



Montanuniversität Leoben – University of Leoben

Department Metallurgie – Department of Metallurgy

Nichteisenmetallurgie – Nonferrous Metallurgy



MASTERARBEIT

Thema:

Untersuchungen zum Verflüchtigungsverhalten von Indiumoxid während einer pyrometallurgischen Behandlung



Ersteller:

Klaus Neubauer, BSc

Betreuer:

Dipl.-Ing. Stefan Wegscheider

Dipl.-Ing. Dr.mont. Stefan Steinlechner

Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr.mont Jürgen Antrekowitsch

Leoben, Juni 2017

Untersuchungen zum Verflüchtigungsverhalten von Indiumoxid während einer pyrometallurgischen Behandlung

Für das Metall Indium zeichnet sich gegenwärtig ein rasant wachsender Markt ab. Vor allem die Anwendung in modernen Technologien, wie die Verwendung der Verbindung Indiumzinnoxid als Stromleiter in Flüssigkristallbildschirmen, steigert die Nachfrage an Indium enorm. Für das Metall existiert zurzeit keine gängige Primärproduktion, stattdessen erfolgt die Gewinnung als Beiprodukt über die hydrometallurgische Zink-Route. Da der Indiummarkt schneller als jener von Zink wächst, kann infolgedessen der Bedarf in Zukunft nicht mehr rein durch die Gewinnung als Nebenprodukt gedeckt werden. Aus diesem Grund zeigt sich die Möglichkeit der Aufbereitung von sekundären Stoffen als interessante Alternative. Eine Quelle könnte dabei der Jarosit sein, einem Eisenfällungsprodukt aus der Zinkproduktion, welcher prozessbedingt Indium enthalten kann. Da jährlich enorme deponiepflichtige Mengen dieses Reststoffes anfallen und die aktuellen Aufbereitungsmöglichkeiten nicht wirtschaftlich sind, könnte die Rückgewinnung in Zukunft von großer Bedeutung sein.

Die zu erstellende Arbeit soll sich daher mit dem Verflüchtigungsverhalten von potentiell vorhandenen Indiumoxid aus Reststoffen während einer pyrometallurgischen Behandlung beschäftigen. Das Ziel dabei ist, ein besseres Verständnis über die Verflüchtigung von Indium zu erarbeiten. In diesem Zusammenhang soll durch Versuche mit einer DTA an synthetischen Mischungen aus Indiumoxid und verschiedenen Additiven ein optimales Regime für die Überführung des Wertmetalls in die Gasphase bestimmt werden. Als Basis für die Auswertung der Ergebnisse sollen neben einer durchzuführenden Literaturrecherche auch Berechnungen mittels einer Thermodynamiksoftware dienen. In diesem Zusammenhang soll im Speziellen auf den Chemismus der Reaktionen und die Dampfdrücke eingegangen werden. Parallel hierzu sind Versuche im Labormaßstab mit den ausgewählten Reaktionsmischungen zur Verifizierung und auch Bestimmung der Gesamtreaktionsordnung durchzuführen.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Klaus Neubauer, BSc

Leoben, Juni 2017

Danksagung

Ich möchte mich zuerst bei meinen Betreuern Dipl.-Ing. Stefan Wegscheider, Dipl.-Ing. Dr.mont. Stefan Steinlechner und Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr.mont Jürgen Antrekowitsch, ganz herzlich für ihre ungebrochene Geduld sowie den unermüdlichen Einsatz bei der Korrektur dieser Zeilen bedanken. Nicht vergessen möchte ich die Mitarbeiter des CD-Labors für Optimierung und Biomasseeinsatz beim Recycling von Schwermetallen, jene des RSA RessouRec sowie die Mitarbeiter des Lehrstuhls für Nichteisenmetallurgie.

Für die motivierenden und aufbauenden Worte während des Studiums bin ich meiner Freundin Birgit Gassenbauer sehr dankbar. Abschließend möchte ich meinen Eltern Christine und Walter Neubauer für die finanzielle Unterstützung danken, welche mir mein Studium an der Montanuniversität erst ermöglichte.

Kurzfassung

Die vorliegende Masterarbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung des Verflüchtigungsverhaltens von Indium während einer pyrometallurgischen Behandlung. Dabei erfolgte eine Reduktion von Indiumoxid mittels Kohlenstoff, um anschließend eine Verflüchtigung mit Hilfe eines Chlorträgers zu erreichen. Im Zuge der Versuche wurde auf die Reaktionspartner, Masseverluste, Geschwindigkeiten und äußere Einflüsse eingegangen. Die ersten hierbei angewandten Untersuchungen sind Versuche in einem Laborofen für die Evaluierung des geeigneten Chlorträgers. Dabei zeigte sich, dass die Verwendung von Kalziumchlorid zu einer höheren Massenabnahme in der Reaktionsmischung als Natriumchlorid führte. Thermische Behandlungen in einer Differenz-Thermoanalyse (DTA) dienten dazu, Teilschritte des Prozesses zu evaluieren. Die daraus gewonnenen Diagramme geben den Einfluss des Spülgases und das Verhalten der Reinsubstanzen sowie der Reaktionsmischung wieder. Die abschließenden Berechnungen mit einer chemischen Reaktions- und Gleichgewichts-Software (HSC Chemistry) bestimmten diese Schritte durch Hinterlegung mit thermodynamischen Daten. Dabei konnten die ablaufenden Teilschritte des Prozesses mithilfe der DTA in Kombination mit den thermodynamischen Berechnungen im Detail evaluiert werden. Diese mit Reinsubstanzen durchgeführten Versuche zeigten, dass es möglich ist Indium in einem hohen Maß selektiv zu verflüchtigen, um beispielsweise indiumhaltige Reststoffe, wie den Jarositrückstand aus der hydrometallurgischen Zinkgewinnung, in entsprechender Form aufarbeiten zu können.

Abstract

This master thesis investigates the volatilization behavior of indium during a pyrometallurgical treatment. Therefore, indium oxide was reduced by means of carbon and selectively volatilized by using a suitable chlorine compound. In this context the reaction partners, mass losses, velocities and external influences were determined and evaluated. The first investigations include experiments in a laboratory furnace for the evaluation of the appropriate chlorine carrier. The use of calcium chloride resulted in a higher mass reduction in the reaction mixture than sodium chloride. Thermal treatments in a differential thermal analysis (DTA) were used to detect the partial reaction steps of the process. The resulting diagrams show the influence of the purging gas and the behavior of the pure substances and the reaction mixture. The final calculations by means of a chemical reaction and equilibrium software (HSC Chemistry) compared the obtained results from DTA with thermodynamic data. These experiments showed that it is possible to volatilize indium by using the chlorine carrier calcium chloride to a high degree. In future, findings from these investigations can form the base for treating an indium-containing residue, such as jarosite from hydrometallurgical zinc production, in a similar way.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	STAND DES WISSENS.....	3
2.1	Indium Allgemein	3
2.2	Geschichtliches	3
2.3	Vorkommen	4
2.4	Produktion	4
2.5	Eigenschaften.....	6
2.6	Verwendung	7
2.7	Gewinnung von Indium	9
2.8	Alternative Quelle	13
3	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	19
3.1	Freiwillig ablaufende Reaktionen	19
3.2	Kinetik.....	21
3.2.1	Reaktionsgeschwindigkeit.....	21
3.2.2	Geschwindigkeitsgesetze und -konstanten	24
3.2.3	Reaktionsordnung.....	24
3.2.4	Bestimmung der Reaktionsordnung.....	25
4	VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	29
4.1	Verflüchtigungsversuche.....	29
4.1.1	Massenbilanz.....	29
4.1.2	Aufbau	31
4.1.3	Durchführung.....	33
4.2	DTA-Versuche	35
4.2.1	Aufbau	35
4.2.2	Durchführung.....	37
5	AUSWERTUNG.....	38
5.1	Verflüchtigungsversuche.....	38
5.2	DTA-Versuche	45
5.2.1	Einfluss des Spülgases.....	45
5.2.2	Analyse der Reinsubstanzen	46
5.2.3	Analyse der Reaktionsmischung.....	48
5.2.4	Thermodynamische Betrachtungen	50

6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	55
7	LITERATURANGABEN	57
8	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	59
9	TABELLENVERZEICHNIS.....	61
10	ANHANG.....	62

1 Einleitung

Der Großteil der Metalle ist für den Menschen noch viele Jahre verfügbar. Durch den schnell wachsenden Bedarf an Zukunftstechnologien, kann sich die statistische Reichweite diverser Materialien jedoch sehr schnell ändern. Das beste Beispiel dafür bietet das Metall Indium. Dadurch zeichnet sich ein Angebotsoligopol für die Zukunft ab, was für eine Marktform steht, bei der viele Nachfrager wenigen Anbietern gegenüberstehen. Die kurze Zusammenfassung der metallspezifischen Eigenschaften ist in Tabelle 1 zu sehen. Dabei fällt die kurze statistische Reservenreichweite von lediglich 18 Jahren auf. Ebenso beherrschen nicht mehr als drei Länder mit zusammen 77 % der Produktionsmenge den Indiummarkt, wobei alleine China davon 50 % ausmacht. Weiters kommen mehr als 95 % der Indiumproduktion als Beiprodukt aus der primären Zinkproduktion, wodurch sich eine starke Abhängigkeit von dieser ergibt. Auch die jährliche Zuwachsrate der Zinkproduktion liegt weit unter jener des Indiums, wodurch sich Engpässe ergeben können. [1][2]

Tabelle 1: Steckbrief des Metalls Indium [1]

Produktion [t] (2009)	600
Reserven [t] (2007)	11.000
Statistische Reservenreichweite	18 Jahre
Ressourcen [t] (2007)	16.000
Statistische Ressourcenreichweite	> 25 Jahre
Regionale Konzentration der Produktion (2009)	China: 50 % Südkorea: 14 % Japan: 13 %
Verwendung	Dünnschichtbeschichtungen, Legierungen und Lote, Halbleiter und elektronische Komponenten

Der steigende Bedarf der drei Hauptanwendungen von Indium ist in Tabelle 2 zusammengefasst. Dabei lässt sich schnell erkennen, dass der zukünftige Indiumbedarf die heutige Produktion um ein Vielfaches übersteigt. [1]

Tabelle 2: Bedarf an Indium in Zukunftstechnologien in 2006 und voraussichtlich in 2030 [1]

Zukunftstechnologie	Bedarf [t] 2006	Bedarf [t] 2030	Faktor Bedarfssteigerung
Dünnschicht-Photovoltaik	1	285	285,0
ITO auf Displays	230	1580	6,9
Weißer LED	3	46	15,3
Summe	234	1911	8,2

Daraus ergeben sich zwei Bestrebungen für die Zukunft:

1. Die Verringerung der Abhängigkeit von den Marktführern
2. Die Erhöhung der Recyclingraten

Folglich beschäftigt sich diese Arbeit in erster Linie mit dem zweiten Punkt. Zu Beginn wird auf die allgemeine Verwendung von Indium, die Herstellung von Reinindium, die Primärproduktion sowie die Gewinnung aus Sekundärstoffen eingegangen. Eine kurze Veranschaulichung der aktuellen Marktsituation soll dabei die Dringlichkeit des Themas verdeutlichen. Anschließend erfolgt eine Schilderung der angewandten physikalisch-chemischen Grundlagen bezüglich chemischer Reaktionen und deren Kinetik. Der folgende Versuchsüberblick soll einen Einblick in die verwendeten Aggregate und deren Grundfunktion bieten, sowie die eingesetzten Chemikalien in Hinblick auf deren chemische Eigenschaften beschreiben.

Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit liegt demnach in der Wiedergewinnung von Indium aus Reststoffen. Als mögliche Quelle bietet sich dabei hauptsächlich der Jarosit an, welcher als Nebenprodukt der hydrometallurgischen Zinkgewinnung anfällt. Dieser kann, je nach eingesetztem Erz einen nicht unbedeutenden Gehalt an Indium aufweisen. Da das Verhalten des Metalls während einer pyrometallurgischen Behandlung zu eruieren ist, müssen gewisse Vereinfachungen für den experimentellen Teil getroffen werden. Der Jarosit-Rückstand besteht aus einer Vielzahl von Metallen in Form von komplexen Sulfaten, Sulfiden, Oxiden und anderen möglichen Verbindungen. Bei einem pyrometallurgischen Prozess ist dabei auszugehen, dass sich diese zu einfacheren Oxiden zersetzen. Da dieser Prozess mit vielen Begleitreaktionen einhergeht und in dieser Form nur schwer abzubilden ist, kommen bei den Versuchen Reinsubstanzen zum Einsatz, um allgemeine Aussagen über die Reaktivität von Indium treffen zu können. Dabei wird das chemische Verhalten von Indium analysiert, insbesondere in Hinblick auf dessen Verflüchtigung als Verbindung. Dabei soll Indiumoxid durch Kohlenstoff reduziert und anschließend mittels eines Chlorträgers als Indiumchlorid verflüchtigt werden.

Als untersuchte Chlorträger kommen hier Natriumchlorid bzw. Kalziumchlorid zum Einsatz. Durch Analyse der Konzentrationen von Indium nach definierten Behandlungszeiten soll die Reaktionsordnung der Gesamtreaktion definiert werden. Die differenz-thermoanalytischen Versuche sollen dabei Aufschluss über die ablaufenden Teilreaktionen der Verflüchtigung bringen. Um diese Reaktionen eindeutig bestimmen zu können wird eine Reaktions- und Gleichgewichts-Software namens „HSC Chemistry“ verwendet. Die damit berechneten freien Enthalpien lassen auf die in diesem Punkt oder Bereich ablaufenden Reaktionen rückschließen.

2 Stand des Wissens

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Herstellung von Reinindium, die Primärproduktion als auch die Gewinnung aus Sekundärstoffen, sowie eine Veranschaulichung der aktuellen Marktsituation.

2.1 Indium Allgemein

Indium, mit dem Symbol In, ist ein chemisches Element mit der Ordnungszahl 49. Im Periodensystem der Elemente befindet es sich in der 5. Periode und ist das vierte Element der 3. Hauptgruppe. Die Häufigkeit von Indium (0,1 ppm) in der Erdkruste ist vergleichbar mit der von Silber (0,12 ppm). Für den menschlichen Körper ist Indium nicht essentiell. Ebenso sind keine toxischen Effekte bekannt. Die Weiterverarbeitung erfolgt weitgehend zu Indiumzinnoxid, welches als transparenter Leiter für Flachbildschirme und Touchscreens eingesetzt wird. Seit der Jahrtausendwende hat die damit verbundene gestiegene Nachfrage zu einem deutlichen Anstieg des Indiumpreises und zu Diskussionen über die Reichweite der Vorkommen geführt. [3]

2.2 Geschichtliches

1863 wurde Indium von den deutschen Chemikern Ferdinand Reich und Theodor Richter an der Bergakademie Freiberg erstmals entdeckt. Eigentlich untersuchten die beiden Wissenschaftler eine in der Umgebung gefundene Sphalerit- bzw. Zinkblende-Probe nach Thallium. Dabei fanden sie im Absorptionsspektrum anstatt der erwarteten Thallium-Linien eine bisher unbekannte indigoblaue Spektrallinie (wodurch später der Name Indium entstand) und damit ein bisher unbekanntes Element. Die ersten hergestellten Verbindungen waren zunächst Indiumchlorid und Indiumoxid. Anschließend konnte sogar durch Reduktion von Indiumoxid mit Wasserstoff auch das Metall hergestellt werden. Der erste starke Anstieg des Preises 1980 ging mit der Verwendung in Kontrollstäben von Kernreaktoren einher und wurde mit der zunehmenden Verwendung der Kernenergie wichtig. Im Jahr 1987 gewannen zwei neue Indiumverbindungen, der Halbleiter Indiumphosphid und das in dünnen Schichten leitende und durchsichtige Indiumzinnoxid immer mehr an Popularität, wobei besonders das Indiumzinnoxid mit der Entwicklung von Flüssigkristallbildschirmen technisch interessant wurde. Die Weiterverarbeitung des Indiums zu Indiumoxid nimmt seit 1992 durch den steigenden Bedarf stetig zu. [3]

2.3 Vorkommen

Der Anteil an Indium in üblichen Erzen der Zinkproduktion ist als sehr gering einzustufen. In gediegenem Zustand wurde Indium bisher nur als Einzelfund im östlichen Sibirien gefunden. Generell sind nur wenige Indium-Mineraie bekannt. Dazu zählen sulfidische Minerale wie Indit FeIn_2S_4 und Roquésit CuInS_2 , wobei diese jedoch sehr selten sind und bei der Gewinnung von Indium keine bedeutende Rolle spielen. Die größten Vorkommen von Indium liegen in Zinkerzen, insbesondere Sphalerit, wobei der Indiumgehalt von $< 0,1$ Gew. % In bis 2,0 Gew.-% In reicht. [4] Die theoretischen Reserven weltweit lassen sich auf 16.000 t schätzen, wirtschaftlich förderbar im Rahmen des Zinkerz-Abbaus sind davon etwa 11.000 t. Die größten Vorkommen befinden sich in Kanada, China und Peru, wobei indiumhaltige Erze auch in Australien, Bolivien, Brasilien, Japan, Russland, Südafrika, den USA, Afghanistan und einigen europäischen Ländern gefunden werden können. In Deutschland liegen Vorkommen im Erzgebirge und am Rammelsberg im Harz. [3]

2.4 Produktion

Die Primärproduktion von Indium betrug im Jahr 2006 zwischen 500 und 580 t. Durch die gering geschätzten natürlichen Vorräte von 11.000 t bei gleichzeitig steigender hoher Nachfrage zählt Indium zu den knappsten Rohstoffen auf der Erde. Im Jahr 2008 jedoch wuchsen (insbesondere für China) die Angaben zu den natürlichen Indiumvorräten von 280 auf 8.000 t, was die statische Reichweite von 6 auf 19 Jahre verlängerte. Die weltweite Indiumproduktion von 1972 bis 2014 ist in Abbildung 1 zu sehen. Die Sekundärproduktion übertrifft die Primärproduktion und lag im Jahr 2008 bei 800 t. [5]

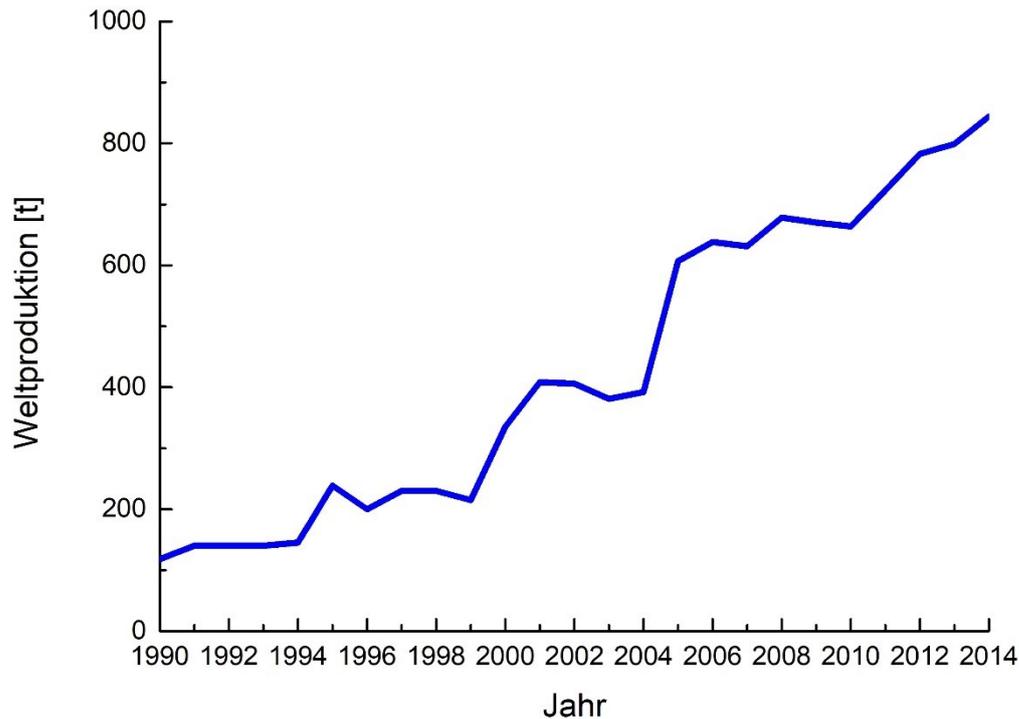


Abbildung 1: Weltweite primäre Indiumproduktion von 1972 bis 2014 [5]

Die Indiumproduktion in China findet erst seit kurzer Zeit verstärkt statt. Im Jahr 1994 lag die produzierte Menge noch bei 10 t und vergrößerte sich seitdem bis zum Jahr 2005 auf 60 % der Weltproduktion. Die Produktion in anderen Ländern wie Japan, Kanada oder Frankreich konnte im Vergleich nur in geringem Umfang gesteigert werden oder verringerte sich durch Erschöpfung der Lagerstätten. So wurde beispielsweise im Jahr 2006 die japanische Toyoha-Mine geschlossen und damit die landesweite Produktion deutlich verringert. Die Anteile der weltweiten Produktion an Indium nach den wichtigsten Ländern im Jahr 2015 ist in Tabelle 3 zu sehen.

Tabelle 3: Weltweite Indiumproduktion 2015 [6]

Land	Produktion [t]	Anteil an Weltproduktion [%]
Belgien	25	3,31
Kanada	65	8,61
China	370	49,01
Frankreich	38	5,03
Deutschland	10	1,32
Japan	72	9,54
Korea	150	19,87
Peru	15	1,99
Russland	10	1,32
Gesamt	755	100,00

Da die Nachfrage nach Indium stärker als die Produktion gestiegen ist, ergab sich ein starker Anstieg des Indiumpreises von 90 €/kg im Jahr 2002 auf 769 €/kg im Jahr 2005. 2016 liegt dieser im Jahresdurchschnitt bei 215 €/kg. Das Recycling von Indium erfolgt vor allem durch Wiederverwertung von Rückständen.

Bei weiter steigender Nachfrage und dem damit einhergehenden hohen Preis wird auch das Recycling von Rückstände und Materialien mit nur geringen Indiumkonzentrationen interessant. Dadurch ermöglicht sich ein wahrscheinlich weiteres Hinauszögern des Versiegens der Ressourcen. Das hohe Preisniveau und dessen Entwicklung von 1990 bis 2014 ist in Abbildung 2 zu sehen. [3][5]

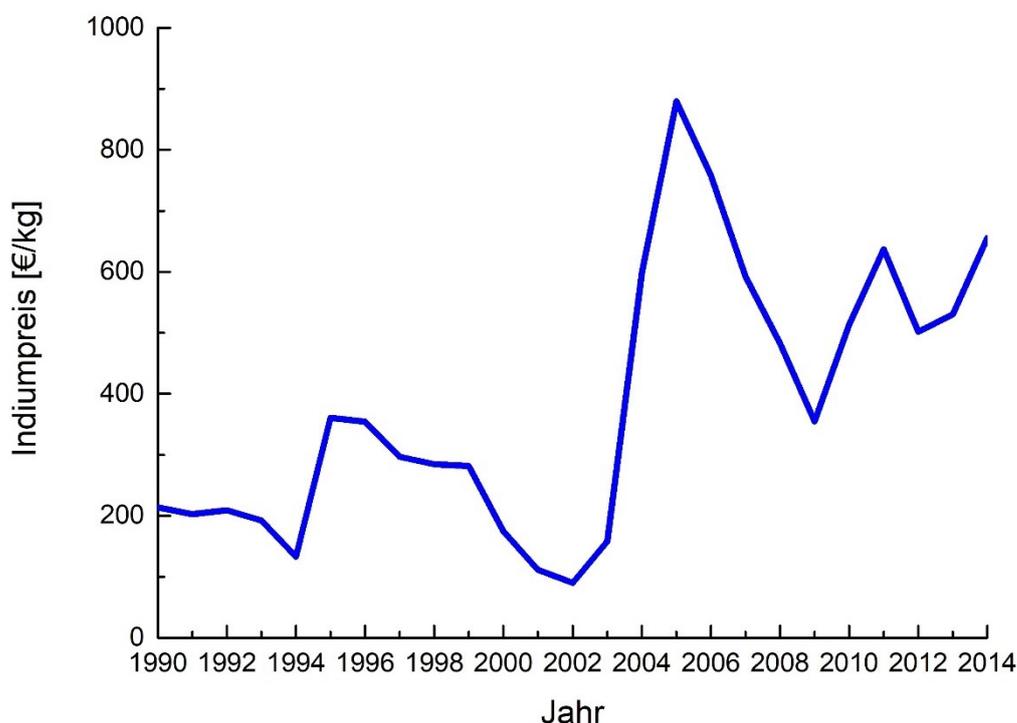


Abbildung 2: Preisentwicklung von Indium von 1990 bis 2014 [5]

Indium kann zwar in den meisten Anwendungen durch andere Stoffe ersetzt werden, dabei verschlechtern sich jedoch häufig die Eigenschaften des Produktes oder die Wirtschaftlichkeit der Produktion. So kann etwa Indiumphosphid durch Galliumarsenid ersetzt werden und auch für Indiumzinnoxid sind einige – wenn auch qualitativ schlechtere – Ersatzstoffe bekannt. [3]

2.5 Eigenschaften

Die grundlegenden chemischen Eigenschaften von Indium sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Chemische Eigenschaften des Elements Indium [7]

Relative Atommasse	114,818 u	Dichte	7,31 g/cm ³
Ordnungszahl	49	Mohs-Härte	1,2
Schmelzpunkt	156,61 °C	Elektronegativität	1,78 (Pauling)
Siedepunkt	2072 °C	Elektronenkonfiguration	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹
Oxidationszahlen	3, 2, 1	Natürliche Häufigkeit	In-113: 4,29 % In-115: 96,71 %

Bei Indium handelt es sich um ein silbrigweißes Metall mit einem niedrigen Schmelzpunkt. Das Metall ist über einen sehr großen Bereich von fast 2000 K flüssig und besitzt eine hohe Duktilität.

Die chemischen Eigenschaften von Indium ähneln denen der benachbarten Gruppenelemente Gallium und Thallium. So ist es wie die beiden anderen Elemente ein unedles Element, das bei hohen Temperaturen dazu neigt mit vielen Nichtmetallen zu reagieren. An Luft ist es bei Raumtemperatur stabil und bildet wie Aluminium eine dichte Oxidschicht, die das Material durch Passivierung vor weiterer Oxidation schützt. Erst bei hohen Temperaturen findet die Reaktion zu Indium(III)-Oxid (In₂O₃) statt. Während das Metall von Mineralsäuren wie Salpetersäure (HNO₃) oder Schwefelsäure (H₂SO₄) angegriffen wird, ist es in heißem Wasser, Basen und den meisten organischen Säuren nicht löslich. Auch Salzwasser greift Indium nicht an. Das Metall ist bei Raumtemperatur das in Quecksilber am besten lösliche Metall. [3]

2.6 Verwendung

Indium ist vielseitig verwendbar, der Einsatz ist jedoch durch die Seltenheit und den hohen Preis beschränkt. Der größte Teil des produzierten Indiums wird nicht als Metall eingesetzt, sondern zu einer Reihe von Verbindungen weiterverarbeitet. Es findet daher Anwendung:

- als Schutz verschiedener metallische Werkstücke durch galvanisch abgeschiedenene Indiumüberzüge (dadurch sind diese beständiger gegen Korrosion durch organische Säuren oder Salzlösungen und insbesondere Abrieb),
- als Gleitlager für die Automobil- oder Flugzeugindustrie,
- zur Kalibrierung in der Dynamischen Differenzkalorimetrie (T_m als Fixpunkt),
- als Spiegel aufgrund des gleichmäßigen Reflexionsgrades,
- als Material für Steuerstäbe in Kernreaktoren (wegen des hohen Einfangquerschnittes),
- als sogenannte „Indiumdichtung“ in Kryostaten (da Indium gasdicht und auch bei tiefen Temperaturen leicht zu verformen ist),

- zum Löten von Halbleitern für Transistoren (da es sich beim Abkühlen nur in geringem Maß verformt),
- in Sprinkleranlagen, Thermostaten und Sicherungen (in Form von niedrigschmelzenden Legierungen mit $T_m = 50-100\text{ °C}$) und
- als Speicherschicht einer CD-RW.

Indium bildet eine Reihe von Verbindungen. Überwiegend hat das Metall die Oxidationsstufe +III, wo hingegen die Stufe +I seltener und instabiler ist. Die Oxidationsstufe +II existiert nicht, Verbindungen, in denen formal zweiwertiges Indium vorkommt, sind in Wirklichkeit gemischte Verbindungen aus Indium der Stufe +I und +III.

Indium(III)-oxid (In_2O_3) ist ein gelbes, stabiles Salz. Die Verwendung von reinem Indium findet selten statt, da meist die Weiterverarbeitung des größten Teils in der Technik zu Indiumzinnoxid (kurz ITO für „indium-tin-oxide“) erfolgt. Es handelt sich hierbei um Indium(III)-oxid, welches mit einer geringen Menge Zinn(IV)-oxid (SnO_2) dotiert ist und dadurch die Verbindung zu einem transparenten und leitfähigen Oxid (kurz TCO für „transparent-conductive-oxides“) verändert. Die Kombination dieser besonderen Eigenschaften, die nur wenige weitere Materialien besitzen, bedingt eine breite Anwendung: [8]

- als Stromleiter in Flüssigkristallbildschirmen (LCD),
- als organischen Leuchtdioden (OLED) und
- für Touchscreens.

Einige Beispiele hierfür sind: [8]

- PDAs und Handys bzw. Smartphones mit Touchscreen,
- Industrie PCs (Steuerung von Maschinen),
- Infoterminals (z.B. Messeinformationssysteme),
- Automobilsektor (wie z.B. Navigationssysteme, Multimedia-Systeme),
- Home-Entertainment (Unterhaltungssysteme für den Heimbereich) und
- Bürogeräte (z.B. Kopiersysteme).

Durch die enorme Produktionssteigerung alleine bei den Smartphones ist in Zukunft mit einem immer höheren Bedarf an Indium zu rechnen. Dabei sind die Verkaufszahlen von 122 Mio. Stück (2007) auf 1495 Mio. Stück (2016) gestiegen. [9]

Viele Indiumverbindungen sind Halbleiter mit charakteristischen Bandlücken. Indiumnitrid, Indiumphosphid, Indiumarsenid und Indiumantimonid finden Anwendungen in diversen Dioden, wie Leuchtdioden (LED), Fotodioden oder Laserdioden.

Die genaue Anwendung hängt von der jeweilig benötigten Bandlücke ab. Indium(III)-sulfid (In_2S_3) ist ein III-VI-Halbleiter, welcher in Solarzellen Verwendung findet. Einige dieser Verbindungen (vor allem Indiumphosphid und Indiumarsenid) spielen eine Rolle in der Nanotechnologie. Im Speziellen besitzen Indiumphosphid-Nanodrähte eine stark anisotrope Photolumineszenz und können dadurch in hochempfindlichen Photodetektoren oder optischen Schaltern eingesetzt werden. Auch mit den Halogenen Fluor, Chlor, Brom und Iod bildet Indium eine Reihe von Verbindungen, welche Lewis-Säuren sind und bei geeigneten Donatoren Komplexe formen. Ein wichtiges Indiumhalogenid ist Indium(III)-chlorid (InCl_3) und findet unter anderem als Katalysator für die Reduktion organischer Verbindungen Anwendung. [3]

2.7 Gewinnung von Indium

Indium wird fast ausschließlich als Nebenprodukt bei der Produktion von Zink gewonnen, wobei eine wirtschaftliche Gewinnung nur möglich ist, wenn sich an bestimmten Stellen des Produktionsprozesses Indium anreichert. Ein schematischer Überblick des Direktlaugungskreislaufes mit Indiumgewinnung der Zink-Produktionsstätte der Zhuzhou Smelter Group in China ist in Abbildung 3 dargestellt. Dabei wurde diese zweistufig betriebene Laugungstechnik in eine bestehende Anlage integriert, um die Kapazität der Zinkproduktion zu erhöhen und die Rückgewinnung von Indium zu ermöglichen. Diese im Gegenstrom betriebene Direktlaugung besteht aus einer Indiumfällung, gefolgt von einer Eisenentfernung (in Form eines Goethits) sowie einer Arsen-basierter Lösungsreinigung. Dabei wird der Neutrollaugungsrückstand der vorhandenen Produktion in die zweite/heiße-saure Stufe eingesetzt, wobei das Eisen im Rückstand bei der vorherrschenden Temperatur von 100 °C und einer H_2SO_4 -Konzentration von 30 g/l in Lösung geht. Die nachfolgende Flotation und Filtration trennt den Schwefel und die restlichen Sulfide von dem Blei-Silber-Rückstand. Anschließend wird die Lösung in den ersten/schwach-sauren Laugungsschritt überführt, gefolgt von einer Indiumfällung. Dabei erfolgt eine Anhebung des pH-Werts durch Zugabe von Wälzoxid um Indium selektiv nach Gleichung 1.1 aus der Lösung auszufällen:



Nach einer Filtration entsteht dabei ein Indium-Filterkuchen welcher durch vorhandene Solventextraktions- und Elektrolyseanlagen weiter raffiniert wird.

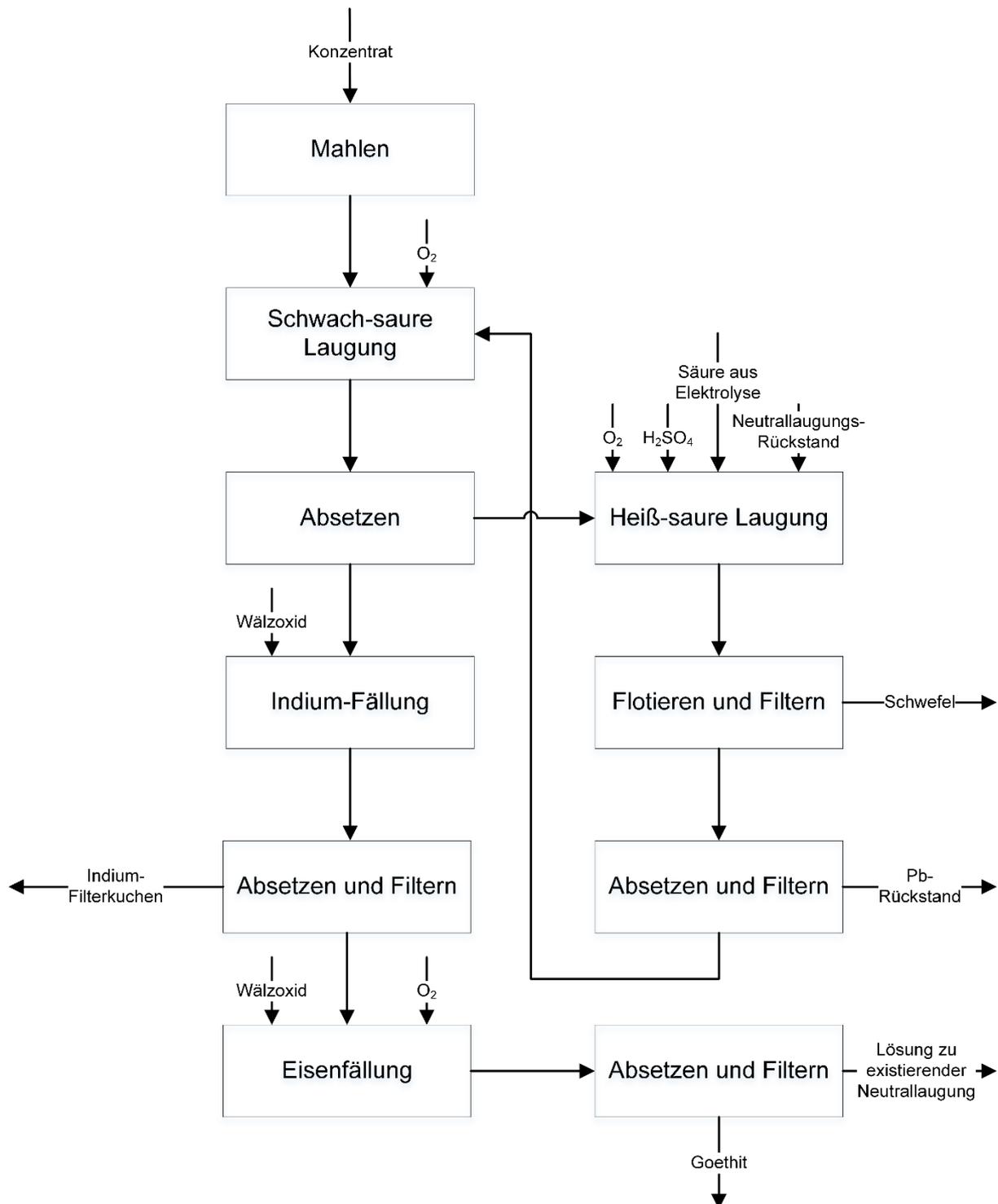


Abbildung 3: Schematischer Überblick des Direktlaugungskreislaufes der Indiumgewinnung [10]

Im Fall einer Jarositfällung ist eine selektive Indiumfällung nicht möglich, da der Jarosit bereits bei einem pH-Wert von ca. 3 gemeinsam mit Indium auszufällen beginnt. Aus diesem Grund kommt die Goethitfällung zur Anwendung. Zusätzlich sinkt beim Fällen des Eisens in Form von Goethit die Menge an Rückstand, verglichen mit einer Jarositfällung. Darüber hinaus kann der Goethit in einem pyrometallurgischen Prozess weiter behandelt werden. Tabelle 5 zeigt einen Vergleich der Rückstände aus beiden Eisenfällungen. [11]

Tabelle 5: Vergleich der Rückstände der Eisenfällung [11]

	Jarositfällung	Goethitfällung
Fe-Gehalt im Rückstand [%]	29,0	40,0
Zn-Gehalt im Rückstand [%]	3,5	8,5
Pb-Gehalt im Rückstand [%]	1,9	1,9
Anfallende Menge pro 100 t Einsatz von Zn-Konzentrat [t]	22,5	16,2

Nach der Eisenfällung geht die Lösung weiter zur Neutrallaugung der traditionellen Route, gefolgt von der Laugenreinigung und der Gewinnungselektrolyse. Anfallende Fraktionen sind:

- der Indium-Filterkuchen,
- der Blei-Silber-Rückstand,
- der Goethit, welcher neben 38-40 % Eisen noch 4-6 % Zink, 7 % Blei, 5 % Schwefel und 1 % Kupfer enthält und
- eine schwefelreiche Fraktion. [10]

Die anschließende Gewinnung von metallischem Indium erfolgt elektrolytisch. Dazu wird eine Lösung von Indium(III)-chlorid in Salzsäure verwendet, welche durch die Aufbereitung des Filterkuchens entsteht. Die Umsetzung zu elementarem Indium erfolgt mit Hilfe von Quecksilberelektroden. Bei der Elektrolyse ist darauf zu achten, dass die Lösung kein Thallium mehr enthält, da die Standardpotentiale der beiden Elemente sehr nahe beieinanderliegen und eine Mitabscheidung von Thallium auftreten könnte.

Das Zustandsdiagramm von Quecksilber und Indium ist Abbildung 4 zu entnehmen und zeigt den möglichen Einsatzbereich in der Elektrolyse. Bei Raumtemperatur ergibt sich eine maximale Löslichkeit von 54,54 Gew.-% Indium im Quecksilber.

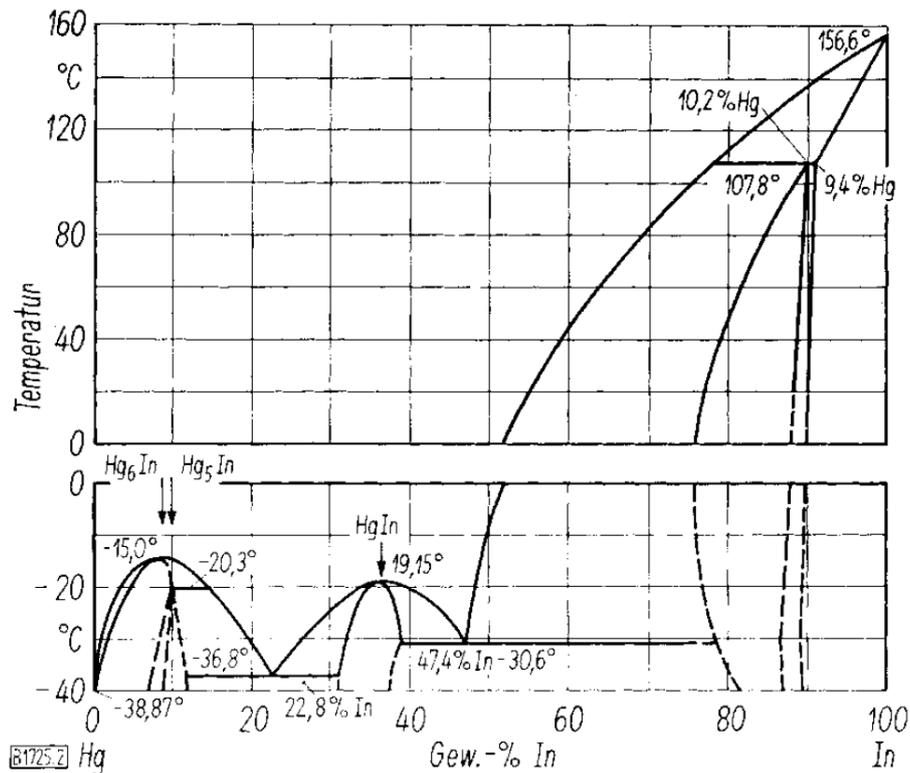


Abbildung 4: Zustandsdiagramm Quecksilber Hg/ Indium In [12]

Die Anordnung zur Abscheidung des Indiums aus der Lauge und zur elektrolytischen Raffination des Indiums zeigt Abbildung 5. Die Feinreinigung erfolgt beim Indium vor allem durch die Elektrolyse und die Adsorption an Kationenaustauschern.

Die elektrolytische Abscheidung von Indium wird stark durch Dendritenbildung gestört. Diese Schwierigkeit besteht bei allen niedrig schmelzenden Metallen und lässt sich zum Teil durch passende Wahl des Elektrolyten, Zusatz von Komplexbildnern und von Inhibitoren unterdrücken, jedoch nicht völlig beseitigen. Sie lässt sich jedoch grundsätzlich vermeiden, wenn mit flüssigen Elektroden aus Indiumamalgam elektrolysiert und auch die Endabscheidung des reinen Indiums aus dem Amalgam mit flüssiger Kathode, also oberhalb des Schmelzpunktes des Indiums, durchgeführt wird. [12]

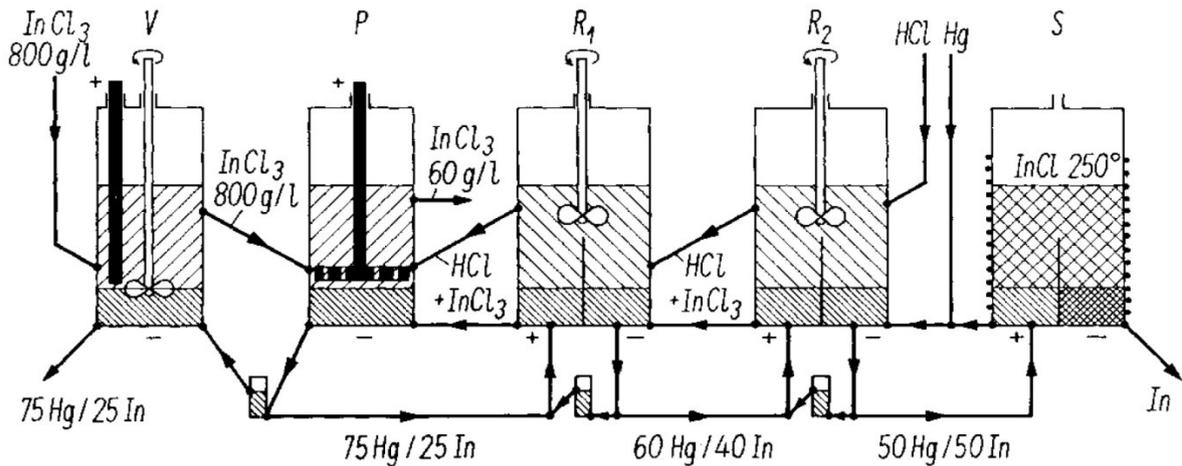


Abbildung 5: Indium-Elektrolyse mit Hg-Elektroden: V...Vorelektrolyse, P...Primarstufe, R₁ und R₂...Raffinierungsstufen, S...Schmelz-Elektrolyse [12]

Durch geeignete Verfahren wie Zonenschmelzverfahren oder mehrmalige Elektrolyse von Indium(I)-chlorid-Salzschmelzen kann das Rohprodukt weiter raffiniert werden. Dadurch sind Reinheiten bis zu 99,999999 % für die Halbleiterindustrie möglich. [3][10][12]

2.8 Alternative Quelle

Eine andere potentielle Indiumquelle könnte das Nebenprodukt der herkömmlichen hydrometallurgischen Zinkgewinnung bieten, der Jarosit. Aufgrund der nicht-durchführbaren selektiven Fällung reichert sich Indium im Reststoff an. Zurzeit erfolgt die Produktion des Zinks zu ca. 90 % über die hydrometallurgische Verfahrensrouten, wobei die Eisenfällung über den Jarosit stattfindet (auch Goethit und Hämatit sind möglich). Da das Beiprodukt hauptsächlich deponiert werden muss, bietet sich der Rückstand als praktische Indiumquelle an. Der Überblick der Zink-Herstellung mit einer Eisenfällung ist Abbildung 6 zu entnehmen.

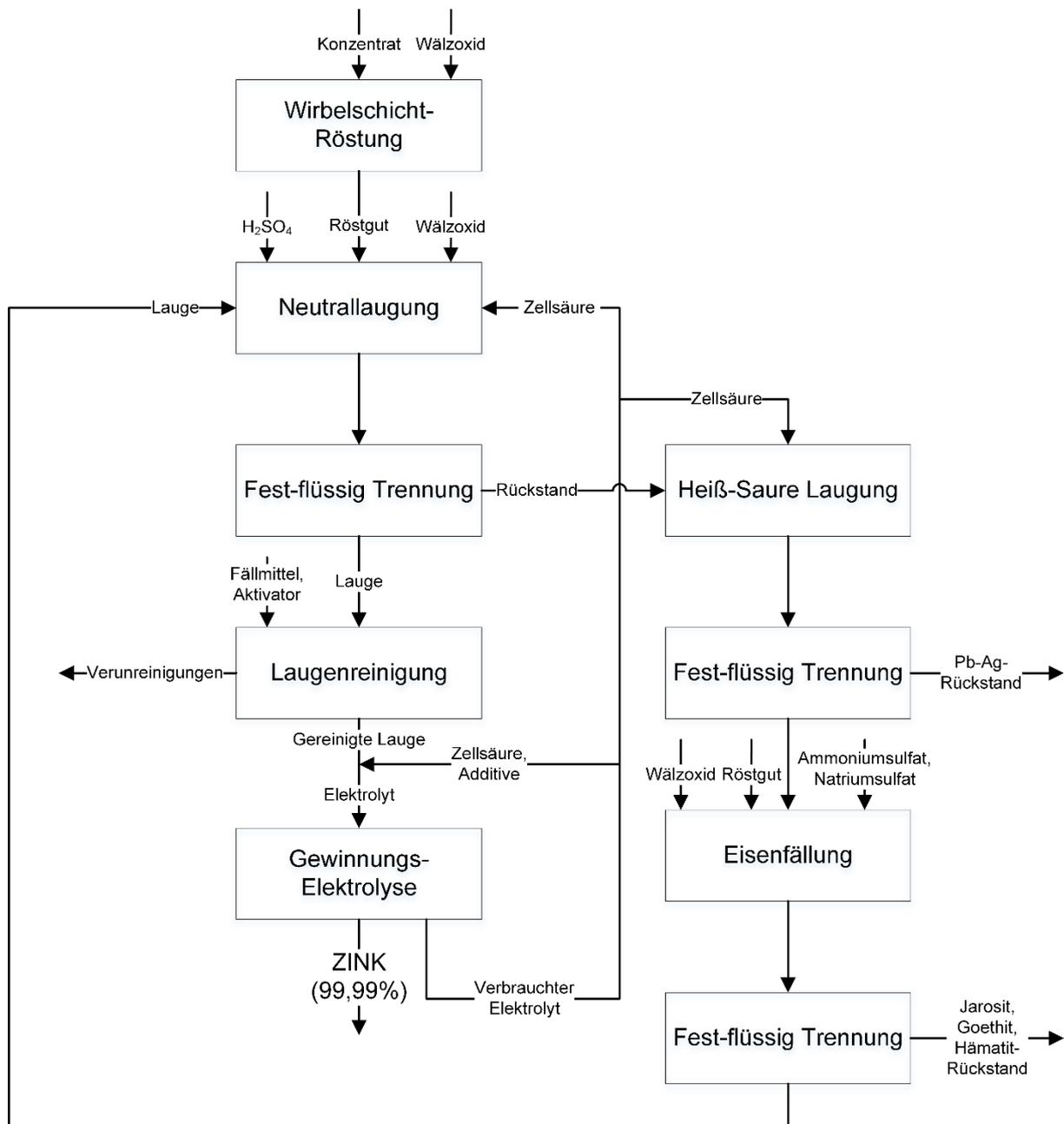


Abbildung 6: Hydrometallurgische Zinkgewinnung [11]

Den Anfang der Zinkgewinnung bilden sulfidische Erze, welche nach dem Rösten einen möglichst feinen Kornaufbau aufweisen sollen. Dabei liegt das Bestreben immer mehr Sekundärmaterialien wie zum Beispiel Wälzoxide in den Laugungsprozess mit einzubringen. Eigentlich löst sich reines Zinkoxid bereits bei sehr niedrigen Schwefelsäurekonzentrationen von 50 mg H₂SO₄/l. Jedoch liegt ein beachtlicher Anteil des Zinks in Form von Zinkferrit vor. Zur Auflösung dieser Ferrite bedarf es H₂SO₄-Konzentrationen von mehr als 120 g/l. Diese hohen H₂SO₄-Gehalte gehen aber zugleich mit einer ungewollt hohen Eisenlöslichkeit einher. Da das Eisen jedoch in der nachfolgenden Zinkelektrolyse unerwünscht ist, muss es durch aufwändige Verfahren aus der Lauge entfernt werden, woraus große Mengen an zu deponierenden Reststoffen entstehen.

Um die Eisenfällung nicht für die gesamte Lauge durchführen zu müssen, wird der Laugungsprozess meist zweistufig ausgeführt.

Bei der ersten Laugungsstufe, der Neutrallaugung, wird das Konzentrat bei niedrigen Schwefelsäuregehalten von ca. 5-10 g/l H_2SO_4 gelaugt, wobei die Bedingungen so eingestellt sind, dass die Auflösung von Eisen, Arsen und Antimon minimiert wird. Nach der anschließenden Filtration gelangt der Rückstand in die nächste Laugungsstufe. Der Laugungsprozess ist in Gleichung 1.2 verdeutlicht:



Die zweite, heiß-saure Laugungsstufe verwendet Zellsäure aus der Elektrolyse. Dadurch ergeben sich Konzentrationen von 30-80 g/l H_2SO_4 und Temperaturen über 90 °C. Dabei läuft folgende grundlegende Reaktion nach Gleichung 1.3 ab:



Die zweite Stufe wird nicht immer angewandt, ist aber geeignet, wenn ein Blei-Silber-Rückstand zurückgewonnen werden will. Der Bleigehalt des filtrierte Endrückstands hängt weitgehend vom Gehalt des Konzentrats ab und kann bei hohen H_2SO_4 -Konzentrationen bis zu 40 % erreichen. Aus diesem Grund wird dieser nach der Aufbereitung Bleihütten zugeführt, um Blei und Silber zurückzugewinnen. Die Lösung enthält neben Zink das gesamte Eisen, Arsen, Antimon, Germanium und Nickel und gelangt nach der Feststoffabtrennung zur Eisenfällung. Dafür bieten sich drei unterschiedliche Verfahrensrouten an: Die Fällung von Jarosit, Goethit oder Hämatit, wobei sich diese Arbeit mit dem Jarosit-Rückstand beschäftigt. Der schematische Ablauf dieser Fällung ist in Abbildung 7 dargestellt.

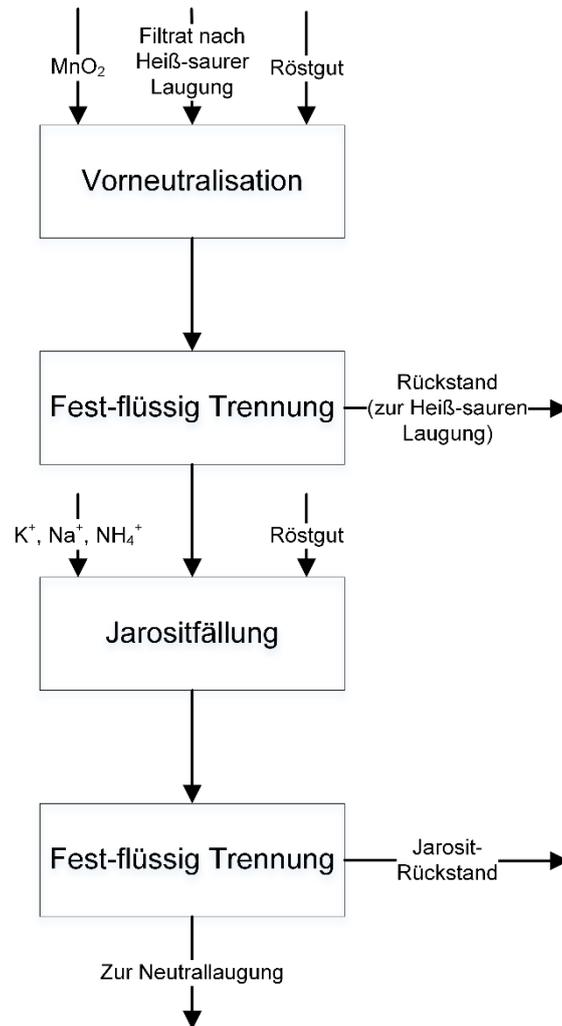


Abbildung 7: Jarositfällung [11]

Jarosit ist ein komplexes Eisensulfat der Form $R_2Fe_6(OH)_{12}(SO_4)_4$, wobei R aufgrund des verwendeten Fällungsmittels variieren kann. Um die notwendige Säurekonzentration einzustellen, ist eine Neutralisation durch Röstgut-Zugabe erforderlich. Danach erfolgt die Zugabe von MnO_2 , um eine Aufoxidation des zweiwertigen (Fe^{2+}) zu dreiwertigem (Fe^{3+}) Eisen und damit die Bildung von Jarosit zu ermöglichen. Die Gleichung 1.4 beschreibt die anschließende Eisenfällung mit Hilfe von Ammoniumionen:



Dabei entsteht ein Ammoniumjarosit der Form $(NH_4)_2Fe_6(OH)_{12}(SO_4)_4$. Die Fällung erfolgt bei pH-Werten von 3 und Temperaturen von ca. 95 °C. Anschließend wird das Fällungsprodukt durch Filtration abgetrennt und üblicherweise deponiert, wobei $1,2 \frac{t \text{ Jarosit}}{t \text{ Zn}_{\text{met}}}$ anfallen. Ein un behandelter Jarosit ist in Abbildung 8 zu sehen.



Abbildung 8: Jarosit im Rohzustand

Aufgrund von löslichen Verbindungen im Jarosit findet die Deponierung dieser enormen Menge des Rückstandes auf Sonderdeponien statt. Infolge der fehlenden Wirtschaftlichkeit durch den geringen Wertinhalt der Materialien wurde die Möglichkeit der Aufarbeitung in der Vergangenheit vernachlässigt. Da in Zukunft mit steigenden Umweltauflagen zu rechnen und ein erhöhter Bedarf an Indium zu prognostizieren ist, könnte sich die Aufbereitung des Reststoffes dennoch als interessant erweisen. Die chemische Analyse eines unbehandelten Jarosits ist in Tabelle 6 zusammengefasst. [11]

Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung eines Jarosits

Merkmal	Messwert [%]
Fe	27,1
S	8,4
Zn	6,5
Pb	6,2
Si	3,3
Al	0,90
Ca	0,57
Cu	0,48
Mn	0,38
K	0,24
Na	0,12
Mg	0,06
In	0,023
Ag	0,018
F	0,01
Cl	<0,1
Hg	<0,001

Dabei ist ersichtlich, dass der entstehende Jarosit 230 ppm Indium und 180 ppm Silber enthält und durchaus in Zukunft als möglicher Wertstoffquelle für Indium in Betracht gezogen werden kann. Um die Wiedergewinnung von Indium durch einen Chlorträger aus dem Reststoff zu ermöglichen soll zunächst das Verflüchtungsverhalten mit Hilfe der Reinsubstanzen eruiert werden. Wie bereits in der Einleitung erwähnt erfolgen die durchgeführten Experimente mit synthetischen Mischungen, da die pyrometallurgische Behandlung eines Jarosits mit einer Vielzahl von Begleitreaktionen abläuft. Dadurch lässt sich die Chlorierung von Indiumoxid leichter erfassen und untersuchen. Das nachfolgende Kapitel soll dabei die theoretischen Grundzüge der Experimente beschreiben.

3 Theoretische Grundlagen

Die in diesem Kapitel beschriebenen theoretischen Grundlagen bilden die Basis für die spätere Auswertung der Versuchsergebnisse. Dabei sind zwei Bereiche von Bedeutung:

Die Änderung der Gibbs-Energie während einer chemischen Reaktion (unter isothermen und isobaren Bedingungen) – auch „Freiwilligkeit“ einer Reaktion genannt – bestimmt ob eine Reaktion bei gegebenen Bedingungen abläuft. Dies ist jene Größe die beschreibt, in welche Richtung eine Umsetzung der Stoffe bei gegebenen Bedingungen bevorzugt ablaufen wird. Des Weiteren erfolgt die Berechnung der Gibbs-Energie für die relevanten Reaktionen bei der anschließenden Interpretation mittels des thermodynamischen Programms „HSC Chemistry“ und schafft die Grundlage für die Schlussfolgerungen im Auswertungsteil.

Chemische Reaktionen erfolgen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten, wie Explosionen (Reaktionsablauf innerhalb von Sekunden), die Bildung von Rost (Reaktionsablauf über Jahre) und Mineralien in der Erdkruste (Reaktionsablauf über Millionen von Jahren). Die Kinetik, als Teilbereich der physikalischen Chemie, beschäftigt sich mit dem zeitlichen Ablauf chemischer Reaktionen und wird auch Reaktionskinetik genannt. [13] Darum soll als zweiter wichtiger Bereich versucht werden, die Reaktionsordnung der ablaufenden Reaktion zu eruieren, um die Abhängigkeiten von den Reaktionspartnern zu bestimmen.

3.1 Freiwillig ablaufende Reaktionen

Alle Prozesse (bei konstanter Temperatur und konstantem Druck) laufen in Richtung minimaler freier Enthalpie G des Systems ab. Dabei handelt es sich um eine allgemein gültige Feststellung. Die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ ist definiert als Steigung des Graphen der Freien Enthalpie in Abhängigkeit der Reaktionslaufzahl wie in Gleichung 3.1 beschrieben:

$$\Delta_R G = \left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{p,T} \quad (3.1)$$

Wird dieser Zusammenhang durch ein einfaches chemisches Gleichgewicht der Form $A \rightleftharpoons B$ dargestellt, ergibt sich durch Umformen der Reaktion die um $d\xi$ fortschreitende Gleichung 3.2:

$$\Delta_R G = \mu_B - \mu_A \quad (3.2)$$

$\Delta_R G$ ist also als Differenz der chemischen Potentiale (der molaren freien Enthalpien) der Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte bei der jeweiligen Zusammensetzung des Reaktionsgemisches definiert.

Die chemischen Potentiale hängen von der Zusammensetzung des Systems ab. Die Steigung von $G(\xi)$ ändert sich daher, wenn die Reaktion fortschreitet. Da die chemische Reaktion in Richtung abnehmender freier Enthalpie verläuft gilt außerdem:

- Für $\mu_A > \mu_B$ läuft die Reaktion $A \rightarrow B$ freiwillig ab. ($\Delta_R G < 0$)
- Für $\mu_B > \mu_A$ läuft die Reaktion $A \leftarrow B$ freiwillig ab. ($\Delta_R G > 0$)
- Für $\mu_A = \mu_B$ läuft die Reaktion in keine Richtung freiwillig ab. Die Steigung der Funktion ist Null, da sich die Reaktion im Gleichgewicht befindet. ($\Delta_R G = 0$)

Die Veränderung der Steigung der freien Enthalpie bei fortlaufender Reaktion ist in Abbildung 9 dargestellt. Diese erreicht ihr Minimum im Gleichgewicht mit dem Wert null.

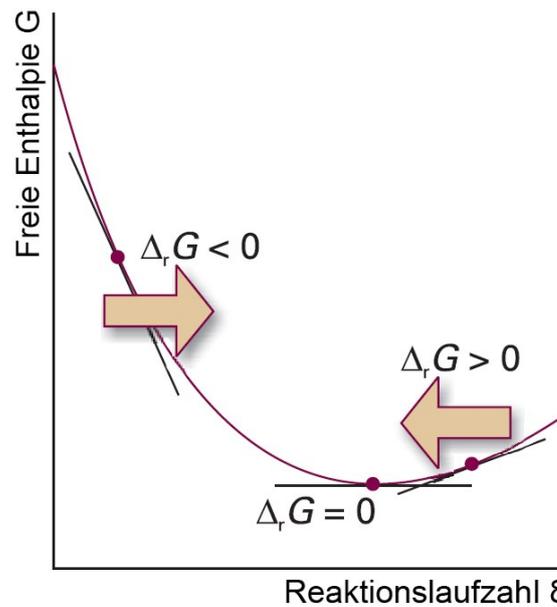


Abbildung 9: Veränderung der Steigung der freien Enthalpie bei Reaktionsfortschritt [13]

Freiwillig ablaufende Reaktionen mit $\Delta_R G < 0$ werden auch „exergon“ genannt (griechisch für „Arbeit abgebend“). Nicht freiwillig ablaufende Reaktionen mit $\Delta_R G > 0$ tragen entsprechend die Bezeichnung „endergon“. [13]

3.2 Kinetik

In diesem Kapitel sollen die Grundlagen der Kinetik von Reaktionen vermittelt und auf physikalisch-chemische Begriffe wie Reaktionsgeschwindigkeit, Geschwindigkeitsgesetze, Geschwindigkeitskonstanten und Reaktionsordnung eingegangen werden.

3.2.1 Reaktionsgeschwindigkeit

Die Geschwindigkeit eines Vorgangs drückt immer eine Änderung pro Zeiteinheit aus. Die Reaktionsgeschwindigkeit beschreibt daher, wie viele Teilchen pro Zeiteinheit in einer chemischen Reaktion umgesetzt werden, wobei die Teilchenzahl in der Chemie immer eng mit Begriffen wie Stoffmenge oder Konzentration verbunden ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit drückt somit die Änderung der Konzentration der Substanzen pro Zeiteinheit im Verlauf der chemischen Reaktion aus. Vier nachfolgend aufgeführte Faktoren können einen wesentlichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben:

1. **Aggregatzustand der Reaktanten:** Eine chemische Reaktion erfolgt, wenn die Reaktanten im Reaktionsgemisch aufeinandertreffen. Je öfter die Moleküle gegeneinanderstoßen, umso schneller läuft diese ab. Die meisten chemischen Reaktionen sind homogen, d.h. die Reaktanten befinden sich in derselben Phase. Im Fall von heterogenen Reaktionen (z.B. Gas-Festkörper) erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn das Gas mehr Reaktionsfläche am Festkörper hat (je größer dessen Oberfläche ist).
2. **Konzentration der Reaktanten:** Mit steigender Konzentration nimmt die Häufigkeit eines Aufeinandertreffens zu, daher erhöht sich auch die Geschwindigkeit der Reaktion.
3. **Reaktionstemperatur:** Eine Erhöhung der Temperatur resultiert in einer höheren kinetischen Energie der Teilchen, wodurch sich diese schneller bewegen und die Wahrscheinlichkeit steigt, dass sie aufeinander treffen.
4. **Anwesenheit eines Katalysators:** Katalysatoren erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit, ohne selbst dabei verbraucht zu werden.

Auf Molekülebene hängen die Reaktionsgeschwindigkeiten mit Stoßereignissen zusammen. Daraus resultiert, je häufiger Stöße zwischen Molekülen auftreten, umso größer ist die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Wahrscheinlichkeit, dass Stöße zwischen Molekülen erfolgen, nimmt mit der Konzentration der Teilchen zu, wobei die Teilchen gleichzeitig aber auch genügend Energie besitzen müssen, damit die Reaktion ablaufen kann.

Somit lässt sich der Einfluss der Konzentration und Reaktionstemperatur auf die Bewegungsenergie der Teilchen verstehen. Die Bedeutung der Reaktionsgeschwindigkeit wird anhand der allgemeinen Reaktionsgleichung 3.3 verdeutlicht:



Beim Ablauf dieser Reaktion werden die Substanzen A_2 und B_2 verbraucht (d.h. ihre Konzentrationen nehmen mit der Zeit ab), wobei gleichzeitig AB entsteht (dessen Konzentration somit zunimmt). Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Reaktion ist ein Maß dafür, wie schnell die Konzentrationsänderungen stattfinden. Dabei kann die Reaktionsgeschwindigkeit von der Seite des Produktes, als auch von Seiten der Reaktanten betrachtet werden. Das Ausdrücken der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Konzentrationszunahme von AB während der Reaktion erfolgt über die Gleichung 3.4:

$$v(AB) = \frac{\Delta c(AB)}{\Delta t} \quad (3.4)$$

Hier ist $v(AB)$ die Reaktionsgeschwindigkeit in Bezug auf die Konzentrationsänderung von AB , $\Delta c(AB)$ die Konzentrationsänderung des Produktes und Δt die zeitliche Änderung. Um die Geschwindigkeit möglichst exakt auszudrücken, werden die Differenzen in unendlich kleinen Schritten betrachtet und die Gleichung als Differentialgleichung ausgedrückt, wie in folgender Gleichung 3.5 dargestellt ist:

$$v(AB) = \frac{dc(AB)}{dt} \quad (3.5)$$

Die Einheit der Reaktionsgeschwindigkeit ist in diesem Beispiel $[\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}]$. Umgekehrt kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Abnahme der Konzentrationen von A_2 und B_2 ausgedrückt werden. Das Vorzeichen der Differentialgleichung ist dann negativ (siehe Gleichung 3.4):

$$v(A_2) = - \frac{dc(A_2)}{dt} \quad (3.4)$$

Die Änderung der einzelnen Konzentrationen ist auch grafisch durch Auftragung der Konzentration eines Reaktanten bzw. des Produktes möglich, wie in Abbildung 10 dargestellt.

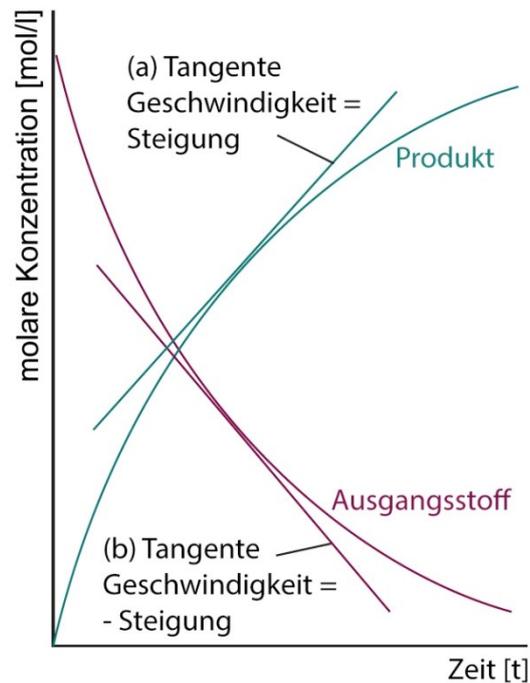


Abbildung 10: Definition der (Momentan-) Geschwindigkeit als Steigung der Tangente an die Konzentrations-Zeit Kurve (a) positive Steigung für Produkte und (b) negative Steigung für Ausgangsstoffe [13]

Während des Reaktionsverlaufs nimmt die Konzentration des Reaktanten vom Maximalwert zunächst schnell ab, da zu Beginn die Konzentrationen der Ausgangsstoffe sehr hoch sind und somit viele Stoßereignisse erfolgen. Im Verlauf der Reaktion nimmt die Konzentration der Reaktanten stetig ab, wodurch sich die Reaktionsgeschwindigkeit verringert. Auf der Seite des Produktes gestaltet sich der Konzentrationsverlauf gegenläufig, indem die Konzentration von anfänglich 0 schnell ansteigt. Im Verlauf der Reaktion nimmt die Konzentration der Reaktanten ab und geht somit mit einer langsameren Konzentrationssteigerung des Produktes einher.

Für jede chemische Reaktion kann eine mathematische Gleichung, das so genannte Geschwindigkeitsgesetz, ermittelt werden. Dieses setzt die Konzentrationen der Reaktanten mit der Reaktionsgeschwindigkeit in Beziehung und ist im Wesentlichen von der Reaktionsordnung abhängig, die wiederum mit dem chemischen Mechanismus der Reaktion zusammenhängt. [13][14]

3.2.2 Geschwindigkeitsgesetze und -konstanten

Üblicherweise sind Reaktionsgeschwindigkeiten proportional zu einer Potenz der Konzentrationen der Reaktanten. Ein Beispiel einer möglich geltenden Reaktion verdeutlicht Gleichung 3.5:

$$v = k \cdot [A] \cdot [B] \quad (3.5)$$

Die Konstante k stellt dabei die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion dar und ist unabhängig von der Konzentration der beiden Reaktanten, jedoch eine Funktion der Temperatur. Beide Konzentrationen erscheinen in diesem Fall in der ersten Potenz. Eine experimentell bestimmte Gleichung einer Reaktion dieser Art wird Geschwindigkeitsgesetz genannt und beschreibt die Geschwindigkeit einer Reaktion zu einem bestimmten Zeitpunkt als Funktion der Konzentration aller an der Reaktion beteiligten Spezies, bei bekannter Temperatur (siehe Gleichung 3.6).

$$v = f([A], [B], \dots) \quad (3.6)$$

Die Bestimmung des Geschwindigkeitsgesetzes muss in der Praxis empirisch ermittelt werden. Es dient dazu aus der Zusammensetzung einer Reaktionsmischung jederzeit die aktuelle Reaktionsgeschwindigkeit berechnen zu können, wenn die Geschwindigkeitskonstante bekannt ist. Darüber hinaus kann – bei bekannter Geschwindigkeitskonstante – zu jedem Zeitpunkt die Zusammensetzung der Reaktionsmischung bestimmt werden. [13]

3.2.3 Reaktionsordnung

Gewöhnlich haben Geschwindigkeitsgesetze die allgemeine Form der Gleichung 3.7.

$$v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b \dots \quad (3.7)$$

Die Ordnung einer Spezies erscheint als Potenz in der die Konzentration eines bestimmten Teilchens die Reaktion mitbestimmt. Eine Reaktion mit dem in Gleichung 3.5 angegebenen Geschwindigkeitsgesetz ist in Hinblick auf die beiden Stoffe A bzw. B jeweils erster Ordnung. Die Gesamtordnung setzt sich aus der Summe der Ordnungen bezüglich aller beteiligten Spezies zusammen ($a + b + \dots$). Somit ergibt sich für obiges Beispiel eine Gesamtordnung von zwei. Es sei noch angemerkt, dass viele Reaktionen eine gebrochene Reaktionsordnung aufweisen (z.B. $\frac{1}{2}$). Somit sind ganzzahlige Reaktionsordnungen nicht zwingend. [13]

3.2.4 Bestimmung der Reaktionsordnung

Geschwindigkeitsgesetze sind Differenzialgleichungen und daher muss eine Integration stattfinden, um die Konzentration als Funktion der Zeit zu erhalten. Bei komplizierteren Geschwindigkeitsgesetzen erfolgt die Integration numerisch, einfachere Fälle lassen sich jedoch auch analytisch lösen und werden „integrierte Geschwindigkeitsgesetze“ genannt. Die am häufigsten auftretenden Fälle (Reaktionen erster und zweiter Ordnung) sowie die Bestimmung der Reaktionsordnung, ist im Folgenden verdeutlicht:

Reaktionen erster Ordnung

Die allgemeine Form eines Geschwindigkeitsgesetzes erster Ordnung (dargestellt in Gleichung 3.8),

$$\frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A] \quad (3.8)$$

liefert durch Integration die Form (siehe Gleichung 3.9)

$$\ln \left(\frac{[A]}{[A]_0} \right) = -k \cdot t \text{ oder } [A] = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (3.9)$$

mit $[A]_0$ als Anfangskonzentration zum Zeitpunkt $t=0$. Dabei ist ersichtlich, dass die Konzentration der Reaktanten in einer Reaktion erster Ordnung exponentiell abnehmen und die Geschwindigkeitskonstante k dabei die Schnelligkeit dieser Abnahme bestimmt, wie in Abbildung 11 ersichtlich.

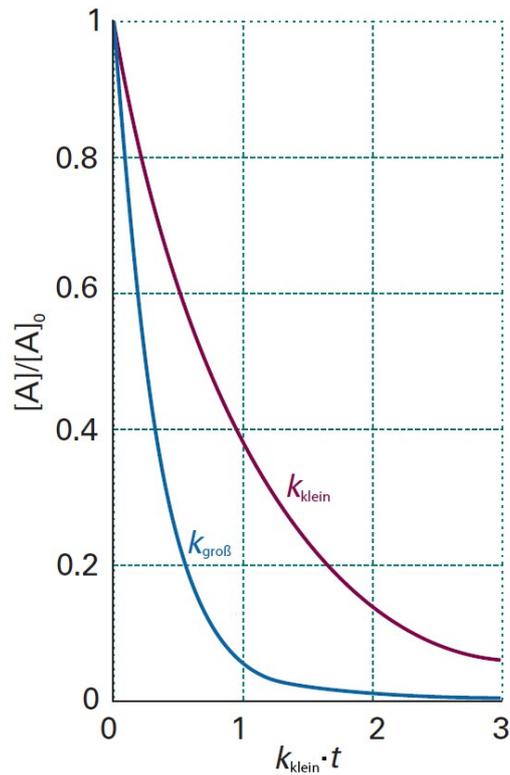


Abbildung 11: Exponentielle Abnahme der Reaktantenkonzentration in einer Reaktion erster Ordnung. ($k_{\text{groß}} = 3 \cdot k_{\text{klein}}$) [13]

Durch das Auftragen von $\ln \left(\frac{[A]}{[A]_0} \right)$ gegen t (siehe Abbildung 12) lässt sich somit überprüfen, ob es sich um eine Reaktion erster Ordnung handelt. Entsteht dabei eine Gerade verhält sich die Konzentrationsabnahme nach Gleichung 3.9 und die Reaktion ist erster Ordnung. Dabei kann die Reaktionskonstante als Steigung k der entstehenden Gerade errechnet werden. [13]

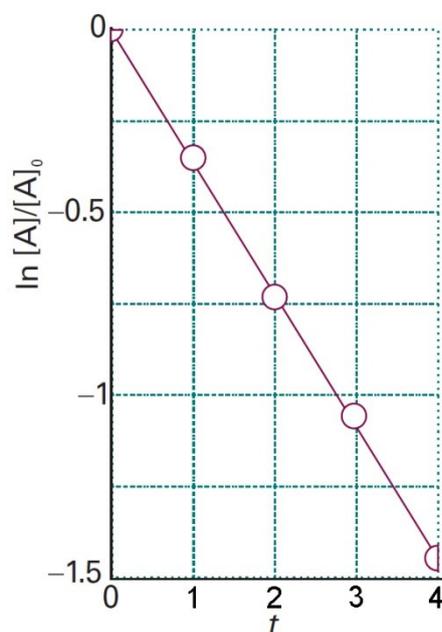


Abbildung 12: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion erster Ordnung [13]

Reaktionen zweiter Ordnung

Die allgemeine Form eines Geschwindigkeitsgesetzes zweiter Ordnung (dargestellt in Gleichung 3.10),

$$\frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A]^2, \quad (3.10)$$

liefert durch Integration die Form (siehe Gleichung 3.11)

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k \cdot t \text{ oder } [A] = \frac{[A]_0}{1 + k \cdot t \cdot [A]_0} \quad (3.11)$$

mit $[A]_0$ als Anfangskonzentration zum Zeitpunkt $t=0$. Wie Abbildung 13 zeigt, nimmt bei gleicher Anfangskonzentration die Konzentration der Reaktanten wesentlich langsamer ab als bei einer Reaktion erster Ordnung. [13]

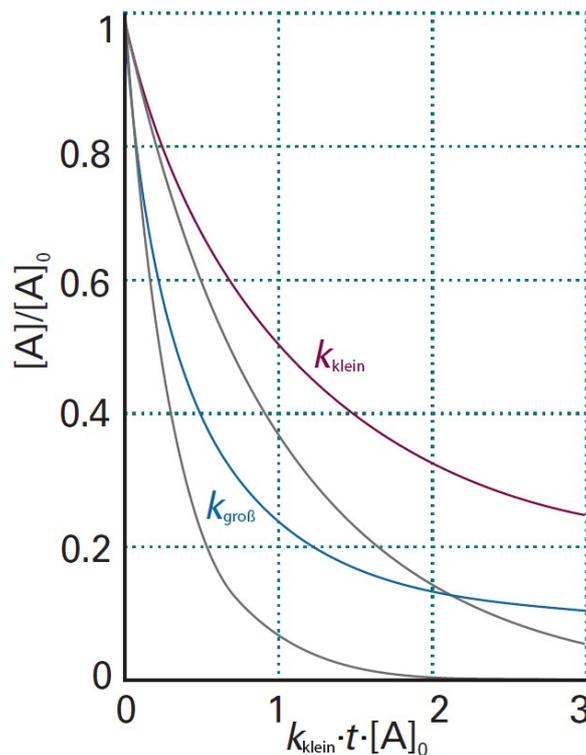


Abbildung 13: Exponentielle Abnahme der Reaktantenkonzentration in einer Reaktion zweiter Ordnung. ($k_{\text{gro\beta}} = 3 \cdot k_{\text{klein}}$) Im Vergleich dazu die grauen Verläufe der Reaktion erster Ordnung [13]

Wie zuvor lässt sich durch die Gleichung 3.11 erkennen, dass bei der Auftragung von $\frac{1}{[A]}$ gegen t eine Gerade für Reaktionen zweiter Ordnung bezüglich A entsteht. Die Steigung wiederum entspricht der Geschwindigkeitskonstante k .

Eine weitere mögliche Form eines Geschwindigkeitsgesetzes zweiter Ordnung stellt Gleichung 3.12 dar. Diese ist jeweils erster Ordnung bezüglich zweier verschiedener Reaktanten.

$$\frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A] \cdot [B] \quad (3.12)$$

Zu beachten ist die Tatsache, dass die Konzentrationen von A und B während der Reaktion miteinander verknüpft sind. Dies muss bei der Integration des Geschwindigkeitsgesetzes berücksichtigt werden. Die Reaktion der Form $A + B \rightarrow P$ (P für Produkte) führt zu der in Gleichung 3.13 dargestellten integrierten Form.

$$\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right) = ([B]_0 - [A]_0) \cdot k \cdot t \quad (3.13)$$

Dabei bezeichnen $[A]_0$ und $[B]_0$ die Anfangskonzentrationen zum Zeitpunkt $t=0$. Wie bereits aus den vorhergehenden Ordnungsbestimmungen lässt sich eine Gerade durch das Auftragen des Terms $\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right)$ über die Zeit t erhalten und folglich die Geschwindigkeitskonstante k über die Steigung bestimmen. [13]

Reaktionen höherer Ordnung

Sollte sich ein komplexeres Geschwindigkeitsgesetz höherer Ordnung einstellen, bietet die allgemeine Gleichung 3.14 eine Möglichkeit dieses zu bestimmen:

$$k \cdot t = \frac{1}{n-1} \cdot \left\{ \frac{1}{([A]_0 - x)^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right\} \quad \text{mit Konzentration } [A] = [A]_0 - x \quad (3.14)$$

und Ordnung $n \geq 2$

Auch hier bezeichnet $[A]_0$ die Anfangskonzentration zum Zeitpunkt $t=0$. Durch das Auftragen des Terms $\frac{1}{n-1} \cdot \left\{ \frac{1}{([A]_0 - x)^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right\}$ über die Zeit t ergibt sich eine Gerade, wobei die Geschwindigkeitskonstante k über die Steigung zu bestimmen ist. [13]

4 Versuchsdurchführung

In diesem Kapitel werden die experimentellen Aufbauten und Abläufe der Versuche dargestellt.

Die pyrometallurgischen Versuche dienen der Evaluierung einer Verflüchtigung von Indiumchlorid (InCl_3) durch die Chlorierung von Indium mit einem Chlorträger wie Natriumchlorid (NaCl) oder Kalziumchlorid (CaCl_2). Dabei erfolgt zuerst die Reduktion von Indiumoxid (In_2O_3) zu Indium (In) mittels Kohlenstoff (C). Dazu wird zu Beginn eine Massenbilanz der nötigen Reaktionspartner In_2O_3 , C und NaCl bzw. und CaCl_2 erfolgen. Durch den Aufbau soll die Reaktionsordnung der Gesamtreaktion bestimmt werden.

Die nachfolgend durchgeführten Differenzthermoanalysen (DTA) sollen helfen Aufschluss über die ablaufenden Teilreaktionen zu geben. Dabei wird bei der anschließenden Interpretation der DTA-Ergebnisse die Software „HSC Chemistry“ zur Bestimmung der ablaufenden Reaktionen zu Hilfe genommen.

4.1 Verflüchtigungsversuche

Die Verflüchtigungsversuche dienen der Überprüfung der Möglichkeit der Verflüchtigung von Indiumoxid mit einem Chlorträger wie Natriumchlorid oder Kalziumchlorid. Dazu wurde zuerst eine Massenbilanz für die Reaktionsmischungen erstellt. Der generelle Versuchsaufbau und die Durchführung der Verflüchtigungsversuche sind nachfolgend dargestellt.

4.1.1 Massenbilanz

Um die Chlorierung von Indiumoxid überhaupt zu ermöglichen, bedarf es einer Reduktion vom Oxid zu metallischem Indium. Als Reduktionsmittel fand feinkörniger (bzw. gemahlener) Kohlenstoff (Desulco) Verwendung. In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der Massenbilanz für die ablaufende Reaktion dargestellt. Dabei zeigt sich, dass für eine Einwaage von 2,5 g Indiumoxid eine Menge von 0,324 g Kohlenstoff notwendig ist.

Eine geeignete Einfüllmenge der Gesamtmischung ergibt sich hierbei durch die mögliche Kapazität in den verwendeten Keramikschißchen. Dabei sollen diese Schiffe in der Art gefüllt werden, dass eine gute Reaktionsoberfläche geschaffen und ein sicheres und verlustfreies Hantieren während der Behandlung zu wird.

Tabelle 7: Notwendige Kohlenstoffmenge um Indiumoxid zu metallischem Indium zu reduzieren

Reaktion $\text{In}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{In} + 3\text{CO}_{(\text{g})}$
2,500 g In_2O_3
0,009 mol In_2O_3 0,027 mol C
0,324 g C

Ist die Reduktion zu metallischem Indium abgeschlossen, kann die Chlorierung zu Indiumchlorid erfolgen. Dazu werden bei den Versuchsreihen Natriumchlorid oder Kalziumchlorid Anwendung finden. Die Berechnung der notwendigen Menge an Natriumchlorid ist Tabelle 8 zu entnehmen und beträgt 3,158 g NaCl.

Tabelle 8: Notwendige Natriumchlorid-Menge um Indium zu Indiumchlorid zu chlorieren

Reaktion $\text{In} + 3\text{NaCl} = \text{InCl}_{3(\text{g})} + 3\text{Na}$
2,068 g In
0,018 mol In 0,054 mol Cl
3,158 g NaCl

Ebenso kann die Kalziumchlorid-Menge für die Chlorierung berechnet werden, wie in Tabelle 9 dargestellt. Hierfür ergibt sich eine notwendige Menge von 2,998 g CaCl_2 .

Tabelle 9: Notwendige Kalziumchlorid-Menge um Indium zu Indiumchlorid zu chlorieren

Reaktion $2\text{In} + 3\text{CaCl}_2 \rightarrow 2\text{InCl}_{3(\text{g})} + 3\text{Ca}$
2,068 g In
0,018 mol In 0,027 mol Cl_2 0,054 mol Cl
2,998 g CaCl_2

Abschließend erfolgt die Addition der einzelnen Substanzen, um die Gesamtmenge für die Reaktionsmischungen zu erhalten. Dabei ergeben sich für In_2O_3 , C und NaCl bzw. für In_2O_3 , C und CaCl_2 Gesamtmassen von 5.982 g bzw. 5.823 g.

4.1.2 Aufbau

Der Aufbau des Versuchs ist in Abbildung 14 dargestellt. Der verwendete Muffelofen besitzt eine Feuerfestausmauerung und eine Hubtür und trägt die Bezeichnung Nabertherm L15/13/P330. Dabei kann eine Maximaltemperatur von 1300 °C erreicht werden. Die Innenmaße 170 · 230 · 330 mm (Höhe · Breite · Tiefe) mit einem Volumen von 15 l bieten bei den Verflüchtigungsversuchen ausreichend Platz. [15] Wichtig dabei ist eine geeignete Ofenabsaugung, da das Ziel in der Verdampfung eines Chlorids liegt und welches als Abgasstrom aus dem Ofen entweicht und aufgefangen werden muss. Die Feuerfestmatte im Ofeninnenraum soll die nachträglich chargierten Keramikscheibe bestmöglich vor dem Zerspringen durch einen Thermoschock bewahren.



Abbildung 14: Versuchsaufbau: Ofen mit Absaugung (links) und Ofeninnenraum (rechts)

Die verwendeten Chemikalien besitzen folgende Reinheiten:

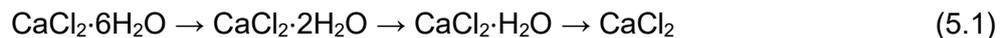
- Indium(III)-oxid 99,9 % In_2O_3
- Kalziumchlorid 98 % CaCl_2
- Natriumchlorid 99,9 % NaCl
- Kohlenstoff 99,7 % C

Indium(III)-oxid liegt als feines gelbes Pulver vor.

Bei Desulco® handelt es sich um reinen Kohlenstoff mit Graphitstruktur. Für die Versuche wurde der Kohlenstoff als Vorbereitung fein vermahlen. [16]

Natriumchlorid findet als feines Pulver Anwendung und ist bei der Handhabung vollkommen unproblematisch.

Wasserfreies Kalziumchlorid kommt als Granulat in den Handel. Es ist im Gegensatz zu Natriumchlorid sehr hygroskopisch und entzieht aus Umgebungsluft sehr schnell Feuchtigkeit. In Wasser löst es sich und bildet dabei ein Hexahydrat. Dieses kann durch Auskristallisieren aus der Lösung gewonnen werden. Erhitzt man das entstandene Kalziumchlorid-Hexahydrat, schmilzt es bei etwa 30°C im Kristallwasser. Beim stärkeren Erhitzen bilden sich zuerst Dihydrat und abschließend das Monohydrat. Erst beim Erhitzen über 200°C wird das gesamte Kristallwasser abgegeben und es entsteht wieder wasserfreies Kalziumchlorid. Die einzelnen Dehydrationsstufen von Kalziumchlorid-Hexahydrat sind in der Reaktionsgleichung 5.1 verdeutlicht. [17]



Die vier für die Verflüchtigungsversuche eingesetzten Chemikalien sind in Abbildung 15 getrennt zu sehen.

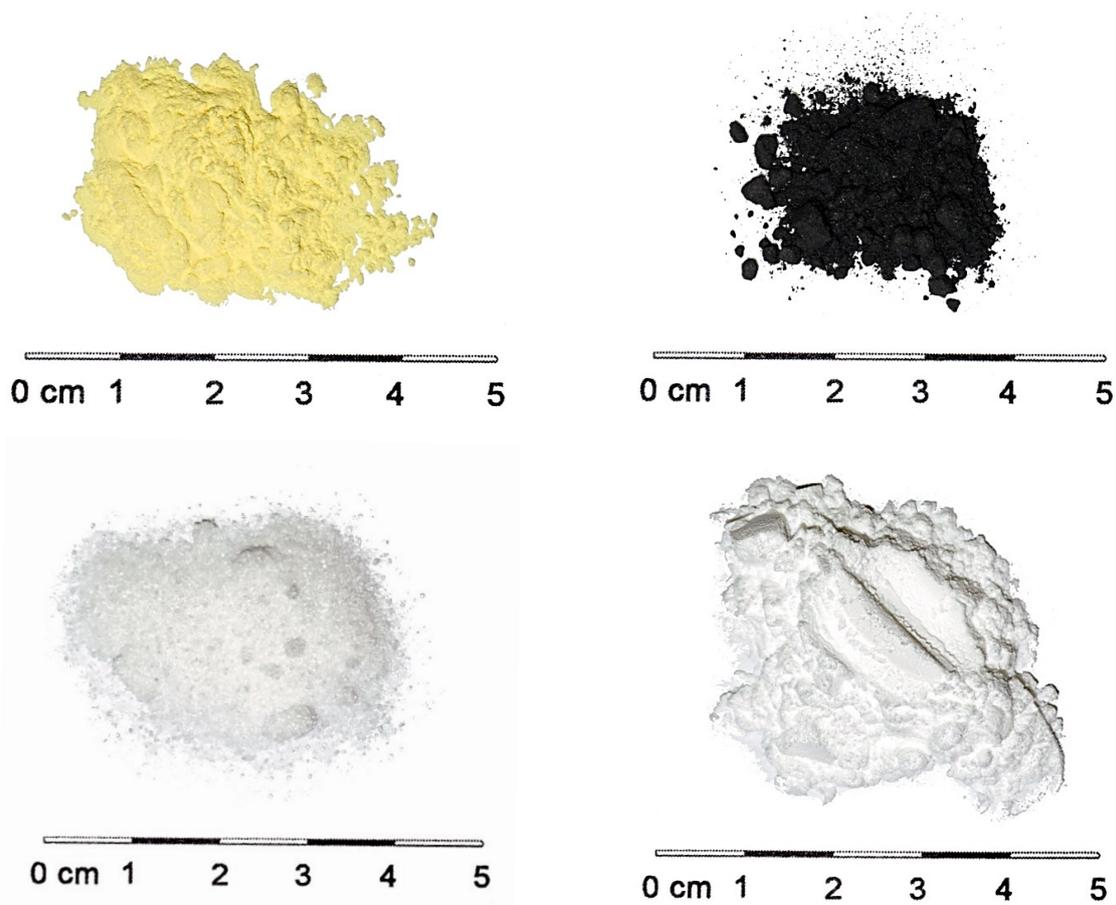


Abbildung 15: Chemikalien: In_2O_3 (oben links), C (oben rechts), NaCl (unten links), CaCl_2 (unten rechts)

Die starke hygroskopische Neigung von CaCl_2 lässt sich relativ einfach kontrollieren. Nach der Herstellung und Verteilung der fertigen Reaktionsmischung auf die Keramikschiffe werden die einzelnen Proben schnellstmöglich in luftdichte Laborbeutel gegeben um die Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Luft zu unterbinden. Die Reaktionsmischung, ein Keramikschiß und die verwendeten Laborbeutel sind in Abbildung 16 zu sehen.



Abbildung 16: Fertige Reaktionsmischung (links) und Vermeidung der Feuchtigkeitsaufnahme von CaCl_2 mittels Laborbeutel (rechts)

4.1.3 Durchführung

Als Versuchsvorbereitung erfolgte das Ausbrennen des Ofens und der Keramikschiße. Dabei entweicht die Feuchtigkeit und mögliche reaktive Reste von Vorversuchen aus dem System. Die eigentliche Versuchstemperatur liegt bei $1100\text{ }^\circ\text{C}$, darum fand diese Reinigung aus Sicherheitsgründen bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$ für 2 h statt. Danach konnte das System langsam abkühlen, um durch den Thermoschock bedingte Spannungen in den Keramikschißchen zu vermeiden.

Der nächste Schritt bestand in der Herstellung der Pulvermischung, wie bereits im vorangegangenen Kapitel beschrieben. Für die Mischung aus In_2O_3 , C und NaCl reichte die einfache Befüllung der Keramikschiße. Bei In_2O_3 , C und CaCl_2 musste diese jedoch so schnell wie möglich erfolgen, gefolgt von der Verwahrung der einzelnen Schiffe in den bereits beschriebenen Laborbeuteln, aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften des CaCl_2 .

Anschließend konnte der Ofen für den eigentlichen Versuch aufgeheizt werden. Erfahrungsgemäß entweicht während des Chargierens viel Wärme, folglich sinkt die Temperatur rapide. Durch das Heizen auf $1150\text{ }^\circ\text{C}$ fällt die Temperatur bei zügiger Chargierung genau auf die benötigten $1100\text{ }^\circ\text{C}$ und die Versuchstemperatur konnte konstant gehalten werden.

Nach der erfolgreichen Behandlung der Proben erfolgte die Entfernung dieser aus dem Ofenraum, um eine schnelle Abkühlung zu ermöglichen, wie Abbildung 17 zeigt, wobei wiederum die Gefahr des Zerspringens besteht.



Abbildung 17: Ofeninnenraum vor der Entfernung der Proben

Nach der Abkühlung der Probenschiffe auf Raumtemperatur fand ein erneutes Verpacken in Laborbeuteln statt, für den Fall, dass noch unreaktiertes CaCl_2 vorliegt. Im Labor ließ sich anschließend die Massenabnahme durch Wiegen ermitteln.

Abschließend erfolgte ein versandfähiges Verpacken der Rückstände und eine Analyse der Zusammensetzung von der Ausgangsmischung und der behandelten Proben in einem externen Labor. Dabei wird das Hauptaugenmerk auf die Konzentrationen von Indium, Chlor, Natrium und Kalzium gelegt.

Die Proben wurden zuerst bei 105 °C für 3 h getrocknet, auf ihre Feinheit geprüft bzw. gegebenenfalls fein gemahlen und zu Tabletten mit 40 mm Durchmesser gepresst. Anschließend erfolgte eine Analyse der Presstabletten mittels wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (WD-RFA). Für die Auswertung der Messergebnisse fand das Programm Uniquant Anwendung.

4.2 DTA-Versuche

Bei der Simultanen Thermischen Analyse (STA) finden auf eine Probe zwei oder mehrere thermoanalytische Methoden Anwendung. Der Hauptvorteil liegt bei der Messung von Massenänderungsverhalten und kalorischen Effekten, wobei immer eine Probe einer Messung in einem System betrachtet wird. Die hohe Vergleichbarkeit der Ergebnisse ergibt sich durch den relativ geringen Einfluss von Materialinhomogenitäten, den vernachlässigbaren Einfluss der Probenpräparation und den stabilen Messbedingungen.

Die Temperatur ist üblicherweise die am häufigsten gemessene Größe, wobei die Messung mit Thermoelementen (nach dem Seebeck-Effekt) erfolgt. Durch das hervorgerufene Temperaturgefälle entsteht im Inneren des Leiters ein Elektronenfluss, welcher anhand von weiteren physikalischen Beziehungen als Signal für die Analyse herangezogen werden kann. Die charakteristischen Reaktionen und Transformationen einer Probe können sehr unterschiedlich sein und sind in Tabelle 10 aufgelistet. [18][19]

Tabelle 10: Mögliche Reaktionen und Transformationen einer Probe in der DTA [18]

Reaktion/Transformation	Effekt
Phasentransformation 1. Ordnung	endotherm
Phasenübergang höherer Ordnung	Schritt in der Basislinie
Verdampfung	endotherm
Schmelzen	endotherm
metastabil → stabil	exotherm
Zersetzungsreaktion	endotherm oder exotherm
flüssig-fest-Reaktion	endotherm oder exotherm
fest-fest-Reaktion	endotherm oder exotherm
Polymerisation	exotherm
Chemisorption	exotherm

4.2.1 Aufbau

Die Differenz-Thermoanalyse (DTA) ist eine Technik, bei der die Temperaturdifferenz zwischen einem zu analysierenden Material und einer Referenzprobe als Funktion der Temperatur gemessen wird, während die Substanz und die Referenzprobe demselben geregelten Temperaturprogramm unterworfen sind. Die Referenz bestand hier in einem leeren Schiff. Dieses schematische Messprinzip ist in Abbildung 18 dargestellt.

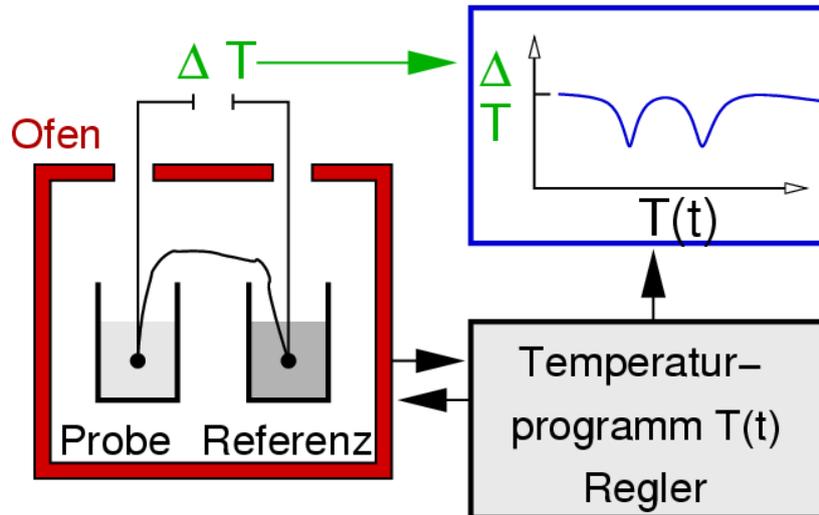


Abbildung 18: Schematisches Messprinzip einer DTA [18]

Für die Messung wurde eine Netzsch STA 409 verwendet. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 19 dargestellt. Die Spülung erfolgte mit Argon (Ar), um die entstehenden gasförmigen Reaktionsprodukte abzuführen.

Vor Versuchsbeginn erfolgte eine dreimalige Evakuierung und Spülung mit Inertgas um den größtmöglichen Anteil an Restgas – hauptsächlich Umgebungsluft – aus den Tiegeln zu entfernen, da diese das Versuchsergebnis durch ungewollte Nebenreaktionen verfälschen konnten. Außerdem muss nach der Restgasentfernung eine Wartezeit von 20 min eingehalten werden, um die Auswirkung der Strömungsschwankung des Gases zu minimieren. [18][20]

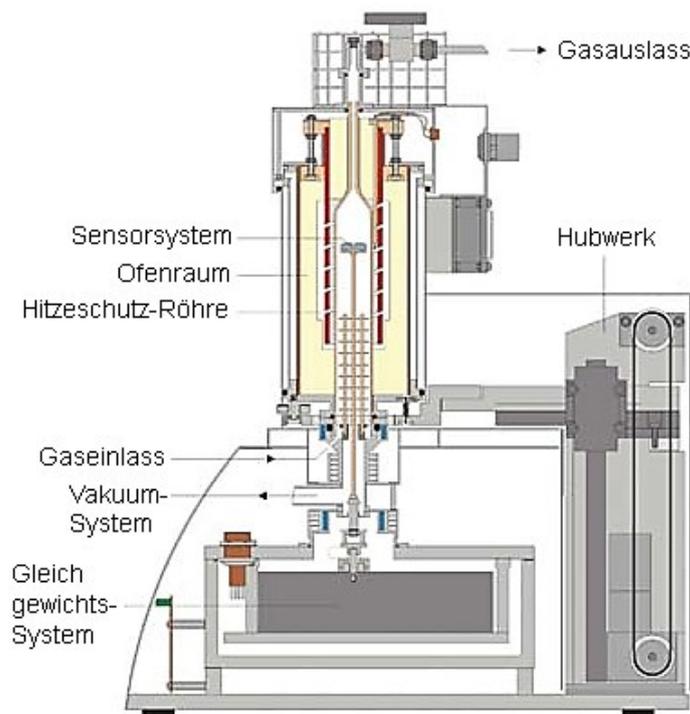


Abbildung 19: Schematischer Aufbau der NETZSCH STA 409 PC Luxx® [20]

4.2.2 Durchführung

Der reale Versuchsaufbau lässt sich Abbildung 20 entnehmen. Die Spülgasrate von Argon (in ml/min) wurde über den schwarzen Durchflussregler auf dem Gehäuse der DTA eingestellt und kontrolliert. Da die Keramikbehälter mit dem Probenmaterial unter Umständen reagieren können, erfolgt vor dem Versuch eine Selektion des geeigneten Materials. Weder In_2O_3 , NaCl , CaCl_2 oder C zeigen eine Reaktion mit Al_2O_3 , weshalb entsprechende Keramikbehälter in der gesamten Versuchsreihe Verwendung fanden.

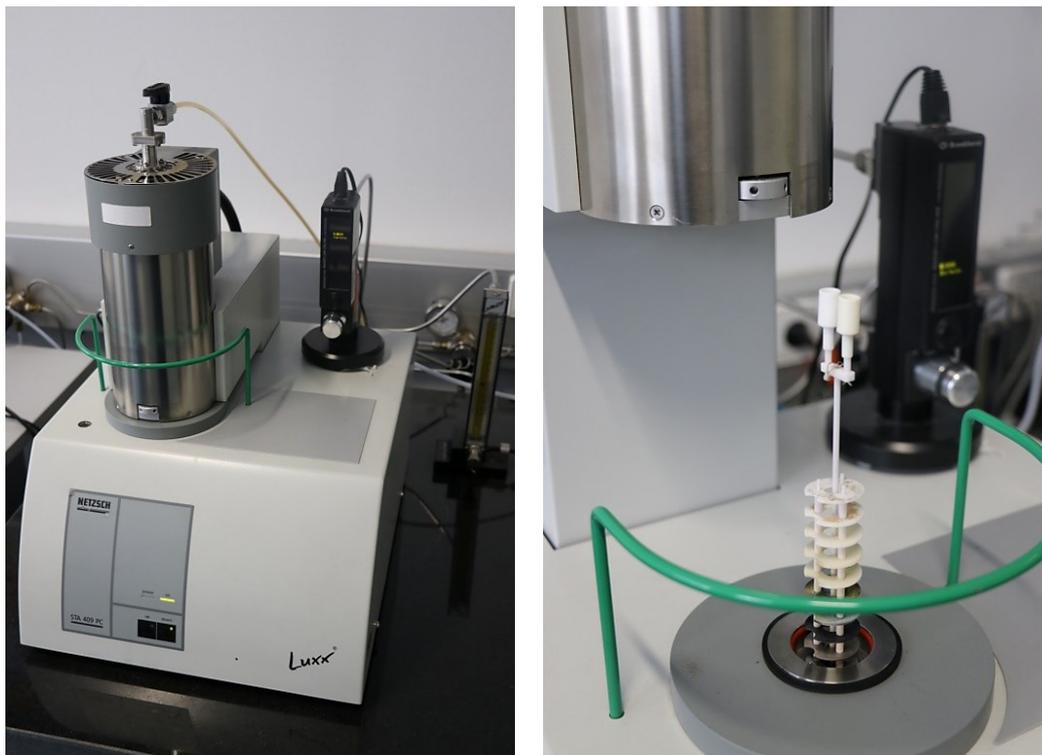


Abbildung 20: NETZSCH STA 409 PC Luxx® während eines Versuchs (links), Referenzprobe, Analysenprobe und Probenhalter (rechts)

Da die DTA eine hochsensible Waage benutzt, um die Massenabnahme zu messen, befindet sich das Gerät auf einer Marmorplatte, um etwaige Erschütterungen zu kompensieren. Da nicht alle ungewollten Einflüsse von außen zu vermeiden sind, erfolgte der Großteil der Versuche über Nacht.

Die Auswertung der Messergebnisse fand in der NETZSCH Proteus® Software für die Thermische Analyse statt. Dieses Programm bietet umfangreiche Möglichkeiten die Ergebnisse von markantem Reaktionsverhalten der Proben darzustellen und zu analysieren, wie zum Beispiel die Messung von Massenabnahmen zwischen zwei Punkten und die automatische Markierung von relevanten Punkten des aufgenommenen Signals.

5 Auswertung

Die Ergebnisse der Versuchsreihen im Laborofen sind im folgenden Kapitel zusammengefasst. Zuerst soll auf die generelle Möglichkeit der Verflüchtigung und das Verhalten der Reaktionspartner während der Versuche eingegangen werden.

Zusätzlich erfolgt die Analyse des Konzentrationsverlaufes von Indium. Die Veränderungen der Konzentrationen ermöglichen des Weiteren eine Bestimmung der Reaktionsordnung.

Als zweiter Teilbereich sind die Ergebnisse der DTA und die Berechnungen von „HSC Chemistry“ zusammengefasst. Um die Auswirkungen auf Fehlinterpretation durch mögliche Fremdeinflüsse zu minimieren wurden das Verhalten des Spülgases und der Reinsubstanzen separat zu der Reaktionsmischung in der DTA ausgewertet.

5.1 Verflüchtigungsversuche

Für einen besseren Überblick sind in Tabelle 11 alle Vor- und Hauptversuche mit diversen Anmerkungen und kurz zusammengefassten Ergebnissen dargestellt. Die für die Auswertungen notwendigen gesammelten Daten befinden sich zusammengefasst im Anhang (Kapitel 10).

Tabelle 11: Überblick der durchgeführten Versuche

Nr.	Spezies	Anmerkung	Ergebnis
VV1	In ₂ O ₃ , C, NaCl	Tastversuch	keine Analyse, Reaktion ungenügend
VV2	In ₂ O ₃ , C, CaCl ₂	Tastversuch	funktioniert, Reaktionszeiten verkürzen
V2	In ₂ O ₃ , C, CaCl ₂	mit CaCl ₂ überstöchiometrisch	keine Analyse, zu viele Unsicherheiten
V3	In ₂ O ₃ , C, CaCl ₂		keine Analyse, fast alle Schiffe gesprungen
V4	In ₂ O ₃ , C, CaCl ₂	absichtliche H ₂ O Aufnahme mit anschließender Trocknung	funktioniert, farbliche Veränderung
V5	In ₂ O ₃ , C, CaCl ₂	Reaktion in gebrauchtem Schiffchen	funktioniert, fragwürdiger Konzentrationsverlauf
V6	In ₂ O ₃ , C, CaCl ₂	Reaktion in gebrauchtem Schiffchen	funktioniert, fragwürdiger Konzentrationsverlauf
V7	In ₂ O ₃ , C, CaCl ₂	Reaktion in neuen Schiffchen	funktioniert

Einige Versuche (wie V5 und V6) weisen einen fragwürdigen Konzentrationsverlauf auf. Dies könnte an der Verwendung von gebrauchten Schiffchen oder an einem Analysefehler des Labors liegen.

Das Ausbrennen der leeren Probenschiffe und des Ofens funktionierte ohne Probleme. Keines der Schiffe zersprang durch die entstehenden Spannungen. Das ist vor allem dem langsamen Aufheiz- und Abkühlungsvorgangs zuzuschreiben.

Bei der Herstellung der Pulvermischung aus In_2O_3 , C und NaCl stellten sich ebenso keine Schwierigkeiten ein. Da jedoch der Vorversuch (VV1) zeigte, dass die Verflüchtigungsrate von In_2O_3 aus dem Reaktionsgemisch zu gering ausfiel wurde NaCl als Chlorträger für die Verdampfung von Indium verworfen.

Eine weitere Problematik ergab sich bei der Verwendung von CaCl_2 . Nach dem Mischen in einer Reibschale und dem Befüllen der Schiffe auf der Waage, fiel nach kurzer Zeit das rasch zunehmende Gewicht der Probe an Umgebungsluft auf, was auf die starke hygroskopische Neigung von CaCl_2 zurückzuführen ist. Bei den Vorversuchen wurden die Proben so schnell wie möglich abgemischt und im Ofen der pyrometallurgischen Behandlung unterzogen. Im Vergleich zu NaCl funktionierte der Tastversuch mit CaCl_2 sehr gut.

Die Zeiten nach der Entnahme betragen 15, 30, 45 und 60 min. Dabei konnte beobachtet werden, dass bereits nach den ersten 15 min die Konzentration von Indium in der Mischung auf ein Minimum gefallen ist und sich über die restlichen 45 min nicht weiter signifikant veränderte. Daraus lässt sich schließen, dass der Großteil der Verflüchtigung bereits vorher stattgefunden hat. Dieser Konzentrationsverlauf ist in Abbildung 21 verdeutlicht.

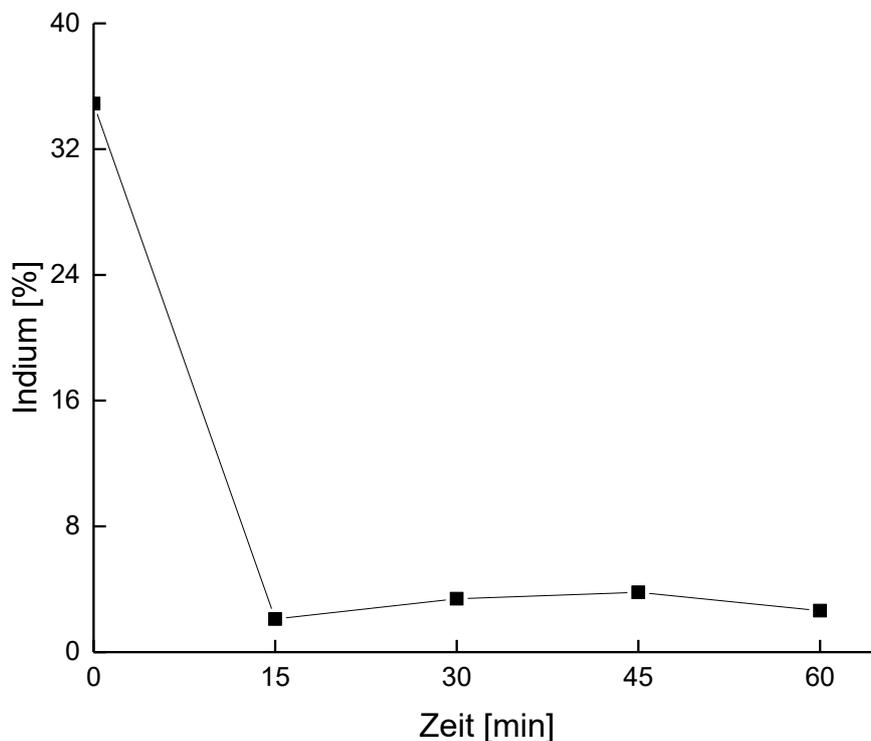


Abbildung 21: VV2: Konzentrationsabnahme über die Zeit

Aus diesem Grund erfolgten die nächsten Versuche bei kürzeren Zeiten um den Reaktionsverlauf besser verfolgen zu können. Die verkürzten Probenahmezeiten betrugen 5, 10, und 15 min und reduzierten sich aus dem gleichen Grund wie zuvor über 3, 6, 9 und 12 min zu 1, 2, 3, und 4 min. Die nach 5, 10, und 15 min entnommenen Proben sind in Abbildung 22 zu sehen.



Abbildung 22: Behandelte Proben nach 5 (links), 10 (mitte), 15 min (rechts)

Durch das Problem von H_2O in der Probe, wurden zunächst die Auswirkungen dieser Aufnahme beobachtet. Daher erfolgte ein absichtliches Absorbieren von Wasser über einen Zeitraum von einer Woche bei Raumtemperatur und normaler Umgebungsluft. Danach musste die Probe im Trockenschrank bei 210 °C für 24 h wieder getrocknet werden um das Kristallwasser zu entfernen. Die daraus entstandenen Proben sind in Abbildung 23 ersichtlich.

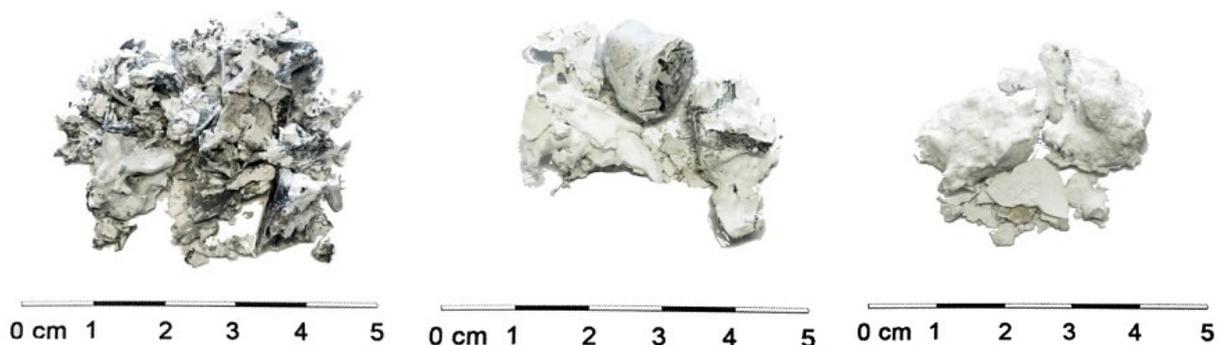


Abbildung 23: Probe nach 5 (links), 10 (mitte), 15 min (rechts) nach Trocknung bei 210 °C für 24 h

Der offensichtliche Farbwechsel deutet auf eine ungewollte Reaktion hin. Deswegen musste eine einfache Möglichkeit gefunden werden um die Aufnahme von H_2O bis zum Zeitpunkt der thermischen Behandlung im Ofen und auch bis zur chemischen Analyse der Reaktionsprodukte zu verhindern. Eine einfache und effektive Lösung bot die Verwendung eines luftdichten Probenbeutels, wie bereits im Versuchsaufbau beschrieben. Dabei reduzierte sich die Aufnahme auf ein vernachlässigbares Maß.

Die Temperatur im Muffelofen ließ sich durch das Überhitzen auf 1150 °C vor dem Chargieren sehr gut auf die Versuchstemperatur von 1100 °C einstellen.

Das größte Problem stellten die Spannungen aufgrund des thermischen Schocks kurz nach dem Chargieren bzw. nach Entnahme des heißen Schiffchens dar. Die meisten Versuche mussten, aufgrund von zerstörten Proben und den damit potentiell nicht erfassbaren Massenverlust, mehrmals durchgeführt werden. Die Auswirkungen dieser Spannungen sind in Abbildung 24 verdeutlicht.

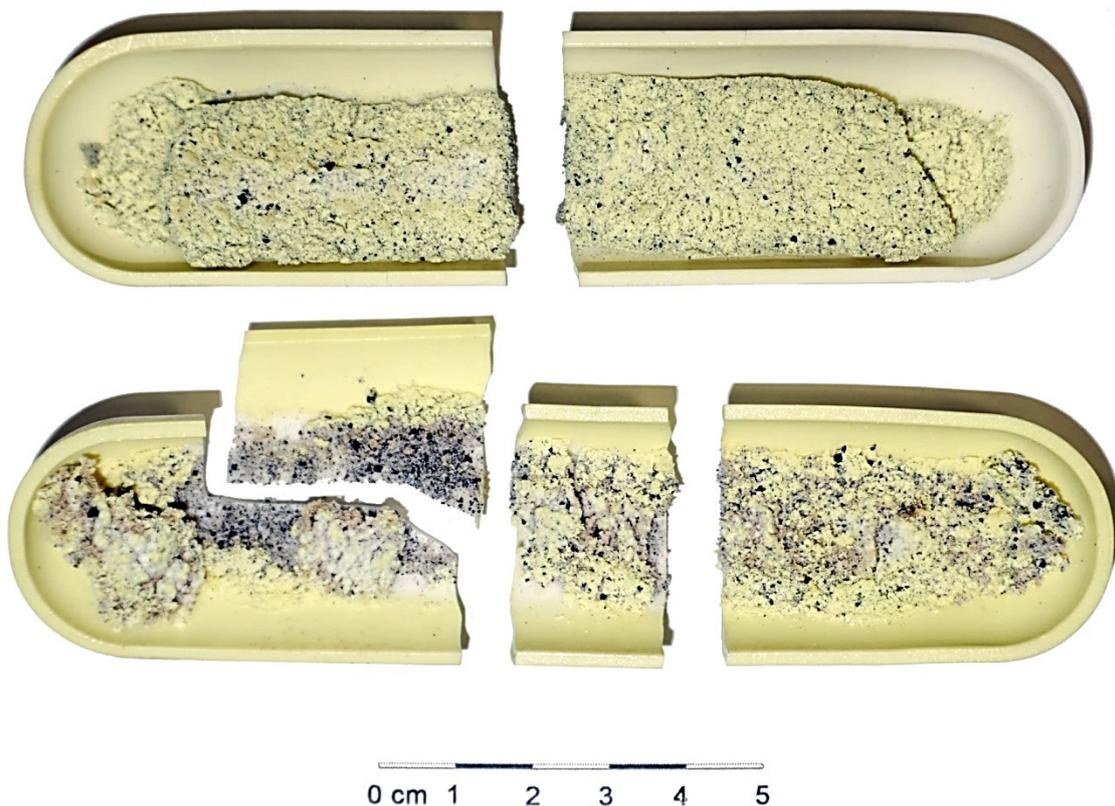


Abbildung 24: Gesprungene Probenschiffe

Nachdem genügend Wiederholungen der Versuche stattgefunden hatten, folgte die Analyse in einem externen Labor. In Tabelle 12 sind alle durchgeführten Analysen der Versuche zusammengefasst. Dabei ist anzumerken, dass während des Versuchsprozesses ein Wechsel des analysierenden Labors stattfand. Der Grund dafür ist aus den Versuchen VV2 und V4 ersichtlich, da bei diesen die Restkonzentration an Indium bei 2-3 % liegt. V5, V6 und V7 zeigten bei gleicher Ausgangsmischung eine Restkonzentration von 20 %, ohne dass an dem Versuchsaufbau oder dem Ablauf eine Änderung stattfand. Darüber hinaus ist bei einigen Versuchen eine absolute Indiumerhöhung bei gleichzeitig längerer Behandlungszeit festzustellen, was als sehr unwahrscheinlich einzustufen ist. Um die Analyseergebnisse zu verifizieren erfolgte die Auswertung der Zusammensetzung von V6 sowohl in dem bisher verwendeten als auch in einem zweiten Labor.

Dabei stellte sich heraus, dass der höhere Indium-Gehalt für die Berechnungen heranzuziehen ist, da dieser dem Verhalten einer Verflüchtigung eines Stoffes entspricht. Die Aussage, dass die eigentliche Reaktion nach viel kürzerer Zeit erfolgt, bleibt jedoch bestehen, wodurch die nachfolgenden Versuche weiterhin bei kürzeren Behandlungszeiten durchgeführt wurden.

Tabelle 12: Zusammenfassung der Labor-Analysen bezogen auf die Ursprungsmenge, mit t...theoretisch berechneter und a...analysierter Zusammensetzung

Versuch	Analyse Labor I						Analyse Labor II					
	Nr.	t [min]		In [%]	Ca [%]	Cl [%]	Nr.	t [min]		In [%]	Ca [%]	Cl [%]
VV2	0.1	0	t	35,51	18,59	32,90						
	0.1	0	a	34,90	20,30	29,10						
	1.1	15	a	2,10	31,30	30,00						
	2.1	30	a	3,40	32,40	26,60						
	3.1	45	a	3,80	31,20	20,75						
	4.1	60	a	2,64	32,40	21,40						
V4	0.1	0	t	35,51	18,59	32,90						
	0.1	0	a	31,10	17,40	18,40						
	1.1	5	a	3,15	33,80	13,40						
	2.1	10	a	2,64	34,00	12,30						
	3.1	15	a	3,38	32,00	13,30						
V5	0.1	0	t	35,51	18,59	32,90						
	0.1	0	a	32,20	17,80	18,40						
	1.1	5	a	20,40	24,70	23,50						
	2.1	10	a	22,00	26,90	22,80						
	3.1	15	a	23,50	25,40	21,50						
V6	0.1	0	t	35,51	18,59	32,90	0.1	0	t	35,51	18,59	32,90
	0.1	0	a	31,50	17,30	27,60	0.2	0	a	29,30	16,80	37,70
	1.1	3	a	29,00	19,00	27,10						
	2.1	6	a	19,80	23,10	28,00	2.2	6	a	21,60	21,10	37,70
	3.1	9	a	23,50	23,20	27,30						
	4.1	12	a	22,60	22,40	26,60						
V7							0.1	0	t	35,51	18,59	32,90
							0.2	0	a	30,60	18,00	39,90
							1.1	1	a	32,40	17,50	36,40
							2.1	2	a	24,90	19,60	36,50
							3.1	3	a	21,40	23,00	40,20
							4.1	4	a	18,70	23,60	40,90

Der letzte in Tabelle 11 durchgeführte Versuch V7 stellt den erfolgreichen Abschluss der Verflüchtigungsversuche dar. Dabei ist festzuhalten, dass sich die ursprüngliche Behandlungsdauer von maximal 60 min aus dem VV2 auf 4 min in V7 reduziert hat.

In Abbildung 25 sind die Ergebnisse der Behandlung zu sehen. Dabei lässt sich bereits bei der Aneinanderreihung der Proben im Farbverlauf eine Reaktion erkennen. Insbesondere bei der Betrachtung der letzten Probe nach 4 min im Ofen ist ein Verschwinden der Gelbfärbung aus dem Zentrum zu erkennen, was auf eine deutliche Verarmung an Indiumoxid und eine mögliche erfolgreiche Verflüchtigung schließen lässt.



Abbildung 25: V7: ausreagierte Mischungen: nach 1 (links), 2 (mitte links), 3 (mitte rechts) und 4 min (rechts)

Die komplette Analyse der Zusammensetzung aus V7 ist in Tabelle 13 ersichtlich. Diese erfolgte ausschließlich in Labor II. Sie bestätigt den Indiumverlust über die vier Proben.

Tabelle 13: Zusammensetzung der Proben (durchgeführt in Labor II)

Spezies	Probe 1.1 [%]	Probe 2.1 [%]	Probe 3.1 [%]	Probe 4.1 [%]
In	32,4	24,9	21,4	18,7
Cl	36,4	36,5	40,2	40,9
Ca	17,5	19,6	23,0	23,6

Daraus ergibt sich die Konzentrationsabnahme über die Zeit welche in Abbildung 26 ersichtlich ist.

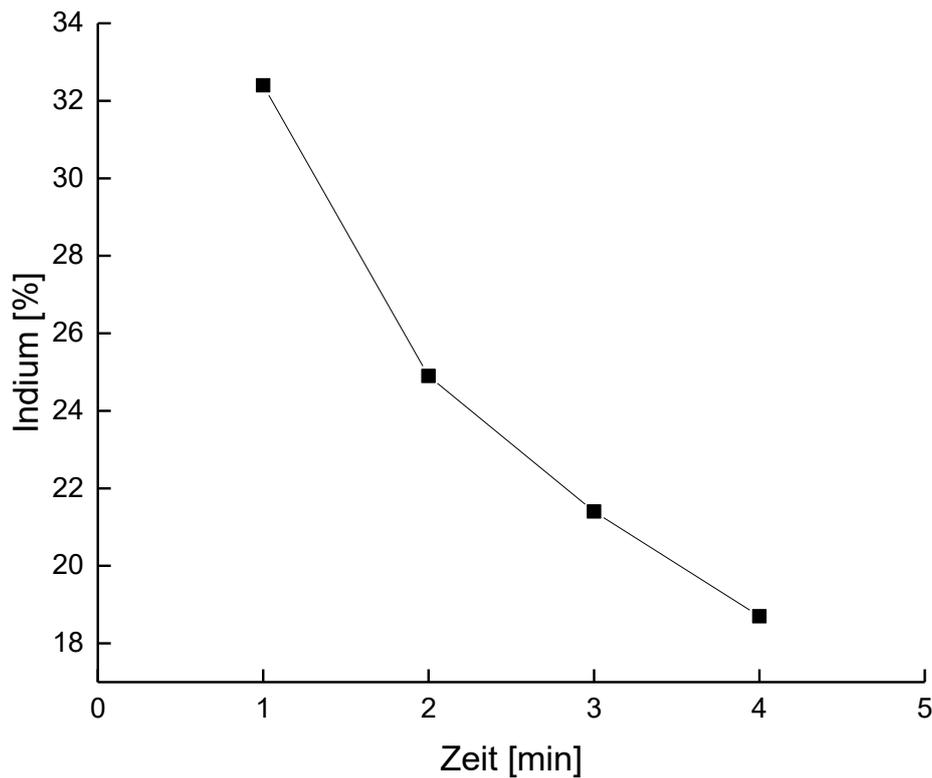


Abbildung 26: Konzentrationsabnahme über die Zeit

Die mithilfe der bereits erwähnten Formeln aus Kapitel 3.2.4 berechneten Werte ergeben durch Auftragen über die Zeit die Diagramme der Ordnungsbestimmung, welche in Abbildung 27 ersichtlich sind. Sollte sich durch die Auftragung eine Gerade ergeben, ist die Ordnung der Reaktion bestimmt. Da sowohl die 2. und 3. Ordnung (mit einem Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,997 und 0,995) eine hohe Übereinstimmung mit der linearen Regression aufweisen, konnte die Ordnung nicht eindeutig bestimmt werden. Eine gebrochene Ordnung (wie 2,5) könnte eine mögliche Ursache dieser Zweideutigkeit sein.

Um die Ordnung genau zu bestimmen, sollte eine Determination der Teilordnung der Elementarreaktionen erfolgen. Dabei müssen separate Analysen der Reduktion von In_2O_3 mit C zu metallischem Indium, sowie die Chlorierung des metallischen Indiums zu InCl_3 stattfinden.

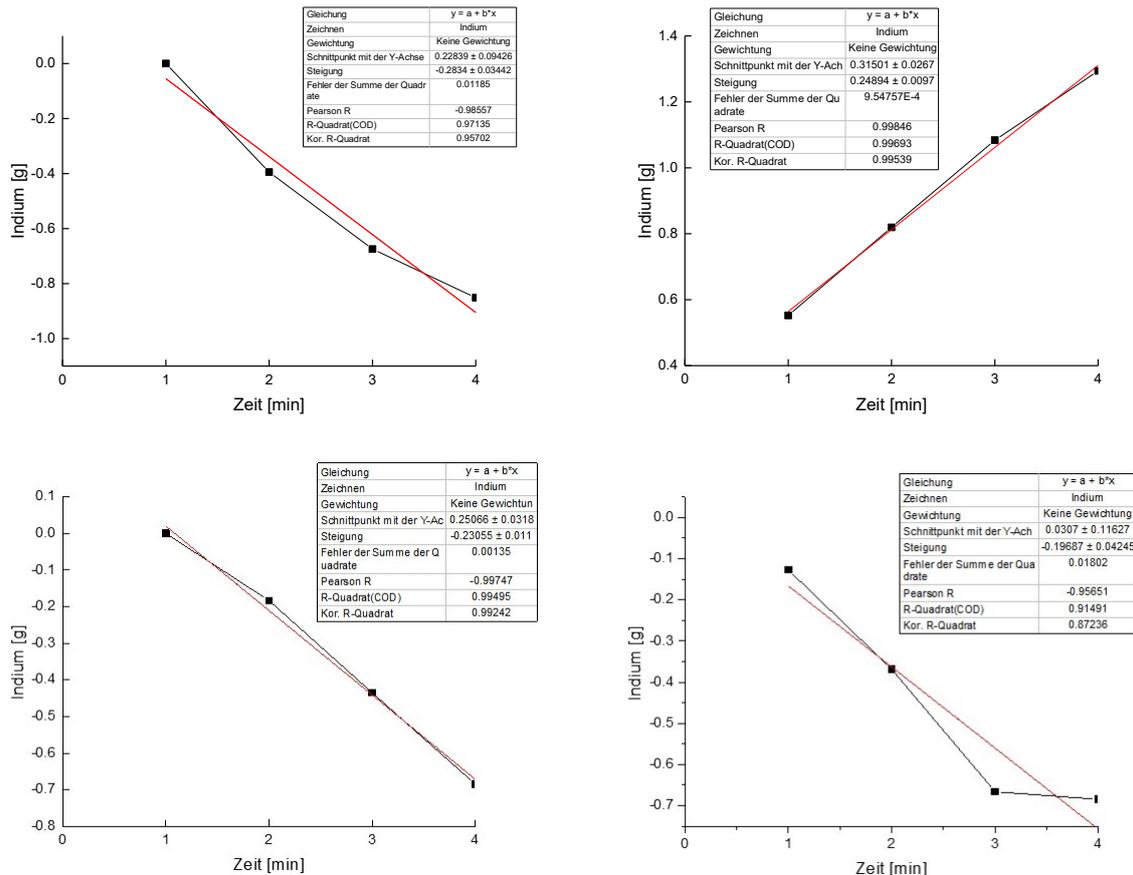


Abbildung 27: Bestimmung der Reaktionsordnung: 1.Ordnung (links oben), 2.Ordnung (rechts oben), 3.Ordnung (rechts unten), 4.Ordnung (rechts unten)

5.2 DTA-Versuche

Nachfolgend sind die Ergebnisse der Differenz-Thermoanalyse zusammengefasst. Dabei wird zu Beginn auf die Einflüsse der Spülgasrate von Argon und das chemische Verhalten der Reinsubstanzen eingegangen. Danach erfolgt die Analyse der ablaufenden Reaktionen in der Reaktionsmischung. Alle Versuche (bis auf eine spezielle Ausnahme) basieren auf dem gleichen Heizprogramm, um eine hohe Reproduzierbarkeit der Analysen zu gewährleisten. Dazu werden die Proben zunächst mit einer Heizrate von 5 K/min auf 1100 °C erhitzt und anschließend 3 h lang bei dieser Temperatur gehalten. Danach kühlen die Proben auf Raumtemperatur ab.

5.2.1 Einfluss des Spülgases

Da bei Verflüchtigungsversuchen gewollt gasförmige Reaktionsprodukte entstehen, muss der Einfluss des Spülgases Argon und der damit einhergehenden Beeinflussung des Partialdruckes der gasförmigen Reaktionsprodukte auf die ablaufende Reaktion erörtert werden.

Nachdem die Gerätespezifikationen einen Bereich für die Spülgasrate vorgeben, fand die Reaktion bei drei verschiedenen Raten statt, die diesen Bereich bestmöglich abdecken und Hinweise auf etwaige Einflüsse liefern sollen.

In der Gerätespezifikation wird eine Spülgasrate von 10 bis 60 ml/min empfohlen, weshalb die ersten drei Einflussversuche bei 20 ml/min, 45 ml/min und 60 ml/min, wie Abbildung 28 zeigt, durchgeführt wurden.

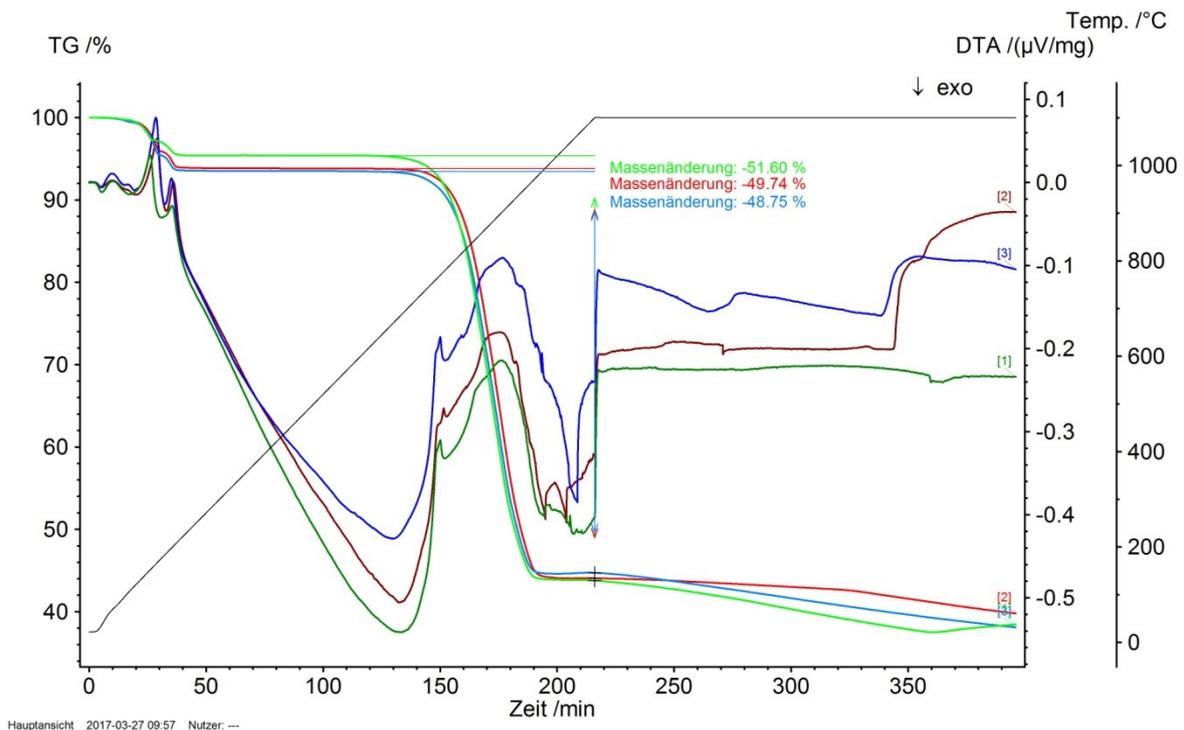


Abbildung 28: Einfluss der Spülgasrate von Argon: [1] 45 ml/min, [2] 20 ml/min, [3] 60 ml/min

Es ist ersichtlich, dass der Einfluss der Spülgasrate vernachlässigt werden kann. Nach Erreichen der Versuchstemperatur von 1100 °C stellt sich bei den Versuchen ein Gewichtsverlust von ca. 50 % ein. Dieser fällt dabei höher aus verglichen mit den Versuchen im Muffelofen. Für die weiteren Analysen wird die DTA mit der Spülgasrate von 45 ml/min herangezogen, da diese die höchsten Massenverluste aufweist und somit auf die größte Reaktivität der Reaktionspartner schließen lässt.

5.2.2 Analyse der Reinsubstanzen

Der nächste Schritt besteht in der Betrachtung des Verhaltens der Reinsubstanzen durch Erhitzen der Proben auf Versuchstemperatur. Wie in Abbildung 29 ersichtlich erfolgte die erste DTA mit In_2O_3 . Über den ganzen Bereich, sowohl während des Aufheizens als auch des dreistündigen Haltens der Temperatur, konnte keine nennenswerte Reaktion beobachtet werden, da weder ein Masseverlust noch ein thermisches Signal wahrzunehmen ist.

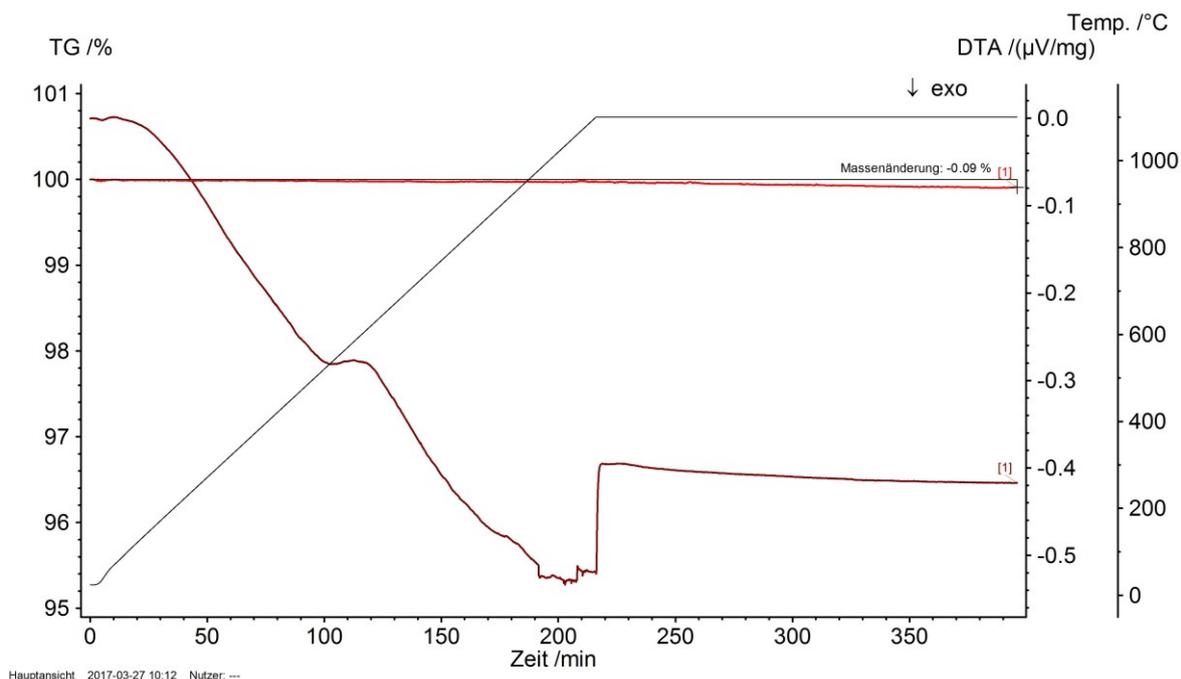
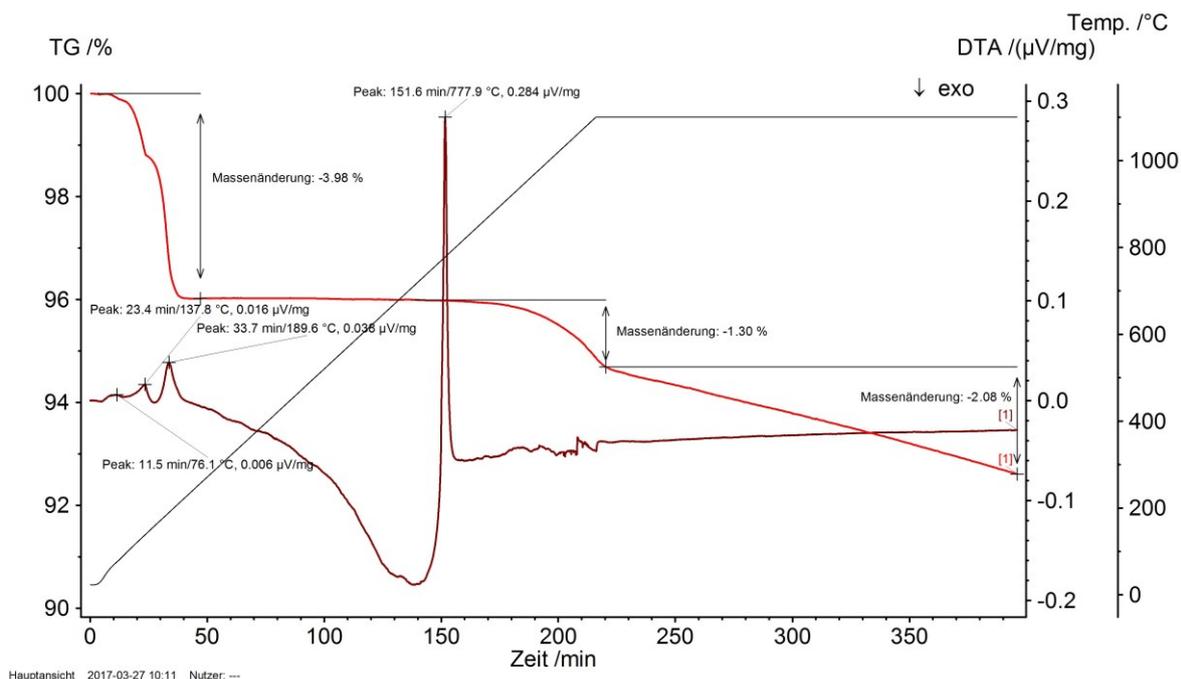
Abbildung 29: DTA von In_2O_3

Abbildung 30 zeigt die Analyse von CaCl_2 . Im Gegensatz zu In_2O_3 ist hier eine Massenänderung zu beobachten. Diese erstreckt sich über die ersten drei erkennbaren Peaks des Thermosignals:

- Peak 1: Zeit: 11,5 min Temperatur: 76,1 °C
- Peak 2: Zeit: 23,4 min Temperatur: 137,8 °C
- Peak 3: Zeit: 33,7 min Temperatur: 189,6 °C

Wie bereits in den chemischen Eigenschaften von CaCl_2 in Kapitel 4.1.2 beschrieben, handelt es sich hierbei um die Entfernung des Kristallwassers. Dabei sind die einzelnen Stufen der Abgabe nach der Gleichung 5.1 von Kalziumchlorid-Hexahydrat über Dihydrat bis hin zu Monohydrat sehr gut zu erkennen. Nach diesem Prozess liegt nur mehr wasserfreies CaCl_2 vor und geht mit einer gesamten Massenabnahme von 3,98 % des ursprünglichen Gewichts der DTA-Probe einher.

Das nachfolgende Signal (Peak 4: Zeit: 151,6 min; Temperatur: 777,9 °C) ist eindeutig als Schmelzpunkt von CaCl_2 identifizierbar. Laut Literatur beträgt dieser 775 °C und stimmt mit dem aus dem Versuch sehr gut überein. [17] Der weitere Massenverlust von 3,38 % ist auf den niedrigen Dampfdruck bei den vorherrschenden Temperaturen von CaCl_2 zurückzuführen und beträgt.

Abbildung 30: DTA von CaCl_2

5.2.3 Analyse der Reaktionsmischung

Die Ergebnisse der DTA der gesamten Reaktionsmischung aus In_2O_3 , C und CaCl_2 ist Abbildung 31 zu entnehmen. Dabei sind insgesamt 6 Signale hervorzuheben:

- Peak 1: Zeit: 10,3 min Temperatur: 70,7 °C
- Peak 2: Zeit: 26,1 min Temperatur: 152,4 °C
- Peak 3: Zeit: 35,4 min Temperatur: 198,9 °C
- Peak 4: Zeit: 132,9 min Temperatur: 684,5 °C
- Peak 5: Zeit: 150,1 min Temperatur: 770,2 °C
- Peak 6: Zeit: 176,3 min Temperatur: 901,4 °C

Peak 1 bis 3 sind wiederum der Entwässerung der Mischung mit einem einhergehenden Masseverlust von 4,59 % zuzuschreiben. Peak 4 deutet den Schmelzpunkt von CaCl_2 an, jedoch lässt sich eine Unterbrechung durch eine verzögert-einsetzende Reaktion erkennen. Da bei dieser verspäteten Reaktion ein Masseverlust von 51,44 % auftritt, ist hier mit der Verflüchtigung von InCl_3 zu rechnen. Um dies zu belegen werden im nachfolgenden Kapitel die Berechnungen mit dem thermochemischen Programm „HSC Chemistry“ mit den Ergebnissen der DTA verglichen. Der gesamte Masseverlust von 62,45 % unterscheidet sich dabei von dem Verlust von V9 aus den Verflüchtigungsversuchen, welcher bei 29,02 % liegt.

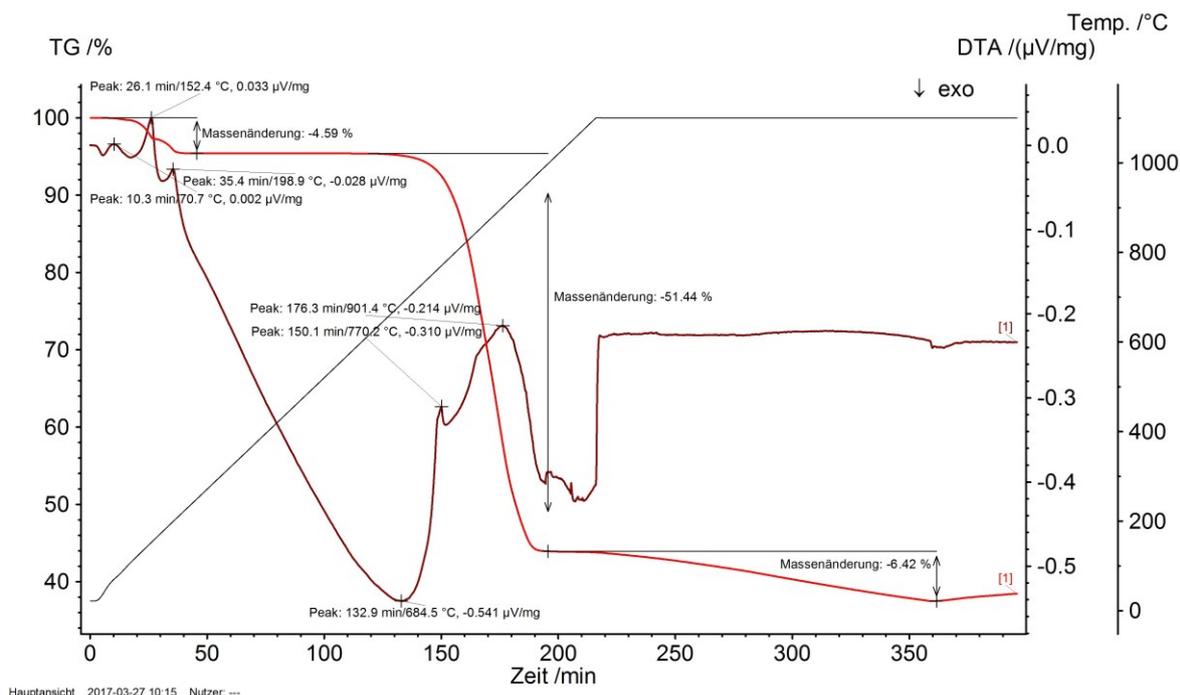


Abbildung 31: DTA von der Reaktionsmischung $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{C} + \text{CaCl}_2$

Da der Peak 5 aus dem vorangegangenen Versuch mit dem regulären Heizprogramm schwer zu analysieren ist, erfolgte eine zusätzliche Behandlung mit alternativer Heizrate. Dazu fand ein Erhitzen mit der herkömmlichen Rate von 5 K/min bis 650 °C statt. Danach wurde sie reduziert auf 2,6 K/min (die gerätetechnisch kleinstmögliche Heizrate) mit dem Ziel, eindeutiger Signale zu erhalten.

Die daraus entstandene DTA ist in Abbildung 32 ersichtlich. Zuerst fällt der erhöhte Massenverlust bezüglich des abgespaltenen Kristallwassers auf, welcher bei 15,72 % liegt. (zuvor 4,59 %) Da der Versuch mit geringerer Heizrate zu einem späteren Zeitpunkt durchgeführt wurde, lässt sich dieser erhöhte Verlust auf die längere Lagerdauer und der potentiell höheren Aufnahme von Feuchtigkeit zurückführen. Des Weiteren ist der deutlich geringere gesamte Masseverlust von 38,07 % (im Vergleich zu 62,45 %) auffällig. Dabei scheint die Reaktion noch nicht vollständig abgelaufen zu sein, da nach dieser langen Behandlungszeit weiterhin ein Masseverlust zu beobachten ist. Die erwünschten deutlicher-abgegrenzten Signale sind jedoch nicht zu erkennen. Darüber hinaus lässt sich jedoch eindeutig eine Überlagerung von zwei oder mehreren Reaktionen durch die unruhige Signalkurve bei dem Peak nach 216,7 min Versuchsdauer erkennen. Dabei ist ersichtlich, dass das Erhitzen von CaCl_2 (Peak bei 325,3 min und einer Temperatur von 769,6 °C) von mindestens einer anderen Reaktion begleitet und in der Folge ein gemischtes Signal in der DTA wiedergegeben wird. Um welche Reaktion(en) es sich hierbei handelt, erschließt sich später mithilfe der anschließenden Analyse der freien Reaktionsenthalpien $\Delta_R G$ in HSC.

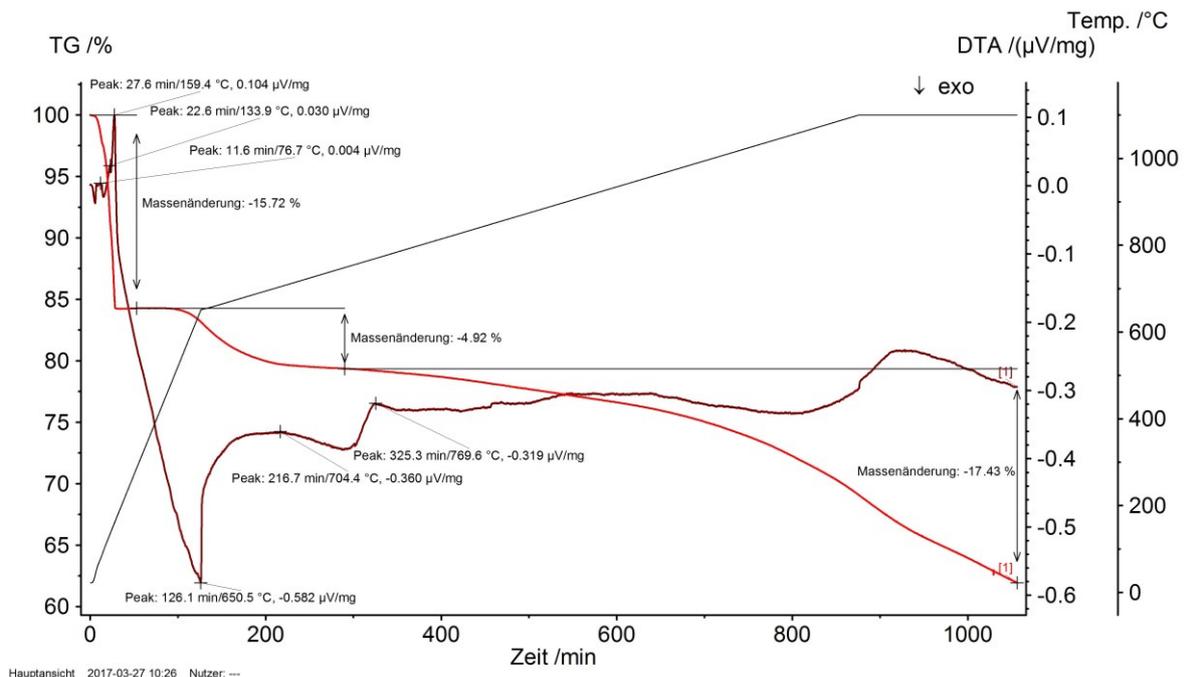
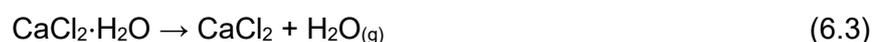
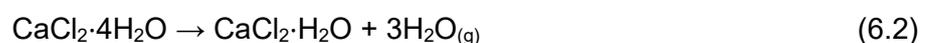
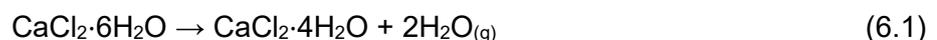


Abbildung 32: DTA von der Reaktionsmischung $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{C} + \text{CaCl}_2$ mit alternativem Heizverlauf

5.2.4 Thermodynamische Betrachtungen

HSC bietet leistungsstarke Berechnungsmethoden für das Analysieren der Auswirkungen verschiedener Variablen auf ein chemisches System im Gleichgewicht. Sind zum Beispiel die Rohstoffe, Mengen und andere Bedingungen eines chemischen Prozesses bekannt, ermöglicht das Programm die Berechnung der Mengen des Produkts. Ebenso erleichtern Wärme- und Materialbilanzberechnungen verschiedenster Prozesse das Studium der zu analysierenden Prozesse. Zu beachten ist jedoch, dass HSC nicht alle chemischen Probleme lösen kann, da es die Kinetik der chemischen Reaktionen und die Nicht-Idealität der Lösungen nicht berücksichtigt. Allerdings ist es in vielen Fällen ein sehr schnelles und einfach zu handhabendes Hilfsmittel, um die optimalen Reaktionsbedingungen und Erträge für experimentelle Untersuchungen ohne aufwendige Versuchs- und Fehlerreihen zu finden.[21]

Wie aus Abbildung 31 ersichtlich, laufen bei der Reaktionsmischung bereits bis 200 °C einige Reaktionen ab, welche mit einem signifikanten Masseverlust einhergehen. Da auf Basis der Literatur die Abspaltung des Kristallwassers aus CaCl_2 naheliegt, erfolgen die ersten Berechnungen in HSC nach den Gleichungen 6.1 bis 6.3:



Die sich daraus ergebenden Verläufe für die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ über die Temperatur im Bereich von 0 bis 600 °C der drei Reaktionen sind in Abbildung 33 zusammengefasst.

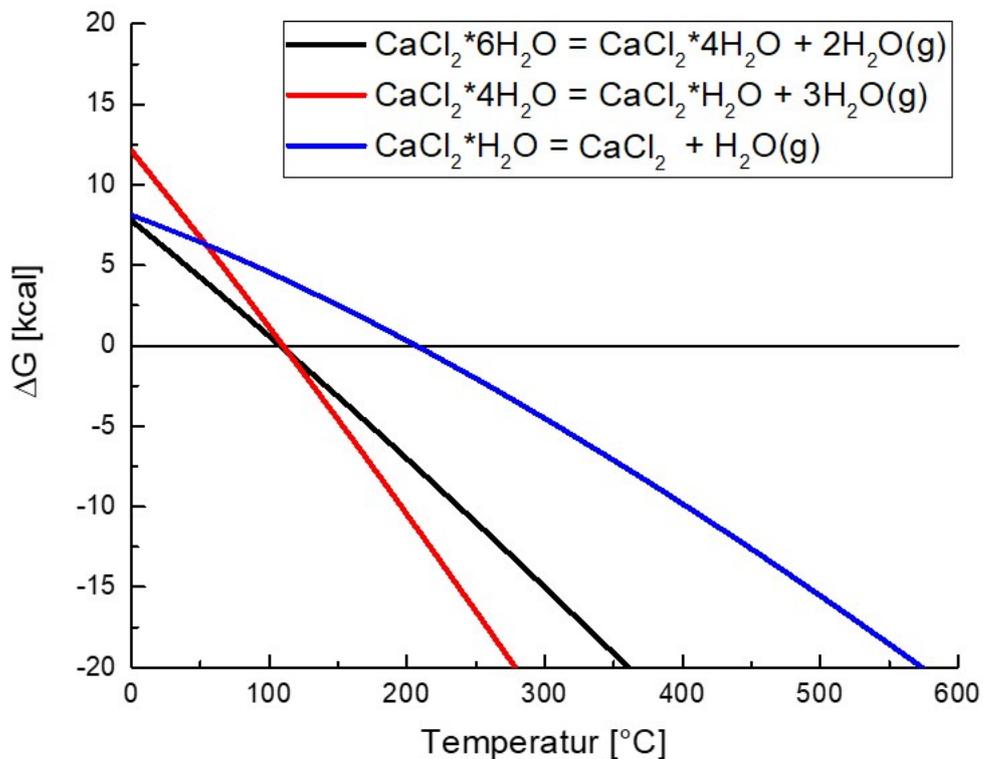


Abbildung 33: Änderung der freien Enthalpie über die Temperatur für die verschiedenen Stadien der Abspaltung des Kristallwassers aus CaCl_2

Die theoretischen Werte, welche den Beginn der exergon ablaufenden Reaktionen definieren, sind in Tabelle 14 ersichtlich.

Tabelle 14: HSC-Berechnung: Wasserabspaltung von CaCl_2

Reaktion	Temperatur [°C]	$\Delta_R G$ [kcal]
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	110	-0,15
$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	120	-1,13
$\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	210	-0,15

Nach diesen Reaktionsschritten liegt das CaCl_2 in der Mischung wasserfrei vor. Weiters findet die eigentliche Reduktion von In_2O_3 mit C nach Gleichung 6.4 statt.



Die Auftragung der berechneten Werte im Temperaturbereich von 0 bis 1200 °C ist in Abbildung 34 zu sehen.

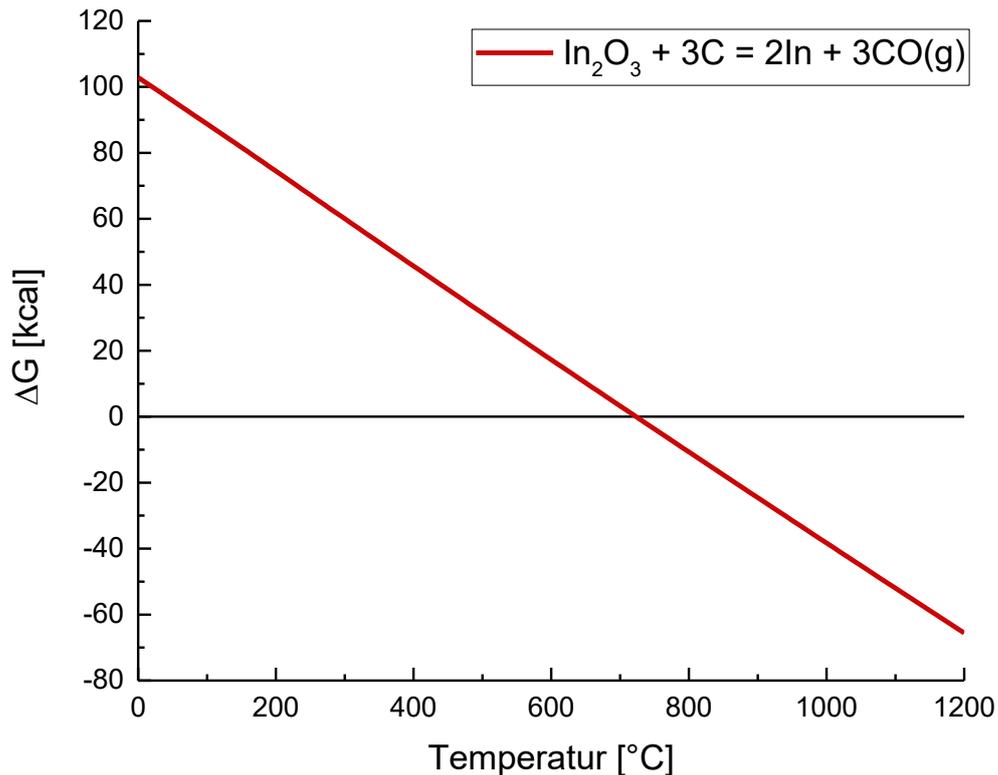


Abbildung 34: Änderung der freien Enthalpie über die Temperatur für die Reaktion:
 $\text{In}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{In} + 3\text{CO}(\text{g})$

Diese berechnete Reaktion läuft bei einer Temperatur T von 730 °C und einer freien Enthalpie $\Delta_{\text{R}}G$ von -0.93 kcal exergon ab.

Dabei ergibt sich eine hohe Übereinstimmung mit den Signalwerten der DTA. Die Unterbrechung des Peaks bei dem Erschmelzen von CaCl_2 folgert sich somit aus der Reduktion von In_2O_3 . Infolgedessen laufen sowohl das Schmelzen des Chlorträgers und die Reduktion des Oxids simultan ab.

Nach der Reduktion von In_2O_3 zu metallischem Indium, kann die Chlorierung zu InCl_3 erfolgen. Der berechnete Verlauf für die Reaktion nach Gleichung 6.5 ist in Abbildung 35 zu sehen.



Aus diesem Diagramm ist ersichtlich, dass obige Reaktion im gesamten Temperaturbereich der Versuche ausschließlich negative Werte der freien Reaktionsenthalpie annimmt. Somit wird sofern vorliegend das metallische Indium, welches durch die Reduktion entsteht, sofort mit CaCl_2 zu InCl_3 chloriert. Diese umgehend-einsetzende Folgereaktion resultiert in einer zusätzlichen Überlagerung der Signalkurve der DTA.

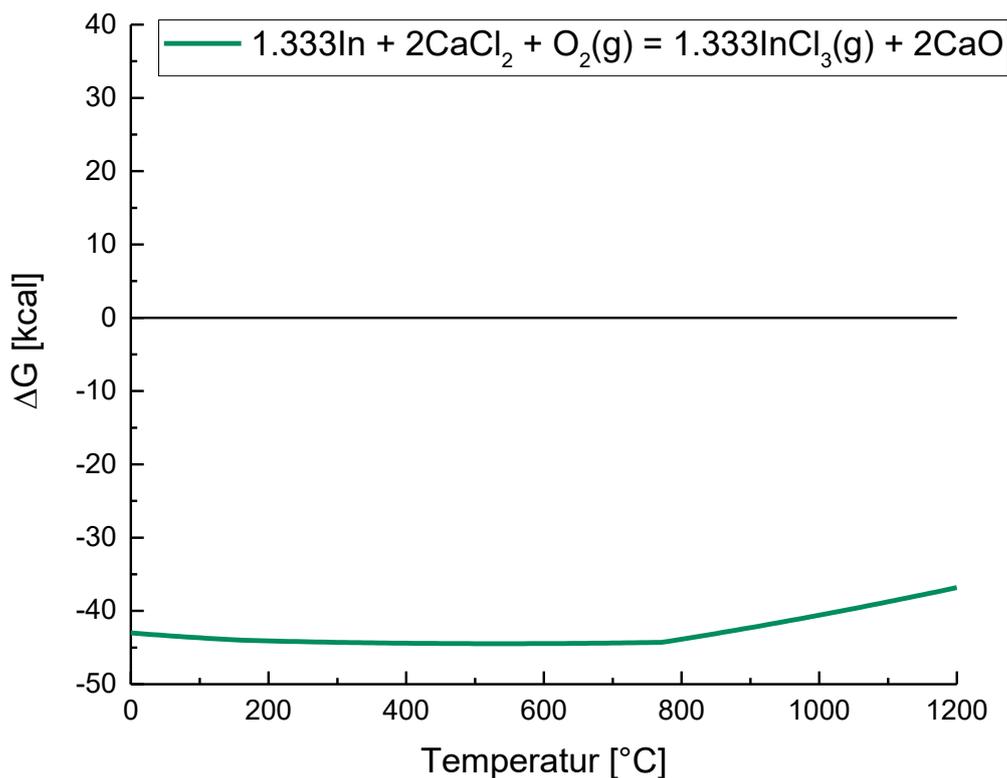


Abbildung 35: Änderung der freien Enthalpie über die Temperatur für die Reaktion:
 $4\text{In} + 6\text{CaCl}_2 + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4\text{InCl}_3(\text{g}) + 6\text{CaO}$

Abschließend soll noch überprüft werden, ob das entstandene InCl_3 bei den vorherrschenden Temperaturen im festen oder bereits gasförmigen Zustand vorliegt. Dazu erfolgt die Auftragung der Gleichung 6.6 über den gesamten Temperaturbereich von 0 bis 1200 $^{\circ}\text{C}$.



Die Verflüchtigung von InCl_3 beginnt folglich bei einer Temperatur T von 590 $^{\circ}\text{C}$. Somit ist ab dem Zeitpunkt der Chlorierung mit einer sofortigen Verdampfung von InCl_3 zu rechnen, da die Temperatur der nötigen beteiligten Teilreaktionen bei über 730 $^{\circ}\text{C}$ liegt.

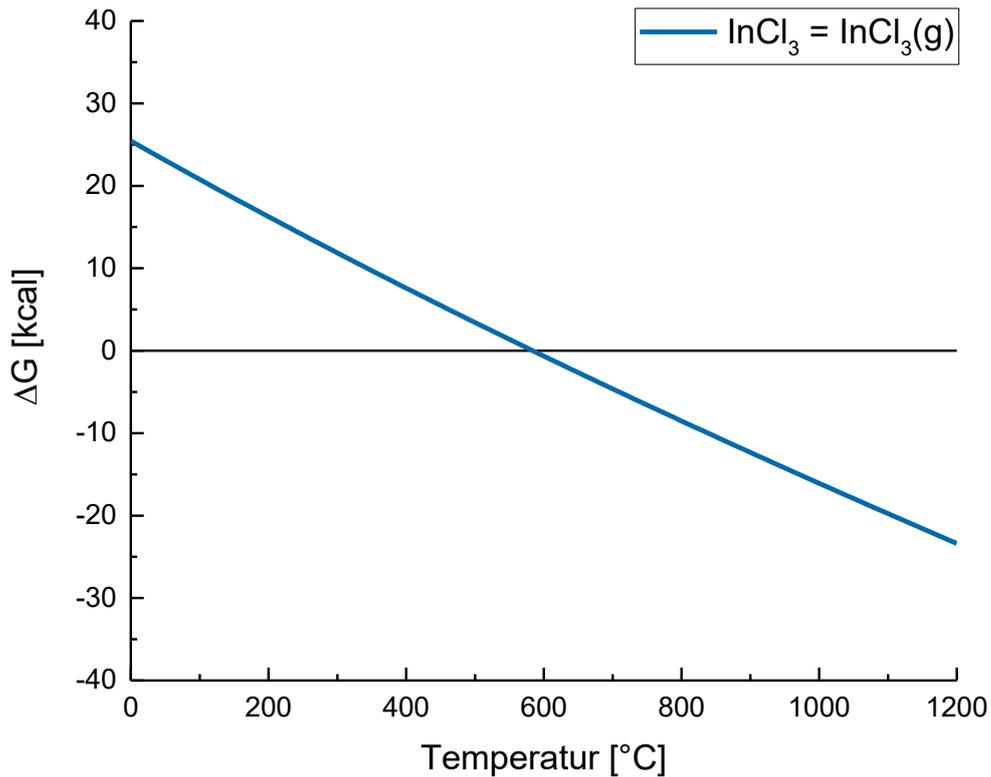


Abbildung 36: Änderung der freien Enthalpie über die Temperatur für die Reaktion: $\text{InCl}_3 \rightarrow \text{InCl}_3(\text{g})$

Zusammenfassend lässt sich die pyrometallurgische Behandlung der Reaktionsmischung aus In_2O_3 , CaCl_2 und C in die folgenden Teilschritte zerlegen: Zu Beginn erfolgt die schrittweise Entfernung des durch die Luft (als Kristallwasser) aufgenommenen Wassers aus $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bis die wasserfreie Form des Kalziumchlorids bei ca. 200 °C vorliegt. Je nach Aufnahmedauer kann sich der damit einhergehende Masseverlust erhöhen und beträgt bei diesen Versuchen ca. 5 bis 15 %. Der nächste Schritt besteht in der Reduktion des In_2O_3 mit C zu metallischem Indium bei einer Temperatur von 730 °C, direkt gefolgt von dem Schmelzen des Chlorträgers CaCl_2 bei 770 °C. Im Anschluss der Reduktion erfolgen eine sofortige Chlorierung des Metalls zu InCl_3 und eine bei diesen Temperaturen unmittelbar einsetzende Verflüchtigung von $\text{InCl}_3(\text{g})$.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die pyrometallurgischen Versuche haben gezeigt, dass es möglich ist, Indium mit einem gängigen Chlorträger wie Kalziumchlorid, zu verflüchtigen. Eine vorangehende Reduktion des Indiumoxids mit Kohlenstoff zu metallischem Indium ist dabei erforderlich. Im direkten Vergleich resultiert die Verwendung von Kalziumchlorid in einer effizienteren Verflüchtigung als Natriumchlorid, jedoch bedarf es einer kontrollierten Versuchsführung um die Aufnahme von Wasser aus der Luft bedingt durch die Hygroskopizität von CaCl_2 zu beherrschen. Die Reaktionsordnung der Gesamtreaktion konnte im Zuge dieser Arbeit nicht eindeutig bestimmt werden, da zu viele Überlagerungen und Abhängigkeiten während der Verflüchtigung auftraten, wie es im Zuge der DTA Untersuchungen nachgewiesen wurde. Jedoch lassen die Bestimmungen auf eine Reaktion höherer Ordnung ($n \geq 2$) schließen. Weiterführende Versuche sind dabei in Bezug auf die einzelnen Teilreaktionen (Elementarreaktionen) durchzuführen, um ein eindeutiges Ergebnis zu erhalten. Die Differenz-Thermoanalyse kombiniert mit den Berechnungen der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ mithilfe der Software HSC Chemistry lieferte hingegen detaillierte Ergebnisse bezüglich der ablaufenden Teilreaktionen während der pyrometallurgischen Behandlung der Reaktionsmischung. Dabei konnte der Einfluss des Spülgases, das Verhalten der Reinsubstanzen sowie der Mischung und deren Verlauf während der Verflüchtigung erfasst werden. Die damit einhergehenden Massenverluste bestätigen dabei die Ergebnisse der Ofenversuche. Ein Überblick der ablaufenden Reaktionen ist in Abbildung 37 gegeben.

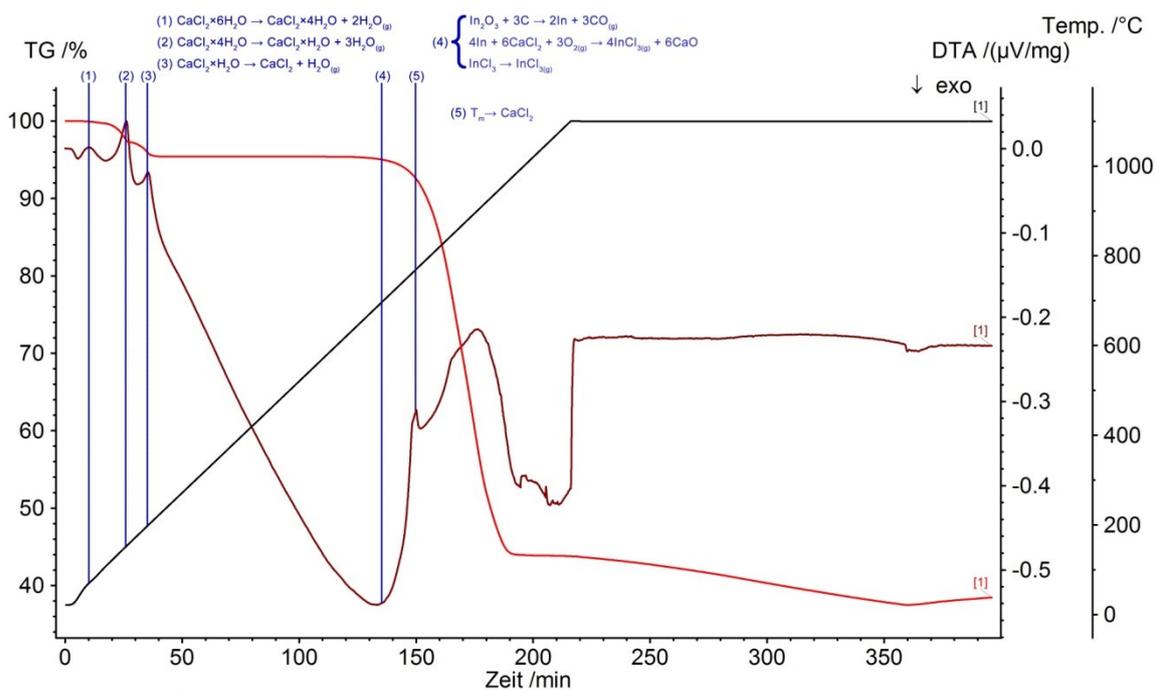


Abbildung 37: Überblick der ablaufenden Reaktionen

Daraus erschließt sich eine sehr gut funktionierende Verflüchtigung von Indium. Zu berücksichtigen ist, dass diese Versuche im Labormaßstab erfolgten. Zukünftige Untersuchungen sollten dabei die Möglichkeit einer alternativen Indiumquelle, wie den Jarosit, welcher als zu deponierender Stoff in der hydrometallurgischen Zinkgewinnung anfällt, in Betracht ziehen. Da sich gewisse Anteile an Indium und Silber in dem Reststoff zeigen, könnte sich die Verwertung als wirtschaftlich erweisen. Darüber hinaus bietet sich der Einsatz eines Reststoffes mit hohem Chlorgehalt, als Chlorträger in der Reaktion, an. Dies würde in einer Aufarbeitung zweier Sekundärprodukte resultieren und somit die Reduktion von Deponiemassen und Kosten mit sich ziehen.

7 Literaturangaben

- [1] Denkwerk Zukunft - Stiftung kulturelle Erneuerung: Die künftige Verfügbarkeit knapper, strategisch wichtiger Metalle. Risiken und Herausforderungen. http://www.denkwerkzukunft.de/downloads/Verf%C3%BCgbarkeit_von_Metallen.pdf, abgerufen am: 04.04.2017.
- [2] By-product Elements and Coupled Elements Maren Liedtke und Doris Homberg-Heumann. POLINARES working paper number 18, 2012.
- [3] Institut für Seltene Erden und Metalle e.V.: Indium, In, Ordnungszahl 49. <http://institut-seltene-erden.org/indium-in-ordnungszahl-49/>, abgerufen am: 28.02.2017.
- [4] K. Kieft, A. H. Damman: Indium-bearing chalcopyrite and sphalerite from the Gåsborn area, West Bergslagen, central Sweden. http://www.minersoc.org/pages/Archive-MM/Volume_54/54-374-109.pdf, abgerufen am: 20.03.2017.
- [5] C.A. DiFrancesco, M.W. George, J.F. Carlin, Jr., A.C. Tolcin: INDIUM STATISTICS. U.S. Geological Survey, 2016. <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/historical-statistics/indium-use.xls>, abgerufen am: 29.03.2017.
- [6] U.S. Geological Survey: Indium Statistics and Information. <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/mcs-2016-indiu.pdf>, abgerufen am: 28.02.2017.
- [7] T. Seilnacht: Indium In. <http://www.seilnacht.com/Lexikon/49Indium.htm#>, abgerufen am: 21.03.2017.
- [8] VISAM GmbH: Touchscreen Technik. Analog resistive. <https://www.visam.de/touchscreen-technik.php>, abgerufen am: 21.03.2017.
- [9] Statista: Number of smartphones sold to end users worldwide from 2007 to 2016. <https://www.statista.com/statistics/263437/global-smartphone-sales-to-end-users-since-2007/>, abgerufen am: 31.03.2017.
- [10] Lahtinen, M. et al.: Zinc plant expansion by outotec direct leaching process. http://www.outotec.com/ImageVaultFiles/id_931/d_1/cf_2/OTE_zinc_plant_expansion_by_outotec_direct_leachin.PDF, abgerufen am: 28.05.2017.
- [11] Sinclair R.: The Extractive Metallurgy of Zinc, The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Spectrum Series Volume Number 13, 2005.
- [12] Morawietz, W.: Herstellung von hochreinem Indium durch Amalgam-Elektrolyse. Chemie Ingenieur Technik - CIT 36 (1964) 6, 638–647.
- [13] Atkins, P. W., Paula, J. de: Atkins' Physical chemistry. New York: W.H. Freeman, 2006.
- [14] Kickelbick, G.: Chemie für Ingenieure. ing-maschinenbau. München: Pearson Studium, 2008.
- [15] Nabertherm: Muffelöfen L 3/13 - LT 15/13 mit Steinisolierung mit Klapptür oder Hubtür. https://www.labmarket.com/pdf/Nabertherm/Seiten%20aus%20labordental_deutsch2008-8.pdf, abgerufen am: 20.03.2017.

- [16] Superior Graphite: Desulco®. The Purest Form Carbon Additive on the Market. <http://www.superiorgraphite.com/pdf/Desulco-Brochure.pdf>, abgerufen am: 21.03.2017.
- [17] T. Seilnacht: Calciumchlorid CaCl_2 . http://www.seilnacht.com/Chemie/ch_cacl2.htm, abgerufen am: 17.03.2017.
- [18] Caroline Röhr: Vorlesung: Festkörperchemie. Reaktionen und Synthesen. Thermische Analyse. http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/fk_chemie_2_3.xhtml, abgerufen am: 17.03.2017.
- [19] Knauer W.: Simultane Thermische Analyse. Methoden, Grundlagen, Begriffe. Individuelle Anwenderschulung. Montanuniversität Leoben, Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie, 2012.
- [20] Ceramic Industry: Improving Zirconia Ceramics through Thermoanalytical Characterization. <http://www.ceramicindustry.com/articles/87505-improving-zirconia-ceramics-through-thermoanalytical-characterization>, abgerufen am: 18.03.2017.
- [21] Outotec: HSC Chemistry. Benefits. <http://www.hsc-chemistry.com/>, abgerufen am: 18.03.2017.

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Weltweite primäre Indiumproduktion von 1972 bis 2014 [5]	5
Abbildung 2: Preisentwicklung von Indium von 1990 bis 2014 [5].....	6
Abbildung 3: Schematischer Überblick des Direktlaugungskreislaufes der Indiumgewinnung [10]	10
Abbildung 4: Zustandsdiagramm Quecksilber Hg/ Indium In [12].....	12
Abbildung 5: Indium-Elektrolyse mit Hg-Elektroden: V...Vorelektrolyse, P...Primarstufe, R ₁ und R ₂ ...Raffinationsstufen, S...Schmelz-Elektrolyse [12].....	13
Abbildung 6: Hydrometallurgische Zinkgewinnung [11].....	14
Abbildung 7: Jarositfällung [11].....	16
Abbildung 8: Jarosit im Rohzustand	17
Abbildung 9: Veränderung der Steigung der freien Enthalpie bei Reaktionsfortschritt [13]....	20
Abbildung 10: Definition der (Momentan-) Geschwindigkeit als Steigung der Tangente an die Konzentrations-Zeit Kurve (a) positive Steigung für Produkte und (b) negative Steigung für Ausgangsstoffe [13]	23
Abbildung 11: Exponentielle Abnahme der Reaktantenkonzentration in einer Reaktion erster Ordnung. ($k_{\text{groß}} = 3 \cdot k_{\text{klein}}$) [13]	26
Abbildung 12: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion erster Ordnung [13]	26
Abbildung 13: Exponentielle Abnahme der Reaktantenkonzentration in einer Reaktion zweiter Ordnung. ($k_{\text{groß}} = 3 \cdot k_{\text{klein}}$) Im Vergleich dazu die grauen Verläufe der Reaktion erster Ordnung [13]	27
Abbildung 14: Versuchsaufbau: Ofen mit Absaugung (links) und Ofeninnenraum (rechts) ...	31
Abbildung 15: Chemikalien: In ₂ O ₃ (oben links), C (oben rechts), NaCl (unten links), CaCl ₂ (unten rechts)	32
Abbildung 16: Fertige Reaktionsmischung (links) und Vermeidung der Feuchtigkeitsaufnahme von CaCl ₂ mittels Laborbeutel (rechts)	33
Abbildung 17: Ofeninnenraum vor der Entfernung der Proben	34
Abbildung 18: Schematisches Messprinzip einer DTA [18].....	36
Abbildung 19: Schematischer Aufbau der NETZSCH STA 409 PC Luxx® [20].....	36
Abbildung 20: NETZSCH STA 409 PC Luxx® während eines Versuchs (links), Referenzprobe, Analysenprobe und Probenhalter (rechts)	37
Abbildung 21: VV2: Konzentrationsabnahme über die Zeit.....	39
Abbildung 22: Behandelte Proben nach 5 (links), 10 (mitte), 15 min (rechts).....	40

Abbildung 23: Probe nach 5 (links), 10 (mitte), 15 min (rechts) nach Trocknung bei 210 °C für 24 h	40
Abbildung 24: Gesprungene Probenschiffe	41
Abbildung 25: V7: ausreagierte Mischungen: nach 1 (links), 2 (mitte links), 3 (mitte rechts) und 4 min (rechts)	43
Abbildung 26: Konzentrationsabnahme über die Zeit	44
Abbildung 27: Bestimmung der Reaktionsordnung: 1.Ordnung (links oben), 2.Ordnung (rechts oben), 3.Ordnung (rechts unten), 4.Ordnung (rechts unten).....	45
Abbildung 28: Einfluss der Spülgasrate von Argon: [1] 45 ml/min, [2] 20 ml/min, [3] 60 ml/min	46
Abbildung 29: DTA von In_2O_3	47
Abbildung 30: DTA von CaCl_2	48
Abbildung 31: DTA von der Reaktionsmischung $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{C} + \text{CaCl}_2$	49
Abbildung 32: DTA von der Reaktionsmischung $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{C} + \text{CaCl}_2$ mit alternativem Heizverlauf	50
Abbildung 33: Änderung der freien Enthalpie über die Temperatur für die verschiedenen Stadien der Abspaltung des Kristallwassers aus CaCl_2	51
Abbildung 34: Änderung der freien Enthalpie über die Temperatur für die Reaktion: $\text{In}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{In} + 3\text{CO}_{(\text{g})}$	52
Abbildung 35: Änderung der freien Enthalpie über die Temperatur für die Reaktion: $4\text{In} + 6\text{CaCl}_2 + 3\text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 4\text{InCl}_{3(\text{g})} + 6\text{CaO}$	53
Abbildung 36: Änderung der freien Enthalpie über die Temperatur für die Reaktion: $\text{InCl}_3 \rightarrow \text{InCl}_{3(\text{g})}$	54
Abbildung 37: Überblick der ablaufenden Reaktionen	55

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Steckbrief des Metalls Indium [1]	1
Tabelle 2: Bedarf an Indium in Zukunftstechnologien in 2006 und voraussichtlich in 2030 [1]	1
Tabelle 3: Weltweite Indiumproduktion 2015 [6]	5
Tabelle 4: Chemische Eigenschaften des Elements Indium [7].....	7
Tabelle 5: Vergleich der Rückstände der Eisenfällung [11].....	11
Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung eines Jarosits	17
Tabelle 7: Notwendige Kohlenstoffmenge um Indiumoxid zu metallischem Indium zu reduzieren	30
Tabelle 8: Notwendige Natriumchlorid-Menge um Indium zu Indiumchlorid zu chlorieren.....	30
Tabelle 9: Notwendige Kalziumchlorid-Menge um Indium zu Indiumchlorid zu chlorieren.....	30
Tabelle 10: Mögliche Reaktionen und Transformationen einer Probe in der DTA [18]	35
Tabelle 11: Überblick der durchgeführten Versuche	38
Tabelle 12: Zusammenfassung der Labor-Analysen bezogen auf die Ursprungsmenge, mit t...theoretisch berechneter und a...analysierter Zusammensetzung	42
Tabelle 13: Zusammensetzung der Proben (durchgeführt in Labor II)	43
Tabelle 14: HSC-Berechnung: Wasserabspaltung von CaCl_2	51
Tabelle 15: Auswertungen des Versuches VV2	62
Tabelle 16: Auswertungen des Versuches V4	62
Tabelle 17: Auswertungen des Versuches V5	63
Tabelle 18: Auswertungen des Versuches V6 (Labor I)	63
Tabelle 19: Auswertungen des Versuches V6 (Labor II)	64
Tabelle 20: Auswertungen des Versuches V7	64

10 Anhang

Tabelle 15: Auswertungen des Versuches VV2

Versuch	Nr.	Zeit [min]	Spezies	Einwaage [g]	Auswaage [g]	Einwaage Gesamt [g]	Auswaage Gesamt [g]	Abnahme [%]
VV2	0.1	0	In	2,032	-	5,823		
			Cl	1,694	-			
			Ca	1,182	-			
	1.1	15	In	2,032	0,073	5,823	3,486	40,130
			Cl	1,694	1,046			
			Ca	1,182	1,091			
	2.1	30	In	2,032	0,113	5,823	3,337	42,689
			Cl	1,694	0,888			
			Ca	1,182	1,081			
	3.1	45	In	2,032	0,116	5,823	3,044	47,721
			Cl	1,694	0,632			
			Ca	1,182	0,950			
4.1	60	In	2,032	0,070	5,823	2,666	54,213	
		Cl	1,694	0,571				
		Ca	1,182	0,864				

Tabelle 16: Auswertungen des Versuches V4

Versuch	Nr.	Zeit [min]	Spezies	Einwaage [g]	Auswaage [g]	Einwaage Gesamt [g]	Auswaage Gesamt [g]	Abnahme [%]
V4	0.1	0	In	1,811	-	5,823		
			Cl	1,071	-			
			Ca	1,013	-			
	1.1	5	In	1,811	0,106	5,823	3,374	42,053
			Cl	1,071	0,452			
			Ca	1,013	1,140			
	2.1	10	In	1,811	0,084	5,823	3,168	45,591
			Cl	1,071	0,390			
			Ca	1,013	1,077			
	3.1	15	In	1,811	0,102	5,823	3,031	47,944
			Cl	1,071	0,403			
			Ca	1,013	0,970			

Tabelle 17: Auswertungen des Versuches V5

Versuch	Nr.	Zeit [min]	Spezies	Einwaage [g]	Auswaage [g]	Einwaage Gesamt [g]	Auswaage Gesamt [g]	Abnahme [%]
V5	0.1	0	In	1,875	-	5,823		
			Cl	1,071	-			
			Ca	1,036	-			
	1.1	5	In	1,875	0,912	5,823	4,473	23,178
			Cl	1,071	1,051			
			Ca	1,036	1,105			
	2.1	10	In	1,875	0,921	5,823	4,186	28,107
			Cl	1,071	0,954			
			Ca	1,036	1,126			
	3.1	15	In	1,875	0,928	5,823	3,947	32,212
			Cl	1,071	0,849			
			Ca	1,036	1,003			

Tabelle 18: Auswertungen des Versuches V6 (Labor I)

Versuch	Nr.	Zeit [min]	Spezies	Einwaage [g]	Auswaage [g]	Einwaage Gesamt [g]	Auswaage Gesamt [g]	Abnahme [%]
V6	0.1	0	In	1,829	-	5,823		
			Cl	1,602	-			
			Ca	1,004	-			
	1.1	3	In	1,829	1,537	5,823	5,299	8,992
			Cl	1,602	1,436			
			Ca	1,004	1,007			
	2.1	6	In	1,829	0,882	5,823	4,454	23,505
			Cl	1,602	1,247			
			Ca	1,004	1,029			
	3.1	9	In	1,829	1,023	5,823	4,353	25,239
			Cl	1,602	1,188			
			Ca	1,004	1,010			
	4.1	12	In	1,829	0,978	5,823	4,327	25,686
			Cl	1,602	1,151			
			Ca	1,004	0,969			

Tabelle 19: Auswertungen des Versuches V6 (Labor II)

Versuch	Nr.	Zeit [min]	Spezies	Einwaage [g]	Auswaage [g]	Einwaage Gesamt [g]	Auswaage Gesamt [g]	Abnahme [%]
V6	0.2	0	In	1,829	-	5,823		
			Cl	1,602	-			
			Ca	1,004	-			
	2.2	6	In	1,829	0,962	5,823	5,299	8,992
			Cl	1,602	1,677			
			Ca	1,004	0,939			

Tabelle 20: Auswertungen des Versuches V7

Versuch	Nr.	Zeit [min]	Spezies	Einwaage [g]	Auswaage [g]	Einwaage Gesamt [g]	Auswaage Gesamt [g]	Abnahme [%]
V7	0.1	0	In	1,782	-	5,823		
			Cl	2,323	-			
			Ca	1,048	-			
	1.1	1	In	1,782	1,811	5,823	5,589	4,012
			Cl	2,323	2,034			
			Ca	1,048	0,978			
	2.1	2	In	1,782	1,220	5,823	4,901	15,828
			Cl	2,323	1,789			
			Ca	1,048	0,961			
	3.1	3	In	1,782	0,923	5,823	4,311	25,961
			Cl	2,323	1,733			
			Ca	1,048	0,992			
	4.1	4	In	1,782	0,773	5,823	4,133	29,018
			Cl	2,323	1,690			
			Ca	1,048	0,975			