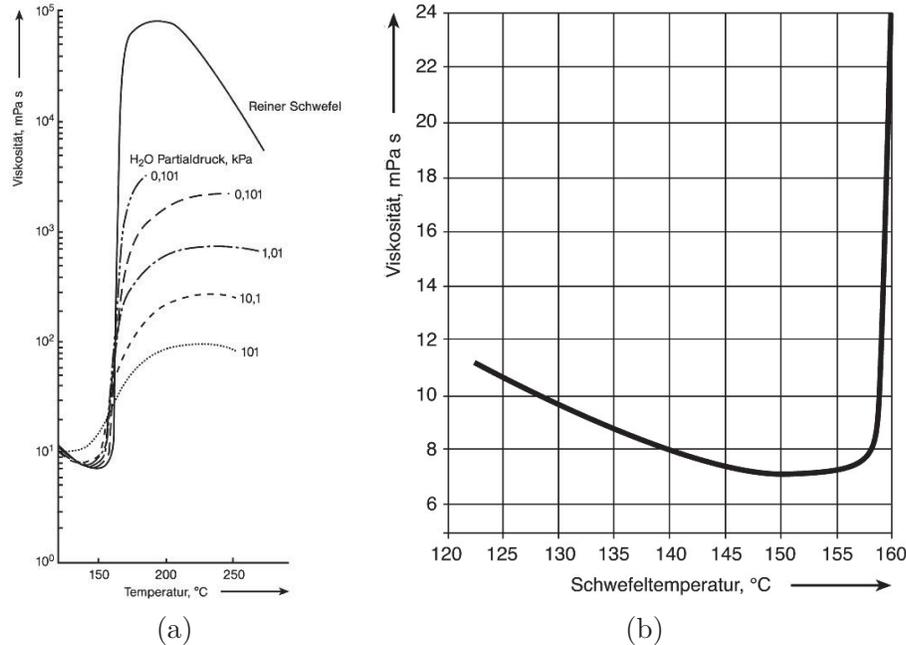


Abb. 5.7: Viskosität des flüssigen Schwefels: (a) in Abhängigkeit von Temperatur und H₂O-Partialdruck; (b) in Abhängigkeit von Temperatur [76]

Aus der Abhängigkeit der Viskosität des Schwefels von der Temperatur ergibt sich ein Temperaturfenster, in welchem der Schwefel im flüssigen Aggregatzustand transportiert werden kann. In einem Bereich von 130 °C – 150 °C liegt die Schwefelschmelze mit ausreichender Sicherheit flüssig vor, und die geringe Viskosität wirkt sich z. B. positiv auf Pumpvorgänge zum Transport der Schmelze aus. Die Überlegungen der kontinuierlichen Schwefelzufuhr gingen im Rahmen der Arbeit dahin, dass die Chargierung des Schwefels in das Metallbad mittels eines Vorlagebehälters und einer geeigneten Pumpe realisiert werden sollte, da Flüssigkeiten wesentlich leichter dosierbar und förderbar sind als Feststoffe.

Der Behälter zur Verflüssigung des Schwefels wurde zylindrisch ausgeführt, wobei die Möglichkeit der Begasung besteht. Der feste Schwefel wird von oben durch eine Öffnung, welche gasdicht verschlossen werden kann, in den Schwefelbehälter chargiert. Das Aufschmelzen des chargierten Schwefels im Behälter muss unter Inertgasatmosphäre erfolgen, um einerseits durch Einwirkung von Feuchte die Reaktion zu Schwefelsäure und Schwefeldioxid zu unterbinden und andererseits bei Anwesenheit von Luft die Selbstentzündung zu verhindern. Die Beheizung des Schwefelbehälters geschieht mittels eines widerstandsbeheizten Halbschalenofens. Abbildung 5.8 zeigt den Schwefelbehälter samt Ofen.



Abb. 5.8: Schwefelbehälter mit dem Halbschalenofen

Die Regelung der Temperatur im Inneren des Schwefelbehälters wird über die Steuerung des Halbschalenofens automatisch durchgeführt. Die Temperaturmessstelle befindet sich dabei knapp über dem Auslass des Behälters. Am Auslass befindet sich ein Ventil, welches den Schwefelbehälter absperren kann. Weiters ist ein zusätzliches Thermoelement am Ventil angebracht, um sicher zu stellen, dass sich beim Austritt aus dem Behälter die Temperatur im vorhin genannten Temperaturfenster (130 °C – 150 °C) eingestellt hat. Direkt an das Ventil schließt der beheizte PTFE-Schlauch (Polytetrafluorethylen-Schlauch) an, welcher über das beheizte Ölbad mit der Zahnradpumpe verbunden ist.

5.4 Aggregat zur kontinuierlichen Schwefelförderung

Um den Schwefeltransfer zu bewerkstelligen, erfolgte die Auswahl einer Zahnradpumpe (AxFlow GmbH), die mittels Magnetkupplung angetrieben wird. Zum Schutz gegen Korrosion, Temperaturschocks und etwaiger Kontamination des Pumpenmediums von außen sind die internen Magnete eingekapselt. Die Zahnradpumpe ist für verschiedene Anwendungsgebiete wie z. B. für die Abwasser- und Wasserbehandlung, den Transport von Säuren, die Dosierung von Chemikalien und Farbstoffen sowie für den Transport von Flüssigkeiten in der Halbleiterindustrie geeignet. Der MICROPUMP Dosier-Zahnradpumpenkopf der Serie GA ist mit einem Saugschuh ausgestattet, der es ermöglicht, mit nahezu keinem Schlupf für eine sehr genaue Dosierung zu sorgen. Das Pumpengehäuse und die Pumpenwelle bestehen bei der eingesetzten Pumpe

aus Edelstahl. Die Zahnräder sind aus dem Werkstoff PPS (Polyphenylensulfid) gefertigt. PPS zeichnet sich durch hohe Temperaturbeständigkeit, Steifigkeit, Festigkeit und sehr gute Chemikalienbeständigkeit aus. Es ist ein thermoplastischer Hochtemperaturkunststoff und besitzt einen Schmelzpunkt von ca. 285 °C. Die variable Drehzahlsteuerung der Zahnradpumpe erfolgt über die Pumpensteuerung durch einen Frequenzumrichter. Die technischen Daten der Zahnradpumpe sind aus Tabelle 5.2 zu entnehmen.

Tab. 5.2: Technische Daten der Zahnradpumpe

	Fördermenge [$\frac{ml}{U}$]	Max. Förderdruck [bar]	Viskosität [mPas]	Temperatur [°C]	Drehzahl [min^{-1}]
Saugschuhdesign	0,81 – 3,48	bis ca. 8,5	bis ca. 1500	-46 – 122	bis ca. 6000

Die kompakte Bauweise und einfache Wartung waren auch Gründe für die Entscheidung, die kontinuierliche Schwefelzufuhr über die Zahnradpumpe zu realisieren. Die Pumpenkennlinien für verschiedene Zahnradpumpen der Serie GA sind in Abbildung 5.9 dargestellt. Für den Transport des flüssigen Schwefels wurde das Modell des Pumpenkopfes GA-X21.PFS.A ausgewählt. Die Kennlinie des verwendeten Pumpenkopfes ist in Abbildung 5.9 rot gekennzeichnet.

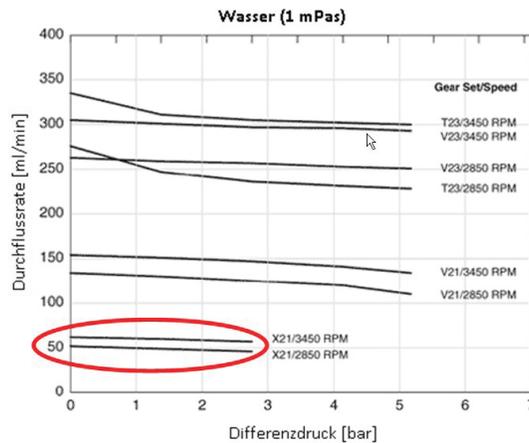


Abb. 5.9: Pumpenkennlinien der Zahnradpumpen Serie GA

Die Vorgaben für den Pumpenkopf waren eine Fördermenge von $0 - 1 \frac{l}{h}$ bei einer Förderhöhe von max. 1 bar, einer Viskosität des Schwefels von ca. 8 mPas und einer Temperatur von 130 – 150 °C. Abbildung 5.10 zeigt den verwendeten Pumpenkopf zur Förderung des flüssigen Schwefels.

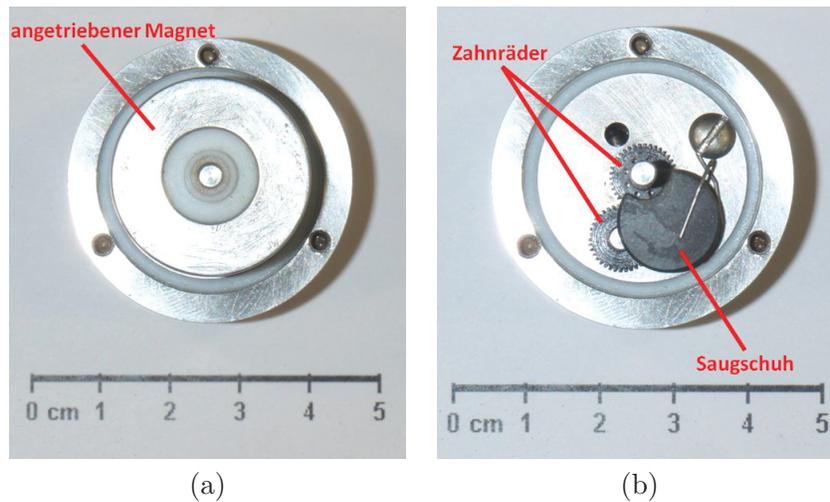


Abb. 5.10: Pumpenkopf GA-X21.PFS.A: (a) mit angetriebenem Magnet; (b) ohne Magnet

Wie auch schon beim Schwefelbehälter ist es notwendig, den gesamten Pumpenkopf auf Temperatur zu bringen, um einerseits das Auskristallisieren des Schwefels zu verhindern und andererseits einen reibungslosen Schwefeltransport zu ermöglichen. Dabei ist darauf zu achten, dass der gesamte Pumpenkopf während der Versuche auf Temperatur gehalten wird (130 °C – 150 °C). Ist dies nicht der Fall, so können Beschädigungen durch Ausbrechen der Zahnräder auftreten und die Schwefelförderung kommt zum Erliegen. In Abbildung 5.11 ist ein defektes Zahnrad dargestellt. Die Zahnausbrüche rühren daher, dass sich in der Pumpenkammer fester Schwefel bildete oder sich feste Verunreinigungen ansammelten. Durch das weitere Antreiben über die Antriebswelle erfolgt ein Ausbrechen einzelner Zähne und letztendlich tritt ein Stillstand der Zahnradpumpe ein.

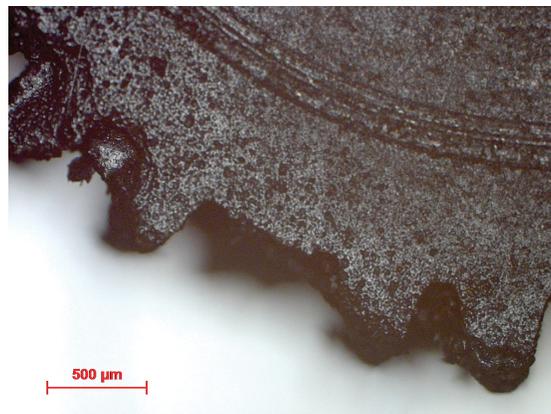


Abb. 5.11: Defektes Zahnrad aufgrund ausgebrochener Zähne

Die Erwärmung des Pumpenkopfes wird mittels elektrischer Heizplatten, welche das in einer isolierten Stahlwanne befindliche Wärmeträgeröl auf Temperatur bringt, durchgeführt (siehe Abbildung 5.12).

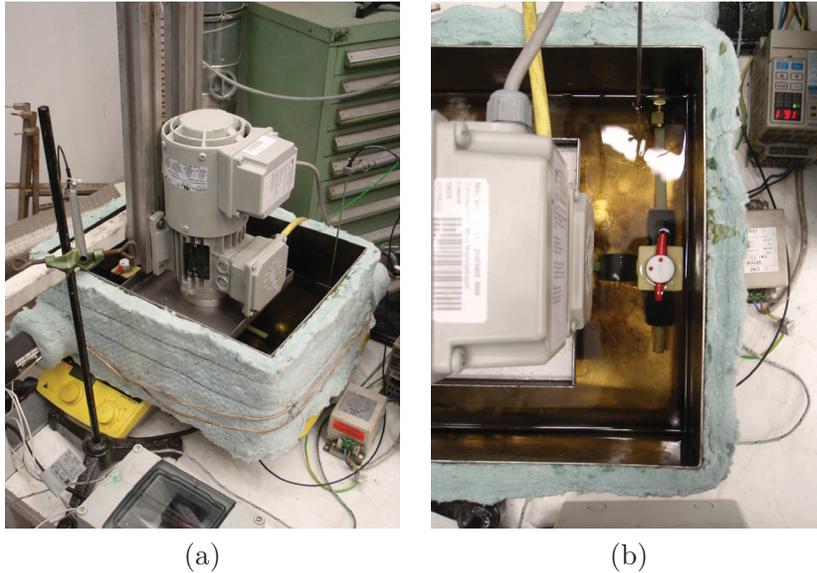


Abb. 5.12: Darstellung des Ölbad: (a) Seitenansicht des Ölbad; (b) Aufsicht mit 3-Wegeventil

Der Pumpenkopf ragt dabei zur Gänze in das Ölbad. Durch rotierende Rührknochen im Ölbad kommt es zu einer erzwungenen Konvektion, die einerseits für eine homogene Temperaturverteilung sorgt und andererseits den Aufheizvorgang beschleunigt. Um Spülvorgänge des Pumpenkopfes durchführen zu können, sind zusätzlich 3-Wegeventile eingebaut, die sich ebenfalls im Ölbad befinden. Durch diese kann der gesamte Pumpenkopf gespült und gereinigt werden. Dabei ist darauf zu achten, dass das eintretende Spülmedium auf eine Temperatur über dem Schmelzpunkt von Schwefel gebracht werden muss, um das Erstarren des restlichen im Pumpeninneren enthaltenen Schwefels zu vermeiden. Vor der nächsten Inbetriebnahme der Pumpe ist es wieder notwendig eine vollständige Aufheizung durchzuführen, um einen störungsfreien Betrieb der Zahnradpumpe zu ermöglichen. Zusätzlich zu den Heizplatten werden die Durchführungen an beiden Seiten der Stahlwanne mit einer Heizschnur auf Temperatur gehalten, um ein Erstarren des Schwefels an diesen Verbindungsstellen zu verhindern. Die Heizschnur besteht aus einem mit Glasseide isolierten Heizleiter mit einer maximalen Einsatztemperatur von 450 °C. Die Schnur zeichnet sich durch eine hohe Flexibilität und sehr geringen Wickelradius aus. Die Regelung erfolgt über einen Temperaturregler, der die Isttemperatur der Messstelle über einen Fe-CuNi-Flachfühler misst.

Beim Transport des Schwefels mittels Pumpe vom Schwefelbehälter zum eigentlichen Reaktionsgefäß kommen Heizschläuche zum Einsatz. Diese bestehen aus einem druckfesten und chemikalienresistenten PTFE-Innenschlauch mit aufgewickeltem Heizleiter und Temperatursensor, welcher mit verschiedenen Isolationsschichten ummantelt ist. Die Temperaturregelung erfolgt über einen mikroprozessorgesteuerten Regler. Die Temperatur der Heizschläuche sollte wiederum im Bereich von 130 °C – 150 °C liegen.

5.5 Induktionsofen samt Reaktionsgefäß

Im Induktionsofen (siehe Abbildung 5.13) wird das jeweilige Metall zur Bildung der Metallchalkogenide in einem geeigneten Tiegel vorgelegt und über dessen Schmelztemperatur unter Inertgasatmosphäre induktiv erhitzt.



Abb. 5.13: Darstellung des Induktionsofens

Bei der Wahl des Tiegels ist auf die gegenseitige Unlöslichkeit von Tiegelmateriale und Schmelze zu achten, da bei einer ungeeigneten Tiegelauswahl die Schmelze verunreinigt wird und die Gefahr eines Tiegeldurchbruchs besteht. Den Schmelztiegel deckt eine Haube ab, welche das Thermoelementschutzrohr und das Dosierrohr aufnimmt. Ebenfalls kann durch eine Durchführung ein Rührer installiert werden, um die Rührwirkung im Inneren des Schmelztiegels zu verstärken. Um die bei der Reaktion entstehende Abgase über die Abgasanlage abzusaugen, befindet sich eine Auslassöffnung an der Haube. Durch einen beweglichen Arm am Induktionstiegelofen lässt sich der obere Teil des Reaktionsgefäßes, die Haube samt Temperaturmessstelle

und Dosierrohr, abheben und zur Seite schwenken. In Abbildung 5.14 ist der obere Teil des Reaktionsgefäßes samt Aufbauten in geschlossener und offener Stellung ersichtlich.

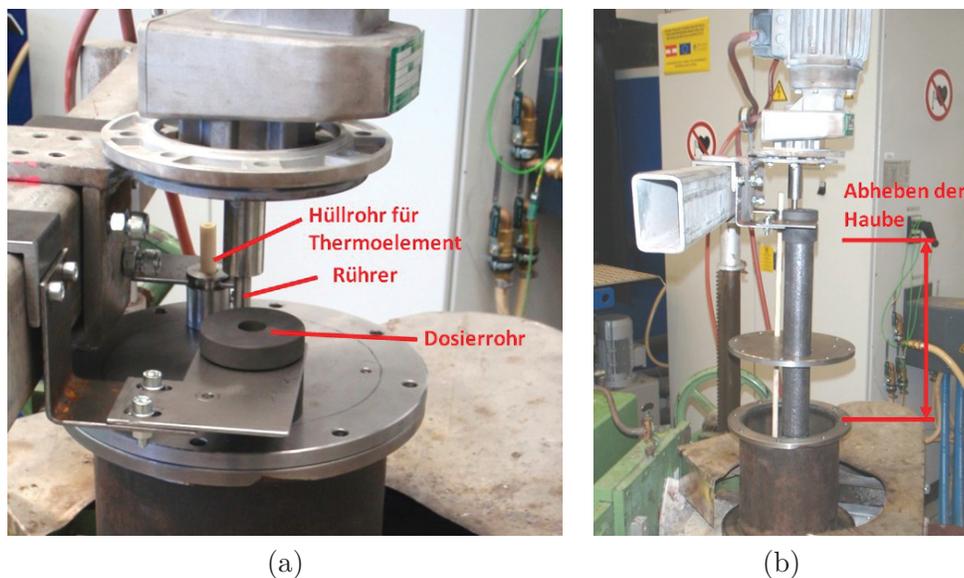


Abb. 5.14: Reaktionsgefäß samt Aufbauten: (a) geschlossene Stellung; (b) offene Stellung

Beim Reaktionsgefäß mit den Bauteilen wie Temperaturmessstelle, Rühr- und Dosiereinrichtung ist bereits bei der Konstruktion darauf geachtet worden, ein möglichst einfaches Adaptieren und Demontieren der einzelnen Anlagenkomponenten zu realisieren und so die Komplexität der gesamten Anlage auf ein Minimum zu reduzieren. Die Temperaturregelung der Metallschmelze erfolgt über die Steuerung des Induktionsofens mittels eines Thermoelements, welches über ein Schutzrohr in die Schmelze ragt. Der für die Synthese des jeweiligen Metallchalkogenides nötige flüssige Schwefel wird über die Heizschläuche zum Induktionsofen transportiert. Das Absperrventil der Schwefelleitung samt Verbindungsstück zwischen Dosierrohr und Heizschlauch lässt sich mittels Heizschnur auf Temperatur halten und ist mit einer Feuerfestmatte isoliert (siehe Abbildung 5.15).

Die Zahnradpumpe fördert den flüssigen Schwefel über das Dosierrohr in den unteren Bereich des Tiegels. Aufgrund der vorherrschenden Temperaturen im Inneren des Tiegels verdampft der Schwefel im Bereich des Dosierrohres. An dessen unterem Ende kommt es zur Reaktion des gasförmigen Schwefels mit der vorgelegten Metallschmelze unter Bildung des jeweiligen Metallchalkogenids. Der Schwefel liegt dabei zum größten Teil in der gasförmigen Modifikation S_2 vor (ab einer Temperatur von $800\text{ }^{\circ}\text{C}$). Die Umsetzung verläuft exotherm, sodass im Laufe der Reaktion die Leistung des Induktionsofens verringert werden kann, um die Temperatur im

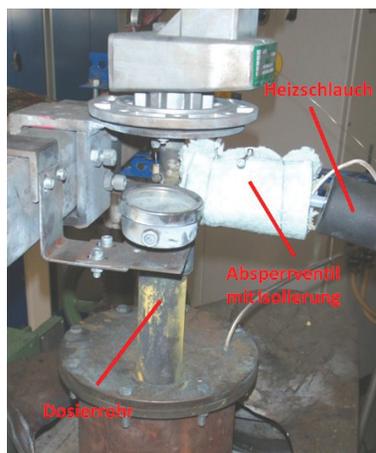


Abb. 5.15: Verbindungstück Heizschlauch - Dosierrohr

Reaktionsgefäß konstant zu halten. Zur besseren Homogenisierung der Schmelze ist es möglich, zusätzlich zur Rührwirkung des induktiven Feldes ein mechanisches Rührwerk einzusetzen, um eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen. Eine Alternative stellt die Einbringung des Schwefels in die Schmelze mittels Impeller dar. Dabei lassen sich gleichzeitig die Dosierung des Schwefels und die Homogenisierung der Schmelze erreichen. Nach erfolgter Umsetzung und Reaktion des Schwefels mit der vorgelegten Metallschmelze zum jeweiligen Metallchalkogenid, die dadurch gekennzeichnet ist, dass das Konstanthalten der Schmelztemperatur wiederum mehr Leistung durch den Induktionsofen erfordert, erfolgt der Abguss der Schmelze. Dabei kann der Induktionstiegelofen als Ganzes gekippt werden, um die Schmelze in eine Form zu gießen. Abbildung 5.16 zeigt den Abguss einer Metallchalkogenidschmelze nach erfolgreicher Umsetzung des Schwefels mit der Metallschmelze.



Abb. 5.16: Abguss der erzeugten Metallchalkogenidschmelze

Der Abguss der Schmelze sollte bevorzugt unter Inertgasatmosphäre erfolgen, um die Oxidation der Metallchalkogenidschmelze zu verhindern und somit ein weitgehend verunreinigungsfreies Produkt zu erhalten. In Abbildung 5.17 ist die gesamte Anlage zur Erzeugung der Metallchalkogenide abgebildet, welche sich aus den drei Hauptbestandteilen Schwefelbereitstellung, Schwefelförderung und Induktionsofen samt Reaktionsgefäß zusammensetzt.



Abb. 5.17: Darstellung der gesamten Anlage zur Erzeugung von Metallchalkogeniden

Die gewonnene Metallchalkogenidschmelze kann zuerst abgekühlt und dann einer Mahlung unterzogen oder aus energetischer Sicht günstiger in schmelzflüssiger Form direkt der Verdünnungsanlage zugeführt werden.

5.6 Schadstoffemissionen

Durch die Prozessführung beim pyrometallurgischen Verfahrenskonzept kommt es hauptsächlich zur Emission von Schwefeldioxid. Dieses entsteht durch den Abbrand von Schwefel in Gegenwart von Sauerstoff. SO_2 ist ein farbloses, nicht brennbares, giftiges Gas. Charakteristisch ist dabei sein stechender Geruch. Im Reaktionsgefäß wird die Bildung von Schwefeldioxid durch eine Inertgasatmosphäre weitgehend unterdrückt und die SO_2 -Emissionen so gering wie möglich gehalten. Nicht umgesetzter gasförmiger Schwefel verlässt das Reaktionsgefäß als Abgas und wird mit Falschluff im Abgaskanal zu Schwefeldioxid oxidiert. Um das Reaktionsgefäß vom entstehenden Überdruck durch die Verdampfung des Schwefels zu entlasten ist im oberen Teil eine Öffnung vorgesehen, durch die das entstehende Abgas aus dem pyrometallurgischen Prozess in den Abzug gesaugt und eventuell nachbehandelt wird. Die Abgaskontrolle spielt dabei eine wesentliche Rolle, da die vorgeschriebenen MAK-Werte gesetzlich einzuhalten sind. Verfahren zur Behandlung SO_2 -haltiger Abgase sind in der Literatur ausreichend beschrieben und werden nicht näher erläutert.

5.7 Inbetriebnahme der Anlage

Um die Anlage in Betrieb zu nehmen, ist es von großer Wichtigkeit, die folgenden Tätigkeitsabläufe einzuhalten. Nach der Chargierung des Metalls in den Tiegel zur Herstellung des jeweiligen Metallchalkogenids und der Befüllung des Schwefelbehälters werden diese mit Inertgas beaufschlagt, um während des Aufheizvorganges die Oxidation des Metalls bzw. des Schwefels zu unterbinden. Mit dem Einschalten des Halbschalenofens zur Verflüssigung des Schwefels, der Heizschläuche, der Heizplatten zum Erhitzen des Ölbad, welches den Pumpenkopf auf Temperatur bringt und der Heizschnüre, welche die Durchführungen und das Verbindungsstück des Heizschlauches zum Dosierrohr auf Temperatur halten, startet die Aufheizphase. Beim Erwärmen der Heizschnüre ist darauf zu achten, dass die Solltemperatur nur in Schritten gesteigert wird. Dies begrenzt die Leistungsaufnahme und beugt Überhitzung vor. Die Temperatur des Schwefelbehälters, des Ventils am Behälter und des Reaktionsgefäßes werden über eine geeignete Software online aufgezeichnet und dienen zur Kontrolle und Regelung des Prozesses. Abbildung 5.18 zeigt den Temperaturverlauf während der Aufheiz- und Reaktionsphase. Die jeweilige Bezeichnung der durchgeführten Untersuchungen wie z. B. SnS-Schmelze-15012010 beinhaltet das Versuchsdatum.

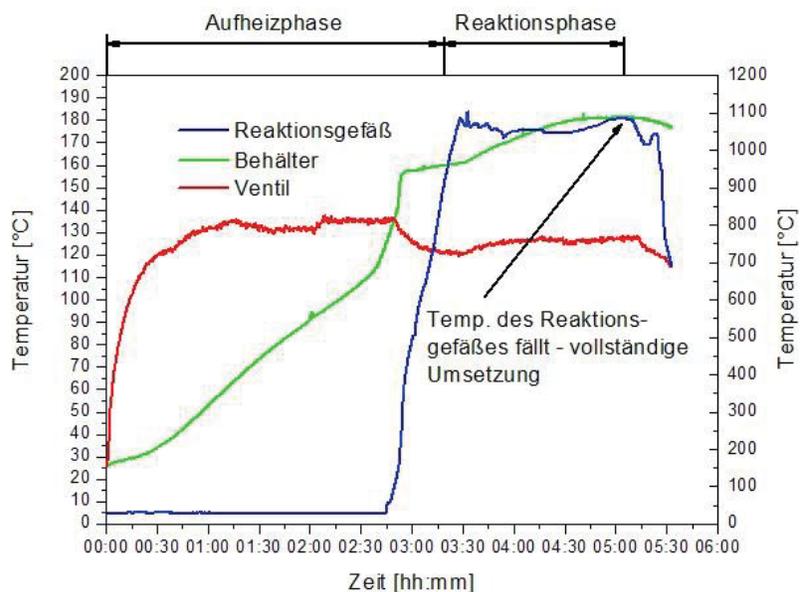


Abb. 5.18: Darstellung des Temperaturverlaufs für die SnS-Schmelze-15012010

Es ist ersichtlich, dass das Ventil direkt unter dem Schwefelbehälter innerhalb kürzester Zeit auf Temperatur ist, während der Wert des Schwefels im Behälter langsam ansteigt. Ab Erreichen des Schmelzpunktes des Schwefels nimmt die Isttemperatur im Schwefelbehälter mit einer größeren Geschwindigkeit bis zum Erreichen des Sollwertes zu. Der Aufheizvorgang des Induktionsofens wird aufgrund der höheren Leistung des Aggregats zu einem späteren Zeitpunkt als die Aufheizphase der anderen Aggregate gestartet. Nach Erreichen der geforderten Temperaturen der einzelnen Anlagenteile startet die mittels eines Frequenzumrichters angesteuerte Zahnradpumpe und der flüssige Schwefel fließt vom Schwefelbehälter über die PTFE-Heizschläuche, Zahnradpumpe und das Dosierrohr in die Metallschmelze. Aufgrund der exothermen chemischen Reaktion kann bei gleichbleibender Temperatur im Reaktionsgefäß während der Versuchsdauer die Leistung am Induktionsofen gedrosselt werden. Das Ende der Synthese des Metallchalkogenids aus dem jeweiligen Metall und Schwefel zeichnet sich durch ein rasches Absinken der Temperatur im Reaktionsgefäß aus. Grund dafür ist der Wegfall der exothermen Reaktion des Schwefels mit der jeweiligen Metallschmelze. Um die Metallchalkogenidschmelze auf Temperatur zu halten ist daher eine erhöhte Leistungsaufnahme durch den Induktionsofen nötig. Nach vollständiger Umsetzung am Ende des Versuchs entfernt ein Spülvorgang Schwefelreste aus der Zahnradpumpe. Nach Abguss der gewonnenen Schmelze erfolgt das Abschalten der einzelnen Heizaggregate und somit das Abkühlen der Anlagenkomponenten. In Tabelle 5.3 sind die einzustellenden Parameter der Anlagenkomponenten ersichtlich.

Tab. 5.3: Inbetriebnahmeparameter der Anlage

	Parameter
Schwefelüberschuss	1,2-fach
Schwefelbehälter	150 °C
Heizplatten	150 °C
Heizschnur	140 °C
Heizschlauch	140 °C
Induktionsofen	~ 100 °C über Schmelztemperatur des jeweiligen Metallchalkogenids
Zahnradpumpe	50 Hz entsprechen $\sim 1 \frac{L}{h}$
Spülung Reaktionsgefäß	Argon oder Stickstoff
Spülung Schwefelbehälter	Argon oder Stickstoff

5.8 Versuche

Aus den gewonnenen Erkenntnissen der Tastversuche erfolgte die Herstellung von Metallchalkogeniden im größeren Maßstab. Als Versuchsaggregat diente die vorhin beschriebene Anlage. Nachfolgend wird auf die Versuchsergebnisse der pyrometallurgischen Herstellung der Metallchalkogenide Zinn(II)-sulfid und Kupfer(I)-sulfid näher eingegangen.

5.8.1 Zinn(II)-sulfid

Ziel der Versuche war es auf pyrometallurgischem Weg die Synthese eines Metallchalkogenids aus dem jeweiligen Metall und Schwefel mittels der beschriebenen Anlage zu realisieren. Die Ergebnisse der Herstellung von Zinn(II)-sulfid mit Hilfe dieser werden anhand des Versuchs SnS-Schmelze-15012010 erläutert. Als Vorlage erfolgte eine Aufgabe von 15 kg Zinn in den Induktionstiegelofen sowie eine überstöchiometrische Menge an Schwefel in den Schwefelbehälter zur Umsetzung der Einsatzstoffe zu Zinn(II)-sulfid.

Zur Analyse der Versuchsergebnisse wurde eine Röntgenbeugungsmessung angewendet, um aussagen zu können, ob sich das erwartete Zinn(II)-sulfid gebildet hat. Diese erfolgten an einem Diffraktometer Bruker D8 Advance mit primärseitiger Mo-Strahlung und Göbelspiegel, sowie einem sekundärseitig ortsempfindlichen Detektor. Die Versuche zur Herstellung von Zinn(II)-sulfid mit Hilfe der Anlage ergaben die Reaktion zu Zinn(II)-sulfid. In Abbildung 5.19 ist das gemessene Röntgenspektrum des Versuchs SnS-Schmelze-15012010 dargestellt. Im Diagramm sind die Peaks der Phase Zinn(II)-sulfid in blauer Farbe, jene der Phase SnO₂ in roter und die Peaks der Phase SnO in violetter Farbe zu sehen.

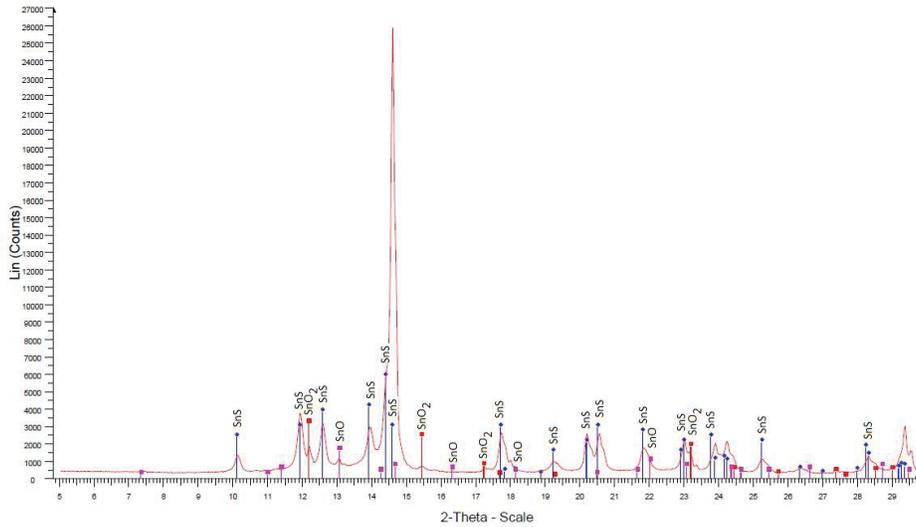


Abb. 5.19: Röntgenbeugungsspektrum der Probe aus Versuch SnS-Schmelze-15012010

Das Vorhandensein der Oxidphasen ist darauf zurückzuführen, dass die erzeugte Metallchalcogenidschmelze unter Atmosphäre abgegossen wurde und währenddessen sowie auch beim Abkühlvorgang Sauerstoff aus der Umgebung aufnimmt, sodass die jeweiligen Oxide entstehen. Besonders kritisch wirkt sich die hohe Temperatur beim Abgießen aus, da der Sauerstoff aus der Umgebungsluft sofort mit dem Zinnsulfid reagiert und Zinnoxid sowie Schwefeldioxid bildet. Abbildung 5.20 zeigt den Abgussvorgang der Zinnsulfidschmelze aus Versuch SnS-Schmelze-15012010.

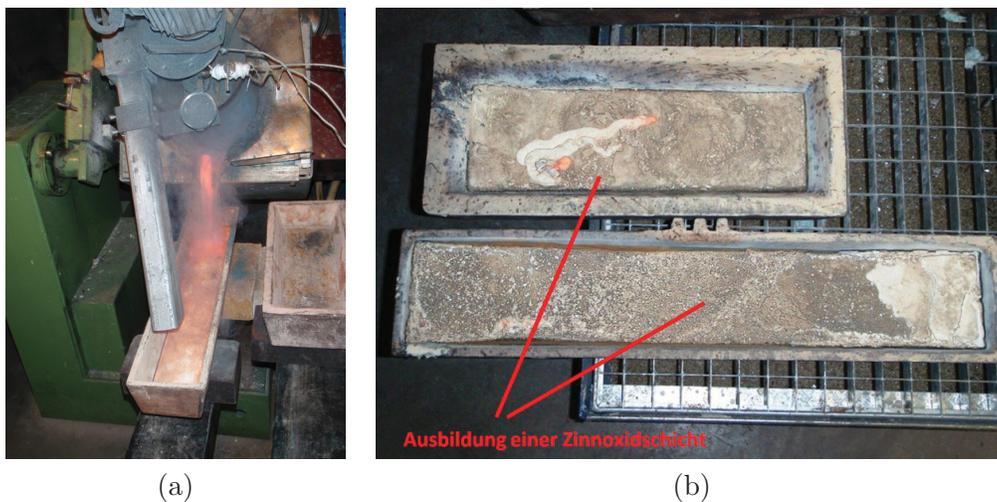


Abb. 5.20: Versuch SnS-Schmelze-15012010: (a) Abguss der Zinnsulfidschmelze; (b) erstarrte Zinnsulfidschmelze mit Zinnoxidschicht

Um ein möglichst reines Endprodukt frei von Verunreinigungen zu erhalten, sollte ein Abgießen und Abkühlen unter Inertatmosphäre angedacht werden. Eine weitere Möglichkeit stellt die direkte anschließende Verdüsung im schmelzflüssigen Zustand dar. Um den Oxidanteil im erzeugten Zinn(II)-sulfid zu quantifizieren, erfolgte zusätzlich eine REM/EDX-Analyse. Abbildung 5.21 zeigt die REM-Aufnahme des über die pyrometallurgische Route hergestellten Zinn(II)-sulfids.

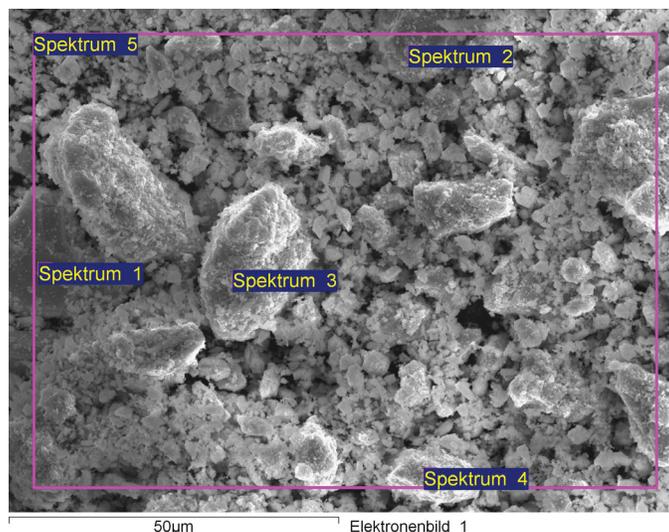


Abb. 5.21: REM-Aufnahme – Versuch SnS-Schmelze-15012010

In Tabelle 5.4 ist die zur Abbildung 5.21 zugehörige chemische Analyse dargestellt.

Tab. 5.4: Chemische Analyse – Versuch SnS-Schmelze-15012010

Spektrum	O	S	Sn	Summe
Spektrum 1	0,00	18,36	81,64	100,00
Spektrum 2	2,33	20,15	77,52	100,00
Spektrum 3	0,00	18,40	81,60	100,00
Spektrum 4	3,69	18,09	78,22	100,00
Spektrum 5	1,80	19,51	78,68	100,00

Alle Resultate in Gew.-%

Durch die halbquantitativen REM/EDX-Analyse wurde das Ergebnis der XRD-Analyse im Bezug auf die in der erstarrten SnS-Schmelze enthaltenen Verbindungen SnO_2 und SnO bestätigt. Wie vorhin schon erwähnt, kann bei gewünschtem Abguss der Schmelze durch geeignete Maßnahmen die Sauerstoffaufnahme weitgehend unterbunden und Zinnsulfid mit geringem Verunreinigungsgehalt in Bezug auf Zinnoxide erhalten werden.

Nach Beendigung des Versuchs zur Herstellung von Zinnsulfid befindet sich ein gelber Rückstand in der Haube des Reaktionsgefäßes. Bei den vorherrschenden Reaktionstemperaturen von über 1000 °C im Inneren des Reaktionsgefäßes wird teilweise Zinn(II)-sulfid aufgrund des hohen Dampfdrucks verflüchtigt und liegt gemeinsam mit Schwefeldampf vor. Bei niedriger Temperatur, wie es im Bereich der Haube der Fall ist, findet bevorzugt die Bildung von Zinn(IV)-sulfid aus dem dort kondensiertem Zinn(II)-sulfid und Schwefel statt. Die Umsetzung des Zinn(IV)-sulfid im Reaktionsgefäß läuft identisch zu den Vorgängen zur Herstellung von Zinn(IV)-sulfid im Muffelofen ab, welche in vorhergehenden Kapiteln erläutert wurden.

Das Auftreten von Zinn(IV)-sulfid in der Haube konnte anhand einer REM/EDX-Analyse bestätigt werden. Abbildung 5.22 zeigt die REM-Aufnahme des gebildeten Zinn(IV)-sulfids.

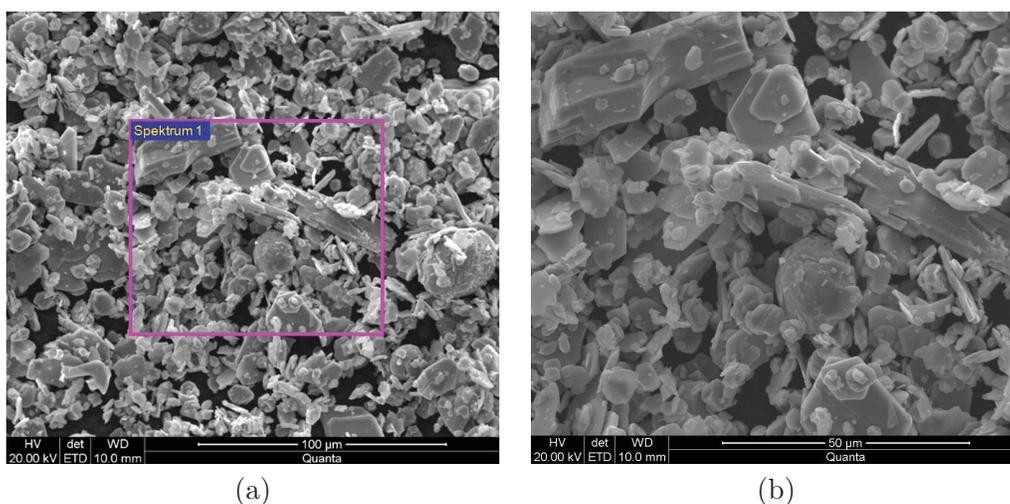


Abb. 5.22: REM-Aufnahme vom gebildeten Zinn(IV)-sulfid (SnS_2): (a) 1500-fache Vergrößerung; (b) 3000-fache Vergrößerung

Die zur Abbildung 5.22 zugehörige chemische Analyse ist in Tabelle 5.5 ersichtlich.

Tab. 5.5: Chemische Analyse des Zinn(IV)-sulfids

Spektrum	S	Sn	Summe
Spektrum 1	33,57	66,43	100,00

Alle Resultate in Gew.-%

Die Analyse bestätigt, dass die stöchiometrische Zusammensetzung von Zinn(IV)-sulfid (64,93 Gew.-% Sn; 35,07 Gew.-% S) anhand der halbquantitativen REM/EDX-Analyse annähernd nachgewiesen und Zinn(IV)-sulfid im Inneren des Reaktionsgefäßes gebildet wurde.

5.8.2 Kupfer(I)-sulfid

Wie bereits erwähnt, wurde die Synthese zu Kupfer(I)-sulfid durch Voruntersuchungen erfolgreich bestätigt. Um eine Maßstabsvergrößerung durchzuführen, erfolgte der Versuch Kupfer(I)-sulfid durch die Sulfidisierung von Kupfer mittels der konzipierten Anlage herzustellen. Es wurden 15,1 kg Kupfer im Induktionstiegelofen sowie eine überstöchiometrische Menge an Schwefel in den Schwefelbehälter zur Umsetzung der Einsatzstoffe zu Kupfer(I)-sulfid vorgelegt. Für die Analyse mit Hilfe einer Röntgenbeugungsmessung kam wiederum ein Diffraktometer Bruker D8 Advance mit primärseitiger Mo-Strahlung und Göbelspiegel, und einem sekundärseitig ortsempfindlichen Detektor zum Einsatz. Abbildung 5.23 zeigt das Röntgenspektrum des Versuchs Cu₂S-Schmelze-23042010. Im Diagramm sind die Peaks der Phase Cu₇S₄ (Anilit) in blauer Farbe, jene der Phase CuS (Covellin) in grüner und die Peaks der Phase Cu_{1,95}S (Digenit) in violetter Farbe ersichtlich. Mit der Anlage konnte die Synthese aus Kupfer und Schwefel zu Kupfer(I)-sulfid erfolgreich durchgeführt werden.

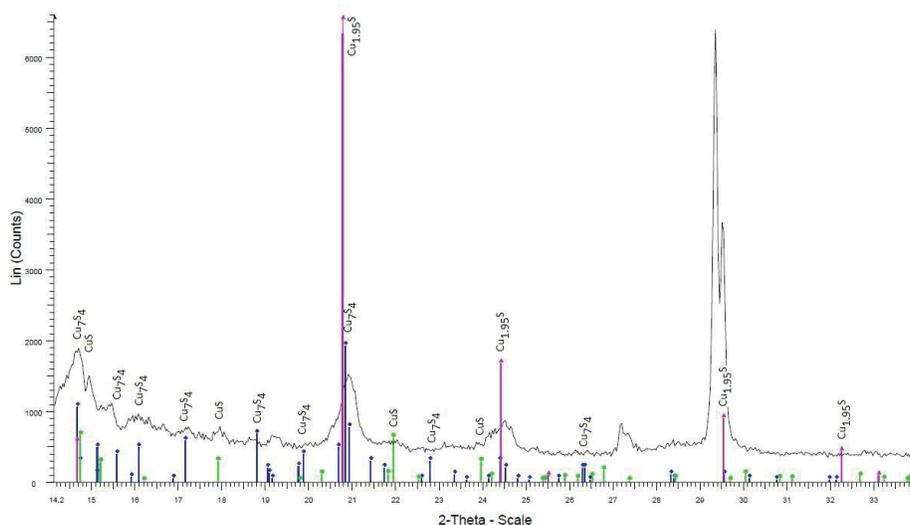


Abb. 5.23: Röntgenbeugungsspektrum der Probe aus dem Versuch Cu₂S-Schmelze-23042010

Um die Oxidation des erzeugten Kupfer(I)-sulfids beim Abgießen zu verhindern, wurde die Schmelze im Tiegel unter Inertatmosphäre abgekühlt. Die Aufnahme von Sauerstoff aus der Umgebung während des Abgussvorganges und der Erstarrung der Schmelze konnte damit erfolgreich verhindert werden. In Abbildung 5.24 ist die erstarrende Cu₂S-Schmelze im Tiegel nach Reaktionsende und der geschnittene Cu₂S-Block nach Ausbruch aus dem Tiegel ersichtlich. Bei einer optischen Beurteilung des Cu₂S-Blocks sind keine Inhomogenitäten oder restliche

Phasen an nicht reagiertem Kupfer erkennbar.

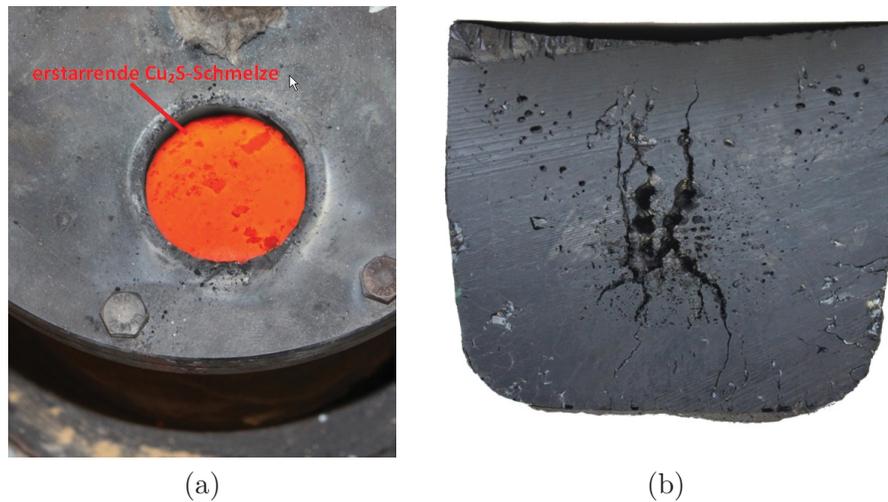


Abb. 5.24: Versuch Cu_2S -Schmelze-23042010: (a) erstarrende Cu_2S -Schmelze im Tiegel; (b) Schnitt durch erstarrten Cu_2S -Block

Um eine Weiterverarbeitung des Kupfer(I)-sulfids zu ermöglichen, sollte die Schmelze unter Inertatmosphäre abgegossen werden. Eine weitere Möglichkeit ist die direkt anschließende Verdüsung im schmelzflüssigen Zustand.

Um die Röntgenbeugungsmessung zu bestätigen, erfolgte zusätzlich eine REM/EDX-Analyse des erzeugten Kupfer(I)-sulfid. Abbildung 5.25 zeigt die REM-Aufnahme des hergestellten Kupfer(I)-sulfids durch den pyrometallurgischen Herstellungsprozess.

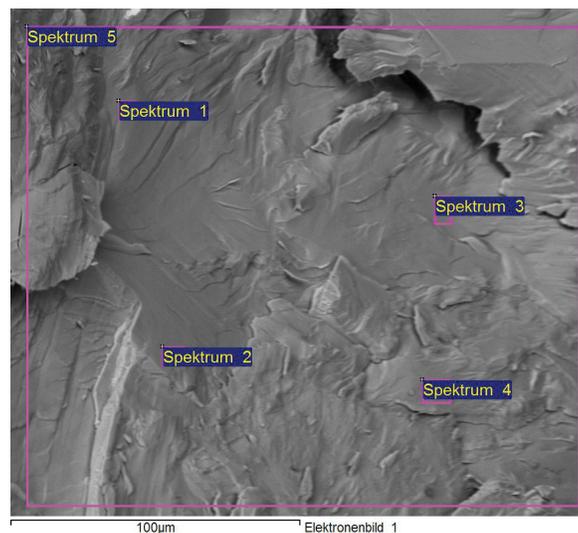


Abb. 5.25: REM-Aufnahme – Versuch Cu_2S -Schmelze-23042010

In Tabelle 5.6 ist die zur Abbildung 5.25 zugehörige chemische Analyse dargestellt.

Tab. 5.6: Chemische Analyse – Versuch Cu₂S-Schmelze-23042010

Spektrum	O	S	Cu	Summe
Spektrum 1	0,00	17,30	82,70	100,00
Spektrum 2	0,00	17,20	82,80	100,00
Spektrum 3	0,00	17,27	82,73	100,00
Spektrum 4	0,00	17,93	82,07	100,00
Spektrum 5	0,00	18,09	81,91	100,00

Alle Resultate in Gew.-%

Die halbquantitative REM/EDX-Analyse bestätigt das Ergebnis der XRD-Analyse im Bezug auf die in der erstarrten Kupfersulfidschmelze enthaltenen Verbindungen. Durch geeignete Maßnahmen wurde die Sauerstoffaufnahme unter den eingestellten Versuchsbedingungen weitgehend unterbunden.

Mit Hilfe der Analyse war es möglich, die stöchiometrische Zusammensetzung von Kupfer(I)-sulfid (79,86 Gew.-% Cu; 20,14 Gew.-% S) anhand der halbquantitativen REM/EDX-Analyse annähernd nachzuweisen.

6 Simulation der Pilotanlage

Die Simulation und Berechnung von Material- und Energiebilanzen pyrometallurgischer Prozesse mittels geeigneter Programme stellt ein vielseitiges Tool zur Modellerstellung dar. Es sei darauf hingewiesen, dass die ermittelten Daten jedoch mit realen, aus diversen Versuchsreihen gewonnenen Daten verglichen werden müssen um die erhaltenen Ergebnisse der Simulation zu verifizieren. Die Notwendigkeit ergibt sich aus der Unkenntnis prozessrelevanter Einflussparameter wie z. B. Gasmenge oder Ausbildung des Temperaturprofils und kinetischer Einflüsse wie z. B. Reaktionsgeschwindigkeiten oder Umsetzungsraten. Im Rahmen der Arbeit wurde das Verfahrenskonzept „Pyrometallurgische Herstellung“, genauer gesagt die Anlage zur Erzeugung der Metallchalkogenidschmelze, mittels des Moduls HSC-Sim modelliert, um den Gesamtprozess genauer abzubilden. Es sollen dadurch einerseits Stoff- und Energieflüsse des Prozesses sichtbar gemacht werden und andererseits Kenngrößen, welche auf realen Schmelzversuchen basieren, wie z. B. Umsetzungsraten, Verluste oder Elementverteilungen Aufschluss darüber geben, inwieweit der Prozess für eine großtechnische Umsetzung wirtschaftlich ist.

Nachfolgend wird ein kurzer Überblick über die Arbeitsweise des verwendeten Programms HSC Chemistry (Version 6.1) gegeben. Die weiteren Unterkapitel zeigen die Vorgehensweise beim Erstellen des Modells, und die erhaltenen Ergebnisse der Simulation des Verfahrenskonzeptes „Pyrometallurgische Herstellung“ durch Betrachtung des Prozesses der Anlage für die Erzeugung von Metallchalkogeniden im Gesamten.

6.1 HSC Chemistry

Ursprünglich diente die Software HSC Chemistry für die Erstellung von Material- und Energiebilanzen, sowie für die Simulation und das Modellieren voneinander unabhängigen chemischen Reaktionen und einzelnen Prozesseinheiten. Das neu implementierte Modul mit dem Namen HSC-Sim (ab Version 6) bietet die Möglichkeit der Simulation und Modellierung sowie der Erstellung von Energie- und Materialbilanzen eines Gesamtprozesses, der sich aus einzelnen

Prozesseinheiten und verschiedenen Stoff- und Energieflüssen zusammensetzt. Das HSC-Sim-Modul besteht im Wesentlichen aus einer graphischen Oberfläche, in welcher der gesamte Prozess samt Material- und Energieflüsse dargestellt wird und den einzelnen Eingabeblättern, welche die Prozesseinheiten durch z. B. chemische Reaktionen oder Stoff- und Energieflüsse miteinander verknüpfen. Dadurch ist es möglich, verschiedene Prozessmodelle aus der Chemie, Metallurgie, Mineralogie usw. in einem Prozess zusammenzuführen und diesen gesamtheitlich zu modellieren. Zusätzlich können auch noch die Stoff- und Energieflüsse in einem Sankey-Diagramm dargestellt werden, um die Verteilung der Elemente und Prozessvariablen der einzelnen Prozesseinheiten zu visualisieren.

6.2 Massen- und Energiebilanzierung

Um eine Massen- und Energiebilanzierung mit Hilfe des HSC-Sim-Moduls durchführen zu können, sind Annahmen von Inputgrößen zu treffen und die Implementierung von Messwerten aus den Schmelzversuchen in die Simulation notwendig. Die Ermittlung von Verteilungszahlen und Reaktionsumsätze wurde anhand von chemischen Analysen der Ein- und Ausgangsstoffe ermittelt. Abbildung 6.1 zeigt das verwendete Berechnungsschema für die Bilanzierung des pyrometallurgischen Herstellungsprozesses.

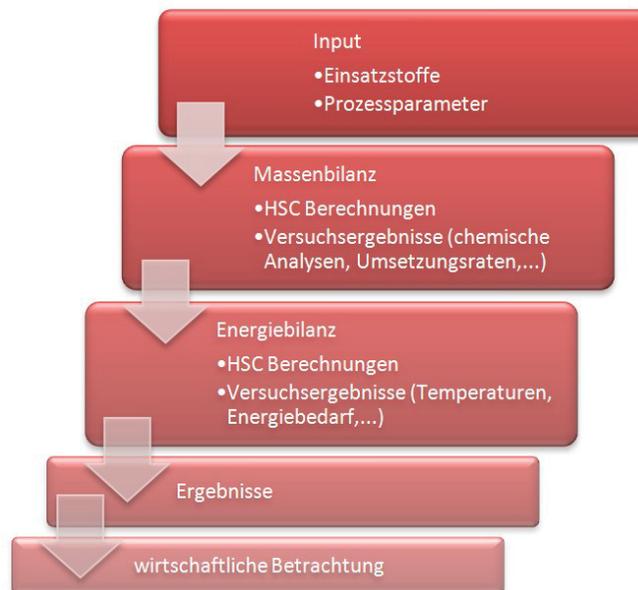


Abb. 6.1: Berechnungsschema zur Bilanzierung der pyrometallurgischen Herstellung von Metallchalkogeniden

Bei der Massen- und Energiebilanzierung ist es zuerst notwendig, den zu modellierenden Prozess zu beschreiben, die Eingangs- und Ausgangsgrößen festzulegen und die Bilanzgrenzen zu definieren. Im Rahmen der gegenständlichen Arbeit wurde das pyrometallurgische Verfahren zur Herstellung von Metallchalkogeniden untersucht. Die Betrachtung des Prozesses mit der damit verbundenen Systemgrenze erfolgt wie in Abbildung 6.2 dargestellt.

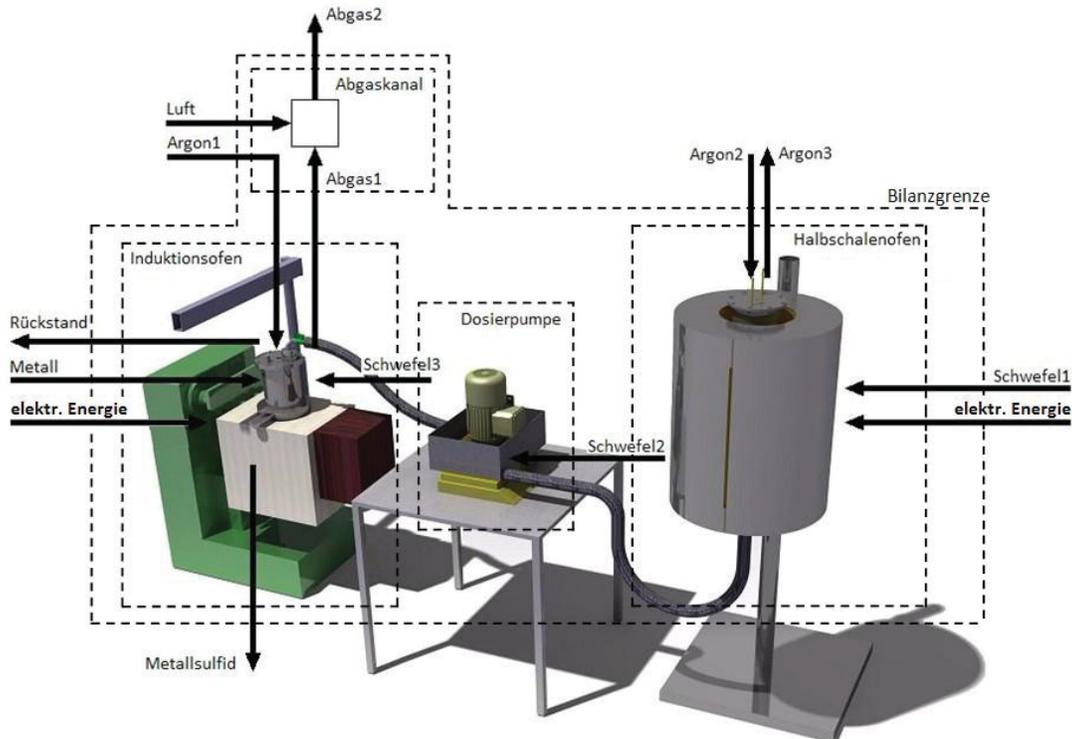


Abb. 6.2: Schematische Darstellung der pyrometallurgischen Herstellungsrouten mit Systemgrenzen

Als Eingangsgrößen des Halbschalenofens sind die Ströme Schwefel1 und Argon2 festgelegt. Als Ausgangswerte werden Argon3 und innerhalb des Prozesses der Strom zur Dosierpumpe Schwefel2 definiert. Die Dosierpumpe als Einheit zur Förderung des Schwefels gibt intern Schwefel3 an den Induktionsofen weiter. Eingangsgrößen des Induktionsofens sind das vorzuliegende Metall zur Erzeugung des jeweiligen Metallsulfids und Argon1 zur Einstellung einer inerten Atmosphäre im Reaktionsgefäß. Das gebildete Metallsulfid und der Strom Rückstand, welcher die verbleibenden Reaktionsprodukte im Reaktionsgefäß enthält, wurden als Ausgangsgrößen des Induktionsofens bestimmt. Intern erfolgt die Weitergabe des Stroms Abgas1 an den Abgaskanal. Im Abgaskanal reagiert Abgas1 mit Luft als Eingangsgröße und verlässt diesen definiert als Ausgangsstrom Abgas2. Zur Berechnung des Gesamtprozesses werden als

eigenständige Teilbilanzen die Bereitstellung des Schwefels (Halbschalenofen), die Förderung des Schwefels (Dosierpumpe), der Induktionsofen samt Reaktionsgefäß (Induktionsofen) und die nachgeschaltete Abgasbehandlung (Abgaskanal) betrachtet. Durch die Simulation soll eine Abschätzung der Wirtschaftlichkeit des pyrometallurgischen Verfahrenskonzeptes erfolgen. Nachfolgend wird anhand der Herstellung von zwei Metallchalkogeniden (Zinn(II)-sulfid und Kupfer(I)-sulfid) auf die Simulation des pyrometallurgischen Herstellungsprozesses mit Hilfe des HSC-Sim-Moduls näher eingegangen.

6.2.1 Zinn(II)-sulfid

Die nachfolgende Simulation des pyrometallurgischen Prozesses geht von Mengen der Ein- und Ausgangsstoffe entsprechend des Versuchs SnS-Schmelze-15012010 aus. Im Aggregat zur Bereitstellung des flüssigen Schwefels (Halbschalenofen) gelten 5,53 kg Schwefel und $0,25 \frac{Nm^3}{h}$ Argon (Spülgas zur Einstellung inerte Atmosphäre und Vermeidung der SO_2 -Bildung) als Inputgrößen, wobei der Schwefel mengenmäßig überstöchiometrisch vorliegt. Die Solltemperatur des Schwefelbehälters ist mit 150 °C festgelegt. In Abbildung 6.3 sind die Tabellenblätter „Input“ und „Output“ für den Halbschalenofen ersichtlich.

Halbschalenofen					
Authors:					
Date:		24/9/2010			
INPUT STREAMS					
Type	INPUT Variables	Units	Total Sum	Argon2	Schwefel1
A	AMOUNT	kg/h	5.53	0.00	5.53
T	TEMPERATURE	°C		25.00	25.00
Pr	PRESSURE	bar			
P1g	GAS PHASE	Nm ³ /h	0.25	0.25	0.00
	N2(g)	Nm ³ /h	0.00		
	O2(g)	Nm ³ /h	0.00		
	Ar(g)	Nm ³ /h	0.25	0.25	
	SO2(g)	Nm ³ /h	0.00		
	SnS(g)	Nm ³ /h	0.00		
	S2(g)	Nm ³ /h	0.00		
P2	PURE SUBSTANCES	kg/h	5.53	0.00	5.53
	Sn	kg/h	0.00		0.00
	S	kg/h	5.53		5.53
	SnS	kg/h	0.00		0.00
	C	kg/h	0.00		
A1	Amount Phase 1	kg/h	0.00	0.00	0.00
A2	Amount Phase 2	kg/h	5.53	0.00	5.53
H	ENTHALPY TOTAL	kJ	0.00	0.00	0.00
H1	ENTHALPY Phase 1	kJ	0.00	0.00	0.00
H2	ENTHALPY Phase 2	kJ	0.00	0.00	0.00
D1	GAS DENSITY	kg/m ³	1.78	1.78	0.00
D2	SOLID DENSITY	kg/m ³	2070.00	0.00	2070.00

(a)

Halbschalenofen					
Authors:					
Date:		24/9/2010			
OUTPUT STREAMS					
Type	OUTPUT Variables	Units	Total Sum	Argon3	Schwefel2
A	AMOUNT	kg/h	5.53	0.00	5.53
T	TEMPERATURE	°C		150.00	150.00
Pr	PRESSURE	bar			
P1g	GAS PHASE	Nm ³ /h	0.25	0.25	0.00
	N2(g)	Nm ³ /h	0.00	0.00	
	O2(g)	Nm ³ /h	0.00	0.00	
	Ar(g)	Nm ³ /h	0.25	0.25	
	SO2(g)	Nm ³ /h	0.00	0.00	
	SnS(g)	Nm ³ /h	0.00	0.00	
	S2(g)	Nm ³ /h	0.00	0.00	
P2	PURE SUBSTANCES	kg/h	5.53	0.00	5.53
	Sn	kg/h	0.00		0.00
	S	kg/h	5.53		5.53
	SnS	kg/h	0.00		0.00
	C	kg/h	0.00		0.00
A1	Amount Phase 1	kg/h	0.00	0.00	0.00
A2	Amount Phase 2	kg/h	5.53	0.00	5.53
H	ENTHALPY TOTAL	kJ	964.05	28.98	935.07
H1	ENTHALPY Phase 1	kJ	28.98	28.98	0.00
H2	ENTHALPY Phase 2	kJ	935.07	0.00	935.07
D1	GAS DENSITY	kg/m ³	1.78	1.78	0.00
D2	SOLID DENSITY	kg/m ³	2070.00	0.00	2070.00

(b)

Abb. 6.3: Teilbilanz Halbschalenofen: (a) Tabellenblatt „Input“; (b) Tabellenblatt „Output“

In der Teilbilanz Dosierpumpe erfolgt der Weitertransport des Schwefels in Richtung Reaktionsgefäß und Induktionsofen. Die Temperatur des Schwefels während der Förderung ist mit 150 °C definiert. Abbildung 6.4 zeigt die Tabellenblätter „Input“ und „Output“ der Teilbilanz Dosierpumpe.

Dosierpumpe				
Authors:		Date:		
		24/9/2010		
INPUT STREAMS				
Type	INPUT Variables	Units	Total Sum	Schwefel2
A	AMOUNT	kg/h	5.53	5.53
T	TEMPERATURE	°C		150.00
Pr	PRESSURE	bar		
P1g	GAS PHASE	Nm3/h	0.00	0.00
	N2(g)	Nm3/h	0.00	
	O2(g)	Nm3/h	0.00	
	Ar(g)	Nm3/h	0.00	
	SO2(g)	Nm3/h	0.00	
	SnS(g)	Nm3/h	0.00	
	S2(g)	Nm3/h	0.00	
P2	PURE SUBSTANCES	kg/h	5.53	5.53
	Sn	kg/h	0.00	0.00
	S	kg/h	5.53	5.53
	SnS	kg/h	0.00	0.00
	C	kg/h	0.00	0.00
A1	Amount Phase 1	kg/h	0.00	0.00
A2	Amount Phase 2	kg/h	5.53	5.53
H	ENTHALPY TOTAL	kJ	935.07	935.07
H1	ENTHALPY Phase 1	kJ	0.00	0.00
H2	ENTHALPY Phase 2	kJ	935.07	935.07
D1	GAS DENSITY	kg/m3	0.00	0.00
D2	SOLID DENSITY	kg/m3	2070.00	2070.00

(a)

Dosierpumpe				
Authors:		Date:		
		24/9/2010		
OUTPUT STREAMS				
Type	OUTPUT Variables	Units	Total Sum	Schwefel3
A	AMOUNT	kg/h	5.53	5.53
T	TEMPERATURE	°C		150.00
Pr	PRESSURE	bar		
P1g	GAS PHASE	Nm3/h	0.00	0.00
	N2(g)	Nm3/h	0.00	0.00
	O2(g)	Nm3/h	0.00	0.00
	Ar(g)	Nm3/h	0.00	0.00
	SO2(g)	Nm3/h	0.00	0.00
	SnS(g)	Nm3/h	0.00	0.00
	S2(g)	Nm3/h	0.00	0.00
P2	PURE SUBSTANCES	kg/h	5.53	5.53
	Sn	kg/h	0.00	0.00
	S	kg/h	5.53	5.53
	SnS	kg/h	0.00	0.00
	C	kg/h	0.00	0.00
A1	Amount Phase 1	kg/h	0.00	0.00
A2	Amount Phase 2	kg/h	5.53	5.53
H	ENTHALPY TOTAL	kJ	935.07	935.07
H1	ENTHALPY Phase 1	kJ	0.00	0.00
H2	ENTHALPY Phase 2	kJ	935.07	935.07
D1	GAS DENSITY	kg/m3	0.00	0.00
D2	SOLID DENSITY	kg/m3	2070.00	2070.00

(b)

Abb. 6.4: Teilbilanz Dosierpumpe: (a) Tabellenblatt „Input“; (b) Tabellenblatt „Output“

Als Inputgrößen der Teilbilanz Induktionsofen sind 15 kg Zinn und 0,5 $\frac{Nm^3}{h}$ Argon definiert. Der Argonstrom mit einer Temperatur von 25 °C wird auf 1000 °C erhitzt. Das vorgelegte Metall weist bereits eine Temperatur von 1000 °C auf. Bei der Reaktion des Schwefels mit dem vorgelegten Zinn fallen neben dem Zinn(II)-sulfid, welches als Produkt gewonnen wird im Reaktionsgefäß zurückbleibendes Zinn(II)-sulfid (Outputstrom Rückstand) und restlicher Schwefel an. Der Schwefel im gasförmigen Zustand verlässt das Reaktionsgefäß in Richtung Abgaskanal. Die Umsätze wurden aus den Versuchsergebnissen ermittelt und dem HSC-Sim-Modul zur Berechnung zurückgegeben. In Abbildung 6.5 sind die Tabellenblätter „Input“ und „Output“ der Teilbilanz Induktionsofen ersichtlich.

Induktionsofen					
Authors:		Date:			
		24/9/2010			
INPUT STREAMS					
Type	INPUT Variables	Units	Total Sum	Zinn	Argon1
A	AMOUNT	kg/h	20.53	15.00	0.00
T	TEMPERATURE	°C		1000.00	25.00
Pr	PRESSURE	bar			150.00
P1g	GAS PHASE	Nm3/h	0.50	0.00	0.50
	N2(g)	Nm3/h	0.00		0.00
	O2(g)	Nm3/h	0.00		0.00
	Ar(g)	Nm3/h	0.50		0.50
	SO2(g)	Nm3/h	0.00		0.00
	SnS(g)	Nm3/h	0.00		0.00
	S2(g)	Nm3/h	0.00		0.00
P2	PURE SUBSTANCES	kg/h	20.53	15.00	0.00
	Sn	kg/h	15.00	15.00	0.00
	S	kg/h	5.53		5.53
	SnS	kg/h	0.00		0.00
	C	kg/h	0.00		0.00
A1	Amount Phase 1	kg/h	0.00	0.00	0.00
A2	Amount Phase 2	kg/h	20.53	15.00	0.00
H	ENTHALPY TOTAL	kJ	5335.56	4400.49	0.00
H1	ENTHALPY Phase 1	kJ	0.00	0.00	0.00
H2	ENTHALPY Phase 2	kJ	5335.56	4400.49	0.00
D1	GAS DENSITY	kg/m3	1.78	0.00	1.78
D2	SOLID DENSITY	kg/m3	4334.71	7265.00	0.00

(a)

Induktionsofen					
Authors:		Date:			
		24/9/2010			
OUTPUT STREAMS					
Type	OUTPUT Variables	Units	Total Sum	SnS	Abgas1
A	AMOUNT	kg/h	19.05	18.43	0.00
T	TEMPERATURE	°C		1000.00	1000.00
Pr	PRESSURE	bar			1000.00
P1g	GAS PHASE	Nm3/h	1.02	0.00	1.02
	N2(g)	Nm3/h	0.00	0.00	0.00
	O2(g)	Nm3/h	0.00	0.00	0.00
	Ar(g)	Nm3/h	0.50	0.00	0.50
	SO2(g)	Nm3/h	0.00	0.00	0.00
	SnS(g)	Nm3/h	0.00	0.00	0.00
	S2(g)	Nm3/h	0.52	0.00	0.52
P2	PURE SUBSTANCES	kg/h	19.05	18.43	0.00
	Sn	kg/h	0.00	0.00	0.00
	S	kg/h	0.00	0.00	0.00
	SnS	kg/h	19.05	18.43	0.00
	C	kg/h	0.00	0.00	0.00
A1	Amount Phase 1	kg/h	0.00	0.00	0.00
A2	Amount Phase 2	kg/h	19.05	18.43	0.00
H	ENTHALPY TOTAL	kJ	1661.79	-2487.73	4233.36
H1	ENTHALPY Phase 1	kJ	4233.36	0.00	4233.36
H2	ENTHALPY Phase 2	kJ	-2571.57	-2487.73	0.00
D1	GAS DENSITY	kg/m3	2.33	0.00	2.33
D2	SOLID DENSITY	kg/m3	5080.04	5080.05	0.00

(b)

Abb. 6.5: Teilbilanz Induktionsofen: (a) Tabellenblatt „Input“; (b) Tabellenblatt „Output“

Abbildung 6.6 zeigt das Tabellenblatt „Model“ der Teilbilanz Induktionsofen, in welchem die im Prozess stattfindenden Reaktionen festgelegt werden.

MODEL						CHEMICAL REACTIONS			
WIZARD: Chemical Reactions		NOTE: Rerun Wizard if you change reactions!							
Type	VARIABLES:	Units	INPUT	OUTPUT	BALANCE	Progress	REACTANTS	=	PRODUCTS
	Phases/Species		Total	Total	Total	%			
A	AMOUNT	kg/h	20.53	19.05	-1.48	100	Sn	S	= SnS
T	TEMPERATURE	°C	0.00	0.00		Coef.	1	1	1
Pr	PRESSURE	bar	0.00	0.00		kmol/h	0.126	0.126	0.126
P1g	GAS PHASE	Nm3/h	0.50	0.50		t/h	0.015	0.004	0.019
	N2(g)	Nm3/h	0.00	0.00		100	S	=	S2(g)
	O2(g)	Nm3/h	0.00	0.00		Coef.	2		1
	Ar(g)	Nm3/h	0.50	0.50		kmol/h	0.046		0.023
	SO2(g)	Nm3/h	0.00	0.00		t/h	0.001		0.001
	SnS(g)	Nm3/h	0.00	0.00					
	S2(g)	Nm3/h	0.00	0.52	0.52				
P2	PURE SUBSTANCES	kg/h	20.53	20.53					
	Sn	kg/h	15.00	0.00	-15.00				
	S	kg/h	5.53	0.00	-5.53				
	SnS	kg/h	0.00	19.05	19.05				
	C	kg/h	0.00	0.00					
A1	Amount Phase 1	kg/h	0.00	0.00	0.00				
A2	Amount Phase 2	kg/h	20.53	19.05	-1.48				
H	ENTHALPY TOTAL	kJ	5335.56	1661.79	-3673.77				
H1	ENTHALPY Phase 1	kJ	0.00	4233.36	4233.36				
H2	ENTHALPY Phase 2	kJ	5335.56	-2571.57	-7907.13				
D1	GAS DENSITY	kg/m3	1.78	1.78					
D2	SOLID DENSITY	kg/m3	4334.71	4334.71					

Abb. 6.6: Tabellenblatt „Model“ der Teilbilanz Induktionsofen

Das vorgelegte Zinn reagiert mit dem Schwefel zu Zinn(II)-sulfid, während der restliche Schwefel bei 1000 °C hauptsächlich als S₂ (g) vorliegend den Induktionsofen in Richtung Abgaskanal verlässt. Positiv auf den Prozess im Induktionsofen und die Energiebilanz wirkt sich die exotherme Reaktion des Metalls mit dem Schwefel aus, da durch die freiwerdende Energie eine Senkung des Energiebedarfs erfolgt. Dies macht sich dadurch bemerkbar, dass die Leistung des Induktionsofens während der Umsetzung gedrosselt werden kann. Probleme sind bei einer Maßstabsvergrößerung der Anlage zu erwarten, da sich die entstehende Wärme nur mit größerem Aufwand vom Reaktionsgefäß entfernen lässt. Eine Möglichkeit wäre den Schwefel in langsamerer Weise der Schmelze zuzuführen, was wiederum eine geringere Anlagenkapazität und eine sinkende Ausbringungsleistung zu Folge hätte.

Als letzte Teilbilanz der HSC-Simulation ist der Abgaskanal definiert. Der nicht vollständig umgesetzte Schwefel reagiert mit Luft zu Schwefeldioxid und verlässt als Outputstrom Abgas2 den Abgaskanal. In Abbildung 6.7 sind die Tabellenblätter „Input“ und „Output“ für den Abgaskanal ersichtlich. Der Strom Abgas1 mit einer Temperatur von 1000 °C reagiert mit Luft (25 °C) zu Schwefeldioxid.

Abgaskanal					
Authors:		Date:		24/9/2010	
INPUT STREAMS					
Type	INPUT Variables	Units	Total Sum	Abgas1	Luft
A	AMOUNT	kg/h	0.01	0.00	0.01
T	TEMPERATURE	°C		1000.00	25.00
Pr	PRESSURE	bar			
P1g	GAS PHASE	Nm3/h	5.94	1.02	4.92
	N2(g)	Nm3/h	3.89	0.00	3.89
	O2(g)	Nm3/h	1.03	0.00	1.03
	Ar(g)	Nm3/h	0.50	0.50	
	SO2(g)	Nm3/h	0.00	0.00	
	SnS(g)	Nm3/h	0.00	0.00	
	S2(g)	Nm3/h	0.52	0.52	
P2	PURE SUBSTANCES	kg/h	0.00	0.00	0.00
	Sn	kg/h	0.00	0.00	0.00
	S	kg/h	0.00	0.00	0.00
	SnS	kg/h	0.00	0.00	0.00
	C	kg/h	0.00	0.00	0.00
A1	Amount Phase 1	kg/h	0.01	0.00	0.01
A2	Amount Phase 2	kg/h	0.00	0.00	0.00
H	ENTHALPY TOTAL	kJ	4233.36	4233.36	0.00
H1	ENTHALPY Phase 1	kJ	4233.36	4233.36	0.00
H2	ENTHALPY Phase 2	kJ	0.00	0.00	0.00
D1	GAS DENSITY	kg/m3	1.47	2.33	1.29
D2	SOLID DENSITY	kg/m3	0.00	0.00	0.00

(a)

Abgaskanal					
Authors:		Date:		24/9/2010	
OUTPUT STREAMS					
Type	OUTPUT Variables	Units	Total Sum	Abgas2	
A	AMOUNT	kg/h	0.01		0.01
T	TEMPERATURE	°C			1000.00
Pr	PRESSURE	bar			
P1g	GAS PHASE	Nm3/h	5.42		5.42
	N2(g)	Nm3/h	3.89		3.89
	O2(g)	Nm3/h	0.00		0.00
	Ar(g)	Nm3/h	0.50		0.50
	SO2(g)	Nm3/h	1.03		1.03
	SnS(g)	Nm3/h	0.00		0.00
	S2(g)	Nm3/h	0.00		0.00
P2	PURE SUBSTANCES	kg/h	0.00		0.00
	Sn	kg/h	0.00		0.00
	S	kg/h	0.00		0.00
	SnS	kg/h	0.00		0.00
	C	kg/h	0.00		0.00
A1	Amount Phase 1	kg/h	0.01		0.01
A2	Amount Phase 2	kg/h	0.00		0.00
H	ENTHALPY TOTAL	kJ	-5610.88		-5610.88
H1	ENTHALPY Phase 1	kJ	-5610.88		-5610.88
H2	ENTHALPY Phase 2	kJ	0.00		0.00
D1	GAS DENSITY	kg/m3	1.61		1.61
D2	SOLID DENSITY	kg/m3	0.00		0.00

(b)

Abb. 6.7: Teilbilanz Abgaskanal: (a) Tabellenblatt „Input“; (b) Tabellenblatt „Output“

Abbildung 6.8 zeigt das Tabellenblatt „Model“ der Teilbilanz Abgaskanal, in welchem die stattfindenden Reaktionen festgelegt werden.

MODEL					
WIZARD: Chemical Reactions		NOTE: Rerun Wizard if you change reactions!		CHEMICAL REACTIONS	
Type	VARIABLES: Phases/Species	Units	INPUT Total	OUTPUT Total	BALANCE Total
A	AMOUNT	kg/h	0.01	0.01	0.00
T	TEMPERATURE	°C	0.00	0.00	
Pr	PRESSURE	bar	0.00	0.00	
P1g	GAS PHASE	Nm3/h	5.94	5.94	
	N2(g)	Nm3/h	3.89	3.89	
	O2(g)	Nm3/h	1.03	0.00	-1.03
	Ar(g)	Nm3/h	0.50	0.50	
	SO2(g)	Nm3/h	0.00	1.03	1.03
	SnS(g)	Nm3/h	0.00	0.00	
	S2(g)	Nm3/h	0.52	0.00	-0.52
P2	PURE SUBSTANCES	kg/h	0.00	0.00	
	Sn	kg/h	0.00	0.00	
	S	kg/h	0.00	0.00	
	SnS	kg/h	0.00	0.00	
	C	kg/h	0.00	0.00	
A1	Amount Phase 1	kg/h	0.01	0.01	0.00
A2	Amount Phase 2	kg/h	0.00	0.00	0.00
H	ENTHALPY TOTAL	kJ	4233.36	-5610.88	-9844.24
H1	ENTHALPY Phase 1	kJ	4233.36	-5610.88	-9844.24
H2	ENTHALPY Phase 2	kJ	0.00	0.00	0.00
D1	GAS DENSITY	kg/m3	1.47	1.47	
D2	SOLID DENSITY	kg/m3	0.00	0.00	

Abb. 6.8: Tabellenblatt „Model“ der Teilbilanz Abgaskanal

Durch die exotherme Reaktion des Schwefels mit Sauerstoff zu Schwefeldioxid wird ein großer Betrag an Energie frei, welcher nicht weiter genutzt werden kann. Möglichkeiten der Nutzung wären den Schwefel aus dem schwefelhaltigen Gas durch geeignete Prozessführung in inerte Atmosphäre zurückzugewinnen oder das Gas zur Gewinnung von Schwefelsäure zu verwenden, ansonsten ist das Abgas mit geeigneten Verfahren zu entschwefeln.

6.2.2 Kupfer(I)-sulfid

Die nachfolgende Simulation des pyrometallurgischen Prozesses zur Herstellung von Kupfer(I)-sulfid geht von Mengen der Ein- und Ausgangsstoffe entsprechend des Versuchs Cu₂S-Schmelze-23042010 aus. Inputgrößen des Halbschalensofens sind 5,53 kg Schwefel und 0,25 $\frac{Nm^3}{h}$ Argon, wobei der Schwefel mengenmäßig überstöchiometrisch vorliegt. Die Solltemperatur des Schwefelbehälters ist mit 150 °C festgelegt. In Abbildung 6.9 sind die Tabellenblätter „Input“ und „Output“ für den Halbschalensofen ersichtlich.

Halbschalensofen					
Authors:		24/9/2010			
Date:		INPUT STREAMS			
Type	INPUT Variables	Units	Total Sum	Argon2	Schwefel1
A	AMOUNT	kg/h	5.00	0.00	5.00
T	TEMPERATURE	°C		25.00	25.00
Pr	PRESSURE	bar			
P1g	GAS PHASE	Nm3/h	0.25	0.25	0.00
	N2(g)	Nm3/h	0.00		
	O2(g)	Nm3/h	0.00		
	Ar(g)	Nm3/h	0.25	0.25	
	SO2(g)	Nm3/h	0.00		
	SnS(g)	Nm3/h	0.00		
	S2(g)	Nm3/h	0.00		
P2	PURE SUBSTANCES	kg/h	5.00	0.00	5.00
	Cu	kg/h	0.00		0.00
	S	kg/h	5.00		5.00
	Cu2S	kg/h	0.00		0.00
	C	kg/h	0.00		0.00
A1	Amount Phase 1	kg/h	0.00	0.00	0.00
A2	Amount Phase 2	kg/h	5.00	0.00	5.00
H	ENTHALPY TOTAL	kJ	0.00	0.00	0.00
H1	ENTHALPY Phase 1	kJ	0.00	0.00	0.00
H2	ENTHALPY Phase 2	kJ	0.00	0.00	0.00
D1	GAS DENSITY	kg/m3	1.78	1.78	0.00
D2	SOLID DENSITY	kg/m3	2070.00	0.00	2070.00

(a)

Halbschalensofen					
Authors:		24/9/2010			
Date:		OUTPUT STREAMS			
Type	OUTPUT Variables	Units	Total Sum	Argon3	Schwefel2
A	AMOUNT	kg/h	5.00	0.00	5.00
T	TEMPERATURE	°C		150.00	150.00
Pr	PRESSURE	bar			
P1g	GAS PHASE	Nm3/h	0.25	0.25	0.00
	N2(g)	Nm3/h	0.00		
	O2(g)	Nm3/h	0.00		
	Ar(g)	Nm3/h	0.25	0.25	
	SO2(g)	Nm3/h	0.00		
	SnS(g)	Nm3/h	0.00		
	S2(g)	Nm3/h	0.00		
P2	PURE SUBSTANCES	kg/h	5.00	0.00	5.00
	Cu	kg/h	0.00		0.00
	S	kg/h	5.00		5.00
	Cu2S	kg/h	0.00		0.00
	C	kg/h	0.00		0.00
A1	Amount Phase 1	kg/h	0.00	0.00	0.00
A2	Amount Phase 2	kg/h	5.00	0.00	5.00
H	ENTHALPY TOTAL	kJ	874.43	28.98	845.45
H1	ENTHALPY Phase 1	kJ	28.98	28.98	0.00
H2	ENTHALPY Phase 2	kJ	845.45	0.00	845.45
D1	GAS DENSITY	kg/m3	1.78	1.78	0.00
D2	SOLID DENSITY	kg/m3	2070.00	0.00	2070.00

(b)

Abb. 6.9: Teilbilanz Halbschalensofen: (a) Tabellenblatt „Input“; (b) Tabellenblatt „Output“

In der Teilbilanz Dosierpumpe (Temperatur 150 °C) erfolgt der Weitertransport des Schwefels in Richtung Reaktionsgefäß. Abbildung 6.10 zeigt die Tabellenblätter „Input“ und „Output“ der Teilbilanz Dosierpumpe. Als Inputgrößen der Teilbilanz Induktionsofen sind 15,1 kg Kupfer und 0,5 $\frac{Nm^3}{h}$ Argon definiert. Der Argonstrom mit einer Temperatur von 25 °C wird auf 1200 °C erhitzt. Das vorgelegte Metall weist bereits eine Temperatur von 1200 °C auf. Bei der Reaktion des Schwefels mit dem vorgelegten Kupfer fallen neben dem Kupfer(I)-sulfid, welches als Produkt gewonnen wird, im Reaktionsgefäß zurückbleibendes Kupfer(I)-sulfid (Outputstrom Rückstand) und restlicher Schwefel an. Der Schwefel verlässt das Reaktionsgefäß in Richtung Abgaskanal. Die Umsätze wurden aus den Ergebnissen des Versuchs ermittelt und dem HSC-Sim-Modul zur Berechnung zurückgegeben.

Dosierpumpe				
Authors:		Date:		
		24/9/2010		
INPUT STREAMS				
Type	INPUT Variables	Units	Total Sum	Schwefel2
A	AMOUNT	kg/h	5.00	5.00
T	TEMPERATURE	°C		150.00
Pr	PRESSURE	bar		
P1g	GAS PHASE	Nm3/h	0.00	0.00
	N2(g)	Nm3/h	0.00	
	O2(g)	Nm3/h	0.00	
	Ar(g)	Nm3/h	0.00	
	SO2(g)	Nm3/h	0.00	
	SnS(g)	Nm3/h	0.00	
	S2(g)	Nm3/h	0.00	
P2	PURE SUBSTANCES	kg/h	5.00	5.00
	Cu	kg/h	0.00	0.00
	S	kg/h	5.00	5.00
	Cu2S	kg/h	0.00	0.00
	C	kg/h	0.00	0.00
A1	Amount Phase 1	kg/h	0.00	0.00
A2	Amount Phase 2	kg/h	5.00	5.00
H	ENTHALPY TOTAL	kJ	845.45	845.45
H1	ENTHALPY Phase 1	kJ	0.00	0.00
H2	ENTHALPY Phase 2	kJ	845.45	845.45
D1	GAS DENSITY	kg/m3	0.00	0.00
D2	SOLID DENSITY	kg/m3	2070.00	2070.00

(a)

Dosierpumpe				
Authors:		Date:		
		24/9/2010		
OUTPUT STREAMS				
Type	OUTPUT Variables	Units	Total Sum	Schwefel3
A	AMOUNT	kg/h	5.00	5.00
T	TEMPERATURE	°C		150.00
Pr	PRESSURE	bar		
P1g	GAS PHASE	Nm3/h	0.00	0.00
	N2(g)	Nm3/h	0.00	0.00
	O2(g)	Nm3/h	0.00	0.00
	Ar(g)	Nm3/h	0.00	0.00
	SO2(g)	Nm3/h	0.00	0.00
	SnS(g)	Nm3/h	0.00	0.00
	S2(g)	Nm3/h	0.00	0.00
P2	PURE SUBSTANCES	kg/h	5.00	5.00
	Cu	kg/h	0.00	0.00
	S	kg/h	5.00	5.00
	Cu2S	kg/h	0.00	0.00
	C	kg/h	0.00	0.00
A1	Amount Phase 1	kg/h	0.00	0.00
A2	Amount Phase 2	kg/h	5.00	5.00
H	ENTHALPY TOTAL	kJ	845.45	845.45
H1	ENTHALPY Phase 1	kJ	0.00	0.00
H2	ENTHALPY Phase 2	kJ	845.45	845.45
D1	GAS DENSITY	kg/m3	0.00	0.00
D2	SOLID DENSITY	kg/m3	2070.00	2070.00

(b)

Abb. 6.10: Teilbilanz Dosierpumpe: (a) Tabellenblatt „Input“; (b) Tabellenblatt „Output“

In Abbildung 6.11 sind die Tabellenblätter „Input“ und „Output“ der Teilbilanz Induktionsofen ersichtlich.

Induktionsofen						
Authors:		Date:				
		24/9/2010				
INPUT STREAMS						
Type	INPUT Variables	Units	Total Sum	Kupfer	Argon1	Schwefel3
A	AMOUNT	kg/h	20.10	15.10	0.00	5.00
T	TEMPERATURE	°C		1200.00	25.00	150.00
Pr	PRESSURE	bar				
P1g	GAS PHASE	Nm3/h	0.50	0.00	0.50	0.00
	N2(g)	Nm3/h	0.00			0.00
	O2(g)	Nm3/h	0.00			0.00
	Ar(g)	Nm3/h	0.50		0.50	0.00
	SO2(g)	Nm3/h	0.00			0.00
	SnS(g)	Nm3/h	0.00			0.00
	S2(g)	Nm3/h	0.00			0.00
P2	PURE SUBSTANCES	kg/h	20.10	15.10	0.00	5.00
	Cu	kg/h	15.10	15.10		0.00
	S	kg/h	5.00			5.00
	Cu2S	kg/h	0.00			0.00
	C	kg/h	0.00			0.00
A1	Amount Phase 1	kg/h	0.00	0.00	0.00	0.00
A2	Amount Phase 2	kg/h	20.10	15.10	0.00	5.00
H	ENTHALPY TOTAL	kJ	11901.82	11058.36	0.00	845.45
H1	ENTHALPY Phase 1	kJ	0.00	0.00	0.00	0.00
H2	ENTHALPY Phase 2	kJ	11901.82	11058.36	0.00	845.45
D1	GAS DENSITY	kg/m3	1.78	0.00	1.78	0.00
D2	SOLID DENSITY	kg/m3	4901.57	8960.00	0.00	2070.00

(a)

Induktionsofen						
Authors:		Date:				
		24/9/2010				
OUTPUT STREAMS						
Type	OUTPUT Variables	Units	Total Sum	Cu2S	Abgas1	Rückstand
A	AMOUNT	kg/h	18.91	18.90	0.00	0.01
T	TEMPERATURE	°C		1200.00	1200.00	1200.00
Pr	PRESSURE	bar				
P1g	GAS PHASE	Nm3/h	0.92	0.00	0.92	0.00
	N2(g)	Nm3/h	0.00	0.00	0.00	0.00
	O2(g)	Nm3/h	0.00	0.00	0.00	0.00
	Ar(g)	Nm3/h	0.50	0.00	0.50	0.00
	SO2(g)	Nm3/h	0.00	0.00	0.00	0.00
	SnS(g)	Nm3/h	0.00	0.00	0.00	0.00
	S2(g)	Nm3/h	0.42	0.00	0.42	0.00
P2	PURE SUBSTANCES	kg/h	18.91	18.90	0.00	0.01
	Cu	kg/h	0.00	0.00	0.00	0.00
	S	kg/h	0.00	0.00	0.00	0.00
	Cu2S	kg/h	18.91	18.90	0.00	0.01
	C	kg/h	0.00	0.00	0.00	0.00
A1	Amount Phase 1	kg/h	0.00	0.00	0.00	0.00
A2	Amount Phase 2	kg/h	18.91	18.90	0.00	0.01
H	ENTHALPY TOTAL	kJ	8252.90	4516.74	3733.33	2.82
H1	ENTHALPY Phase 1	kJ	3733.33	0.00	3733.33	0.00
H2	ENTHALPY Phase 2	kJ	4519.57	4516.74	0.00	2.82
D1	GAS DENSITY	kg/m3	2.27	0.00	2.27	0.00
D2	SOLID DENSITY	kg/m3	5800.00	5600.00	0.00	5600.00

(b)

Abb. 6.11: Teilbilanz Induktionsofen: (a) Tabellenblatt „Input“; (b) Tabellenblatt „Output“

Abbildung 6.12 zeigt das Tabellenblatt „Model“ der Teilbilanz Induktionsofen, in welchem die im Prozess stattfindenden Reaktionen festgelegt werden.

MODEL						CHEMICAL REACTIONS			
WIZARD: Chemical Reactions			NOTE: Rerun Wizard if you change reactions!						
Type	VARIABLES: Phases/Species	Units	INPUT Total	OUTPUT Total	BALANCE Total	Progress %	REACTANTS	=	PRODUCTS
A	AMOUNT	kg/h	20.10	18.91	-1.19	100	Cu	S	Cu2S
T	TEMPERATURE	°C	0.00	0.00		Coef.	2	1	1
Pr	PRESSURE	bar	0.00	0.00		kmol/h	0.238	0.119	0.119
P1g	GAS PHASE	Nm3/h	0.50	0.50		t/h	0.015	0.004	0.019
	N2(g)	Nm3/h	0.00	0.00		100	S		S2(g)
	O2(g)	Nm3/h	0.00	0.00		Coef.	2		1
	Ar(g)	Nm3/h	0.50	0.50		kmol/h	0.037		0.019
	SO2(g)	Nm3/h	0.00	0.00		t/h	0.001		0.001
	SnS(g)	Nm3/h	0.00	0.00					
	S2(g)	Nm3/h	0.00	0.42	0.42				
P2	PURE SUBSTANCES	kg/h	20.10	20.10					
	Cu	kg/h	15.10	0.00	-15.10				
	S	kg/h	5.00	0.00	-5.00				
	Cu2S	kg/h	0.00	18.91	18.91				
	C	kg/h	0.00	0.00					
A1	Amount Phase 1	kg/h	0.00	0.00	0.00				
A2	Amount Phase 2	kg/h	20.10	18.91	-1.19				
H	ENTHALPY TOTAL	kJ	11901.82	8252.90	-3648.92				
H1	ENTHALPY Phase 1	kJ	0.00	3733.33	3733.33				
H2	ENTHALPY Phase 2	kJ	11901.82	4519.57	-7382.25				
D1	GAS DENSITY	kg/m3	1.78	1.78					
D2	SOLID DENSITY	kg/m3	4901.57	4901.57					

Abb. 6.12: Tabellenblatt „Model“ der Teilbilanz Induktionsofen

Das vorgelegte Kupfer reagiert mit dem Schwefel zu Kupfer(I)-sulfid, während der restliche Schwefel (als S₂ (g) vorliegend) den Induktionsofen in Richtung Abgaskanal verlässt. Auf den Prozess im Induktionsofen und die Energiebilanz wirkt sich die exotherme Reaktion des Metalls mit dem Schwefel positiv aus. Durch die freiwerdende Energie bei der Umsetzung ist es möglich, die Leistung des Induktionsofens zurückzunehmen. Probleme könnte wie bei den Versuchen zur Erzeugung von Zinn(II)-sulfid eine Maßstabsvergrößerung der Anlage mit sich führen, da sich die Energieabführung von größeren Systemen als schwierig erweist.

Im Abgaskanal reagiert der nicht vollständig umgesetzte Schwefel mit Luft zu Schwefeldioxid und verlässt als Outputstrom Abgas2 den Abgaskanal. In Abbildung 6.13 sind die Tabellenblätter „Input“ und „Output“ für den Abgaskanal ersichtlich. Der Strom Abgas1 mit einer Temperatur von 1200 °C reagiert mit Luft (25 °C) zu Schwefeldioxid.

Abgaskanal					Abgaskanal					
Authors:		24/9/2010			INPUT STREAMS		24/9/2010		OUTPUT STREAMS	
Date:										
Type	INPUT Variables	Units	Total Sum	Abgas1	Luft	Type	OUTPUT Variables	Units	Total Sum	Abgas2
A	AMOUNT	kg/h	0.01	0.00	0.01	A	AMOUNT	kg/h	0.01	0.01
T	TEMPERATURE	°C		1200.00	25.00	T	TEMPERATURE	°C		1200.00
Pr	PRESSURE	bar				Pr	PRESSURE	bar		
P1g	GAS PHASE	Nm3/h	4.88	0.92	3.96	P1g	GAS PHASE	Nm3/h	4.46	4.46
	N2(g)	Nm3/h	3.13	0.00	3.13		N2(g)	Nm3/h	3.13	3.13
	O2(g)	Nm3/h	0.83	0.00	0.83		O2(g)	Nm3/h	0.00	0.00
	Ar(g)	Nm3/h	0.50	0.50			Ar(g)	Nm3/h	0.50	0.50
	SO2(g)	Nm3/h	0.00	0.00			SO2(g)	Nm3/h	0.83	0.83
	SnS(g)	Nm3/h	0.00	0.00			SnS(g)	Nm3/h	0.00	0.00
	S2(g)	Nm3/h	0.42	0.42			S2(g)	Nm3/h	0.00	0.00
P2	PURE SUBSTANCES	kg/h	0.00	0.00	0.00	P2	PURE SUBSTANCES	kg/h	0.00	0.00
	Cu	kg/h	0.00	0.00	0.00		Cu	kg/h	0.00	0.00
	S	kg/h	0.00	0.00	0.00		S	kg/h	0.00	0.00
	Cu2S	kg/h	0.00	0.00	0.00		Cu2S	kg/h	0.00	0.00
	C	kg/h	0.00	0.00	0.00		C	kg/h	0.00	0.00
A1	Amount Phase 1	kg/h	0.01	0.00	0.01	A1	Amount Phase 1	kg/h	0.01	0.01
A2	Amount Phase 2	kg/h	0.00	0.00	0.00	A2	Amount Phase 2	kg/h	0.00	0.00
H	ENTHALPY TOTAL	kJ	3733.33	3733.33	0.00	H	ENTHALPY TOTAL	kJ	-2948.79	-2948.79
H1	ENTHALPY Phase 1	kJ	3733.33	3733.33	0.00	H1	ENTHALPY Phase 1	kJ	-2948.79	-2948.79
H2	ENTHALPY Phase 2	kJ	0.00	0.00	0.00	H2	ENTHALPY Phase 2	kJ	0.00	0.00
D1	GAS DENSITY	kg/m3	1.47	2.27	1.29	D1	GAS DENSITY	kg/m3	1.61	1.61
D2	SOLID DENSITY	kg/m3	0.00	0.00	0.00	D2	SOLID DENSITY	kg/m3	0.00	0.00

(a)

(b)

Abb. 6.13: Teilbilanz Abgaskanal: (a) Tabellenblatt „Input“; (b) Tabellenblatt „Output“

Abbildung 6.14 zeigt das Tabellenblatt „Model“ der Teilbilanz Abgaskanal, in welchem die stattfindenden Reaktionen festgelegt werden.

MODEL									
WIZARD: Chemical Reactions					NOTE: Rerun Wizard if you change reactions!				
					CHEMICAL REACTIONS				
Type	VARIABLES: Phases/Species	Units	INPUT Total	OUTPUT Total	BALANCE Total	Progress %	REACTANTS	PRODUCTS	
A	AMOUNT	kg/h	0.01	0.01	0.00	100	S2(g)	O2(g)	= SO2(g)
T	TEMPERATURE	°C	0.00	0.00		Coef.	1	2	2
Pr	PRESSURE	bar	0.00	0.00		kmol/h	0.019	0.037	0.037
P1g	GAS PHASE	Nm3/h	4.88	4.88		1/h	0.001	0.001	0.002
	N2(g)	Nm3/h	3.13	3.13					
	O2(g)	Nm3/h	0.83	0.00	-0.83				
	Ar(g)	Nm3/h	0.50	0.50					
	SO2(g)	Nm3/h	0.00	0.83	0.83				
	SnS(g)	Nm3/h	0.00	0.00					
	S2(g)	Nm3/h	0.42	0.00	-0.42				
P2	PURE SUBSTANCES	kg/h	0.00	0.00					
	Cu	kg/h	0.00	0.00					
	S	kg/h	0.00	0.00					
	Cu2S	kg/h	0.00	0.00					
	C	kg/h	0.00	0.00					
A1	Amount Phase 1	kg/h	0.01	0.01	0.00				
A2	Amount Phase 2	kg/h	0.00	0.00	0.00				
H	ENTHALPY TOTAL	kJ	3733.33	-2948.79	-6682.12				
H1	ENTHALPY Phase 1	kJ	3733.33	-2948.79	-6682.12				
H2	ENTHALPY Phase 2	kJ	0.00	0.00	0.00				
D1	GAS DENSITY	kg/m3	1.47	1.47					
D2	SOLID DENSITY	kg/m3	0.00	0.00					

Abb. 6.14: Tabellenblatt „Model“ der Teilbilanz Abgaskanal

Im Tabellenblatt „Model“ der Teilbilanz Abgaskanal in Abbildung 84 ist ersichtlich, dass durch die exotherme Reaktion des Schwefels mit dem Luftsauerstoff zu Schwefeldioxid ein großer Betrag an Energie frei wird, welche bei den Versuchen zu keiner weiteren Nutzung beitrug.

6.3 Umsetzungsraten

Um die mit dem HSC-Sim-Modul erstellten Ergebnisse der Massen- und Energiebilanzierung zu veranschaulichen, wurden Sankey-Diagramme zur Darstellung der Mengen- und Energieflüsse ausgewählt. Die nachfolgende Abbildung 6.15 zeigt die Massenbilanz für den durchgeführten Versuch SnS-Schmelze-15012010.

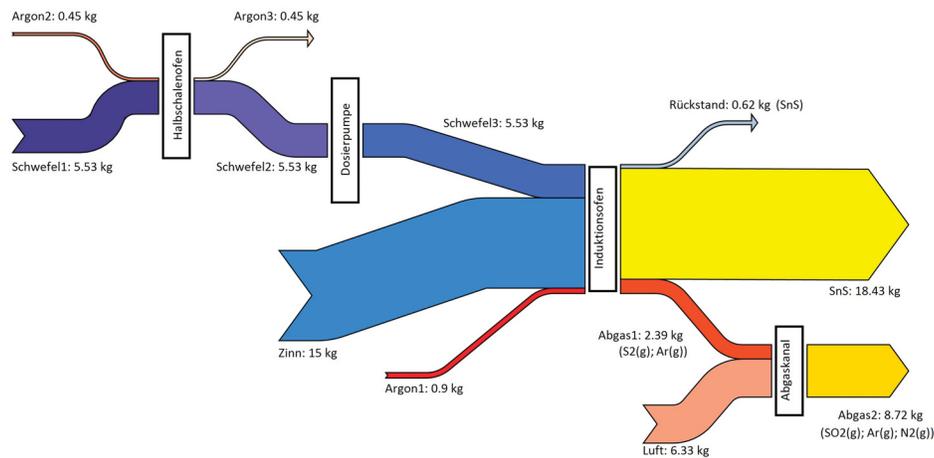


Abb. 6.15: Massenbilanz zum Versuch SnS-Schmelze-15012010

Beim Versuch SnS-Schmelze-15012010 erzielte die Anlage ein Ausbringen von 96,8 % an Zinn(II)-sulfid. Die restliche Menge an Zinn(II)-sulfid (als Rückstand bezeichnet) verbleibt im Reaktionsgefäß. Der Umsetzungsgrad des Schwefels belief sich beim Versuch SnS-Schmelze-15012010 auf 70,9 %. Diese verminderte Umsetzungsrate bedeutet für den pyrometallurgischen Prozess einen wesentlichen Nachteil, da die anfallenden Mengen an Schwefel zurzeit im Abgaskanal zu Schwefeldioxid oxidiert werden und dabei kein Nutzen entsteht. Als Resultat sind bei einer Maßstabsvergrößerung eine Weiterentwicklung des Prozesses und zusätzliche Schritte zur Verwertung der entstehenden Abgase nötig, um die Umsetzungsrate an Schwefel zu erhöhen.

In Abbildung 6.16 ist das Energieflussbild des Versuchs SnS-Schmelze15012010 als Sankey-Diagramm dargestellt. Aus dieser geht hervor, dass im Aggregat Halbschalenofen eine Energiemenge von + 964,05 kJ für das Aufheizen des Schwefels inklusive Argonspülung von 25 °C auf 150 °C benötigt wird. Diese Energiemenge bezieht sich nur auf den Aufheizvorgang der Reinstoffe und berücksichtigt keinerlei Verluste des Halbschalenofens wie z. B. Wärmeverluste. Letztere sind für die Aggregate in Abbildung 6.16 als Q_v angedeutet und müssen bei der Betrachtung des Gesamtenergiehaushalts berücksichtigt werden.

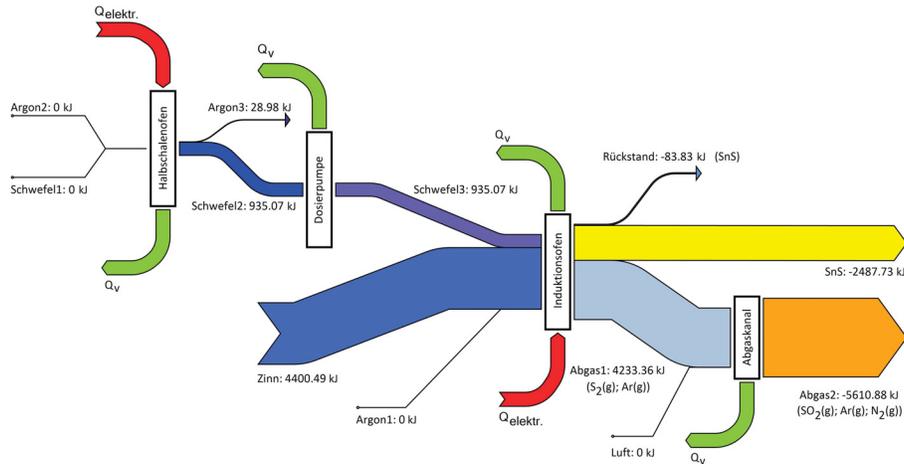


Abb. 6.16: Energieflussbild des Versuchs SnS-Schmelze-15012010

Durch die Reaktion bei der Umsetzung des vorgelegten Zinns mit dem Schwefel zu Zinn(II)-sulfid wird eine Energiemenge von $-3673,77$ kJ frei, welche den Wärmeverlusten des Induktionsofens entgegenwirkt und so die benötigte Elektrizität zur Einstellung einer konstanten Reaktionstemperatur um diesen Betrag vermindert. Der Betrag an freierwerdender Energie ergibt sich, wenn dem Prozess Zinn mit einer Anfangstemperatur von 25 °C zugeführt wird. Die Leistung des Induktionsofens kann, aus Versuchen ermittelt, bei der Herstellung von Zinn(II)-sulfid um mehr als 50 % gedrosselt werden. Im Abgaskanal erfolgt die Oxidation des Abgases zu Schwefeldioxid. Durch die exotherme Reaktion wird eine Energiemenge von $-9844,24$ kJ freigesetzt. Bei der Betrachtung des Gesamtprozesses ergibt sich eine Gesamtenergiemenge inklusive Oxidation des Schwefels von $-8182,44$ kJ (ohne Wärmeverluste). Diese freierwerdende Gesamtenergiemenge dient zur Abdeckung eines Teils der Wärmeverluste im Prozess.

Abbildung 6.17 zeigt die Massenbilanz bei der Erzeugung von Kupfer(I)-sulfid aus dem Versuch Cu_2S -Schmelze-23042010. Bei der Untersuchung zur Herstellung von Kupfer(I)-sulfid wurde ein Ausbringen von $99,9$ % erzielt. Es befand sich ein nur sehr geringer Anteil an Kupfersulfid als Rückstand im Reaktionsgefäß. Der Umsetzungsgrad des Schwefels war mit $76,2$ % geringfügig größer als beim Versuch zur Herstellung von Zinn(II)-sulfid. Trotz des etwas höheren Umsetzungsgrades, der nicht befriedigend ist, sollte bei der Weiterentwicklung der Anlage versucht werden, die Effizienz der Schwefelausbeute durch geeignete Maßnahmen zu steigern.

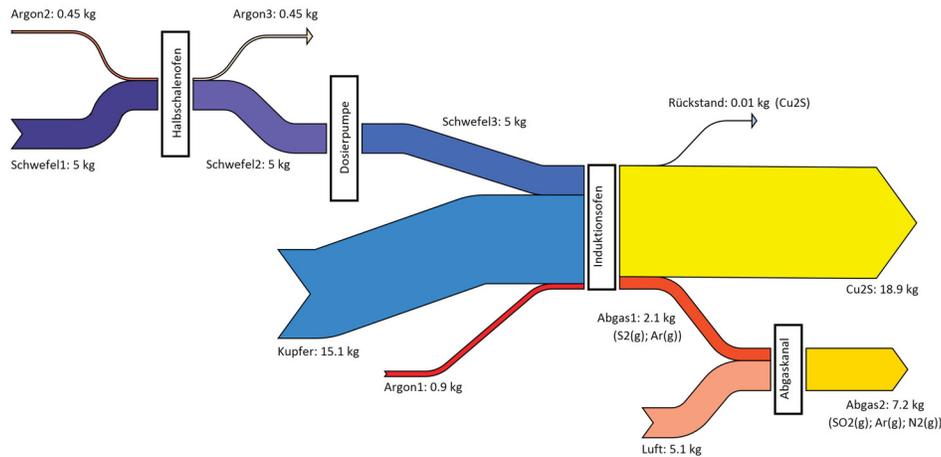
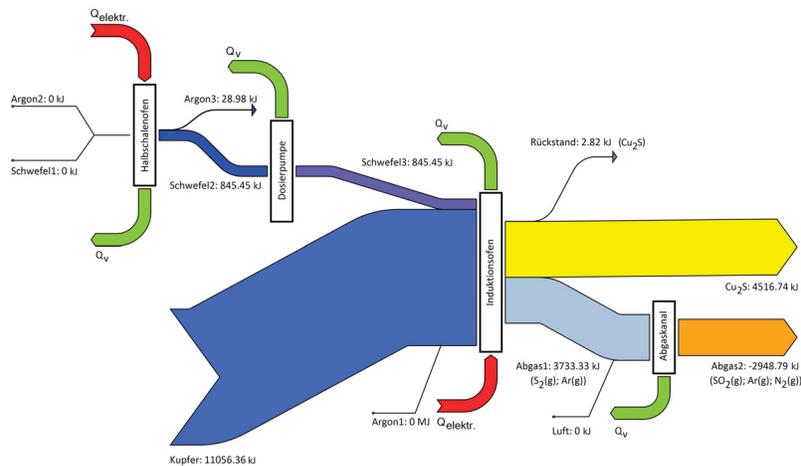
Abb. 6.17: Massenbilanz zum Versuch Cu₂S-Schmelze-23042010

Abbildung 6.18 zeigt das Energieflussbild des Versuchs Cu₂S-Schmelze-23042010 ohne Berücksichtigung der Wärmeverluste der einzelnen Aggregate. Die Wärmeverluste sind als Verlustströme Q_v in der Abbildung angedeutet. Im Halbschalenofen ist eine Energiezufuhr von + 874,43 kJ notwendig, um die Ströme Schwefel1 und Argon2 auf Temperatur zu bringen (150 °C). Wird die Bilanz mit jener des Versuchs SnS-Schmelze-15012010 verglichen, so ist erkennbar, dass eine wesentlich größere Energiemenge (+ 11056,36 kJ) für das vorgelegte Kupferbad aufgebracht werden muss, um die Temperatur zu erreichen. Der Grund dafür liegt einerseits in der größeren spezifischen Wärmekapazität des Kupfers und andererseits bei der höheren Versuchstemperatur von 1200 °C anstatt 1000 °C bei der Herstellung von Zinn(II)-sulfid.

Abb. 6.18: Energieflussbild des Versuchs Cu₂S-Schmelze-23042010

Bei der Reaktion des Schwefels mit dem Kupfer im Induktionsofen erfolgt die Freisetzung einer Wärme von - 3648,92 kJ. Dies entspricht etwa der gleichen Energiemenge aus dem Versuch SnS-Schmelze-15012010 (- 3673,77 kJ). Die Leistung des Induktionsofens bei der Herstellung von Kupfer(I)-sulfid konnte ebenfalls gedrosselt werden. Im Abgaskanal entsteht durch Oxidation Schwefeldioxid bei einer freiwerdenden Energie von - 6682,12 kJ. Erfolgt eine ganzheitliche Betrachtung des Energiehaushaltes, ergibt sich unter der Annahme, dass das Kupfer mit einer Anfangstemperatur von 25 °C dem Prozess zugeführt wird eine Energiemenge von + 1570,77 kJ. Das heißt, dass die Anlage bei der Erzeugung von Kupfer(I)-sulfid im Gegensatz zum Versuch zur Herstellung von Zinn(II)-sulfid (- 8182,44 kJ) als allotherm gilt (Betrachtung gilt unter Nichtberücksichtigung auftretenden Wärmeverluste).

6.4 Maßstabsvergrößerung

Um den Labormaßstab durch Upscaling in den industriellen Maßstab überzuführen, müssen die Geräte der Gesamtanlage samt Peripherie so abgestimmt werden, dass eine gleichbleibende Qualität bei reproduzierbaren Ergebnissen erhalten wird. Ziel ist, die erzeugten Metallsulfide in Form marktfähiger Produkte zu gewinnen. Da es sich beim pyrometallurgischen Verfahren um einen komplett neuen Prozess handelt, stellt die Herstellung einer im Maßstab größeren Anlage einen großen finanziellen Aufwand mit entsprechendem Risiko dar. Hierbei kommt zu tragen, dass sich die Ergebnisse der Laborversuche im Quasi-Serienbetrieb selten sofort erreichen lassen bzw. große Anstrengungen notwendig sind, um diese zu erlangen. Die notwendigen Arbeiten wie Engineering, Konstruktion, Aufbau und Inbetriebnahme der Produktionsanlage werden von der IMR metal powder technologies GmbH unter zur Hilfenahme des Tochterunternehmens IMR Fabrikautomation GmbH sowie Einbeziehung der fachlichen Kompetenz der Nichteisenmetallurgie, Montanuniversität Leoben, durchgeführt.

Allgemein müssen für den Betrieb einer Produktionsanlage zur Herstellung von Metallsulfiden eine Reihe von Gesetzen und Auflagen im Hinblick auf die Arbeitssicherheit und die Umwelt eingehalten werden, welche somit bereits bei der Planung und Errichtung zu berücksichtigen sind. Aus den Versuchen mit der Anlage zur pyrometallurgischen Herstellung von Metallsulfiden zeigte sich, dass die entstehenden Wärmemengen, durch exotherme Reaktionen verursacht, noch einigermaßen zu handhaben waren. Mit größer werdendem Versuchsmaßstab, das heißt steigender Anlagengröße bzw. Durchsatz, gestaltet sich die Wärmeabfuhr durch die entstehenden exothermen Reaktionen im Induktionstiegelofen samt Reaktionsgefäß zunehmend schwieriger.

Es ist darauf zu achten, die Wärme in einer kontrollierten Weise vom Aggregat abzuleiten und durch Nutzung der Abwärmen den Energiehaushalt des Gesamtprozesses positiv zu beeinflussen. Des Weiteren ist beim Betrieb einer Produktionsanlage die Abgasseite des pyrometallurgischen Prozesses zu beachten. Die Kontrollierbarkeit der chemischen Reaktionen hinsichtlich der Entstehung giftiger Abgase und Nebenprodukte bei der Herstellung von Metallsulfiden muss im Vordergrund stehen. Das Anfallen von schädlichen Abgasen und Nebenprodukten sollte auf ein Minimum gesenkt werden. Dabei sind bei der Umsetzung der Versuchsanlage vom Labor- in den Industriemaßstab bereits umwelttechnische Aspekte bei der Planung, der Wahl der Ausgangsstoffe, der anlagentechnischen Infrastruktur sowie Prozessführung zu berücksichtigen.

7 Verdüsung

Aufgrund der Leichtigkeit, eine Flüssigkeit in sehr feine Tropfen zu zerstäuben, findet die Verdüsung von Schmelzen als vorherrschender Prozess zur Produktion von Nichteisenmetallpulvern und deren Legierungen Anwendung [77]. Eine Einteilung dieser Prozesse kann folgendermaßen erfolgen [52]:

- Gas- oder Wasserverdüsung (gas or water atomization)
- Ultraschallzerstäubung (ultrasonic atomization)
- Zerfall einer Flüssigkeit durch mechanische Beanspruchung (disintegration of liquid metal)
- Zentrifugalverdüsung (centrifugal atomization)
- Impulsverdüsung (impulse atomization)
- Verdüsung durch Zusammenstoß (impact atomization)
- Vakuumverdüsung (vacuum atomization)

Nachfolgend wird auf die Gasverdüsung näher eingegangen, da das verwendete System IMR-WIDEFLOW[®] im gegenständlichen Forschungsvorhaben diesem Prozess entspricht. Der Zerstäubung einer Metallschmelze mittels Gasen liegt zugrunde, dass es zu einer Interaktion zwischen der Gasphase (z. B. Luft, Argon, Stickstoff, Helium oder Gasmischungen) und der Flüssigphase (Metallschmelze) kommt. Während des Verdüsungsprozesses werden durch den Zusammenstoß des Gasstrahls mit der Metallschmelze feinste Flüssigkeitstropfen infolge der Übertragung von kinetischer Energie der Gas- auf die Flüssigphase erzeugt. Anwendung findet die Gasverdüsung bei der Produktion von Pulvern aus z. B. Aluminium- und Aluminiumlegierungen, Kupfer- und Kupferlegierungen, Titan- und Titanlegierungen, Magnesium, Zink, Zinn, Blei, Eisen, Nickelbasislegierungen, Lotlegierungen, Cobaltlegierungen oder Edelmetalle [52].

Eine entscheidende Rolle bei der Forderung einer effizienten Zerstäubung mit dem Ziel am Ende ein hochqualitatives Endprodukt zu erhalten spielt die Wahl des Zerstäubungsverfahrens.

7.1 Zerstäubungsverfahren

Eine grobe Klassifizierung der Zerstäubungsverfahren bei der Gasverdüsung erfolgt in außenmischende Düsen (Freifalldüsen, Close-Coupled-Düsen und IMR-WIDEFLOW[®]-System) und innenmischende Düsen (Prefilmingdüsen). Die wichtigsten werden im Weiteren erläutert. Es sind dies Zerstäuber, bei denen die Flüssigphase als Schicht vorgebildet wird (Prefilmingdüsen) und die gängigsten Verfahren zur Metallpulverherstellung (Freifalldüsen und Close-Coupled Düsen).

7.1.1 Freifalldüse (offene Düsen)

Die Freifalldüse ist dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigphase zuerst eine gewisse Wegstrecke (in der Regel 50 – 200 mm) zurücklegt, bevor diese durch die Gasphase zerstäubt wird [78]. Im Vergleich mit anderen Zerstäubungssystemen liefert die Freifalldüse eine breitere Korngrößenverteilung. Grund dafür ist die Resultate in Massen-%er geringere nutzbare, zerstäubungsförderende Anteil an kinetischer Energie, da die Geschwindigkeit im Freistrahл bezogen auf die zurückgelegte Wegstrecke mit dem Kehrwert der Quadratwurzel sinkt. Um mit der Freifalldüse eine annähernd gleiche Korngrößenverteilung, vergleichbar mit der einer Close-Coupled-Düse zu bekommen, ist eine größerer Massenstrom an Verdüsungsgas erforderlich. Ein wesentlicher Vorteil der Freifalldüse ist die hohe Betriebssicherheit gegenüber dem Einfrieren der Schmelzedüse [78]. Abbildung 7.1 zeigt die schematische Darstellung einer Freifallzerstäubung.

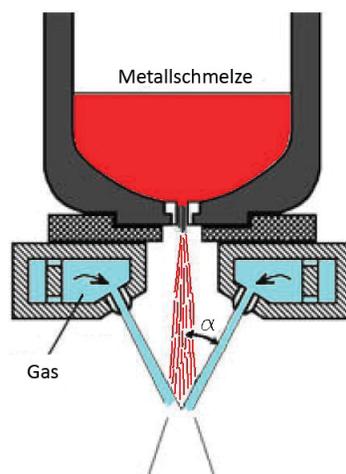


Abb. 7.1: Schematische Darstellung einer Freifallzerstäubung [52]

7.1.2 Close-Coupled-Düsen (geschlossene Düsen)

Bei den Close-Coupled-Düsen interagieren Gas- und Flüssigphase direkt am Düsenausgang miteinander. Dabei gilt, dass die Korngrößenverteilung der verdüsten Produkte umso feiner ist, je höher die auf die Flüssigphase auftreffende Gasgeschwindigkeit ist [79]. Die kurze Distanz zwischen dem Düsenausgang und dem Schmelzestrahл bewirkt, dass kaum kinetische Energie, welche vom Gasstrahl auf den Schmelzestrahл übertragen wird, verloren geht. Einen Nachteil bei der Verwendung von Close-Coupled-Düsen stellt die Gefahr des Einfrierens des Schmelzestrahls am Düsenausgang infolge der Kühlwirkung des Gasstrahls dar. Eine weitere Betriebsweise, die sich einstellen kann, ist die Ausbildung einer Druckzone mit Über- oder Unterdruck, die je nachdem zu einem Zurückstauen der Schmelze durch das Gas oder zum Anheben des Schmelzedurchflusses führen kann [52]. Liu [77] nennt einige Variation von Close-Coupled-Düsen wie z. B. NANOVAL [80, 81, 82], Ünal-Verdüser [83], Hochdruckzerstäubung (HPGA) [84, 85] oder die Ultraschallverdüsung [86]. Die nachfolgende Abbildung 7.2 zeigt die schematische Darstellung einer Close-Coupled-Zerstäubung.

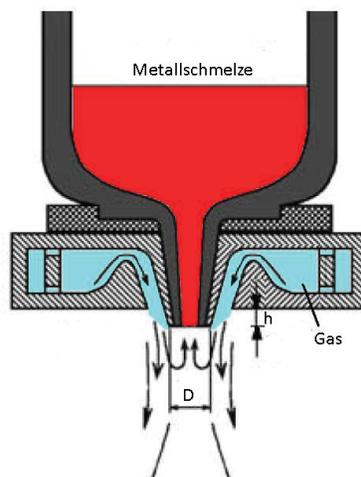


Abb. 7.2: Schematische Darstellung einer Close-Coupled-Zerstäubung [52]

7.1.3 Prefilmingdüsen

Das charakterisierende Merkmal bei den innenmischenden Prefilmingdüsen ist, dass einerseits die Gas- und Flüssigphase vor der Zerstäubung vermischt und andererseits die Flüssigphase nicht als Strahl, sondern als Schicht vorgebildet wird. Die Verdüsung einer Schmelzeschicht führt zur Produktion von sehr feinen Pulvern. Es können sich aber bei Prefilmingdüsen verschiedene

Betriebsweisen einstellen. Ist beispielsweise die Durchflussrate zu groß, sammelt sich ein Teil der Flüssigphase im Wirbelgebiet, wo eine niedrige Gasgeschwindigkeit vorherrscht und die Filmbildung wird unterbunden. Dies führt dann zu einer gröberen Korngrößenverteilung der Pulver und unerwünschter Grobkornbildung. Die Ausbildung einer Unterdruckzone am Ende der Düse führt zum Ansaugen der Flüssigphase aus dem Reservoir und verhindert daher ein Zurückdrücken der Flüssigphase und somit ein Verstopfen der Düse [87]. Abbildung 7.3 zeigt die schematische Darstellung einer Prefilmingzerstäubung.

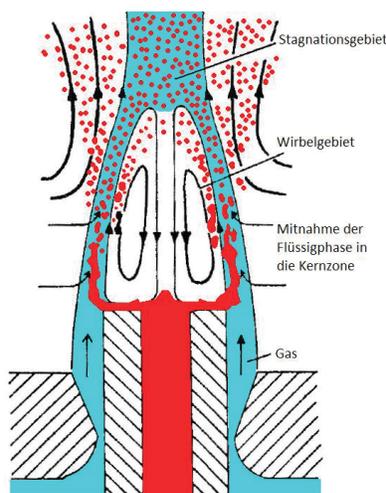


Abb. 7.3: Schematische Darstellung einer Prefilmingzerstäubung [52]

7.1.4 IMR-WIDEFLOW-System

Die Innovation des IMR-WIDEFLOW[®]-Systems ist dadurch gekennzeichnet, dass anstelle der als Strahl ausgebildeten Schmelze ein Flüssigkeitsfilm, ähnlich der NANOVAL-Düse [80, 81, 82], beim Austritt verdüst wird. Spezifisch dabei ist die Vergrößerung der Oberfläche der zu verdüsenden Schmelze, um eine größere Reaktionsfläche zwischen den beiden Phasen (Flüssigkeitsphase und Gasphase) zu schaffen. Das IMR-WIDEFLOW[®]-System kombiniert die Vorteile der Freifalldüse, der Close-Coupled-Düse und der Prefilmingdüse. Es sei aber angemerkt, dass das Düsensystem keinem der oben genannten Düsenformen zuzuordnen ist. Das IMR-WIDEFLOW[®]-System kann als außenmischender Zerstäuber, genauer gesagt als „FREE-FILM-ATOMIZER“ beschrieben werden. Durch die geometrischen Abmessungen der Schmelzedüse erfolgt beim IMR-WIDEFLOW[®]-System gezielt die Bildung einer definierten Oberfläche, wie dies ebenfalls, in anderer Ausführungsform, bei der Close-Coupled-Düse durch das Druckfeld im Düsennahbereich bedingt der Fall ist. In Abbildung 7.4 ist diese Ausbil-

dung des Flüssigkeitsfilms ersichtlich. Aufgrund der Oberflächenspannung der Flüssigphase kommt es an den Kanten der Düse, welche auch als Schlitzdüse bezeichnet werden kann, zu einer Kontraktion des Schmelzefilms und zur Bildung von sogenannten Knoten. Um dieser Knotenentstehung entgegenzuwirken, ist es notwendig, Sekundärluft zuzuführen, welche einen wesentlichen Einfluss auf den Verdüsungsprozess ausübt und die Aufgabe hat, den ausgebildeten Flüssigkeitsfilm zu stabilisieren.

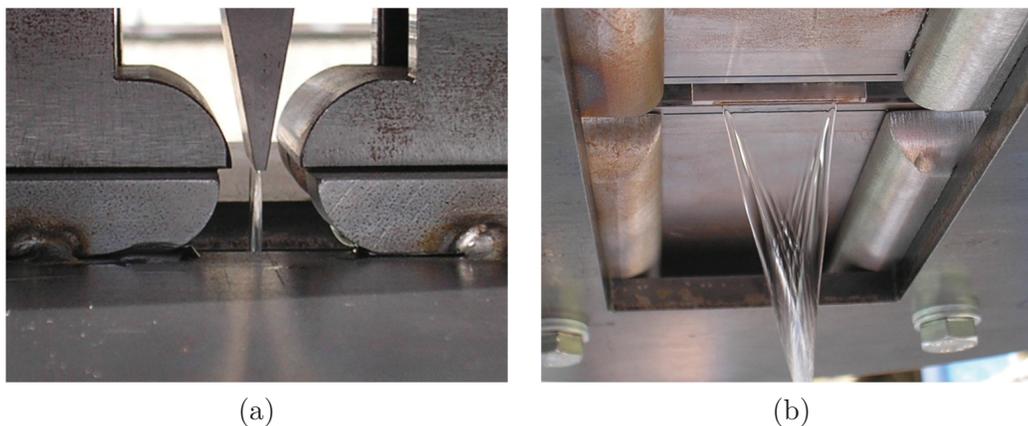


Abb. 7.4: Ausbildung des Flüssigkeitsfilms beim IMR-WIDEFLOW[®]-System: (a) Ausfließen von Wasser aus der Schmelzedüse; (b) Knotenbildung des Flüssigkeitsfilms

Die durch das Sekundärgas stabilisierte Flüssigphase fließt aus der Schmelzedüse und tritt ohne Vormischung mit der Gasphase in Wechselwirkung. Die Düsen für das Zerstäubungsgas (Primärgas) sind ebenfalls beidseitig als Schlitzdüsen ausgeführt. Das Primärgas trifft nach Zurücklegen einer gewissen Wegstrecke auf die zu verdüsende Flüssigphase [88]. Im Nahbereich der Primärdüsen kommt es zu einem schwer charakterisierbaren Druckfeld, ebenso wie bei Close-Coupled-Düsen [89]. Dieses kann dazu führen, dass die Flüssigphase zurückgedrängt wird und es unmittelbar zum Einfrieren der Schmelzedüse kommt. Die beiden geometrischen Prozessparameter, als x- und y-Abstand dargestellt, können zusammen mit dem Primär- und Sekundärgasstrom variiert werden, um einerseits das Druckfeld und andererseits spezifische Eigenschaften des Endprodukts einzustellen [90]. Abbildung 7.5 zeigt die schematische Darstellung des IMR-WIDEFLOW[®]-Systems.

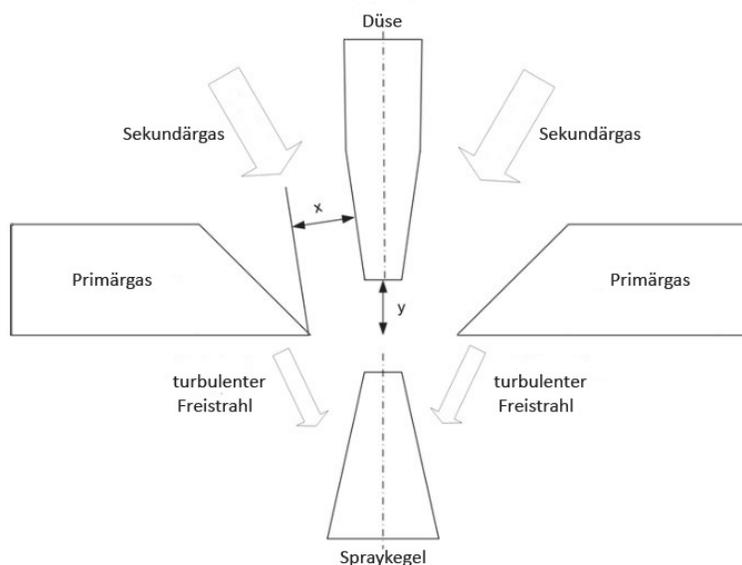


Abb. 7.5: IMR-WIDEFLOW[®]-System [90]

Um die Kornfeinheit der produzierten Metallpulver zu steigern, kann optional noch eine Gasvorwärmung bis zu einer Temperatur von 400 °C erfolgen. Das gesamte Verdüsungssystem besteht aus einem Heizaggregat, dem IMR-WIDEFLOW[®]-System, der Gaszuführung (Primär- und Sekundärgas), dem Sprühturm, der nachfolgenden Aufbereitung des verdüsten Produkts und dem Abgasreinigungssystem. Mit dem Verdüsungssystem besteht die Möglichkeit, zahlreiche Metalle, Metalllegierungen und Chalkogene in kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Betriebsweise zu verdüsen.

7.2 Prozessparameter

Um den jeweiligen Verdüsungsprozess näher zu charakterisieren und diesen in Hinsicht auf die gewünschten Eigenschaften des zu erzeugenden Produkts zu beherrschen und betreiben, ist die Kenntnis vieler Prozessparameter wie z. B. Düsengeometrie, spezifischer Gasverbrauch oder Durchflussrate der Flüssigphase von großer Bedeutung. Tabelle 7.1 gibt einen Überblick von einigen Parametern bei der Gasverdüsung, gemeinsam mit typischen bei der Verdüsung angewandten Wertebereichen der einzelnen Größen.

Tab. 7.1: Prozessparameter bei der Gasverdüsung [77]

	Parameter	Wert/Bereich
Verdüsungsgas	Druck [MPa]	0,5 – 9
	Gasdurchsatz [$\frac{m^3}{s}$]	0,02 – 0,24
	Geschwindigkeit [Ma]	1 – 3
	Anblaswinkel [$^\circ$]	15 – 80
Schmelze	Überhitzung [$^\circ C$]	75 – 150
	Durchflussrate [$\frac{kg}{min}$]	1 – 70
Schmelztiegel	Material	technische Keramik
	Heizaggregat/ Schmelzmethodik	Induktion Widerstand Brennstofffeuerung Elektroschlacke- Umschmelzverfahren
Schmelzedüse	Material	technische Keramik Stahl
	Geometrie	Rund oder Rechteckig
Sprühturm	Druck	Atmosphäre Druck

Der Zerstäubergasdruck von konventionellen Gasverdüsungen liegt im Bereich von 0,5 – 9 MPa bei typischen Gasdurchsätzen von 0,02 – 0,24 $\frac{m^3}{s}$. Die Gasgeschwindigkeiten im Nahbereich der Düsen liegen bei Mach 1 bis 3. Generell gilt, dass die mittlere Korngröße durch den Zerstäubergasdruck und die Durchflussrate der Schmelze (eingestellt über die Düsengeometrie) kontrolliert und geregelt wird. Die Durchflussraten der zu verdüsenden Schmelze befinden sich im Bereich von 1 – 70 $\frac{kg}{min}$ [77].

Der ALR-Wert (air-to-liquid ratio) oder auch oft als $\frac{G}{M}$ -Wert (gas-to-metal ratio) bezeichnet stellt eine charakteristische Größe des Verdüsungsprozesses dar, welche es ermöglicht, Aussagen über den spezifischen Energiebedarf der Zerstäubereinheit zu treffen. Weiters ist aus der Literatur bekannt, dass die mittlere Korngröße mit steigendem Verhältnis von Gas- zu Flüssigphase einem Grenzwert zustrebt und sich eine weitere Erhöhung des Gasdrucks bzw. der Gasmenge nicht mehr auf den mittleren Korndurchmesser auswirkt. Glg 7.1 beschreibt auf einfache Weise die Abhängigkeit der mittleren Korngröße vom Verhältnis Gas- zu Flüssigphase [52].

$$d_{50} = \frac{k}{\sqrt{ALR}} \quad (7.1)$$

wobei k eine Konstante, abhängig vom Zerstäubertyp und der zu verdüsenden Schmelze, und ALR entweder das Massenverhältnis von Gas- zu Flüssigkeitsdurchsatz in $[kg \text{ Gas}/kg \text{ Schmelze}]$ oder das Verhältnis von Gasvolumen zur Masse zu verdüsender Schmelze ist. Eine weitere empirische Gleichung, welche für die Bestimmung der mittleren Korngröße bei der Freifallverdüsung Anwendung findet, ist die Lubanska-Gleichung (Glg. 7.2) [91]. In dimensionsloser Form lautet diese:

$$\frac{d_{50}}{d_0} = k \left[\frac{\nu_m}{\nu_g} \frac{1}{We} \left(1 + \frac{M}{A} \right) \right]^{1/2} \quad (7.2)$$

mit d_{50} als mittlere Korngröße, d_0 als Durchmesser des Schmelzestrahls, k ist eine Konstante, We ist die Weberzahl, ν_m ist die kinematische Viskosität der Schmelze, ν_g ist die kinematische Viskosität des Verdüsungsgases, das Verhältnis $\frac{M}{A}$ ist das Massendurchflussverhältnis von Schmelze zu Verdüsungsgas. Es sei angemerkt, dass sich die Lubanska-Gleichung auch bei anderen Ausführungsformen von Zerstäubereinheiten anwenden lässt. Die Konstante muss dann an den jeweilig angewandten Zerstäubungsprozess angepasst werden [92].

Die Überhitzung der Schmelze, welche der Temperaturdifferenz zwischen Schmelzpunkt und Verdüsungstemperatur entspricht, liegt generell bei 75 – 150 °C. Dabei ist zu beachten, dass sich bei zu hoher Überhitzung die Stoffeigenschaften (Dichte, Viskosität, Oberflächenspannung) der zu verdüsenden Schmelze ändern und dies wiederum Einfluss auf den Verdünungsprozess hat.

Die Bandbreite bei der mittleren Korngröße liegt im Bereich von 50 – 300 μm . Die Erzielung von kleineren mittleren Korngrößen, im Bereich von $< 10 \mu\text{m}$ bei Verwendung von Close-Coupled-Düsen wurde bereits bestätigt. Ein wichtiger Faktor, der die Gasverdüsung wesentlich beeinflusst, ist der Winkel zwischen der Schmelze- und Gasdüse. Sind die Gasdüsen flach zur Schmelzedüse angeordnet (großer Anblaswinkel), kann es zur Ausbildung eines hohen Gegendrucks und zum Zurückdrücken der Schmelze führen. Im Gegensatz dazu bewirken zu steil angeordnete Gasdüsen (kleiner Anblaswinkel) eine geringe Ausnutzung der zerstäubungswirksamen kinetischen Energie infolge der langen Wegstrecke der Gasphase zur Flüssigphase. Typische Anblaswinkel variieren in Abhängigkeit von der zu verdüsenden Metallschmelze und dem verwendeten Verdüsungsgas.

Da im untersuchten Forschungsvorhaben das IMR-WIDEFLOW[®]-System als Zerstäubungseinheit diente, soll nachfolgend nochmals auf die relevanten Prozessparameter eingegangen werden. Die verwendete Schmelzedüse zeigt ein typisches Verhalten, das dem der außenmischenden Zerstäuber entspricht. Das heißt, bei steigendem Gasdruck nähert sich die zunehmend kleinere mittlere Korngröße einem Grenzwert an und kann durch weitere Erhöhung nicht mehr erniedrigt werden. Einen weiteren erheblichen Einfluss auf die Zerstäubungsqualität beim IMR-WIDEFLOW[®]-System besitzen die geometrischen Parameter, ausgewiesen als x- und y-Abstand (siehe Abbildung 7.5). Die Ausflusszeit der Schmelze kann ebenfalls über die Parameter Primär- und Sekundärgasmenge bestimmt werden. Bei der Variation der erzielbaren Korngrößenverteilung ist die Sekundärgasmenge, welche auch sehr wichtig für eine stabile Prozessführung ist, ausschlaggebend. Um eine Aussage über den spezifischen Energiebedarf bei der Verwendung des IMR-WIDEFLOW[®]-Systems tätigen zu können und das Verdüsungssystem auf dessen Performance zu bewerten, helfen Darstellungen der gegenseitigen Abhängigkeiten zwischen mittlerer Korngröße und ALR. Diese Abhängigkeiten wurden bei der IMR-WIDEFLOW[®]-Düse anhand von experimentellen Untersuchungen mit einer Probe- flüssigkeit und durch eine Modellbetrachtung ermittelt. Die in Abbildung 7.6 dargestellten Linien in grauer Farbe geben die Abhängigkeiten der mittleren Korngröße und des ALR als eine Funktion des x-Abstandes aufgrund eines berechneten Modells der IMR-WIDEFLOW[®]-Düse wieder. Die schwarzen Kennlinien wurden anhand von experimentellen Untersuchungen (Verdünungsversuchen) ermittelt [90].

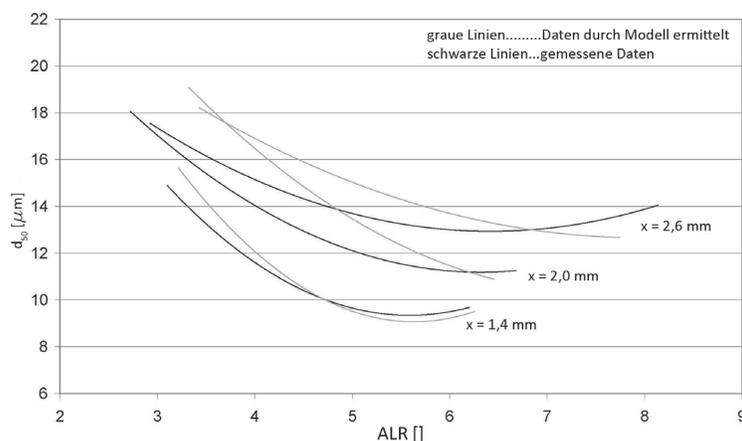


Abb. 7.6: Abhängigkeit der mittleren Korngröße und des ALR als Funktion des x-Abstandes [90]

Es ist zu erkennen, dass mit Verringerung des x-Abstandes die mittlere Korngröße reduziert werden kann. Dabei ist es nicht möglich, eine beliebige Verringerung des x-Abstands durchzu-

führen, da ansonsten ab einem gewissen Grenzwert das Einfrieren der Düse beginnt (sogenannte Bartbildung).

Beim Vergleich der gemessenen und der durch die Modellbetrachtung erhaltenen Daten der Kennwerte ist tendenziell eine gute Übereinstimmung erkennbar. Ein weiterer für die Charakterisierung der Zerstäubereinheit bestimmender Parameter ist der Durchsatz an zu verdüsender Schmelze, der einerseits einen Einfluss auf die ALR hat, und andererseits Informationen über die Anlagenkapazität gibt. Nachfolgend wird in Abbildung 7.7 die Abhängigkeit des Durchsatzes an Flüssigkeit, ausgedrückt als ALR, beim IMR-WIDEFLOW[®]-System vom x-Abstand, Primär- und Sekundärgas erläutert.

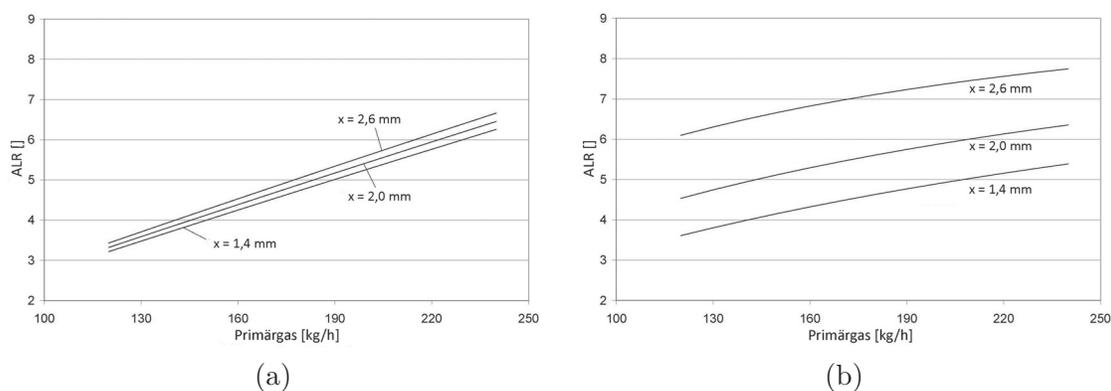


Abb. 7.7: Abhängigkeit der ALR von der Primärgasmenge bei variierendem x-Abstand und Sekundärgasmenge: (a) kein Sekundärgas (0 kg/h); (b) mit Sekundärgas (400 kg/h) [90]

Abbildung 7.7 (a) zeigt die gegenseitigen Abhängigkeiten ohne Zufuhr von Sekundärgas ($0 \frac{kg}{h}$) und Abbildung 7.7 (b) mit einer Sekundärgaszuführung ($400 \frac{kg}{h}$). Wird die Verdüsung bei einem geringeren x-Abstand betrieben, so ergibt sich, dass nur mehr ein geringerer zu durchfließender Querschnitt für das Sekundärgas bereitsteht. Da aber die Sekundärgasdurchflussrate konstant gehalten wurde, erfolgt unweigerlich eine Geschwindigkeitszunahme. Diese bewirkt wiederum einen höheren Schmelzetransport durch die Düse aufgrund der Ausbildung eines Unterdrucks im Düsennahbereich (Saugwirkung) und führt somit zu einer geringeren ALR. Im Gegensatz dazu führen höhere x-Abstände zu Instabilitäten und zum Zurückstauen der Flüssigphase beim Verdüsungsprozess [90].

Die durchgeführten Versuche mit der Probenflüssigkeit dienen als Basis für das Verständnis der Funktionsweise des IMR-WIDEFLOW[®]-Verdüsungsprinzips und lassen eine Abschätzung der für die Verdüsung wichtigen Parameter zu. Im Weiteren erfolgten Verdüsungsversuche mit niedrigschmelzenden Metallen, um die wichtigsten Prozessparameter eingehender zu untersuchen

und die gefundenen gegenseitigen Abhängigkeiten im Versuchsbetrieb (mit Metallschmelzen anstatt einer Probeflüssigkeit) zu verifizieren. Im nächsten Abschnitt der Arbeit wird nun auf die Verdüsung einer Metallchalkogenidschmelze, und die damit gewonnene Erkenntnisse im Bezug auf das verwendete IMR-WIDEFLOW[®]-System näher eingegangen.

7.3 Verdüsuungsversuche

Gesamtheitlich gesehen sollte beim zu entwickelnden Verfahrenskonzept namens „Pyrometallurgische Herstellung“ die Verdüsung als miteingeschlossener Produktionsschritt betrachtet werden. Ebenso findet die Verdüsung einer Metallchalkogenidschmelze als alleinstehender Prozessschritt bei der Pulverproduktion ihre Berechtigung. Die pyrometallurgische Herstellungsrouten erfüllt den Zweck die Metallchalkogenidschmelze bereitzustellen, um diese anschließend zu verdüsen und ein pulverförmiges Produkt zu erhalten. Wie schon vorher erwähnt, wurde im gegenständlichen Forschungsvorhaben zur Verdüsung der Metallchalkogenidschmelze das vorgestellte IMR-WIDEFLOW[®]-System verwendet. Bei der eingesetzten Schmelze handelte es sich um eine Zinnsulfidschmelze. Die Verdüsung erfolgte mittels Schmelzedüsen, welche sich in ihrer geometrischen Form, ihrer Schlitzlänge- und breite unterscheiden. Weitere veränderliche Parameter bei der Verdüsung waren die Primär- und Sekundärgasmenge. Die mögliche Beeinflussung des Verdüsuungsprozesses durch den Tiegefüllstand der Schmelze wurde nicht berücksichtigt. Die Überhitzung der Schmelze entsprach den in Tabelle 7.1 angegebenen gängigen Werten bei der Gasverdüsung und wurde konstant belassen.

7.3.1 IMR-WIDEFLOW-Düse

Aufgrund der Eigenschaften von Bornitrid, wie z. B. hohe Temperaturwechselfestigkeit, hohe Wärmeleitfähigkeit, geringe Wärmedehnung, Beständigkeit gegen die meisten Schmelzen aufgrund Nichtbenetzbarkeit oder sehr guter Oxidationsbeständigkeit, wurde die Schmelzedüse aus diesem Material gefertigt und dieses gegenüber anderen Materialien wie z. B. Zirkonoxid oder Graphit bevorzugt. Zur Entscheidungsfindung der Werkstoffauswahl für die Schmelzedüse erfolgten Ausflussversuche mit einer Zinnsulfidschmelze. Die Schmelzetemperatur bei den Ausflussversuchen wurde so gewählt, dass diese der üblichen Verdüsuungstemperatur entsprach. In Abbildung 7.8 ist der Längsschnitt einer Schmelzedüse nach einem Ausflussversuch ersichtlich. Es ist zu erkennen, dass die Oberfläche der Düse durch den Ausflussversuch nicht

infiltriert wurde und sich auch keine Rückstände von Zinnsulfid vorliegen. Aufgrund der Ergebnisse der Ausflussversuche wurden bei den nachfolgend beschriebenen Zweiphasenversuchen Schmelzedüsen aus Bornitrid eingesetzt.

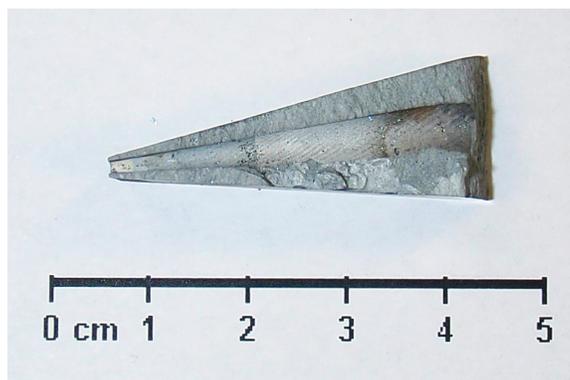


Abb. 7.8: Längsschnitt einer Schmelzedüse nach Ausflussversuch

Die Ausbildung des Flüssigfilms der Zinnsulfidschmelze bei den Auslaufexperimenten entspricht zur Gänze der vorhin erläuterten Flüssigkeitsfilmbildung bei der Beschreibung des IMR-WIDEFLOW[®]-Systems (vgl. Abbildung 7.4). Es kommt zu einer Kontraktion des Schmelzefilms und zur Knotenbildung. Bei den Verdüsungsversuchen wurden Schmelzedüsen mit verschiedenen Geometrien eingesetzt (5 x 1 mm, 10 x 1 mm und 20 x 1 mm), um Abhängigkeiten von der Düsengeometrie auf die mittlere erzielbare Korngröße und den Verdüsungsprozess zu erkennen.

7.3.2 Tiegelmaterial

Als Schmelzgefäß wird beim gegenständlichen Verdüsungsprozess ein zylindrischer Tiegel aus Tongraphit verwendet. Der Tiegel weist nach unten hin eine Bohrung auf, durch welche die zu verdüsende Metallschmelze zur IMR-WIDEFLOW[®]-Düse fließt. Während des Aufschmelzvorgangs verhindert eine Stopfenstange, gefertigt aus Graphit, den Durchtritt der Schmelze in das darunterliegende Verdüsungssystem und gewährleistet somit die Abdichtung. Testreihen⁹ zur Verwendung von anderen Tiegelmaterialeien wie z. B. Zirkonoxid oder Aluminiumoxid wurden aufgrund der guten Ergebnisse bei den Schmelz- und Verdüsungsversuchen mit Tongraphit als Tiegelmateriale nicht durchgeführt.

7.3.3 Gaszuführung

Als Zerstäubungsgas kommen verschiedene Gase wie z. B. Luft, Stickstoff, Argon oder Helium zum Einsatz. Luft als Zerstäubungsmedium wird hauptsächlich zur Verdüsung von Kupfer, Bronzen und Zink eingesetzt. Bei hohen Anforderungen bezüglich eines niedrigen Sauerstoffgehaltes oder bei besonders reaktiven Materialien wie z. B. Titan erfolgt die Verwendung eines inerten Gases. Dabei ist anzumerken, dass im Gegensatz zum Stickstoffgehalt der Sauerstoffgehalt von der Korngröße des Pulvers abhängt. Je kleiner die Korngröße, desto höher der Sauerstoffanteil infolge der Vergrößerung der Oberfläche. Bei der Verdüsung von Zinnsulfid wurde Stickstoff als Zerstäubungsmedium gewählt, um die Bildung von Oxiden durch die inerte Atmosphäre weitgehend zu verhindern und ein Produkt mit möglichst hohem Reinheitsgrad zu erzeugen. Die Notwendigkeit des hohen Reinheitsgrades spielt eine wichtige Rolle bei der Verwendung des Zinnsulfids als Einsatzstoff in der Photovoltaikindustrie. Auch aus Kostengründen stellt Stickstoff gegenüber anderen Gasen eine wirtschaftliche Alternative dar. Bezugnehmend auf die Gaszuführung ist auch die installierte Gasvorwärmung zu erwähnen. Durch diese stellt sich in der Zerstäubungszone eine höhere Temperatur ein. Die zerstäubten Schmelzetropfen benötigen eine längere Zeit um aufgrund des Temperaturfeldes vollständig zu erstarren. Resultierend daraus ergeben sich bei gleichbleibenden Gasdrücken kleinere mittlere Korngrößen. Der Einfluss der Gastemperatur auf das Strömungsbild der IMR-WIDEFLOW®-Schmelzedüse wurde anhand einer CFD-Simulation graphisch dargestellt (siehe Abbildung 7.9).

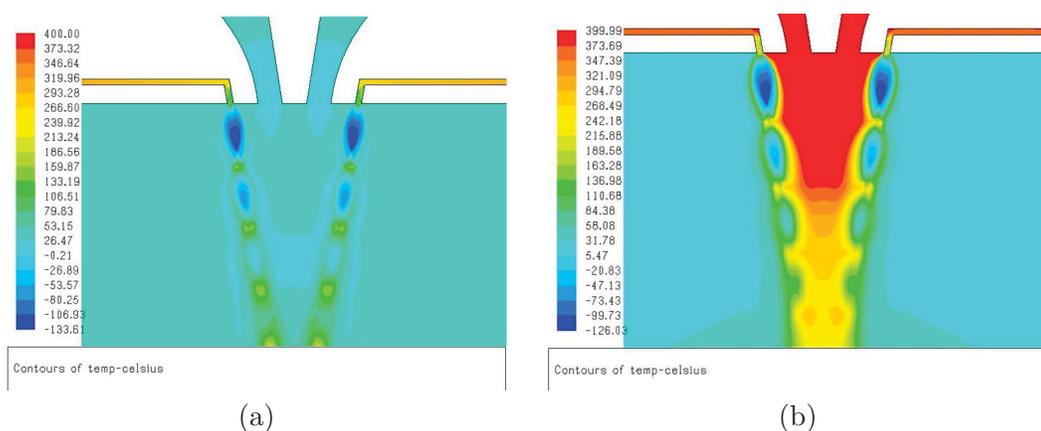


Abb. 7.9: Temperaturverteilung im Düsennahbereich des IMR-WIDEFLOW®-Systems bei Gasvorwärmung: (a) Primärgasvorwärmung auf 400 °C; (b) Primär- und Sekundärgasvorwärmung auf 400 °C

In Abbildung 7.9 ist sehr gut zu erkennen, dass die Vorwärmung von Primär- und Sekundärgas wesentlich effektiver ist als die alleinige Vorwärmung des Primärgases und deshalb die Vorwärmung des Sekundärgases bei der Herstellung von Pulvern mit sehr geringen mittleren Korngrößen ein sehr wichtiger Faktor ist.

7.3.4 Zweiphasenversuche

Die Versuche zur Zerstäubung der Zinnsulfidschmelze wurden auf einer Verdüsungsanlage durchgeführt, die sich aus einem widerstandsbeheiztem Heizaggregat, dem IMR-WIDEFLOW[®]-System samt Gaszuführung zur Zerstäubung der Schmelze, einem Sprühturm, einem Zyklon, einem Gasfilter und einem Ventilator zusammensetzt. Bei den Zweiphasenversuchen erfolgte zuerst das Aufschmelzen der Zinnsulfidschmelze, gewonnen durch die pyrometallurgische Herstellung in einem Widerstandsofen. Die Schmelze wurde auf 120 °C über Schmelztemperatur erhitzt. Während des gesamten Aufheizvorganges und der Verdüsung wurde der Tiegel mit Stickstoff gespült, um die Oxidation des eingesetzten Zinnsulfids zu vermeiden und so einen möglichst geringen Sauerstoffgehalt in der Schmelze zu bekommen. Um das Risiko des Einfrierens der Schmelzedüse beim Beaufschlagen mit Primär- und Sekundärgas zu vermindern, wurde zusätzlich eine Düsenheizung installiert. Es sei angemerkt, dass die Zweiphasenversuche ohne Gasvorwärmung erfolgten. Die geforderte mittlere Korngröße wurde durch Einstellung von Primär- und Sekundärgasdruck erreicht. Durch Ziehen der Stopfenstange fließt die Metallschmelze durch den Tiegel in die sich zur Austrittsöffnung verengenden IMR-WIDEFLOW[®]-Düse. An der Austrittsöffnung tritt die Schmelze in Form eines Flüssigkeitsfilms aus. Bei der diskontinuierlichen Verdüsung ist nachteilig, dass der Durchsatz der Schmelze sich mit abnehmendem Füllstand verringert, und es so über die Versuchsdauer hinweg zu einer höheren ALR kommt. Daraufhin erfolgt die Beaufschlagung mit Primär- und Sekundärgas. Durch Zuschalten des Sekundärgases erfährt der Flüssigkeitsfilm eine Stabilisierung. Nach Zurücklegen einer gewissen Wegstrecke wird die Schmelze daraufhin durch die Primärgasströmung zerstäubt. In Abbildung 7.10 ist der Schmelzestrahle während des Verdüsungprozesses dargestellt.



Abb. 7.10: Darstellung des Schmelzestrahls während des Verdüsungprozesses

In Tabelle 7.2 sind ausgewählte Verdünungsversuche von Zinnsulfid mit den jeweilig eingestellten Parametern zusammengefasst.

Tab. 7.2: Parameter bei den Verdünungsversuchen – Zinnsulfid

Nr.	Dauer	Primär- gasdruck	Massenstrom Primärgas	Massenstrom Sekundärgas	Masse Schmelze
[]	[min]	[bar]	$\frac{kg}{h}$	$\frac{kg}{h}$	[kg]
1	7,22	7	416	75	16,80
2	3,75	7	416	75	15,65
3	3,30	7	416	75	18,30

Nr.	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀	Düsen- querschnitt	ALR
[]	[μm]	[μm]	[μm]	[mm x mm]	[]
1	2,25	7,31	19,54	5 x 1	2,98
2	2,62	8,74	22,86	10 x 1	1,66
3	1,83	5,76	15,78	20 x 1	1,25

Die Charakterisierung der gewonnenen Pulverproben erfolgte mittels Korngrößenanalyse und die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung anhand der EDX-Einheit eines Rasterelektronenmikroskops. Nachfolgend sind die Ergebnisse, gewonnen aus den Verdünungsversuchen erläutert.

7.4 Ergebnisse

Als charakteristische Größe und zugleich auch als Qualitätsmerkmal des Verdüsungprozesses kann die mittlere Korngröße und die damit verbundene Breite der Korngrößenverteilung (B) herangezogen werden. Die letzt genannte errechnet sich anhand folgender Gleichung:

$$B = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} \quad (7.3)$$

Aus den experimentellen Versuchen geht hervor, dass sich die Breite der Korngrößenverteilung bei den einzelnen Versuchen nur sehr geringfügig ändert und als gleichbleibend mit einem mittleren Wert von $B = 2,36$ gesehen werden kann. Das heißt, dass sich bei der Verdüsung von Zinnsulfid mit den eingestellten Parametern eine sehr gleichmäßige Korngrößenverteilung erzielen lässt. Nachfolgend sind in Abbildung 7.11 die Verteilungen der durchgeführten Verdüsuungsversuche aufgezeigt.

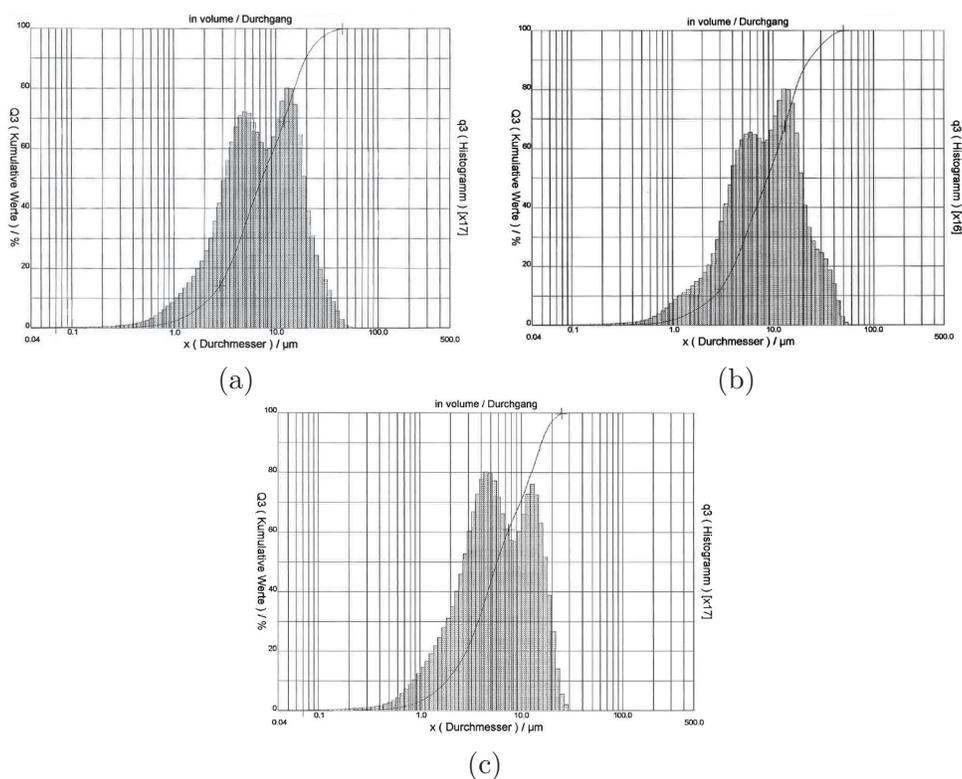


Abb. 7.11: Korngrößenverteilungen der Verdüsuungsversuche Nr. 1 - 3: (a) Schmelzedüse 5 x 1 mm; (b) Schmelzedüse 10 x 1 mm; (c) Schmelzedüse 20 x 1 mm

Beim Vergleich der einzelnen Korngrößenverteilungen ist eine sehr gute Übereinstimmung der

einzelnen Werte erkennbar. Weiters weisen alle Verteilungen eine Bimodalität als Erkennungsmerkmal auf. Der erzielte mittlere Korndurchmesser d_{50} liegt im Bereich von $6 \mu\text{m}$ bis $9 \mu\text{m}$ und gilt als sehr fein im Vergleich zum üblichen Korngrößenspektrum bei der Gasverdüsung von Metallen. Wird der Einfluss der Düsengeometrie auf den Verdüsungsprozess näher erläutert, lassen sich folgende Zusammenhänge und Schlussfolgerungen ziehen. Bei veränderlicher Länge der Schmelzedüse sollten sich keine Auswirkungen auf den Verdüsungsprozess zeigen, da immer die gleiche Menge an Primär- und Sekundärgas über die gesamte Länge der Düse wirkt. Es sei angemerkt, dass die Primär- und Sekundärdüsen ebenfalls als Schlitz ausgeführt sind. Wird die Breite der Schmelzedüse verändert, so kommt es zu einer Zunahme des Massenstroms. Dies bewirkt wiederum, dass in Relation zu einer Düse mit geringerer Breite weniger Verdüsungsgas zu Verfügung steht und so ein gröberes Endprodukt mit einer größeren mittleren Korngröße erzeugt wird. Die durchgeführten Verdüsungsversuche bestätigen das vorhin erläuterte Verhalten bei veränderlicher Düsengeometrie. In den Versuchen wurde nur die Länge der Schmelzedüse verändert und kein Einfluss der Düsenlänge auf die Korngrößenverteilung nachgewiesen. Bei der Betrachtung von wirtschaftlichen Aspekten bei der Zerstäubung von Zinnsulfid stellt sich heraus, dass sich die größte Düse mit einem Querschnitt von $20 \times 1 \text{ mm}$ optimal verhält, da diese im Gegensatz zu den anderen den geringsten spezifischen Gasbedarf von $1,26 \frac{\text{kg Gas (primär)}}{\text{kg SnS}}$ bei gleichbleibender Kornfeinheit aufweist. Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung wurde mit Hilfe einer REM/EDX-Einheit durchgeführt. Die Analyse ergab Zinnsulfid ohne Anhaftungen von Fremdelementen wie Stickstoff, Sauerstoff oder Kohlenstoff. In Abbildung 7.12 ist eine REM-Aufnahme der verdüsten Zinnsulfidschmelze (Nr. 1) ersichtlich.

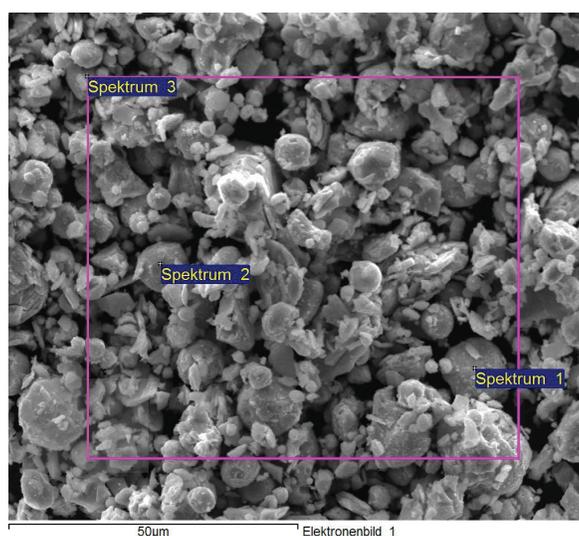


Abb. 7.12: REM-Aufnahme – verdüsten Zinnsulfid (Nr. 1)

In Tabelle 7.3 ist die zur Abbildung 7.12 zugehörige chemische Analyse dargestellt.

Tab. 7.3: Chemische Analyse der verdüsten Zinnsulfidschmelze (Nr. 1)

Spektrum	S	Sn	Summe
Spektrum 1	22,59	77,41	100,00
Spektrum 2	19,57	80,43	100,00
Spektrum 3	20,41	79,59	100,00

Alle Resultate in Gew.-%

Die Analyseergebnisse der weiteren Versuche sind im Anhang A.3 ersichtlich. Werden die Prozessparameter Primär- und Sekundärgasdruck bzw. die Massenströme betrachtet, so kann aus den bisher gewonnenen Erfahrungen bei der Verdüsung mit dem IMR-WIDEFLOW®-System die Aussage getroffen werden, dass mit abnehmenden Primärgasdruck die mittlere Partikelkorngröße steigt, hingegen sich bei zunehmenden Primärgasdruck die mittlere Korngröße bis zu einer gewissen ALR, welche sich als Grenzwert darstellt, verringert.

7.5 Zerstäubungsmechanismen

Die verschiedenen Zerstäubungsmechanismen, welche bei der Gasverdüsung auftreten können, lassen sich anhand von zwei Kennzahlen charakterisieren. Diese sind die aerodynamische Weber- und die Flüssigkeits-Reynoldszahl. Die Weberzahl, auch häufig als Kennzahl zur Beschreibung der Interaktion zwischen einer überhitzten Metallschmelze und einem Gasstrahl verwendet, wird laut Glg. 7.4 gebildet.

$$We = \frac{\rho_g v_g^2 d_0}{\sigma_m} \quad (7.4)$$

Dabei findet die Dichte und kinematische Zähigkeit des Gasstrahls, der Durchmesser des Schmelzestrahls und die Oberflächenspannung der Metallschmelze zur Berechnung der Weberzahl Verwendung. Die zweite Kennzahl ist die Reynoldszahl und wird folgendermaßen errechnet (siehe Glg. 7.5).

$$Re = \frac{(v_g - v_l)^2 d_0}{\nu_l} \quad (7.5)$$

In der Reynoldszahl gehen die Relativgeschwindigkeit zwischen Gasstrahl und Metallschmelze, der Durchmesser des Schmelzestrahls und die kinematische Viskosität der Metallschmelze ein.

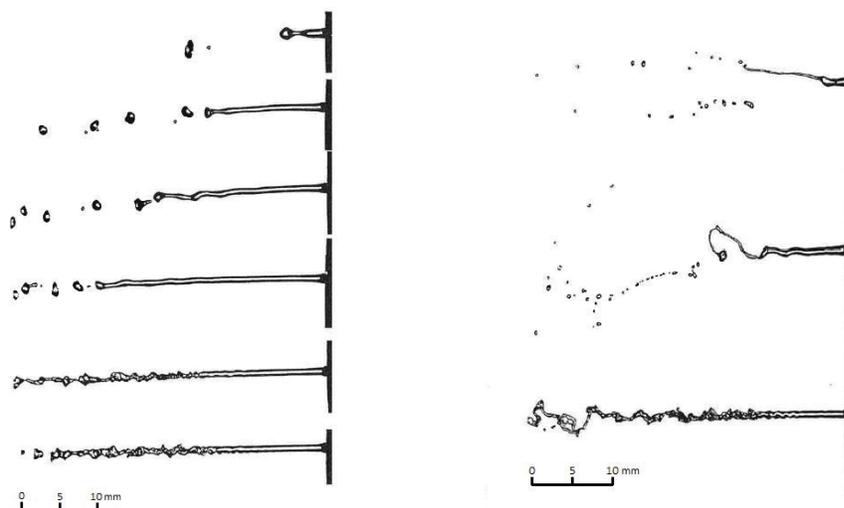
Nach Farago und Chigier [93] kann eine Einteilung der verschiedenen Zerstäubungsmechanismen folgendermaßen vorgenommen werden:

Rayleigh-Zerfall ($We < 25$)

Der entstehende Tropfendurchmesser entspricht größenordnungsmäßig dem Düsenquerschnitt und zerstäubt in Tropfenform ohne Ausbildung von Bändern oder Fäden. Der Rayleigh-Zerfall kann wiederum in zwei Zerfallsmechanismen unterteilt werden:

- (a) axialsymmetrischer Rayleigh-Zerfall ($We < 15$)
- (b) unsymmetrischer Rayleigh-Zerfall ($15 < We < 25$)

In Abbildung 7.13 ist die schematische Darstellung des Rayleigh-Zerfalls ersichtlich.



(a) axialsymmetrischer Rayleigh-Zerfall (b) unsymmetrischer Rayleigh-Zerfall

Abb. 7.13: Rayleigh-Zerfallsmechanismus: (a) axialsymmetrischer Rayleigh-Zerfall; (b) unsymmetrischer Rayleigh-Zerfall [93]

Membran-Zerfall ($25 < We < 70$)

Beim Membran-Zerfall zerstäubt der runde Flüssigkeitsstrahl in Form eines dünnen Flüssigkeitsfilms. Die Durchmesser des entstehenden Tröpfchenkollektivs sind im Allgemeinen kleiner als die des Düsenausgangs. Abbildung 7.14 zeigt die schematische Darstellung des Membran-Zerfalls.

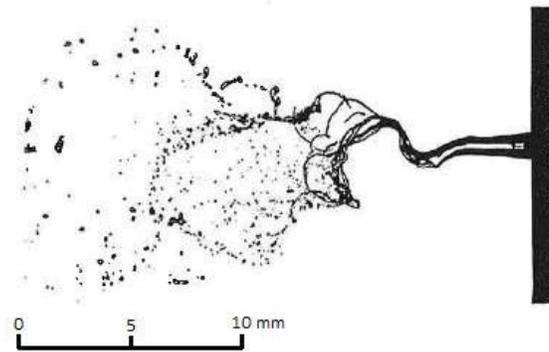


Abb. 7.14: Darstellung des Membran-Zerfalls [93]

Faser-Zerfall ($100 < We < 500$)

Beim Faser-Zerfall entstehen zuerst sogenannte Fasern, die dann weiter durch den unsymmetrischen Rayleigh-Zerfall in Tröpfchen zerstäuben. Die entstehenden Durchmesser der Flüssigkeitstropfen sind um einige Größenordnungen kleiner als die Ausgangsdurchmesser beim Zerstäubungsbeginn. In Abbildung 7.15 ist der Faser-Zerfall schematisch dargestellt.

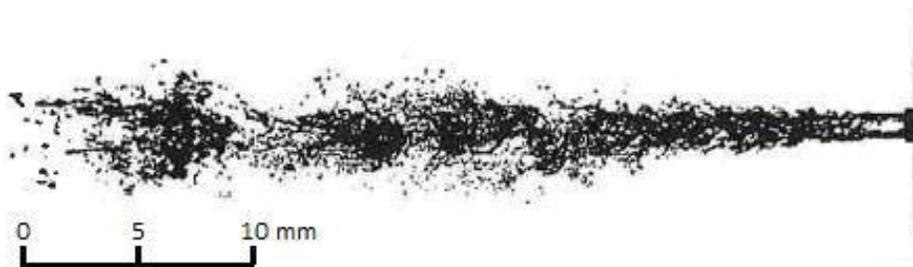


Abb. 7.15: Darstellung des Faser-Zerfalls [93]

Alle drei vorhin genannten Zerstäubungsmechanismen lassen sich weiter in zwei Unterkategorien unterteilen:

- (I) pulsierender Zerfall
- (II) super-pulsierender Zerfall

Bei normalen Anwendungsfällen ist vom pulsierenden Zerfall auszugehen. Der super-pulsierende Zerfall (siehe Abbildung 7.16) tritt vor allem bei sehr hohen Gasgeschwindigkeiten und niedrigen Durchsätzen an Flüssigphase auf.

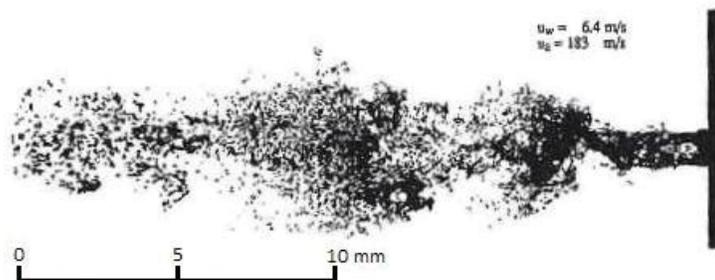


Abb. 7.16: Darstellung des super-pulsierender Zerfalls [93]

Werden nun die verschiedenen Zerstäubungsmechanismen in Abhängigkeit der vorhin beschriebenen zwei Kennzahlen, der Weber- und Reynoldszahl aufgetragen, wird das Diagramm in Abbildung 7.17 nach Farago und Chigier [93] erhalten.

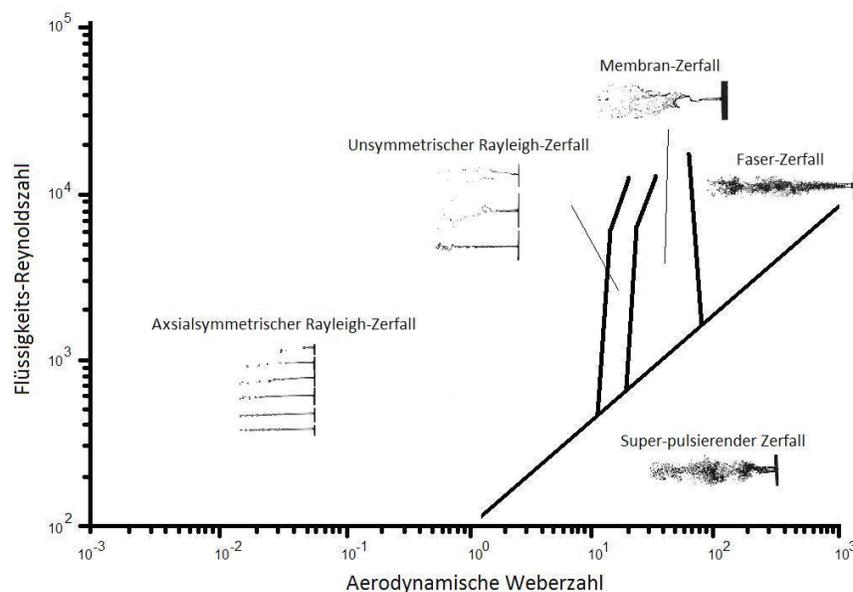


Abb. 7.17: Darstellung verschiedener Zerfallsmechanismen bei der Zerstäubung in Abhängigkeit von Weber- und Reynoldszahl [93]

Der Ansatz, welcher hinter dem Diagramm von Farago und Chigier [93] steckt und verfolgt werden soll ist der, ob eine Übertragbarkeit der darin gefundenen Bereiche von Zerstäubungsmechanismen auch auf das IMR-WIDEFLOW[®]-System erfolgen kann. Der große Unterschied besteht darin, dass beim gegenständlichen System von einer Verdüsung eines dünnen Films (Schlitzdüse) ausgegangen wird und nicht von einem Schmelzestrahls mit kreisrundem Querschnitt. Experimentelle Untersuchungen von Farago und Chigier [93] zeigten keinen Einfluss

der Zerstäuber-Geometrie bei der Zuordnung der Zerstäubungsmechanismen. Das heißt, obwohl ein Schmelzefilm anstatt eines Schmelzestrahls beim IMR-WIDEFLOW®-System verdüst wird, können die verschiedenen Zerstäubungsmechanismen gemäß Abbildung 7.17 zugeordnet werden. Erfolgt die Betrachtung von Verdüsungsversuchen verschiedener Materialien inklusive Zinnsulfid, so wurde festgestellt, dass nicht bei jedem Material durch eine Erhöhung des Primärgasdruckes die mittlere Korngröße gesenkt werden kann. Es konnte nachgewiesen werden, dass in einigen Fällen kein signifikanter Zusammenhang zwischen dem Gasdruck und der Pulverfeinheit. Mögliche Erklärungen für dieses Verhalten finden sich bei der Betrachtung der jeweiligen Stoffdaten der verdüsten Schmelzen wie z. B. Oberflächenspannung und dynamische Viskosität, welche wiederum in die Berechnung der Weber- und der Reynoldszahl eingehen [94, 95, 96]. Es zeigte sich, dass die Kornfeinheit vom Gasdruck bzw. Gasdurchsatz bei den Zn-Mg-Legierungen unabhängig ist. Aus dem Diagramm in Abbildung 7.18, basierend auf den Zerfallsmechanismen [93], können die eintretenden Zerfallsmechanismen der jeweilig verdüsten Schmelzen abgeschätzt werden.

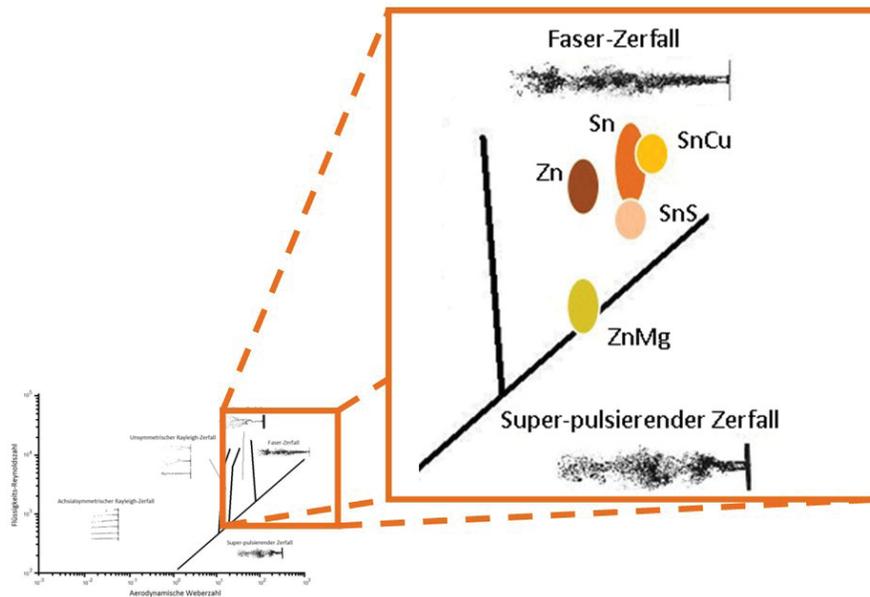


Abb. 7.18: Darstellung verschiedener Zerfallsmechanismen bei der Zerstäubung diverser Metalle, Metalllegierungen und Metallchalkogenide nach Farago und Chigier

Es sei aber darauf hingewiesen, dass ein Übergangsbereich zwischen den einzelnen Zerstäubungsmechanismen existiert und die Grenzen der einzelnen Regionen nicht exakt bestimmt sind. Aufgrund der niedrigen Oberflächenspannung, welche beim Verdüngungsprozess von Vorteil ist, zerstäuben bei Verwendung des IMR-WIDEFLOW®-Systems Zinn, Zink, Zinnsulfid

und die SnCu-Legierung gemäß dem „Faser-Zerfall“. Bei zunehmender Weber- und sinkender Reynoldszahl treten Fluktuationen auf und aufgrund dessen resultiert der Super-pulsierende Zerfall. Die Zn-Mg-Legierung liegt laut Abbildung 7.18 im Übergangsbereich zwischen Faser- und super-pulsierender Zerfall. Das Gebiet des super-pulsierenden Zerfalls liegt im Allgemeinen bei niedrigen Durchsatzraten an Flüssigkeit und hohen Gasgeschwindigkeiten vor. Charakteristisch für diesen Zustand ist die sehr hohe zeitliche Änderung der lokalen Spraydichte. Bei der Zn-Mg-Legierung zeigte sich, dass mit Erhöhung des Gasdrucks keine Verringerung der mittleren Korngröße erreicht werden konnte. Zusammenfassend lässt sich die Schlussfolgerung ziehen, dass der super-pulsierende Zerfall großen Einfluss auf das Zerstäubungsverhalten beim verwendeten Verdüsungssystem hat und deshalb keine Abhängigkeit zwischen mittlerer Korngröße und Gasdruck existiert. Ein erhöhter Gasdruck führte zu keiner weiteren Verringerung der mittleren Korngröße.

Nachfolgend sind in Abbildung 7.19 die REM-Aufnahmen der verdüsten Metalle, Metallegierungen und Metallchalkogenide dargestellt. Unterschiede ergaben sich vor allem in der Morphologie der Pulver. Während bei der Verdüsung von Zink, Zinn und der Zinn-Kupferlegierung hauptsächlich sphärische Morphologien auftreten, liegen im Gegensatz beim bei der Zink-Magnesiumlegierung und beim Zinn(II)-sulfid etwas unregelmäßigere Morphologien vor. Grund dafür ist wiederum die Nähe zum Gebiet des super-pulsierenden Zerfalls und den auftretenden Fluktuationen beim Verdünungsprozess.

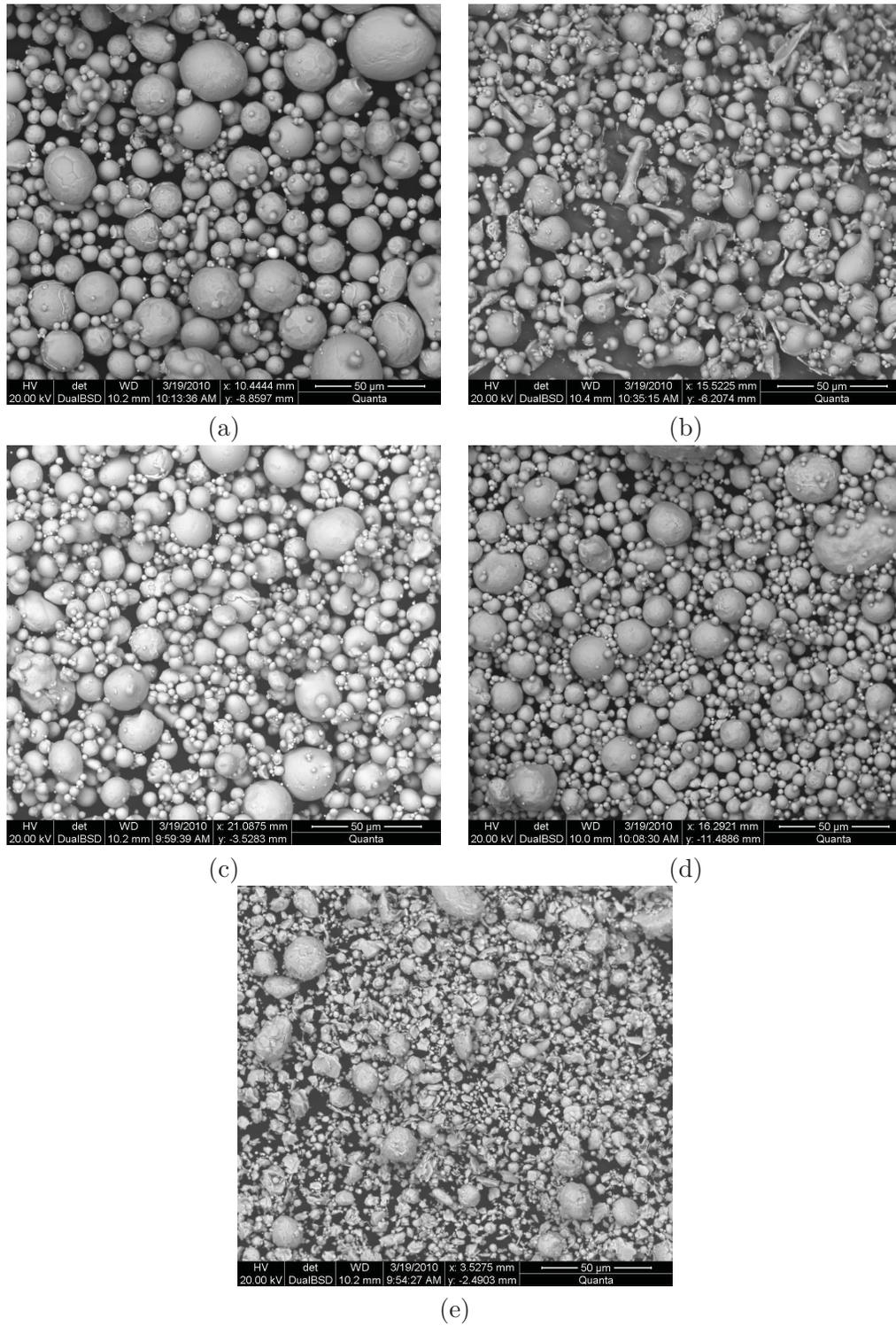


Abb. 7.19: Darstellung der verdüsten Pulver: (a) Zn; (b) ZnMg; (c) Sn; (d) SnCu; (e) SnS

8 Raffination der Metallschmelzen

Bedingt durch die hohen Anforderungen der Photovoltaikindustrie an die Einsatzstoffe und aufgrund dessen, dass Zinnsulfid als vielversprechender Ausgangsstoff für die Erzeugung von Solarmodulen gilt, ist in manchen Fällen eine Raffination notwendig. In der Literatur ist eine Vielzahl von Raffinationsverfahren und -methoden zur Entfernung von Verunreinigungen aus Metallschmelzen behandelt. Ziel der Raffination ist es, Verunreinigungen wie gelöste Gase, Begleitelemente oder Metalloxide zu entfernen und ein dem jeweiligem Anforderungsprofil entsprechendes, hochqualitatives Produkt zu erzeugen. Als Beispiel sei die Photovoltaikindustrie angeführt, welche Einsatzstoffe mit höchstem Reinheitsgrad benötigt, um die geforderten Produkteigenschaften einzustellen. Bei den pyrometallurgischen Raffinationsverfahren ist zwischen physikalischen und chemischen Methoden zu unterscheiden. Den physikalischen Verfahren sind das Seigern, das Zonenschmelzen, die Entgasung und die Destillation zuzuordnen. Zu den chemischen Prozessen zählen solche Technologien, welche eine Trennung der Verunreinigungen vom Metall über eine flüssige oder gasförmige chemische Verbindung durchführen. [97]

Im Allgemeinen umfassen die nachfolgend behandelten Verfahren und Methoden das Inkontaktbringen der Metallchalkogenidschmelze mit einem Raffinationsgas. Die Raffinationsgase sind in diesem Fall inerte Gase (z. B. Argon) und reaktive Gase (z. B. Wasserstoff).

8.1 HSC Chemistry

Das Programm HSC Chemistry ermöglicht unter anderem die Erstellung und/oder Berechnung von Material- und Energiebilanzen, Reaktionsgleichungen, Wärmeverlusten, Stabilitätsschaubildern, Enthalpie-, Entropie-, Wärmekapazitäts-, Gibbs-Energie- und Ellingham-Diagramme, Zusammensetzungen von Mineralien sowie Mollier-Diagrammen. Bei der Berechnung chemischer Reaktionen und Prozesse im thermodynamischen Gleichgewicht, sowie der Gleichgewichtszusammensetzung mehrerer Komponenten in heterogenen Systemen werden im HSC Chemistry Modul „Equilibrium Compositions“ wichtige Faktoren wie z. B. die Reaktionsgeschwindig-

keit, sowie Wärme- und Massentransport nicht berücksichtigt. Es ist möglich, chemische Gleichgewichte zwischen Reinsubstanzen und idealen Lösungen zu berechnen. Im Falle von realen Lösungen ist die Kenntnis der Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Spezies notwendig. In vielen Fällen liefert aber ein idealer Ansatz Ergebnisse, welche die realen Prozesse mit ausreichender Genauigkeit beschreiben. Es resultieren qualitative Aussagen der Wirkung der Prozessparameter auf die Reaktionsprodukte und Prozessbedingungen, welche auf den realen Prozess umgelegt werden können. Um die Möglichkeit zu überprüfen, Zinnsulfid durch Beaufschlagen mit inerten oder reaktiven Gasen zu raffinieren, wurden mit Hilfe des Programms HSC Chemistry – „Equilibrium Compositions“ Berechnungen angestellt. Nachfolgend sind die durchgeführten Kalkulationen und Raffinationsversuche genauer erläutert.

8.1.1 HSC-Berechnung mit Argon

Die Gleichgewichtsberechnung im Modul „Equilibrium Compositions“ startet mit der Eingabe aller Elemente, für die im betrachteten System das Gleichgewicht ermittelt werden soll. Es sind dies Zinn und Schwefel als Bestandteile von Zinnsulfid, Kohlenstoff und Sauerstoff (Oxide) als Verunreinigungen und Argon als Raffinationsgas. Weitere Kontaminationen wurden bei der Berechnung ausgeschlossen. Wird von Zinnsulfid ausgegangen, das mit Kohlenstoff und Zinn(IV)-Oxid verunreinigt ist und auch noch Anteile an metallischem Zinn enthält, ergeben sich folgende Verbindungen im Gleichgewichtszustand (siehe Abbildung 8.1).

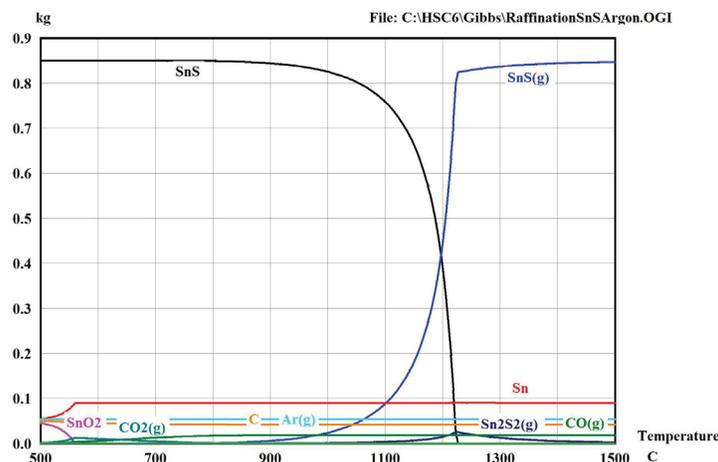


Abb. 8.1: Gleichgewichtsberechnung bei der Raffination mit Argon

Aus der Gleichgewichtsdarstellung in Abbildung 8.1 ist ersichtlich, dass sich Zinnsulfid ab einer

Temperatur von ca. 1050 °C selektiv verflüchtigen lässt. Beim Kondensieren von Zinnsulfid aus der Gasphase ist dieses frei von den eingangs vorhandenen Verunreinigungen wie Kohlenstoff und Zinnoxid. Das metallische Zinn und Kohlenstoff bleiben zurück. Die Gasphase enthält neben Zinnsulfid nur etwas Kohlenmonoxid. Dadurch besteht die Möglichkeit, eine Raffination von Zinnsulfid mit Argon als Raffinationsgas durchzuführen.

8.1.2 HSC-Berechnung mit Wasserstoff

Als Eingabe zur Gleichgewichtsberechnung mit Wasserstoff wurden wieder Zinn und Schwefel als Bestandteile von Zinnsulfid, Kohlenstoff und Sauerstoff (Oxide) als Verunreinigungen und diesmal Wasserstoff als Raffinationsgas gewählt. Der berechnete Gleichgewichtszustand ist in Abbildung 8.2 ersichtlich.

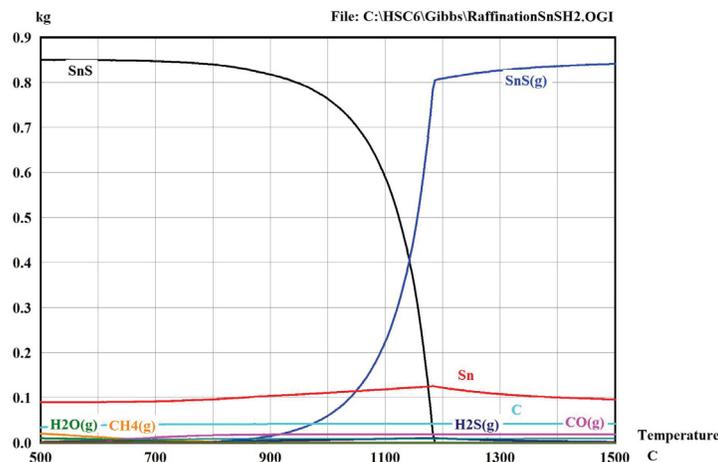


Abb. 8.2: Gleichgewichtsberechnung bei der Raffination mit Wasserstoff

Abbildung 8.2 zeigt, dass eine selektive Verflüchtigung von Zinnsulfid ab einer Temperatur von ca. 1000 °C möglich ist. Beim Kondensieren von Zinnsulfid aus der Gasphase ist dieses frei von den eingangs vorhandenen Verunreinigungen wie Kohlenstoff und Zinnoxid. Es besteht die Möglichkeit, Zinnsulfid mit Wasserstoff zu raffinieren. Ein positiver Nebeneffekt des Wasserstoffs ist die Reduktion von Zinnoxid zu Zinn und Wasserdampf. Problem bei der Raffination ist der Anfall an Schwefelwasserstoff, welcher sich im Temperaturbereich der Raffination bildet.

8.2 Raffinationsversuche

Um die Gleichgewichtsberechnungen zu verifizieren und die erhaltenen Einflüsse der Prozessparameter auf die Reaktionsprodukte und Prozessbedingungen auf den realen Prozess umzulegen, wurden im Rahmen der Arbeit Raffinationsuntersuchungen durchgeführt. Als Versuchsaggregat diente ein Widerstandsofen, dargestellt in Abbildung 8.3.



Abb. 8.3: Widerstandsofen als Versuchsaggregat zur Raffination von Zinnsulfid

Bei den Raffinationsexperimenten wurde Zinnsulfid unter inerter Atmosphäre (Argon) oder unter reaktiver Gasatmosphäre (Wasserstoff) in die Gasphase überführt und danach wieder zur Kondensation gebracht. Die Einstellung der Temperatur im Rohrofen erfolgte bei den jeweiligen Versuchen in einem Bereich von 1100 °C bis 1200 °C gewählt. Die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung des erhaltenen Zinnsulfids fand mittels REM/EDX statt. Nachfolgend sind die zwei durchgeführten Raffinationsvarianten näher erläutert.

8.2.1 Raffination mit Argon

Es erfolgte die Verwendung von Argon als Raffinationsgas. Die Temperaturen wurden in einem Bereich von 1100 °C bis 1200 °C eingestellt und das Zinnsulfid mit den enthaltenen Verunreinigungen der Raffinationsbehandlung unterzogen. Der genau definierte Argonstrom im Rohrofen ermöglichte es, das Zinnsulfid nach dem Verdampfen im Rohr als Gas weiter

zu transportieren, um dann am Ende der Rohrstrecke dieses als Raffinat zu gewinnen. In Abbildung 8.4 sind die REM-Aufnahmen des raffinierten Zinnsulfids ersichtlich.

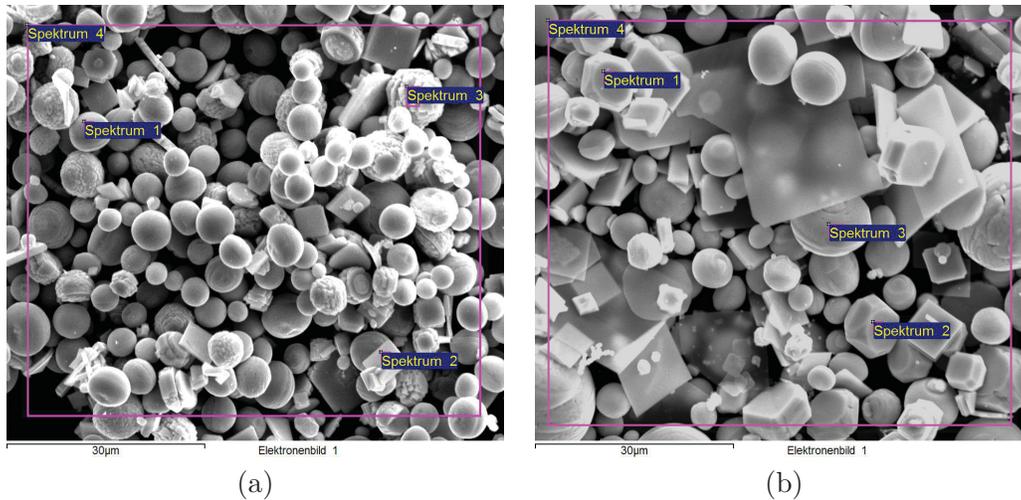


Abb. 8.4: REM-Aufnahme des raffinierten Zinnsulfids mit Argon: (a) 1100 °C; (b) 1200 °C

Die zur Abbildung 8.4 zugehörigen chemische Analysen in Tabelle 8.1 bestätigen die Möglichkeit der Raffination von Zinnsulfid mit Argon als Raffinationsgas.

Tab. 8.1: Chemische Analyse des raffinierten Zinnsulfids mit Argon

	1100 °C			1200 °C		
Spektrum	S	Sn	Summe	S	Sn	Summe
Spektrum 1	23,33	76,67	100,00	22,76	77,24	100,00
Spektrum 2	20,06	79,94	100,00	23,39	76,61	100,00
Spektrum 3	21,37	78,63	100,00	22,44	77,56	100,00
Spektrum 4	20,17	79,83	100,00	20,94	79,06	100,00

Alle Resultate in Gew.-%

8.2.2 Raffination mit Wasserstoff

Bei diesem Raffinationsversuchen wurde Zinnsulfid unter Wasserstoffatmosphäre in die Gasphase überführt und anschließend zur Kondensation gebracht. Der Transport des entstehenden gasförmigen Zinnsulfids erfolgte über den Wasserstoffgasstrom. Bei der Raffination mit Wasserstoff ist die Bildung von Schwefelwasserstoff problematisch, da dieser unter Berücksichtigung umwelttechnischer Aspekte ein giftiges Nebenprodukt darstellt und die Ausbeute an Zinnsulfid senkt. Die Analyse des erhaltenen Zinnsulfids erfolgte wiederum mittels REM/EDX. Abbildung ?? zeigt die REM-Aufnahmen des raffinierten Zinnsulfids.

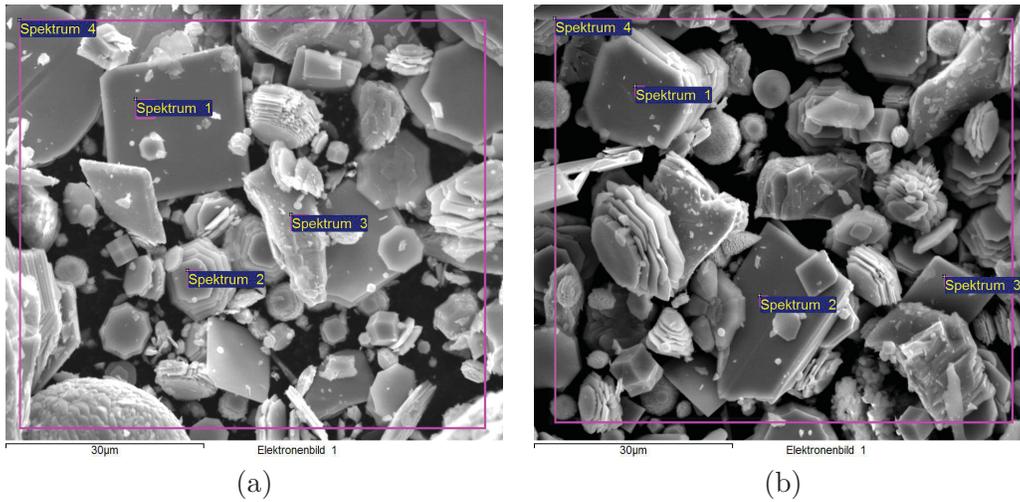


Abb. 8.5: REM-Aufnahme des raffinierten Zinnsulfids mit Wasserstoff: (a) 1100 °C; (b) 1200 °C

Die zur Abbildung 8.5 zugehörigen chemische Analysen in Tabelle 8.2 bestätigen die Möglichkeit der Raffination von Zinnsulfid mit Argon als Raffinationsgas.

Tab. 8.2: Chemische Analyse des raffinierten Zinnsulfids mit Argon

	1100 °C			1200 °C		
Spektrum	S	Sn	Summe	S	Sn	Summe
Spektrum 1	22,15	77,85	100,00	12,86	87,14	100,00
Spektrum 2	17,74	82,26	100,00	20,41	79,59	100,00
Spektrum 3	22,61	77,39	100,00	20,71	79,29	100,00
Spektrum 4	21,20	78,80	100,00	20,55	79,45	100,00

Alle Resultate in Gew.-%

9 Technische Evaluierung und wirtschaftliche Betrachtung

Der positive Abschluss des Projektes beinhaltet die Herstellung von Metallchalkogeniden durch ein neues innovatives Verfahren, das sich im Vergleich zu herkömmlichen Erzeugungstechnologien im Bereich Produktivität, Produktqualität, Umwelt und Reproduzierbarkeit abhebt. Im Laufe des Projektes erfolgte die Evaluierung von drei möglichen Verfahrenskonzepten zur Herstellung von Metallchalkogeniden, deren Ergebnisse nachfolgend diskutiert werden.

9.1 Fällung/Kristallisation

Die Herstellung von Metallchalkogeniden anhand Fällung bzw. Kristallisation zeigt, dass neben den gewünschten Reaktionsprodukten sehr große Gehalte an Verunreinigungen auftreten, und diese nur durch weitere, technisch aufwändige Behandlungsschritte entfernt werden können. Ein weiteres Problem stellt die Entsorgung und Aufbereitung der zurückbleibenden Lösungen aus den Fällungs- bzw. Kristallisationsvorgängen dar. Auch die Raffination der gewonnenen Metallchalkogenide ist mit einem erhöhten Aufwand verbunden, um diese den Anforderungen entsprechend zu erhalten. Bei einer ganzheitlichen Betrachtung des Verfahrenskonzeptes Fällung bzw. Kristallisation scheint es nicht sinnvoll, Metallchalkogenide in Bezug auf wirtschaftliche und technische Aspekte mittels dieser Technologie herzustellen. Probleme sind bei Verfahrenskriterien wie der Möglichkeit der Umsetzung in den Produktionsmaßstab, bei der Prozessführung und der Behandlung anfallender Reststoffe zu erwarten. Der mögliche Anlagenbetreiber wird unausweichlich mit erhöhtem Aufwand an Investitionen bei der Erzeugung von Metallchalkogeniden durch das Verfahrenskonzept Fällung/Kristallisation konfrontiert werden.

9.2 Mechanisches Legieren

Der limitierende Faktor bei den Mahlversuchen in einer Planetenkugelmühle zum mechanischen Legieren ist nicht das Endprodukt, sondern die zu erwartenden Mengen an erzeugten Metallchalkogeniden. Aufgrund geometrischer und anlagenspezifischer Gegebenheiten ist es nur möglich, sehr kleine Chargenmengen herzustellen. Die Produktion von Metallchalkogeniden im größeren Umfang mit z. B. Planetenkugelmühlen gestaltet sich als nicht wirtschaftlich. Technische Probleme ergeben sich beim Bau von größeren Aggregaten zum mechanischen Legieren, da mit steigenden Anlagenabmessungen die beim Produktionsprozess entstehenden Kräfte durch technische Gegebenheiten nicht mehr kontrolliert und in einem angemessenen Maße beherrscht werden können.

9.3 Pyrometallurgische Herstellung

Auf pyrometallurgischem Wege werden Metallchalkogenide bisher absatzweise durch Zünden von Mischungen der Metallpulver mit Schwefel synthetisiert. Schwierigkeiten ergeben sich dabei durch die Sublimation des Schwefels, die Oxidation des Schwefels in Gegenwart von Sauerstoff, den Wärmehaushalt der nahezu unkontrollierbaren exothermen Reaktion sowie der Notwendigkeit, das Produkt nach vollständiger Abkühlung in einer Mühle auf die geforderte Korngröße zu mahlen.

Die in der vorliegenden Arbeit entwickelte pyrometallurgische Prozessroute umfasst die Herstellung einer Metallchalkogenidschmelze aus deren Elementen. Der zweite Prozessschritt beinhaltet die Verdüsung oder den Abguss der Metallchalkogenidschmelze mit anschließender Aufmahlung auf die gewünschte Korngröße. Basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen der Tastversuche und der Berücksichtigung der Anforderungen erfolgte die Planung und Umsetzung der Anlage zur Erzeugung einer Metallchalkogenidschmelze. Wird eine ganzheitliche Betrachtung des Verfahrenskonzeptes „Pyrometallurgische Herstellung“ durchgeführt, ist dieses Verfahren am besten geeignet Metallchalkogeniden unter Berücksichtigung der geforderten Ansprüche und Kriterien wie

- erzielbare Qualität des Produkts (Reinheit, Korngrößenverteilung)
- Regelbarkeit des Prozesses
- Anfall von Nebenprodukten und Reststoffen

- Anzahl der erforderlichen Prozessschritte
- zu erwartende Investitions- bzw. Produktionskosten
- Aspekte der Arbeitssicherheit und der Umwelt
- kontinuierlicher Prozess

herzustellen.

Die erzielbare Qualität des Produktes hinsichtlich Reinheit sowie die Verwertung anfallender Nebenprodukte stellen wichtige Kriterien dar, die durch die pyrometallurgische Herstellungsrouten erfüllt werden. Auch die Kontrollierbarkeit und Regelbarkeit der ablaufenden Reaktionen gewährleistet die konzipierte Anlage.

Das Ziel der Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Herstellung von Metallchalkogeniden im Labormaßstab wurde erfolgreich realisiert. Der konzipierte pyrometallurgische Herstellungsprozess zeichnet sich durch technische Neuheit aus und ist eine innovative Technologie zur Produktion von Metallchalkogeniden.

Anhand einer wirtschaftlichen Betrachtung ergeben sich durch Vermarktung und Verkauf der über die konzipierte Produktionsanlage hergestellten Produkte zwei neue Geschäftsfelder die nachfolgend näher erläutert werden.

9.4 Alternative Schmierstoffe

Einen bedeutenden Zukunftsmarkt für das Endprodukt (Metallchalkogenide) stellt die Bremsbelagsindustrie dar. Dies begründet sich darin, dass derzeitige Reibbeläge einen Metallanteil enthalten, welcher bei Bremsvorgängen durch Umwandlung von z. B. Antimontrisulfid in Antimontrioxid toxische Substanzen freisetzt, die unter dem Verdacht stehen krebserregend zu sein. Durch die notwendige Substitution der als gefährlich geltenden Stoffe entsteht ein Markt für neue Festschmierstoffe, deren Eigenschaften Vorteile und Chancen mit sich bringen. Aufgrund technischer, wirtschaftlicher und ökologischer Optimierungsprozesse soll innovativen Schmierstoffen bei gleichbleibenden oder noch besseren Eigenschafts- und Qualitätsmerkmalen die Möglichkeit gegeben werden, die schädlichen Metallanteile in Reibbelägen rasch und effektiv aus den derzeitigen Produkten zu entfernen und diese zu substituieren. Prognosen für ein Vorhandensein eines Marktes beim Einsatz dieser alternativen Schmiermittel, der durch den Bremsabrieb verursacht wird und eigentlich abhängig von den Fahrleistungen des

Fahrzeugbestands ist, sind durchaus vorhanden. Der Trend der Erhöhung der Verkehrsleistung im Individual- und im öffentlichen Verkehr, sowie die Zunahme der Transportleistung im Güternah- und Fernverkehr sprechen dafür, dass in Zukunft die Nachfrage nach alternativen Schmierstoffen in Reibbelägen mit Sicherheit steigt. Die im Rahmen des Projekts durchgeführten Arbeiten dienen als Grundlage für eine Weiterentwicklung des Verfahrens, wobei auch die dafür benötigten personellen Ressourcen in Zukunft einen wirtschaftlichen Faktor darstellen. Abschließend ist zu erwähnen, dass die Entwicklung des Marktes an sich, sowie die überzeugenden ökologischen und ökonomischen Aspekte bei der durchgeführten Verfahrensentwicklung zur Herstellung von Metallchalkogeniden ein hohes Verwertungspotenzial aufweisen.

9.5 Anwendungsgebiet Photovoltaik

Aufgrund der möglichen Anwendung von verschiedensten Metallchalkogeniden in der Photovoltaikindustrie wird diesen Verbindungen ein sehr großes Potenzial zugesprochen. Der Markt Photovoltaik wächst derzeit enorm und rechtfertigt es daher, Forschungsarbeiten zur Herstellung von Metallchalkogeniden anhand neuer Verfahrenskonzepten voranzutreiben und Verbesserungen bei Herstellungsverfahren zu erzielen. Die im gegenständlichen Projekt hergestellten Metallsulfide (Zinnsulfide) wurden auf ihre Eignung als Einsatzstoffe in der Halbleiterindustrie untersucht. Die diesbezüglichen Ergebnisse waren zufriedenstellend. Es ist daher davon auszugehen, dass die Entwicklung des Photovoltaikmarktes den Metallchalkogeniden, erzeugt durch den pyrometallurgischen Prozess und eventuell anschließender Verdüsung, ein großes Verwertungspotenzial einräumt. Optimierungsschritte hinsichtlich der Reinheit der Endprodukte sind für den Einsatz der erzeugten Metallsulfide in der Photovoltaikindustrie noch durchzuführen und umzusetzen, aber durchaus in einem vertretbaren finanziellen und zeitlich gesehenen Rahmen. Auch im Bereich Photovoltaik wird in Zukunft die wirtschaftliche Verwertung der gewonnenen Erkenntnisse angestrebt. Ziel sollte sein, durch die vorliegende Arbeit als Grundlage den Herstellungsprozess in einem industriellen Maßstab so weiter entwickeln zu können, dass das Endprodukt direkt als Einsatzstoff in der Photovoltaik Verwendung findet.

10 Zusammenfassung und Ausblick

Das wachsende Interesse an Metallchalkogeniden aufgrund ihrer potenziellen Anwendung in unterschiedlichsten Industriezweigen wird durch zahlreiche Publikationen bestätigt.

Derzeit setzen sich Bremsbelagsmischungen für Automobile aus Füllstoffen, Gleitmitteln und aus einem als toxisch geltenden Metallanteil (Antimon und Blei) zusammen. Über den Bremsabrieb gelangen diese Metalle als Bremsstaub in die Atmosphäre. Aufgrund der hohen Emissionswerte im Straßenverkehr wurde der Druck der Europäischen Union auf die Automobilindustrie erhöht, Alternativen zu den unter dem Verdacht der Krebserregung stehenden Metallverbindungen zu finden, die als Bremsabrieb freigesetzt werden. Als Ersatzschmierstoffe gelten z. B. Metallsulfide mit Zinn als Metallbestandteil. Da die Autoindustrie immer mehr Maßnahmen zur Reduzierung der Schadstoffe setzen muss, ist das Verwertungspotenzial von Metallsulfiden als alternative Schmierstoffe sehr groß. Ökologische sowie ökonomische Aspekte bei der Verfahrensentwicklung sprechen für einen flächendeckenden Einsatz von einem neuen Material in den Bremsbelägen von Automobilen.

Eine wesentliche Triebkraft bei der Erschließung und Optimierung erneuerbarer Energiequellen spielen neue Werkstoffe, neue Methoden der Energieumwandlung und sich ständig verbessernde Technologien. Aufgrund der spezifischen Eigenschaften vieler Metallchalkogenide herrscht reges Interesse diese als Einsatzstoffe in der Photovoltaik zu verwenden, um neue Potenziale auszuschöpfen und einen wesentlichen, aktiven Beitrag zur Ressourcenschonung zu leisten. Dabei könnten die anhand wirtschaftlicher Prozessrouten hergestellten Metallchalkogenide als Vorstoffe in der Photovoltaikindustrie aufgrund ihrer hohen Verfügbarkeit von Wichtigkeit sein.

Im Rahmen der Arbeit erfolgte nach einer kurzen Einleitung über Metallchalkogenide und deren Anwendungsgebiete die Erläuterungen zu den verschiedenen Verfahren zur Erzeugung von Metallchalkogeniden durch „Fällung/Kristallisation“, „Mechanisches Legieren“ oder „Pyrometallurgische Herstellung“. In verschiedenen Aggregaten durchgeführte Tastversuche sowie die Produktion von Metallsulfiden wie Kupfer(I)-sulfid (Cu_2S), Bismut(III)-sulfid (Bi_2S_3) und

Blei(II)-sulfid (PbS) sind Gegenstände der vorliegenden Dissertation.

Der Hauptteil der Arbeit erläutert die konzipierte Versuchsanlage zur Erzeugung einer Metallsulfidschmelze. Die Einsatzstoffe sowie die einzelnen Anlagenkomponenten werden detailliert dargelegt. Des Weiteren erfolgt die experimentelle Beschreibung der Versuche zur Herstellung von Zinn(II)-sulfid und Kupfer(I)-sulfid. Um die Versuchsanlage genauer abbilden zu können, fand im Rahmen der Arbeit eine Modellierung des Gesamtprozesses statt. Es wurden Massen- und Energieflüsse der jeweiligen Prozesseinheiten visuell dargestellt und Kenngrößen, basierend auf realen Schmelzversuchen, wie Umsetzungsraten, Verluste und Reaktionswärmen, zur wirtschaftlichen Betrachtung errechnet.

Der Teil „Verdüsung“ beinhaltet einen Überblick von dem verwendeten System zur Verdüsung von Metallchalkogenidschmelzen sowie die experimentelle Beschreibung der Zweiphasenversuche von Zinn(II)-sulfid samt Ergebnisse. Zerstäubungsmechanismen des eingesetzten IMR-WIDEFLOW[®]-Systems wurden ebenfalls untersucht und einer Diskussion unterzogen. Um die geforderten Reinheiten bei Verwendung der Metallchalkogenide in der Photovoltaikindustrie zu erreichen, zeigt das Kapitel „Raffination“ Möglichkeiten auf, Metallsulfide durch einen Raffinationsschritt weitgehend von Verunreinigungen zu befreien. Ein weiterer Bestandteil der Arbeit ist die wirtschaftliche und technische Evaluierung der konzipierten Anlage mit dem Ziel, mögliche Verbesserungspotenziale aufzudecken und diese beim Übergang vom Labor- in den Industriemaßstab zu berücksichtigen.

Die Versuche zeigten, dass sich die erzeugten Metallchalkogenide als Vorstoffe zur Herstellung von Dünnschichtsolarzellen eignen. Daher stellt in nächster Zukunft die Photovoltaikindustrie ein sehr interessantes Anwendungsgebiet dar, in dem sehr großes Potenzial steckt, sodass von einem Einsatz der Metallchalkogenide in der Photovoltaik ausgegangen werden kann.

Zusammenfassend lässt sich die Aussage treffen, dass die Aufgabenstellung durch die im gegenständlichen Forschungsprojekt konzipierte, innovative Versuchsanlage zur Herstellung einer Metallchalkogenidschmelze mit anschließender Verdüsung erfolgreich umgesetzt wurde. Die Versuchsergebnisse und Analysen zeigten, dass die erhaltenen Produkte an Metallchalkogeniden bezüglich chemischer Zusammensetzung sowie Korngröße und Morphologie den Anforderungen entsprechen. Auch die Kontrollierbarkeit der chemischen Reaktionen während des Prozesses hinsichtlich der Entstehung schädlicher Nebenprodukte wie Schwefeldioxid und Schwefelwasserstoff kann bei der Versuchsanlage gewährleistet werden. Aufbauend auf den in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Erkenntnissen sollen weiterführende Arbeiten die Errichtung einer Anlage im nächstgrößeren, industriellen Maßstab ermöglichen. Durch die

Maßstabsvergrößerung könnte eine weitgehende Abdeckung des Marktes auf der einen Seite durch den Einsatz der Metallchalkogenide als neue alternative Schmierstoffe in Reibbelägen und auf der anderen Seite als Einsatzstoffe für die Herstellung von Dünnschichtsolarzellen in der Photovoltaikindustrie verwirklicht werden.

11 Literaturverzeichnis

- [1] GERINGER, M.: Verwendung von Zwei- und/oder von Dreimetallsulfiden. EP 0 768 149 A2, 1997
- [2] DRACH, V. ; BAUER, J. ; KOBELT, I. ; GUHL, D.: Verfahren zur Herstellung von Zinnsulfiden. DE 100 08 264 A1, 2001
- [3] RIMMER, K.: Verfahren zur Herstellung von weitgehend eisenfreien Metallchalkogeniden oder -arseniden mit einer Korngrößenverteilung im Nanobereich. AT 501 253 A1, 2006
- [4] HAN, Z. ; LI, Y. ; YU, S. ; ZHONG, C. ; CHEN, X. ; ZHAO, H. ; QIAN, Y.: An organic solution method for crystal growth of tin chalcogenides with special morphologies. *Journal of Crystal Growth* 223 (2001), 1–5
- [5] SHAW, G. A. ; PARKIN, I. P.: Room temperature synthesis in liquid ammonia of tin sulfide. *Main Group Metal Chemistry* 19 (1996), 499–502
- [6] HAI, B. ; TANG, K. ; WANG, C. ; AN, C. ; YANG, Q. ; SHEN, G. ; QIAN, Y.: Synthesis of SnS₂ nanocrystals via a solvothermal process. *Journal of Crystal Growth* 225 (2001), 92–95
- [7] BITTERER, H.: Zinn, Teil C 2, *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*. Springer-Verlag (1975), Berlin
- [8] GOU, X. L. ; CHEN, J. ; SHEN, P. W.: Synthesis, characterization and application of SnS_x (x = 1, 2) nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics* 93 (2005), 557–566
- [9] YANG, Y. J. ; XIANG, B. J.: A simple synthesis of SnS nanoflakes at ambient conditions. *Applied Physics A* 83 (2006), 461–463
- [10] ZHU, H. ; YANG, D. ; ZHANG, H.: Hydrothermal synthesis, characterization and properties of SnS nanoflowers. *Materials Letters* 60 (2006), 2686–2689
- [11] FRANCIS, R. J. ; PRICE, S. J. ; EVANS, J. S. O. ; O'BRIAN, S. ; O'HARE, D. ; CLARK, S. M.: Hydrothermal Synthesis of Microporous Tin Sulfides Studied by Real-Time in Situ Energy-Dispersive X-ray Diffraction. *Chemistry of Materials* 8 (1996), 2102–2108

- [12] ZHU, H.: Hydrothermal synthesis and characterization of novel aloe-like SnS₂ nanostructures. *Journal of Material Science* 41 (2006), 3489–3492
- [13] ANGERER, T.: Untersuchung unterschiedlicher Alternativen zur Herstellung von Zinnsulfid-Pulver. Leoben, Diss., 2008
- [14] GREBE, M. ; FEINLE, P. ; WEI, M.: MoS₂ und SnS₂ als Festschmierstoffe im Vergleich. *Tribologie und Schmierungstechnik* 49 (2002), 5–9
- [15] KIRNBAUER R., F. M. ; SPIEGEL, T.: Verkehr in Zahlen. Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie Abteilung V/Infra 5, 2007. – Forschungsbericht
- [16] GREEN, M. A.: *Third Generation Photovoltaics-Advanced Solar Energy Conversion*. Springer Verlag Berlin Heidelberg (2006), Berlin
- [17] BAGNALL, D. M. ; BORELAND, M.: Photovoltaic technologies. *Energy Policy* 36 (2008), 4390–4396
- [18] SUBRAMANIAN, B. ; SANJEEVIRAJA, C. ; JAYACHANDRAN, M.: Photoelectrochemical characteristics of brush plated tin sulfide thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 79 (2003), 57–65
- [19] TANUSEVSKI, A. ; POELMAN, D.: Optical and photoconductive properties of SnS thin films by electron beam evaporation. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 80 (2003), 297–303
- [20] AVELLANEDA, D. ; DELGADO, G. ; NAIR, M. T. S. ; NAIR, P. K.: Structural and chemical transformations in SnS thin films used in chemically deposited photovoltaic cells. *Thin Solid Films* 515 (2007), 5771–5776
- [21] AVELLANEDA, D. ; NAIR, M. T. S. ; NAIR, P. K.: Photovoltaic structures using chemically deposited tin sulphide thin films. *Thin Solid Films* 517 (2009), 2500–2502
- [22] REDDY, K. T. R. ; REDDY, P. P. ; MILES, R. W. ; DATTA, P. K.: Investigations on SnS films deposited by spray pyrolysis. *Optical Materials* 17 (2001), 295–298
- [23] REDDY, K. T. R. ; REDDY, N. K. ; MILES, R. W.: Photovoltaic properties of SnS based solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 (2006), 3041–3046
- [24] REDDY, N. K. ; RAMESH, K. ; GANESAN, R. ; REDDY, K. T. R. ; GUNASEKHAR, K. R. ; GOPAL, E. S. R.: Synthesis and characterisation of co-evaporated tin sulphide thin films. *Applied Physics A* 83 (2006), 133–138

- [25] HANKARE, P. P. ; JADHAV, A. V. ; CHATE, P. A. ; RATHOD, K. C. ; CHAVAN, P. A. ; INGOLE, S. A.: Synthesis and characterization of tin sulphide thin films grown by chemical bath deposition technique. *Journal of Alloys and Compounds* 463 (2008), 581–584
- [26] NAIR, M. T. S. ; AVELLANEDA, D. ; MESSINA, S. ; NAIR, P. K.: Characteristics of chemically deposited thin film solar cells using SnS and Sb₂S₃ absorbers. Boston, MA, 2006 (2006 MRS Fall Meeting), 31–36
- [27] OGAH, O. E. ; ZOPPI, G. ; FORBES, I. ; MILES, R. W.: Thin films of tin sulphide for use in thin film solar cell devices. *Thin Solid Films* 517 (2009), 2485–2488
- [28] MURRAY, J. H. ; BENNETT, H. L. ; BAKER, H.: Binary Alloy Phase Diagrams. American Society for Metals (1987), Metals Park Ohio/USA
- [29] ALBERS, W. ; HAAS, C. ; VINK, H. J. ; WASSCHER, J. D.: Investigations on SnS. *Journal of Applied Physics* 32 (1961), 2220–2225
- [30] JIANG, T. ; OZIN, G. A.: New directions in tin sulfide materials chemistry. *Journal of Materials Chemistry* 8 (1998), 1099–1108
- [31] BARTHOLOME, E. ; BIEKERT, E. ; HELLMANN, H. ; LEY, H.: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. Verlag Chemie GmbH (1972), Deutschland
- [32] GERHARTZ, W.: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. VCH Verlagsgesellschaft mbH (1988), Germany
- [33] LI, Q. ; DING, Y. ; WU, H. ; LIU, X. ; QIAN, Y.: Fabrication of layered nanocrystallites SnS and SnS₂ via a mild solution route. *Materials Research Bulletin* 37 (2002), 925–932
- [34] QIAN, X. F. ; ZHANG, X. M. ; WANG, C. ; WANG, W. Z. ; XIE, Y. ; QIAN, Y. T.: Solvent-thermal preparation of nanocrystalline tin chalcogenide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 60 (1999), 415–417
- [35] SU, H. ; XIE, Y. ; XIONG, Y. ; GAO, P. ; QIAN, Y.: Preparation and Morphology Control of Rod-like Nanocrystalline Tin Sulfides via a Simple Ethanol Thermal Route. *Journal of Solid State Chemistry* 161 (2001), 190–196
- [36] ZHAO, Y. ; ZHANG, Z. ; DANG, H. ; LIU, W.: Synthesis of tin sulphide nanoparticles by a modified solution dispersion method. *Materials Science and Engineering B* 113 (2004), 175–178
- [37] YANG, Q. ; TANG, K. ; WANG, C. ; ZHANG, D. ; QIAN, Y.: The Synthesis of SnS₂

- Nanoflakes from Tetrabutyltin Precursor. *Journal of Solid State Chemistry* 164 (2002), 106–109
- [38] BENJAMIN, J. S.: Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. *Metallurgical Transactions* 1 (1970), 2943–2951
- [39] BENJAMIN, J. S.: Mechanical alloying. *Scientific American* 234 (5) (1976), 40–48
- [40] SURYANARAYANA, C.: *Mechanical Alloying and Milling*. Marcel Dekker (2004), New York
- [41] THEISEN, A.: Zusammenspiel der Kräfte. *CIT plus* 1-2 (2008), 2–4
- [42] FECHT, H.-J.: Nanostructure formation by mechanical attrition. *NanoStructured Materials* 6 (1995), 33–42
- [43] FECHT, H. J. ; HELLSTERN, E. ; FU, Z. ; JOHNSON, W. L.: Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling. *Metallurgical Transactions A* 21 (1990), 2333–2337
- [44] BHATTACHARYA, A. K. ; ARZT, E.: Temperature rise during mechanical alloying. *Scripta Metallurgica et Materialia* 27 (1992), Sep, 749–754
- [45] TAKACS, Laszlo: Self-sustaining reactions induced by ball milling. *Progress in Materials Science* 47 (2002), 355–414
- [46] TSCHAKAROV, Chr ; GOSPODINOV, G. G. ; BONTSHEV, Z.: Über den Mechanismus der mechanochemischen Synthese anorganischer Verbindungen. *Journal of Solid State Chemistry* 41 (1982), 244–252
- [47] SCHAFFER, G. B. ; MCCORMICK, P. G.: Combustion synthesis by mechanical alloying. *Scripta Metallurgica* 23 (1989), 835–838
- [48] KWON, Young S. ; GERASIMOV, K. B. ; LOMOVSKY, O. I. ; PAVLOV, S. V.: Steady state products in the Fe-Ge system produced by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds* 353 (2003), 194–199
- [49] LEE, P. Y. ; YANG, J. L. ; LIN, H. M.: Amorphization behaviour in mechanically alloyed Ni-Ta powders. *Journal of Materials Science* 33 (1998), 235–239
- [50] RETSCH: *Zerkleinern mit Planeten-Kugelmühlen*. (2009), 1–12
- [51] SURYANARAYANA, C.: Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science* 46 (2001), 1–184
- [52] NEIKOV, O. D. ; NABOYCHENKO, S. S. ; MURASHOVA, I. V. ; GOPIENKO, V. G. ; FRISHBERG, I. V. ; LOTSKO, D. V.: *Handbook of non-ferrous metal powders - technologies and applications*. Elsevier (2009), Oxford

- [53] RETSCH: Zerkleinern und Homogenisieren mit Schwingmühlen. (2009), 1–12
- [54] ZOZ, H. ; REN, H. ; REICHARDT, R. ; BENZ, H. U.: High Energy Milling/Mechanical Alloying/Reactive Milling. unpublished research ZOZ GmbH (1995), 1–65
- [55] GAVRILOV, D. ; VINOGRADOV, O. ; SHAW, W. J. D. ;.: Computer simulation of mechanical alloying in a shaker ball mill. Whistler : 10th, 1995 (Proceedings of the International Conference on Composite Materials), 11–17
- [56] BALAZ, P. ; TAKACS, L. ; OHTANI, T. ; MACK, D. E. ; BOLDIZAROVA, E. ; SOIKA, V.: Properties of a new nanosized tin sulphide phase obtained by mechanochemical route. Journal of Alloys and Compounds 337 (2002), 76–82
- [57] BALAZ, P. ; OHTANI, T.: Mechanochemical synthesis of a new tin sulphide phase. Materials Science Forum 343-346 (2000), 389–392
- [58] BALAZ, P. ; OHTANI, T. ; BASTL, Z. ; BOLDIZAROVA, E.: Properties and Reactivity of Mechanochemically Synthesized Tin Sulfides. Journal of Solid State Chemistry 144 (1999), 1–7
- [59] GODOCIKOVA, E. ; BALAZ, P. ; GOCK, E. ; CHOI, W. S. ; KIM, B. S.: Mechanochemical synthesis of the nanocrystalline semiconductors in an industrial mill. Powder Technology 164 (2006), 147–152
- [60] LI, Y. ; TU, J. P. ; WU, H. M. ; YUAN, Y. F. ; SHI, D. Q.: Mechanochemical synthesis and electrochemical properties of nanosized SnS as an anode material for lithium ion batteries. Materials Science and Engineering B 128 (2006), 75–79
- [61] TAKACS, L. ; SUSOL, M. A.: Gradual and Combustive Mechanochemical Reactions in the Sn-Zn-S System. Journal of Solid State Chemistry 121 (1996), 394–399
- [62] GROSZEK, A. J.: Oleophilic tin sulphide. US 3518187, 1970
- [63] WIEDEMEIER, H. ; CSILLAG, F. J.: Equilibrium sublimation and thermodynamic properties of SnS. Thermochemica Acta 34 (1979), 257–265
- [64] PIACENTE, V.: Sublimation study of the tin sulphides SnS₂, Sn₂S₃ and SnS. Journal of Alloys and Compounds 177 (1991), 17–30
- [65] KLUSHIN, D. N. ; NADINSKAYA, O. V. ; BOGATINA, K. G.: Conversion of stannous and stannic oxides and metallic tin to sulfides by gaseous sulfur. 38 (1965), 972–978
- [66] CHAKRABARTI, D. J. ; LAUGHLIN, D. E.: The Cu-S (Copper-Sulfur) system. Bulletin of Alloy Phase Diagrams 4 (1983), 254–271

-
- [67] PREDEL, B.: Cu - S (Copper - Sulfur). Springer (1994), Nr. Group IV: Physical Chemistry Volume 5D: Cr-Cs ... Cu-Zr, Berlin
- [68] MANE, R. S. ; SANKAPAL, B. R. ; LOKHANDE, C. D.: Photoelectrochemical cells based on chemically deposited nanocrystalline Bi₂S₃ thin films. *Materials Chemistry and Physics* 60 (1999), 196–203
- [69] MANE, R. S. ; LOKHANDE, C. D.: Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films. *Materials Chemistry and Physics* 65 (2000), 1–31
- [70] LIN, J. C. ; SHARMA, R. C. ; CHANG, Y. A.: The Bi-S (Bismuth-Sulfur) system. *Journal of Phase Equilibria* 17 (1996), 132–139
- [71] PREDEL, B.: Bi - S (Bismuth - Sulfur). 1994 (Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology Group IV: Physical Chemistry Volume 5B: B-Ba ... C-Zr). – Berlin S.
- [72] NAIR, P. K. ; NAIR, M. T. S. ; GARCIA, V. M. ; ARENAS, O. L. ; PENA, Y. ; CASTILLO, A. ; AYALA, I. T. ; GOMEZDAZA, O. ; SANCHEZ, A. ; CAMPOS, J. ; HU, H. ; SUAREZ, R. ; RINCON, M. E.: Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 52 (1998), 313–344
- [73] LIN, J. C. ; SHARMA, R. C. ; CHANG, Y. A.: The Pb-S (Lead-Sulfur) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 7 (1986), 374–381
- [74] KULLERUD, G.: The Lead-Sulfur System. *American Journal of Science* 267-A (1969), 233–256
- [75] PREDEL, B.: Pb-S (Lead - Sulfur). Springer (1998), Nr. Group IV: Physical Chemistry Volume 5I: Ni-Np ... Pt-Zr, Berlin
- [76] WINNACKER ; KÜCHLER: *Chemische Technik: Prozesse und Produkte*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2005), Weinheim
- [77] LIU, H.: *Science and Engineering of Droplets - Fundamentals and Applications*. Park Ridge, NY : Noyes Publ., 2000
- [78] HECK, U.: *Zur Zerstäubung in Freifalldüsen*. VDI Verlag (1998), Düsseldorf, Deutschland
- [79] LEFEBVRE, A. H.: *Atomization and Sprays*. Hemisphere Publishing Corporation (1989), USA

- [80] GERKING, L.: Vorrichtung zum Verdüsen eines Schmelzestrahls und Verfahren zum Verdüsen von hochschmelzenden Metallen und Keramikschnmelzen. DE 103 40 606 B4, 2005
- [81] SCHULZ, G.: Laminar Sonic and Supersonic Gas Flow Atomization - The NANOVAL Process. *Journal of Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials* 1 (1996), 43–54
- [82] STOBİK, M.: Nanoval atomising - a special process for special products. Nashville, Tennessee, USA : The Minerals, Metals & Materials Society, 2000 (*Liquid Metal Atomization: Fundamentals and Practice*), 107–114
- [83] ÜNAL, A.: Gas Atomization of Fine Zinc Powders. *International Journal of Powder Metallurgy* 26 (1990), 11–21
- [84] TING, J. ; MI, J. ; ANDERSON, I. E. ; TERPSTRA, R.: Optimizing melt tip geometry for high pressure gas atomization. Chicago, IL, USA : Metal Powder Industries Federation, 1997 (*Proceedings of the 1997 International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials. Part 1 (of 3)*), 5–53
- [85] ANDERSON, I. E. ; TERPSTRA, R. L.: Gas atomization processing with high efficiency and size control. Nashville, Tennessee, USA : The Minerals, Metals & Materials Society, 2000 (*Liquid Metal Atomization: Fundamentals and Practice*), 287–309
- [86] LIU, H. ; RANGEL, R. H. ; LAVERNA, E. J.: Modeling of reactive atomization and deposition processing of Ni₃Al. *Acta Metallurgica et Materialia* 42 (1994), 3277–3289
- [87] ÜNAL, A.: Influence of nozzle geometry in gas atomisation of rapidly solidified aluminium alloys. *Materials Science and Technology* 4 (1988), 909–915
- [88] RIMMER, K.: Verfahren und Vorrichtung zum Zerstäuben von Flüssigkeitsfilmen. AT 007 049 U2, 2004
- [89] STRAUSS, J. T. ; MILLER, S. A.: Effect of gas properties on powder yield produced by close-coupled gas atomization. *Journal of Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials* 1 (1997), 5–45
- [90] LUIDOLD, S. ; MATL, B. ; WAGNER, C. ; ANTREKOWITSCH, H. ; RIMMER, K.: Two-Fluid Atomization: Factors and Effects Influencing the Spraying of a Liquid Sheet. *Proc.of EMC 2009 Bd. 3. Innsbruck : GDMB, 2009 (Innsbruck)*, 863–877
- [91] LUBANSKA, H.: Correlation of Spray Ring Data for Gas Atomization of Liquid Metals. *Journal of Metals* 22 (1970), 45–49

- [92] BAUCKHAGE, K. ; FRITSCHING, U.: Production of Metal Powders by Gas Atomization. Nashville, Tennessee, USA : The Minerals, Metals & Materials Society, 2000 (Liquid Metal Atomization: Fundamentals and Practice), 23–36
- [93] FARAGO, Z. ; CHIGIER, N.: Morphological classification of disintegration of round liquid jets in a coaxial air stream. *Atomization and Sprays* 2 (1992), 137–153
- [94] HIRAI, M.: Estimation of viscosities of liquid alloys. *ISIJ International* 33 (1993), 251–258
- [95] YOON, S. W.: Calculation of surface tension and wetting properties of Sn-based solder alloys. *Scripta Materialia* 40 (1999), 297–302
- [96] JHA, N. ; MISHRA, A. K.: Thermodynamic and surface properties of liquid Mg-Zn alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 329 (2001), 224–229
- [97] PAWLEK, F.: *Metallhüttenkunde*. New York: de Gruyter (1983), Berlin

12 Abbildungsverzeichnis

3.1	Verkehrsleistung pro Einwohner im Personenverkehr auf der Straße (PKW) in den EU-Mitgliedsstaaten 2003 in [Personen-km pro Kopf] [15]	8
3.2	Typische Zusammensetzung eines Bremsbelags	8
3.3	Phasendiagramm Sn-S [28]	11
3.4	Schichtstruktur von SnS mit einem SnS ₆ -Oktaeder (das sechste Schwefelatom auf der benachbarten Zinnsulfidschicht ist nicht gezeigt) [30]	11
3.5	Schichtstruktur von SnS [30]	13
4.1	Herstellrouten von Zinnsulfid aus Zinn(II)-chlorid	18
4.2	Herstellrouten von Zinnsulfid aus Zinn(IV)-chlorid	19
4.3	Fällungsversuche: (a) Reaktionsprodukt Nr. 1; (b) Reaktionsprodukt Nr. 2 . . .	21
4.4	REM-Aufnahme des durch Fällung hergestellten Zinnsulfids (Versuchsnr. 1) . .	22
4.5	REM-Aufnahme des durch Fällung hergestellten Zinnsulfids (Versuchsnr. 2) . .	23
4.6	REM-Aufnahme von Zinnsulfid (Versuchsnr. 2) mit Verunreinigungen	24
4.7	Chronologie der Entwicklung des mechanischen Legierens [40]	26
4.8	Prinzip des mechanischen Legierens [41]	28
4.9	Schematische Darstellung der entstehenden Korngrößenverteilung beim mechanischen Legieren [40]	30
4.10	Planetenkugelmühle: (a) Verder Retsch PM 100; (b) schematische Darstellung des Mahlbeckers samt Mahlkörper [50]	31
4.11	Schematische Darstellung der Mahlkörperbewegung in der Planetenkugelmühle [51]	32
4.12	Schwingmühle: (a) Verder Retsch MM 400; (b) schematische Darstellung des Mahlbeckers samt Mahlkörper [53]	33
4.13	Attritor: (a) horizontaler Attritor (Simoloyer CM01); (b) Mahlkörperbewegung im Attritor bei verschiedenen Drehzahlen [54]	33

4.14	Mahlversuche mit einer Planetenkugelmühle PM 100: (a) Mahlbecher samt Aufgabegut und Mahlkörper; (b) eingespannter Mahlbehälter vor Versuchsbeginn	39
4.15	Röntgenbeugungsspektrum PM100 - SnS30450	40
4.16	Röntgenbeugungsspektrum PM100 - SnS120450	40
4.17	Röntgenbeugungsspektrum PM100 - SnS60650	41
4.18	Röntgenbeugungsspektrum PM100 - SnS120650	41
4.19	Röntgenbeugungsspektrum PM100 - SnS ₂ 120450	42
4.20	REM-Aufnahme PM100 - SnS60650	42
4.21	Korngrößenverteilung PM100 - SnS60650	43
4.22	Adiabatische Reaktionstemperatur durch Zugabe von Schwefel (25 °C) bei veränderlicher Temperatur des Zinnbades	46
4.23	Tastversuch - Widerstandsofen: Schnitt durch den abgegossenen Block	46
4.24	Röntgenbeugungsspektrum Tastversuch - Widerstandsofen (hellgraue Phase)	47
4.25	Röntgenbeugungsspektrum Tastversuch-Widerstandsofen (dunkelgraue Phase)	48
4.26	Tastversuch - Induktionsofen: (a) Versuchseinrichtung samt Rührer; (b) Schnitt des abgegossenen Blocks	49
4.27	REM-Aufnahme Tastversuch-Induktionsofen: (a) helle Phase; (b) dunkelgraue Matrix	50
4.28	Gleichgewichtsberechnung zur Herstellung von Zinn(IV)-sulfid	51
4.29	Versuchsaufbau – Herstellung Zinn(IV)-sulfid: (a) Reaktionsgefäß; (b) Muffelofen	52
4.30	Pulverproben – Herstellung Zinn(IV)-sulfid: (a) 350 °C; (b) 450 °C; (c) 550 °C; (d) 650 °C	54
4.31	REM-Aufnahmen der hergestellten Pulverproben bei unterschiedlicher Reakti- onstemperatur: (a) 350 °C; (b) 450 °C; (c) 550 °C; (d) 650 °C	55
4.32	Phasendiagramm Cu-S [67]	59
4.33	Tastversuch Kupfer(I)-sulfid: (a) Halbschnitt abgegossener Block; (b) Lichtmikroskop- Aufnahme	59
4.34	REM-Aufnahme des Tastversuchs Kupfer(I)-sulfid	60
4.35	Phasendiagramm Bi-S [71]	61
4.36	Tastversuch Wismut(III)-sulfid: (a) Halbschnitt abgegossener Block; (b) LIMI- Aufnahme	62
4.37	REM-Aufnahme des Tastversuchs Wismut(III)-sulfid	62
4.38	Phasendiagramm Pb-S [75]	64

4.39	Tastversuch Blei(II)-sulfid: (a) Halbschnitt des abgossenen Blocks; (b) LIMIAufnahme	64
4.40	REM-Aufnahme des Tastversuchs Blei(II)-sulfid	65
5.1	Anlagentechnik zur Bereitstellung des Schwefels: (a) Halbschalenofen mit Schwefelbehälter: (b) Vollschnitt des Halbschalenofens mit Schwefelbehälter	68
5.2	Aggregat zur kontinuierlichen Schwefelförderung: (a) Ölbehälter samt Dosierpumpe; (b) Schnitt des Behälters samt Dosierpumpe	68
5.3	3D-Darstellung des Induktionsofens: (a) Induktionsofen mit Reaktionsgefäß; (b) Vollschnitt des Induktionsofens und Reaktionsgefäßes	69
5.4	3D-Darstellung der Anlage zur Herstellung von Metallchalkogeniden	70
5.5	Molekulare Zusammensetzung des Schwefels im Temperaturbereich von 120 °C bis 340 °C [76]	73
5.6	Molekulare Zusammensetzung des Schwefels im Temperaturbereich von 300 °C bis 1000 °C [76]	74
5.7	Viskosität des flüssigen Schwefels: (a) in Abhängigkeit von Temperatur und H ₂ O-Partialdruck; (b) in Abhängigkeit von Temperatur [76]	75
5.8	Schwefelbehälter mit dem Halbschalenofen	76
5.9	Pumpenkennlinien der Zahnradpumpen Serie GA	77
5.10	Pumpenkopf GA-X21.PFS.A: (a) mit angetriebenem Magnet; (b) ohne Magnet	78
5.11	Defektes Zahnrad aufgrund ausgebrochener Zähne	78
5.12	Darstellung des Ölbad: (a) Seitenansicht des Ölbad; (b) Aufsicht mit 3-Wegeventil	79
5.13	Darstellung des Induktionsofens	80
5.14	Reaktionsgefäß samt Aufbauten: (a) geschlossene Stellung; (b) offene Stellung	81
5.15	Verbindungsstück Heizschlauch - Dosierrohr	82
5.16	Abguss der erzeugten Metallchalkogenidschmelze	83
5.17	Darstellung der gesamten Anlage zur Erzeugung von Metallchalkogeniden	83
5.18	Darstellung des Temperaturverlaufs für die SnS-Schmelze-15012010	85
5.19	Röntgenbeugungsspektrum der Probe aus Versuch SnS-Schmelze-15012010	87
5.20	Versuch SnS-Schmelze-15012010: (a) Abguss der Zinnsulfidschmelze; (b) erstarrte Zinnsulfidschmelze mit Zinnoxidschicht	87
5.21	REM-Aufnahme – Versuch SnS-Schmelze-15012010	88

5.22	REM-Aufnahme vom gebildeten Zinn(IV)-sulfid (SnS_2): (a) 1500-fache Vergrößerung; (b) 3000-fache Vergrößerung	89
5.23	Röntgenbeugungsspektrum der Probe aus dem Versuch Cu_2S -Schmelze-23042010	90
5.24	Versuch Cu_2S -Schmelze-23042010: (a) erstarrende Cu_2S -Schmelze im Tiegel; (b) Schnitt durch erstarrten Cu_2S -Block	91
5.25	REM-Aufnahme – Versuch Cu_2S -Schmelze-23042010	91
6.1	Berechnungsschema zur Bilanzierung der pyrometallurgischen Herstellung von Metallchalkogeniden	94
6.2	Schematische Darstellung der pyrometallurgischen Herstellungsrouten mit Systemgrenze	95
6.3	Teilbilanz Halbschalenofen: (a) Tabellenblatt „Input“; (b) Tabellenblatt „Output“	96
6.4	Teilbilanz Dosierpumpe: (a) Tabellenblatt „Input“; (b) Tabellenblatt „Output“	97
6.5	Teilbilanz Induktionsofen: (a) Tabellenblatt „Input“; (b) Tabellenblatt „Output“	97
6.6	Tabelleblatt „Model“ der Teilbilanz Induktionsofen	98
6.7	Teilbilanz Abgaskanal: (a) Tabellenblatt „Input“; (b) Tabellenblatt „Output“ .	99
6.8	Tabelleblatt „Model“ der Teilbilanz Abgaskanal	99
6.9	Teilbilanz Halbschalenofen: (a) Tabellenblatt „Input“; (b) Tabellenblatt „Output“	100
6.10	Teilbilanz Dosierpumpe: (a) Tabellenblatt „Input“; (b) Tabellenblatt „Output“	101
6.11	Teilbilanz Induktionsofen: (a) Tabellenblatt „Input“; (b) Tabellenblatt „Output“	101
6.12	Tabelleblatt „Model“ der Teilbilanz Induktionsofen	102
6.13	Teilbilanz Abgaskanal: (a) Tabellenblatt „Input“; (b) Tabellenblatt „Output“ .	103
6.14	Tabelleblatt „Model“ der Teilbilanz Abgaskanal	103
6.15	Massenbilanz zum Versuch SnS -Schmelze-15012010	104
6.16	Energieflussbild des Versuchs SnS -Schmelze-15012010	105
6.17	Massenbilanz zum Versuch Cu_2S -Schmelze-23042010	106
6.18	Energieflussbild des Versuchs Cu_2S -Schmelze-23042010	106
7.1	Schematische Darstellung einer Freifallzerstäubung [52]	110
7.2	Schematische Darstellung einer Close-Coupled-Zerstäubung [52]	111
7.3	Schematische Darstellung einer Prefilmingzerstäubung [52]	112
7.4	Ausbildung des Flüssigkeitsfilms beim IMR-WIDEFLOW [®] -System: (a) Ausfließen von Wasser aus der Schmelzedüse; (b) Knotenbildung des Flüssigkeitsfilms	113
7.5	IMR-WIDEFLOW [®] -System [90]	114

7.6	Abhängigkeit der mittleren Korngröße und des ALR als Funktion des x-Abstandes [90]	117
7.7	Abhängigkeit der ALR von der Primärgasmenge bei variierendem x-Abstand und Sekundärgasmenge: (a) kein Sekundärgas (0 kg/h); (b) mit Sekundärgas (400 kg/h) [90]	118
7.8	Längsschnitt einer Schmelzedüse nach Ausflussversuch	120
7.9	Temperaturverteilung im Düsenbereich des IMR-WIDEFLOW®-Systems bei Gasvorwärmung: (a) Primärgasvorwärmung auf 400 °C; (b) Primär- und Sekundärgasvorwärmung auf 400 °C	121
7.10	Darstellung des Schmelzestrahls während des Verdünnungsprozesses	123
7.11	Korngrößenverteilungen der Verdünnungsversuche Nr. 1 - 3: (a) Schmelzedüse 5 x 1 mm; (b) Schmelzedüse 10 x 1 mm; (c) Schmelzedüse 20 x 1 mm	124
7.12	REM-Aufnahme – verdüstes Zinnsulfid (Nr. 1)	125
7.13	Rayleigh-Zerfallsmechanismus: (a) axialsymmetrischer Rayleigh-Zerfall; (b) unsymmetrischer Rayleigh-Zerfall [93]	127
7.14	Darstellung des Membran-Zerfalls [93]	128
7.15	Darstellung des Faser-Zerfalls [93]	128
7.16	Darstellung des super-pulsierender Zerfalls [93]	129
7.17	Darstellung verschiedener Zerfallsmechanismen bei der Zerstäubung in Abhängigkeit von Weber- und Reynoldszahl [93]	129
7.18	Darstellung verschiedener Zerfallsmechanismen bei der Zerstäubung diverser Metalle, Metalllegierungen und Metallchalkogenide nach Farago und Chigier . .	130
7.19	Darstellung der verdüsten Pulver: (a) Zn; (b) ZnMg; (c) Sn; (d) SnCu; (e) SnS	132
8.1	Gleichgewichtsberechnung bei der Raffination mit Argon	134
8.2	Gleichgewichtsberechnung bei der Raffination mit Wasserstoff	135
8.3	Widerstandsofen als Versuchsaggregat zur Raffination von Zinnsulfid	136
8.4	REM-Aufnahme des raffinierten Zinnsulfids mit Argon: (a) 1100 °C; (b) 1200 °C	137
8.5	REM-Aufnahme des raffinierten Zinnsulfids mit Wasserstoff: (a) 1100 °C; (b) 1200 °C	138
14.1	Fällungsversuche: (a) Reaktionsprodukt Nr. 1; (b) REM-Aufnahme des Reaktionsprodukts Nr. 1	162
14.2	Fällungsversuche: (a) Reaktionsprodukt Nr. 2; (b) REM-Aufnahme des Reaktionsprodukts Nr. 2	163

14.3 Fällungsversuche: (a) Reaktionsprodukt Nr. 3; (b) REM-Aufnahme des Reaktionsprodukts Nr. 3	164
14.4 Fällungsversuche: (a) Reaktionsprodukt Nr. 4; (b) REM-Aufnahme des Reaktionsprodukts Nr. 4	165
14.5 Fällungsversuche: (a) Reaktionsprodukt Nr. 5; (b) REM-Aufnahme des Reaktionsprodukts Nr. 5	166
14.6 Fällungsversuche: (a) Reaktionsprodukt Nr. 6; (b) REM-Aufnahme des Reaktionsprodukts Nr. 6	167
14.7 Fällungsversuche: (a) Reaktionsprodukt Nr. 7; (b) REM-Aufnahme des Reaktionsprodukts Nr. 7	168
14.8 REM-Aufnahme – verdüstetes Zinnsulfid (Nr. 1)	181
14.9 REM-Aufnahme – verdüstetes Zinnsulfid (Nr. 2)	182
14.10 REM-Aufnahme – verdüstetes Zinnsulfid (Nr. 3)	183

13 Tabellenverzeichnis

3.1	Eigenschaften von Zinn(II)-sulfid [7]	12
3.2	Eigenschaften von Zinn(IV)-sulfid [7]	13
4.1	Versuchsplan „Fällung/Kristallisation“	20
4.2	Chemische Analysen des durch Fällung gewonnenen Zinnsulfids (Versuchsnr. 1)	22
4.3	Chemische Analysen des durch Fällung gewonnenen Zinnsulfids (Versuchsnr. 2)	23
4.4	Prozessparameter bei den Mahlversuchen „Mechanisches Legieren“	38
4.5	Chemische Analyse PM100 - SnS60650	43
4.6	Chemische Analyse des erzeugten Zinn(II)-sulfids im Induktionstiegelofen . . .	50
4.7	Parameter bei den Versuchen zur Herstellung von Zinn(IV)-sulfid	53
4.8	Chemische Analyse – Herstellung Zinn(IV)-sulfid	56
4.9	Chemische Analyse des erzeugten Kupfer(I)-sulfids im Induktionstiegelofen . .	60
4.10	Chemische Analyse des im Induktionstiegelofen erzeugten Wismut(III)-sulfids	63
4.11	Chemische Analyse des im Induktionstiegelofen erzeugten Blei(II)-sulfids . . .	65
5.1	Physikalisch-chemische Daten von Schwefel [76]	72
5.2	Technische Daten der Zahnradpumpe	77
5.3	Inbetriebnahmeparameter der Anlage	86
5.4	Chemische Analyse – Versuch SnS-Schmelze-15012010	88
5.5	Chemische Analyse des Zinn(IV)-sulfids	89
5.6	Chemische Analyse – Versuch Cu ₂ S-Schmelze-23042010	92
7.1	Prozessparameter bei der Gasverdüsung [77]	115
7.2	Parameter bei den Verdüsungsversuchen – Zinnsulfid	123
7.3	Chemische Analyse der verdüsten Zinnsulfidschmelze (Nr. 1)	126
8.1	Chemische Analyse des raffinierten Zinnsulfids mit Argon	137
8.2	Chemische Analyse des raffinierten Zinnsulfids mit Argon	138

14.1 Versuch Fällung/Kristallisation Nr. 1	162
14.2 Chemische Analyse - Reaktionsprodukt Nr. 1	162
14.3 Versuch Fällung/Kristallisation Nr. 2	163
14.4 Chemische Analyse - Reaktionsprodukt Nr. 2	163
14.5 Versuch Fällung/Kristallisation Nr. 3	164
14.6 Chemische Analyse - Reaktionsprodukt Nr. 3	164
14.7 Versuch Fällung/Kristallisation Nr. 4	165
14.8 Chemische Analyse - Reaktionsprodukt Nr. 4	165
14.9 Versuch Fällung/Kristallisation Nr. 5	166
14.10 Chemische Analyse - Reaktionsprodukt Nr. 5	166
14.11 Versuch Fällung/Kristallisation Nr. 6	167
14.12 Chemische Analyse - Reaktionsprodukt Nr. 6	167
14.13 Versuch Fällung/Kristallisation Nr. 7	168
14.14 Chemische Analyse - Reaktionsprodukt Nr. 7	168
14.15 Versuch PM 100 – SnS30450	169
14.16 Versuch PM 100 – SnS60450	170
14.17 Versuch PM 100 – SnS120450	171
14.18 Versuch PM 100 – SnS30650	172
14.19 Versuch PM 100 – SnS60650	173
14.20 Versuch PM 100 – SnS120650	174
14.21 Versuch PM 100 – SnS ₂ 30450	175
14.22 Versuch PM 100 – SnS ₂ 60450	176
14.23 Versuch PM 100 – SnS ₂ 120450	177
14.24 Versuch PM 100 – SnS ₂ 30650	178
14.25 Versuch PM 100 – SnS ₂ 60650	179
14.26 Versuch PM 100 – SnS ₂ 120650	180
14.27 Chemische Analyse der verdüsten Zinnsulfidschmelze (Nr. 1)	181
14.28 Chemische Analyse der verdüsten Zinnsulfidschmelze (Nr. 2)	182
14.29 Chemische Analyse der verdüsten Zinnsulfidschmelze (Nr. 3)	183

14 Anhang

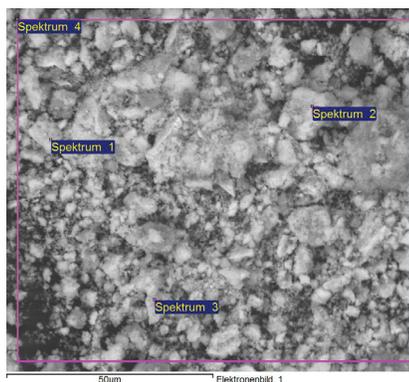
14.1 Fällung/Kristallisation

Tab. 14.1: Versuch Fällung/Kristallisation Nr. 1

Versuch	Sn-hältiger Ausgangsstoff	Lösungsmittel	Fällungsmittel	Lösungsmittelverhältnis
1	Sn(II)-chlorid	C ₂ H ₅ OH	Na ₂ S-Nonahydrat	H ₂ O:C ₂ H ₅ OH (1:1)



(a)



(b)

Abb. 14.1: Fällungsversuche: (a) Reaktionsprodukt Nr. 1; (b) REM-Aufnahme des Reaktionsprodukts Nr. 1

Tab. 14.2: Chemische Analyse - Reaktionsprodukt Nr. 1

Spektrum	O	N	Cl	S	Sn	Summe
Spektrum 1	15,58	3,22	0,85	19,23	61,11	100,00
Spektrum 2	21,63	3,82	1,60	18,32	54,58	100,00
Spektrum 3	9,01	1,97	1,42	16,36	71,25	100,00
Spektrum 4	24,93	7,63	6,10	15,08	46,26	100,00

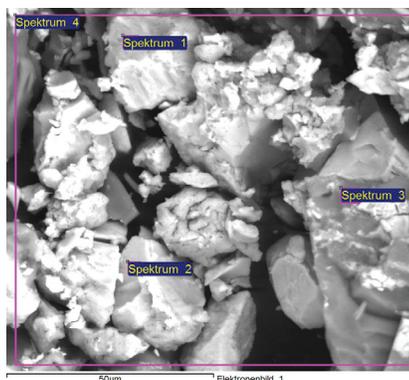
Alle Resultate in Gew.-%

Tab. 14.3: Versuch Fällung/Kristallisation Nr. 2

Versuch	Sn-hältiger Ausgangsstoff	Lösungsmittel	Fällungsmittel	Lösungsmittelverhältnis
2	Sn(IV)-chlorid	C ₂ H ₅ OH	Na ₂ S-Nonahydrat	H ₂ O:C ₂ H ₅ OH (1:1)



(a)



(b)

Abb. 14.2: Fällungsversuche: (a) Reaktionsprodukt Nr. 2; (b) REM-Aufnahme des Reaktionsprodukts Nr. 2

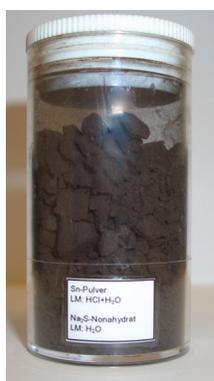
Tab. 14.4: Chemische Analyse - Reaktionsprodukt Nr. 2

Spektrum	O	N	Cl	S	Sn	Summe
Spektrum 1	0,00	12,43	18,37	16,01	53,19	100,00
Spektrum 2	0,00	7,04	15,61	17,75	59,60	100,00
Spektrum 3	0,00	9,96	65,99	6,60	17,45	100,00
Spektrum 4	3,56	12,85	32,52	13,03	38,04	100,00

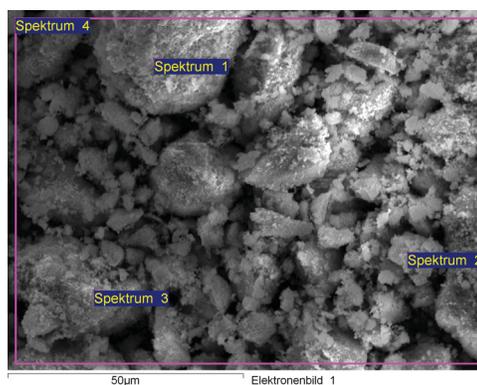
Alle Resultate in Gew.-%

Tab. 14.5: Versuch Fällung/Kristallisation Nr. 3

Versuch	Sn-hältiger Ausgangsstoff	Lösungsmittel	Fällungsmittel	Lösungsmittel
3	Sn-Pulver	HCl + H ₂ O	Na ₂ S-Nonahydrat	H ₂ O



(a)



(b)

Abb. 14.3: Fällungsversuche: (a) Reaktionsprodukt Nr. 3; (b) REM-Aufnahme des Reaktionsprodukts Nr. 3

Tab. 14.6: Chemische Analyse - Reaktionsprodukt Nr. 3

Spektrum	O	N	Cl	S	Sn	Summe
Spektrum 1	9,99	0,75	2,16	21,44	65,65	100,00
Spektrum 2	22,31	0,61	0,51	12,39	64,17	100,00
Spektrum 3	20,98	0,81	1,95	19,17	57,10	100,00
Spektrum 4	15,00	0,91	1,74	18,04	64,30	100,00

Alle Resultate in Gew.-%

Tab. 14.7: Versuch Fällung/Kristallisation Nr. 4

Versuch	Sn-hältiger Ausgangsstoff	Lösungsmittel	Fällungsmittel	Lösungsmittel
4	Sn-Pulver	HCl + H ₂ O	NaHS-Hydrat	H ₂ O

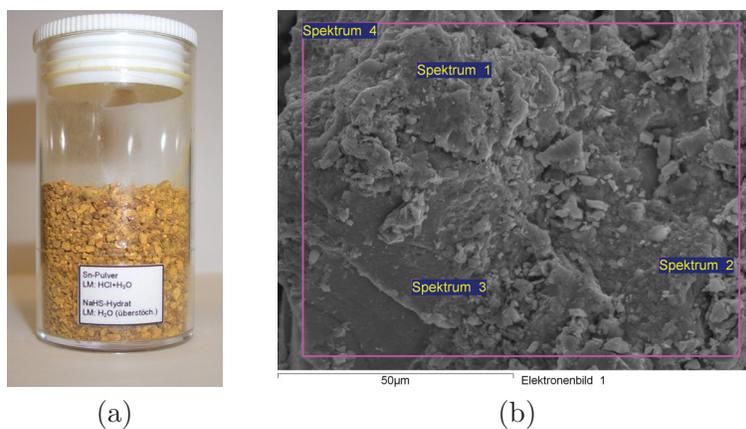


Abb. 14.4: Fällungsversuche: (a) Reaktionsprodukt Nr. 4; (b) REM-Aufnahme des Reaktionsprodukts Nr. 4

Tab. 14.8: Chemische Analyse - Reaktionsprodukt Nr. 4

Spektrum	O	N	Cl	S	Sn	Summe
Spektrum 1	29,25	0,00	0,52	7,96	62,27	100,00
Spektrum 2	25,16	0,00	0,32	14,82	59,70	100,00
Spektrum 3	18,70	0,00	0,35	12,59	68,36	100,00
Spektrum 4	25,38	0,00	0,45	15,51	58,66	100,00

Alle Resultate in Gew.-%

Tab. 14.9: Versuch Fällung/Kristallisation Nr. 5

Versuch	Sn-hältiger Ausgangsstoff	Lösungsmittel	Fällungsmittel	Lösungsmittel
5	Sn-Pulver	HCl + H ₂ O	NaHS-Hydrat	H ₂ O

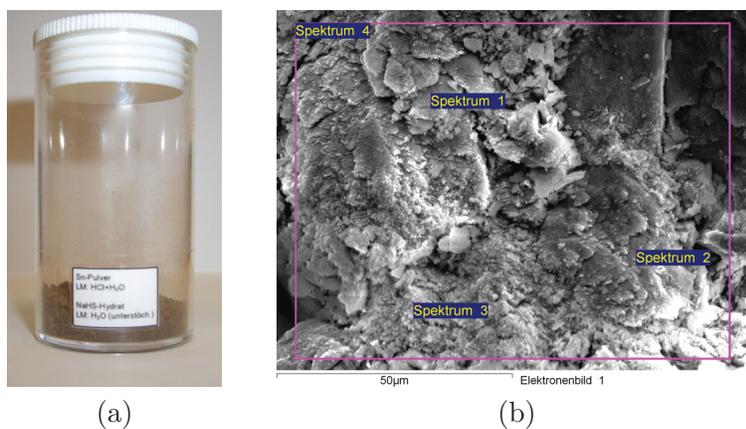


Abb. 14.5: Fällungsversuche: (a) Reaktionsprodukt Nr. 5; (b) REM-Aufnahme des Reaktionsprodukts Nr. 5

Tab. 14.10: Chemische Analyse - Reaktionsprodukt Nr. 5

Spektrum	O	N	Cl	S	Sn	Summe
Spektrum 1	16,33	0,54	3,86	13,59	65,68	100,00
Spektrum 2	18,13	0,50	3,81	13,28	64,29	100,00
Spektrum 3	20,15	0,00	3,56	12,92	63,38	100,00
Spektrum 4	18,01	0,36	3,46	12,80	65,37	100,00

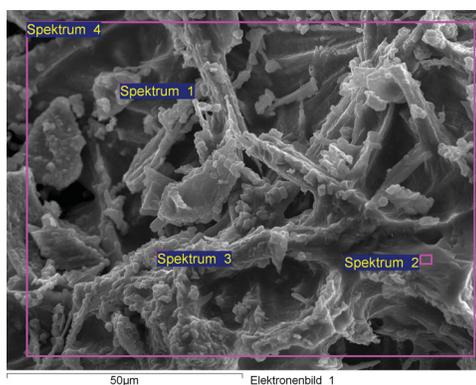
Alle Resultate in Gew.-%

Tab. 14.11: Versuch Fällung/Kristallisation Nr. 6

Versuch	Sn-hältiger Ausgangsstoff	Lösungsmittel	Fällungsmittel	Lösungsmittel
6	Sn(II)-chlorid	C ₂ H ₅ OH	CH ₄ N ₂ S	H ₂ O



(a)



(b)

Abb. 14.6: Fällungsversuche: (a) Reaktionsprodukt Nr. 6; (b) REM-Aufnahme des Reaktionsprodukts Nr. 6

Tab. 14.12: Chemische Analyse - Reaktionsprodukt Nr. 6

Spektrum	O	N	Cl	S	Sn	Summe
Spektrum 1	12,86	0,00	25,87	15,80	45,46	100,00
Spektrum 2	17,61	0,00	22,84	8,25	51,30	100,00
Spektrum 3	0,00	0,00	32,58	16,11	51,30	100,00
Spektrum 4	12,81	0,00	21,65	10,12	55,41	100,00

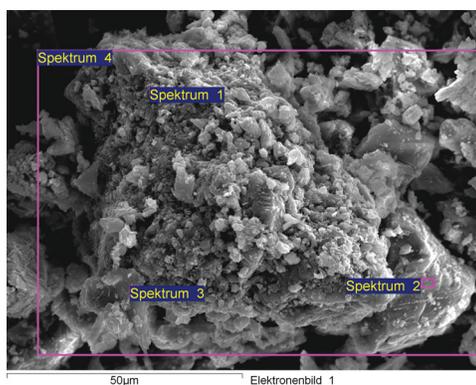
Alle Resultate in Gew.-%

Tab. 14.13: Versuch Fällung/Kristallisation Nr. 7

Versuch	Sn-hältiger Ausgangsstoff	Lösungsmittel	Fällungsmittel	Lösungsmittel
7	Sn-Pulver	HCl + H ₂ O	CH ₄ N ₂ S	H ₂ O



(a)



(b)

Abb. 14.7: Fällungsversuche: (a) Reaktionsprodukt Nr. 7; (b) REM-Aufnahme des Reaktionsprodukts Nr. 7

Tab. 14.14: Chemische Analyse - Reaktionsprodukt Nr. 7

Spektrum	O	N	Cl	S	Sn	Summe
Spektrum 1	0,00	0,00	32,60	21,20	46,20	100,00
Spektrum 2	3,14	0,00	25,06	19,77	52,02	100,00
Spektrum 3	3,30	0,00	26,93	19,55	50,23	100,00
Spektrum 4	4,11	0,00	31,46	18,00	46,43	100,00

Alle Resultate in Gew.-%

14.2 Mechanisches Legieren

Tab. 14.15: Versuch PM 100 – SnS30450

	Zinnpulver	Schwefel
Einwaage [g]	118,5	31,5
Schüttdichte [$\frac{g}{cm^3}$]	4,13	0,66
Partikelgröße $d_{50}[\mu m]$	-	-
Verhältnis [Massen-%]	79	21
Vormischen	ja	
Füllgewicht [g]	150	
Füllvolumen [cm ³]	76,4	
Kühlung	nein	
Kühlwassertemp. [°C]	-	
Spülung	nein	
Spülgasrate [$\frac{l}{h}$]	-	
Zeit [min]	Rotor [min ⁻¹]	Bemerkungen
1	450	Rotorgeschwindigkeit – Sonnenrad;
		nach 1 min nachgespannt;
		Richtungsumkehr in einem Intervall von 2 min;
30		Probe PM 100 – SnS30450
Ziel:	Mechano-chemische Reaktion zu Zinnsulfid	
Anmerkung:	- dunkelgraues Material – kein SnS - leichter Belag an der Behälterinnenwand	

Tab. 14.16: Versuch PM 100 – SnS60450

		Zinnpulver	Schwefel
Einwaage [g]		118,5ermöglicht	31,5
Schüttdichte [$\frac{g}{cm^3}$]		4,13	0,66
Partikelgröße d_{50} [μm]		-	-
Verhältnis [Massen-%]		79	21
Vormischen		ja	
Füllgewicht [g]		150	
Füllvolumen [cm^3]		76,4	
Kühlung		nein	
Kühlwassertemp. [$^{\circ}C$]		-	
Spülung		nein	
Spülgasrate [$\frac{l}{h}$]		-	
Zeit [min]	Rotor [min^{-1}]	Bemerkungen	
1	450	Rotorgeschwindigkeit – Sonnenrad;	
		nach 1 min nachgespannt;	
		Richtungsumkehr inMassen einem Intervall von 2 min;	
60		Probe PM 100 – SnS60450	
Ziel:		Mechano-chemische Reaktion zu Zinnsulfid	
Anmerkung:		- dunkelgraues Material mit helleren Körnern - dunklere Farbe als PM 100 – SnS30450 - Anpackungen an der Behälterinnenwand	

Tab. 14.17: Versuch PM 100 – SnS120450

		Zinnpulver	Schwefel
Einwaage [g]		118,5	31,5
Schüttdichte [$\frac{g}{cm^3}$]		4,13	0,66
Partikelgröße d_{50} [μm]		-	-
Verhältnis [Massen-%]		79	21
Vormischen		ja	
Füllgewicht [g]		150	
Füllvolumen [cm^3]		76,4	
Kühlung		nein	
Kühlwassertemp. [$^{\circ}C$]		-	
Spülung		nein	
Spülgasrate [$\frac{l}{h}$]		-	
Zeit [min]	Rotor [min^{-1}]	Bemerkungen	
1	450	Rotorgeschwindigkeit – Sonnenrad;	
		nach 1 min nachgespannt;	
		Richtungsumkehr in einem Intervall von 2 min;	
120		Probe PM 100 – SnS120450	
Ziel:		Mechano-chemische Reaktion zu Zinnsulfid	
Anmerkung:		<ul style="list-style-type: none"> - Material dunkler wie PM 100 – SnS60450 - feinkörniger, verfestigt sich nicht so stark - Anpackungen an der Behälterinnenwand - erhöhter Temperaturanstieg - Geruch 	

Tab. 14.18: Versuch PM 100 – SnS30650

		Zinnpulver	Schwefel
Einwaage [g]		118,5	31,5
Schüttdichte [$\frac{g}{cm^3}$]		4,13	0,66
Partikelgröße d_{50} [μm]		-	-
Verhältnis [Massen-%]		79	21
Vormischen		ja	
Füllgewicht [g]		150	
Füllvolumen [cm^3]		76,4	
Kühlung		nein	
Kühlwassertemp. [$^{\circ}C$]		-	
Spülung		nein	
Spülgasrate [$\frac{l}{h}$]		-	
Zeit [min]	Rotor [min^{-1}]	Bemerkungen	
1	650	Rotorgeschwindigkeit – Sonnenrad;	
		nach 1 min nachgespannt;	
		Richtungsumkehr in einem Intervall von 2 min;	
30		Probe PM 100 – SnS30650	
		Produkt - festes Material im Behälter	
31	650	weitere 30 min bei $650 min^{-1}$ in die Kugelmühle	
		nach 1 min nachgespannt	
60		Endprodukt gleich wie PM 100 – SnS60650	
Ziel:		Mechano-chemische Reaktion zu Zinnsulfid	
Anmerkung:		nach 30 min: - beim Öffnen starker Schwefelgeruch - starke Anpackungen an der Behälterinnenwand - festes Material könnte Zinn sein - festes Material löst sich nicht aus dem Behälter nach 60 min: - Material dunkler wie PM 100 – SnS120450 - schwarze Farbe mit metallischen Körnern - feinkörniger, verfestigt sich nicht - rieselfähig - leichte Anpackungen an der Behälterinnenwand - keine Anpackungen an den Mahlkugeln - erhöhter Temperaturanstieg - beim Öffnen Schwefelgeruch	

Tab. 14.19: Versuch PM 100 – SnS60650

		Zinnpulver	Schwefel
Einwaage [g]		118,5	31,5
Schüttdichte [$\frac{g}{cm^3}$]		4,13	0,66
Partikelgröße d_{50} [μm]		-	-
Verhältnis [Massen-%]		79	21
Vormischen		ja	
Füllgewicht [g]		150	
Füllvolumen [cm^3]		76,4	
Kühlung		nein	
Kühlwassertemp. [$^{\circ}C$]		-	
Spülung		nein	
Spülgasrate [$\frac{l}{h}$]		-	
Zeit [min]	Rotor [min^{-1}]	Bemerkungen	
1	650	Rotorgeschwindigkeit – Sonnenrad;	
		nach 1 min nachgespannt;	
		Richtungsumkehr in einem Intervall von 2 min;	
60		Probe PM 100 – SnS60650	
Ziel:		Mechano-chemische Reaktion zu Zinnsulfid	
Anmerkung:		<ul style="list-style-type: none"> - Material dunkler wie PM 100 – SnS120450 - schwarze Farbe mit metallischen Körnern - feinkörnig, verfestigt sich nicht - rieselfähig - leichte Anpackungen an der Behälterinnenwand - keine Anpackungen an den Mahlkugeln - erhöhter Temperaturanstieg - beim Öffnen Schwefelgeruch 	

Tab. 14.20: Versuch PM 100 – SnS120650

		Zinnpulver	Schwefel
Einwaage [g]		118,5	31,5
Schüttdichte [$\frac{g}{cm^3}$]		4,13	0,66
Partikelgröße d_{50} [μm]		-	-
Verhältnis [Massen-%]		79	21
Vormischen		ja	
Füllgewicht [g]		150	
Füllvolumen [cm^3]		76,4	
Kühlung		nein	
Kühlwassertemp. [$^{\circ}C$]		-	
Spülung		nein	
Spülgasrate [$\frac{l}{h}$]		-	
Zeit [min]	Rotor [min^{-1}]	Bemerkungen	
1	650	Rotorgeschwindigkeit – Sonnenrad;	
		nach 1 min nachgespannt;	
		Richtungsumkehr in einem Intervall von 2 min;	
120		Probe PM 100 – SnS120650	
Ziel:		Mechano-chemische Reaktion zu Zinnsulfid	
Anmerkung:		<ul style="list-style-type: none"> - Material gleich dunkel wie PM 100 – SnS60650 - schwarze Farbe mit metallischen Körnern - feinkörnig, verfestigt sich nicht - rieselfähig - leichte Anpackungen an der Behälterinnenwand - keine Anpackungen an den Mahlkugeln - erhöhter Temperaturanstieg - beim Öffnen Schwefelgeruch 	

Tab. 14.21: Versuch PM 100 – SnS₂30450

		Zinnpulver	Schwefel
Einwaage [g]		97,5	52,5
Schüttdichte [$\frac{g}{cm^3}$]		4,13	0,66
Partikelgröße d ₅₀ [μm]		-	-
Verhältnis [Massen-%]		65	35
Vormischen		ja	
Füllgewicht [g]		150	
Füllvolumen [cm ³]		103,1	
Kühlung		nein	
Kühlwassertemp. [°C]		-	
Spülung		nein	
Spülgasrate [$\frac{l}{h}$]		-	
Zeit [min]	Rotor [min ⁻¹]	Bemerkungen	
1	450	Rotorgeschwindigkeit – Sonnenrad;	
		nach 1 min nachgespannt;	
		Richtungsumkehr in einem Intervall von 2 min;	
30		Probe PM 100 – SnS ₂ 30450	
		Produkt - festes Material im Behälter	
		nur ein geringer Anteil an pulverförmigem Material	
31	450	weitere 30 min bei 450 min ⁻¹ in die Kugelmühle;	
		nach 1 min nachgespannt;	
60		Endprodukt gleich wie PM 100 – SnS ₂ 60450	
Ziel:		Mechano-chemische Reaktion zu Zinnsulfid	
Anmerkung:		nach 30 min: - beim Öffnen starker Schwefelgeruch - starke Anpackungen an der Behälterinnenwand - starke Anpackungen an den Mahlkugeln - geringer Anteil an pulverförmigem Material (grau) - festes Material löst sich nicht aus dem Behälter - verfestigt sich schneeballartig nach 60 min: - beim Öffnen Schwefelgeruch - graue Farbe - dunkler als PM 100 – SnS ₂ 30450 - pulverförmig, verfestigt sich schneeballartig - Anpackungen an der Behälterinnenwand - Anpackungen an den Mahlkugeln - erhöhter Temperaturanstieg	

Tab. 14.22: Versuch PM 100 – SnS₂60450

		Zinnpulver	Schwefel
Einwaage [g]		97,5	52,5
Schüttdichte [$\frac{g}{cm^3}$]		4,13	0,66
Partikelgröße d ₅₀ [μm]		-	-
Verhältnis [Massen-%]		65	35
Vormischen		ja	
Füllgewicht [g]		150	
Füllvolumen [cm ³]		103,1	
Kühlung		nein	
Kühlwassertemp. [°C]		-	
Spülung		nein	
Spülgasrate [$\frac{l}{h}$]		-	
Zeit [min]	Rotor [min ⁻¹]	Bemerkungen	
1	450	Rotorgeschwindigkeit – Sonnenrad;	
		nach 1 min nachgespannt;	
		Richtungsumkehr in einem Intervall von 2 min;	
60		Probe PM 100 – SnS ₂ 60450	
		Produkt - festes Material im Behälter	
		nur ein geringer Anteil an pulverförmigem Material	
Ziel:		Mechano-chemische Reaktion zu Zinnsulfid	
Anmerkung:		<ul style="list-style-type: none"> - beim Öffnen starker Schwefelgeruch - graue Farbe - dunkler als PM 100 – SnS₂30450 - pulverförmig, verfestigt sich schneeballartig - Anpackungen an Behälterinnenwand - Anpackungen an den Mahlkugeln - erhöhter Temperaturanstieg 	

Tab. 14.23: Versuch PM 100 – SnS₂120450

		Zinnpulver	Schwefel
Einwaage [g]		97,5	52,5
Schüttdichte [$\frac{g}{cm^3}$]		4,13	0,66
Partikelgröße d ₅₀ [μm]		-Massen	-
Verhältnis [Massen-%]		65	35
Vormischen		ja	
Füllgewicht [g]		150	
Füllvolumen [cm ³]		103,1	
Kühlung		nein	
Kühlwassertemp. [°C]		-	
Spülung		nein	
Spülgasrate [$\frac{l}{h}$]		-	
Zeit [min]	Rotor [min ⁻¹]	Bemerkungen	
1	450	Rotorgeschwindigkeit – Sonnenrad;	
		nach 1 min nachgespannt;	
		Richtungsumkehr in einem Intervall von 2 min;	
120		Probe PM 100 – SnS ₂ 120450	
Ziel:		Mechano-chemische Reaktion zu Zinnsulfid	
Anmerkung:		<ul style="list-style-type: none"> - Material dunkler als PM 100 – SnS₂60450 - verfestigt sich schneeballartig - Anpackungen an Behälterinnenwand - Anpackungen an den Mahlkugeln - erhöhter Temperaturanstieg - Schwefelgeruch 	

Tab. 14.24: Versuch PM 100 – SnS₂30650

		Zinnpulver	Schwefel
Einwaage [g]		97,5	52,5
Schüttdichte [$\frac{g}{cm^3}$]		4,13	0,66
Partikelgröße d ₅₀ [μm]		-	-
Verhältnis [Massen-%]		65	35
Vormischen		ja	
Füllgewicht [g]		150	
Füllvolumen [cm ³]		Massen103,1	
Kühlung		nein	
Kühlwassertemp. [°C]		-	
Spülung		nein	
Spülgasrate [$\frac{l}{h}$]		-	
Zeit [min]	Rotor [min ⁻¹]	Bemerkungen	
1	650	Rotorgeschwindigkeit – Sonnenrad;	
		nach 1 min nachgespannt;	
		Richtungsumkehr in einem Intervall von 2 min;	
30		Probe PM 100 – SnS ₂ 30650	
Ziel:		Mechano-chemische Reaktion zu Zinnsulfid	
Anmerkung:		<ul style="list-style-type: none"> - teigige Masse - Anpackungen an Behälterinnenwand - Anpackungen an den Mahlkugeln - Schwefelgeruch 	

Tab. 14.25: Versuch PM 100 – SnS₂60650

		Zinnpulver	Schwefel
Einwaage [g]		97,5	52,5
Schüttdichte [$\frac{g}{cm^3}$]		4,13	0,66
Partikelgröße d ₅₀ [μm]		-	-
Verhältnis [Massen-%]		65	35
Vormischen		ja	
Füllgewicht [g]		150	
Füllvolumen [cm ³]		103,1	
Kühlung		nein	
Kühlwassertemp. [°C]		-	
Spülung		nein	
Spülgasrate [$\frac{l}{h}$]		-	
Zeit [min]	Rotor [min ⁻¹]	Bemerkungen	
1	650	Rotorgeschwindigkeit – Sonnenrad;	
		nach 1 min nachgespannt;	
		Richtungsumkehr in einem Intervall von 2 min;	
60		Probe PM 100 – SnS ₂ 60650	
Ziel:		Mechano-chemische Reaktion zu Zinnsulfid	
Anmerkung:		<ul style="list-style-type: none"> - teigige Masse - Anpackungen an Behälterinnenwand - Anpackungen an den Mahlkugeln - Schwefelgeruch 	

Tab. 14.26: Versuch PM 100 – SnS₂120650

		Zinnpulver	Schwefel
Einwaage [g]		97,5	52,5
Schüttdichte [$\frac{g}{cm^3}$]		4,13	0,66
Partikelgröße d ₅₀ [μm]		-	-
Verhältnis [Massen-%]		65	35
Vormischen		ja	
Füllgewicht [g]		150	
Füllvolumen [cm ³]		103,1	
Kühlung		nein	
Kühlwassertemp. [°C]		-	
Spülung		nein	
Spülgasrate [$\frac{l}{h}$]		-	
Zeit [min]	Rotor [min ⁻¹]	Bemerkungen	
1	650	Rotorgeschwindigkeit – Sonnenrad;	
		nach 1 min nachgespannt;	
		Richtungsumkehr in einem Intervall von 2 min;	
120		Probe PM 100 – SnS ₂ 120650	
Ziel:		Mechano-chemische Reaktion zu Zinnsulfid	
Anmerkung:		<ul style="list-style-type: none"> - festes Produkt - starke Anpackungen an Behälterinnenwand - erhöhter Temperaturanstieg - Schwefelgeruch 	

14.3 Verdüsung

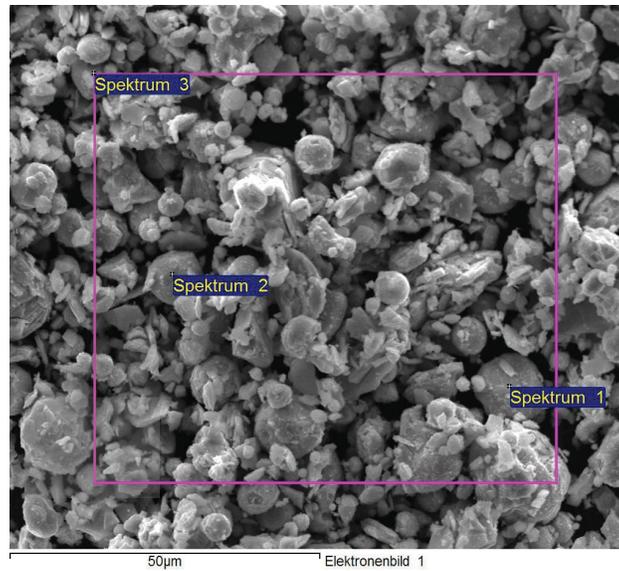


Abb. 14.8: REM-Aufnahme – verdühtes Zinnsulfid (Nr. 1)

In Tabelle 14.27 ist die zur Abbildung 14.8 zugehörige chemische Analyse dargestellt.

Tab. 14.27: Chemische Analyse der verdühten Zinnsulfidschmelze (Nr. 1)

Spektrum	S	Sn	Summe
Spektrum 1	22,59	77,41	100,00
Spektrum 2	19,57	80,43	100,00
Spektrum 3	20,41	79,59	100,00

Alle Resultate in Gew.-%

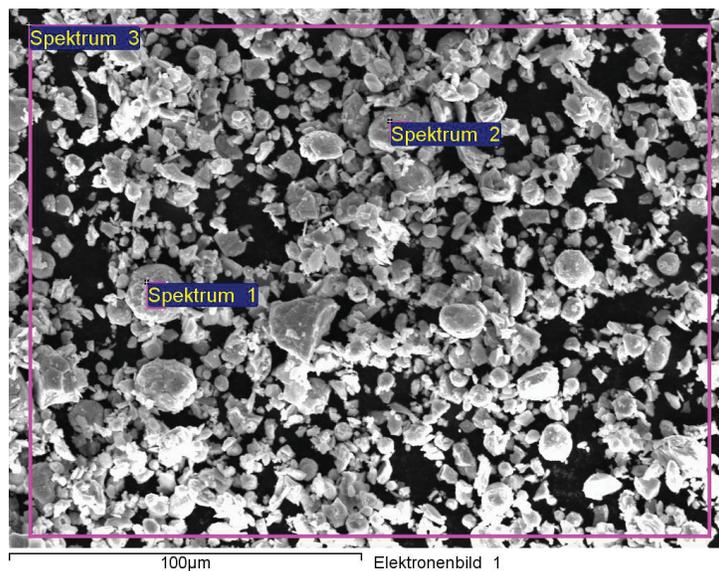


Abb. 14.9: REM-Aufnahme – verdüstertes Zinnsulfid (Nr. 2)

In Tabelle 14.28 ist die zur Abbildung 14.9 zugehörige chemische Analyse dargestellt.

Tab. 14.28: Chemische Analyse der verdüsten Zinnsulfidschmelze (Nr. 2)

Spektrum	S	Sn	Summe
Spektrum 1	21,85	78,15	100,00
Spektrum 2	20,59	79,41	100,00
Spektrum 3	20,70	79,30	100,00

Alle Resultate in Gew.-%

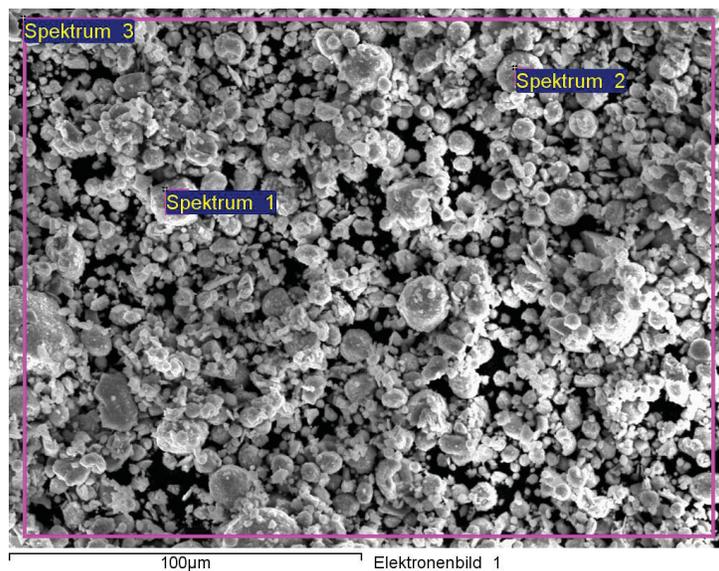


Abb. 14.10: REM-Aufnahme – verdüstertes Zinnsulfid (Nr. 3)

In Tabelle 14.29 ist die zur Abbildung 14.10 zugehörige chemische Analyse dargestellt.

Tab. 14.29: Chemische Analyse der verdüsten Zinnsulfidschmelze (Nr. 3)

Spektrum	S	Sn	Summe
Spektrum 1	21,06	78,94	100,00
Spektrum 2	21,57	78,43	100,00
Spektrum 3	20,10	79,90	100,00

Alle Resultate in Gew.-%