



Montanuniversität Leoben - University of Leoben

Department Metallurgie - Department of Metallurgy

Nichteisenmetallurgie - Nonferrous Metallurgy



www.unileoben.ac.at

Diplomarbeit

Thema:

***Untersuchung unterschiedlicher Alternativen
zur Herstellung von Zinnsulfid-Pulver***



Ersteller:

Thomas Angerer

Betreuer:

Dipl.-Ing. Dr. mont. Stefan Luidold

Leoben, Dezember 2008

Danksagung

Diese Arbeit ist das Ergebnis meiner Tätigkeit als Diplomand am Institut für Nichteisenmetallurgie an der Montanuniversität Leoben in Kooperation mit der Firma IMR-metal powder technologies GmbH in Feistritz im Rosental.

Als erstes möchte ich mich bei Herrn Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Helmut Antrekowitsch bedanken, der mir sein Vertrauen entgegenbrachte und es mir ermöglichte vorerst als Projektmitarbeiter am Institut für Nichteisenmetallurgie für die Firma IMR zu arbeiten und in Folge meine Diplomarbeit für diese Firma zu schreiben.

Besonders möchte ich mich bei meinem Diplomarbeitsbetreuer Dipl.-Ing. Dr.mont. Stefan Luidold, für die vorbildhafte Betreuung, für seine Geduld und die tatkräftige Unterstützung im Rahmen meiner Bemühungen für diese Arbeit bedanken.

Nicht zu vergessen sei die hilfreiche Unterstützung von Dipl.-Ing. Peter Ebner, der mir bis zu seinem Ausscheiden aus der Firma IMR mit Rat und Tat zur Seite stand.

Weiters gilt mein Dank dem Sekretariat der Nichteisenmetallurgie, im Speziellen Frau Claudia Pelka sowie den Labor- und Technikum-Mitarbeitern Eva Emmersdorfer, Ing. Andreas Sprung, Erich Troger und Thomas Link, die bei der praktischen Ausführung meiner Versuche maßgeblich beteiligt waren.

Großer Dank gilt auch meinen Freunden und Kollegen, die während meines Studiums immer zu mir standen und mich in schwierigen Zeiten unterstützten.

Meinen wohl emotionalsten Dank entbiete ich meiner Familie, speziell meiner Oma und meinem Vater, meiner Freundin und ihren Eltern, denen ich mich sehr verbunden fühle. Nur durch ihre Unterstützung ist es mir möglich gewesen so erfolgreich zu studieren und mich als Mensch weiter zu entwickeln. DANKE!!!

Leoben, Dezember 2008

Thomas Angerer

*Gewidmet meiner Familie,
meiner Freundin und ihrer Familie*

Untersuchung unterschiedlicher Alternativen zur Herstellung von Zinnsulfid-Pulver

Die EU-Richtlinie 2000-53-EG besagt: „Die Mitgliedstaaten stellen sicher, dass Werkstoffe und Bauteile von Fahrzeugen, die nach dem 1. Juli 2003 in Verkehr gebracht werden, kein Blei, Quecksilber, Cadmium oder sechswertiges Chrom enthalten, außer in den in Anhang II genannten Fällen unter den dort genannten Bedingungen.“ Somit ist es den Autozulieferfirmen seit 2003 untersagt, Bremsbeläge vor allem mit PbS herzustellen.

Aufgrund dieser Bestimmungen besteht die Notwendigkeit, toxische Bestandteile der Bremsbelagmischungen (PbS, Sb_2S_3 und MoS_2), die bislang als Festschmierstoffe und Korrosionsinhibitoren eingesetzt wurden, durch nichttoxische Verbindungen (z.B. SnS) zu ersetzen, wobei weniger ökonomische als viel mehr ökologische Aspekte betrachtet werden müssen.

Die Firma IMR-metal powder technologies GmbH möchte mit einer innovativen Herstellmethode diesen Markt für SnS bedienen, wodurch sich die Frage des zu wählenden Prozesses stellte.

Auf Basis dieser Frage entwickelte sich ein Projekt, in dessen Fokus die Selektierung und die Weiterentwicklung eines geeigneten Verfahrens zur Herstellung von Zinnmonosulfid steht.

Ziel dieser Diplomarbeit ist es, ausgehend von drei grundsätzlichen Herstellmöglichkeiten, in Abhängigkeit kundenspezifischer Wünsche, eine geeignete Verfahrensrouten zu ermitteln und zu charakterisieren.

Mit Hilfe der zu erwartenden Ergebnisse sind Rückschlüsse auf die technische Machbarkeit, die zu erwartende Produktionsleistung und die Produktqualität möglich.

Untersuchung unterschiedlicher Alternativen zur Herstellung von Zinnsulfid-Pulver

Zinnsulfid ist ein wichtiger Bestandteil bei der Herstellung von Bremsbelägen. Es schützt Bremsscheiben, die vorwiegend aus Gusseisen bestehen, vor Korrosion und erhöht somit deren Lebensdauer. Neben Zinnsulfid finden auch andere Metallsulfide für diesen Zweck ihren Einsatz, jedoch dürfen z.B. PbS oder Sb₂S₃ aufgrund ihrer Toxizität nach EU-Richtlinien nicht bzw. nicht mehr eingesetzt werden.

Die gängigste Herstellungsvariante für SnS führt über die autonome, exotherme Reaktion von Zinn- mit Schwefelpulver. Nach Erstarren der Schmelze wird über diverse Mahl- und Siebvorgänge SnS-Pulver produziert.

Weitere Möglichkeiten bilden die Herstellung des SnS-Pulvers über Mechanofusion und die nasschemische Herstellung durch Ausfällung von SnS bei der Neutralisation von sauren Zinn-Lösungen.

Ein Potenzial besitzt auch die Herstellung mittels Verdüsung flüssigen Zinnsulfides mit Inertgas, wobei diese Schmelze durch die Reaktion von Schwefelpulver mit flüssigem Zinn entsteht.

Aufgrund der Einsparung mehrerer Prozessschritte (Zinnpulverherstellung, Mahlprozess, Säureaufbereitung, usw.) bei der SnS-Produktion mittels Verdüsung erscheint diese Verfahrensvariante am innovativsten. Durch die Ausnützung der exothermen Reaktion der beiden Edukte Zinn und Schwefel ist zugleich auch eine gewisse Energieeinsparung möglich.

Inquiry of different alternatives for tinsulfide-powder production

Tin sulfide is one of the essential components for the production of brake pads. It protects the brake disk, which is made of cast iron, against corrosion. Instead of tin sulfide there other metalsulfides can also be chosen, but PbS or Sb₂S₃ are toxic and by means of new EU-directives it is not allowed to use these materials any more.

The most established manufacturing technique for SnS is the autonomous, exothermic reaction of tin- and sulphur-powder. After solidification the SnS-powder is manufactured by milling- and sieving-processes.

Furthermore SnS-powder can be fabricated by mechanical fusion or by wet-chemical techniques. There the SnS precipitate from an acidic tin-solution as soon as the solution is neutralized.

A potential of tin sulfide-production exhibits the atomization of liquid SnS via inert gas. By the reaction of sulfur with liquid tin in a melting furnace the melt is synthesized.

Due to the economy of a couple of processing steps via SnS-atomization, this way of powder production seems most innovative. Additionally the exploitation of the exothermic synthesis of SnS decreases the energy demand.

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 erkenntlich gemacht habe.

Thomas Angerer

Leoben, Dezember 2008

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	1
2. MARKTPOTENZIAL FÜR ZINNSULFIDE	2
2.1 Einsatz von Zinnmonosulfid	2
2.2 Einsatz von Zinndisulfid	3
3. PHYSIKALISCHE UND CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN VON ZINNSULFIDEN	4
3.1 Physikalische Eigenschaften von Zinnsulfiden.....	4
3.1.1 Physikalische Eigenschaften von Zinnmonosulfid.....	5
3.1.2 Physikalische Eigenschaften von Zinndisulfid.....	8
3.2 Chemische Eigenschaften von Zinnsulfiden.....	10
3.2.1 Chemische Eigenschaften von Zinnmonosulfid	10
3.2.1.1 Reaktion mit Gasen.....	10
3.2.1.2 Reaktion mit Wasser	11
3.2.1.3 Reaktion mit Basen	11
3.2.1.4 Reaktion mit Säuren.....	11
3.2.1.5 Reaktion mit anderen anorganischen Verbindungen	11
3.2.2 Chemische Eigenschaften von Zinndisulfid	11
3.2.2.1 Reaktion mit Gasen.....	12
3.2.2.2 Reaktion mit Wasser	12
3.2.2.3 Reaktion mit Basen	12
3.2.2.4 Reaktion mit Säuren.....	12
3.2.2.5 Reaktion mit anderen anorganischen Verbindungen	13
4. HERSTELLUNG VON ZINNMONOSULFID DURCH MECHANISCHE FUSION	14
4.1 Versuchsaufbau für die mechanische Fusion.....	17
4.1.1 Versuchsaufbau der Mahlsysteme AMS-Lab [®] und NOBILTA [®]	17
4.1.2 Versuchsaufbau der Planetenmühle.....	19
4.2 Thermodynamische Betrachtung der Reaktionen	21
4.3 Diskussion der mechanischen Fusion.....	23
5. PYROMETALLURGISCHE HERSTELLUNG VON ZINNMONOSULFID.....	31
5.1 Versuchsaufbau für die pyrometallurgische Herstellung von Zinnmonosulfid	31
5.1.1 Versuchsaufbau zum Einrühren von Schwefel in flüssiges Zinn	33
5.1.2 Versuchsaufbau zum Einrühren von einer Schwefel-Grafit-Mischung in flüssiges Zinn	34
5.2 Thermodynamische Betrachtung der Reaktionen	36
5.3 Diskussion der pyrometallurgischen Herstellung von Zinnmonosulfid	41

6. NASSCHEMISCHE HERSTELLUNG VON ZINNMONOSULFID DURCH FÄLLUNG ...	46
6.1 Versuchsaufbau für die nasschemische Fällung von Zinnmonosulfid.....	48
6.1.1 Versuchsreihe mit wässrigen, salzsauren Zinnlösungen.....	50
6.1.2 Versuchsreihe mit ethanolgelösten Zinnlösungen.....	54
6.2 Diskussion der nasschemischen Herstellung von Zinnmonosulfid durch Fällung	59
7. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	67
8. LITERATURVERZEICHNIS.....	70

1. Einleitung

Die Notwendigkeit, toxische Bestandteile der Bremsbelagmischungen durch nichttoxische Verbindungen zu ersetzen, ist weniger ökonomisch als viel mehr ökologisch zu betrachten.

Metallsulfide wirken nicht nur als Festschmierstoff, sondern schützen, aus noch nicht ganz geklärten Gründen, die aus Gusseisen bestehenden Bremsscheiben vor Korrosion und verlängern somit deren Lebensdauer erheblich. Zu diesem Zweck wurden bisher PbS, Sb₂S₃ und MoS₂ als Korrosionsschutzmittel den Bremsbelägen beigemischt [1].

Die neue EU-Richtlinie 2000-53-EG besagt: „Die Mitgliedstaaten stellen sicher, dass Werkstoffe und Bauteile von Fahrzeugen, die nach dem 1. Juli 2003 in Verkehr gebracht werden, kein Blei, Quecksilber, Cadmium oder sechswertiges Chrom enthalten, außer in den in Anhang II genannten Fällen unter den dort genannten Bedingungen.“ Somit ist es den Autozulieferfirmen seit 2003 untersagt, Bremsbeläge vor allem mit PbS herzustellen [2].

Pro Kilometer werden in etwa 12 bis 19 mg [3] des Bremsbelages abgerieben, so beträgt beispielsweise die anfallende Menge an Bremsstaub allein in Deutschland zwischen 6000 und 8000 t/a. Bei Substitution der toxischen (teilweise karzinogenen) Metallsulfide durch Zinnsulfid muss somit, wie gut zu erkennen ist, ein großes Marktpotenzial abgedeckt werden.

Die Problematik beim Einsatz von SnS-Pulver als Korrosionshemmer ist der recht komplexe Herstellungsprozess. In der gängigsten Methode sind folgende Produktionsschritte zu durchlaufen, um am Ende SnS-Pulver zu erhalten: Der erste Schritt ist die Herstellung von Zinnpulver durch Schmelzeverdüsen. Dieses Sn-Pulver wird mit Schwefelpulver vermischt und die Mischung gezündet. Durch die stark exotherme, autonome (schwer zu kontrollierende) Reaktion entsteht eine SnS-Schmelze, die nach der Erstarrung mehrere Mahl- und Siebprozesse durchläuft, um das vom Kunden spezifizierte Pulver zu erhalten.

Im *Video 1.1* auf dem der Diplomarbeit angehängten Datenträger (CD) ist diese autonome Reaktion im Labormaßstab zu sehen.

Alternative Methoden zur Herstellung von SnS-Pulver sind erst in der Entwicklungsstufe und benötigen noch erheblichen Forschungs- und Entwicklungsaufwand bis zum Erreichen der Großproduktionsreife. Grund hierfür ist die schwer zu kontrollierende Reaktion der beiden Edukte zu SnS. Diese stellt eine große Anforderung an die prozesstechnische Umsetzung innovativer Prozesse.

Unter diese Technologien fällt die Herstellung von SnS-Pulver mittels Mechanofusion, die hydrometallurgische SnS-Ausfällung aus zinnhaltiger Lösung und der pyrometallurgische Herstellungsweg, bei dem Schwefel in flüssiges Zinn eingebracht wird.

Eine Charakterisierung der einzelnen Methoden bezüglich der technische Machbarkeit bzw. der Produktqualität ist Gegenstand dieser Diplomarbeit.

2. Marktpotenzial für Zinnsulfide

In diesem Kapitel sind die Marktpotenziale, die SnS und SnS₂ in den verschiedenen technischen Bereichen besitzen, zusammengefasst. Zinnsulfide finden in sehr vielen Bereichen Anwendung. Im Weiteren werden aber hauptsächlich nur die zwei Bereiche Bremsbelag- und Elektronikindustrie näher betrachtet, da sich hier die größten Absatzmöglichkeiten, vor allem für SnS, ergeben.

Weitere Zinn-Schwefel-Verbindungen wie Sn₂S, Sn₂S₃, Sn₂S₃ und die noch nicht bestätigten Verbindungen Sn₄S₅ bzw. Sn₃S₄ spielen eine untergeordneter Rolle und finden somit keine Erwähnung.

2.1 Einsatz von Zinnmonosulfid

Anhand der bereits erwähnten Studien zur Emission von Bremsbelagabrieb, der aktuellen Einwohnerzahl der Bundesrepublik Deutschland von rund 82,31 Mio. (Stand 2006) [4] und einem Motorisierungsgrad von ca. 80 % (Privat-PKW) [5] errechnet sich eine Pro-Kopf-Emission von 91 bis 121 g Bremsbelagstaub pro Jahr.

Laut Extrapolation beträgt der Stand der Weltbevölkerung 2007 6,6 Milliarden Menschen [4], die zu 10 % motorisiert (Privat-PKW) [6] ist. Das bedeutet nun, dass 0,66 Milliarden Menschen, mit der oben berechneten Pro-Kopf-Emission, zwischen 60.000 und 80.000 t/a Bremsbelagstaub produzieren. Bei einem durchschnittlichen Sb₂S₃-Gehalt von 5,36 % und einem PbS-Gehalt von 1,26 % [3], ermittelt aus einem Öko-Test-Bericht 2002 anhand der Daten von 29 der gängigsten Bremsbeläge, beläuft sich die Jahresweltmission toxischer Metalle zwischen 4000 und 5300 Tonnen, die es jedoch zu vermeiden gilt. Unter Berücksichtigung, dass die Bremsbelagindustrie in Europa bereits die toxischen Metalle durch SnS substituieren bzw. in die Berechnung weder der Bahn- noch der industrielle Verkehr (LKW-Transporte) mit einfließen, können diese Mittelwerte nur für eine grobe Abschätzung herangezogen werden. Es ist wohl eher davon auszugehen, dass die Jahresweltmission von Bremsstaub erheblich nach oben korrigiert werden muss.

Daraus kann geschlossen werden, dass bei einer überschlägigen Abschätzung der Jahresproduktion der größten Bremsbelaghersteller in Deutschland anhand der durchschnittlichen Schwer-metallsulfidgehalten von 6,62 % [3] das Absatzpotenzial von SnS zwischen 2500 und 5000 Tonnen liegt [1].

Auf Europa bezogen bedeutet dies ein immenses Marktpotenzial, dass es nun abzudecken gilt. Der Bezug auf den Rest der Welt ist sehr komplex, da die lokale Umweltgesetzlage, sofern überhaupt eine vorliegt, anders geartet ist und somit keine Notwendigkeit besteht,

SnS-Bremsbelägen einzusetzen. Exportierende Unternehmen müssen sich jedoch an der neuen ECE R-90 Norm orientieren, wenn ihre Produkte in die EU importiert werden sollen.

Da der Großteil der Automobilkonzerne innerhalb der EU-Grenzen liegt, verspricht vor allem dieser Raum ein großes Marktpotenzial. Es besteht jedoch genau genommen auf der ganzen Welt ein Bedarf an SnS-Pulver.

SnS findet ebenfalls in der Elektronikindustrie Einsatz. Zinnmonosulfid mit Partikelgrößen im Nanometerbereich wird als innovatives Anodenmaterial in Lithiumionen-Batterien eingesetzt. Da sich diese Technik derzeit noch im Entwicklungsstadium befindet, ist eine Abschätzung der Absatzmöglichkeiten von SnS noch nicht durchführbar [7].

Weiters werden die Halbleitereigenschaften von Zinnmonosulfid ausgenutzt. SnS hat eine Bandlücke von 1,08 eV und zählt somit zu den idealen Materialien für die Photovoltaik. Die Korngrößenverteilungen der SnS-Partikel bewegen sich für diese Anwendung im Nanometerbereich [8].

Da die Verwendung von SnS zur Energieerzeugung in der Photovoltaik noch im Versuchsstadium ist, jedoch bei Serienreife ein hohes Produktionspotenzial in sich birgt, könnte sich in Zukunft ein großer Absatzmarkt für SnS-Nanopartikel bilden.

2.2 Einsatz von Zinndisulfid

SnS₂ findet als Festschmierstoff in der Schleifkörperindustrie Einsatz. Hierbei wird diese Verbindung z.B. in Trennscheiben eingesetzt, um einen Schmierfilm aufzubauen. Zinndisulfid substituiert weiters MoS₂ in diversen Anwendungsbereichen (z.B. Gleitlager). Es besitzt somit ebenfalls ein gewisses Absatzpotenzial in den genannten Industriesparten [9] [10].

Die älteste Anwendung von Zinndisulfid ist, aufgrund seiner goldgelben Färbung, der Einsatz als Farbpigment (Musivgold, jüdisches Gold, aurum mosaicum). Die Pigmente vermischt mit einer Bindechemikalie dienen als Farbe für das Vergolden von Oberflächen [11].

Wie SnS werden auch SnS₂-Nanopartikel in der Elektronikindustrie als Halbleiter und in der Photovoltaik als photoelektrisch aktive Verbindung eingesetzt. Zinndisulfid hat bei einer Kristallstruktur vergleichbar jener von CdI₂ eine große Bandlücke, welche 2 - 3 eV beträgt. In der Halbleiterindustrie wird SnS₂ als p-Leiter eingesetzt [8].

Für diverse Anwendungen in Elektrolyten und in der Nanotechnologie können SnS₂-Partikel so modifiziert werden, dass sie genau definierte dreidimensionale Körper mit Kanälen ausbilden. Diese fungieren als molekulare Siebe oder als Ionentauscher [12].

Festschmierstoffhersteller und die Photovoltaik- bzw. Elektronikindustrie sind die vorrangigen Großabnehmer für Zinndisulfid. Das benötigte hochreine SnS₂ wird für den Einsatz als Halbleiter meist hydrometallurgisch hergestellt.

3. Physikalische und chemische Eigenschaften von Zinnsulfiden

In diesem Kapitel werden die wesentlichsten physikalischen (thermodynamischen) und chemischen Eigenschaften von Zinnmonosulfid und Zindisulfid beschrieben. Die restlichen Zinn-Schwefel-Verbindungen bleiben weitgehend unberücksichtigt, da diese keine wesentlichen technischen Anwendungen besitzen.

3.1 Physikalische Eigenschaften von Zinnsulfiden

In der Abbildung 3.1 ist das binäre Sn-S-Phasendiagramm abgebildet. Daraus ist ersichtlich, dass das System durch die drei intermediären Verbindungen SnS, Sn₂S₃ und SnS₂ charakterisiert ist. SnS und SnS₂ schmelzen kongruent, Sn₂S₃ zerfällt jedoch peritektisch in eine Schmelze und SnS₂.

Weiters befinden sich in der Region zwischen Sn und SnS (2,1 bis 20 % S) und SnS₂ und S (38 bis 93 % S) Mischungslücken mit monotektischen Schmelzen. Die drei Eutektika (bei 20 % S, 25 % S und 38 % S) und das Peritektikum befinden sich auf der zinnreichen Seite (< 40 % S) des Diagramms [13].

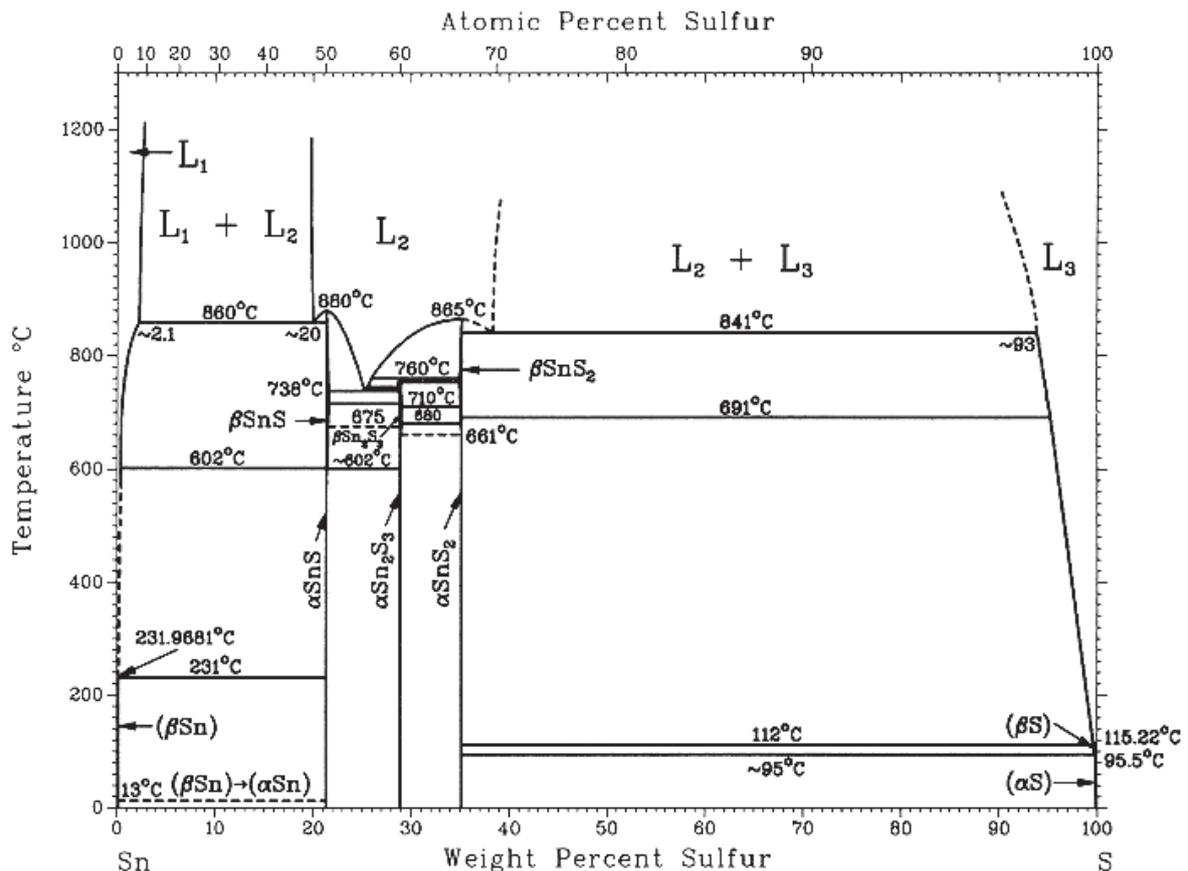


Abb. 3.1: Binäres Sn-S-Phasendiagramm [13]

3.1.1 Physikalische Eigenschaften von Zinnmonosulfid

In der Natur kommt SnS als sehr seltenes Mineral Herzenbergit vor, das nach seinem Entdecker R. Herzenberg benannt wurde [14].

Das dunkelgraue, metallisch glänzende SnS kristallisiert in einer rhombisch verzerrten NaCl-Struktur (siehe Abb. 3.2) mit einer Bindungslänge von 215,4 – 239,5 pm und -winkeln zwischen S-Sn-S von 106,1 ° – 108,7 ° bzw. zwischen Sn-S-Sn von 102,0 ° – 103,5 °. Zinnmonosulfid ist in der Regel nicht genau stöchiometrisch zusammengesetzt und besitzt eine geringe Phasenbreite, wodurch die physikalischen Eigenschaften deutlich beeinflusst werden [14] [15].

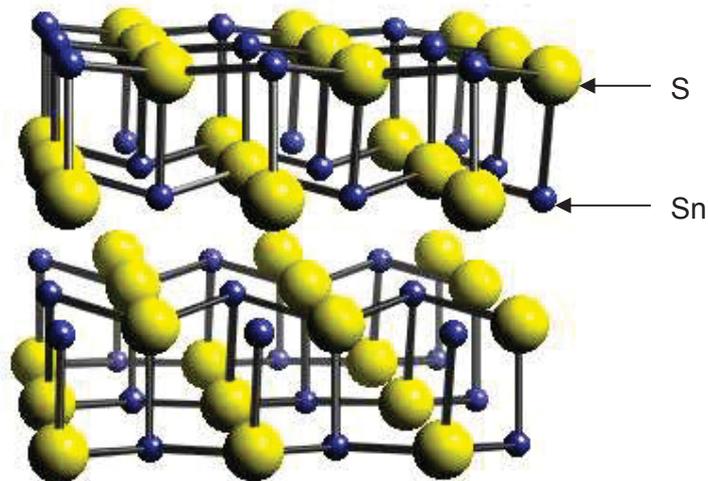


Abb. 3.2: SnS Elementarzelle, rhombisch verzerrt [16]

Es gibt zwei allotrope Formen von SnS. Die Niedertemperaturform ist die α -SnS-Phase, die Hochtemperaturform ist die β -SnS-Phase, die etwas schwefelreicher als die α -Phase sein kann und kongruent bei 880 ± 2 °C schmilzt bzw. bei 1278 °C verdampft. Die α - β -Umwandlungstemperatur wird in der Literatur mit 600 °C angegeben [14].

Es ist somit sinnvoll, für die β -Phase die Nomenklatur Sn_{1-x}S zu verwenden. In der Abbildung 3.3 ist die Phasenbreite in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt.

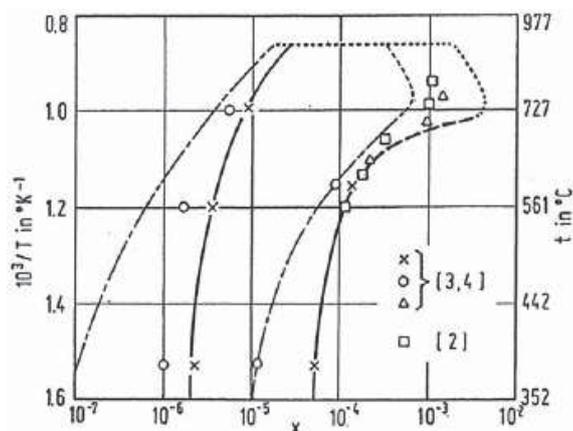


Abb. 3.3: Phasenbreite von SnS [14]

Schwefel besitzt zwei allotrope Formen mit einer Umwandlungstemperatur von $95,5\text{ °C}$ [13].

Im Temperaturbereich ab der Schmelztemperatur $T_s = 119,6\text{ °C}$ bis 150 °C liegt eine goldgelbe, dünnflüssige S-Schmelze vor, ab 150 °C bis etwa 187 °C ist sie dann dunkelrotbraun und zähflüssig. Bei etwa 187 °C erreicht der Schwefel sein Viskositätsmaximum und ist mit einem zähen Harz vergleichbar. Von 400 °C bis zum Siedepunkt bei $T_b = 444,6\text{ °C}$ ist die rotbraune S-Schmelze wieder dünnflüssig [17].

Gasförmiger Schwefel ist dunkelrot und besteht anfangs aus S_8 -Ringen, die bei höherer Temperatur weiter aufbrechen, so dass die Moleküle immer kleiner werden. Bei etwa 1800 °C liegt der Schwefel dann atomar vor [4].

Zinn wandelt sich von seiner grauen, kubisch-flächenzentrierten Niedertemperaturphase α bei $13,2\text{ °C}$ in die weiße tetragonale Hochtemperaturphase β um, die bei 232 °C schmilzt und bei 2603 °C verdampft [18].

Aus der H_2S/H_2 -Methode ergibt sich für die Reaktionsgleichung 3.1 zwischen 300 °C und 1200 °C die Gleichung 3.2 [14].

In Abbildung 3.4 ist längs der Dreiphasenlinie für den Temperaturbereich $400 - 800\text{ °C}$ der Schwefeldampfdruck, der sich über der Sn-S-Schmelze bzw. der festen SnS-Phase einstellt, dargestellt [14].



$$p[\text{Pa}] = 98100 \cdot 10^{-\frac{15430}{T+273,15} + 8,10} \quad \begin{array}{l} p [\text{Pa}] \dots \text{ Druck} \\ T [\text{°C}] \dots \text{ Temperatur} \end{array} \quad (3.2)$$

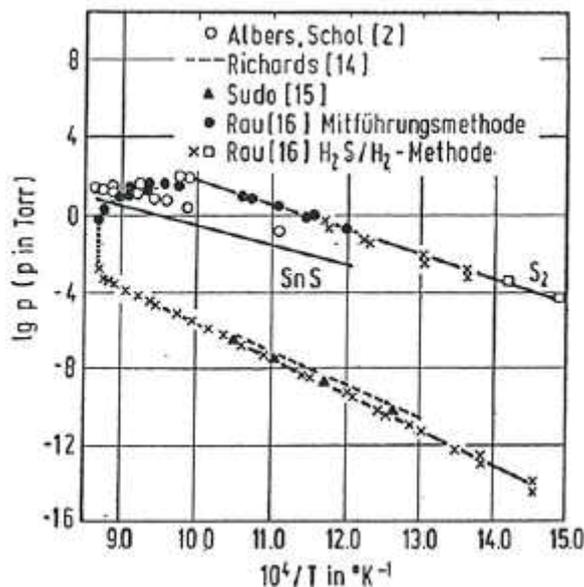


Abb. 3.4: S_2 -Partialdruck über Sn-S-Schmelzen und fester SnS-Phase [14]

Aus Dichtemessungen ergibt sich für die Druckabhängigkeit des Schmelzpunktes nach Clausius-Clapeyron $dt/dp = 4,145 \cdot 10^{-8}\text{ K/Pa}$ [14].

In der Tabelle 3.1 sind alle wesentlichen physikalischen und thermodynamischen Kennwerte für SnS zusammengefasst.

Physikalische Größe (SnS)	Daten	Bemerkung
Aussehen	dunkelgrau metallisch glänzend	
Kristallstruktur	rhombisch verzerrt	
Aggregatzustand	fest	bei Raumtemperatur
Schmelzpunkt T_f [°C]	880 ± 2	
Siedepunkt T_b [°C]	1278	
Dichte ρ [kg/dm ³]	5,08	Atomverhältnis Sn:S = 1,01
Wärmekapazität c_p [kJ/kg K]	37,55	Bereich 0 bis 602 °C
	40,85	konst. zwischen 602 und 881 °C
	74,96	> 881 °C
Bildungsenthalpie ΔH_f [kJ/mol]	- 109,74	
Bildungsentropie ΔS_f [J/(mol K)]	77,05	

Tab. 3.1: Physikalische, thermodynamische Kennwerte von SnS [14] [19]

In der folgenden Abbildung 3.5 sind die thermodynamischen Daten für die stark exotherme Reaktion von flüssigem Zinn mit gasförmigem Schwefel im für die Reaktion idealen Temperaturbereich von 450 °C bis 1278 °C nach der Reaktionsgleichung 3.3 dargestellt. Diese und alle weiteren Berechnungen erfolgten mit der Thermodynamik-Software HSC [19].

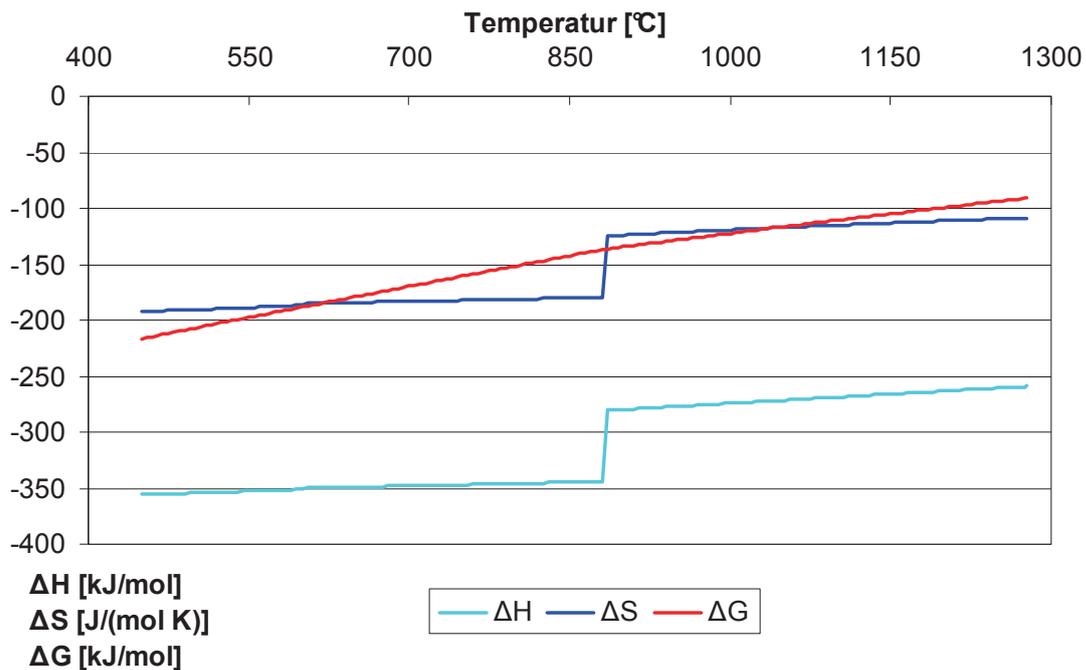


Abb. 3.5: Thermodynamische Daten für die Bildung von SnS

3.1.2 Physikalische Eigenschaften von Zinndisulfid

In der Natur kommt die Niedertemperaturphase α -SnS₂ als seltenes Mineral Berndtit vor [14]. Das als Musivgold schon seit mehreren Jahrhunderten verwendete, chemisch recht stabile, stöchiometrische SnS₂ besitzt eine ausgeprägte Schichtstruktur, wie in Abbildung 3.6 dargestellt. Diese Struktur ist es auch, die dem Zinndisulfid zu seinem Einsatz als Festschmierstoff verhilft [14].

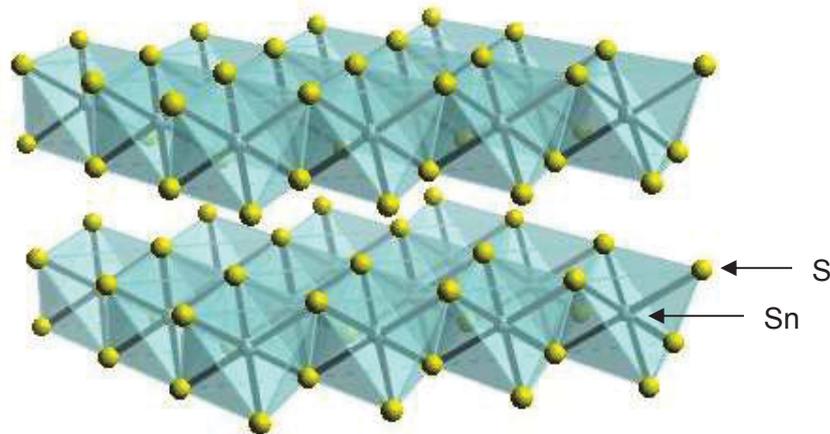


Abb. 3.6: SnS₂-Elementarzelle mit Schichtstruktur [20]

Die Schichtstruktur bedingt eine starke Anisotropie der physikalischen Eigenschaften. Bei der elektrischen Leitfähigkeit tritt ein Umschalt-Effekt auf, bei dem sich der Widerstand sprunghaft um mehrere Größenordnungen ändert [14].

Erwärmt man Zinndisulfid, so entsteht aus der α -SnS₂-Niedertemperaturphase zwischen 680 °C und 691 °C eine abschreckbare β -SnS₂-Hochtemperaturmodifikation, die bei 865 +/- 2 °C kongruent schmilzt [14].

Die Hochtemperaturphase ist stöchiometrisch nicht genau definiert, da sie geringfügig zinnreicher als die α -SnS₂-Phase ist. Zinndisulfid sollte somit bei Temperaturen über 600 °C die Nomenklatur Sn_{1+x}S₂ besitzen [13].

Am Schmelzpunkt beträgt der Dampfdruck, der sich über der Schmelze einstellt ca. 4,0 MPa [14].

Massenspektrometrische Untersuchungen ergaben, dass SnS₂ beim Verdampfen in SnS und ein komplexes Gemisch mehratomiger Schwefelmoleküle zerfällt. Im Bereich von 500 bis 747 °C steigt der Dampfdruck von 1077 Pa bis 24,4 kPa gemäß der Gleichung 3.4. In Vakuum sublimiert Zinndisulfid bei 227 °C bis 250 °C, in He-Atmosphäre bei ca. 325 °C, in Ar-Atmosphäre bei 520 °C und in N₂-Atmosphäre bei 650 °C zu SnS und S_x-Molekülen [14].

$$p[\text{Pa}] = 133 \cdot 10^{\frac{84736 \pm 200}{T + 273,15} + 6,88 \pm 0,15} \quad \begin{array}{l} p [\text{Pa}] \dots \text{Druck} \\ T [^\circ\text{C}] \dots \text{Temperatur} \end{array} \quad (3.4)$$

In der Tabelle 3.2 sind alle wichtigen physikalischen Kennwerte für SnS₂ zusammen-gefasst.

Physikalische Größe (SnS ₂)	Daten	Bemerkung
Aussehen	Gelblich (goldfarbig)	
Kristallstruktur	Schichtstruktur	
Aggregatzustand	fest	bei Raumtemperatur
Schmelzpunkt T _f [°C]	865 ± 2	
Dichte ρ [kg/dm ³]	4,47	
Wärmekapazität c _p [kJ/(kg K)]	62,9	Mittelwert im Bereich 0 bis 765 °C
Bildungsenthalpie ΔH _f [kJ/mol]	- 141,94	
Bildungsentropie ΔS _f [J/(mol K)]	87,46	

Tab. 3.2: Physikalische und thermodynamische Kennwerte von SnS₂ [14] [19] [20] [21]

In der folgenden Abbildung 3.7 sind die thermodynamischen Daten für die exotherme Reaktion von flüssigem Zinn mit gasförmigem Schwefel im Temperaturbereich von 450 °C bis 865 °C nach der Reaktionsgleichung 3.5 dargestellt [19].

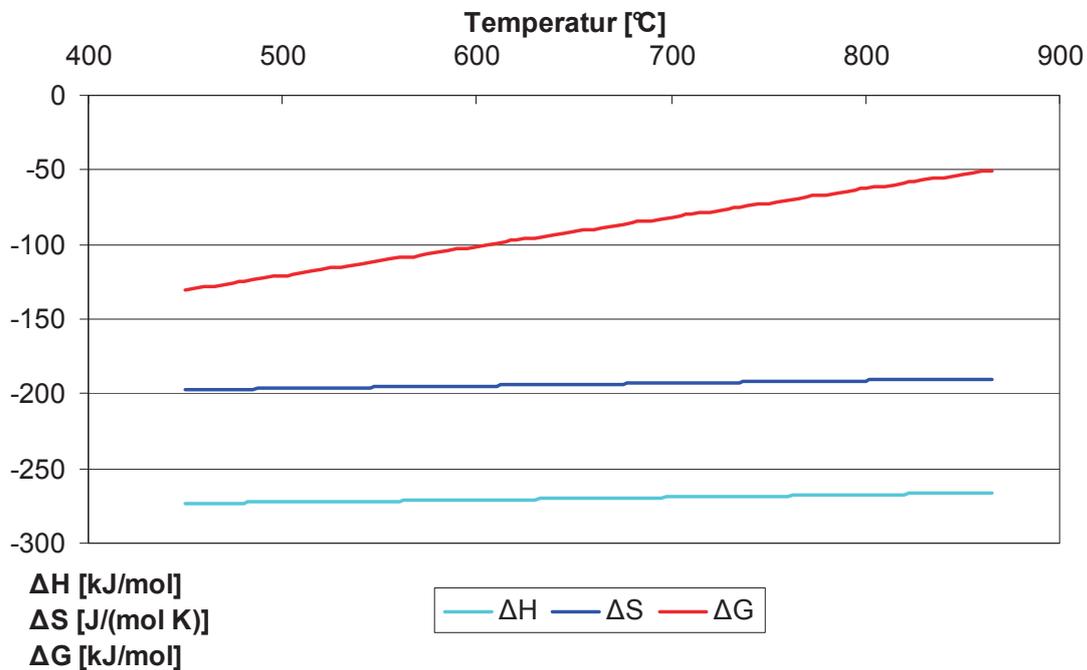


Abb. 3.7: Thermodynamischer Daten für die Bildung von SnS₂

3.2 Chemische Eigenschaften von Zinnsulfiden

SnS und SnS₂ können auf verschiedenste Weise über chemische Reaktionen (pyrometallurgisch oder hydrometallurgisch) hergestellt werden. In diesem Kapitel erfolgt die Beschreibung der wichtigsten chemischen Eigenschaften.

3.2.1 Chemische Eigenschaften von Zinnmonosulfid

In der Tabelle 3.3 sind die stöchiometrischen Kennwerte für Zinnmonosulfid zusammengefasst.

Chemische Größe SnS	Daten	Bemerkung
Molmasse [g/mol]	150,76	
Zinn-Oxidationsstufe	+2	
Sn [Gew.-%]	78,73	stöchiometrisch definierte α-Phase
Prozentueller Anteil S [Gew.-%]	21,27	stöchiometrisch definierte α-Phase

Tab. 3.3: Chemische Kennwerte von SnS [14]

3.2.1.1 Reaktion mit Gasen

Beim Mahlen an der Luft bei Raumtemperatur wird SnS nicht oxidiert, jedoch erfolgt bei Proben mit vermindertem Schwefelgehalt ein Einbau von O²⁻ an Stelle von S²⁻ ins Gitter [14].

Bei 300 °C unter Luftatmosphäre ist das ursprüngliche SnS von einer Schicht aus SnS₂ und SnO₂ umgeben, der eine Schicht aus reinem SnO₂ folgt. Weiters sind Sn₂S₃ und Spuren von metallischem Zinn detektierbar. Bei Temperaturen oberhalb 800 °C werden alle Phasen praktisch vollständig zu SnO₂ oxidiert, wobei der Schwefel als SO₂ entweicht [14].

Atomarer Wasserstoff reduziert SnS. Beim Erhitzen im H₂-Strom wird SnS zu H₂S und Sn zersetzt. Die H₂S-Bildung nimmt mit steigender Temperatur zu [14].

SnS reagiert mit Fluor schon bei Raumtemperatur unter der Bildung von SnF₄. Bei 400 bis 500 °C ist die Reaktion äußerst heftig. Mit Brom bildet sich unter mäßiger Wärmeentwicklung SnBr₂ und Sn₂Br₂. Beim Verreiben mit Iod entstehen SnI₂ und S [14].

Im Temperaturbereich zwischen 400 und 800 °C reagiert SnS mit SO₂ zu SnSO₄ und SnO₂. Daneben entsteht auch SnS₂ und geringere Mengen metallisches Zinn. Oberhalb von 800 °C ist kein SnSO₄ mehr nachzuweisen. Bei diesen Temperaturen entsteht vorwiegend SnO₂ [14].

3.2.1.2 Reaktion mit Wasser

Zinnmonosulfid ist in Wasser praktisch nicht löslich. Das Löslichkeitsprodukt bei 25 °C wird in der Literatur mit $1 \cdot 10^{-26}$ bis $1,15 \cdot 10^{-27}$ mol/l angegeben [14].

3.2.1.3 Reaktion mit Basen

Zwischen -33 °C und 110 °C wird SnS in flüssigem Ammoniak unter Luftabschluss nicht aufgelöst. In konzentrierter NH₃-Lösung unter Luftatmosphäre erfolgt jedoch eine Umsetzung zu SnS₂ und SnO₂-Hydrat. In 2n-NaOH löst sich Zinnmonosulfid hingegen sehr leicht [14].

3.2.1.4 Reaktion mit Säuren

Salpetersäure zersetzt Zinnmonosulfid unter Abscheidung von SnO₂-Hydrat, verdünnte Salzsäure löst SnS bereits bei tiefen Temperaturen auf. Bei höherer Temperatur erfolgt die Reaktion der Säure mit Zinnmonosulfid schneller. In 3n- bis 4n-HCl wird SnS vollständig aufgelöst. Gasförmige HCl greift SnS erst beim Erwärmen unter Bildung von H₂S und SnCl₂ an. Mit konzentrierter HClO₃-Lösung reagiert SnS unter Aufglühen [14].

3.2.1.5 Reaktion mit anderen anorganischen Verbindungen

In einer Na₂S-Lösung wird SnS bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre zu Thiosalzen umgesetzt, wobei ein Austausch des Schwefels stattfindet [14].

Zinnmonosulfid ist leicht löslich in Ammoniumpolysulfidlösungen unter Oxidation zu SnS₂ und Bildung von Thiostannat bzw. in Monoethanolaminpolysulfidlösung [14].

CdSO₄- und CuSO₄-Lösungen zersetzen SnS vollständig. ZnSO₄-Lösungen hingegen greifen Zinnmonosulfid nicht an [14].

3.2.2 Chemische Eigenschaften von Zinndisulfid

In der Tabelle 3.4 sind die stöchiometrischen Kennwerte für Zinndisulfid zusammengefasst.

Chemische Größe SnS ₂	Daten	Bemerkung
Molmasse [g/mol]	182,842	
Zinn-Oxidationsstufe	+4	
Sn [Gew.-%] Prozentueller Anteil	64,92	stöchiometrisch definierte α-Phase
S [Gew.-%]	35,08	stöchiometrisch definierte α-Phase

Tab. 3.4: Chemische Kennwerte von SnS₂ [14]

3.2.2.1 Reaktion mit Gasen

SnS_2 ist bei Raumtemperatur an der Luft beständig. Bei zweistündigem Erhitzen an der Luft wird es bei 200 – 400 °C partiell, bei 500 °C volls tändig zu SnO_2 oxidiert. Diese Reaktion wird auch als Röstung bezeichnet [14].

Wasserstoff reduziert SnS_2 bei 210 °C innerhalb von 8 Stunden zu SnS , bei 550 °C binnen 4 Stunden zu metallischem Zinn [14].

Während mit Fluor bis 100 °C keine Reaktion stattfindet, wird SnS_2 oberhalb 200 °C vollständig zu SnF_4 umgesetzt [14].

Mit Chlor entsteht bereits bei Raumtemperatur $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{SnCl}_4$, während mit Iod keine Umsetzung erfolgt [14].

3.2.2.2 Reaktion mit Wasser

Zinndisulfid löst sich in Wasser nur sehr geringfügig. Das Löslichkeitsprodukt bei 25 °C beträgt $1,13 \cdot 10^{-6}$ mol/l und steigt bei Temperaturerhöhung an. Bei frisch gefälltem Zinndisulfid erhöht sich die Löslichkeit von 2,4 mg/ml Wasser bei 26 °C über 4,6 mg/ml bei 40 °C auf 26,9 mg/ml bei 60 °C [14].

3.2.2.3 Reaktion mit Basen

Im flüssigen Ammoniak ist SnS_2 zwischen - 78 und 110 °C kaum löslich. Das Lösungsvermögen steigt jedoch mit dem Verdünnungsgrad der Lösung an [14].

Generell besteht aber eine Löslichkeit von kristallinem SnS_2 gegenüber heißen alkalischen Lösungen, jedoch ist diese gegenüber kalten Laugen nur gering. Bei pH = 8 liegt die Löslichkeit unter 10^{-5} g/l Sn und steigt dann von $2,0 \cdot 10^{-5}$ bei pH = 9 linear auf $1,4 \cdot 10^{-2}$ g/l Sn bei pH = 12. Die abgeschreckte Hochtemperaturform $\beta\text{-SnS}_2$ ist in Laugen schwerer löslich als die Modifikation unter Normalbedingungen, $\alpha\text{-SnS}_2$. SnS_2 geht nach der Reaktionsgleichung 3.6 in Lösung [14].



Bei der Reaktion mit KOH in Ethanol scheidet sich $\text{KSn}(\text{OH})\text{S}_2$ in Form eines schweren, in Ethanol unlöslichen, aber in Wasser leicht löslichen Öls ab.

3.2.2.4 Reaktion mit Säuren

Gut kristallisiertes $\alpha\text{-SnS}_2$ ist in verdünnten Säuren bei niedrigen Temperaturen praktisch unlöslich, frisch gefälltes dagegen löst sich bei 26 °C bereits in überschüssiger 5n-HCl

vollständig auf. Die Löslichkeit steigt mit zunehmender Säurekonzentration (abnehmenden pH-Wert) und Temperatur an [14].

In Königswasser löst sich α -SnS₂ leicht unter Abscheidung von SnO₂. Es zeigt sich, dass β -SnS₂ schwieriger unter gleichen Bedingungen aufzulösen ist als β -SnS₂ [14].

Gefälltes Zinndisulfid reagiert mit konzentrierter HClO₃-Lösung unter Aufglühen [14].

3.2.2.5 Reaktion mit anderen anorganischen Verbindungen

Mit warmer CuCl₂-Lösung reagiert SnS₂ vollständig, mit CuCl-Lösung unvollständig zu SnCl₄ und CuS bzw. Cu₂S [14].

In alkalischer Lösung mit einer konstant gehaltenen H₂S-Konzentration steigt die Löslichkeit für Zinndisulfid mit steigendem pH-Wert im basischen Bereich [14].

SnS₂ reagiert mit KNH₂ in flüssigem Ammoniak langsam bei - 33 °C, schnell er bei 60 °C im Einschlussrohr zu K₄SnS₂(NH₂)₄ [14].

Zinndisulfid wird von saurer, verdünnter KMnO₄-Lösung zu SnO₂ und SO₄²⁻ oxidiert [14].

4. Herstellung von Zinnmonosulfid durch mechanische Fusion

Die Mechanofusion ist eine chemische Reaktion zweier oder mehrerer pulverförmiger Reaktanden in einem Mahlaggregat durch Einwirkung von Druck-, Prall- und Scherkräften [22].

Die Technik der mechanischen Fusion bzw. mechano-chemischen Synthese wurde 1989 erstmals publiziert. Die Theorie der chemischen Umsetzung diverser Ausgangsstoffe resultierte aus der bereits bekannten Technik des mechanischen Legierens, wobei ablaufende chemische Reaktionen zwischen Feststoffen und Feststoffen bzw. Flüssigkeiten untersucht wurden. Eine Verifizierung der Thesen erfolgte durch Versuche in einer Kugelmühle, bei denen Kalzium CuO zu metallischem Kupfer reduzierte [23].

Der spezifische Temperaturbereich, in dem die mechanische Fusion stattfinden soll, muss durch Heizen bzw. Kühlen so eingestellt werden, dass die Edukte und Produkte ihren festen Aggregatzustand beibehalten, da die chemischen Reaktionen über Feststoff-Feststoff Kollisionsvorgänge ablaufen [22] [23].

Die treibenden Kräfte bei der Mechanofusion sind die freie Reaktionsenthalpie ΔG , die Verringerung der Oberflächenenergie durch die Schaffung von Partikel-Partikel-Kontakten, Adhäsionsvorgänge an den Partikeloberflächen und die durch den Mahlprozess eingebrachte mechanische Energie (Prall-, Druck- und Scherkräfte). Weiters helfen Gitterdefekte der Edukte bei der reaktiven Umsetzung, indem sie als chemisch reaktive Zonen wirken [22] [23] [24].

Der Mechanofusions-Prozess kann in folgende drei Schritte unterteilt werden [22]:

- Deagglomeration der chargierten Edukte und Annäherung der Gast- und Kernpartikel
→ Erhöhung der Oberflächenenergie (siehe Abb. 4.1 Abschnitt 1)
- Adhäsion der Gastpartikel an der Kernoberfläche
→ Erhöhung der Reaktionsoberfläche durch mechanische Deformation; Bildung von chemischen Brücken; Verringerung der Oberflächenenergie (siehe Abb. 4.1 Abschnitt 2)
- Fusion der dicht angelagerten Gastpartikel zu einer dichten Schale um den Kern
→ weitere Verringerung der Oberflächenenergie (siehe Abb. 5.1 Abschnitt 3)

Prinzipiell ist aus diesen Prozessen ableitbar, dass die Fusion erst bei entsprechender Beanspruchung (mechanische Energie) der Pulverschüttung durch Verringerung der freien Oberflächenenergie erreicht werden kann [22].

In Abbildung 4.1 sind diese Prozesse qualitativ der Oberflächenenergie gegenübergestellt.

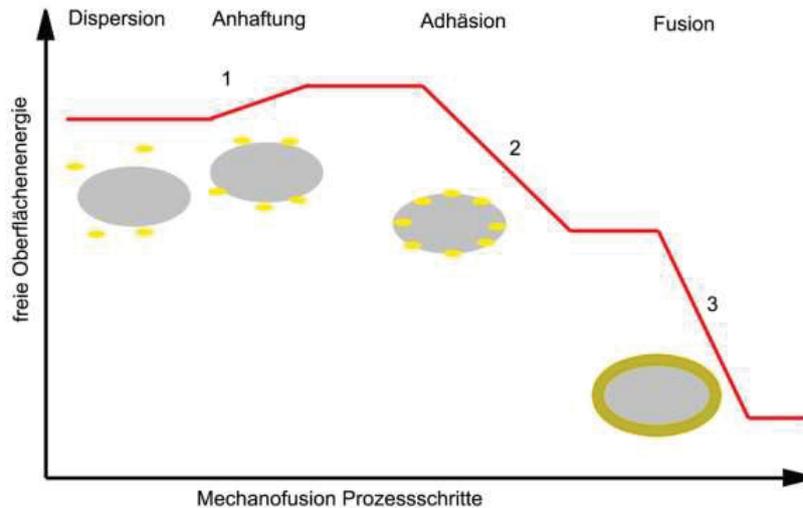


Abb. 4.1: Prozessrelevante Schritte der Mechanofusion [22]

Vor allem die Adhäsion als physikalischer Vorgang der Partikelannäherung spielt bei der Mechanofusion eine entscheidende Rolle. Ursache der Adhäsion sind zwischenmolekulare Kräfte, die zwischen den Schwefel- und den Zinnmolekülen wirken und so eine gegenseitige, mechanisch trennbare Bindung hervorrufen.

Generell kann eine Adhäsion dann zuverlässig herbeigeführt werden, wenn sich durch mechanische Beanspruchung von außen die Partikel einander annähern und so ihren energieärmsten Kontaktzustand finden [22].

Als Maß für die Bindung zwischen zwei Partikel verwendet man die Grenzflächenbruchenergie, die jener Energie entspricht, die aufgewendet werden muss, um eine Adhäsion aufzubrechen [22].

Die Grenzflächenbruchenergie wird erhöht durch [22]:

- steigende Adhäsionsenergie
- höhere Bruchzähigkeit der Edukte
- geringerem Elastizitätsmodul der Edukte
- höhere Duktilität der Edukte

Kleine Gastpartikel sind weniger anfällig gegen das Aufbrechen der Adhäsion, da sie volumenbezogen höhere Kontaktflächen aufweisen und kleinere Angriffsflächen für die mechanische Krafteinwirkung (höhere Flächenpressung) haben [22].

Nachdem die Adhäsion der Gastpartikel auf dem Kernmaterial erfolgt ist, kann die eigentliche Fusion, die durch eine Vielzahl schnell aufeinanderfolgender, kurzzeitiger Partikelkontakte aus Prall-, Druck- und Scherbeanspruchung charakterisiert ist, stattfinden. Dabei entstehen hohe Kontakttemperaturen, die jedoch auf sehr kurze Zeitintervalle und lokale, sehr kleine Volumina begrenzt sind. Um eine Reaktion einleiten zu können, muss diese Temperatur über der Zündtemperatur der Mischung liegen. Die Zündtemperatur ist

eine Funktion der Enthalpieänderung und der mikrostrukturellen Parameter (Partikelgröße und Kristallgröße). Da die Partikelgröße mit fortschreitendem Mahlvorgang reduziert wird, sinkt auch die Zündtemperatur. Während der zeitlich begrenzten Fusion ist eine Umlagerung von Atomen möglich. Für Langzeitprozesse wie Kornwachstums- bzw. Kristallisationsvorgänge ist dieser lokale Temperatureinfluss aber zu kurz und daher bilden sich nanokristalline Phasen [22] [23].

Wie bereits erwähnt, sind die treibenden Kräfte die hohe spezifische Oberfläche und die große Oberflächenenergie der Gastpartikel, die beide hauptsächlich mit der Partikelgröße korrelieren. Somit steigt mit abnehmender Gastpartikelgröße die Eignung zur Bildung einer dichten Beschichtung. Weiters gibt die Schmelztemperatur der Edukte Auskunft über die Sinterneigung und kann somit zur Abschätzung der Fusionsneigung der Stoffe herangezogen werden [22].

Vorausgesetzt es erfolgt eine sukzessive Zuführung der Gastpartikel zur sich aufbauenden Schicht, kann diese theoretisch unbegrenzt anwachsen. Es bilden sich jedoch mit zunehmender Schichtdicke Fehlstellen und Risse in der Beschichtung, die zum Abbrechen der Schicht führen. Dieser Effekt ist durch die Bruchzähigkeit der Gastpartikelschicht geprägt. Je höher diese ist, umso dicker kann der Schichtaufbau erfolgen.

Eine positive Beeinflussung der Bruchzähigkeit ist durch Zugabe und Einlagerung von geeigneten Additiven in die Schicht möglich [22].

Für die mechanische Fusion von Zinn und Schwefel zu SnS und SnS₂ werden folgende Aggregate in diversen Literaturstellen angegeben [22] [25] [26] [27]:

- Mechano Fusion AMS[®]- und NOBILTA[®]-System der Firma Alpine-Hosokawa
- Kugelmühle
- Planetenmühle mit Mahlhilfen (Stahl- bzw. Keramikugeln)
- Exzenter-Schwingmühle

Abhängig von dem verwendeten Fusionsaggregat haben folgende prozessrelevante Parameter einen entscheidenden Einfluss auf die mechanische Fusion [23]:

- Mahltemperatur
- Umfangsgeschwindigkeit
- Gewichtsverhältnis der Mahlkugeln zur Pulverfüllung (bei Kugelmühlen)
- Reagenzien zur Prozessstabilisierung (nötig bei sehr duktilen Edukten)
- Stöchiometrieverhältnis der Edukte
- Korngrößenverteilung der Edukte
- Mahlkörperdurchmesser (bei Kugelmühlen)
- Gasatmosphäre (in der Regel N₂ oder Ar)

Es zeigt sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. die Reaktivität zwischen den Edukten bei Erhöhung des Gewichtsverhältnisses der Mahlkugeln zur Pulverfüllung und des Mahlkörperdurchmessers ansteigt. Grund hierfür ist die höhere Pulvertemperatur und somit herabgesetzte Reaktionszeit infolge diverser Reibvorgänge und die Übertragung eines größeren Impulses bei der Kollision eines Pulverpartikels mit dem Mahlkörper bzw. der Mahlkörper untereinander [23].

Eine geringe Zugabe von Prozess-Stabilisierungs-Reagenzien erhöht die Reaktionszeit, eine vermehrte Zugabe verhindert sogar die Reaktion zwischen den Ausgangsstoffen [24].

Kann das Produkt in mehreren stöchiometrisch definierten Modifikationen vorliegen, so wie es bei Zinn und Schwefel möglich ist, erfolgt die Einstellung der Produktstöchiometrie über das Stöchiometrieverhältnis der Edukte. Soll z.B. Zinnmonosulfid hergestellt werden, so ist eine Mischung aus 79 Gew.-% Sn und 21 Gew.-% S, bei Zinndisulfid eine Mischung aus 65 Gew.-% Sn und 35 Gew.-% S einzustellen.

Generell ist vor allem bei kubisch-flächenzentrierten Metallen eine starke Agglomerationsneigung zu erkennen, die jedoch nicht nur auf die Kristallcharakteristik bezogen werden darf. Es treten hierbei Agglomerate bis zu einer Größenordnung von einigen Millimetern auf. In der Literatur wird auf die Verwendung von Wasserstoffatmosphären bzw. reaktiven Flüssigkeiten wie z.B. Hexan zur Vermeidung von Agglomeraten hingewiesen [28].

4.1 Versuchsaufbau für die mechanische Fusion

Mit drei verschiedenen Versuchsaufbauten erfolgte die Untersuchung der Mechanofusion. Bei zwei Mühlen handelte es sich um die von der Firma Alpine-Hosokawa GmbH (Augsburg/Deutschland) patentierten Mahlaggregate AMS-Lab[®] (EP0349728B, EP0421980B1, EP1498116A1) und NOBILTA[®] (JP2005270955) bei dem dritten um eine Planetenmühle (PM 100) der Firma Retsch GmbH (Haan/Deutschland). Die Versuche mit der Planetenmühle erfolgten an der Montanuniversität Leoben, jene mit den Mühlen der Firma Alpine-Hosokawa am Firmensitz in Deutschland.

4.1.1 Versuchsaufbau der Mahlsysteme AMS-Lab[®] und NOBILTA[®]

Die für die Fusion von Zinn und Schwefel nötige Energie wird bei diesen speziellen Mühlen durch einen besonderen Beanspruchungsmechanismus, bei dem sich hohe Druck- und Scherkräfte überlagern, in die Pulvermischung eingebracht. Dabei können in den mikroskopischen Kontaktbereichen durch die auftretenden Kräfte lokal kurzzeitige Temperaturspitzen auftreten, die zur Fusion von Zinn und Schwefel führen. Das Pulver liegt unter dem Einfluss der Fliehkraft an der Innenwand eines schnell rotierenden, zylindrischen Rotors. Diese vorverdichtete Pulverschicht wird beim Passieren eines feststehenden

Hartmetall- bzw. Edelstahlstatorkopfes mechanisch zusammengedrückt und durch einen verengten Querschnitt gezwungen. Dabei wird durch Gleiten und Abrollen von Pulverschichten aufeinander in der hochverdichteten Schüttung die mechanische Energie auf die Kontaktstellen der Teilchen übertragen. Die Regulierung des Energieeintrages erfolgt über die Drehzahl und die Spaltweite zwischen Rotor und Stator. Weiters ist die Mahldauer für die mechanische Fusion sehr wichtig [22].

Das System AMS-Lab[®] unterscheidet sich vom NOBILTA[®] in der Bauart, der Chargiervorrichtung und der Energie, die eingebracht wird. In der Tabelle 4.1 sind die wesentlichen Unterschiede der beiden Mahlaggregate gegenübergestellt.

Leistungsmerkmale/ Mahlaggregat	AMS-Lab [®]	NOBILTA [®]
Mahltrommelanordnung (Rotor)	vertikal	horizontal
Statoranordnung	horizontal	vertikal
Statoranzahl	1 (Labormaschine) bis mehrere (Produktionsbetrieb)	mehrere
Antrieb	elektrisch drehzahlgesteuert	elektrisch drehzahlgesteuert
Chargenmenge	50 ml bis 200 l	k.A.
Produktion	semi-kontinuierlicher Betrieb	semi-kontinuierlicher Betrieb
Antriebsleistung [kW]	2,2	5,5
Kühlmedium/ Spülgas	Wasser/Stickstoff	Wasser/Stickstoff

Tab. 4.1: Gegenüberstellung der Eigenschaften des AMS-Lab[®]- und NOBILTA[®]-Systems [22]

In den Abbildungen 4.2 bis 4.4 sind das beschriebene Funktionsprinzip und das AMS-Lab[®]- bzw. NOBILTA[®]-System dargestellt.

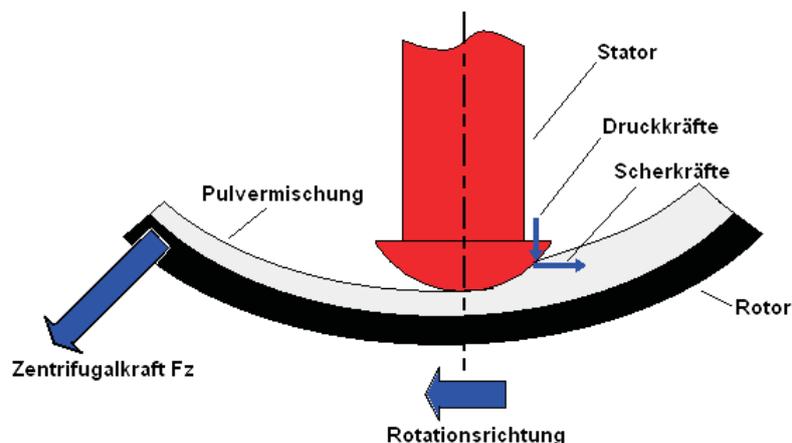


Abb. 4.2: Funktionsprinzip VON AMS-Lab[®] und NOBILTA[®] [22]



Abb. 4.3: Mahlsystem AMS-Lab[®] [22]



Abb. 4.4: Mahlsystem NOBILTA[®] [22]

4.1.2 Versuchsaufbau der Planetenmühle

Bei der Planetenmühle sind, je nach Aggregat, ein Mahlbecher mit Gegengewicht oder mehrere Mahlbecher exzentrisch auf dem Sonnenrad angeordnet. Die Drehbewegung dieses Rades ist gegenläufig zur Mahlbecherdrehung, wobei das Drehverhältnis zur Mahlbecherdrehung 1:-2, 1:-2,5 oder 1:-3 betragen kann. Ein Verhältnis von 1:-1 z.B. bedeutet, dass sich bei jeder Umdrehung des Sonnenrades auch der Mahlbecher genau einmal und zwar in entgegengesetzter Richtung dreht. Je größer das Verhältnis, desto höher ist die eingebrachte Energie. Weiters hat auch die Drehzahl der Planetenscheibe einen wesentlichen Einfluss auf die eingebrachte Energie. Die im stählernen Mahlbecher befindlichen Mahlkugeln werden durch überlagerte Drehbewegungen beeinflusst. Die Mahlkugeln ($\varnothing = 2$ bis 40 mm) bzw. die Mahlbecher ($V = 12$ bis 500 ml) können je nach Anwendungsfall aus Edelstahl, rostfreiem Chrom-Nickel-Stahl, Wolframkarbid, Achat, Sinterkorund oder Zirkonoxid gefertigt sein. Die Geschwindigkeitsdifferenzen zwischen Kugeln und Mahlbechern führen zu einer Wechselwirkung aus Reib- und Prallkräften, wobei hohe dynamische Energien freigesetzt werden und es nicht nur zu einer Mahlwirkung sondern, wie in diversen Literaturen beschrieben, auch zu einer chemischen Umsetzung der pulverförmigen Edukte kommt [145].

Um zu untersuchen, ob bzw. wie intensiv eine mechanische Fusion zwischen den Edukten stattfindet, wurden die Versuche mit der Planetenmühle PM 100 der Firma Retsch GmbH (Übersetzungsverhältnis 1:-2) durchgeführt [29].

In der Tabelle 4.2 sind die Leistungsmerkmale der Planetenmühle PM 100 zusammengefasst.

Leistungsmerkmale			
Aufgabekorngröße [mm]	< 10	max. Sonnenradrehzahl [min^{-1}]	100 - 650
Endfeinheit [μm]	< 1	max. Drehzahl der Mahlbecher [min^{-1}]	1300
max. Aufgabemenge [ml]	220	Antriebsleistung [kW]	0,75
Mahlstellenanzahl	1 (2 bei 12 bis 80 ml)		
Drehzahlverhältnis	1:-2	wirksamer Sonnenraddurchmesser [mm]	141

Tab. 4.2: Leistungsmerkmale der Planetenmühle PM 100 [29]

In den Abbildungen 4.5 bis 4.8 sind die Planetenmühle, die Mahlstelle mit Mahlbecher und Einspannvorrichtung und die Mahlkugeln bzw. -becher dargestellt.



Abb. 4.5: Planetenmühle PM 100 [29]



Abb. 4.6: Mahlbecher mit Einspannvorrichtung [29]



Abb. 4.7: Mahlbecher und -kugeln [29]

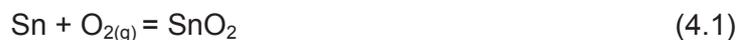


Abb. 4.8: Befüllter Mahlbecher

4.2 Thermodynamische Betrachtung der Reaktionen

Das für die Herstellung von Zinnmonosulfid benötigte Zinnpulver ist in der Regel mit einer SnO₂-Schicht überzogen. Diese bildet sich direkt bei der Verdüsung von flüssigem Zinn mit Pressluft. Verwendet man jedoch Inertgas (Ar, N₂, usw.), so baut sich diese Zinnoxidschicht erst beim Kontakt mit der Luft auf. Der Schwefel wird direkt in Pulverform dem Mahlaggregat zugegeben und bedarf somit keiner vorhergehenden Behandlung. Für die Umsetzung von Zinn und Schwefel ist es notwendig, eine Inertgasatmosphäre einzustellen, da der Luftsauerstoff mit Schwefel zu SO₂ reagiert und somit das Schwefelabbringen verringert.

In der Abbildung 4.9 sind normiert auf ein Mol Schwefel, in der Abbildung 4.10 normiert auf ein Mol Zinn die freien Reaktionsenthalpien der Reaktionsgleichungen 4.1 bis 4.4 für den Temperaturbereich zwischen 20 °C und 500 °C dargestellt. Aus diesen thermodynamischen Berechnungen ist abzuleiten, welche Reaktionen mit Sauerstoff und Schwefel in Abhängigkeit der Temperatur bevorzugt ablaufen. Weiters kann aus den Diagrammen entnommen werden, dass die auch bei höherer Temperatur stabile Zinnoxidschicht die Reaktion zwischen Zinn und Schwefel verhindert. Durch die mechanische Einwirkung der Mahlhilfsmittel (z.B. Hartmetallkugeln) auf die Zinnoxidschicht wird diese deformiert, aufgebrochen, die metallische Reaktionsoberfläche freigelegt und somit die exotherme Reaktion zu SnS ermöglicht.



Anhand der thermodynamischen Berechnungen (siehe Abb. 4.9) ist zu erkennen, dass im definierten Temperaturbereich (zwischen Raumtemperatur und 500 °C) unter idealen thermodynamischen Verhältnissen der Schwefel Zinnoxid nicht reduzieren kann. Das bedeutet der Fusionsprozess wird durch die an den Pulverpartikeln anhaftende Zinnoxidschicht verhindert. Eine Reaktion zwischen Sn und S kann somit nur über Fehlstellen in dieser Schicht ablaufen. Durch mechanisches Einwirken und Deformation der Partikel werden solche Fehlstellen verstärkt gebildet.

Aus der Abbildung 4.10 ist abzuleiten, dass sich Zinn viel stärker an den Sauerstoff als an den vorhandenen Schwefel bindet.

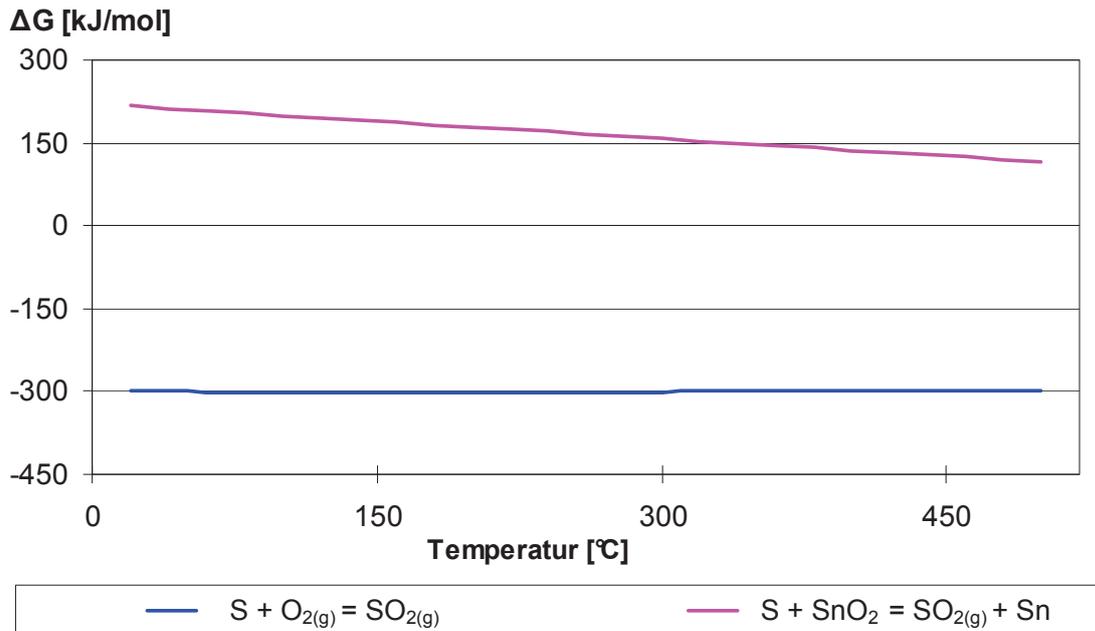


Abb. 4.9: Freie Reaktionsenthalpien normiert auf Schwefel

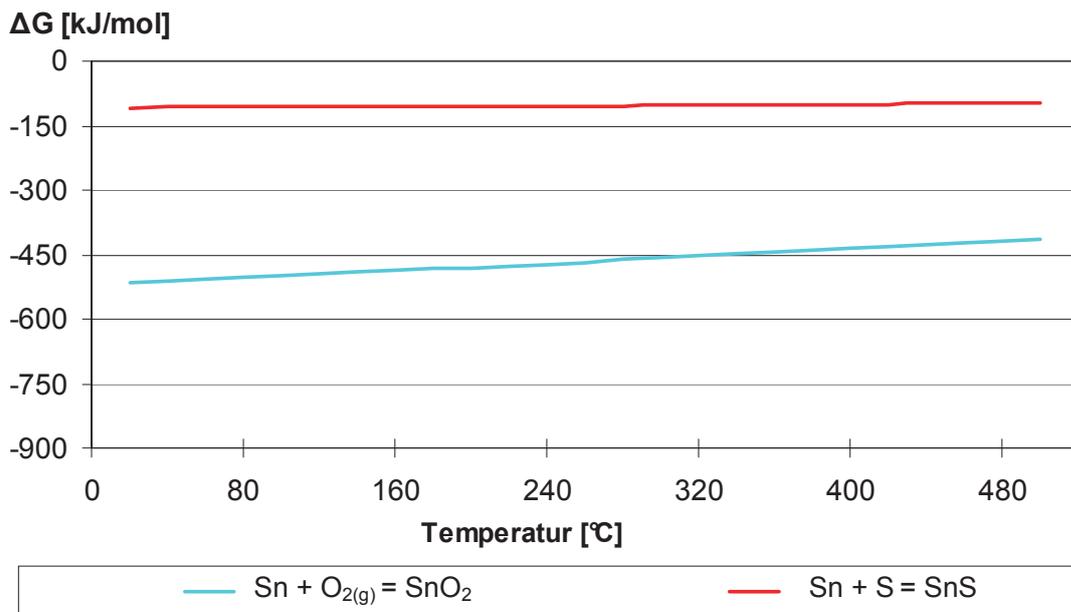


Abb. 4.10: Freie Reaktionsenthalpien normiert auf Zinn

Die in den Abbildungen 4.9 und 4.10 dargestellten Verläufe zeigen in Abhängigkeit der Temperatur die thermodynamisch idealen Werte. In realen Reaktionssystemen ist jedoch eine zusätzliche Betrachtung der Kinetik von essentieller Bedeutung, da die Thermodynamik keine Aussage über die Geschwindigkeit eines Prozesses liefert.

Bei der Mechanofusion liegt der Schwefel im Mittelpunkt der thermodynamischen und kinetischen Betrachtung, da dieser sowohl mit dem Zinn als auch mit dem in der Reaktionsatmosphäre enthaltenen Sauerstoff (Falschlufteintritt) reagieren kann.

Vermutlich wird bei den lokal auftretenden Temperaturspitzen durch die verbesserte Kinetik die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion 4.4 gegenüber der Reaktion 4.3 erhöht, da Schwefel viel leichter in gasförmiger ($T > 445 \text{ °C}$) Form in einer homogenen Reaktion mit Sauerstoff zu SO_2 umgesetzt wird. Damit diese Reaktion ablaufen kann, ist zumindest lokal eine Überschreitung der Zündtemperatur notwendig. Diese beträgt bei einem Sauerstoffpartialdruck von 21,3 kPa (normale Luftatmosphäre) ca. 235 °C , der Flammpunkt 160 °C bis 188 °C . Der Dampfdruck von Schwefel ($T_{b, S} = 445 \text{ °C}$) ist im betrachteten Temperaturintervall größer als der von Zinn ($T_{b, Sn} = 2603 \text{ °C}$) [18] [30].

Da bei der Herstellung von Zinnmonosulfid die Temperatur im Reaktionsraum unterhalb 100 °C gehalten werden soll, um das Aufschmelzen des Schwefels zu verhindern, hat in diesem Bezug eine kinetische Betrachtung der Reaktionen eine besondere Bedeutung. Zusätzlich zu den bereits genannten Faktoren beeinflussen Adhäsionsprozesse bzw. die oberflächenenergiereduzierenden Prozesse die Kinetik der Reaktionen, wodurch die Beurteilung des gesamten Fusionsprozesses sehr komplex wird.

4.3 Diskussion der mechanischen Fusion

Für die Versuche zur Mechanofusion wurden vorab Mischungen mit der stöchiometrischen Zusammensetzung für SnS (79 Gew.-% Sn und 21 Gew.-% S) und SnS_2 (65 Gew.-% Sn und 35 Gew.-% S) hergestellt. Das hierfür verwendete luftverdünnte Zinnpulver wurde mit der Korngrößenverteilungsmessung durch Laserbeugung (CILAS[®]) charakterisiert und wies eine Korngrößenverteilung zwischen 0 und ca. $100 \text{ }\mu\text{m}$ auf, wobei der d_{50} -Wert bei $31,43 \text{ }\mu\text{m}$ (d_{10} -Wert = $9,93 \text{ }\mu\text{m}$; d_{90} -Wert = $62,72 \text{ }\mu\text{m}$) lag. Das Schwefelpulver (CAS 7704-34-9) stammte von der Firma Sigma Aldrich.

Die Detektierung der SnS- bzw. SnS_2 -Phasen im Mahlprodukt erfolgte für jeden Versuch mittels XRD (Röntgendiffraktometrie).

Die Füllmengen der drei Versuche mit dem AMS-Lab[®]-System beliefen sich jeweils auf 2381 g SnS-Mischung mit einer Zusammensetzung entsprechend der von SnS (entspricht einem Volumen von 1206 cm^3). Der Spalt zwischen Stator und Rotor blieb bei den drei Versuchen auf 5 mm eingestellt. Eine durch Spülen in der Mahlkammer eingestellte Schutzgasatmosphäre (Stickstoff) hemmte die Oxidation des Schwefels durch den Luftsauerstoff. Da, wie bereits beschrieben, die Mahltemperatur 100 °C nicht übersteigen darf, verhinderte bei den ersten beiden Versuchen die zugeschaltete Wasserkühlung einen derartigen Temperaturanstieg. Bis auf den Versuch 3, bei dem die Rotordrehzahl sukzessive von 1085 auf 1795 min^{-1} gesteigert wurde, erfolgten die anderen beiden Versuche bei einer mittleren Drehzahl von ca. 1100 min^{-1} .

Alle versuchsrelevanten Parameter sind in der Tabelle 4.3 aufgelistet.

Versuch (SnS-Produktion)	1	2	3
Rotordrehzahl [min^{-1}]	950 - 1103	1085 - 1113	1085 - 1795
Spalt [mm]	5	5	5
max. erreichte Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	46,0	75,4	81,0
max. erreichte Antriebsleistung [kW]	1,09	1,16	1,16
Mahldauer [min]	10	20	30
Schutzgasspülung	ja	ja	ja
Wasserkühlung	ja	ja	nein

Tab. 4.3: Versuchsrelevante Parameter der Versuche mit dem AMS-Lab[®]-System

Bei den Versuchen mit dem AMS-Lab[®]-System zeigte sich eine sehr gute Durchmischung der pulverförmigen Reaktionspartner (aufgrund einer Farbänderung gut zu erkennen; siehe Abb. 4.11 und 4.12) bei gleichzeitiger Verminderung der Korngröße durch Mahlung. Anhand der Diffraktometrie, deren Ergebnis für den Versuch 2 in Abbildung 4.13 zu sehen ist, konnte jedoch keine Zinnmonosulfidphase festgestellt werden. Grund hierfür ist die zu geringe eingebrachte Energie bei einer Antriebsleistung von maximal 1,16 kW.



Abb. 4.11: Zinn-Schwefel-Mischung (für SnS) **Abb. 4.12:** Produkt AMS-Lab[®]-System (Versuch 2)

Bei den Versuchen mit dem NOBILTA[®]-System wurde eine geringere Pulvermenge von jeweils 986 g (entspricht einem Volumen von 500 cm^3) SnS-Mischung mit einer Zusammensetzung entsprechend der von SnS verwendet. Der Spalt zwischen Rotor und Stator blieb unverändert auf 3 mm eingestellt, um hohe Spannungen und somit ausreichend Energie in die Mischung einzubringen. Mit der Erhöhung der Rotordrehzahl auf 1750 min^{-1} sollte zusätzlich noch mehr Energie eingebracht werden.

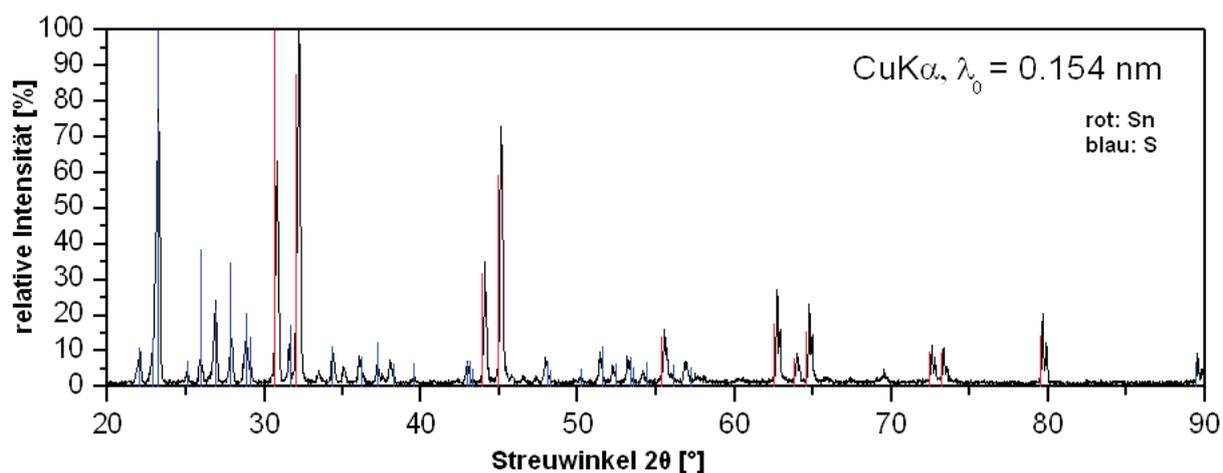


Abb. 4.13: XRD-Analyse für das Mahlprodukt AMS-Lab® (Versuch 2)

In der Tabelle 4.4 sind alle versuchsrelevanten Parameter eingetragen.

Versuch (SnS-Produktion)	4	5	6
Rotordrehzahl [min^{-1}]	1714 - 1886	1714	1749
Spalt [mm]	3	3	3
max. erreichte Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	43,6	40,1	53,8
max. erreichte Antriebsleistung [kW]	2,95	2,65	2,74
Mahldauer [min]	5	10	11
Schutzgasspülung	ja	ja	ja
Wasserkühlung	nein	ja	ja
Anmerkung	vorzeitiger Versuchsabbruch		vorzeitiger Versuchsabbruch

Tab. 4.4: Versuchsrelevante Parameter der Versuche mit dem NOBILTA®-System

Äquivalent zu den Versuchen mit dem AMS-Lab®-System konnte auch bei der mit dem NOBILTA®-System eingebrachten höheren Energie keine Zinnmonosulfid-Phase erzeugt werden. Das Mahlprodukt war lediglich gut durchmischt bzw. gemahlen. Die XRD detektierte bei den drei Versuchen nur Schwefel und Zinn. Weiters verflüssigte sich bei den Versuchen 4 und 6 durch lokal aufgetretene Temperaturspitzen der Schwefel, was zu einem Zusammenpacken bzw. Verkleben der Mischung und in weiterer Folge zum Blockieren des Rotors führte (siehe Abb. 4.14).



Abb. 4.14: Produkt NOBILTA[®]-System (Versuch 4)

Es ist somit davon auszugehen, dass mit diesen beiden Systemen, unter Berücksichtigung der beschriebenen Leistungskennzahlen, eine Herstellung von Zinnmonosulfid respektive Zinndisulfid nicht möglich ist, da nur bei einer weiteren Erhöhung der für die Mechanofusion nötigen einzubringenden Energie eine Fusion zwischen Zinn und Schwefel gegeben ist.

Zur Untersuchung der mechanischen Fusion mit der Planetenmühle PM 100 erfolgten Versuche sowohl in Richtung der Produktion von Zinnmonosulfid als auch der Herstellung von Zinndisulfid, da der Energieeintrag für die Herstellung beider Produkte ausreichend sein müsste.

Der Mahlbecher ($V = 500 \text{ ml}$) wurde für jeden Versuch zu jeweils einem Drittel mit Stahlkugeln ($\varnothing = 20 \text{ mm}$; 12 Kugeln) und einer Mischung aus Zinn und Schwefel, das entspricht einem Gewicht von 150 g , befüllt. Die bei den Versuchen variablen Parameter waren einerseits die Drehzahl der Planetenscheibe, die von 0 bis 650 min^{-1} stufenlos eingestellt werden kann, und andererseits die Mahldauer.

In den Tabellen 4.5 und 4.6 sind die Parameter der einzelnen Mahlversuche für die Herstellung von Zinnmonosulfid und Zinndisulfid dargestellt.

Versuch (SnS)	1	2	3	4	5	6
Planetenscheiben-Drehzahl [min^{-1}]	450	450	450	650	650	650
Mahldauer [min]	30	60	120	30	60	120
Anmerkung	-	geringe Agglomeration	geringe Agglomeration	Agglomeration	gute Rieselfähigkeit	gute Rieselfähigkeit

Tab. 4.5: Versuchsrelevante Parameter der Versuche mit der Planetenmühle PM 100 für SnS

Versuch (SnS ₂)	7	8	9	10	11	12
Planetenscheiben- Drehzahl [min ⁻¹]	450	450	450	650	650	650
Mahldauer [min]	30	60	120	30	60	120
Anmerkung	starke Agglo- meration	starke Agglo- meration	Agglo- meration	teigige Masse	teigige Masse	starke Agglo- meration

Tab. 4.6: Versuchsrelevante Parameter der Versuche mit der Planetenmühle PM 100 für SnS₂

Es zeigte sich bei der Charakterisierung der Mahlprodukte, dass generell bei einer Drehzahl der Planetenscheibe von 450 min⁻¹ keine SnS- bzw. SnS₂-Phasen gebildet wurden. Das Mahlprodukt war, wie bei den vorhergegangenen Versuchen mit den Systemen der Firma Alpine Hosokawa, dunkler und besser durchmischt. Vorwiegend bei den Versuchen mit SnS₂-Mischungen mit einer Zusammensetzung entsprechend der von SnS₂ zeigte sich eine starke Verfestigung des Mahlproduktes unter Bildung einer nur sehr schwer entfernbaren Schale an der Mahlbehälterinnenwand (siehe Abb. 4.15). Bei den restlichen Experimenten konnte teilweise eine deutliche Agglomerationsneigung festgestellt werden. Dies äußerte sich in der Bildung von festeren Pulverbällchen in der Mahlproduktschüttung (siehe Abb. 4.16). Die Erklärung für diese Pulveragglomeration erfolgte bereits bei der Diskussion der Ergebnisse für die Mahlaggregate der Firma Alpine Hosokawa. Zu erwähnen ist jedoch, dass bei den Versuchen mit SnS₂-Mischungen mit einer Zusammensetzung entsprechend der von SnS₂ diese Effekte, die zur Agglomeration führen, durch die größere Schwefelmenge verstärkt wurden.



Abb. 4.15: Produkt PM 100 (Versuch 12)



Abb. 4.16: Pulveragglomerat (Versuch 3)

Durch die Erhöhung der Drehzahl der Planetenscheibe von 450 min^{-1} auf 650 min^{-1} wurde nun erfolgreich bei den Versuchen 5 und 6 Zinnmonosulfid hergestellt. Optisch ist diese Fusion von Zinn und Schwefel, wie in der Abbildung 4.17 dargestellt, gut durch den sehr deutlichen Farbumschlag gegenüber der Ausgangsmischung und der hervorragenden Rieselfähigkeit zu erkennen. In der Abbildung 4.18 ist die XRD-Analyse mit der detektierten SnS-Phase für den Versuch 6 dargestellt. Weiters ist durch das positive XRD-Ergebnis bewiesen, dass es sich bei der vorliegenden SnS-Phase um eine kristalline Form handelt.

Die Versuche mit einer SnS_2 -Mischung entsprechend der Zusammensetzung von SnS_2 zeigten, dass trotz einer Erhöhung der Drehzahl kein Zinndisulfid mit der Planetenmühle herstellbar ist.



Abb. 4.17: SnS-Pulver (Versuch 6)

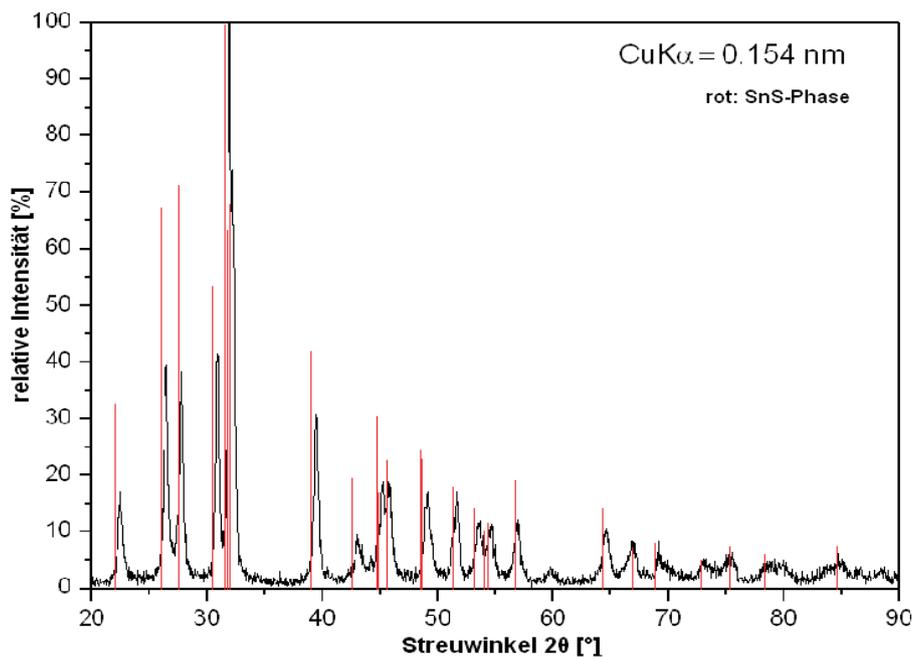


Abb. 4.18: XRD-Analyse für das Mahlprodukt PM 100 (Versuch 6)

Die zusätzlich durchgeführten REM-Analyse verifizierten die XRD-Ergebnisse.

Die Abbildung 4.19 zeigt die REM-Aufnahmen (Mapping-Aufnahme und Vergrößerung eines SnS-Kornes) des Mahlproduktes vom Versuch 6 mit den farblich differenziert dargestellten Elementen Zinn (grün) und Schwefel (rot). Weiters ist sehr gut die feine Verteilung der beiden Elemente im stöchiometrischen Verhältnis ($\text{Sn} : \text{S} = 79 : 21$) zu erkennen, d.h. dass sich die Zinn- mit den Schwefelpartikel vollständig in SnS-Partikel umgewandelt haben, ohne lokal eine größere Sättigung (Seigerung) an Zinn oder Schwefel zu bilden.

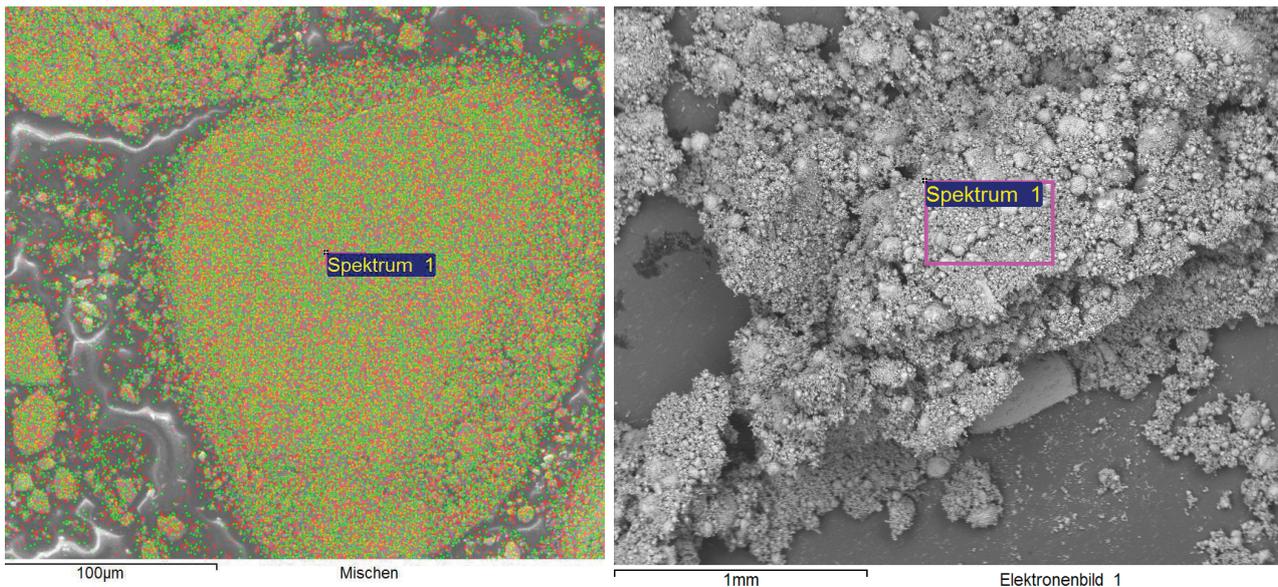


Abb. 4.19: REM-Aufnahmen für das Mahlprodukt PM 100 (Versuch 6)

Die auf SnS positiv untersuchten Pulver der Versuche 5 und 6 zeigen bei der Analyse der Korngrößenverteilung mit CILAS[®] erstens eine deutliche Verringerung der Korngröße und zweitens ein fast deckungsgleiches Profil. Es gilt somit als gesichert, dass die mechanische Fusion von Zinn und Schwefel im Mahlaggregat zu keiner generellen Vergrößerung der Partikel führt, sondern vielmehr das spröde Bruchverhalten der SnS-Phase eine Aufmahlung begünstigt.

In Abbildung 4.20 ist die Korngrößenverteilung des verwendeten Zinnpulvers, in der Abbildung 4.21 die des Mahlproduktes von Versuch 6 dargestellt.

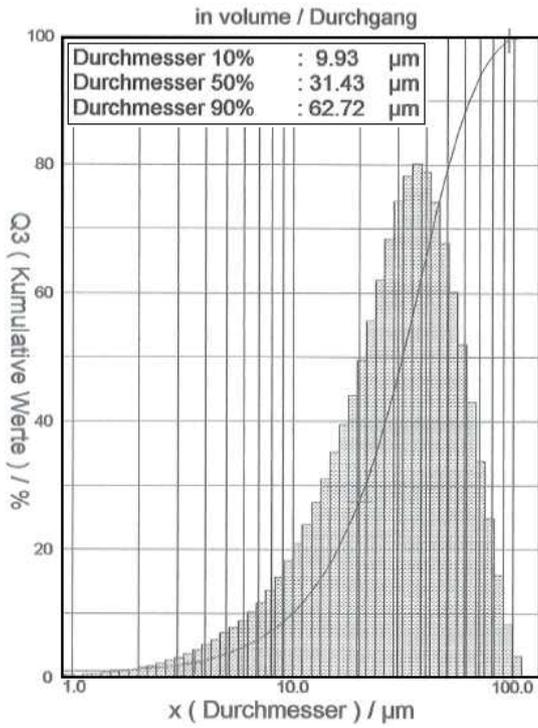


Abb. 4.20: CILAS[®]-Analyse Sn-Pulver

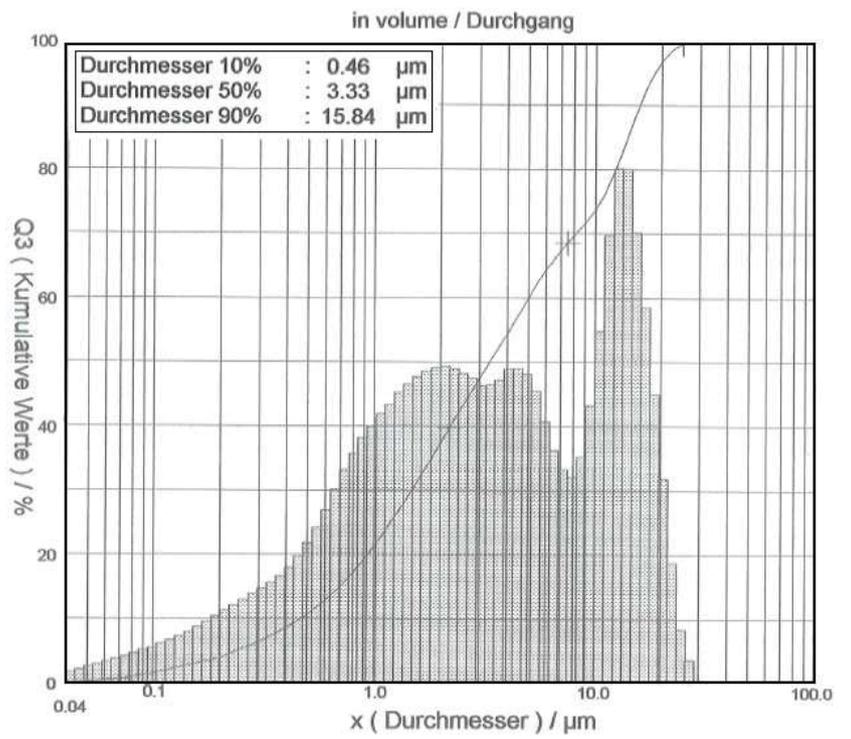


Abb. 4.21: CILAS[®]-Analyse SnS-Pulver (Versuch 6)

5. Pyrometallurgische Herstellung von Zinnmonosulfid

Gegenstand dieses Kapitels ist die Untersuchung und Charakterisierung zweier unterschiedlicher Methoden bei denen pulverförmiger Schwefel in ein flüssiges Zinnbad eingebracht wird. Im Fokus der Untersuchungen liegt das Schwefelausbringen, welches bei stöchiometrischer Zugabe von Schwefel charakterisiert und durch Prozessvariation maximiert werden soll. Auf den Ergebnissen aufbauend ist in weiterer Folge eine Abschätzung über die Schwefelmenge, die der Zinnschmelze zugegeben werden muss um bei gegebener Zinnmenge aus dem jeweiligen Verfahren eine reine SnS-Schmelze zu erhalten, möglich. Weiters soll untersucht werden, wie stark die Temperatur durch die exotherme Reaktion des Schwefels mit dem Zinn in der Schmelze ansteigt, um Abschätzungen treffen zu können, ob eventuell Kühlmaßnahmen notwendig sind. Eine Beurteilung, welche Verfahrensvariante mit den getroffenen Zusatzmaßnahmen am wenigsten SO₂-Emissionen verursacht bzw. die relativ rasche Umsetzung von Zinn mit Sauerstoff zu Zinnoxid weitgehend unterbindet, ist ebenfalls Thema dieses Kapitels. Die abschließende Betrachtung der anlagentechnischen Gegebenheiten zur Überführung der SnS-Schmelze in ein kundenspezifisches pulverförmiges Produkt ermöglicht den Sprung in Richtung der SnS-Pulverherstellung.

5.1 Versuchsaufbau für die pyrometallurgische Herstellung von Zinnmonosulfid

Für die Untersuchung der pyrometallurgischen Herstellung von Zinnmonosulfid erfolgte eine nähere Betrachtung folgender zwei Techniken für den Schwefeleintrag:

- Einrührtechnik ohne Abdeckpulver (Schwefel)
- Einrührtechnik mit Abdeckpulver (Schwefel-Grafit-Mischung)

Als Schmelzaggregat wurde ein kipperbarer Induktionstiegelofen der Firma ITG mit einer maximalen Nennleistung von 80 kW mit einem eingesetztem Grafitriegel der Firma Mammut ($V = 6,8 \text{ dm}^3$; $d_i = 17 \text{ cm}$; $h = 30 \text{ cm}$) genutzt.

Die für die Versuche verwendeten Rohmaterialien waren Reinzinn (99,90 %; 25 kg Barren), pulverförmige Schwefel der Firma Sigma Aldrich und als Abdeckmaterial Grafitpulver. Das Abdeckpulver sollte einerseits einen Schutz gegen den Luftsauerstoff bieten (Krätzebildung) bzw. andererseits das Einrühren des Schwefels in das flüssige Zinnbad unterstützen und somit das Schwefelausbringen erhöhen.

Das vertikal verschiebbare Rührsystem bestand aus einem steuerbaren Elektromotor mit Stirnrad-Getriebe (Übersetzungsverhältnis 1 : 2,79) und einem mit Bornitrid geschichtetem Dreischaufelrührer, gefertigt aus hochtemperaturfesten Cr-Stahl (ASTM 316). Es zeigte sich, dass bei einer Rührerdrehzahl von ca. 85 min^{-1} eine optimale Badbewegung vorliegt.

Die im flüssigen Zinnbad induzierten Ströme und die daraus resultierende Badbewegung unterstützt zusätzlich die Zwangskonvektion und somit das Einbringen des pulverförmigen Schwefels.

Damit die entstehende SnS-Schmelze im Tiegel ausreichend dünnflüssig vorliegt, um das weitere Einrühren des Schwefels respektive der Schwefel-Grafit-Mischung nicht zu behindern, wurden beide Versuche bei einer Badtemperatur von $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Temperaturregelung bzw. -überwachung erfolgte durch ein an die Induktionstiegelofen-Steuereinheit gekoppeltes, im Grafitiegel positioniertes Thermoelement (Typ-K).

Um die SO_2 -Kontamination in der Versuchshalle gering zu halten, war auf dem Induktionstiegelofen eine primäre Absaugvorrichtung angebracht, die vor allem den Schwefelabbrand (SO_2), aber auch die weiß rauchenden Zinnoxidschwaden (tritt verstärkt ab ca. $900 \text{ }^\circ\text{C}$ Badtemperatur auf) unmittelbar an der Grafitiegelöffnung absaugte.

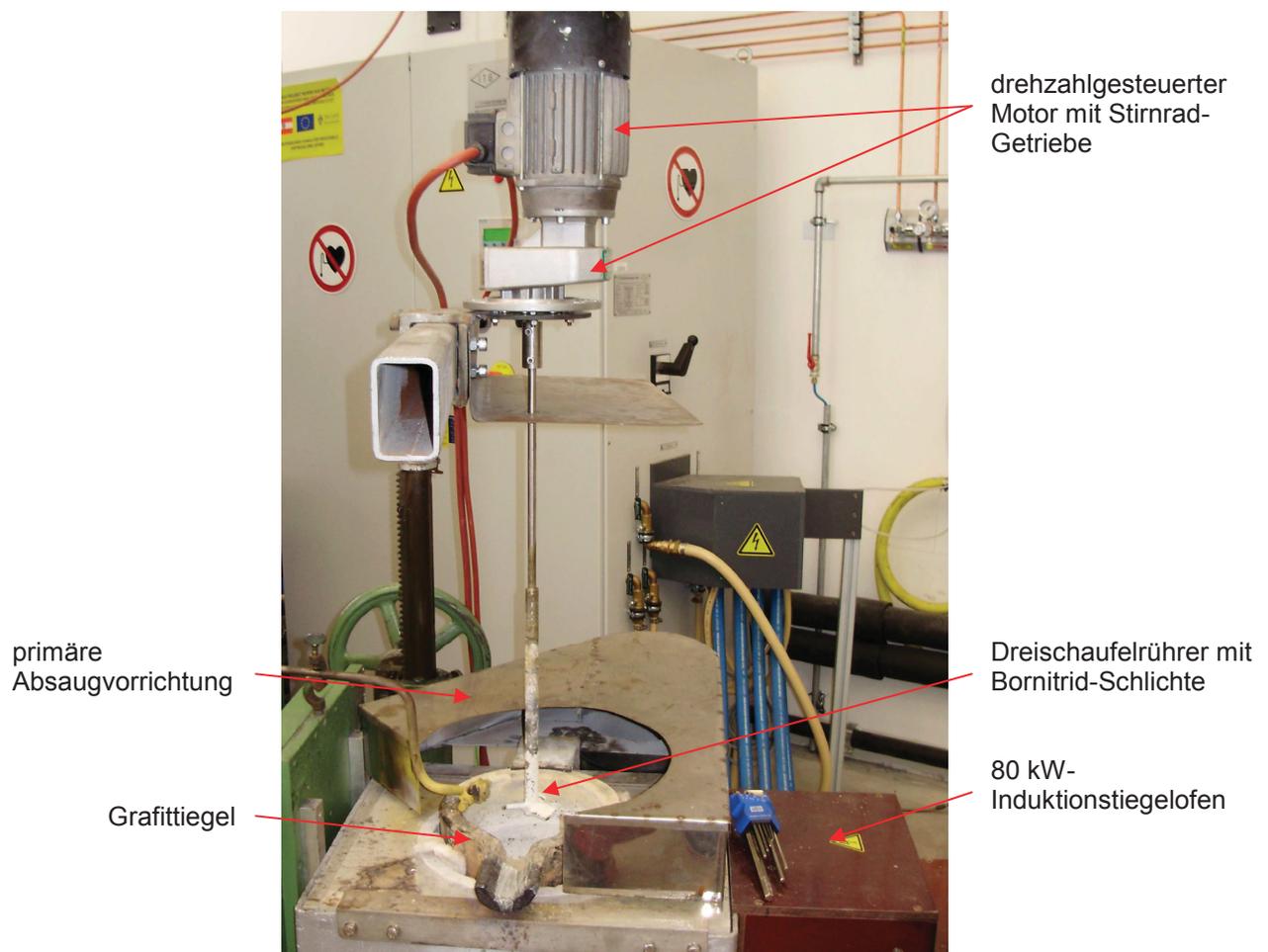


Abb. 5.1: Versuchsaufbau zum Einrühren von Schwefel bzw. Schwefel-Grafit-Mischung

5.1.1 Versuchsaufbau zum Einrühren von Schwefel in flüssiges Zinn

Für die Einrührversuche wurde die bereits eingangs beschriebene Versuchsanordnung ohne zusätzliche Bestandteile aufgebaut.

Die portionsweise Zugabe des Schwefels in den Grafittiegel erfolgte händisch mit einer kleinen Labor-Rundschaufel (siehe Video 5.1). Um den Schwefelabbrand so gering wie möglich zu halten bzw. den Kontakt des Schwefels mit dem flüssigen Zinn zu gewährleisten, musste sich vor der erneuten Zugabe der zuvor chargierte Schwefel vollständig umsetzen.

Die gesamte Versuchszeit begrenzte sich auf ca. 25 Minuten, in denen das flüssige Zinn mit dem chargierten Schwefelpulver zur Reaktion gebracht wurde.

Die Menge an flüssigem Zinn bei diesem Versuch belief sich auf 12,335 kg, die stöchiometrisch notwendige Menge an Schwefelpulver zur SnS-Herstellung 3,332 kg.

Damit die Zinnsulfidphase ($T_s = 880 \pm 2 \text{ °C}$) im flüssigen Aggregatzustand vorliegt, begann das Schwefelchargieren erst bei 1000 °C . Eine feste SnS-Kruste würde den Kontakt zwischen Zinn und Schwefel stark vermindern und somit das Schwefelabbringen signifikant verschlechtern.

Aufgrund der Volumenzunahme durch die Umsetzung zu SnS musste die Rührvorrichtung laufend angehoben werden, um die bestmögliche Rührwirkung zu erzielen.

In der Abbildung 5.2 ist die Rührwirkung des Dreischaufelrührers im flüssigen Zinn zu sehen. Die Abbildung 5.3 zeigt den nicht zu verhindernden Schwefelabbrand unmittelbar nach dem Chargiervorgang einer Schwefelportion.



Abb. 5.2: Rührwirkung im fl. Zinn



Abb. 5.3: Schwefelabbrand nach S-Zugabe

5.1.2 Versuchsaufbau zum Einrühren von einer Schwefel-Grafit-Mischung in flüssiges Zinn

Um das Schwefelausbringen zu erhöhen bzw. die Bildung von Zinnoxid durch Schaffung von reduzierenden Bedingungen zu vermeiden, ist diesem Versuch Schwefel gemeinsam mit Grafit in den Tiegel chargiert worden (siehe Video 5.2). Der Grafit hatte dabei folgende drei wesentliche Aufgaben:

- Bildung einer Schutzschicht gegen den Atmosphärensauerstoff beim Schmelzvorgang
- Einstellung einer reduzierenden Bedingung für SnO_2 ab ca. 620 °C (Verhinderung der sich bildenden weißen Zinnoxid-Nebelschwaden)
- Verbesserung des Schwefelausbringens, da Grafitpartikel als Trägermedium für benetzten flüssigen Schwefel beim Einrührvorgang dienen (Konglomeratbildung von Schwefel und Grafit)

Da das Schwefelpulver bei den eingestellten 1000 °C sehr rasch aufschmilzt und verdampft, wirkt der Grafit als Basis, an dem sich der verflüssigte Schwefel adhäsiv bindet und somit ein C-S-Konglomerat bildet. Über die Rührwirkung wird das beschleunigte Konglomerat in die Schmelze gebracht, wo der Schwefel verdampft und somit mit dem flüssigen Zinn reagieren kann.

Die Versuchszeit, der Chargiervorgang (siehe Abb. 5.4) und die eingestellten Parameter (Induktionstiegelofen, Rührer) für den Versuch mit der Schwefel-Grafit-Mischung waren äquivalent zu der vorhergegangenen Untersuchung.



Abb. 5.4: Portionsweiser Chargiervorgang der Schwefel-Grafit-Mischung

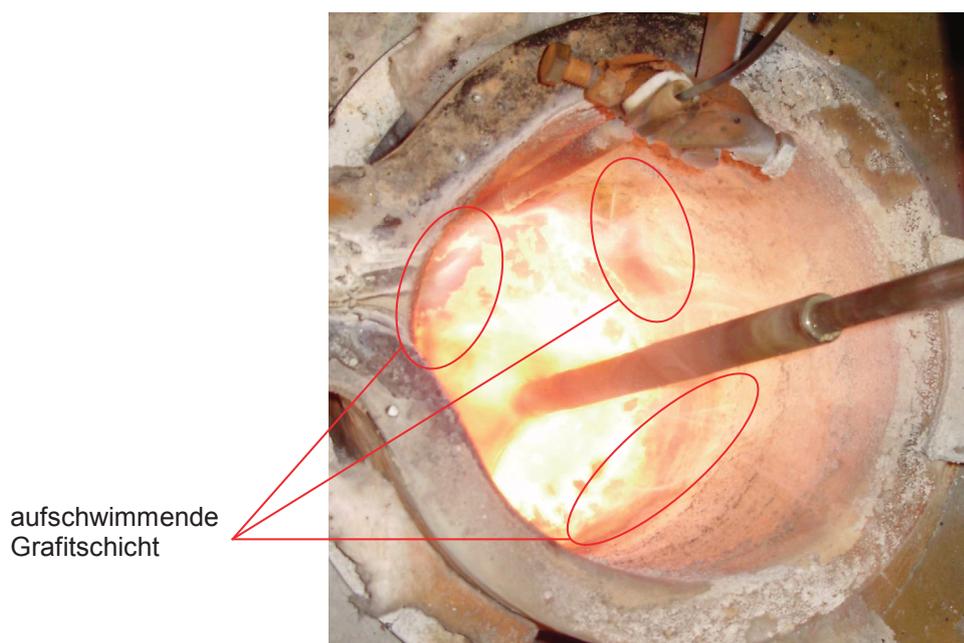
Die Menge an flüssigem Zinn belief sich bei diesem Versuch auf 12,495 kg, die stöchiometrisch notwendige Menge an Schwefelpulver zur SnS-Herstellung 3,375 kg. Das Massenverhältnis von Schwefel zu Grafit betrug 8 zu 1. Die Mischung der beiden Pulver erfolgte manuell vor dem Versuch.

In der Abbildung 5.5 sind das Schwefel- und Grafitpulver bzw. die S:C = 8:1 Mischung aus beiden zu sehen.



Abb. 5.5: Schwefel-, Grafitpulver und Mischung

In der Abbildung 5.6 ist der wesentlich verminderte Schwefelabbrand nach dem Chargiervorgang gegenüber dem vorhergegangenen Versuch (Abb. 5.3) dargestellt.



aufschwimmende
Grafitschicht

Abb. 5.6: Verminderter Schwefelabbrand nach S-C-Zugabe

5.2 Thermodynamische Betrachtung der Reaktionen

In den Abbildungen 5.7 bis 5.10 sind die mit dem thermodynamischen Berechnungsprogramm HSC ermittelten freien Reaktionsenthalpien der bei der pyrometallurgischen Herstellung möglichen Reaktionsgleichungen 5.1 bis 5.6 für den Temperaturbereich zwischen 500 °C und 1200 °C normiert auf Zinn, Sauerstoff, Zinndioxid und Schwefel dargestellt. Die bei diesen Temperaturen für die einzelnen Verbindungen auftretenden Dampfdrücke fanden dabei keine Berücksichtigung (Randbedingung war Atmosphärendruck). Obwohl die Versuche bei rund 1000 °C durchgeführt wurden, ist dieser Temperaturbereich aufgrund der reduzierenden Wirkung des Graphits ab ca. 620 °C (siehe Richardson-Ellingham-Diagramm; Abb. 5.8) und der unter Umständen für die Verdüsung der Schmelze notwendigen höheren Temperatur für die Auswertung der freien Reaktionsenthalpien interessant. Aus diesen thermodynamisch idealen Berechnungen ist abzuleiten, welche Reaktionen in Abhängigkeit der Temperatur bevorzugt ablaufen.

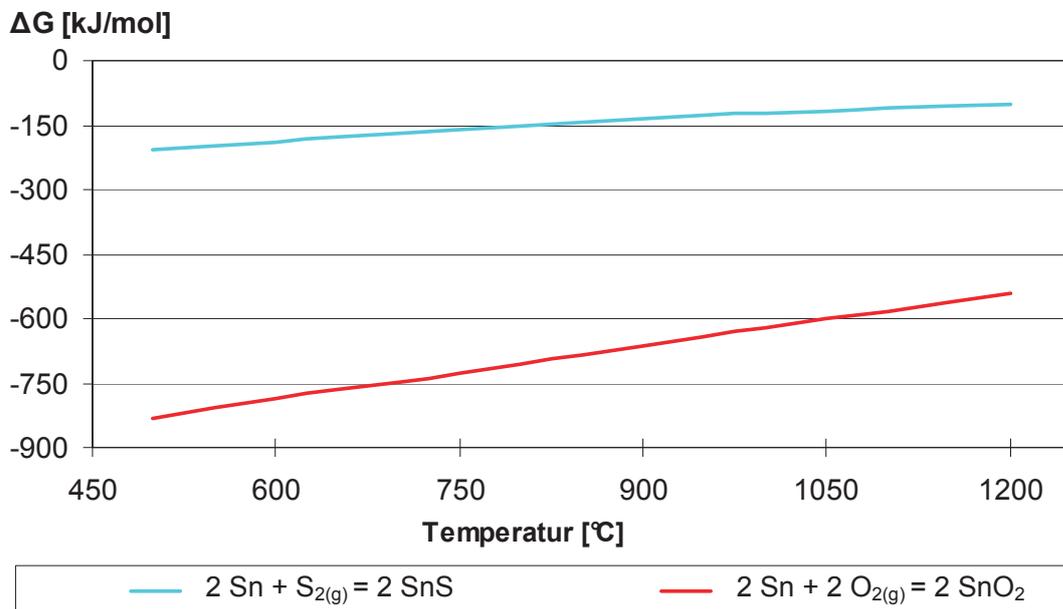


Abb. 5.7: Freie Reaktionsenthalpien möglicher Reaktionen von Sn

Aus der Abbildungen 5.7 ist zu entnehmen, dass Zinn bei gleichzeitigem Vorhandensein von Sauerstoff (aus der Atmosphäre) und Schwefel (in Form von gasförmigen S₂-Ringen) durch die weit negativere freie Reaktionsenthalpie der Reaktionsgleichung 5.1 gegenüber der Reaktionsgleichung 5.3 vorzugsweise Zinnoxid anstatt Zinnsulfid bildet. Diese Erkenntnis

stellt für die pyrometallurgische Herstellung von SnS eine wesentliche Information dar. Die unerwünschte Oxidation ist jedoch durch Zugabe von Desoxidationsmitteln in den Tiegel und/oder durch Einstellen einer Schutzgasatmosphäre im Reaktionsraum gut vermeidbar.

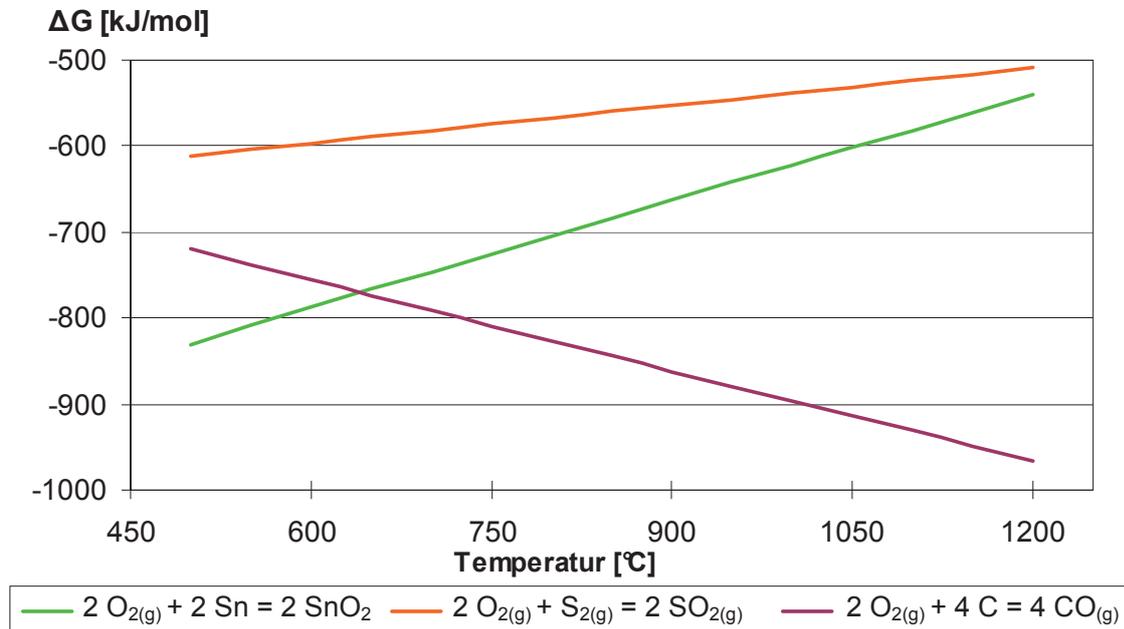


Abb. 5.8: Freie Reaktionsenthalpien möglicher Reaktionen von Sauerstoff

Da ohne Einstellung einer Schutzgasatmosphäre (z.B. Ar, N₂, usw.) im Tiegelraum Luft-sauerstoff vorhanden ist, sind thermodynamische Berechnungen der freien Reaktionsenthalpien hinsichtlich der möglichen Reaktionen von Sauerstoff durchgeführt worden. Es ist gut zu erkennen, dass bei einer Temperatur von 1000 °C (Versuchstemperatur) die dominierende Reaktion jene nach der Gleichung 5.5 ist. Diese Reaktion zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff zu CO tendiert mit steigender Temperatur zu niedrigeren freien Reaktionsenthalpien.

Die beiden anderen Reaktionen 5.1 mit Zinn und 5.4 mit Schwefel neigen hingegen bei steigender Temperatur zu höheren Werten und laufen laut den Berechnungen erst nach dem Verbrauch des gesamten Kohlenstoffs ab. Aus kinetischen Gründen ist diese Aussage jedoch nicht korrekt und es ist davon auszugehen, dass der Sauerstoff mit Zinn, Schwefel und Kohlenstoff in Abhängigkeit der jeweiligen kinetischen Randbedingung gleichzeitig reagiert.

Durch den bei den vorherrschenden Temperaturen verdampfenden Schwefel verbindet sich der vorhandenen Sauerstoff in der Tiegelatmosphäre vorzugsweise mit dem gasförmigen S₂ zu SO₂. Schwefeldioxid verdrängt teilweise die Luft aus dem Tiegel und verwehrt somit den Zugang des flüssigen Zinns und des aufschwimmenden Grafits zum Sauerstoff. Die laut Berechnung negativeren Reaktionen 5.1 und 5.5 können allein schon durch das Fehlen des Sauerstoffs nicht ablaufen.

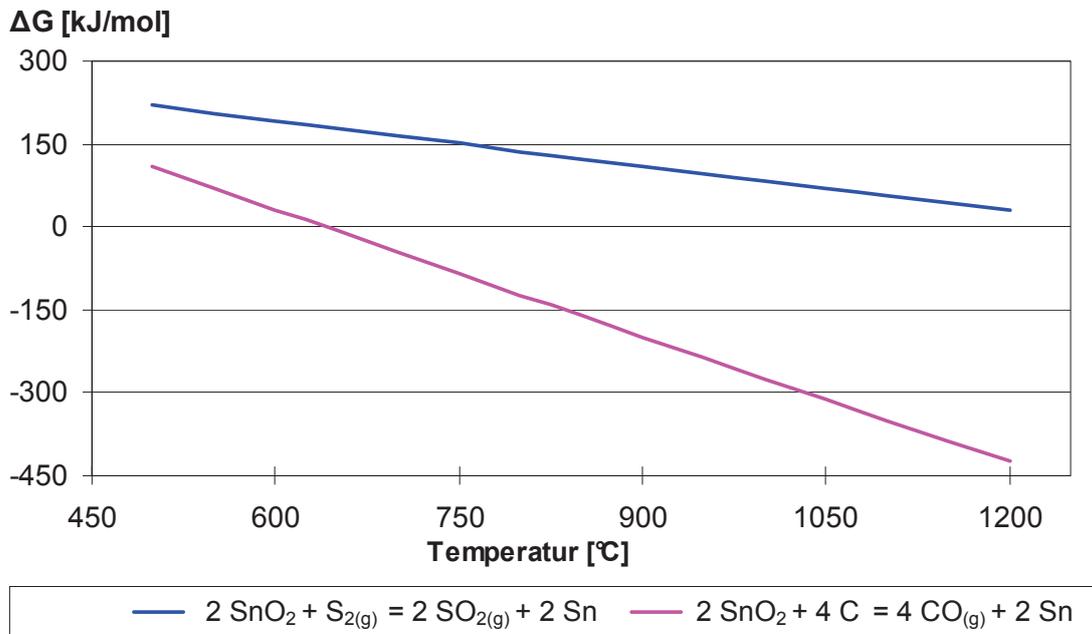


Abb. 5.9: Freie Reaktionsenthalpien möglicher Reaktionen von Zinnoxid

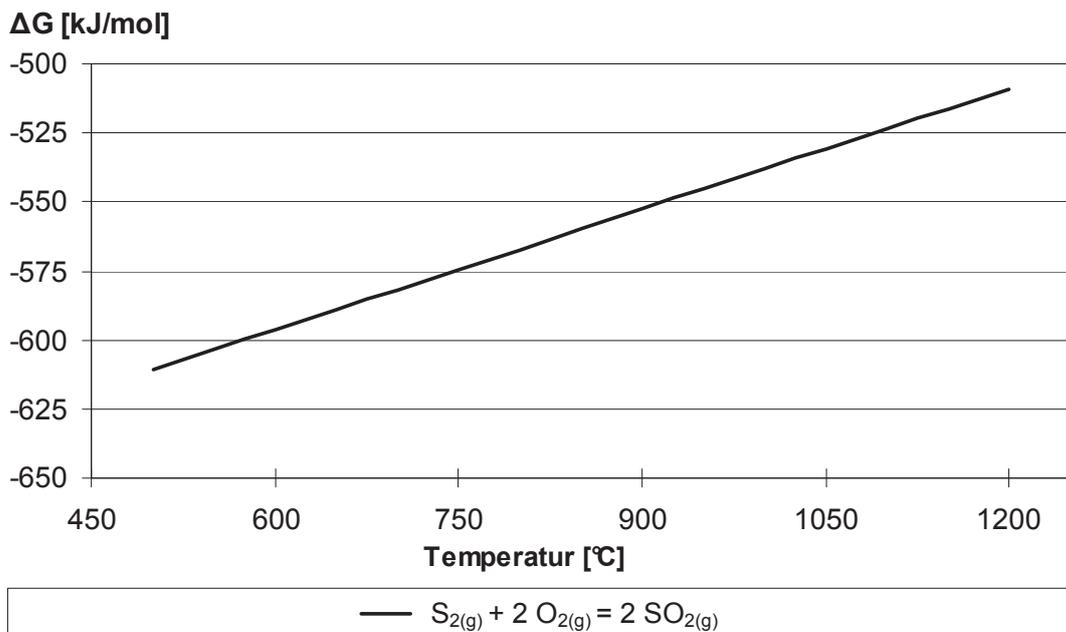


Abb. 5.10: Freie Reaktionsenthalpie der Reaktion von Schwefel mit Sauerstoff

Anhand der in der Abbildung 5.9 dargestellten freien Reaktionsenthalpien ist zu erkennen, dass im definierten Temperaturbereich (zwischen 500 °C und 1200 °C) unter idealen thermodynamischen Verhältnissen der Schwefel Zinnoxid nicht reduziert.

Als geeignetes Reduktionsmittel erscheint der Kohlenstoff (bei den durchgeführten Versuchen in Form von Graphit), der bereits ab ca. 620 °C (siehe auch Richardson-Ellingham-Diagramm, Abb. 5.11) Zinnoxid wieder zu metallischem Zinn reduziert und so das ab ca. 900 °C beobachtete Abrauchen (weiße Zinnoxidschwaden) des Zinnoxids verhindert.

Einen signifikanten Einfluss auf die Kinetik der Reduktionswirkung (Reaktionsgleichung 5.6) bzw. auf die Kinetik des Kohlenstoffabbrandes (Reaktionsgleichung 5.5) hat die Reaktivität des verwendeten Reduktionsmittels. Grafit ist im Vergleich zu anderen Reduktionsmitteln relativ träge im chemischen Umsatz mit Sauerstoff.

Aus den Abbildungen 5.8 und 5.10 ist ableitbar, dass der Schwefel mit steigender Temperatur zu höheren freien Reaktionsenthalpien tendiert und über den gesamten Temperaturbereich ein geringeres Reduktionspotenzial als C besitzt.

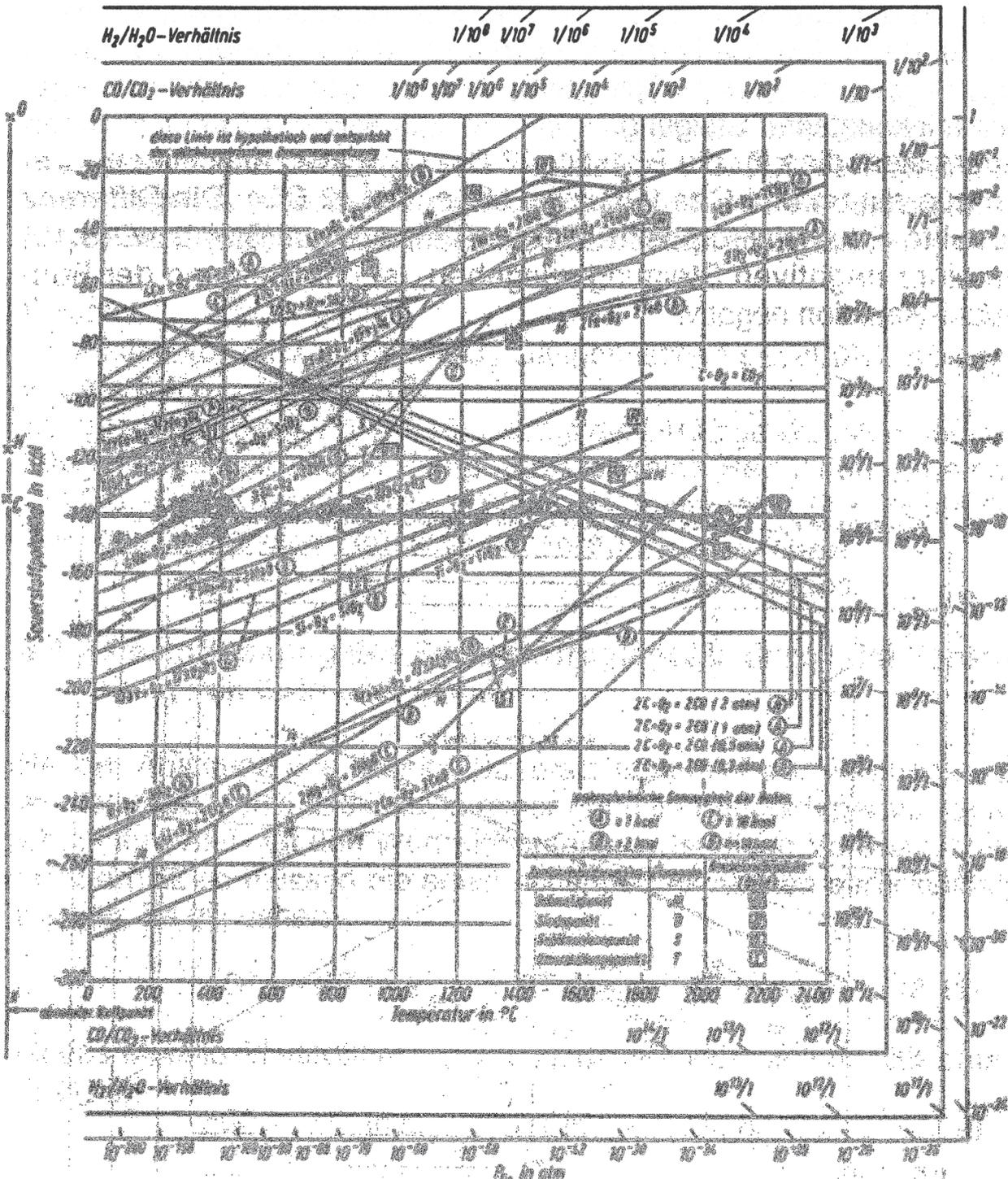


Abb. 5.11: Richardson-Ellingham-Diagramm [31]

Der bei den Reaktionsgleichungen 5.2, 5.3 und 5.4 zur Berechnung verwendete Schwefel liegt in der gasförmigen Modifikation S_2 vor. Ab der Siedetemperatur durchläuft der gasförmige Schwefel ausgehend von einem S_8 -Ring (rotbraune Wolke) in Abhängigkeit der Temperatur mehrere Modifikationen. Bei 1800 °C liegt er dann atomar vor. Laut den thermodynamischen Daten, die dem Programm HSC zugrunde liegen, ist die bei 1000 °C häufigste auftretende S-Modifikation S_2 .

Die chemische Reaktion zwischen Zinn und Schwefel verläuft, wie in der Abbildung 5.12 schematisch dargestellt, an der Badoberfläche. Aufgrund des Leidenfrosteffektes, bei dem der flüssige Schwefel auf einer sich schlagartig bildenden Schwefeldampfschicht (S_2) an der Badoberfläche gleitet, kann davon ausgegangen werden, dass das flüssige Zinn vorzugsweise mit den gasförmigen S_2 -Molekülen reagiert.

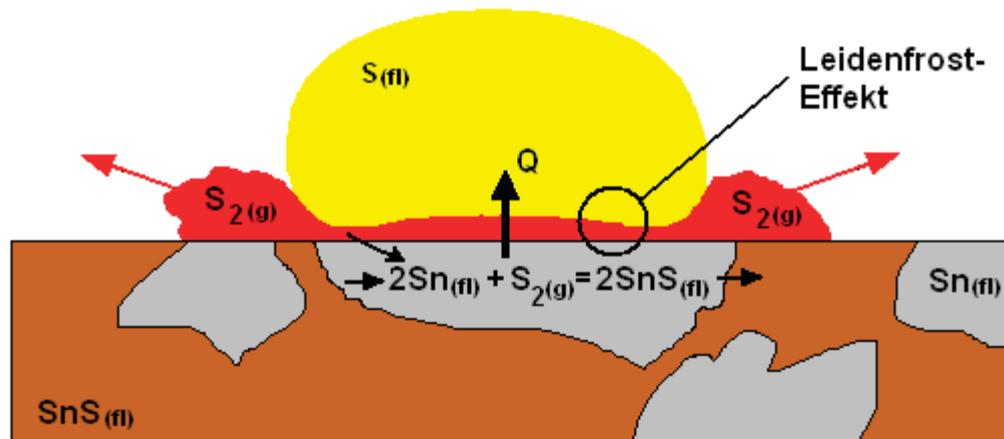


Abb. 5.12: Leidenfrost-Effekt des verdampfenden Schwefels an der Badoberfläche

Bei der pyrometallurgischen Herstellung von SnS ist die Badbewegung besonders wichtig, da die chemische Umsetzung von Zinn und Schwefel zu SnS aufgrund der sehr unterschiedlichen Dichte der beiden Edukte nur an der Badoberfläche (Reaktionsgrenzfläche) stattfinden kann. Zusätzlich verhindert auch das spezifisch leichtere und somit aufschwimmende Zinnsulfid die Reaktion. Nur durch eine geeignete Zwangskonvektion werden die spezifisch schwereren Zinntropfen an die Oberfläche transportiert und stehen für die SnS -Bildung zur Verfügung. Im Falle der beiden durchgeführten Versuche hatte im Wesentlichen die induktive Rührwirkung einen positiven Einfluss. Aber auch die Rührwirkung des Dreischaufrührers verbesserte die Reaktionskinetik an der Badoberfläche durch die Vermischung des flüssigen Zinns mit dem chargierten Schwefel.

5.3 Diskussion der pyrometallurgischen Herstellung von Zinnmonosulfid

Bezüglich der Prozessabläufe der beiden Versuche ist zu erwähnen, dass durch die portionsweise Zugabe des Schwefels bzw. der Schwefel-Grafit-Mischung in den Tiegel keine signifikante Temperaturerhöhung trotz stark exothermer Reaktion festgestellt werden konnte. Ab ca. 900 °C tritt eine verstärkte Reaktion des flüssigen Zinns mit dem Luftsauerstoff auf. Diese Oxidation ist durch weiße Rauchschwaden, die aus dem Tiegel aufsteigen, gekennzeichnet.

aufgrund der Zugabe von Grafit und dessen reduzierender Wirkung ab 620 °C wird diese Oxidation inhibiert.

In der Abbildung 5.13 sind die weißen Rauchschwaden, die durch die Oxidation aus dem Tiegel austreten, zu sehen.



Abb. 5.13: Weiße Zinnoxidschwaden ab ca. 900 °C

Durch den Schwefelabbrand (SO_2 -Bildung) im Tiegel ist aufgrund des gesetzlich vorgeschriebenen MAK-Wertes von 5 mg/m^3 ($= 7,1 \text{ mg/m}^3$) [32] eine Rauchgasabzugseinrichtung unabdingbar. Mit einer geeigneten Entschwefelungsanlage mit z.B. einem Gegenstrom-Kalkmilchwäscher sind diese Emissionen gut aus dem Rauchgas entfernbar. Der dabei entstehende Gips ist als Kuppelprodukt absetzbar. Die gesetzlichen Grenzwerte für Schwermetallgehalte dürfen hierbei jedoch nicht überschritten werden.

Die für den SnS-Herstellungsprozess notwendige Baddurchmischung (Rührwirkung durch Induktion und Dreischaufel-Rührer) ist bereits im vorhergehenden Kapitel näher diskutiert worden und findet an dieser Stelle keine weitere Erwähnung.

Die Analyse des Schwefelausbringens der erstarrten SnS-Sn-Gemische aus den beiden Versuchen erfolgte anhand einer Stoffdichtebestimmung aufgemahlener Proben mit dem AkkuPyk 1330 Heliumgaspyknometer am Lehrstuhl für Aufbereitung und Veredelung der Montanuniversität Leoben.

Es wurden aus jedem der beiden abgegossenen Barren jeweils drei repräsentative Proben an unterschiedlichen Stellen entnommen und unter den Bezeichnungen Probe 1 (Versuch 1; Einrühren von S) und Probe 2 (Versuch 2; Einrühren von S-C-Mischung) zusammengefasst. Einer Vorzerkleinerung der beiden Proben mit dem Hammer folgte eine einstündige Aufmahlung in einer Stabmühle. Das Mahlprodukt wurde anschließend gesiebt und die Kornklassen mit dem Heliumgaspyknometer auf die Stoffdichte analysiert.

In der Abbildung 5.14 ist eine der entnommenen Proben mit kleinen, fein verteilten Einschlüssen von nicht umgesetztem Zinn zu sehen.

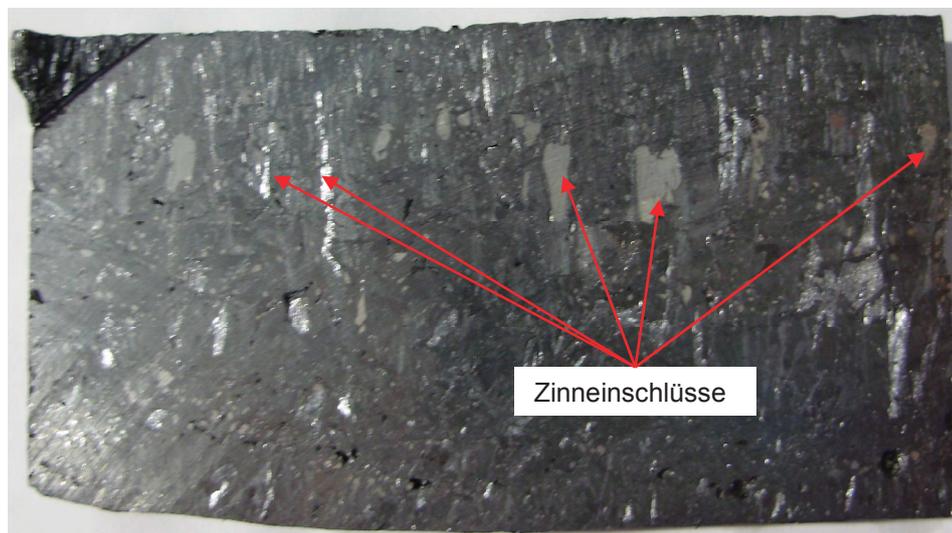


Abb. 5.14: Probekörper mit Zinneinschlüssen

In der Tabelle 5.1 liegen die einzelnen Kornklassen (Maschenweite) mit den dazugehörigen gemessenen Stoffdichten vor. Weiters sind die nach der Geradengleichung 5.1 errechneten SnS-Anteile und die Durchschnittswerte der beiden Proben eingetragen.

$$\text{SnS - Anteil [\%]} = \frac{7,286 - \rho}{0,02206} \quad \rho \text{ [g / cm}^3\text{].... Dichte der Probe} \quad (5.1)$$

Bei der Bestimmung der Mittelwerte wurde bei der Probe 2 die gemessene Dichte der Kornfraktion größer 2,5 mm aufgrund der signifikanten Abweichung als Ausreißer behandelt und floss somit in die weitere Berechnung nicht ein. Der höhere Dichtewert ist durch die Anhäufung unzureichend gemahlener Zinnpartikel in dieser Kornfraktion zu erklären. Im Gegensatz zu dem sehr spröden SnS ist Zinn duktil, d.h. Zinnpartikel verformen sich bei mechanischer Belastung anstatt auseinander zu brechen.

Probe	Maschenweite [mm]	Dichte ρ [g / cm ³]	SnS-Anteil [%]	Bemerkung
1	2,5	5,39	86,12	
	1,6	5,40	85,32	
	1,0	5,41	85,24	
	0,5	5,40	85,49	
	0,0	5,37	86,87	
Mittelwert		5,39	85,81	
2	2,5	5,59	76,71	Ausreißer
	1,6	5,39	85,73	
	1,0	5,36	87,37	
	0,5	5,33	88,49	
	0,0	5,31	89,40	
Mittelwert		5,35	87,75	

Tab. 5.1: Messergebnisse der Stoffdichtebestimmung mit dem Heliumgaspyknometer

Die Abbildung 5.15 zeigt den linearen Zusammenhang zwischen dem SnS-Anteil und der Dichte einer Sn/SnS-Mischung mit den Ergebnissen aus den beiden Versuchen mit Schwefel und einer Schwefel-Grafit-Mischung.

Die Dichte für reines Zinn wurde dabei mit $\rho_{\text{Sn}} = 7,28 \text{ g/cm}^3$ [33] und für reines Zinnsulfid mit $\rho_{\text{SnS}} = 5,08 \text{ g/cm}^3$ [19] angenommen.

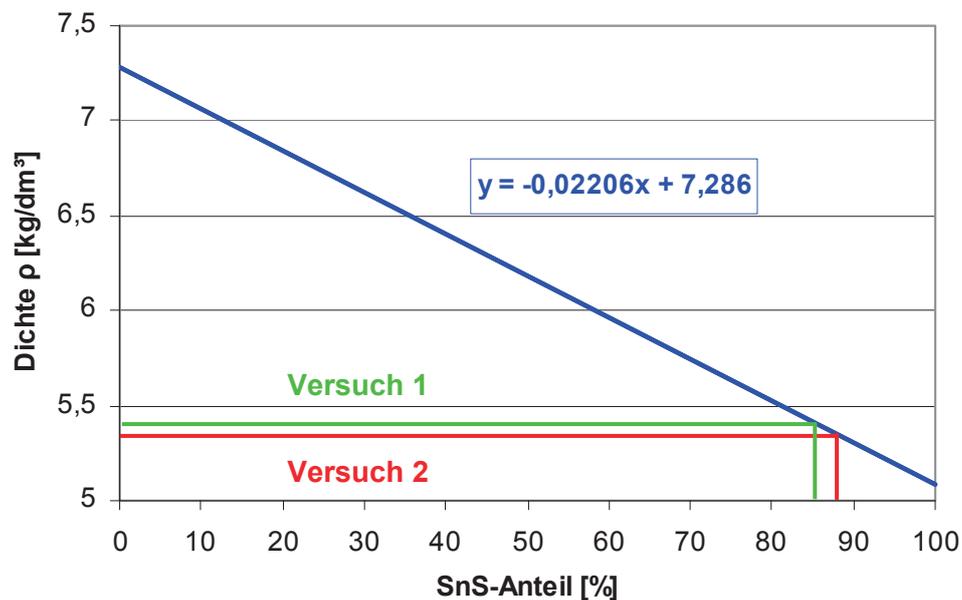


Abb. 5.15: Bestimmung des SnS-Anteils über die Dichte

Es ist anhand der Ergebnisse zu erkennen, dass sich der SnS-Anteil bei den beiden unterschiedlichen Versuchen um 87 % bewegt.

Die Berechnung des Schwefelausbringens wurde wie folgt durchgeführt: Die im SnS der Probe enthaltene und die für den Umsatz des nicht umgesetzten Sn in der Probe benötigte stöchiometrische Schwefelmenge bilden die zugegebene Menge an Schwefel. Das Verhältnis des in Zinnsulfid enthaltenen Schwefels zu dieser Summe ergab somit das Schwefelausbringen.

Der SnS-Anteil beim Versuch 1 mit dem Chargieren von Schwefelpulver liegt bei rund 86 %, d.h. es konnte laut Berechnung 83 % des zugegebenen Schwefels mit dem flüssigen Zinn zu SnS reagieren. Der restliche Schwefel verflüchtigte sich durch Reaktion mit dem Luftsauerstoff zu SO_2 .

Das beim Versuch 2 mit dem Chargieren einer Schwefel-Grafit-Mischung erzielte Schwefelausbringen von etwa 85 % ist gegenüber dem Versuch 1 geringfügig besser. Aus diesem Unterschied ist ableitbar, dass der zugegebene Grafit das Schwefelausbringen erhöht. Da während des Experiments der Grafit allmählich mit dem verflüssigten Schwefel eine feste Decke an der Badoberfläche ausbildete und durch diese Decke ein Chargieren weiterer Portionen erschwert wurde, ist davon auszugehen, dass bei geeigneter Prozesseinstellung (Grafitanteil im Schwefel, Rührergröße zum Zerstören der Deckschicht, usw.) eine signifikante Verbesserung des Schwefelausbringens möglich ist.

Grundsätzlich ist zu sagen, dass das frei gewählte Verhältnis von Schwefel zu Grafit (bei Versuch 2 $\rightarrow \text{S} : \text{C} = 8 : 1$) durchaus zugunsten des Schwefels abgeändert werden sollte. Durch den geringeren Grafitanteil in der Mischung unterbleibt unter Umständen das Entstehen einer derartigen zähen bis festen Deckschicht an der Badoberfläche. Die bereits beschriebene Wirkung des Grafits sollte aber dadurch nicht beeinträchtigt werden.

Durchgeführte EDX-Analysen (mapping) konnten in beiden Proben einen mittleren Kohlenstoffgehalt von 5,8 % detektieren. Der Kohlenstoff verteilte sich dabei statistisch im gesamten Probenkörper. Somit gilt als gesichert, dass ein geringer Teil des Tiegelmaterials aufgrund abrasiver Kräfte bzw. der zugegebene Grafit durch Rühren in die Schmelze geht.

Da in beiden Proben noch metallisches Zinn enthalten war, ist, um reines Zinnsulfid zu produzieren, eine Mehrzugabe von Schwefel notwendig. Bezüglich der beiden berechneten Mittelwerte in Tabelle 5.1 ergibt sich dabei für den Versuch 1 ein Faktor 1,2, bei Versuch 2 ein Faktor 1,18, welcher mit der stöchiometrisch berechneten Schwefelmenge multipliziert werden muss damit bei den gegebenen Parametern das gesamte Zinn zu SnS reagiert.

Da das Zinnsulfid in flüssiger Form anfällt, sind noch weitere Prozessschritte notwendig, um zu einem pulverförmigen Produkt zu kommen.

Die Abbildung 5.16 zeigt die unterschiedlichen weiteren Prozessschritte, die notwendig sind, um die kundenspezifischen, pulverförmigen Produkte zu erzeugen.

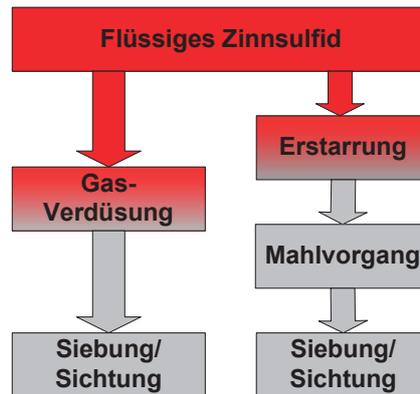


Abb. 5.16: Prozessschritte zur Pulverherstellung aus der flüssigen Phase

Die Einflussgrößen auf die Verdüsung, wenn nur die Parameter der Schmelze betrachtet werden, sind die Viskosität, die Oberflächenspannung, der spezifische Wärmekoeffizient und die Temperatur der Schmelze.

Bei einem Mahlvorgang sind die Sprödigkeit und die Kompaktheit des erstarrten Materials entscheidend. Bei weniger kompakten, aber dennoch spröden Gefügen muss eine geringere Energie aufgebracht werden, um das vorliegende Material aufzumahlen. Bei kompakten Materialien ist dagegen mehr Energie und anlagentechnischer Aufwand nötig.

Beim Abgießen der produzierten Schmelze zeigte sich in Abhängigkeit der Abkühlungsgeschwindigkeit ein sehr differenziertes Erstarrungsgefüge.

Bei rascher Abkühlung lag das erstarrte Material in kompakter kristalliner Form (siehe Abb. 5.17) vor. Bei geringer Abkühlungsgeschwindigkeit bildeten sich verzweigte, dünne, miteinander verwachsene SnS-Blättchen ähnlich der Sandrosenstruktur (siehe Abb. 5.18).



Abb. 5.17: Kompakt erstarrtes Gefüge

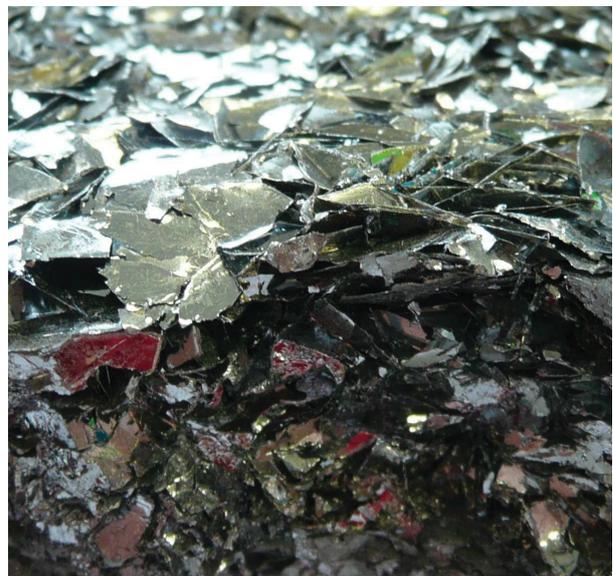


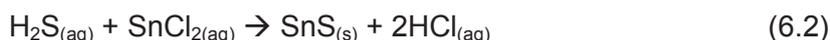
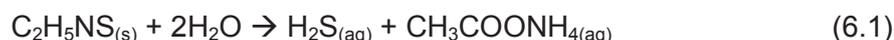
Abb. 5.18: Blättrig erstarrtes Gefüge

6. Nasschemische Herstellung von Zinnmonosulfid durch Fällung

Im folgenden Kapitel werden einleitend die gängigsten in der Literatur aufgeführten Methoden zur nasschemischen Herstellung von SnS beschrieben und anschließend die Ergebnisse ausgewählter Verfahren mit eigenen Versuchen verifiziert bzw. aus den veröffentlichten Verfahren abgeleitete neue Verfahrenswege untersucht.

Ein Methode, SnS zu produzieren, ist die Herstellung einer Zinn(II)-Lösung mit $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sowie deionisiertem Wasser und Fällung mit Thioacetamid ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$) bei höherer Temperatur ($T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$). Die Reagenzien befinden sich in einem runden Glasbehälter, der anschließend in einen mit heißem Wasser gefüllten Behälter gestellt und somit beheizt wird. Die Fällungsreaktion ist nach ca. 90 Minuten beendet. Der Trocknungsprozess des braunschwarze Fällungsproduktes erfolgt nach der Filtration 2 Stunden lang bei ca. $50 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuumtrockner [34].

Thioacetamid reagiert mit Wasser langsam zu dem leicht nach Essig riechendem Ammoniumacetat und Schwefelwasserstoff entsprechend der Gleichung 6.1. H_2S wird in Wasser gelöst und reagiert mit dem gelösten Zinn (Sn^{2+}) zu SnS gemäß der Gleichung 6.2 [4] [34].



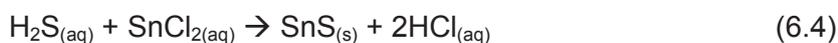
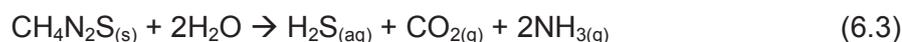
Bei der Verwendung von Zinn(IV)-Lösungen, hergestellt aus $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und deionisiertem Wasser, entsteht bei der Fällung mit Thioacetamid respektive Schwefelwasserstoff bei höherer Temperatur ($T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$) in einem Autoklaven gelbliches SnS_2 [34].

Die saure Umgebung ($\text{pH} \sim 1$) verhindert die Hydrolyse der Zinnionen und schützt somit vor unerwünschten Fällungsprodukten [34].

Ein ähnliches Verfahren arbeitet mit den organischen Lösungsmitteln Benzen bzw. Ethanol zur Lösung der zinnhaltigen Reagenzien. Als zinnhaltige Ausgangsstoffe werden wieder $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und SnCl_4 verwendet. Als Fällungsmittel dient in deionisiertem Wasser gelöster Thioharnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$). Ein Autoklav ermöglicht die Anwendung der relativ hohen Reaktionstemperatur zwischen 180 und $190 \text{ }^\circ\text{C}$. Nach 18 bis 38 Stunden wird die Synthese abgebrochen und das Fällungsprodukt filtriert, mit deionisiertem Wasser gewaschen und in einem Vakuumtrockner bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 4 Stunden lang getrocknet [35].

Es zeigt sich, dass Zinn(IV)-Lösungen bzw. SnCl_4 mit dem Fällungsmittel ausschließlich Zinndisulfid mit geringen Spuren von SnO_2 bilden. Aus Zinn(II)-Lösungen kann man in Abhängigkeit der stöchiometrischen Zugabe des Fällungsmittels entweder SnS (Zinn(II)-Chlorid-Dihydrat:Thioharnstoff = 1:0,92), SnS_2 (Zinn(II)-Chlorid-Dihydrat:Thioharnstoff = 1:3,5) oder auch Gemische aus beiden (Zinn(II)-Chlorid Dihydrat:Thioharnstoff = 1:0,92-3,5) fällen. Die gezielte Synthese von SnS_2 ist leichter mit Ethanol als Lösungsmittel als mit Benzen durchzuführen [35].

Die Fällungsreaktion läuft über die Schwefelwasserstoffentwicklung nach der Gleichung 6.3 hin zur SnS -Fällung gemäß der Gleichung 6.4 [36].



Ein Verfahren mit geringem Energieaufwand ist die Fällung von SnS durch Natriumsulfid (Na_2S), da diese Synthese bereits bei Raumtemperatur in adäquater Reaktionszeit abläuft. Als zinnhaltige Reagenz wird Zinn(II)-Chlorid-Dihydrat ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), als Lösungsmittel deionisiertes Wasser oder Ethanol mit einem geringen Anteil an Weinsäure und als Fällungsreagenz Natriumsulfid-Nonahydrat ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) verwendet. Die Weinsäure stabilisiert die Lösung des Zinn(II)-Chlorids durch die Verhinderung der Hydrolyse der Zinnkationen. Eine Hydrolyse führt zu einem ungewollten Ausfällen einer weißen, unlöslichen Substanz (Zinnoxid) [37].

Um SnS auszufällen ist es notwendig, die zinnhaltige Lösung mit Hilfe von Ammoniak zu neutralisieren. Anschließend erfolgt die Zugabe des sehr gut wasserlöslichen Natriumsulfides. Die somit erhaltenen Suspension wird zentrifugiert, die feste braune SnS -Phase mit Wasser und/oder Ethanol mehrmals gewaschen und bei Raumtemperatur im Vakuum-Trockenofen 5 Stunden lang getrocknet [37].

Die Fällung von Zinnsulfiden bei höherer Temperatur mit oder ohne Autoklav ist sehr häufig in der Literatur beschrieben, jedoch nur im Labormaßstab durchgeführt worden.

Alle weiteren Technologien weichen im Wesentlichen von den bereits beschriebenen Verfahren im Bereich der verwendeten Lösungsmittel (vor allem bei den organischen Lösungsmitteln), der Zusatzstoffe (Stabilisierungsreagenzien), der Reaktionstemperatur und bei der Energiebereitstellung (Wärme) für die Reaktion ab.

Für die Herstellung von Zinndisulfid werden bei allen Verfahren als Ausgangsstoffe Chemikalien verwendet, die vierwertiges Zinn (Sn^{4+}) beinhalten, allen voran Zinntetrachlorid-Pentahydrat ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) und kristallwasserfreies SnCl_4 . Um Zinnmonosulfid herzustellen erfolgt die Fällung aus Lösungen mit zweiwertigem Zinn (Sn^{2+}). Diese zinnhaltigen Lösungen

sind über die Auflösung von Zinnpulver in Säuren oder über die Lösung Zinn(II)-haltiger Chemikalien wie Zinnchlorid-Dihydrat ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) darstellbar.

6.1 Versuchsaufbau für die nasschemische Fällung von Zinnmonosulfid

Für die Untersuchung der Herstellbarkeit von Zinnmonosulfid über die nasschemische Synthese wurden, wie in der Abbildung 6.1 zu sehen ist, zwei Versuchsreihen mit den angegebenen zinnhaltigen Lösungen und Fällungsmitteln (gelöster Feststoff und Gas) durchgeführt.

Wesentlich bei allen Versuchen war die Fällung der Reagenzien bei Raumtemperatur mit möglichst geringem apparativen Aufwand und möglichst hoher Raum-Zeit-Ausbeute. Bei den Versuchen mit den gelösten Fällungsmitteln betrug die Reaktionszeit 10 Minuten, bei den mit gasförmigen Reagenzien 10 Stunden.

Im Hinblick auf eine mögliche Maßstabsvergrößerung der Laboranordnungen mussten somit auch die Machbarkeit in finanzieller Hinsicht (Zeit, Kosten der Reagenzien, usw.) und der apparative Aufwand (Kapitaleinsatz in die Anlage, Personal, Energie) miteinbezogen werden. Reaktionen, die aufgrund ihrer Wärmetönung bzw. Reaktionsgeschwindigkeit erst bei höherer Temperatur mit akzeptabler Geschwindigkeit ablaufen, mindern den Reingewinn der Produkte schon alleine durch die dafür benötigte Energie.

Im Mittelpunkt der untersuchten Fällungsmöglichkeiten stand auch das Lösungsmittel. Wasser als Lösungsmittel scheint in diesem beschriebenen Bezug auf die Wirtschaftlichkeit die ideale Flüssigkeit zu sein. Der einzige Nachteil, der beim Wasser berücksichtigt werden sollte, ist die starke bipolare Ausrichtung der Wassermoleküle, die einen Einfluss auf die Löslichkeit der Reagenzien und auf die Produktqualität (Hydrolyseprodukte) haben kann.

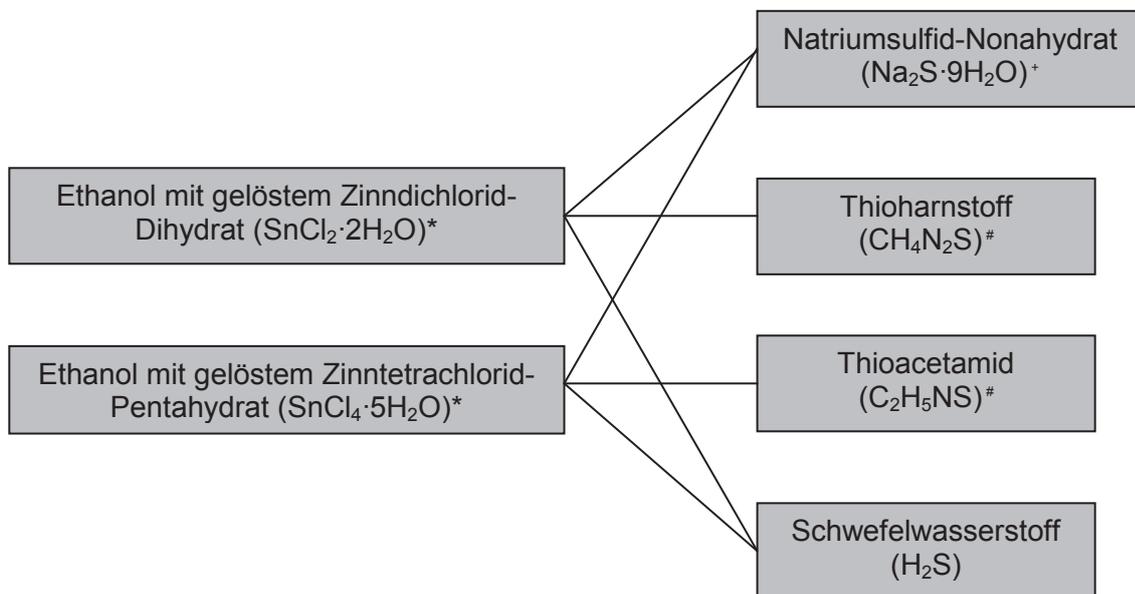
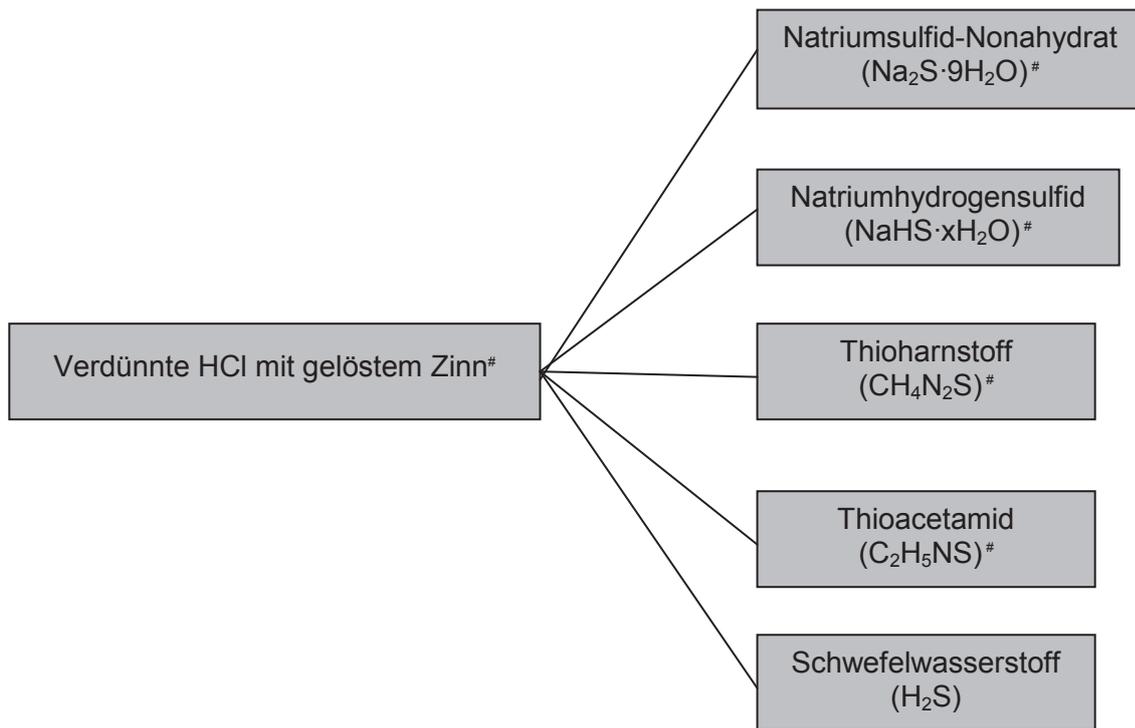
Als Alternative für Wasser wurde vergälltes Ethanol, das eine geringere bipolare Eigenschaft als Wasser besitzt bzw. eine Mischung aus Wasser und Ethanol, verwendet.

Aufgrund dieser Tatsachen ergab sich die Selektierung der Reagenzien und die Erstellung des Versuchsplanes (siehe Abb. 6.1).

Die Reagenzien Natriumsulfid (CAS 1313-84-4) und Natriumhydrogensulfid (CAS 207683-19-0) stammen von der Firma Sigma-Aldrich, das Thioacetamid (CAS 62-55-5) von der Firma Fluka, das vergällte Lösungsmittel Ethanol (CAS 64-17-5), das Zinn(II)-chlorid Dihydrat (CAS 10025-69-1), das Zinn(IV)-chlorid Pentahydrat (CAS 10026-06-9) und der Thioharnstoff (CAS 62-56-6) von der Firma Riedel-de Haën, die 37 %ige Salzsäure (CAS 7647-01-0) von der Firma Roth und das Schwefelwasserstoffgas (Reinheit ~ 98 %; CAS 7783-06-4) von der Firma Linde AG.

Zinnhaltige Lösung:

Fällungsmittel:



* Lösungsmittel Ethanol

Lösungsmittel deionisiertes Wasser

+ Lösungsmittel deion. Wasser/Ethanol-Gemisch (1:1)

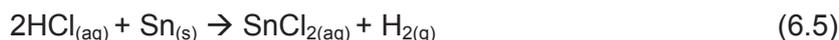
Abb. 6.1: Nasschemische Versuchsreihen mit zinnhaltigen Lösungen und Fällungsmitteln

Um repräsentative, zwischen den Versuchen vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, erfolgte die Fällung aus jeweils 1000 ml zinnhaltiger Lösung. Jede dieser Lösungen enthielt exakt 100 g gelöstes Zinn.

Obwohl in der Literatur für einige der durchgeführten Fällungsversuche SnS_2 als Fällungsprodukt angegeben ist, wurden diese dennoch untersucht. Jedoch erfolgten alle Fällungen mit auf SnS stöchiometrisch abgestimmten Reagenzien, d.h. in allen Fällungslösungen befanden sich 1,2 mal (stöchiometrischer Faktor 1,2) soviel Schwefelanionen, wie für die SnS -Fällung benötigt wurde. Somit konnte sich kein bzw. nur ein sehr geringer Teil an SnS_2 aus den zinnhaltigen Lösungen ausscheiden.

6.1.1 Versuchsreihe mit wässrigen, salzsauren Zinnlösungen

Für die erste Versuchsreihe mit verdünnter Salzsäure als Lösungsmittel waren 600 g Zinnpulver in verdünnter HCl nach der Reaktionsgleichung 6.5 aufzulösen.



Um genügend Wasserstoffionen für die Redoxreaktion bereit zu stellen, wurde 20 % mehr Salzsäure zugegeben. Eine geregelte Erhöhung der Temperatur der Lösung auf 95 °C verbesserte die Kinetik. Anhand der Wasserstoffentwicklung (*siehe Video 6.1*) konnte die Reaktionsgeschwindigkeit beurteilt werden. Trotz der ergriffenen Maßnahmen benötigte das Zinnpulver 3 Wochen, um sich in der verdünnten HCl vollständig aufzulösen.

Die Abbildung 6.2 zeigt den Laboraufbau zur Herstellung der zinnhaltigen Lösung mit den wesentlichen Bestandteilen Heiz-/Rührereinrichtung mit Temperaturregelung, 1000 ml Maßkolben und ein wassergekühlter Kondensator zur Vermeidung der Abdampfverluste (Wasser).

Da sich eine sehr geringe Menge an festem Zinnchlorid aus der Lösung ausschied, filtrierte man die Zinnlösung vor der Fällung. Anschließend erfolgte mit deionisiertem Wasser eine Verdünnung der Lösung auf 6000 ml und Portionierung auf jeweils 1000 ml mit 6 Messkolben.

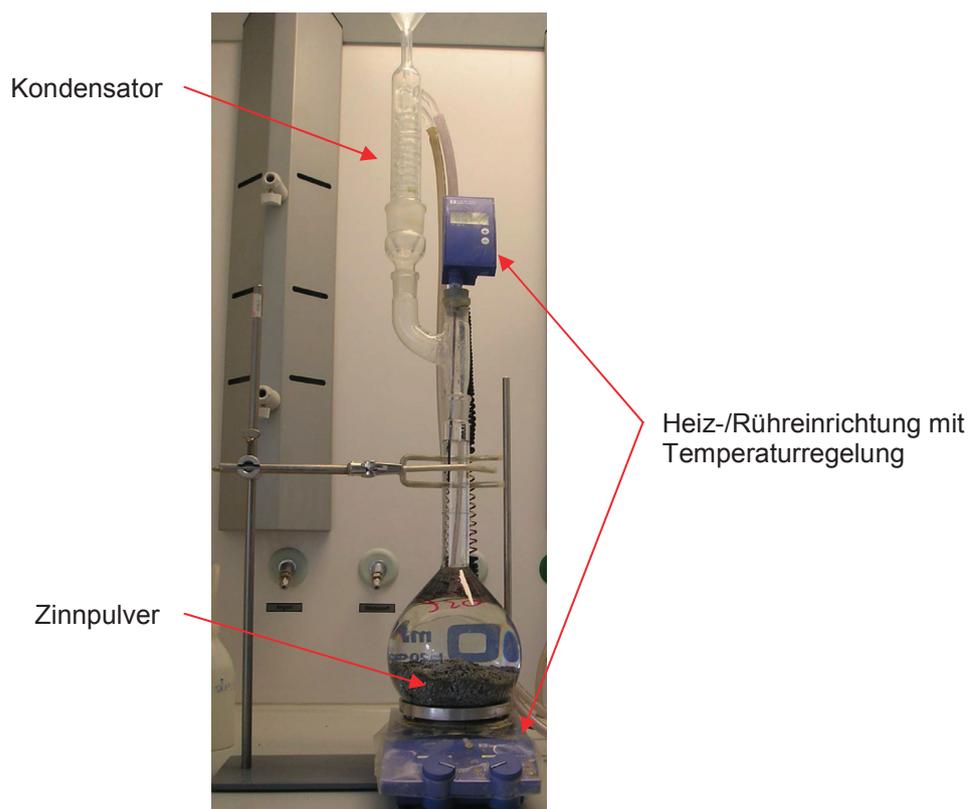


Abb. 6.2: Laboraufbau zur Herstellung der zinnhaltigen Lösung

Für den Versuch mit Natriumsulfid als Fällungsmittel wurde eine 600 ml Fällungslösung mit 243 g $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (stöchiometrischer Faktor 1,2) hergestellt. Da der Lösungsprozess eine leicht endotherme Wärmetönung besaß, musste Wärme von außen zugeführt werden.

Die SnS-Fällung mit Natriumsulfid aus einer Zinn(II)-haltigen Lösung erfolgt laut Literatur exotherm nach der Gleichung 6.6 [37].



Die zwei Fällungsversuche mit Natriumhydrogensulfid verliefen, vom Prozess her, äquivalent zu dem mit Natriumsulfid.

Da die Fällungsreagenz vom Hersteller mit einem nicht definierten Kristallwassergehalt ($\text{NaHS}\cdot x\text{H}_2\text{O}$) angegeben wurde, ist dieser für die stöchiometrischen Berechnungen beim ersten Versuch mit $x = 10$ und beim zweiten Versuch mit $x = 0$ (kristallwasserfrei) festgelegt worden. Die Herstellung von den zwei 600 ml Fällungslösungen erfolgte somit mit 239 g (stöchiometrischer Faktor 1,2) und 57 g (stöchiometrischer Faktor 1,2) $\text{NaHS}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, die sich ohne Wärmezufuhr rasch im deionisierten Wasser auflösten.

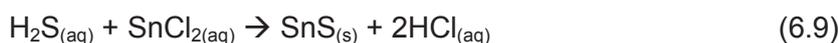
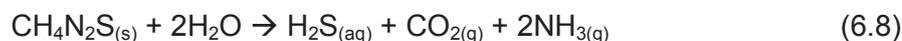
Für die Fällung von SnS aus einer zinnhaltigen Lösung mittels NaHS-Lösung ist die exotherme Fällungsreaktion nach der Gleichung 6.7 gegeben.



Für den Fällungsversuch mit Thioharnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) erfolgte das Ansetzen der 600 ml Fällungslösung mit 77 g $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (stöchiometrischer Faktor 1,2) in deionisiertem Wasser unter Wärmezufuhr für die raschere Auflösung der Kristalle.

Die Löslichkeitsgrenze für die Auflösung von Thioharnstoff in deionisiertem Wasser wird laut Produkt-Sicherheitsdatenblatt mit 137 g $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}/1000$ g $\text{H}_2\text{O}_{\text{deionisiert}}$ angegeben [32].

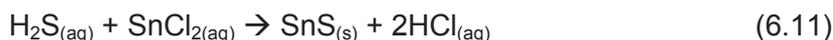
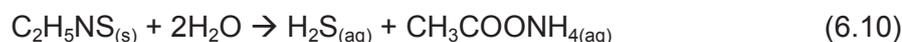
Die Fällungsreaktion läuft hierbei nicht wie bei den bisherigen Versuchen direkt durch die Reaktion mit der gelösten Fällungsreagenz ab, sondern über die Schwefelwasserstoffsynthese mit dem Lösungsmittel Wasser (Gleichung 6.8). Als eigentliche Fällungsreaktion wird in der Literatur die Gleichung 6.9 angegeben [36].



Die 600 ml Fällungsreagenz für den Fällungsversuch mit Thioacetamid ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$) wurde mit 76 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ (stöchiometrischer Faktor 1,2) und deionisiertem Wasser unter ständigem Rühren ohne Wärmezufuhr hergestellt.

Thioacetamid besitzt eine sehr gute Löslichkeit in Wasser, die bei Raumtemperatur mit 163 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}/1000$ g $\text{H}_2\text{O}_{\text{deionisiert}}$ angegeben wird [4].

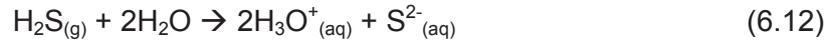
Wie bei Thioharnstoff verläuft auch hier die Fällung über zwei Stufen ab. In der ersten Phase reagiert das Thioacetamid mit dem Lösungsmittel Wasser langsam zu dem leicht nach Essig riechendem Ammoniumacetat und zu Schwefelwasserstoff nach der Gleichung 6.10. H_2S wird in Wasser gelöst und reagiert in der zweiten Phase mit den gelösten Zinn-Ionen (Sn^{2+}) zu SnS nach der Gleichung 6.11 [4] [34].



Als letzte Variante der SnS -Fällung von in verdünnter Salzsäure gelösten Zinnionen wurde die Fällung mit einem gasförmigen Fällungsmittel untersucht.

Als Fällungsreagenz diente Schwefelwasserstoff (H_2S), der sich in der zinnhaltigen wässrigen Lösung sowohl chemisch durch Dissoziation (Gleichung 6.12) in H_3O^+ - und S^{2-} -Ionen, als auch physikalisch löst. Die Löslichkeitsgrenze für H_2S in Wasser liegt bei einer

Temperatur von 20 °C und Normaldruck bei 2,61 l/l_{Wasser} und steigt mit sinkender Temperatur bis auf 4,65 l/l_{Wasser} (bei 0 °C) an [32].



Zwei wichtige Parameter, die es bei diesem Versuch zu berücksichtigen galt, waren die temperaturabhängige Löslichkeit des Schwefelwasserstoffes in der Flüssigkeit und die ebenfalls temperaturabhängige Reaktionskinetik, wobei sich diese beiden Parameter bei der Festlegung der geeigneten Reaktionstemperatur konkurrierend gegenüberstanden. Die Fixierung der Reaktionstemperatur erfolgte nach zwei Vorversuchen (bei 0 °C und 20 °C, Versuchsdauer = 20 Min.) unter quantitativer Beurteilung des getrockneten Fällungsproduktes. Ein Umlaufkühler stabilisierte die zinnhaltige Lösung auf die festgelegte Reaktionstemperatur von 20 °C.

Um die Kontinuität der vorhergegangenen Fällungen beizubehalten, wurde auch bei diesem Versuch der stöchiometrische Faktor 1,2 miteinbezogen, d.h. dass 22,66 dm³ H₂S in die zinnhaltige wässrige Lösung absorbiert werden sollen, um die Fällung der gesamten Zinn(II)-Ionen sicherzustellen.

In der Abbildung 6.3 sind die Variablen für den Schwefelwasserstoff-Fällungsversuch in Abhängigkeit der Absorptionsraten (der Abbildung 6.4 entnommen) dargestellt.

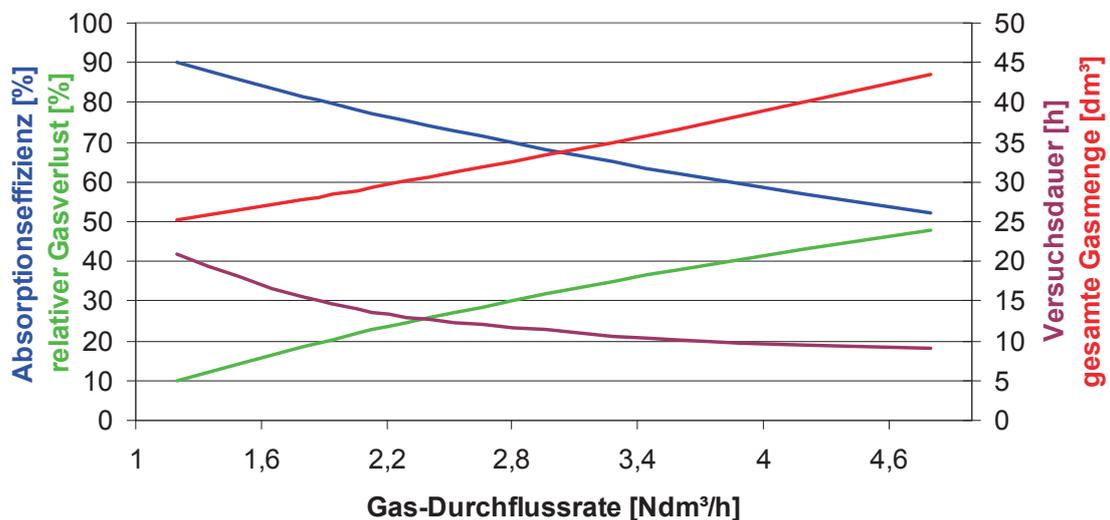


Abb. 6.3: Variablenabhängigkeit der Fällungsversuche mit Schwefelwasserstoff

Nach genauer Abwägung der einzelnen Variablen und der Annahme, dass die chemisch gelösten S²⁻-Ionen sofort mit den Sn²⁺-Kationen reagieren, erfolgte die Festlegung der Versuchsdauer auf 10 Stunden. Bei einer Gas-Durchflussrate von 3,6 dm³/h durch die Glasfritte, begrenzen sich die Absorptionseffizienz auf 62 %, die gesamte Gasmenge auf 36,6 dm³ und der relative Gasverlust auf 38 %.

Die Fällungsreaktion der zinnhaltigen Lösung und des gasförmigen Fällungsmittels soll laut Literatur nach der Gleichung 6.13 ablaufen [36].



6.1.2 Versuchsreihe mit ethanolgelösten Zinnlösungen

Für die zweite Versuchsreihe mit den in vergälltem Ethanol gelösten Zinn(II)- und Zinn(IV)-Chloriden wurden jeweils zwei zinnhaltige Lösungen angesetzt, wobei jede dieser Lösungen 100 g Zinn enthielt.

Zinn(II)-Chlorid besitzt eine gute Löslichkeit in Wasser und in organischen Lösungsmitteln.

In Vorversuchen zeigte sich eine Fällung von SnO_2 (weißes Fällungsprodukt; Hydrolyse) bei der Auflösung von Zinn(II)-Chlorid in deionisiertem Wasser. Somit erwies sich das potenzielle Lösungsmittel Wasser als nicht geeignet. Keine unerwünschte Fällungsreaktion gab es bei der Verwendung von reinem Ethanol. Im Hinblick auf die Herstellung der Fällungslösungen (Natriumsulfid hat eine sehr geringe Löslichkeit in Ethanol und eine sehr gute in Wasser) waren diese Informationen von Bedeutung, da auch eine Zufuhr von Wasser über die Fällungslösung zu einer Bildung von SnO_2 in der zinnhaltigen Lösung führte.

Im Gegensatz dazu verfügt Zinn(IV)-Chlorid nur über eine Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, in Wasser zersetzt es sich [4].

Der Auflösungsprozess erfolgte bei beiden zinnhaltigen Reagenzien in einem 2000 ml Messkolben unter permanentem Rühren, um die Kristalle schnellstmöglich aufzulösen. Da Ethanol bei Raumtemperatur bereits einen Dampfdruck von 58,7 hPa ($T_{\text{b, Ethanol}} = 78,37 \text{ }^\circ\text{C}$; [4]) besitzt, war eine Wärmezufuhr nicht möglich.

Nachdem 380,2 g Zinn(II)-Chlorid und 590,8 g Zinn(IV)-Chlorid in jeweils 1500 ml Ethanol aufgelöst waren, wurde die Lösung auf 2000 ml verdünnt und anschließend mit Messkolben auf 1000 ml portioniert.

Beim Ansetzen der beiden Fällungslösungen mit deionisiertem Wasser und Ethanol gingen, unter Einbezug des stöchiometrischen Faktors 1,2, jeweils 243 g Natriumsulfid ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) unter permanentem Rühren und Wärmezufuhr in Lösung. Die Zugabe des deionisierten Wassers erfolgte sukzessive bis zur vollständigen Auflösung des Natriumsulfids. Die gesättigte Lösung wurde anschließend mit Ethanol bis auf 600 ml aufgefüllt. Das Verhältnis von Wasser zu Ethanol entsprach somit ca. 1:1.

Die Fällung von SnS aus der Zinn(II)-Chlorid-Lösung mittels Natriumsulfid verlief exotherm nach Gleichung 6.14, von SnS_2 aus der Zinn(IV)-Chlorid-Lösung exotherm nach der Gleichung 6.15.



Da die Fällung von in HCl gelöstem Zinn(II)-Ionen durch Thioacetamid sehr unbefriedigend verlief, wird im Folgenden nur die Fällung von Zinn(II)-Ionen durch Thioharnstoff bzw. die für diese Arbeit nur ergänzende Fällung von Zinn(IV)-Ionen durch Thioacetamid behandelt.

Vorversuche zeigten, dass sowohl bei Thioharnstoff als auch bei Thioacetamid keine bzw. nur eine sehr geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln besteht. Somit war auch eine Lösung der beiden Fällungsreagenzien in einer Wasser-Ethanol-Mischung nicht durchführbar.

Die Fällung von Zinn(II)-Ionen aus der Zinn(II)-Chlorid-Ethanol-Lösung durch Thioharnstoff ist äquivalent der bereits beschriebenen Fällung aus der salzsauren Lösung, somit wird an dieser Stelle auf den bereits durchgeführten Versuch mit den Reaktionsgleichungen 6.8 und 6.9 verwiesen.

Der einzige Unterschied der beiden Versuche besteht darin, dass der durch die Reaktion mit dem Wasser entstehende Schwefelwasserstoff in Ethanol eine größere Löslichkeit besitzt als im deionisiertem Wasser. Folglich wird der entstehende Schwefelwasserstoff vermehrt im Ethanol gelöst und zur Reaktion gebracht. Das durch die Fällungslösung in das System eingebrachte deionisierte Wasser kann die Zinn(II)-Ionen hydrolysieren und zu einem Ausfällen von Zinnoxid führen.

Die ausführliche Beschreibung der Herstellung der Fällungslösung (Thioacetamid-Wasser-Lösung) für die Fällung von Zinn(IV)-Ionen aus einer Zinn(IV)-Chlorid-Ethanol-Lösung und der Umsatz des Thioacetamid mit Wasser zu Schwefelwasserstoff sind weiter oben in diesem Kapitel zu finden.

Äquivalent zu der Fällung der Zinn(II)-Ionen aus der Zinn(II)-Chlorid-Ethanol-Lösung stand auch hier die bessere chemische und physikalische Löslichkeit des Schwefelwasserstoffs in Ethanol im Vordergrund. In der Literatur ist eine Zersetzungsneigung von Zinn(IV)-Chlorid bei Kontakt mit Wasser angeführt, die bei diesem Fällungsversuch zu unerwünschten Nebenreaktionen führen kann [4].

Der vom Thioacetamid stammende in Ethanol gelöste Schwefelwasserstoff reagiert mit den ebenfalls gelösten Zinn(IV)-Ionen nach der Gleichung 6.16.



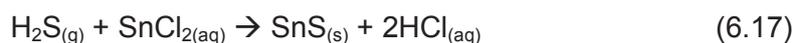
Den Abschluss der nasschemischen Fällungsversuche bildeten die beiden Fällungsversuche mit gasförmigem Schwefelwasserstoff als Fällungsmittel, wobei einerseits ethanolgelöste

Sn(II)-Ionen und andererseits ethanolgelöste Sn(IV)-Ionen gefällt werden sollten.

Die chemische und physikalische Löslichkeit von Schwefelwasserstoff (H₂S) in Ethanol ist ca. um den Faktor 2 höher als die Löslichkeit in deionisiertem Wasser, wobei sich diese äquivalent zum Wasser mit sinkender Temperatur erhöht. Trotz des tiefen Ethanol-Gefrierpunktes, der bei - 114,4 °C [4] liegt, wurde n aus Gründen der besseren Kinetik der Fällungsreaktion die Zinn(II)- und Zinn(IV)-Chlorid-Lösungen durch einen Kühlkreislauf auf 20 °C stabilisiert.

Obwohl für die vollständige Fällung von SnS₂ aus der Zinn(IV)-Chlorid-Lösungen die doppelte Menge an Schwefelionen bereitgestellt werden muss (bei vollständiger Umsetzung und der Mehrzugabe von 20 %, entspricht dies einer Gasmenge von 45,3 dm³) erfolgte dieser Versuch mit den gleichen Einstellungen wie bei der Fällung von Zinn(II)-Ionen, da für eine qualitative Beurteilung des Ergebnisses die eingebrachte Schwefelmenge ausreicht.

In der Gleichung 6.16 ist die Fällungsreaktion für die Zinn(IV)-Chlorid-Lösungen, in der Gleichung 6.17 die der Zinn(II)-Chlorid-Lösungen mit dem gasförmigen Fällungsmittel dargestellt.



Für die zwei verschiedenen Fällungssysteme (flüssig-flüssig und flüssig-gasförmig) wurden unterschiedliche Versuchsstände im Labormaßstab aufgebaut, die im Folgenden näher beschrieben werden.

Bei den Versuchen mit gelöstem Fällungsmittel gewährleistete ein Tropftrichter (Scheidetrichter) die geregelte Zufuhr der Fällungslösung zur zinnhaltigen Lösung. Durch die Verwendung eines Rührknochens baute sich im Becherglas eine Zwangskonvektion auf, die zu einer guten Durchmischung der beiden Flüssigkeiten (zinnhaltige Reagenz, Fällungsmittel) und zum raschen Ausfällen der Zinnionen führte.

Für die Versuche mit gasförmigem Fällungsmittel musste der Laboraufbau modifiziert werden, um folgende drei wichtige Bedingungen zu erfüllen:

- sehr feine Verteilung der H₂S-Bläschen in der zinnhaltigen Lösung (Maximierung der Reaktionsoberfläche), um H₂S chemisch und physikalisch zu lösen
- genügend Zeit zum Reagieren beim Aufstieg der feinen Gasbläschen
- geringe Temperatur (Abfuhr der Reaktionswärme)

Durch die Verwendung einer speziellen Gaswaschfritte und eines Erlenmeyerkolbens, in dem die Gaswaschfritte sehr tief in die zinnhaltige Lösung eintauchte bzw. durch eine Zwangskonvektion (Rührknochen), fanden die ersten zwei Kriterien weitgehend Erfüllung.

In der Abbildungen 6.4 ist die Absorptionswirkung der Gaswaschfritte gegenüber einem normalen Gaswascheinsatz in Abhängigkeit der Durchflussmenge gegenübergestellt.

Die Abbildung 6.5 zeigt die Bildung der feinen Gasbläschen an der Fritte.

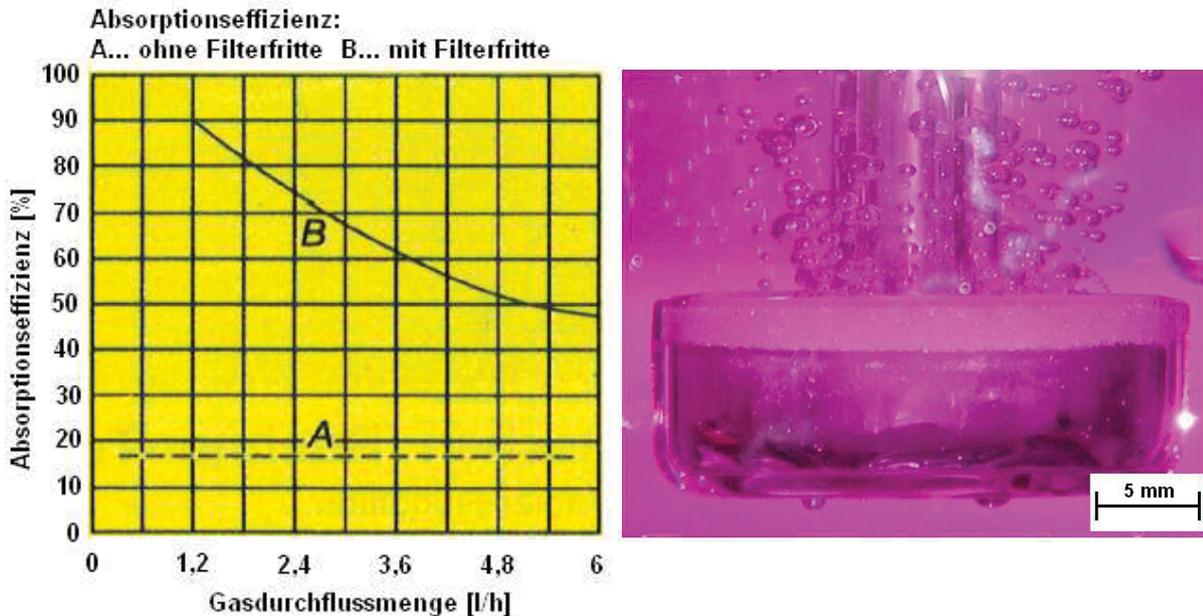


Abb. 6.4: Adsorption - Gaswascheinsätze [38]

Abb. 6.5: Gasbläschenentstehung

Um die Temperatur der gelösten Reagenz auf 20 °C zu stabilisieren bzw. die Reaktionswärme abzuführen, wurde der Erlenmeyerkolben in einem mit einer Kühlflüssigkeit (Wasser-Ethanol-Mischung) gefüllten Becherglas positioniert.

Der Laboraufbau bestand somit im Wesentlichen aus einer Gasflasche (H_2S ; druckverflüssigt) mit Druckminderer bzw. Durchflussmesser (Rotameter), einem Erlenmeyerkolben mit Gaswaschfritte (in der Abbildung 6.7 mit violetter Flüssigkeit gefüllt) und einem Umlaufkühler.

Um das nicht gelöste, giftige H_2S -Gas (MAK-Wert = 5 ml/m³ [4]) chemisch in eine leicht zu entsorgende Phase umzuwandeln, waren zwei Gaswäschereinheiten (Rundkolben mit Gaswascheinsatz) mit 2000 ml und 1000 ml 6-molarer Natronlauge (entspricht zusammen ca. 720 g gelöstes NaOH) dem Erlenmeyerkolben nachgeschaltet. Die Reaktionsprodukte dieser Gaswäsche waren H_2O und gelöstes Na_2S .

Der Laboraufbau für die SnS-Fällung mit flüssigen Fällungsmitteln ist aus der Abbildung 6.6 bzw. mit Schwefelwasserstoff als Fällungsmittel aus der Abbildung 6.7 zu entnehmen. Der Filteraufbau für die Trennung des festen Fällungsproduktes von der flüssigen Phase ist in der Abbildung 6.8 zu sehen.

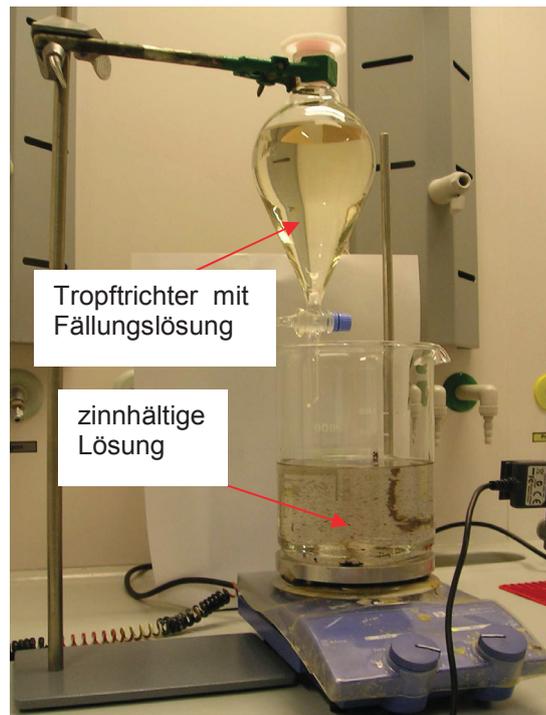


Abb. 6.6: SnS-Fällung mit gelösten Fällungsmitteln

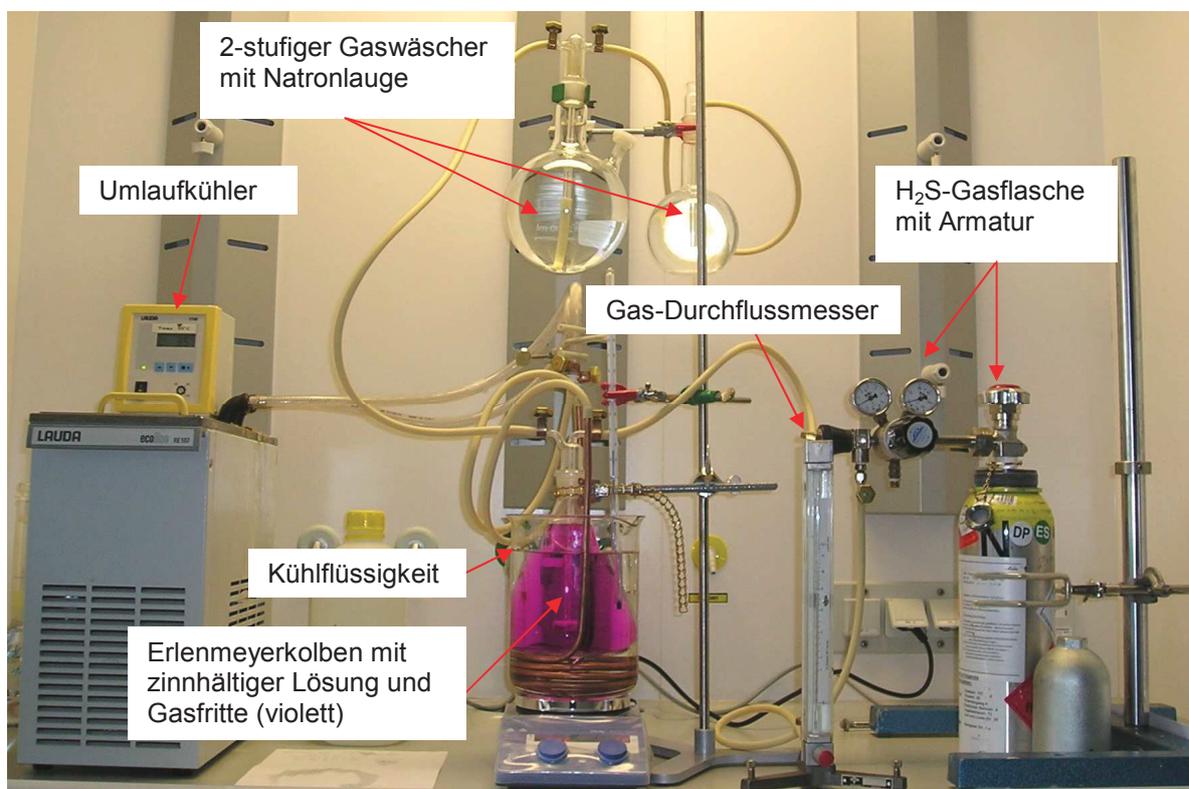


Abb. 6.7: SnS-Fällung mit H₂S

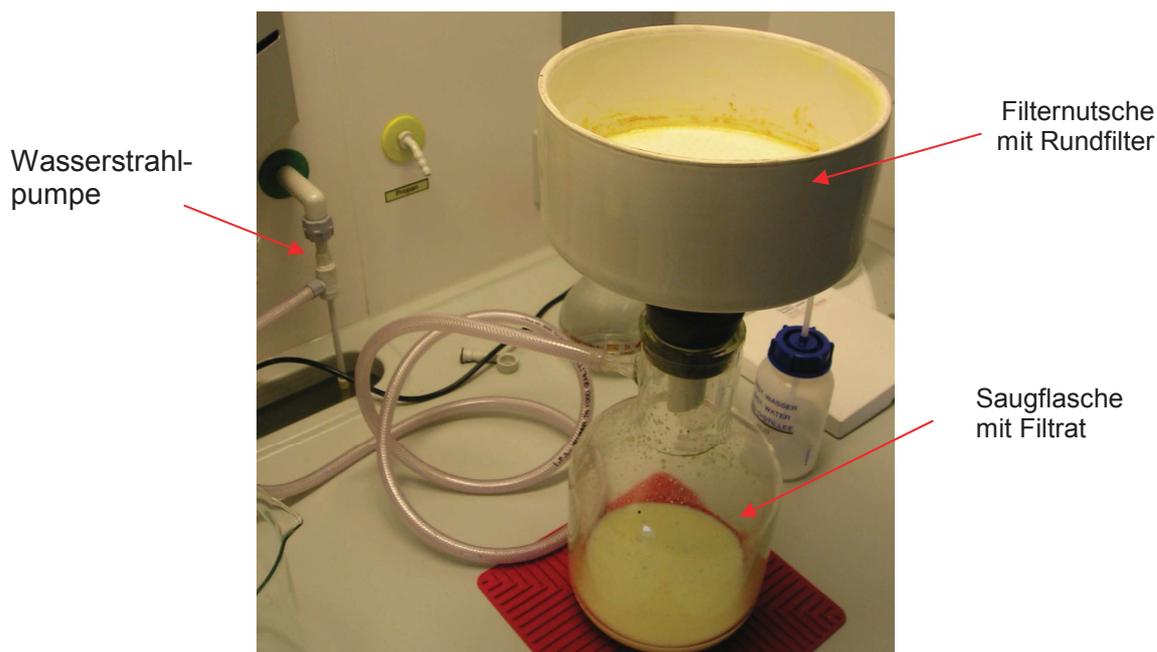


Abb. 6.8: Filteraufbau zur Fest-Flüssig-Trennung

6.2 Diskussion der nasschemischen Herstellung von Zinnmonosulfid durch Fällung

Grundlegend ist zu sagen, dass bei der Fällung von gelösten zweiwertigen Zinnkationen (Sn^{2+}) meist SnS , bei genügend langem Kontakt der SnS -Phase mit der schwefelhaltigen Reagenz teilweise SnS_2 , bei der Fällung von gelösten vierwertigen Zinnkationen (Sn^{4+}) immer SnS_2 ausfällt. Weiters haben die verwendeten Fällungsmittel bei genau stöchiometrischer Zugabe keinen Einfluss auf die Produktart (SnS , SnS_2 oder Mischung). Bei überstöchiometrischer Zugabe, d.h. bei einem Überschuss an Schwefelanionen in einer Zinn(II)-haltigen Lösung kann zusätzlich zu SnS auch SnS_2 im Produkt enthalten sein.

Es zeigte sich, dass sowohl bei der Fällung mit nicht Na-hältigen gelösten Fällungsmitteln, viel mehr jedoch bei der Fällung mit dem gasförmigen Schwefelwasserstoff, ein gewisser Anteil von Zinnchlorid im Produkt enthalten war. Dieser machte sich bei der Analyse über die Detektion von Chlor bemerkbar.

Bei allen SnS - und SnS_2 -Fällungsprodukten entstanden beim Trocknungsprozess ($T = 95 \text{ }^\circ\text{C}$) Schwefelwasserstoffemissionen. Das getrocknete Produkt hingegen emittierte nur mehr sehr wenig bis kein H_2S .

In der Tabelle 6.1 ist eine Zusammenstellung der durchgeführten Versuche mit den einzelnen Reagenzien und Lösungsmitteln dargestellt. Zusätzlich sind die Ionenspezies und die qualitative Charakterisierung des Fällungsproduktes eingetragen.

Die Beurteilung des Ausbringens erfolgte unabhängig von der chemischen Zusammensetzung des Produktes.

Vers.-Nr.	Sn-Ion	Sn-hältige Reagenz	Lösungsmittel	Fällungsreagenz	Lösungsmittel	Fällungsprodukt	Anmerkung
1	Sn ²⁺	Sn-Pulver	HCl+H ₂ O	Na ₂ S-Nonahydrat	H ₂ O	SnS*	mittelmäßiges Ausbringen <i>siehe Video 6.2</i>
2	Sn ²⁺	Sn-Pulver	HCl+H ₂ O	NaHS-Hydrat	H ₂ O	SnS ₂ *	schlechtes Ausbringen; überstöchiometrisch
3	Sn ²⁺	Sn-Pulver	HCl+H ₂ O	NaHS-Hydrat	H ₂ O	SnS*	schlechtes Ausbringen; unterstöchiometrisch; <i>siehe Video 6.3</i>
4	Sn ²⁺	Sn(II)-Chlorid	Ethanol	Na ₂ S-Nonahydrat	H ₂ O-Ethanol-Mischung	SnS*	sehr gutes Ausbringen; <i>siehe Video 6.4</i>
5	Sn ⁴⁺	Sn(IV)-Chlorid	Ethanol	Na ₂ S-Nonahydrat	H ₂ O-Ethanol-Mischung	SnS ₂ *	gutes Ausbringen; Produkt quillt mit H ₂ O auf; <i>siehe Video 6.5</i>
6	Sn ²⁺	Sn(II)-Chlorid	Ethanol	Thioharnstoff	H ₂ O	weißes Pulver	gutes Ausbringen; langsame Reaktion; H ₂ O-lösliches Pulver; sehr geringe Dichte; reagiert beim Trocknen weiter zu gelbbraunlichem Pulver; <i>siehe Video 6.6</i>
7	Sn ⁴⁺	Sn(IV)-Chlorid	Ethanol	Thioacetamid	H ₂ O	-	keine Reaktion der beiden Flüssigkeiten; <i>siehe Video 6.7</i>
8	Sn ²⁺	Sn-Pulver	HCl+H ₂ O	Thioharnstoff	H ₂ O	weißes Pulver	schlechtes Ausbringen; langsame Reaktion; H ₂ O-lösliches Pulver; sehr geringe Dichte; reagiert beim Trocknen weiter zu gelbbraunlichem Pulver; <i>siehe Video 6.8</i>
9	Sn ²⁺	Sn-Pulver	HCl+H ₂ O	Thioacetamid	H ₂ O	Zinnchlorid mit Spuren von SnS	außerordentlich schlechtes Ausbringen; kaum Reaktion der beiden Flüssigkeiten; Fällungsprodukt feindispers; <i>siehe Video 6.9</i>
10	Sn ²⁺	Sn-Pulver	HCl+H ₂ O	H ₂ S-Gas	-	Zinnchlorid mit Spuren von SnS	sehr gutes Ausbringen; Fällungsprodukt feindispers; <i>siehe Video 6.10</i>
11	Sn ²⁺	Sn(II)-Chlorid	Ethanol	H ₂ S-Gas	-	Zinnchlorid mit Spuren von SnS	gutes Ausbringen; Fällungsprodukt feindispers; <i>siehe Video 6.11</i>
12	Sn ⁴⁺	Sn(IV)-Chlorid	Ethanol	H ₂ S-Gas	-	-	keine Reaktion des H ₂ S mit der zinnhaltigen Lösung; <i>siehe Video 6.12</i>

*mit Spuren von NaCl

Tab. 6.1: Zusammenstellung der durchgeführten Versuche mit Diskussion

Eine quantitative Beurteilung (relatives Zinnausbringen als SnS bzw. SnS₂) der Fällungsprodukte erschien aufgrund des sich ergebenden großen Fehlers nicht möglich. Die

größte Fehlerquelle bildete auskristallisiertes, im Produkt befindliches NaCl respektive andere Nebenprodukte (Hydrolyseprodukte, Zinnchlorid etc.), welche auch bei mehrmaliger Wäsche nicht vollständig entfernbar waren. Weiters stellten die Rückstände im Filterpapier einen nicht zu umgehenden Materialverlust dar.

Durch die XRD-Analyse sollte die stöchiometrische Zusammensetzung der Fällungsprodukte untersucht und die mengenmäßige Verteilung der SnS-, SnS₂- und Neben-Phasen charakterisiert werden. Diese Analysenmethode lieferte jedoch bei keinem Fällungsprodukt ein verwertbares Ergebnis. Folglich ist darauf zu schließen, dass die vorliegenden Pulver kein kristallines Gefüge aufweisen, ihnen sind vielmehr eine amorphe Struktur zuzuschreiben. Die Beurteilung der Fällungsprodukte erfolgte somit mit der Raster-elektronenmikroskopie (REM).

Es zeigte sich, dass die beiden organischen Fällungsreagenzien (Thioharnstoff und Thioacetamid) bei den gegebenen Versuchsparametern (T = 20 °C, p = 1 bar) sehr ungeeignet für die Fällung von Sn²⁺- und Sn⁴⁺-Ionen sind.

Vor allem die Hydrolyse der zweiwertigen Zinnionen, ausgelöst durch das deionisierte Wasser der Thioharnstoff-Fällungslösung, wirkte sich sehr negativ auf das Fällungsergebnis aus. Das produzierte weiße Fällungsprodukt von Versuch 6 beinhalten im feuchten Zustand 39,5 % Sn, 1 % S, 2,6 % Cl und 57 % O, das vom Versuch 8 44,4 % Sn, 12,5 % S, 26,8 % Cl und 16,3 % O.

Die Fällungsergebnisse der beiden Versuche unterschieden sich nicht nur in der ausgefallenen Menge des weißen Produktes, sondern auch in dessen Zusammensetzung; eine rein optische Differenzierung der beiden Produkte war nicht möglich. Die REM-Analysen stellten eine gewisse Inhomogenität beider Produkte fest. Aus der prozentuellen Zusammensetzung konnte man ableiten, dass die Hydrolyse eine Abhängigkeit vom pH-Wert besitzt. Bei steigendem pH-Wert erhöhte sich der Sauerstoffanteil auf Kosten des Chlor- und Schwefelanteils, der Zinnanteil blieb relativ konstant. Das Überangebot an H⁺-Ionen in der Sn-hältigen Lösung (stöchiometrischer Faktor 1,2 für HCl) des Versuches 8 inhibierte die Hydrolyse zu einem gewissen Grad, wodurch sich weniger Sauerstoff im Fällungsprodukt befand.

Die weiße, gallertartige Masse spaltete beim Trocknungsvorgang (T = 95 °C) Kristallwasser ab und schrumpfte bis auf 1/10 ihres ursprünglichen Volumens. Am Ende dieses mehrstündigen Vorganges verblieb eine feste gelb-bräunliche Substanz im Becherglas. Die prozentuelle chemische Zusammensetzung für das getrocknete Produkt des Versuches 8 lautete 36,7 % Sn, 23,3 % S, 28,6 % Cl und 11,4% O.

Es wären weitere chemische Analysen nötig gewesen um zu klären, welche molekulare Zusammensetzung dieses Fällungsprodukt besitzt. Da sich die Diplomarbeit jedoch primär

mit der Herstellung von Zinnmonosulfid beschäftigt ist diese Aufklärung nicht zweckmäßig und wurde somit nicht durchgeführt.

In der Abbildung 6.9 ist das beim Fällungsversuch 6 entstandene weiße Fällungsprodukt, in der Abbildung 6.10 die dazugehörige REM-Aufnahme dargestellt.



Abb. 6.9: Weißes Fällungsprodukt Versuch 6

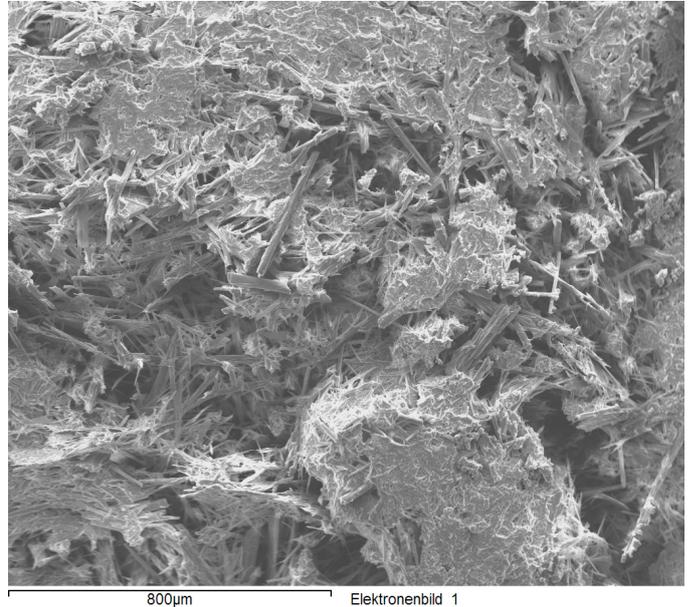


Abb. 6.10: REM Bild des Fällungsproduktes 6

Die Versuche mit Thioacetamid als wassergelöste Fällungsreagenz schnitten bezüglich der Fällung am schlechtesten ab. Beim Versuch 7 zeigte das Thioacetamid keine, beim Versuch 9 nur eine sehr geringfügige Reaktion mit der Sn-hältigen Lösung. Die Ausbeute hierbei lag nur bei einigen Gramm Zinnchlorid mit geringem SnS-Anteil.

Die Versuchsergebnisse der Versuche mit dem wassergelösten Fällungsmittel Natriumhydrogensulfid-Hydrat ($\text{NaHS} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) sahen wie folgt aus: Aufgrund der Problematik, dass die genaue Menge an Fällungsreagenz nicht berechenbar war, erfolgte ein Versuch mit überstöchiometrischer (Versuch 2) und ein Versuch mit unterstöchiometrischer (Versuch 3) Zugabe des Fällungsmittels. Durch die überstöchiometrische Zugabe der NaHS-Lösung zu dem zinnhaltigen, wässrigen sowie salzsauren Reagenz (Ionspezies = Sn^{2+}) entwickelte sich durch das Mehrangebot an Schwefelionen in der ersten kurzen Reaktionsphase SnS (durch das braune Fällungsprodukt optisch charakterisiert), das sich dann in der darauffolgenden zweiten Reaktionsphase langsam zu SnS_2 umsetzte.

Bei der unterstöchiometrischen Zugabe des Fällungsmittels bildete sich nur bräunliches SnS. Generell konnte man bei der Verwendung von NaHS als Fällungsreagenz bei beiden Versuchen ein schlechtes Ausbringen feststellen.

Durch die mit dem Fällungsmittel eingebrachten Natriumkationen und die in der zinnhaltigen Lösung befindlichen Chloranionen enthielten beide Fällungsprodukte NaCl, da sich die

Chloranionen vorzugsweise an die Na- und weniger an die Sn-Kationen banden. Diese Gehalte konnten nur sehr schwer durch wiederholte Wasch- und Filtrationsvorgänge minimiert werden. Eine restlose Entfernung erscheint mit der angewandten Reinigungsmethode nicht möglich.

In den Abbildungen 6.11 und 6.12 sind die getrockneten Produkte aus den Versuchen 2 und 3 dargestellt.



Abb. 6.11: Fällungsprodukt Versuch 2



Abb. 6.12: Fällungsprodukt Versuch 3

Aufgrund des vom Hersteller nicht definierten Kristallwasseranteils der Chemikalie unterblieben weitere Versuche mit ethanolgelösten, zinnhaltigen Reagenzien.

Bei der Verwendung von Natriumsulfid-Nonahydrat ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) als Fällungsreagenz zeigte sich ein sehr gutes (bei Versuch 4), gutes (bei Versuch 5) und mittelmäßiges (bei Versuch 1) Ausbringen.

Die SnS-Fällung aus der salzsauren wässrigen Lösung (Versuch 1; Ionenspezies = Sn^{2+}) produzierte mit mittelmäßigem Ausbringen SnS, wobei der niedrige pH-Wert der zinnhaltigen Lösung ein effektives Ausfällen verhinderte. Das Fällungsergebnis ist in der Abbildung 6.13 zu sehen.

Der Versuch 4, bei dem Sn^{2+} -Kationen aus einer Zinn(II)-Chlorid-Ethanol-Lösung mit Natriumsulfid gefällt wurden, verzeichnete von allen Versuchen mit wässrigem Fällungsmittel das beste Ausbringen bezüglich der Produktmenge.

Wie bereits generell für die vierwertige Zinnionenspezies festgestellt, erfolgte bei der Fällung von Sn^{4+} -Ionen aus der Zinn(IV)-Chlorid-Ethanol-Lösung mittels Natriumsulfid die Bildung von SnS_2 . Beim Versuch 5 geschah diese Fällung mit einem guten Ausbringen. Das dabei erhaltene Fällungsprodukt ist in der Abbildung 6.15 dargestellt.

Zusätzlich zu den SnS- und SnS₂-Phasen befand sich auskristallisiertes NaCl in den Fällungsprodukten.

Bei allen anderen Fällungsversuchen mit Na-freien Fällungsmitteln gingen die Chloranionen mit den Zinnkationen eine Bindung ein und es entstand somit neben SnS bzw. SnS₂ festes Zinnchlorid.



Abb. 6.13: Fällungsprodukt Versuch 1

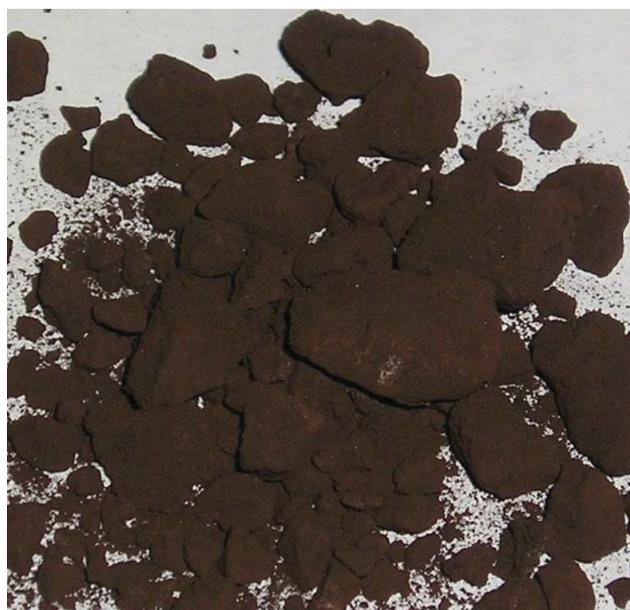


Abb. 6.14: Fällungsprodukt Versuch 4



Abb. 6.15: Fällungsprodukt Versuch 5

Die Versuche mit dem gasförmigen Fällungsmittel Schwefelwasserstoff ergaben grundsätzlich für die Fällung der beiden zinnhaltigen Lösungen mit Sn^{2+} -Spezies ein sehr gutes (Versuch 10) bis gutes (Versuch 11) Ausbringen. Es konnte kein signifikanter Zusammenhang zwischen der besseren chemischen und physikalischen Löslichkeit des Schwefelwasserstoffs im organischen Lösungsmittel Ethanol und der Reaktionsgeschwindigkeit der Fällung bei der Sn(II) -Chlorid-Ethanol-Lösung festgestellt werden. Jedoch zeigte sich am Versuchsanfang, dass der Fällungsprozess vergleichsweise früher und heftiger einsetzte.

Ein wesentlicher Vorteil der Fällung mit Schwefelwasserstoff ist die Vermeidung jeglicher Verschmutzung des Produktes mit anderen Elementen (z.B. Na). Vor allem für den Einsatz eines reinen SnS -Produktes in der Photovoltaik bzw. der Akkumulatorenindustrie wäre dieser Produktionsweg interessant.

Die REM-Analyse beider Fällungsprodukte ergab, dass sich die getrocknete Masse hauptsächlich aus Zinnchlorid mit geringen Anteilen an SnS zusammensetzte.

Die Ursache liegt in der Wirkung des pH-Wertes, d.h. bei genauer Einstellung des pH-Wertes der zinnhaltigen Reagenz wäre eine Produktion von SnS durchwegs möglich. Den idealen Betriebspunkt für diese Fällungsreaktion zu finden bedarf jedoch einer umfangreichen wissenschaftlichen Arbeit, die den Rahmen dieser Diplomarbeit sprengen würde. Im Übrigen dient diese Arbeit nur der Selektierung eines geeigneten Verfahrensweges zur Produktion von Zinnmonosulfid und nicht der Weiterentwicklung einer möglichen Verfahrensvariante.

Ein gewisses Problem stellte auch die Wiederfreisetzung des physikalisch gelösten H_2S bei der Filtration der Suspension dar, da hierbei die Gefahr einer MAK-Wert-Überschreitung ohne geeignetes Luft-Abzugssystem besteht.

Der Versuch 12 mit der Fällung ethanolgelöster Sn^{4+} -Spezies (Sn(IV) -Chlorid-Ethanol-Lösung) verifiziert das Ergebnis des Versuches 7 mit Thioacetamid als Fällungsmittel.

Nach ca. einer Stunde unter der Begasung der zinnhaltigen Lösung mit H_2S wurde der Versuch aufgrund der fehlenden Reaktionen vorzeitig abgebrochen.

Die Produktion von SnS_2 über Fällung von gelösten Sn^{4+} -Ionen mit H_2S ist sowohl bei direktem Einsatz des gasförmigen Fällungsmittels (Versuch 12), als auch durch die H_2S -Synthese über wassergelöste organische Fällungsmittel (Versuch 7) unter den gegebenen Bedingungen nicht möglich.

In den Abbildungen 6.16 und 6.17 sind die Fällungsprodukte der Versuche 10 und 11 abgebildet.



Abb. 6.16: Fällungsprodukt Versuch 10



Abb. 6.17: Fällungsprodukt Versuch 11

7. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Diplomarbeit wurden drei unterschiedliche Verfahrensvarianten zur Herstellung von Zinnmonosulfid untersucht und anhand der Versuchsergebnisse charakterisiert. Es konnten folgende kurz zusammengefasste Erkenntnisse gewonnen werden.

Bei den Versuchen zur Herstellung von Zinnsulfid mittels Mechanofusion zeigte sich, dass bei der Planetenmühle PM 100 ab Drehzahlen über 650 min^{-1} die eingebrachte Energie ausreichend ist, um Zinnsulfid herzustellen.

Die beiden mit der PM 100 produzierten kristallinen Zinnsulfidpulver wiesen eine fast idente Korngrößenverteilung auf, eine gute Rieselfähigkeit und hoben sich durch ihre dunkelgraue Färbung deutlich von dem nur gut durchgemischtem, nicht reagiertem Pulver ab.

Die weiteren Mahlaggregate der Firma Alpine-Hosokawa, die Gegenstand dieser Untersuchungen waren, lieferten unbefriedigende Ergebnisse bezüglich der Mechanofusion. Sowohl mit dem AMS-Lab[®]-System, als auch mit dem NOBILTA[®]-System konnte keine Zinnmonosulfid-Phase erzeugt werden.

Anhand der Untersuchung in Richtung der Zinndisulfidherstellung ist zu sagen, dass die Mechanofusion im Rahmen der durchgeführten Versuche mit den gegebenen Mahlaggregaten und Parametern nicht möglich erscheint.

Die mit der Planetenmühle hergestellten Pulver könnten durch ihre Reinheit, der gut einstellbaren Korngrößenspektren und der kristallinen Form in Spezialanwendungen der Photovoltaikindustrie, der Akkumulatorenindustrie und der chemischen Industrie Verwendung finden. Für den Einsatz als Oxidationsinhibitor in der Reibbelagindustrie erscheint die Durchsatzleistung der Mahlaggregate als zu gering, um ein konkurrenzfähiges Produkt zu erzeugen.

Bei den Untersuchungen zur pyrometallurgischen Herstellung von flüssigem Zinnsulfid erfolgte der Produktionsprozess durch Einrühren von pulverförmigen Schwefel in flüssiges Zinn.

Es wurden hierbei zwei Verfahrensvarianten näher betrachtet. Der erste Versuch erfolgte mit Schwefelpulver und der zweite mit einer pulverförmigen Schwefel-Grafit-Mischung im Verhältnis 8 : 1.

Anhand der Ergebnisse der beiden Verfahrensvarianten ist abzuleiten, dass sich der stöchiometrisch zugegebene Schwefel mit 84 % Ausbeute mit dem flüssig vorliegenden Zinn exotherm zu SnS umsetzte.

Aufgrund der Zugabe von Graphit (bei Versuch 2) zeigte sich, eine Erhöhung des SnS-Anteils im Produkt um 2 %. Durch Optimierung des Verfahrens lässt sich dieser Wert noch weiter steigern.

Das nicht umgesetzte Zinn und ein Teil des in der Schmelze enthaltenen Graphits waren im Produkt vorzufinden.

Da bei den Versuchen ohne Graphitzugabe der Kohlenstoff vom Tiegel stammt, ist der Einsatz von Graphit als Tiegelmateriale ungeeignet. Für die pyrometallurgische Herstellung von Zinnsulfid sollten alternativer Materialien wie z.B. Keramik bevorzugt werden.

Um pulverförmiges Zinnsulfid herzustellen, ist entweder der Prozessweg einer Gasverdüsung oder eines Mahlvorgangs einzuschlagen. Durch Siebung respektive Sichtung sind die vom Kunden geforderten Pulverspezifikationen einstellbar.

Um das Schwefelausbringen zu erhöhen, könnte man den pulverförmigen Schwefel in einem externen Gefäß verdampfen und über ein inertes heißes Trägergas mit einer feuerfesten Lanze oder mit einem Impeller in das flüssige Zinnbad einbringen. Der große Vorteil liegt hierbei in der längeren Reaktionszeit, welche die Schwefelbläschen beim Aufstieg in der Zinnschmelze haben bzw. durch die größere Blasenoberfläche.

In Abhängigkeit der Anlagengröße ist bei diesem Verfahren eine sehr große Durchsatzleistung möglich. Somit eignet sich die pyrometallurgische SnS-Produktion für die Massenherstellung. Ein möglicher Absatzmarkt bildet die Bremsbelagindustrie, da Verunreinigungen von metallischem Zinn und Graphit hierbei nicht unbedingt ins Gewicht fallen. Durch die gezielte Trennung von Zinnsulfid und Zinn sind durchaus Anwendungen in anderen Industriebereichen vorstellbar.

Der chemische Verfahrensweg der Zinnsulfidherstellung zeichnete sich durch recht aufwändige Prozessschritte aus.

Eine Herstellung von zinnhaltigen Lösungen über die Auflösung von Zinnpulver in HCl war sehr zeit- und, durch die permanente Wärmezufuhr, energieintensiv. Der Ankauf von Chemikalien mit zwei- und vierwertigen Zinnionen ist wiederum mit Kosten verbunden.

Ein großes Problem stellte die Hydrolyse der in Wasser gelösten Zinnionen dar, da Wasser im Gegensatz zu Ethanol stark polar ist.

Die Fällungsprodukte fielen in unterschiedlichsten Mengen an und zeigten verschiedene Verunreinigungen mit Nebenprodukten (z.B. NaCl, Sn-Oxide, usw.).

Als bestes gelöstes Fällungsmittel erwies sich die Natriumsulfid-Nonahydrat-Lösung, da sie bereits bei Raumtemperatur sehr effektiv beide ethanolgelösten Zinnionenspezies (Sn^{2+} und Sn^{4+}) mit gutem Ausbringen fällte.

Da es bei der XRD-Analyse der Fällungsprodukte keine definierten Peaks gab, ist diesen SnS- und SnS₂-Phasen eine amorphe Struktur zuzuschreiben.

Es ist generell zu erkennen, dass die pyrometallurgische Herstellung von Zinnmonosulfid das größte Potenzial bezüglich der Raumzeitausbeute in der Prozessabfolge (Herstellung der SnS-Schmelze + Verdüsung) besitzt.

Weitere Untersuchungen sollten in Richtung der Erhöhung des Schwefelausbringens und der Herstellung von hochreinem SnS erfolgen. Parallel hierzu sind Versuche zur SnS-Pulverherstellung über die Gasverdüsung notwendig, da das herkömmliche Verfahren der Aufmahlung erstarrter SnS-Schmelze allein keine weitere Verbesserung der Prozessleistung darstellt.

Die beiden anderen Verfahrensvarianten spielen aufgrund ihrer geringen Raumzeitausbeute eine untergeordnete Rolle.

Beruhet jedoch das Interesse auf der Herstellung hochreiner Pulver mit sehr geringer Kongrößenverteilung bzw. Pulver mit amorphem Charakter, so bedarf es vor allem bei der nasschemischen Herstellung weiterer Experimente, um das Entstehen der sekundären Fällungsprodukte zu vermeiden.

8. Literaturverzeichnis

- [1] Zitat von P. Ebner; Firma IMR metal powder technologies GmbH; Jesenigstrasse 4, 9220 Velden, Österreich (2007)
- [2] Lißner, L.: Doktorarbeit: Analyse staatlicher Anreizsysteme zur Substitution von gefährlichen Industriechemikalien am Beispiel von Deutschland, den Niederlanden und Schweden; Carl von Ossietzky Universität Oldenburg / Deutschland; 2007
- [3] <http://www.oekotest.de/payment/oekotest/000/27648.pdf> (abgerufen Juli 2007)
- [4] <http://de.wikipedia.org> (abgerufen 2007/ 08)
- [5] http://inst.ifv.uni-karlsruhe.de/dl/aushang/Diplomarbeiten/DA_Aushang_Motorisierung.pdf (abgerufen Juli 2007)
- [6] <http://www.netzwerk-regenbogen.de/monh030605.html> (abgerufen Juli 2007)
- [7] Li, Y., J. P. Tu, H. M. Wu, Y. F. Yuan, D. Q. Shi: Mechanochemical synthesis and electrochemical properties of nanosized SnS as an anode material for lithium ion batteries; Materials Science and Engineering: B; Volume 128; 2006; 75 - 79
- [8] Chen, D.; G. Shen; K. Tang; S. Lei; H. Zheng, Y. Qian: Microwave-assisted polyol synthesis of nanoscale SnS_x (x=1, 2) flakes; Journal of Crystal Growth; Volume 260 Nummer 3; 2004; 469 - 474
- [9] Drach, V., D. Guhl, K.-H. Hensel: Lubricant Composition containing tin disulfide, CA2365256 (2000)
- [10] Geringer M.: Use of two and/or three metal sulphides, EP0768149 (1997)
- [11] Richter, E. L.: Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung; ISSN 0931-7198; 1988
- [12] Francis, R.J., et al.: Hydrothermal synthesis of microporous tin sulfides studied by real-time in situ energy-dispersive x-ray diffraction; Chem. Mater; 8 (1996); 2102 – 2108
- [13] Murray, J.L., H.L. Bennett, H. Baker: Binary Alloy Phase Diagrams; 2. Auflage; American Society for Metals; Metals Park Ohio/ USA; 1987
- [14] Gmelin, L.: Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie; 9. Auflage; Teil C2; Springer Verlag Berlin / Deutschland; 1975
- [15] Lange H.: Dissertation: Synthese von oligosilanylchalcogenosubstituierten Silanen, (Germanen) und Stannanen; TU Bergakademie Freiberg / Deutschland; 2004

- [16] <http://www.webelements.com/webelements/compounds/text/Sn/S1Sn1-1314950.html>
(abgerufen Juli 2007)
- [17] http://www.chemie.uni-regensburg.de/Anorganische_Chemie/Pfitzner/demo/demo_ws0506/DMYKSchwefel.pdf (abgerufen Juni 2008)
- [18] Elvers, B., S. Hawkins: *Ulmans Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Fünfte überarbeitete Edition; Volume A 27; VCH Verlagsgesellschaft mbH; Weinheim / Deutschland; 1996
- [19] Raine, A.: *HSC-Chemistry*, 5.11, Outokumpu Reseach Oy, Pori, Finland (2002)
- [20] <http://www.webelements.com/webelements/compounds/text/Sn/S2Sn1-1314950.html>
(abgerufen Juli 2007)
- [21] Barin Ihsan: *Thermochemical Data of Pure Substances*; 3. Auflage; VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim / Deutschland; 1995
- [22] Stein, J., M. Tenhover, T. Yokoyama: *Die Herstellung funktionaler Partikel durch Mechanofusion*; *Ceramic Forum International- Berichte der DKG* 79-4, E 11 – E 15; 2002
- [23] C. Suryanarayana: *Mechanical alloying and milling*; Verlag Taylor & Francis Ltd. Abingdon/ Großbritannien; September 2004
- [24] Takacs, L., Susol M.A.: *Gradual and Combustive Mechanochemical Reactions in the Sn-Zn-S System*; *Journal of Solid State Chemistry*; Volume 121; Nummer 2; Februar 1996; 394 - 399
- [25] Prof. Dr.-Ing. habil. E. Gock, Dr. Schultz: *Interner Versuchsbericht der Firma IMR metall powder technologies in Kooperation mit dem Institut für Aufbereitung und Deponietechnik TU Clausthal*
- [26] Baláž, P., E. Godočíková, L. Krilová, P. Lobotka and E. Gock: *Preparation of nanocrystalline materials by high-energy milling*; *Materials Science and Engineering A*; Volume 386; November 2004; 442 - 446
- [27] Baláž, P., A. Aláčová, M. Achimovičová, J. Ficeriová and E. Godočíková: *Mechanochemistry in hydrometallurgy of sulphide minerals*; *Hydrometallurgy*; Volume 77; April 2005; 9 - 17
- [28] Fecht, H.-J.: *Nanostructure formation by mechanical attrition*; *Nanostructured Materials*; Volume 6; Issues 1 - 4; 1995; 33 - 42
- [29] *Prospekt für Mühlen der Firma Retsch GmbH*; Haan/ Deutschland; 2007

- [30] Sicherheitsdatenblatt gemäß EG-Richtlinie 91/155/EWG für Schwefelpulver; CAS- Nummer 7704-34-9; Merck KGaA, Darmstadt / Deutschland
- [31] Antrekowitsch, H., Vorlesungsskriptum: Metallhüttenkunde 1; Arbeitsbereich Nichteisenmetallurgie/ Montanuniversität Leoben; 2007
- [32] <http://biade.itrust.de/biade/lpext.dll?f=templates&fn=main-hit-h.htm&2.0>
(abgerufen Dezember 2007)
- [33] Gieck, K., R. Gieck: Technische Formelsammlung; 30. erweiterte deutsche Ausgabe; Gieck Verlag; Germerring/ Deutschland; 1995
- [34] Gou, X.-L., J. Chen, P.-W. Shen: Synthesis, characterization and application of SnS_x (x=1,2) nanoparticles; Materials Chemistry and Physics; Volume 93; Oktober 2005; 557 - 566
- [35] Li, Q., Y. Ding, H. Wu, X. Liu, Y. Qian: Fabrication of layered nanocrystallites SnS and β-SnS₂ via a mild solution route; Materials Research Bulletin Volume 37; April 2002; 925 - 932
- [36] Hai, B., K. Tang, C. Wang, C. An, Q. Yang, G. Shen, Y. Qian: Synthesis of SnS₂ nanocrystals via a solvothermal process; Journal of Crystal Growth; Volume 225; Mai 2001; 92 - 95
- [37] Yang, Y.J. , B.J. Xiang: A simple synthesis of SnS nanoflakes at ambient conditions; Applied Physics A: Materials Science & Processing; Volume 83; Nummer 3; Juni 2006; Seite 461 - 463
- [38] Produktkatalog der Firma Roth; Carl Roth GmbH + Co. KG; Schoemperlenstr. 3 - 5, 76185 Karlsruhe / Deutschland; 2007