

Veredelung von Eisenhydroxisulfaten aus Tagebauwässern durch Anwendung von Mikrowellenenergie

vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
Stefan Wilck
aus Berlin

von der Fakultät III – Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzende: Prof. Dr. rer. nat. habil. Sabine Enders
Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Halit Ziya Kuyumcu
Dr. rer. nat. habil. Franz Glombitza

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 26. Januar 2011

Berlin 2011

D 83

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Prozess- und Verfahrenstechnik, Fachgebiet Mechanische Verfahrenstechnik und Aufbereitung der Fakultät III der Technischen Universität Berlin.

Die experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurden im Rahmen des Verbundprojektes „Umweltfreundliche biotechnologische Gewinnung von Eisenhydroxysulfaten aus der Bergbauwasserbehandlung und deren Verwertung als Roh- und Grundstoff in der keramischen, Baustoffe produzierenden sowie Farben und Pigmente herstellenden Industrie zur Kosten-, Rohstoff- und Ressourceneinsparung, Teilprojekt 3: „Aufbereitung von Eisenhydroxysulfaten“ durchgeführt, welches aus Drittmitteln vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) finanziert wurde.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Professor Dr.-Ing. habil. Halit Ziya Kuyumcu für seine wertvollen Anregungen und für seine Geduld während der wissenschaftlichen Betreuung und Begleitung dieser Arbeit.

Herrn Dr. rer. nat. habil. Franz Glombitza danke ich für die interessante Zusammenarbeit im Verbundprojekt, für seine Anregungen und die Übernahme des Zweitgutachtens.

Frau Prof. Dr. rer. nat. habil. Sabine Enders danke ich für die Übernahme des Vorsitzes im Promotionsausschuss.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern am Fachgebiet Mechanische Verfahrenstechnik und Aufbereitung, besonders Frau Petra Neukamp für die hilfreichen Tipps und die Anfertigung der chemischen Analysen. Zudem danke ich noch Herrn Dipl.-Ing. Jack Kügler für seine Hilfeleistung bei den experimentellen Untersuchungen und die stets angenehme und unterhaltsame Zusammenarbeit sowie Herrn Dr. rer. nat. Albert Pinyol I Agelet für die nützlichen Tipps beim finalen fine-tuning.

Meiner Familie in der Schweiz, vor allem meiner Schwiegermutter Frau Dr. med. Madeleine Eggler, danke ich für die tatkräftige Unterstützung bei der Babybetreuung und die Bereitstellung meines Zweitbüros in der Forschungsabteilung der UPD Bern.

Der größte Dank gilt meiner geliebten Frau lic. iur. Isabelle Wilck, die nicht nur unsere Zwillingssöhne, Nicolas Lenny und Louis Alexander, während der Fertigstellung dieser Arbeit fast alleine hütete, sondern mich dazu auch noch mental unterstützte und vor allem meine temporären Eskapaden aushielt.

Diese Seite ist leer.

Kurzfassung

Bei der konventionellen Reinigung von sauren Grubenwässern aus dem Braunkohlentagebau werden Eisenhydroxidschlämme ausgefällt, welche derzeit keiner stofflichen Verwertung zugeführt werden. Durch einen neu entwickelten mikrobiologischen Oxidationsprozess kann gelöstes Eisen im sauren Milieu in Verbindung mit Sulfat als Eisenhydroxisulfat (EHS) ausgefällt werden. Die EHS zeichnen sich durch hohe Feststoffgehalte und eine hohe Reinheit aus und sind daher für eine stoffliche Verwertung von Interesse.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ein Verfahrenskonzept zur Veredelung der EHS mit Hilfe der Mikrowellentechnik zu entwickeln. Es wurden vergleichende experimentelle Untersuchungen zur Behandlung der EHS mit Mikrowellen und konventioneller thermischer Behandlung im Drehrohrofen (DRO) im Batchbetrieb durchgeführt. Abschließend wurde ein Anlagenkonzept zum entwickelten Mikrowellenverfahren aufgezeigt.

Die Mikrowellenbehandlung der EHS erfolgte in einem Multimode-Mikrowellenapplikator, welcher mit 2,45 GHz und/oder 5,8 GHz betrieben werden kann. Durch systematische Untersuchungen wurde festgestellt, dass zur Reduktion des Sulfatanteils Temperaturen $> 680\text{ }^{\circ}\text{C}$ notwendig sind, wobei der thermische Zerfall der EHS mit einer farblichen Veränderung einhergeht. Die farbliche Erscheinung kann als Indikator für die Entschwefelung der EHS herangezogen werden. Im Behandlungszeitraum bis 800 s ist eine Entschwefelung der EHS nur mit 2,45 GHz und einer Leistung von 1800 W möglich, wobei diese stets zur Ausbildung hoher Temperaturgradienten (Hotspots) führt. Der Reduktionsgrad des Schwefels korrespondiert mit den Ankopplungseigenschaften des EHS-Materials. Ein Maximum der Ankopplungseigenschaften wird mit der Bildung von Magnetitphasen erreicht, welche als Folge reduzierender Atmosphärenbedingungen im Hotspotbereich gebildet werden.

Das entwickelte Verfahrenskonzept zur Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials erfolgt diskontinuierlich in mehreren Behandlungsschritten. Dadurch wird ein sulfatreduziertes EHS-Produkt erzeugt, welches sich nach Mikronisierung als Pigment zur Einfärbung von Grobkeramik, Dachziegeln, Feinsteinzeugfliesen und Herstellung von Anstrichstoffen eignet.

Eine konventionelle thermische Behandlung von EHS im DRO bei $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ erzeugt ein homogenes schwefelfreies EHS-Produkt, welches nach weiterer Mikronisierung als Pigment zur Einfärbung von Grobkeramik, Dachziegeln, Feinsteinzeugfliesen und zur Herstellung von Anstrichstoffen genutzt werden kann. Die Verwendung als Pigment zur Einfärbung von Zement und Betonpflastersteinen sowie zur Verwertung als Eisenrohstoff im Hüttenprozess scheint grundsätzlich möglich zu sein.

Der Vergleich beider Behandlungsverfahren zeigt, dass der spezifische Energieverbrauch für die Behandlung der EHS im DRO um Faktor 2,5 höher liegt als für die Behandlung der EHS im Mikrowellenofen. Durch das entwickelte Verfahrenskonzept zur Veredelung der EHS mit Hilfe der Mikrowellentechnik kann ein Wertstoff gewonnen werden der sich durch ein breites Verwertungsspektrum in diversen Industriezweigen auszeichnet und zu einer langfristigen Rohstoffsicherung und nachhaltigen Ressourcennutzung beiträgt.

Abstract

Conventional water purification of acid mine water from opencast lignite mining yields iron hydroxide sludge which is currently not utilized. Through a new microbiological oxidation process the dissolved iron can be precipitated in an acidic environment in conjunction with sulfate producing iron hydroxysulfate (IHS). Such IHS is characterized by high solid content whose high purity makes its recycling interesting.

The goal of this thesis has been to design a method for processing and beneficiation of the IHS using microwave technology. Experimental studies for the treatment of IHS material have been carried out comparing microwave and conventional thermal treatments in the rotary kiln (RK) in batch mode. Finally, a scaling-up of the microwave processing method has been suggested.

The microwave treatments of IHS were conducted in a multimode microwave cavity, operated either at 2.45 GHz and/or 5.8 GHz. The experiments systematically shows that temperatures $> 680\text{ }^{\circ}\text{C}$ are necessary to reduce the proportion of sulfate, and that the thermal decomposition of the IHS is associated with a change in color. The color appearance can be then used as an indicator for the desulfurization of the IHS. For treatment periods of 800 s desulphurization of IHS is only obtained at powers of 1800 W (2.45 GHz), although this always leads to the formation of high temperature gradients (hotspots). The degree of reduction of the sulfur is related to the efficient electromagnetic coupling of the microwaves to the IHS material. Coupling is maximized upon the appearance of magnetite phase which formed as a result of the reducing atmosphere conditions in the hotspot area.

The developed microwave treatment of IHS is a multistep discontinuous process. The IHS product with reduced sulfate content is suitable after micronization for the utilization as a pigment for coloring heavy clay, roof tiles, porcelain tiles and manufacture of paints. The conventional thermal treatment of IHS in the rotary kiln at $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ produces a homogeneous sulfate-free product with similar potential applications in industry. Additionally, potential uses are as a pigment for coloring cement and concrete paving stones, and as iron raw material in metallurgy processes.

The comparison of both IHS treatments shows that the specific energy consumption for the RK-process is 2.5 times higher than that conducted with a microwave oven. The use of this microwave technology for IHS processing has a promising potential for industrial applications and contributes to an efficient and sustainable use of natural resources.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Zielsetzung.....	1
2. Braunkohlenabbau und Entstehung saurer Grubenwässer.....	3
2.1 Grubenwasser.....	4
3. Reinigung von sauren Grubenwasser.....	7
3.1 Konventionelle Grubenwasserbehandlung.....	7
3.1.1 GWRA-Tzschelln.....	9
3.2 Mikrobiologische Behandlung von Grubenwasser- Ausfällung von EHS.....	11
4. Stoffliche Charakterisierung von Eisenhydroxisulfat.....	14
4.1 Probenpräparation.....	14
4.2 Partikelgrößenverteilung.....	14
4.3 Chemische Analyse.....	15
4.4 Röntgendiffraktometrie.....	16
4.5 Rasterelektronenmikroskopie.....	17
4.6 Mikrosonde.....	18
4.7 Oberflächenbestimmung nach der BET-Methode.....	18
4.8 Reindichte.....	18
4.9 Temperversuche - Bestimmung relevanter Massenverluste.....	19
4.10 Thermische Analyse- DTG/DTA	20
4.11 Schwefeltrioxid	23
4.12 Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität.....	24
5. Veredelungsziele.....	25
5.1 Veredelung von unbehandelten EHS.....	25
5.2 Veredelung von behandelten EHS.....	25
6. Grundlagen der Mikrowellentechnik.....	32
6.1 Definition und Abgrenzung.....	32
6.2 Vorteile der Mikrowellenerwärmung und Anwendungen	33
6.3 Mikrowellen.....	34
6.3.1 Beschreibung von Mikrowellen im Raum.....	34
6.3.2 Wechselwirkung von Mikrowellen mit Materie.....	35
6.3.3 Mechanismen der Energiedissipation	36
6.3.4 Dielektrizitätskonstante.....	38
6.3.5 Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten.....	40
6.3.6 Maxwellsche Gleichungen.....	43

6.3.7 Dielektrische Enegiedissipation.....	44
6.3.8 Eindringtiefe von Mikrowellen.....	46
6.3.9 Thermal runaway.....	50
6.3.10 Hotspot.....	51
6.4 Mikrowellenapplikatoren.....	53
6.4.1 Feldverteilung im Mikrowellenapplikator.....	53
6.4.2 Monomode- Applikator.....	53
6.4.3 Multimode- Applikator.....	53
6.4.4 Erzeugung von Mikrowellen.....	54
7. Experimentelle Untersuchungen und Ergebnisse	56
7.1 Mikrowellenbehandlung von EHS-Material.....	56
7.1.1 Versuchsaufbau der Mikrowellenanlage.....	56
7.1.1.1 Temperaturmessung.....	58
7.1.1.2 Mikrowellenapplikationsraum.....	58
7.1.2 Versuchsdurchführung der Mikrowellenbehandlung	61
7.1.2.1 Präparation des EHS-Probenmaterials.....	61
7.1.3 Vorversuche zur Ermittlung eines geeigneten Probengefäßes.....	61
7.1.4 Versuche mit Schamottegefäßen.....	62
7.1.5 Untersuchung des Energieeintrages und der Mikrowellenfeldverteilung.....	64
7.1.6 Variation der Mikrowellenleistung, Behandlungsdauer und Leistung.....	66
7.1.6.1 Variation der MW-Leistung und Behandlungsdauer ($f=2,45\text{GHz}$)...67	
7.1.6.2 Mikrowellenbehandlung mit der Frequenz 5,8 GHz.....	70
7.1.6.3 Mikrowellenbehandlung im Dualfrequenzmodus.....	71
7.1.7 Beimengung von Fremdmaterial.....	73
7.1.8 Entstehung und Charakterisierung des Hotspots.....	74
7.1.8.1 Magnetit.....	81
7.1.9 Verfahrenskonzept zur Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials.....	82
7.2 Konventionelle thermische Behandlung von EHS-Material im Drehrohrofen.....	86
7.2.1 Versuchsaufbau der Drehrohrofenanlage.....	86
7.2.2 Thermische Behandlung von EHS-Material unter Normalbedingungen.....	87
7.2.3 Thermische Behandlung von EHS-Material unter inerten Bedingungen.....	88
7.3 Pelletierung von sulfatfreiem EHS-Material.....	89
7.4 Ermittlung der Fließeigenschaften im Ringschergerät.....	91
7.5 Farbliche Charakterisierung nach dem Farbsystem von Munsell.....	95
8. Verfahrenskonzepte zur Veredelung von EHS.....	98
8.1 Vergleich der entwickelten Behandlungsverfahren.....	98
8.2 Verfahrensentwurf für eine kontinuierliche Mikrowellenanlage.....	105
9. Produkte und Anwendungsmöglichkeiten.....	108
9.1 Einfärbung von Grobkeramik und Dachziegeln.....	108

9.2 Verwertung zur Herstellung farbiger, befahrbarer Feinsteinzeugfliesen.....	109
9.3 Verwertung zur Einfärbung von Zement.....	111
9.4 Verwertung zur Einfärbung von Betonpflastersteinen.....	113
9.5 Verwendungsmöglichkeit als Anstrichstoff.....	114
9.6 Verwendungsmöglichkeit als Eisenrohstoff im Hüttenprozess.....	114
9.7 Verwendungsmöglichkeit als Rohmehlkorrekturstoff.....	116
10. Zusammenfassung und Ausblick	118
11. Literaturverzeichnis.....	121
12. Veröffentlichungen.....	128
13. Abbildungsverzeichnis.....	129
14. Tabellenverzeichnis.....	132
15. Symbolverzeichnis.....	133
16. Anhang.....	137
Bildverzeichnis.....	137
Tabellenverzeichnis.....	138

1. Einleitung und Zielsetzung

In Deutschland wird Braunkohle konventionell im Tagebaubetrieb gefördert. Um eine sichere und kontinuierliche Gewinnung gewährleisten zu können, ist eine Entwässerung der Lagerstätte sowie ein Trockenhalten des Grubenbaus erforderlich. Dabei werden große Mengen an Sumpfungs- und Grundwasser gehoben, die sich durch niedrige pH-Werte und hohe Eisen- und Sulfatgehalte auszeichnen. Für eine weitere Nutzung müssen die Wässer in einer so genannten Grubenwasserreinigungsanlage aufbereitet werden. Der pH-Wert wird durch Zugabe von Kalk angehoben und durch anschließende Belüftung das gelöste Fe(II) zu Fe(III) oxidiert. Die Abtrennung des Eisens erfolgt durch die Ausfällung von Eisenhydroxid. Die anfallenden Eisenhydroxidschlämme weisen geringe Feststoffgehalte auf und sind schwer entwässerbar. Bisher können diese keiner stofflichen Verwertung zugeführt werden und müssen in Stapelbecken, in Resträumen des Tagebaus und in den Tagebaurestseen verbracht werden. Durch einen neu entwickelten mikrobiologischen Oxidationsprozess im Pilotmaßstab kann erstmals gelöstes Eisen bereits im sauren Bereich in Verbindung mit Sulfat ausgefällt werden. Die dabei ausgefallenen Schlämme bestehen aus Eisenhydroxisulfat (EHS) zeichnen sich im Vergleich zu den konventionell ausgefallenen Eisenhydroxidschlämmen durch hohe Feststoffgehalte und eine hohe Reinheit aus und sind daher für eine stoffliche Verwertung von Interesse.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll ein Veredelungsverfahren zur Sulfatabtrennung von EHS-Material konzipiert werden, bei dem sulfatfreie EHS-Produkte mit definierter stofflicher Zusammensetzung hergestellt werden. Hierzu sollen vergleichende experimentelle Untersuchungen zur Behandlung des EHS-Materials mit Mikrowellen und konventioneller thermischer Behandlung der EHS im Drehrohfen durchgeführt und gegenübergestellt werden. Im Hinblick auf die Zielgröße, reduzierter Sulfatanteil im EHS-Produkt, sollen durch Variation der Betriebsbedingungen für beide Behandlungsverfahren die prozessrelevanten Größen ermittelt werden. Ergänzend zur Konzeption des Verfahrens zur Sulfatabtrennung des EHS-Materials soll ein Verfahrenskonzept zur Konditionierung und Veredelung des behandelten EHS-Materials unter Berücksichtigung applikationsbezogener Produktanforderungen entwickelt werden und in einem Gesamtverfahrenskonzept kombiniert werden. Auf Grundlage der so gewonnenen Erkenntnisse und durch Gegenüberstellung der Ergebnisse sollen Aussagen über die Möglichkeit zur Maßstabsvergrößerung und die geforderten Betriebsbedingungen eines Verfahrens im Pilotmaßstab getroffen werden.

Die Erwärmung eines Stoffes durch Mikrowellen erfolgt im Inneren des Stoffes durch Dissipation der elektromagnetischen Energie und zählt deshalb zu den volumetrischen Erwärmungsverfahren. Die Mikrowellenerwärmung ist daher unabhängig von den spezifischen Wärmetransporteigenschaften des zu erwärmenden Stoffes, wie Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität oder Wärmeübergang. Durch den hohen Verfügbarkeitsgrad der Mikrowellen, welche nahezu verzögerungsfrei in das zu erwärmende Gut eingebracht werden können, sind bei kurzen Prozesszeiten hohe Energiedichten möglich und es können schnelle Aufheizgeschwindigkeiten erreicht werden. Im Vergleich dazu müssen bei der konventionellen Erwärmung durch Konvektion und Wärmestrahlung für Stoffe mit schlechter

Wärmeleitfähigkeit hohe Oberflächentemperaturen aufgebracht werden, damit der Stoff schnell erwärmt werden kann. Aufgrund des direkten Energieeintrags in das Erwärmungsgut ohne Überträgermedium eignet sich die Mikrowellenerwärmung besonders für Stoffe mit geringer Wärmeleitfähigkeit.

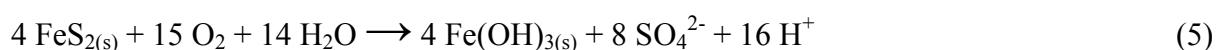
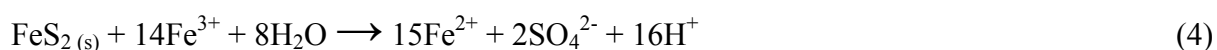
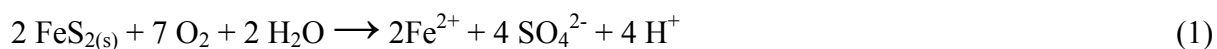
Die genannten Vorteile der Mikrowellenerwärmung führen zu der Überlegung, dass ein Mikrowellenverfahren zur Veredelung der EHS Vorteile, wie z.B. eine kürzere Prozesszeit oder schnellere Aufheizraten gegenüber der konventionellen thermischen Behandlung, verspricht. Durch das zu entwickelnde Gesamtverfahrenskonzept zur Aufbereitung und Veredelung der EHS soll ein Wertstoff gewonnen werden, der sich durch ein breites Verwertungsspektrum in den unterschiedlichsten Industriezweigen auszeichnet. Die stoffliche Verwertung von EHS trägt zu einer langfristigen Rohstoffsicherung und nachhaltigen Ressourcennutzung bei.

2. Braunkohlenabbau und Entstehung saurer Wässer

Braunkohle ist ein fossiler Energieträger, welcher in Deutschland mit rund 40 % an der Primärenergiegewinnung beteiligt ist und zu rund 92 % zur inländischen Erzeugung von Strom und Fernwärme eingesetzt wird [1]. Die Förderung der deutschen Braunkohle erfolgt konventionell im Tagebaubetrieb in drei Revieren, welche sich im Rheinland, in Mitteldeutschland und in der Lausitz lokalisieren lassen. Beim heutigen Förderniveau der einzelnen Reviere lassen die Lagerstättenvorräte der aktiven Tagebaue eine weitere Nutzung der Braunkohle von etwa 40 Jahren pro Revier prognostizieren [1].

Die folgenden Ausführungen zum Braunkohlenabbau und zur Entstehung der sauren Grubenwässer beziehen sich ausschließlich auf das Lausitzer Braunkohlerevier unter besonderer Berücksichtigung der Gewinnungstechnik sowie der geologischen und hydrologischen Verhältnisse des Tagebaus Nochten. Der Braunkohlenbergbau hat im Lausitzer Revier eine mehr als 225-jährige Geschichte und erfolgt in zwei der insgesamt vier Kohleflözen. Die horizontal gelagerten Braunkohlenflöze, das 1. und 2. Lausitzer Braunkohlenflöz, sind vor ca. 15 bis 20 Mio. Jahren entstanden und lassen sich stratigrafisch dem mittleren Tertiär, dem Miozän, zuordnen [2]. Diese erstrecken sich in einer sehr weiträumig und lang gestreckten Braunkohlenformation und weisen teilweise Flözmächtigkeiten von bis zu 20m auf. Bei einer durchschnittlichen Flözmächtigkeit von 12 m beträgt die Abbraummächtigkeit 65 bis 100 m. Die über der Kohle befindlichen grundwasserführenden Schichten sind dem Tertiär und Quartär zuzuordnen und bestehen überwiegend aus Lockergesteinen, Sanden, Kiesen und Tonen. Durch geologische, tektonische und glazigene Beeinflussungen weisen diese Schichten unterschiedliche Mineralgehalte und Körnungen auf [3]. Kiese und Sande bilden aufgrund großer Porenräume Grundwasserleiter, wobei Tone und Schluff schlecht durchströmbare Schichten darstellen und Grundwasser stauen. Die Deckschichten sind mit den unter den abzubauenen Braunkohlenflöze befindlichen tertiären Grundwasserleitern hydraulisch über kohlefreie Rinnen aus pleistozänen und tertiären Sanden und Kiesen verbunden [3]. Die Braunkohle kann aufgrund dieser geologischen Verhältnisse im Tagebaubetrieb wirtschaftlich gewonnen werden. Voraussetzung für einen sicheren Tagebaubetrieb sind standfeste Böschungen und tragfähige Arbeitsebenen für die Fördergeräte. Um eine sichere und kontinuierliche Gewinnung gewährleisten zu können, ist eine Entwässerung der Lagerstätte sowie ein Trockenhalten des Grubenbaus erforderlich. Dies wird durch eine dem Tagebau vorauslaufende Entwässerung realisiert. Im beräumten Tagebauvorfeld werden zahlreiche Entwässerungs- bzw. Filterbrunnen in einer so genannten Brunnengalerie angeordnet und die wasserführenden Deckschichten durch Hebung von Grundwasser entwässert (siehe Abb. 1). Die Absenkung des Grundwasserspiegels, welche bis zu einer ausreichenden Druckspiegelreduzierung unterhalb des tiefsten Braunkohleflözes durchzuführen ist, sowie das Fassen, Lösen und Ableiten von Grund- und Oberflächenwasser wird als Sumpfung bezeichnet. Anschließend werden im Vorschnitt die Deckschichten über den Flözen abgetragen und mittels Abraumförderbrücken zur ausgekohlten Kippenseite transportiert und im Direktversturz auf Abraumkippen geschüttet. Die Gewinnung einer Tonne Rohbraunkohle erfolgt im Tagebau Nochten bei einem Abraum/Kohle-Verhältnis von 6,5:1 (m^3 Abraum zu t

Reaktionsprodukte zur Folge haben. Durch Gleichung 1 bis Gleichung 5 können diese Teilreaktionen beschrieben werden [6, 8]:



Im Kontakt mit Luftsauerstoff und Wasser wird Eisendisulfid unter Freisetzung von H^+ -Ionen zu Sulfat oxidiert (Gleichung 1). Die Freisetzung von H^+ -Ionen zieht eine Verringerung des pH-Wertes nach sich. Dabei geht das zweiwertige Eisen in Lösung und wird durch weitere Belüftung zu dreiwertigen Eisen oxidiert (Gleichung 2). Unter neutralen bis schwach sauren Bedingungen wird das dreiwertige Eisen zu amorphen Eisenhydroxid bzw. Ferrihydrit hydrolysiert und weitere H^+ -Ionen freigesetzt (Gleichung 3). Das Eisenhydroxid bildet kolloidale Lösungen und fällt zum Teil als gelatinöser Schlamm aus. Da Eisen (III)-Ionen vor allem im sauren Milieu neben Sauerstoff die größte Bedeutung als Oxidationsmittel besitzen, können die in Lösung verbliebenen Eisen (III)-Ionen mit Eisendisulfid (Pyrit bzw. Markasit) reagieren und werden zu zweiwertigen Eisen reduziert (Gleichung 4). Diese stehen somit für die in Gleichung 2 stattfindende Reaktion zur Verfügung. In Gleichung 5 werden die beschriebenen Prozesse der Eisendisulfidverwitterung zusammengefasst dargestellt.

Durch die zyklische Abfolge der beschriebenen Reaktionen werden fortlaufend H^+ -Ionen freigesetzt, die nicht mehr komplett abgepuffert werden können. Der daraus resultierende Überschuss an H^+ -Ionen zieht eine Verringerung des pH-Wertes nach sich. Die Oxidation von Eisendisulfid durch gelöste Fe(III)-Ionen läuft generell schneller ab, als die Oxidation durch gelösten Sauerstoff [7]. Somit ist die Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) der limitierende Schritt der gesamten Eisendisulfidoxidation. Eine Verstärkung oder Beschleunigung dieser Prozesse kann durch den Einfluss von Mikroorganismen hervorgerufen werden. Acidophile, chemolithoautotrophe Bakterien, wie beispielsweise *Thiobacillus ferrooxidans*, sind in der Lage, mit Hilfe von Sauerstoff die Sulfidoxidation zu beschleunigen [8]. Durch die Freisetzung von freier Schwefelsäure wird das Milieu erheblich versauert und durch die mikrobielle Oxidation die abiotische Oxidationsrate um das 10- bis 35-fache beschleunigt. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Eisendisulfidverwitterung wird neben der mikrobiellen Aktivität auch durch die reaktive Oberfläche und die Konzentration des Oxidanten beeinflusst [7]. Faktoren wie Temperatur, pH-Wert, Abtransport der Reaktionsprodukte bzw.

Sickerwasserabfluss, Verfügbarkeit von Sauerstoff und Wasser beeinflussen dabei den Fortgang der Eisendisulfidverwitterung [9].

Durch die beschriebenen Reaktionen der Verwitterung von Eisendisulfid werden die im Eisendisulfid enthaltenen Spurenelemente und Schwermetalle, wie z.B. As, Cd, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Tl, oder Zn freigesetzt und es stellen sich im belüfteten Grubenwasser pH-Werte zwischen pH 2,8 und 3,5 ein. Aufgrund des niedrigen pH-Wertes bleiben die Spurenelemente und Schwermetalle sowie ein hoher Anteil der Fe(II)-Ionen weiterhin gelöst und transportfähig. Zudem kommt es mit dem umgebenden Material zu Folgereaktionen, wie Karbonatauflösung, Silikatverwitterung und Lösung von Aluminium- und Manganverbindungen [10]. Neben den hohen Eisengehalten von 200 mg/l bis über 600 mg/l zeichnet sich das Grubenwasser durch hohe Sulfatgehalte zwischen 1.400 mg/l und nahezu 3.000 mg/l aus [5].

3. Reinigung von sauren Grubenwasser

3. 1. Konventionelle Wasserbehandlung

Die hohen Anteile von gelösten Eisen und Sulfat sowie die niedrigen pH-Werte der gehobenen Grubenwässer machen eine Reinigung für eine weitere Nutzung der Wässer erforderlich. Die Qualität der Grubenwässer ist stark abhängig von den Standortbedingungen der Wasserhebung. Im Vorfeldriegel sind die Wässer weniger belastet und können nach entsprechender Wasserbehandlung dem Trinkwassernetz zugeführt werden. Das gehobene Grundwasser aus den Bereichen der Abraumkippe, das so genannte Kippenwasser oder Kippengrundwasser weist dagegen sehr hohe Eisen- und Sulfatgehalte bei niedrigen pH-Werten zwischen 1 und 2 auf. Die Kippenwässer müssen gesondert gefasst und tagebaunah gereinigt werden.

Die Hauptaufgaben der konventionellen Wasserbehandlung in einer Grubenwasserreinigungsanlage (GWRA) bestehen in der Beseitigung von Säuren und hohen Gehalten von Eisen und anderen Metallen, wie Mangan, Aluminium, Arsen und Cadmium. Im Wesentlichen wird dieses durch Anhebung des pH-Wertes durch Zugabe von Neutralisationsmitteln sowie anschließender Belüftung und Sedimentation der ausgefällten Eisenverbindungen erreicht. In Abb. 2 sind diese Prozessschritte schematisch dargestellt.

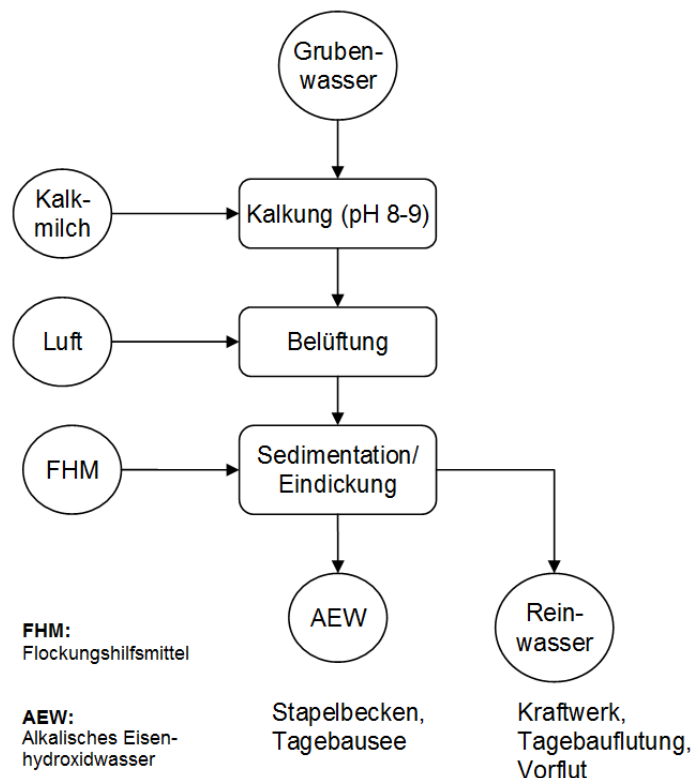
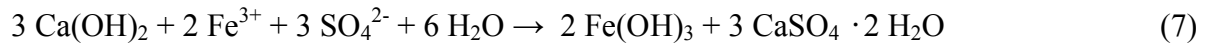


Abb. 2: Schematische Darstellung einer konventionellen Grubenwasserbehandlung

Im ersten Prozessschritt wird durch Zugabe des Neutralisationsmittels Calciumhydroxid das Grubenwasser im pH-Wert angehoben, wobei folgende Reaktionen ablaufen [11]:



Die Sulfatfracht des Grubenwassers wird nach Gleichung 6 und Gleichung 7 als Gips ausgefällt. Die Abtrennung des gelösten Eisens erfolgt durch die Oxidation von Fe(II) in Fe(III) und anschließender Hydrolyse von Fe(III). Folgende Teilreaktionen beschreiben diese Vorgänge schematisch [12]:

Oxidation von Fe^{2+} :



Hydrolyse von Fe^{3+} :



Gesamtreaktion:



Im pH-Bereich von 5 bis 7 gilt für die Geschwindigkeit der Fe(II)-Oxidation nach [12] folgende kinetische Gleichung:

$$-\frac{d [\text{Fe(II)}]}{dt} = k [\text{Fe(II)}] \cdot [\text{OH}^-]^2 \cdot p_{\text{O}_2} \quad (11)$$

Die Fe(II)-Oxidationsgeschwindigkeit ist abhängig von der Fe(II)-Konzentration, dem Sauerstoffpartialdruck und dem pH-Wert. Unterhalb von pH-Wert 5 läuft die Reaktion sehr langsam ab. Maximale Oxidationsgeschwindigkeiten werden bei pH-Werten oberhalb von 8 erreicht. Hier läuft die Reaktion diffusionskontrolliert ab, wobei die diffusive Nachlieferung von Sauerstoff den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt [12].

Die im Grubenwasser mitgeführten gelösten Metalle Aluminium und Mangan durchlaufen unter Freisetzung von H^+ -Ionen folgende Hydrolysereaktionen [8]:

Hydrolyse von Al^{3+} :

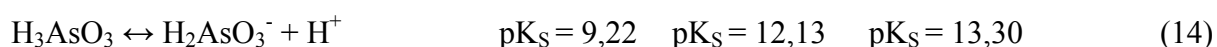


Hydrolyse von Mn^{2+} :

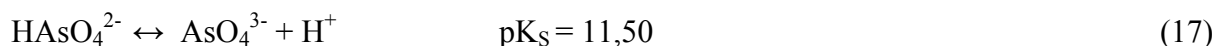
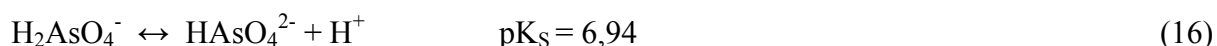
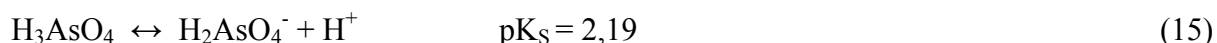


Durch die beschriebenen Hydrolysereaktionen von Eisen, Aluminium und Mangan werden H^+ -Ionen freigesetzt, welche durch das dem Grubenwasser beigemengten Calciumhydroxid nach Gleichung 6 neutralisiert werden.

Wird durch die in Kapitel 2.1 beschriebene Eisendisulfidverwitterung Arsen im Grubenwasser freigesetzt, so treten oxidische Verbindungen mit drei- und fünfwertigem Arsen auf. In Abhängigkeit vom pK_S -Wert liegt Arsen im pH-Bereich von 6 – 8 in dreiwertiger oxidischer Form als Arsenit vor, wobei folgendes Gleichgewicht besteht [13]:



In Abhängigkeit vom pK_S -Wert liegt Arsen im pH-Bereich zwischen 4,4 – 7,9 in fünfwertiger oxidischer Form vor, wobei folgende Arsenate existieren [13]:



Die im Grubenwasser auftretenden Arsenate werden an den Oberflächen der ausgefällten Eisenhydroxide adsorptiv angelagert (Mitfällung) [13]. Durch die oberflächennahen OH-Gruppen der Eisenhydroxide sind diese in der Lage, Arsenat durch Ligandenaustausch zu adsorbieren, wobei bidentate Oberflächenkomplexe gebildet werden. Auf das Adsorptionsverhalten der Eisenhydroxide wirken insbesondere Größen wie der pH-Wert, die spezifische Oberfläche und das Redoxpotential ein [14].

Als Ergebnis der beschriebenen Reaktionen, welche bei der konventionellen Grubenwasserbehandlung ablaufen, werden Eisenhydroxidschlämme ausgefällt, die neben Calcit, Gips und überschüssigen Mengen an Calciumhydroxid auch Aluminium-, Mangan-, Arsen- und Schwermetallhydroxide enthalten können [11,15].

3.1.1 GWRA-Tzschelln

Zur Aufbereitung der anfallenden Gruben- und Kippenwässer des Tagebaus Nochten wird auf der Hochkippe die Grubenwasserreinigungsanlage Tzschelln betrieben. Eine schematische Übersicht über die GWRA-Tzschelln ist im Anhang zu finden. Die Zusammensetzung des zu reinigenden Grubenwassers ist in Tabelle 1 dargestellt.

Parameter	Grubenwasser*
pH-Wert	4 - 5
Fe gesamt [mg/l]	700
Fe ²⁺ [mg/l]	685
Fe ³⁺ gelöst [mg/l]	15
Sulfat [mg/l]	3100
Ammonium [mg/l]	1.8
Nitrat [mg/l]	5.5
Ortho-Phosphat [mg/l]	3.3
Karbonat [mg/l]	700
Chlorid [mg/l]	< 100

* maximal Werte

Tab. 1: Beschaffenheit des Grubenwassers des Tagbaus Nochten

Da für die Erzielung maximaler Oxidationsgeschwindigkeiten pH-Werte > 8 erforderlich sind, muss der pH-Wert des Grubenwassers vom sauren in den alkalischen Bereich angehoben werden. In der GWRA Tzschelln erfolgt dies durch Zugabe von Kalkmilch. Die Kalkmilch wird in einer zentralen Kalklöschanlage vor Ort aus in Silos gelagerten Branntkalk aufbereitet. Die Dosierung der Kalkmilch erfolgt über Ringleitungen automatisch mittels regelbarem Spülprogramm. Für die Betriebs- und Trinkwasserversorgung der GWRA Tzschelln wird Grundwasser am Standort entnommen und aufbereitet. Um den Prozess der Fe(II)-Oxidation bei maximalen Oxidationsgeschwindigkeiten zu stabilisieren, wird dem Wasser direkt nach der Bekalkung Luftsauerstoff zugeführt. Die Belüftung erfolgt in Kontakt- und Belüftungsbecken mit Hilfe von Wendelbelüftern, wo Luftsauerstoff feindispersiert dem Wasser zugegeben wird. Im anschließenden Flockungsbecken werden dem alkalischen Grubenwasser Flockungshilfsmittel (FHM) zugemischt, um die Sedimentation der Partikel zu beschleunigen. In Rundbecken sedimentieren die Eisenhydroxide und lagern sich am Beckenboden ab. Die als Alkalisches-Eisenhydroxid-Wasser (AEW) bezeichneten Eisenhydroxidschlämme werden regelmässig mit Schlammkratzern beräumt und mit Pumpen in Stapelbecken oder Tagebauseen abgefördert. Das sich oberhalb der Schlämme ansammelnde gereinigte Wasser (Reinwasser) wird in die Vorflut (Spree) geleitet, zur Tagebauflutung genutzt oder im Braunkohlekraftwerk Boxberg als Kühlwasser verwendet. Die Beschaffenheit des Grubenwassers vor und nach der Wasserbehandlung sowie die Betriebsdaten der GWRA Tzschelln sind in Tab. 2 dargestellt.

Parameter	Ablaufanforderungen im Dauerbetrieb	Gereinigtes Grubenwasser der GWRA Tzschelln
pH-Wert	6,5 - 8,5	6,5 - 8,5
Fe gesamt [mg/l]	3	3
Fe gelöst [mg/l]	2	2
Abföhrbare Stoffe [mg/l]	15	20

Tab. 2: Ablaufanforderungen an das behandelte Grubenwasser und Beschaffenheit des gereinigten Grubenwassers der GWRA Tzschelln

Die Eisenrückhaltung durch Ausfällung und Sedimentation liegt pro Tag zwischen 16 bis 21 Tonnen Eisen bei einem gleichzeitigen Kalkverbrauch von 30 bis 35 Tonnen. Die Mengen an Kalk, welche für den Betrieb der GWRA erforderlich sind, stellen einen wesentlichen Faktor der laufenden Betriebskosten dar und weisen prozesstechnisch ein hohes Optimierungspotential auf. Zudem besteht ein weiterer wesentlicher Nachteil der konventionellen Wasserbehandlung darin, dass die anfallenden Eisenhydroxidschlämme geringe Feststoffgehalte aufweisen und schwer entwässerbar sind. Bisher können diese keiner stofflichen Verwertung zugeführt werden und müssen in Stapelbecken, in Resträumen des Tagebaus und in den Tagebaurestseen verbracht werden. Zudem kann durch die konventionelle Grubenwasserbehandlung die im Gruben- und Kippenwasser transportierte Sulfatfracht nur im geringen Maße als Gips im Eisenhydroxidschlamm gebunden werden. Der größte Teil des Sulfats verbleibt im Reinwasser und wird nicht abgetrennt.

3.2. Mikrobiologische Behandlung von sauren Grubenwässern- EHS-Erzeugung

Im Falle der Ausfällung von Eisen im sauren Milieu entfällt die kostenintensive pH-Wertanhebung durch Kalkmilchzugabe. Als Vorstufe zur chemischen Behandlung wurde in der GWRA Tzschelln eine Pilotanlage im kleintechnischen Maßstab zur mikrobiologischen Eisenoxidation im sauren Milieu installiert. Die Fe(II)-Oxidation im sauren pH-Gebiet ist ein mikrobiologisch induzierter Prozess, welcher durch acidophile Mikroorganismen (MO), die vom Gruben- bzw. Kippenwasser mitgeführt werden, initiiert wird. Durch [19] konnte nachgewiesen werden, dass die Zusammensetzung der bakteriellen Lebensgemeinschaft in der Pilotanlage von zwei Bakteriengruppen dominiert wird. Diese sind nach phylogenetischer Einordnung zum einen zur autotrophen und zum anderen zur heterotrophen Eisenoxidation befähigt. Die Pilotanlage zur mikrobiologischen Eisenoxidation und Eisenhydroxisulfat-Ausfällung ist in Abb. 3 schematisch dargestellt.

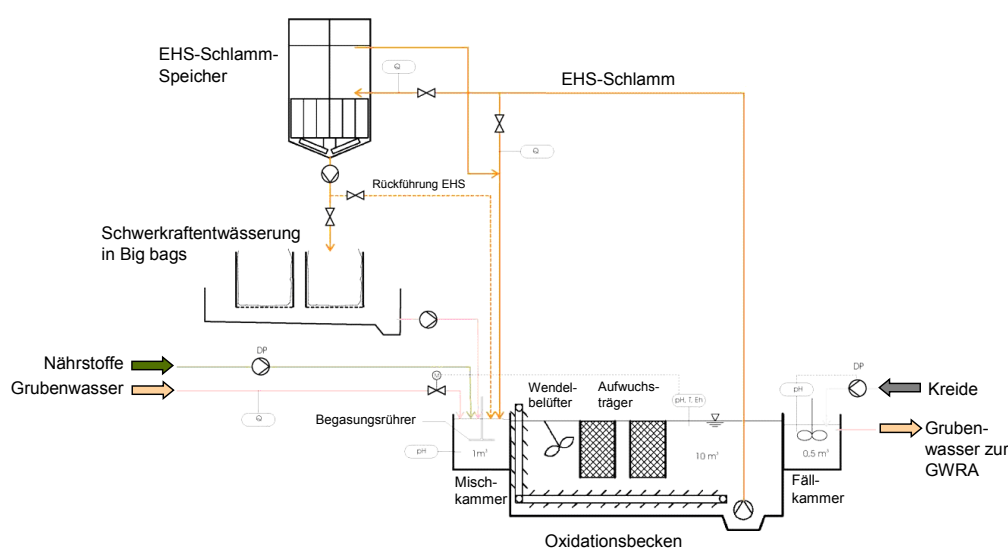


Abb. 3: Schematische Darstellung des Verfahrensschemas der Pilotanlage zur mikrobiologischen Eisenoxidation und Eisenhydroxisulfat-Ausfällung

Das Grubenwasser durchläuft im Kreislauf eine Mischkammer, ein Oxidationsbecken und eine Fällungskammer. Das Oxidationsbecken besitzt ein Volumen von 22 m³ und ist mit Wendelbelüftern ausgestattet, welche Luftsauerstoff feindispersiert dem Prozess zuführen. Zusätzlich befinden sich im Oxidationsbecken spezielle Aufwuchsträger, welche eine Immobilisierung der im Grubenwasser mitgeführten eisenoxidierenden Mikroorganismen gewährleisten. Die Fällungskammer zur Fällung und Sedimentation von Eisenhydroxisulfat weist ein Volumen von 7,9 m³ auf. Der ausgefällte Schlamm wird in einen Schlammspeicher gepumpt und anschließend in Big bags zur gravitativen Entwässerung gelagert. Zur Überwachung des Prozesses der Eisenoxidation und Eisenausfällung werden der pH- und Eh-Wert, die Temperatur sowie die Wasserzusammensetzung im Zulauf und in der Anlage kontinuierlich gemessen. Die Zusammensetzung des in der Pilotanlage behandelten Kippenwassers ist in Tabelle 3 zusammengefasst.

Parameter	Kippenwasser
Temperatur [°C]	13
Eh-Wert [mV]	174
pH-Wert	4,6
Fe gesamt [mg/l]	577
Fe ²⁺ [mg/l]	551
Fe ³⁺ gelöst [mg/l]	26
Sulfat [mg/l]	2700

Tab. 3: Zusammensetzung und charakteristische Daten des Kippenwassers

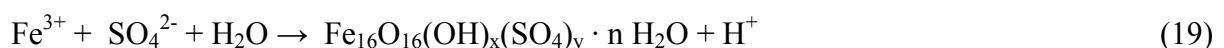
Aufgrund der im Kippenwasser vorherrschenden sauren Bedingungen und des hohen Sulfatanteils kommt es nach der Überführung von Fe(II) zu Fe(III) zur Ausfällung von Eisenhydroxisulfat (EHS) als Schwertmannit. Der Prozess der mikrobiologischen Eisenabtrennung und Ausfällung von EHS-Schlamm kann durch folgende Gleichungen beschrieben werden.

Oxidation von Fe²⁺:



MO: Mikroorganismen

Hydrolyse von Fe³⁺ zu Schwertmannit.



Schwertmannit: $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_x(\text{SO}_4)_y \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($y = 2,0 - 3,5$, $x = 16 - 2y$)

Schwertmannit ist ein schwachkristallines Mineral und kann chemisch als Eisenhydroxisulfat klassifiziert werden [6]. Es besitzt eine Akaganéit-ähnliche Struktur, die durch tunnelförmige Gitterplätze, in denen sich Sulfat als struktureller Bestandteil einlagert, charakterisiert. Das Sulfat kann durch andere, ebenfalls tetraedisch koordinierte Anionen mit ähnlichem Ionenradius wie Arsenat, Chromat oder Phosphat ausgetauscht werden [16]. Aufgrund seines metastabilen Zustandes rekristallisiert Schwertmannit nach Lösung in starker Abhängigkeit vom pH-Wert in den stabileren Goethit. Dabei reagiert der abgegebene Sulfatanteil in der Lösungsphase zu Schwefelsäure. Die stöchiometrische Zusammensetzung von Schwertmannit ist nicht konstant. Es besteht ein Zusammenhang zwischen Sulfatgehalt und der mineralogischen Alterung des Schwertmannits. Die Bildung von frischem Schwertmannit ist mit höheren stöchiometrischen Koeffizienten für Sulfat verbunden [17]. Die Ausfällung von Schwertmannit führt je nach kinetischen Umgebungsbedingungen (pH-Wert, Oxidationsrate, etc.) zu igelartigen Mineralen mit „Stacheln“ aus dünnen Kristallfasern oder kugeligen Kristallaggregaten [18].

Der Prozess der mikrobiologischen Eisenoxidation wird durch die Temperatur, das Redoxpotenzial, den pH-Wert, die Mikroorganismenkonzentration, die Wasserverweilzeit und den Sauerstoffgehalt beeinflusst. Durch die Vermehrung der Mikroorganismen während des Oxidationsprozesses sinkt der pH-Wert und die Fe^{2+} -Konzentration nimmt ab. Durch die gleichzeitige Zunahme der Fe^{3+} -Konzentration und Erhöhung des Redoxpotenzials beschleunigt sich der Oxidationsprozess ähnlich den Vorgängen bei einer autokatalytischen Reaktion. Der optimale pH-Wert für die Eisenoxidation liegt im Bereich zwischen 2,9 – 3,1. Durch die Fixierung der Biomasse auf dem Trägermaterial können durchschnittliche Verweilzeiten von 7 bis 8 h eingestellt werden, welche unabhängig von der Wachstumsgeschwindigkeit der Mikroorganismen sind.

Der ausgefällte EHS-Schlamm weist im Vergleich zu den mit Kalk gefälltem Eisenhydroxidschlamm hohe Feststoffgehalte und eine hohe Reinheit aus. Da die EHS gut sedimentieren, sind Flockungshilfsmittel zur Abtrennung der EHS nicht erforderlich. Die im Kippenwasser mitgeführte Eisenfracht beläuft sich auf ca. 15.000 t/a, was mit einer EHS-Menge von ungefähr 29.000 t/a (Trockensubstanz, wasserfrei) gleichzusetzen ist. Nach einer entsprechenden Aufbereitung und Konditionierung stellen die EHS einen verwertbaren Eisenrohstoff dar.

Der gravitativ entwässerte EHS-Schlamm stellt das Ausgangs- bzw. Rohmaterial für die Versuche zur Sulfatabtrennung von EHS (Kapitel 7) dar und wird im weiteren als EHS-Material bezeichnet.

4. Stoffliche Charakterisierung von Eisenhydroxisulfat

Die genaue Kenntnis über die stofflichen Eigenschaften, wie der chemischen Zusammensetzung, beteiligte Mineralphasen, Partikelgrößenverteilung und das thermische Verhalten von EHS-Material ist unerlässlich für die Entwicklung eines Mikrowellenverfahrens zur Sulfatabtrennung des Materials. Durch die nachfolgend beschriebenen trocken- und nasschemischen Analysen wurde das EHS-Material stofflich charakterisiert und die gewonnenen Erkenntnisse in die Gestaltung einer systematischen Versuchsdurchführung integriert.

4.1 Probenpräparation

Das durch mikrobiologische Oxidation erzeugte EHS-Material weist trotz gravitativer Entwässerung durch Lagerung in Bigbags immer noch hohe Wassergehalte auf. Da die Lagerungszeit nicht konstant gehalten wurde, sind Wassergehalte zwischen 45% und 55 % festgestellt worden. Mit Hilfe eines Riffelteilers wurde eine repräsentative Teilprobe des gravitativ entwässerten EHS-Materials hergestellt. Anschließend wurde diese im Trockenschrank bei 105 °C bis zur Gewichtskonstante getrocknet. Die jeweils für die verschiedenen Analysen erforderlichen Probenfraktionen wurden, entsprechend der Präparationsvorschriften, durch Trockensiebung der getrockneten Probe bereitgestellt. Für die Ermittlung korrekter und reproduzierbarer Analysenergebnisse wird die Entnahme einer repräsentativen Probe vorausgesetzt. Dies gilt besonders für spektrochemische Analysemethoden, wie AAS, ICP, RFA.

4.2 Partikelgrößenverteilung

Zur Kennzeichnung der Dispersitätseigenschaften des mechanisch unbehandelten EHS-Materials wurde die Partikelgrößenverteilung durch Kombination von Siebanalyse und Laserbeugungsspektrometrie ermittelt. Die Fraktionen des EHS-Materials bis 200µm wurden durch trockene Siebanalyse, die Fraktionsanteile < 200µm mit Hilfe eines Laserbeugungsspektrometers der Firma *Sympatec* bestimmt. Abb. 4 zeigt zusammenfassend die Partikelgrößenverteilung des mechanisch unbehandelten EHS-Materials. Die Kurve der Partikelgrößenverteilung stellt eine Mischverteilung dar, welche sich in die Teilkollektive $0,1 \text{ mm} < x < 40 \text{ mm}$ und $< 0,1 \text{ mm}$ zerlegen lässt.

Die Analysen zeigen, dass das EHS-Material einen Massenanteil von 50 % < 2,5 mm aufweist. Zudem liegen die EHS-Partikeln im Bereich < 0,2 mm agglomeriert vor, was zur Dispergierung eine Ultraschall-Behandlung notwendig macht. In diesem Partikelgrößenbereich weist das EHS-Material einen Massenanteil von 50 % < 20µm auf.

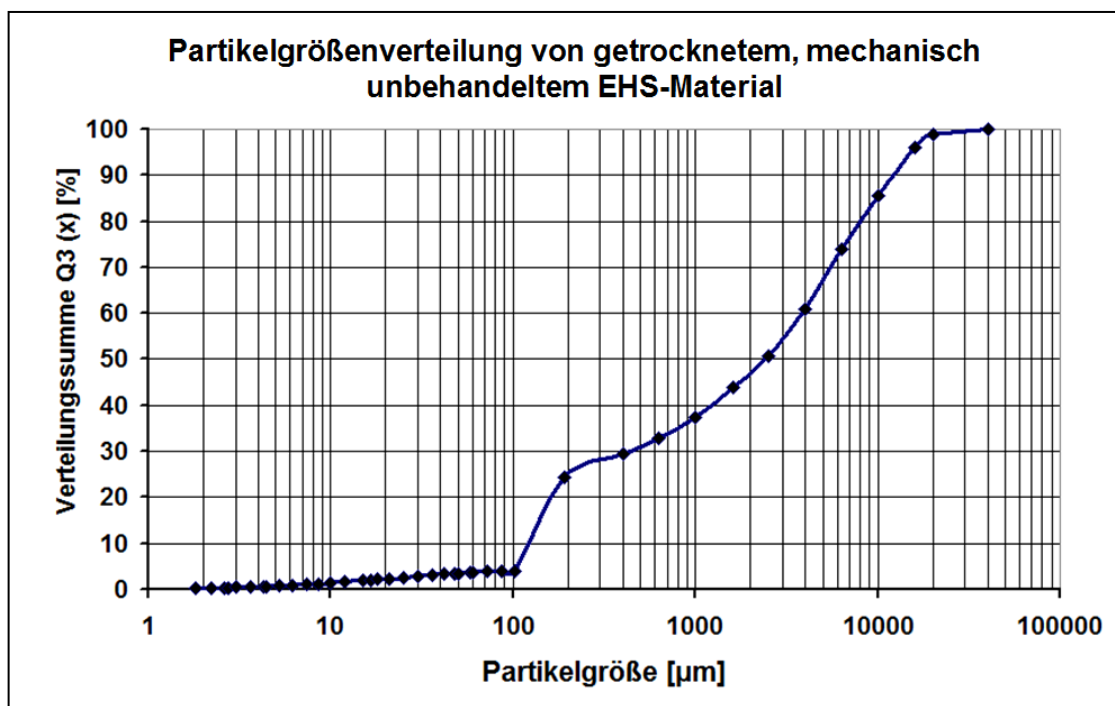


Abb. 4: Partikelgrößenverteilung von getrocknetem, mechanisch unbehandeltem EHS-Material

4.3 Chemische Analysen

Für die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung des EHS-Materials wurde trockenes Probenmaterial in einer Achatmörsermühle analysenfein aufgemahlen. Die Bestimmung der Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel erfolgte mittels Elementaranalysator Vario EL III der Firma *Elementar*. Sonstige Elemente wurden durch Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) der Firma *Philips* bestimmt. Tab 4a und 4b zeigen die Haupt-, Neben- und Spurenelemente des EHS-Materials.

Element	EHS-Rohmaterial [Gew.-%]
Fe	42,66
C	0,56
H	2,22
S	5,49
N	0,13

Tab. 4a: Hauptelemente

Element	EHS-Rohmaterial [ppm]
Al	78
As	132
Ba	< 0,3
Ca	2840
Co	4
Cr	2
Cd	< 0,05
Cu	6
K	344
Mg	667
Mn	34
Na	263
Ni	< 0,05
Pb	< 0,25
P	< 2000
Si	4843
Zn	29

Tab. 4b: Neben- und Spurenelemente

Der Sauerstoffanteil kann mit keiner der verwendeten trocken- und nasschemischen Analysenmethoden bestimmt werden. Eine Bestimmung des abgespaltenen Sauerstoffs bei der Untersuchung von Brennstoffen lässt sich beispielsweise in Rauchgasen als in situ-Messung mit Festelektrolyt-Sauerstoffsensoren realisieren. Da im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen diese Möglichkeit nicht bestand, wurde der Sauerstoffanteil des EHS-Materials über die Bestimmung der vorliegenden Mineralphasen und Elemente indirekt ermittelt. Aus der Bilanz der vorliegenden Elementoxidverbindungen wurde ein Sauerstoffanteil von 47% berechnet. Im nachfolgendem werden die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie erläutert.

4.4 Röntgendiffraktometrie

Durch Röntgendiffraktometrie (XRD) lassen sich Informationen über die Anteile kristalliner Phasen in den untersuchten Proben gewinnen. Um Aussagen über die beteiligten Mineralphasen im EHS-Material zu erhalten, wurden XRD-Messungen im Labor der TU Berlin- Fachgebiet Mineralogie durchgeführt.

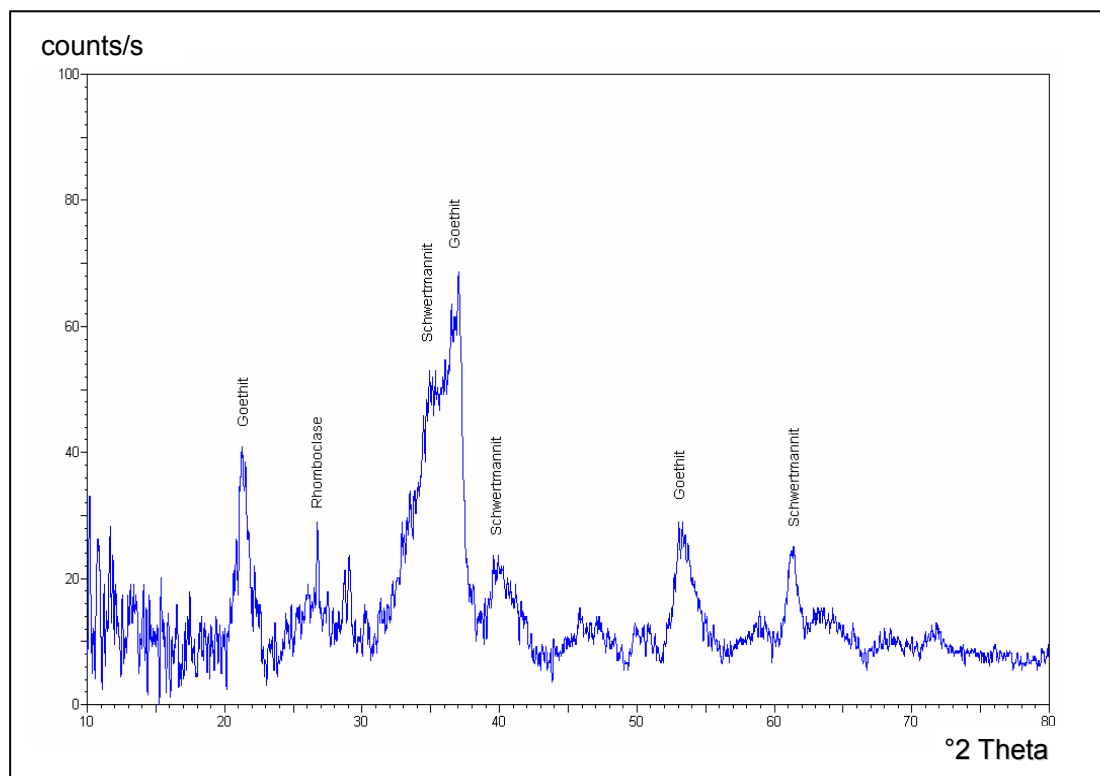


Abb. 5: Röntgendiffraktogramm von EHS-Material

Schwertmannit ist ein nanokristallines Mineral. In Diffraktogrammen von nanokristallinen Materialien werden die Reflexe als breite Peaks abgebildet, wodurch die Qualität der Diffraktogramme nachlässt. Das in Abb. 5 dargestellte Diffraktogramm von EHS-Material zeigt deutlich die zu erwartenden breiten Peaks von Schwertmannit. Zudem zeigt sich ein

starkes Rauschen des Untergrundes, was ein Hinweis auf einen amorphen Anteil in der Probe ist. Da Schwertmannit schwachkristalline Phasen bildet, könnten diese womöglich zum Rauschen des Untergrundes beitragen. Wie Abb. 5 zeigt, sind neben Schwertmannit auch Goethitpeaks im Diffraktogramm identifiziert. Das EHS-Material stellt somit ein Mineralphasengemisch aus Schwertmannit und Goethit dar. Goethit ist das Produkt der pH-Wertabhängigen Rekristallisation von metastabilem Schwertmannit während der gravitativen Entwässerung und Lagerung des frischgefällten EHS-Schlammes (siehe Kapitel 3.2). Im EHS-Material liegt ein Schwertmannit- Goethit-Verhältnis von liegt 9:1 vor.

4.5 Rasterelektronenmikroskopie

Um genauere Erkenntnisse über die Oberflächenbeschaffenheit des EHS-Materials zu erhalten, wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM-Aufnahmen, siehe Abb. 6) an der Zentraleinrichtung Elektronenmikroskopie der TU Berlin erstellt. Für die Erstellung der REM-Aufnahmen wurde trockengesiebtetes EHS-Material $<63\mu\text{m}$ verwendet. Um mehr Erkenntnisse über die Morphologie des in der Pilotanlage zur mikrobiologischen Eisenoxidation frisch ausgefällten EHS-Material zu erhalten, wurden von [79] REM-Aufnahmen angefertigt. Die REM-Aufnahmen von frisch ausgefällten und getrocknetem EHS-Material sind in Abb. 6 gegenübergestellt.

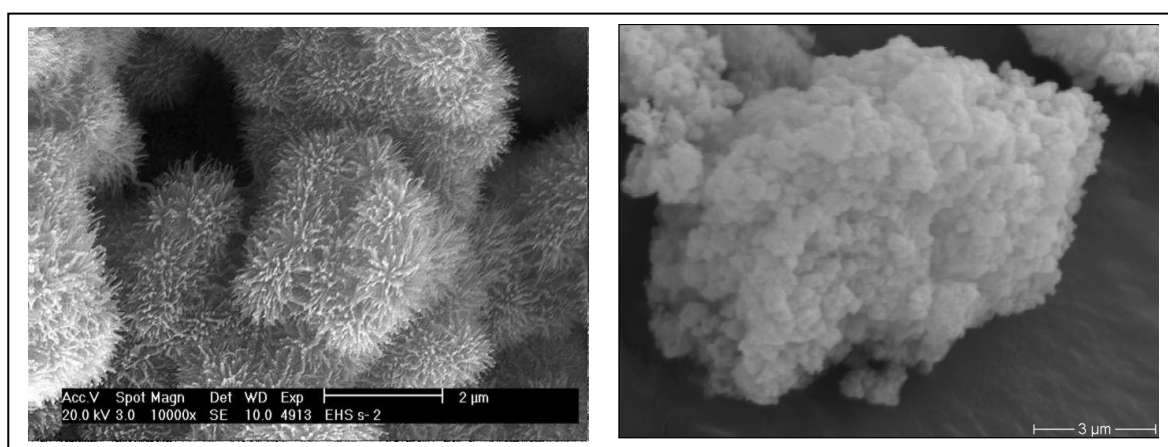


Abb. 6: REM-Aufnahmen von frisch ausgefälltem EHS-Material (links) [79] und getrocknetem EHS-Material kleiner $<63\mu\text{m}$ (rechts)

Das in der Pilotanlage frisch ausgefällte EHS-Material zeigt die für Schwertmannit typische igelartige Struktur. Nach Trocknung bei 105°C wird diese Struktur verändert und das Material zeigt bereits bei der Trockensiebanalyse sehr abrasive Eigenschaften. Durch die REM-Aufnahmen konnte die Veränderung der Oberflächenstruktur nachgewiesen werden.

4.6 Mikrosonde

Das im EHS-Material enthaltene Schwertmannit besitzt Kristallstrukturen, welche zwischen kristallin und amorph schwanken. Mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikrosonden-Methode, welche an der Zentraleinrichtung Elektronenmikroskopie der TU Berlin durchgeführt wurde, sollte versucht werden die chemische Formel zu ermitteln. Die Analyse der EHS-Fraktion < 63 µm erwies sich als schwierig und lieferte keine reproduzierbaren Ergebnisse, so dass eine abschließende Aussage über die chemische Formel nicht getroffen werden kann. Da beim EHS-Material der nichtbestimmbare Anteil von Kristall- und Konstitutionswasser z.T. über 25 % liegt, können über die Gewichtsanteile der Elemente Eisen, Sauerstoff und Schwefel keine Aussagen getroffen werden. Über deren Position in der Probenfläche lässt sich zusammenfassend feststellen, dass sich die Elemente Sauerstoff und Eisen auf denselben Probenflächenabschnitt konzentrieren. Schwefel lässt sich hingegen nicht diesem Teilbereich der Probe zuordnen, so dass angenommen werden kann, dass die Elemente Eisen und Sauerstoff einen „Kern“ bilden, an dessen „äußere Hülle“ sich Schwefel anlagert. Nach [16, 22] wird Sulfat als „Tunnelsulfat“ strukturell im Schwertmannit eingebaut, wobei sich die Sulfatanionen Sauerstoffatome mit den Fe(O,OH)-Oktaedern teilen. Neben der strukturellen Bindung ist auch eine adsorptive Bindung von Sulfat möglich [16].

4.7 Oberflächenbestimmung nach der BET-Methode

Um das Porenvolumen und die spezifische Oberfläche des EHS-Materials zu bestimmen, wurden die Adsorptions- und die Desorptionsisotherme von getrocknetem EHS-Material der Fraktion < 63 µm bestimmt. Die Auswertung erfolgte nach der BET-Methode (DIN 66131). Mit der BET-Methode lässt sich die Gasmenge errechnen, die nötig ist, um die Oberfläche der jeweiligen Feststoffprobe mit einer monomolekularen Gasschicht zu bedecken. Aus der Molekülgröße des absorbierten Gases lässt sich dann auf die Oberfläche der Probe schließen. Die Messungen zur Oberflächenbestimmung des EHS-Materials wurden an einer PC gesteuerten Messapparatur der Firma *Quantachrome Instruments* vom Typ Autosorb-1 mit Stickstoff durchgeführt. Für das EHS-Material der Fraktion < 63µm wurde eine massenbezogene spezifische Oberfläche von 25,58 m²/g und ein totales Porenvolumen von 0,096 cm³/g bestimmt.

4.8 Reindichte

Die Bestimmung der Reindichte des EHS-Materials erfolgte mit Hilfe eines Pyknometers in destilliertem Wasser. Zum einen wurde die durch Trockensiebung bereitgestellte Fraktion <1,25 mm, zum anderen die mittels Achatmörsermühle aufgemahlene Fraktion < 50µm untersucht. Für beide Proben wurden unter Berücksichtigung der Porosität eine Reindichte von 2,9 g/cm³ ermittelt.

4.9 Temperversuche- Bestimmung relevanter Massenverluste

Um den für die Entschwefelung des EHS-Materials erforderlichen Temperaturbereich bzw. die maximal notwendigen Temperaturen zu ermitteln, wurden die Massenverluste und die resultierenden Fe- und S-Gehalte diverser EHS-Proben im Labormuffelofen durch Tempern bestimmt. Die Werte stammen aus Einzelproben, welche vor und nach den Temperversuchen ausgewogen wurden. Um eine möglichst große Austauschfläche für Wärmeübertragung und Reaktionen zur Verfügung zu stellen, wurde trockenes EHS-Material analysenfein aufgemahlen. Die eingewogenen Proben wurden 30 Minuten bei der entsprechenden Behandlungstemperatur getempert, um ein vollständiges Durchglühen bis zur Gewichtskonstanz sicherzustellen. Nach der thermischen Behandlung wurden die Proben unter Luftabschluss im Exzikator aufbewahrt. Anschließend wurden mit Hilfe nass- und trockenchemischer Analysenmethoden die Fe-, S-, H- Gehalte der Proben gemessen. In Abb.7 sind der kumulative Massenverlust und die zugehörigen Fe-, S-, und H-Gehalte für den Temperaturbereich von 105°C bis 800°C dargestellt.

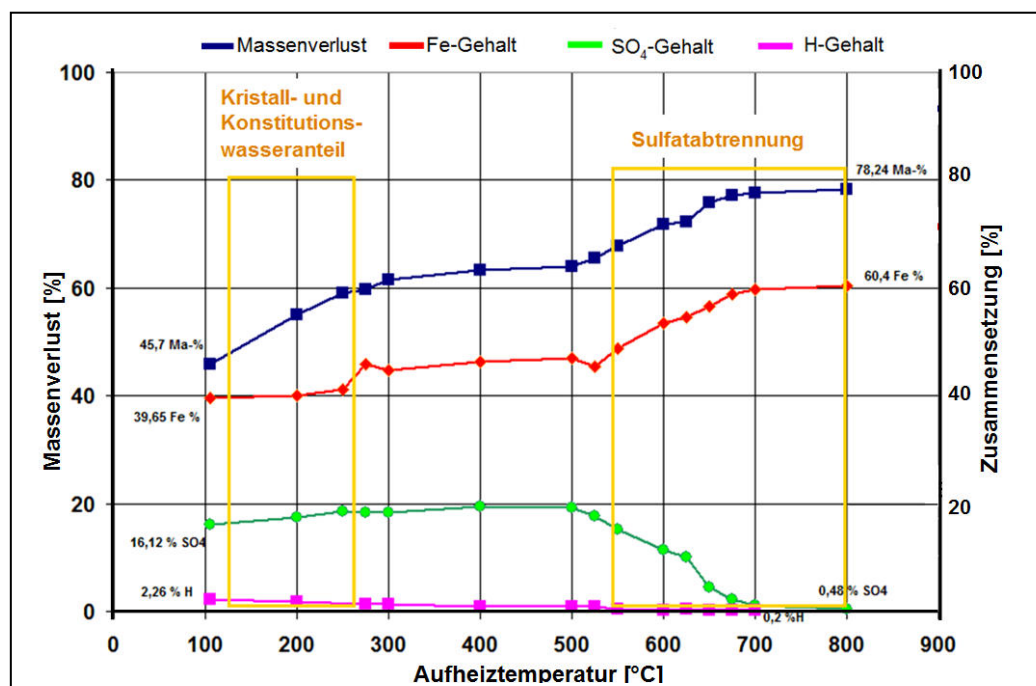


Abb. 7: Kumulativer Massenverlust und Fe-, S-, und H-Gehalte von EHS Einzelproben im Temperaturbereich von 105°C bis 800°C

Die Bestimmung des temperaturabhängigen Massenverlustes und die anschließende chemische Analyse der einzelnen Proben zeigen, dass bei einer Temperaturerhöhung bis 260 °C der Kristallwasseranteil aus dem Material abgetrennt wird. Bei Temperaturen bis ca. 400°C nimmt auch der Konstitutionswasseranteil ab, so dass sich ein Wasserstoffgehalt von unter 1 % einstellt. Der Beginn der thermischen Zersetzung und der Schwefelabspaltung des EHS-Materials zeigt sich neben den Massenverlusten auch in der Farbveränderung des Rückstandes. Ab einer Temperatur von 550°C nimmt der Rotanteil innerhalb des Rückstandes deutlich zu. Bereits ab 500°C beginnt der Zerfall von Schwertmannit unter Freisetzung von

rotem Hämatit [22]. Die Betrachtung des Sulfatanteils über die einzelnen Temperaturstufen zeigt, dass die Sulfatabspaltung beginnend bei etwa 550°C einsetzt und bei Behandlungstemperaturen von 800°C weitestgehend abgeschlossen ist. Die massenbezogenen Eisengehalte der einzelnen Proben zeigen einen korrespondierenden Anstieg von 20 % innerhalb des insgesamt betrachteten Temperaturbereiches. Die Probe, die bis zu einer Behandlungstemperatur von 800°C erwärmt wurde, weist einen Eisengehalt von 60 % auf, was den rohstofflichen Anforderungen der Hüttenindustrie entspricht. Einige Proben, welche im Temperaturbereich von 400 °C – 600°C geglüht wurden, zeigten nach Abkühlen hygroskopische Eigenschaften. Der Farbvergleich der Proben mit verschiedener Behandlungstemperatur zeigt über dem Temperaturbereich von 105°C bis 800°C eine deutliche Farbveränderung von gelb über ocker und rostbraun zu dunkelrot (siehe Abb. 8).



Abb. 8: Farbliche Veränderung von thermisch behandeltem EHS-Material über den Temperaturbereich von 200 - 800 °C

Nach Auswertung der durchgeführten Temperversuche von EHS-Material im Temperaturbereich bis 800°C kann festgestellt werden, dass für die Erzeugung eines homogenen, schwefelfreien Produktes aus EHS-Material durch konventionelle Wärmebehandlung Temperaturen von 800°C im Reaktionsraum notwendig sind, um ein sulfatfreies Produkt gewährleisten zu können.

4.10 Thermische Analyse- DTG/DTA

Um Hinweise auf die Art der im EHS-Material auftretenden Reaktionen bei der thermischen Behandlung bis zur vollständigen Entschwefelung zu erhalten, wurde getrocknetes EHS-Material < 63 µm mit Hilfe simultaner thermischer Analyse (STA) untersucht. Die simultane thermische Analyse stellt eine Kombination aus Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) dar und erlaubt die gleichzeitige Messung von Massenänderungen und charakteristischer Energieumsätze beim Phasenübergang eines Stoffes oder Stoffgemisches. Die thermischen Analysen erfolgten mit einem *NETZSCH Simultaneous*

Thermal Analyzer STA 409 PC/PG in Luftatmosphäre bei einer Aufheizrate von 10 K/min mit Al_2O_3 als Referenzmaterial. Bei der Thermogravimetrie (TG) wird die Gewichtsänderung einer Probe während eines vorgegebenen Temperatur-Zeit-Programmes in einer definierten Atmosphäre mit Hilfe einer Thermowaage gemessen. Als Folge thermischer Zersetzung oder Reaktion der Probe mit der Gasphase treten Gewichtsänderungen auf, welche als Funktion der Temperatur in der thermogravimetrische Kurve (TG-Kurve) dargestellt werden. Jede Massenänderung verursacht eine Stufe in der TG-Kurve. Die erste zeitliche Ableitung des Messsignals ($\text{dm}(T)/\text{dt}$) führt zur differenzierten thermogravimetrischen Kurve (DTG-Kurve) und ermöglicht eine bessere Auflösung dicht aufeinander folgender Gewichtsänderungen. In der DTG-Kurve erscheinen die Massenänderungen nicht stufenweise, sondern als Peak, welche eine klare Abgrenzung komplexer Reaktionen und damit verbundener Reaktionstemperaturen zulassen. Die Temperatur des Peakmaximums entspricht dabei der Temperatur des maximalen Reaktionsumsatzes. In Abb. 9 sind die thermogravimetrischen Kurven von EHS-Material dargestellt. Bei der DTA wird die Temperaturdifferenz der Probe und einer inerten Referenzprobe, welche im zu untersuchenden Temperaturbereich keine Phasenübergänge aufweist, bei konstanter Energiezufuhr (Wärme) gemessen. Die DTA-Kurve stellt die gemessenen Temperaturdifferenzen als Funktion der Zeit bzw. der Temperatur dar. Da die Aufheizrate linear erfolgt, kann aus der Zeit die entsprechende Temperatur errechnet werden, diverse Kalibriermessungen vorausgesetzt. Reaktionen der Probe werden als Peak abgebildet, wobei aus der Peakrichtung ersichtlich ist, ob es sich um eine endo- oder exotherme Reaktion handelt. Im Allgemeinen gilt, dass thermische Zersetzungen von Stoffen endotherm und Phasenumwandlungen exotherm sind.

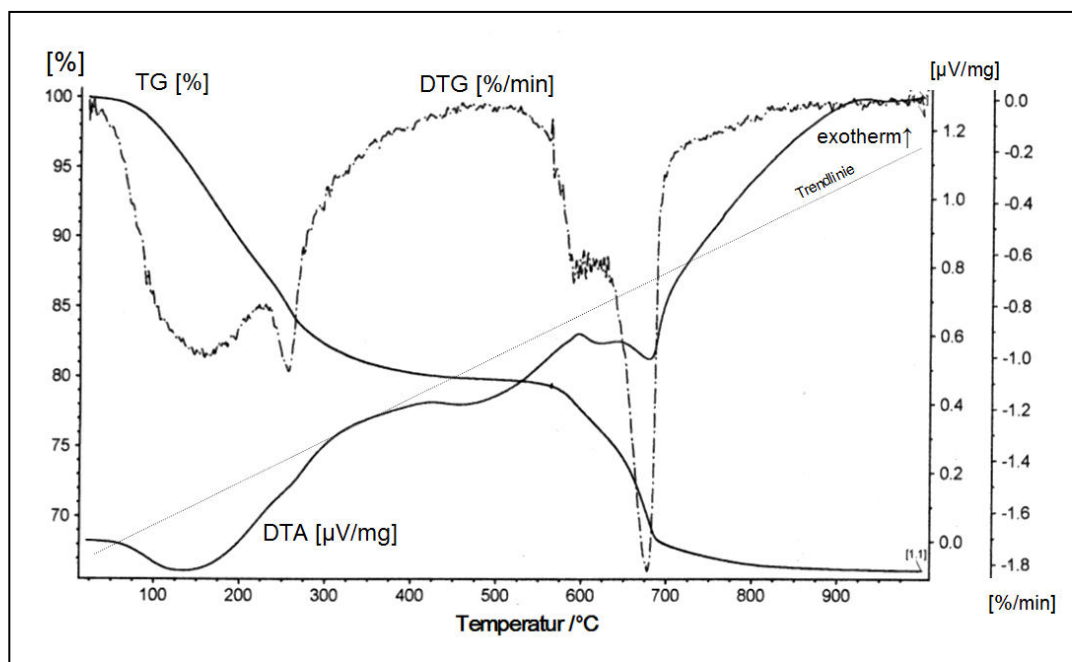
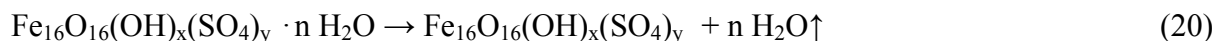


Abb. 9: Kurven der STA für EHS-Material im Temperaturbereich von 22 °C bis 1000 °C

Die TG-Kurve zeigt deutlich 2 Stufen. Im Temperaturbereich von 105 °C bis 255 °C konnten zwei schwach endotherme Reaktionen nachgewiesen werden, die sich der Abscheidung des Kristallwasseranteils von Schwertmannit und des Konstitutionswasseranteils von Goethit zuordnen lassen. Die Kristallwasserabscheidung von Schwertmannit beginnt bei Temperaturen von 105 °C und ist bei 200 °C vollständig abgeschlossen (Gleichung 20). Der Goethitanteil im EHS-Material wird bei ca. 255 °C dehydratisiert und rekristallisiert zu Hämatit (Gleichung 21). Die beschriebenen Reaktionen können wie folgt zusammengefasst werden:



mit $y = 2,0 - 3,5$, $x = 16 - 2y$



Im Temperaturbereich zwischen 580°C und 620°C wird der Konstitutionswasseranteil vom „teilentwässerten“ Schwertmannit abgespalten und bei nahezu gleich bleibendem Massenverlust Eisen(III)sulfat gebildet (qualitativ in Gleichung 22 dargestellt). Bei weiterer Temperaturzunahme um 40°C findet bei 680 °C eine endotherme Reaktion statt, die sich der thermischen Zersetzung von Eisen(III)sulfat in Hämatit unter Freisetzung von Schwefeltrioxid zuordnen lässt siehe (Gleichung 23).



Die zuvor ermittelten Ergebnisse der Temperversuche zur Bestimmung des temperaturabhängigen Massenverlustes im Muffelofen konnten damit verifiziert werden. Thermogravimetrische Untersuchungen zur thermischen Zersetzung von Eisenvitriolen zeigen, dass es beim Zerfall von Eisen(II)sulfat Übergangsprodukte existieren, welche die gleiche kristalline Phase bilden aber unterschiedliche Farben aufweisen [23]. Die Farben dieser Zwischenprodukte variieren von gelb bei 200°C, über ocker bei 300°C zu braun ab 380°C. Die unterschiedliche Farberscheinung dieser Phase wird damit erklärt, dass Eisen(II) während der Reaktion teilweise zur dreiwertigen Stufe oxidiert wird und pro Mol Eisen(III) eine zusätzliche OH-Gruppe aus H₂O entsteht, ohne dass sich die kristalline Phase ändert. Die Oxidation des Eisens läuft in diesem Temperaturbereich noch nicht vollständig ab. Eine andere Erklärung für die unterschiedliche Farbe der Proben mit gleichen Röntgendiagrammen wäre, dass möglicherweise eine röntgenamorphe Substanz neben dem Zwischenprodukt vorliegt [23]. Bei Temperaturen zwischen 450°C und 460°C entsteht eine dunkelrotbraune hygroskopische Eisensulfatverbindung aus dreiwertigen Eisen ohne Kristall- oder

Konstitutionswasseranteil. Die wahrscheinliche Zusammensetzung des Zwischenproduktes mit einem Fe: SO₄-Verhältnis von 1: 0.938 wird durch die Formel Fe₁₆O₉(SO₄)₁₅ beschrieben.

4.11 Schwefeltrioxid

Das bei der thermischen Zersetzung von EHS-Material freigesetzte Schwefeltrioxid beginnt bereits ab Temperaturen von 400°C in Schwefeldioxid und Sauerstoff zu zerfallen [23] (Gleichung 24).



In Abb. 10 ist der Zerfall von Schwefeltrioxid in Schwefeldioxid und Sauerstoff in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

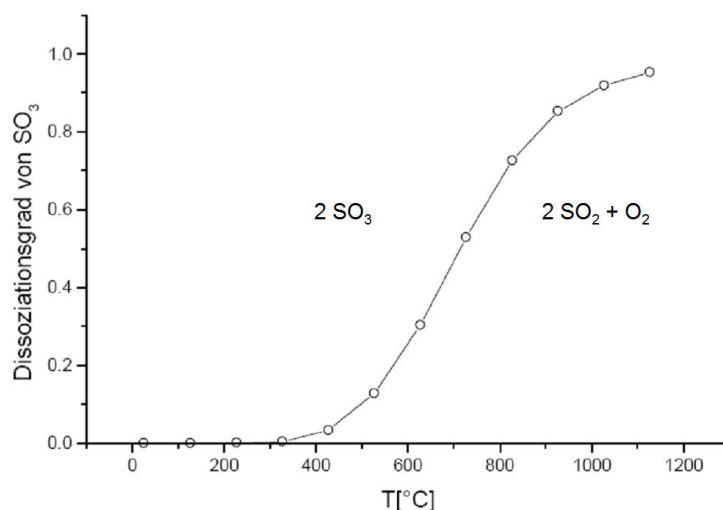


Abb. 10: Dissoziation von Schwefeltrioxid im Temperaturbereich von 22 °C bis 1200°C [23]

Bei 700 °C ist Schwefeltrioxid bereits zur Hälfte in Schwefeldioxid und Sauerstoff zerfallen. Daher können bei der Zersetzung oberhalb dieser Temperatur nur geringe Anteile Schwefeltrioxids freigesetzt werden. Bei der für die Entschwefelung durch konventionelle Wärmebehandlung erforderlichen Temperatur von $\leq 800^\circ\text{C}$ kann Schwefeltrioxid derselben Temperatur nur einen maximalen Anteil von 30 % in den Reaktionsgasen aufweisen. Den größten Teil der freigesetzten Reaktionsgase bilden Schwefeldioxid und Sauerstoff.

4.12 Spezifische Wärmekapazität c_p

Um das thermische Verhalten von EHS-Material besser beschreiben zu können, ist die Kenntnis der spezifischen Wärmekapazität unabdingbar. Die spezifische Wärmekapazität des EHS-Materials wurde durch kalorimetrische Messungen ermittelt. Hierbei wurde EHS-Material $< 1,25$ mm 24 Stunden im Muffelofen bei 105°C erwärmt und anschließend in ein mit Wasser gefülltes Dewar-Gefäß bekannter Temperatur gemischt. Unter ständigem Rühren wurde kontinuierlich die Temperatur der Mischung im Dewar-Gefäß gemessen. Im Idealfall (Annahmen: Quellfreiheit und Adiabasie) entspricht die Wärmeaufnahme des Körpers mit der geringeren Temperatur der Wärmeabgabe des Körpers mit höherer Temperatur. Durch die gemessene Temperaturdifferenz lässt sich die spezifische Wärmekapazität nach Gleichung 25 bestimmen [24]:

$$\Delta Q_{EHS} = \Delta Q_{Wasser} \quad (25)$$

$$m_{EHS} \cdot c_{P,EHS} \cdot (T_{EHS,0} - T_m) = m_W \cdot c_{P,W} \cdot (T_m - T_{W,0})$$

$$c_{P,EHS} = \frac{m_W \cdot c_{P,W} \cdot (T_m - T_{W,0})}{m_{EHS} \cdot (T_{EHS,0} - T_m)}$$

$$\text{mit } c_{P,W} = 4,187 \cdot 10^3 \frac{J}{kgK}$$

Die ermittelte spezifische Wärmekapazität des EHS-Materials beträgt $1,6 \frac{J}{kgK}$.

5. Veredelungsziele

Mit der Gewinnung von Braunkohle zur Energieversorgung wird noch in den nächsten 40 Jahren zu rechnen sein. Eine Verwertung und Weiterverarbeitung der dabei anfallenden EHS erscheint zweckmäßig, um einer langfristigen Rohstoffsicherung und nachhaltigen Ressourcennutzung beitragen zu können. Ziel dieser Arbeit ist es, ein Verfahrenskonzept zur Aufbereitung und Veredelung der EHS zu entwickeln. Dabei soll ein Wertstoff gewonnen werden, der sich durch ein breites Verwertungsspektrum in den unterschiedlichsten Industriezweigen auszeichnet. Im folgendem werden verschiedene Verwertungsoptionen mit den daran geknüpften Anforderungen für sulfathaltiges und sulfatfreies EHS-Material erörtert.

5.1. Veredelung von unbehandeltem EHS-Material - Konditionierung

Der in der Pilotanlage zur mikrobiologischen Eisenoxidation von Grubenwasser ausgefällte EHS-Schlamm ist im sauren pH-Bereich schwerlöslich weist nach gravitativer Entwässerung im Vergleich zum ausgefällten Eisenhydroxidschlamm der GWRA Tzschelln hohe Feststoffgehalte auf (siehe Kapitel 3.1). Durch den hohen Reinheitsgrad kann das EHS-Material bereits einer stofflichen Verwertung in der Pigmentverarbeitenden Industrie, z.B. der Farben- und Lackindustrie, als ocker- bzw. gelbfarbenes Pigment zugeführt werden. Um das EHS-Material als Pigment zu verwerten, muss das physikalisch gebundene Wasser entfernt werden. Die Entfernung des physikalisch gebundenen Wassers ist durch Trocknung bei Temperaturen $< 260\text{ °C}$ durchzuführen, damit eine Dehydratisierung des im EHS enthaltenen Goethitanteils und damit gekoppelten Farbveränderung vermieden wird [22] (siehe Kapitel 4.10). Anschließend können durch Feinstmahlung des trockenen EHS-Materials mit Mahlaggregaten, wie Schwing- oder Strahlmühlen, produktspezifische Partikelgrößen hergestellt werden. Für ein Verwertung als sulfathaltiges EHS-Gelbpigment in Farben, Lacken und Grundierungen sind Partikelgrößen $< 20\text{ }\mu\text{m}$ erforderlich.

5.2. Veredelung von behandeltem EHS-Material

Die Zusammensetzung der durch mikrobiologische Eisenoxidation ausgefällten EHS ist von den in der Pilotanlage vorherrschenden Bedingungen des Oxidationsprozesses, der Wasserzusammensetzung, der Strömungsgeschwindigkeit sowie der nachfolgenden Zeitspanne gravitativer Entwässerung abhängig. Daraus resultieren Variationen im Wasser-, Eisen- und Schwefelgehalt des ausgefällten EHS-Materials. Durch eine Entwässerung und Sulfatabtrennung des EHS-Materials können EHS-Produkte mit definierter stofflicher Zusammensetzung hergestellt werden. Zudem ergeben sich Verwertungsmöglichkeiten für das sulfatfreie Produkt einerseits und für das thermisch abgetrennte Sulfat andererseits. Bedingt durch die relativ hohe Reinheit, kann beim thermischen Zerfall der EHS der als Schwefeltrioxid freigesetzte Sulfatanteil nach Einleiten in Wasser zur Schwefelsäureherstellung verwendet werden. Die Schwefelsäure kann z.B. in der Düngemittelindustrie zur Herstellung von Mineraldünger genutzt werden. Das sulfatfreie EHS-Produkt kann nach entsprechender Konditionierung als Eisenoxidpigment in diversen pigmentverarbeitenden

Industrie wie der Farben- und Lackindustrie, der Baustoffindustrie und der keramischen und baukeramischen Industrie verwertet werden. Für die jeweilige Verwertung sind Partikelgrößen $<20\ \mu\text{m}$ ein notwendiges Kriterium. Tabelle 5 stellt spezifizierte und technische Daten eines Eisenoxidropigments des Typs Bayferrox 130 dar. Diese Kennwerte stellen zugleich die für eine Verwertung des sulfatfreien Produktes als Eisenoxidpigment geltenden Produkt- und Qualitätsanforderungen dar.

Kennwert	Bayferrox [®] 130
wasserlösliche Anteile [%]	0,4
Siebrückstand $45\ \mu\text{m}$ [%]	0,06
pH-Wert	4
Fe_2O_3 [%]	95 - 97
Glühverlust bei 1000°C , 0,5 h [%]	0,6
Feuchtigkeit bei Auslieferung [%]	0,5
Ölzahl [g/100 g]	26
Stampfdichte [g/ml]	0,7 - 1,1
Dichte [kg/m^3]	5000
Teilchenform	kugelförmig

Tab. 5: Spezifizierte Werte und technische Daten von Bayferrox[®] 130 [25]

Für die Verwertung des sulfatfreien EHS-Produktes in der Farben- und Lackindustrie ist eine gute Dispergierbarkeit erwünscht. Bei Bedarf kann diese durch Zugabe von Dispergierhilfsmitteln zum EHS-Produkt verbessert werden. Eine Verwertung des sulfatfreien EHS-Produktes in der keramischen und baukeramischen Industrie zur Einfärbung von Standardbodenfliesen- und Dachziegelmassen bietet zudem die Möglichkeit keramische Produkte mit unterschiedlichen Farbgebungen durch verschiedene Brennprozesse, wie z.B. durch Schnellbrand, zu erzeugen. Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von sulfatfreien EHS-Produkten mit verschiedenem Farbcharakter kann durch Feinstzerkleinerung von sulfatfreiem EHS-Material und anschließender Klassierung verschiedener Fraktionen realisiert werden. Da die coloristischen Eigenschaften eines Pigments, wie Deckvermögen und Farbton, in starkem Maße von der Teilchengröße beeinflusst werden [26], können durch die Bereitstellung unterschiedlicher EHS-Produktfraktionen Pigmente mit verschiedenen Farbschattierungen hergestellt werden. Der Farbton von Eisenoxidropigmenten ändert sich mit zunehmender Teilchengröße von einem gelbstichigen zu einem blautichigen Rot. Eisenoxidropigmente mit sehr feinen Partikelgrößen $<0,05\ \mu\text{m}$ besitzen kein Deckvermögen und sind transparent. In Tab. 6 sind die Abhängigkeiten der Eigenschaften von Eisenoxidropigmenten von der Teilchengröße dargestellt.

[illegible]

Tab. 6: Abhängigkeit der Eigenschaften von Eisenoxidropigmenten von der Teilchengröße [26]

Als Mahlaggregate zur Feinstzerkleinerung können Schwingmühlen, Strahlmühlen oder auch Kugelmühlen mit Mahlhilfsmitteln verwendet werden. Die anschließende Klassierung verschiedener Produktfraktionen kann beispielsweise mit Hilfe von Spiralwindsichtern vorgenommen werden. Für eine Verwertung der fraktionierten EHS-Pigmente zur Einfärbung von zement- und kalkgebundenen Baustoffen müssen diese den Anforderungen der DIN EN 12878 genügen. Prinzipiell wäre eine Verwertung des sulfatfreien EHS-Pigments zur Einfärbung von Ort beton, Betonfertigteilen, Betonpflastersteinen oder Betonsteinplatten denkbar. Dafür müssen die Pigmente im stark alkalischen Milieu stabil und zudem beständig gegen Wetter- und Umwelteinflüssen wie z.B. UV-Licht sein. Außerdem muss die Betonverträglichkeit unter den Gesichtspunkten des Erstarrungsverhalten im Frischbeton und der Festigkeit im Festbeton gewährleistet sein. Um Beton mit einer hohen Farbintensität zu erzeugen, wird Weißzement mit dem jeweiligen Pigment versetzt. Untersuchungen zur Betoneinfärbung mit Bayferrox® 130 zeigen, dass für eine maximale Farbintensität eine 5 %-ige Pigmentierung des Zements ausreicht [27]. Als weitere Verwendungsmöglichkeit der sulfatfreien EHS-Pigmente wäre die Einfärbung von Asphalt oder Substraten wie Rindenmulch oder geschredderten Holz, als Dekorationsmittel in Park- und Gewerbeanlagen zu nennen.

Neben der Verwertung in den pigmentverarbeitenden Industrien ist eine Verwertung des sulfatfreien EHS-Produktes als Eisenrohstoff im Verhüttungsprozess denkbar. Für die Verwendung des sulfatfreien EHS-Materials im Hochofenverfahren muss dieses als Agglomerat vorliegen. Die Agglomeration des EHS-Material kann entweder thermisch (Sintern) oder durch den Prozess der Aufbaubau- bzw. Rollagglomeration (Pelletieren) erfolgen.

Für den Sinterprozess ist es notwendig, eine Sintermischung aus Feinerzen und/oder eisenhaltigen Reststoffen, Hüttenkreislaufstoffen und Zuschlägen wie Koksgrus zu erzeugen, welche neben den Anforderungen an das zu erzeugende Roheisenprodukt auch den

verfahrensbedingten Anforderungen der Sinteranlage und des Hochofens entsprechen. Dies gilt insbesondere für die zulässige Obergrenze des Gehalts an Nichteisenmetallen und Alkalien sowie für den zulässigen Feinkornanteil [28]. In Tabelle 6 sind die Qualitätsanforderungen an eisenhaltige Reststoffe für die Verwertung im Hochofenprozess der DK Recycling und Roheisen GmbH zusammenfassend dargestellt.

Element		Möglicher Gehalt [Gew.-% TS]	Optimaler Gehalt [Gew.-% TS]
Aluminiumoxid	Al ₂ O ₃	0 - 25	0 - 5
Antimon	Sb	0 - 0,10	0 - 0,010
Arsen	As	0 - 0,10	0 - 0,010
Blei	Pb	0 - 5	0 - 0,05
Cadmium	Cd	0 - 0,10	0 - 0,10
Calciumoxid	CaO	0 - 30	0 - 20
Chlor	Cl	0 - 5	0 - 0,05
Chrom	Cr	0 - 0,5	0 - 0,1
Chrom (IV)	Cr(IV)	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar
Eisen	Fe	>0 - 100	40 - 100
Fluor	F	0 - 4	0 - 0,1
Kaliumoxid	K ₂ O	0 - 3	0 - 1,5
Kohlenstoff	C	0 - 90	0 - 10
Kupfer	Cu	0 - 2	0 - 0,5
Magnesiumoxid	MgO	0 - 35	0 - 5
Mangan	Mn	0 - 12	0 - 1
Molybdänum	Mo	0 - 1,5	0 - 0,1
Natriumoxid	Na ₂ O	0 - 3	0 - 1,5
Nickel	Ni	0 - 4	0 - 0,1
Phosphor	P	0 - 30	0 - 0,1 oder 3 - 30
Quecksilber	Hg	<0,0001	<0,0001
Schwefel	S	0 - 5	0 - 0,5
Siliciumdioxid	SiO ₂	0 - 100	0 - 20 oder 70 - 100
Thallium	Tl	0 - 0,035	0 - 0,035
Titan	Ti	0 - 3	0 - 0,03
Vanadium	V	0 - 1,5	0 - 0,1
Zink	Zn	0 - 15	0 - 3
Öl/Fett		0 - 6	0 - 1

Tab. 7: Übernahmekriterien für eisenhaltige Reststoffe der DK Recycling und Roheisen GmbH, Stand 2009 [29]

Die hergestellte Sintermischung wird in einer Mischtrommel homogenisiert und bei Bedarf mit Wasser und Branntkalk vermengt, um eine optimale Durchgasbarkeit der Mischung in der nachfolgenden thermischen Behandlung zu gewährleisten. Die Sinterung der so konditionierten Mischung erfolgt auf einem kontinuierlich umlaufenden Sinterband

(Wanderrost), welches von oben gezündet wird. Während des Sinterprozesses wandert innerhalb der Materialschicht eine schmale ca. 1450 °C heiße Brenn- bzw. Sinterzone, welche die feinen Bestandteile der Sintermischung durch örtliches Aufschmelzen und Rekristallisation agglomeriert [30]. Das so entstandene Konglomerat (Sinter) wird beim Umlenken des Rostes abgeworfen und anschließend gekühlt, zerkleinert und klassiert. Die Feinfraktion < 15 mm sowie die Mittelgutfraktion 15 – 25 mm werden als Rückgut bzw. als Decklage für die Rostwagen dem Sinterprozess rückgeführt und die Grobgutfraktion > 25 mm dem Hochofenprozess zugeführt [30]. Das beschriebene Verfahren der Sinteranlage ist schematisch im Anhang in Bild 17 dargestellt.

Für die Pelletierung von EHS-Material gelten dieselben Qualitätsanforderungen (siehe Tab. 7) wie für die Sinterung von EHS-Material. Da Pellets mechanischer Beanspruchung durch Transport und Möllierung im Hochofen ausgesetzt sind, müssen diese neben der chemischen Reinheit auch den Ansprüchen an die Druck- und Zerfallsfestigkeiten genügen. In Tab. 8 sind die Qualitätsanforderungen an Eisenerzpellets aus Hämatit und Magnetit für die Verwendung im Hochofenprozess dargestellt.

Eignungskriterium	Eisenerzpellet
Durchmesser [mm]	10 - 12,5
maximaler Bentonitanteil [%]	0,7
Druckfestigkeit, trocken [N/Pellet]	7 - 9
Druckfestigkeit, gebrannt [N/Pellet]	1700 - 1800
Falltestfestigkeit- 45 cm [Anzahl]	> 4

Tab. 8: Qualitätsanforderungen an Eisenerzpellets für den Hochofenprozess [31]

Bei der Falltestfestigkeit wird ermittelt, wie oft ein Pellet den Sturz aus 45 cm Fallhöhe auf eine Stahlplatte übersteht, ohne sichtbare Formveränderung. Zudem müssen die Eisenerzpellets den Ansprüchen an die Zerfallsfestigkeit bei Temperaturen zwischen 500 °C und 600 °C und dem Reduktionstest bei Temperaturen von 1050 °C genügen.

Abgesehen von der Verwertung in den pigmentverarbeitenden Industrien oder im Verhüttungsprozess ist eine Verwertung des sulfatfreien EHS-Produktes in der Zementindustrie denkbar. In Abhängigkeit von der Rohstoffsituation am Standort eines Zementwerks kann es erforderlich sein, der Rohstoffmischung reinen Kalkstein, Eisenerz, Sand oder andere Korrekturstoffe zuzusetzen, um fehlende chemische Bestandteile auszugleichen [32]. Das sulfatfreie EHS-Produkt könnte als Rohmehlkorrekturstoff für eine Anpassung des Eisengehaltes im Rohmaterial eingesetzt werden. Als prinzipielle Voraussetzung für den Einsatz von Reststoffen als Rohmehlkomponente bzw. Rohmehlkorrekturstoff im Zementherstellungsprozess ist die Verfügbarkeit in ausreichender Menge (> 10.000 t/a) bei

gleich bleibender Qualität zu nennen [33]. Zudem müssen diese eine homogene Zusammensetzung aufweisen, um eine gleichmäßige Mischung des Rohmehls gewährleisten zu können und die Einhaltung von Emissionsgrenzwerten bei hoher Klinker- und Zementqualität garantieren. Generell werden im Zementherstellungsprozess bevorzugt hochgradige Eisenkorrektivstoffe mit Fe_2O_3 -Gehalten zwischen 90% - 100% eingesetzt, um mit geringen Dosiermengen die geforderte Rohmaterialzusammensetzung herzustellen [34]. Von wesentlicher Bedeutung für den Einsatz von Eisenkorrektivstoffen ist der Anteil an Schadstoffen und unerwünschten Nebenelementen des Eisens, wie z.B. Chrom oder Thallium, welche im Zementherstellungsprozess kontinuierlich überwacht werden müssen. In Tabelle 9 werden Richtwerte für die Schadstoffgehalte von Reststoffen, welche als Rohmehlkorrekturstoffe zur Herstellung von Klinker eingesetzt werden den Richtwerten von Schadstoffen im Klinker gegenübergestellt.

Element		Richtwert für Rohmehlkorrekturstoffe [ppm]*	Richtwert für Klinker [ppm]
Arsen	As	20	40
Antimon	Sb	5	10
Barium	Ba	600	1000
Beryllium	Be	3	5
Blei	Pb	50	100
Cadmium	Cd	0.8	1,5
Chrom	Cr	100	150
Kobalt	Co	30	50
Kupfer	Cu	100	100
Nickel	Ni	100	100
Quecksilber	Hg	0.5	-
Selen	Se	1	5
Silber	Ag	-	-
Thallium	Tl	1	2
Vanadium	V	200	-
Zink	Zn	400	500
Zinn	Sn	50	25
Chlor	Cl	-	-
Schwefel	S	-	-

*als Trockensubstanz

Tab. 9: Richtwerte für Schadstoffgehalte in Rohmehlkorrekturstoffen und für Schadstoffe in Klinker [35]

Eine Anreicherung von Schadstoffen im Klinker bzw. Zement ist durch den Einsatz von Reststoffen, welche als Ersatz für konventionelle Rohstoffe im Zementherstellungsprozess eingesetzt werden, prinzipiell zu vermeiden. Gegebenenfalls ist der Mengendurchsatz der eingesetzten Reststoffe zu reduzieren, falls die in Tabelle 9 aufgelisteten Richtwerte überschritten werden [35].

6. Grundlagen der Mikrowellentechnik

6.1 Definition und Abgrenzung

Mikrowellen sind elektromagnetische Wellen im Frequenzbereich zwischen 300 MHz und 300 GHz. Im elektromagnetischen Spektrum (siehe Abb.11) sind Mikrowellen zwischen den Infrarot- und den Radiowellen einzuordnen.

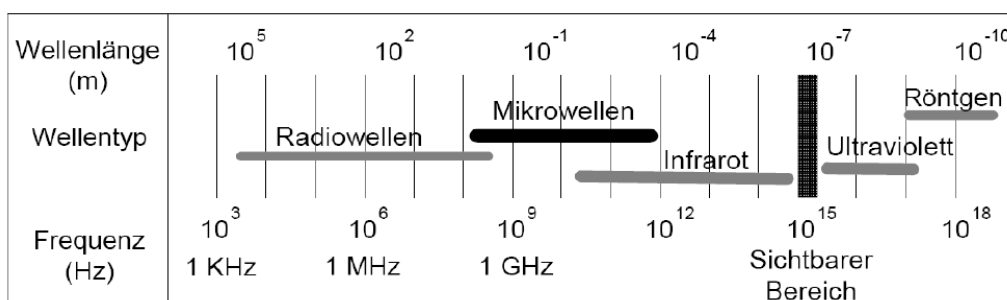


Abb. 11: Elektromagnetisches Spektrum [36]

Zahlreiche Anwendungen der Kommunikationstechnik, wie z.B. GSM-Mobilfunk, Wireless-LAN oder Bluetooth, nutzen Mikrowellen zur Informationsübertragung. Aufgrund ihres Wellencharakters weisen Mikrowellen ähnliche Effekte wie die angrenzenden Frequenzen auf. Zu diesen Effekten zählen Beugung, Brechung, Interferenz, Reflexion und Absorption. Um mögliche Störungen der unterschiedlichen Mikrowellenanwendungen zu vermeiden, werden auf Grundlage internationaler Abkommen der industriellen, wissenschaftlichen und medizinischen Nutzung von Mikrowellen definierte Frequenzen bzw. Frequenzbänder zugewiesen. Diese Frequenzbänder werden als ISM-Frequenzen (frequencies for industrial-scientific- Medical use) bezeichnet und sind in Tabelle 10 auszugsweise dargestellt.

Frequenz [MHz]	Wellenlänge [cm]
915 MHz $\pm$ 13 MHz	32.75
2450 MHz $\pm$ 50 MHz	12.24
5800 MHz $\pm$ 75 MHz	5.17
24125 $\pm$ 125 MHz	1.36

Tab. 10 : ISM-Frequenzen

In Deutschland wird im Bereich der industriellen Mikrowellenanwendung fast ausschließlich die Frequenz 2,45 GHz eingesetzt. Mikrowellenöfen für nichtindustrielle Einsatzzwecke (Haushaltsmikrowellenherd) werden ausschließlich mit der Frequenz 2,45 GHz betrieben.

6.2 Vorteile der Mikrowellenerwärmung und Anwendungen

Die Erwärmung eines Stoffes durch Mikrowellen erfolgt im Innern des Stoffes durch Dissipation der elektromagnetischen Energie und zählt deshalb zu den volumetrischen Erwärmungsverfahren. Da diese unabhängig von den spezifischen Wärmetransporteigenschaften, wie Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität und Wärmeübergang ist, ergeben sich hieraus besondere Vorteile gegenüber der konventionellen Erwärmung von Außen. Bei der konventionellen Erwärmung durch Konvektion und Wärmestrahlung müssen für Stoffe mit schlechter Wärmeleitfähigkeit hohe Oberflächentemperaturen aufgebracht werden, damit sich ein möglichst hoher Temperaturgradient einstellt und der Stoff schnell erwärmt werden kann. Aufgrund des direkten Energieeintrags in das Erwärmungsgut ohne Überträgermedium eignet sich die Mikrowellenerwärmung besonders für Stoffe mit geringer Wärmeleitfähigkeit. Durch den hohen Verfügbarkeitsgrad der Mikrowellen, welche nahezu verzögerungsfrei in das zu erwärmende Gut eingebracht werden können, sind bei kurzen Prozesszeiten hohe Energiedichten möglich und können schnelle Aufheizgeschwindigkeiten erreicht werden. Die Mikrowellenerwärmung von Stoffen mit unterschiedlichen dielektrischen Eigenschaften bietet die Möglichkeit der selektiven Erwärmung. Neben der Eignung zur Kombination mit Vakuumprozessen kann die Mikrowellenerwärmung mit konventioneller Erwärmung kombiniert und in Hybridverfahren genutzt werden. Ein weiterer Vorteil der Anwendung von Mikrowellen zur Erwärmung von Stoffen liegt im geringen Platzbedarf von Mikrowellenerwärmungsanlagen, welche im Vergleich zu konventionellen Erwärmungsanlagen bis zu einem Faktor von 10 kleiner sein können [37].

Die industrielle Mikrowellenerwärmung findet aufgrund der beschriebenen Vorteile vor allem zum Trocknen, Pasteurisieren und Sterilisieren in der Nahrungs-, Gummi-, Textil-, Kunststoff- und pharmazeutischen Industrie ihre Anwendung. In der Nahrungs- und Genussmittelindustrie reicht das Anwendungsspektrum der Mikrowellenerwärmung vom Auftauen, über Gefriertrocknung bis hin zum Pasteurisieren, Sterilisieren und Garen von festen oder flüssigen Produkten. In der Kunststoff- und Gummiindustrie wird die Mikrowellenerwärmung zum Vorwärmen von Gummi zur Vulkanisation oder Erwärmen von Kunststoffgranulaten vor dem Extrudieren benutzt. Daneben finden sich Anwendungen der Mikrowellenerwärmung zur Trocknung von Gießkernen in der Stahl- und Eisenindustrie. Auf dem Gebiet der thermischen Behandlung von keramischen Werkstoffen besitzen vor allem das Sintern von Keramiken und das Entbindern beim Spritzgießen keramischer Massen ein zukünftiges Anwendungspotenzial für industrielle Mikrowellenerwärmungsanlagen [37].

Heutige industrielle Mikrowellenerwärmungsanlagen können je nach Anwendungsfall als Batch- (Kammerofen) oder Durchlauferwärmungsanlagen mit Leistungen über 100 kW ausgeführt sein. Durch die Möglichkeit der Kombination mit konventionellen Erwärmungsquellen können Anlagen mit hoher Wirtschaftlichkeit und nahezu optimalen Erwärmungsprozessbedingungen konzipiert werden.

6.3 Mikrowellen

6.3.1 Beschreibung von Mikrowellen im Raum

Mikrowellen sind ineinander greifende, sich zeitlich und räumlich wechselnde elektrische und magnetische Felder, die sich im Raum in Form einer transversalen Welle ausbreiten und Energie transportieren (siehe Abb. 12).

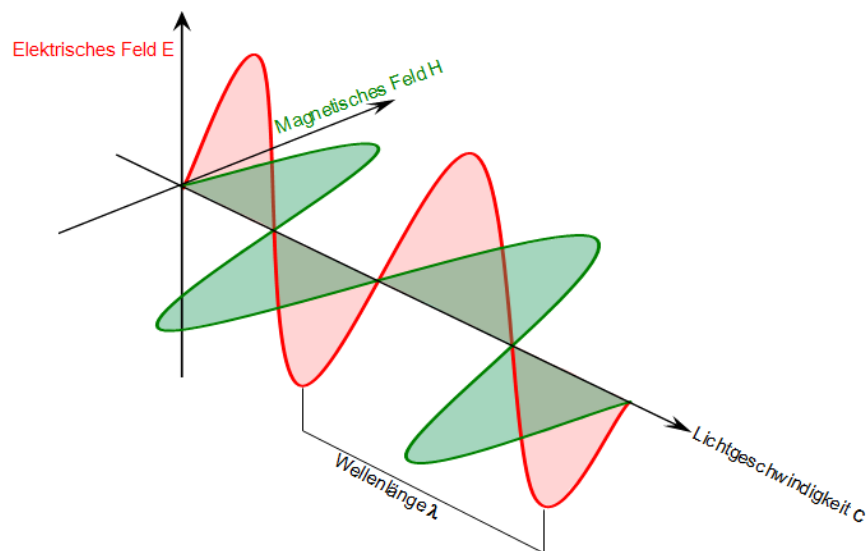


Abb. 12: Elektromagnetische Welle

Werden Mikrowellen aus einer Quelle in einen freien oder einen bestimmten geschlossenen Raum ausgestrahlt, so wird in diesem Raum ein Mikrowellenfeld erzeugt. Die abgestrahlte Energie ergibt sich aus den elektrischen und magnetischen Anteilen des resultierenden elektromagnetischen Feldes. Die Stärke des elektrischen Feldes wird mit der elektrischen Feldstärke E und die des magnetischen Feldes mit der magnetischen Feldstärke H beschrieben. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Mikrowellen im Vakuum entspricht der Lichtgeschwindigkeit c und kann durch Gleichung 26 beschrieben werden:

$$c_0 = \lambda_0 \cdot f \quad (26)$$

mit c_0 = Lichtgeschwindigkeit im Vakuum [m/s]
 λ_0 = Wellenlänge im Vakuum [m]
 f = Frequenz [1/s]

Für den Mikrowellenbereich ergeben sich damit Freiraumwellenlängen zwischen 1 mm und 1 m. In einem Medium ändert sich die Ausbreitungsgeschwindigkeit v von elektro-

magnetischen Wellen in Abhängigkeit von der relativen Dielektrizitätskonstante ε_r und der relativen Permeabilität μ_r :

$$\nu = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_r \mu_r}} \quad (27)$$

mit ν = Ausbreitungsgeschwindigkeit der elektromagnetischen Welle im Medium [m/s]
 ε_r = relative Dielektrizitätskonstante [-]
 μ_r = relative Permeabilität [-]

6.3.2 Wechselwirkung von Mikrowellen mit Materie

Mikrowellenstrahlung stellt keine direkte Form von Wärme dar. Erst durch die Wechselwirkung mit der Materie entsteht Wärme. Bei der Bestrahlung von Materie mit Mikrowellen treten die elektrische Feldstärke des Mikrowellenfeldes und die Ladungen der Elementarteilchen des jeweiligen Stoffes in Wechselwirkung, wodurch stoffspezifisch unterschiedliche Reaktionen hervorgerufen werden. Makroskopisch betrachtet lassen sich bei der Bestrahlung von Stoffen mit Mikrowellen drei Reaktionen feststellen:

- Reflexion

Treffen Mikrowellen auf Metalle und andere gut elektrisch leitende Stoffe wie z.B. Graphit, so werden die Mikrowellen an deren Oberflächen reflektiert. Nur ein geringer Teil der einfallenden Mikrowellenstrahlung wird absorbiert, wobei aufgrund der sehr geringen Eindringtiefe von einigen Mikrometern und des geringen spezifischen Widerstandes kaum Energie aus dem Mikrowellenfeld absorbiert wird. Der überwiegende Teil der einfallenden Strahlung wird zurückgeworfen.

- Transparenz

Hochreine keramische Stoffe, wie z.B. Aluminiumoxid, Quarzglas und einige Kunststoffe, wie z.B. PTFE, dissipieren nur einen geringen Teil der einfallenden Mikrowellenstrahlung und werden von diesen fast verlustlos durchdrungen. Da die theoretische Eindringtiefe (siehe Kapitel 6.3.8) für Mikrowellen in diese Stoffe sehr hoch ist, treten nahezu keinerlei Wechselwirkungen zwischen Stoff und Mikrowellenfeld auf.

- Absorption

Stoffe, deren Moleküle durch permanente Dipolmomente charakterisiert sind, wie z.B. Wasser, absorbieren den größten Teil der Feldenergie der einfallenden Mikrowellen und setzen diese durch Energiedissipation in Wärmeenergie um.

In den meisten Fällen tritt bei der Bestrahlung von Stoffen mit Mikrowellen eine Kombination aller drei Reaktionen auf, wobei stets eine dominiert. Da die Materialeigenschaften eines Stoffes im Mikrowellenfeld von der Frequenz und Temperatur abhängen (siehe Kapitel 6.3.5) kann es während des Erwärmungsprozesses auch zum Wechsel der dominierenden Eigenschaft kommen [38].

Unter der Absorption von Mikrowellen versteht man die Umsetzung der Strahlungsenergie in Wärmeenergie. Das Mikrowellenfeld stellt ein hochfrequent alternierendes Wechselfeld dar, welches die Ladungsträger eines Stoffes mit dessen Frequenz zu Schwingungen anregt. Bei Stoffen mit freien Ladungsträgern wird ein Strom induziert, der zur Erwärmung des Stoffes führt. Liegen die Ladungsträger im jeweiligen Stoff gebunden vor, werden diese aus ihrer ursprünglichen Lage weg bewegt bis sich ein Kräftegleichgewicht einstellt. Der Wechsel zwischen geordnetem und ungeordnetem Zustand bewirkt eine Rotationsanregung von Dipolen und eine Molekularbewegung durch Wanderung der Ionen. Die Erhöhung der Schwingungs- und Rotationsenergie der Ladungsträger führt zur Erwärmung des Stoffes durch intermolekulare Reibung.

6.3.3 Mechanismen der Energiedissipation

In den meisten Anwendungen der Mikrowellenprozesstechnik stellt der mit Mikrowellen zu bestrahlende Stoff ein Dielektrikum dar. Ein Dielektrikum ist ein makroskopisch elektrisch nicht- oder nur gering leitender Stoff, welcher aus Ladungsträgern (Elektronen, Ionen) besteht und durch hohe spezifische Widerstände charakterisiert ist. Ein Dielektrikum reagiert auf ein elektrisches Feld, da es aus Ladungsträgern besteht, welche unter Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes eine begrenzte Auslenkung aus ihrer Ruhelage erfahren. Dabei kann es sich um ein Verschieben von Ionen oder auch um das Ausrichten von Dipolen handeln. Die auftretenden Phänomene und herrschende Ladungsdichte wird durch die Polarisierung beschrieben [40]:

$$\vec{P} = \alpha_p \cdot N \cdot E' \quad (28)$$

mit $\vec{P}$ = Polarisationsvektor [C/m²]
 α_p = Polarisierbarkeit [s²C²/kg]
 N = Anzahl der elementaren Dipolmomente [-]
 E' = lokale Feldstärke [V/m]

Der Polarisationsvektor $\vec{P}$ ergibt sich aus der Anzahl der elementaren Dipolmomente N und der lokalen Feldstärke E' . Der Proportionalitätsfaktor α_p wird als Polarisierbarkeit bezeichnet. Im Frequenzbereich der Mikrowellen können folgende Polarisationsmechanismen unterschieden werden [40]:

- Elektronenpolarisation

Materie besteht aus positiv geladenen Atomkernen, die von negativ geladenen Elektronenwolken umgeben sind. Wird Materie einem äußeren elektrischen Feld ausgesetzt, so werden die Elektronen relativ zum Atomkern verschoben bzw. die Elektronenwolke deformiert, woraus ein induziertes Dipolmoment resultiert. Dieses Dipolmoment ist abhängig von der Ladung des Atomkerns und der Anzahl der umhüllenden Elektronen.

- Atompolarisation

Verbinden sich verschiedenartige Atome zu Molekülen, so wird im Allgemeinen der jeweilige Anteil an Elektronen nicht symmetrisch verteilt sein, da sich die Elektronenwolken exzentrisch zu den stärker bindenden Atomen verformen. Dadurch kommt es im Molekül zu einer unterschiedlichen Polarität. Beim Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes, werden die Atome aus ihrer Gleichgewichtsposition verschoben und entsprechend des elektrischen Feldes ausgerichtet.

- Orientierungs- oder Dipolpolarisation

Moleküle, die über ein permanentes Dipolmoment verfügen, wie z.B. Wasser, werden beim Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes um ihren Schwerpunkt gedreht und in Richtung des elektrischen Feldes ausgerichtet. In Abwesenheit eines elektrischen Feldes sind die Orientierungen der Dipole infolge der thermischen Bewegung statistisch verteilt. Makroskopisch gesehen existiert keine Polarisation.

- Ionenpolarisation

Bei Stoffen, welche über bewegliche Ladungsträger verfügen, wie z.B. Salzlösungen oder ionisierte Gase, wird unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes eine gegenläufige Verschiebung positiver und negativer Ionen hervorgerufen. Durch die Verschiebung der Ionen aus ihrer stabilen Ruhelage wird ein Dipolmoment induziert.

- Grenzflächen- oder Doppelschichtpolarisation

Werden bewegliche Ladungsträger beim Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes aus ihrer stabilen Ruhelage verschoben und bleiben diese an Grenzflächen hängen und bauen dort eine Flächenladung auf, so bezeichnet man dies als Grenzflächen- oder Doppelschichtpolarisation oder auch Maxwell-Wagner Polarisation.

- Ferropolarisation

Die Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes auf ferromagnetische Materialien ruft eine Änderung der Magnetisierungsrichtung hervor. Diese Änderung wird als Ferropolarisation bezeichnet. Die Ferropolarisation ist die physikalische Basis für Mikrowellenerwärmung von ferritischer Keramik [38].

Die Gesamtheit der Polarisierbarkeit eines Dielektrikums kann als Addition der Einzeleffekte betrachtet werden. In Abb. 13 sind die beschriebenen Polarisationseffekte zusammenfassend dargestellt.

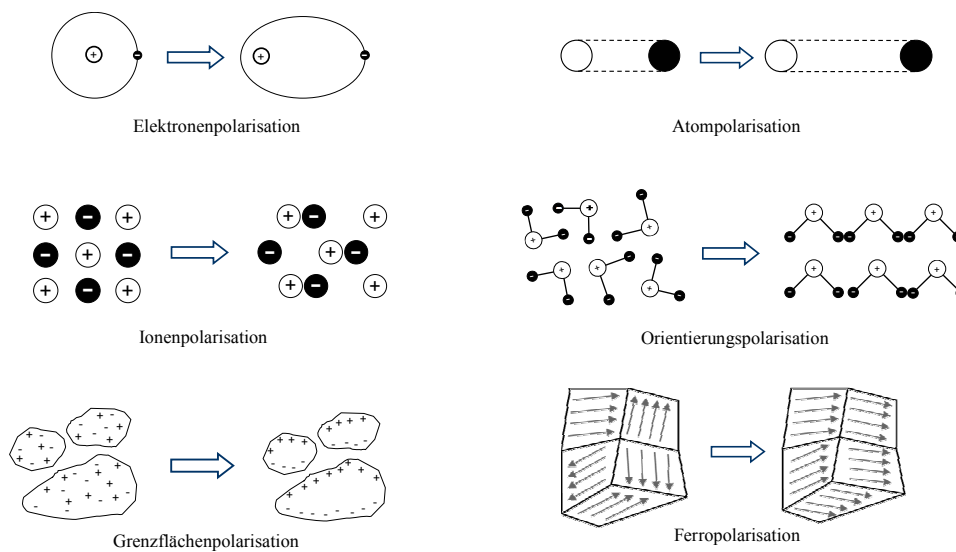


Abb. 13: Polarisationsmechanismen von Dielektrika im Mikrowellenfeld, abgewandelt [39]

Je nach Frequenzbereich der Mikrowellen ist hierbei die eine oder andere Polarisationsform dominierend [36].

6.3.4 Dielektrizitätskonstante

Wird ein Dielektrikum einem äußeren elektrischen Feld ausgesetzt, so führt dies zur einer Verschiebung und Ausrichtung der Ladungsträger und zur Akkumulation von elektrischer Energie im Dielektrikum. Die Stärke der Ladungsträgerverschiebung (Polarisation) eines Dielektrikums unter Einwirkung eines elektrischen Feldes wird durch die Dielektrizitätskonstante ε gekennzeichnet.

$$\varepsilon = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \quad (29)$$

mit ε = Dielektrizitätskonstante [A·s/V·m]
 ε_0 = Dielektrizitätskonstante im Vakuum [A·s/V·m] ($= 8,85 \cdot 10^{-12}$)

Die Dielektrizitätskonstante ε verknüpft die elektrische Feldstärke E mit der dielektrischen Verschiebungsdichte D wie folgt:

$$D = \varepsilon \cdot E \quad (30)$$

mit D = elektrische Verschiebungsdichte [As/m²]
 E = elektrische Feldstärke [V/m]

In einem hochfrequent alternierenden Wechselfeld können die resultierenden Polarisationen dem schnellen Wechsel der Feldrichtung aufgrund der verlustbehafteten, intermolekularen Reibung nicht mehr folgen. Daraus resultiert ein Phasenunterschied zwischen der Schwingung des Feldes (elektrischen Feldstärke E) und der elektrischen Verschiebungsdichte D . Auf diese Weise wird dem elektrischen Feld vom Dielektrikum Energie entzogen und als Wärme dissipiert. Dieser Vorgang wird durch die komplexe Darstellung der relativen Dielektrizitätskonstante ε_r beschrieben.

$$\varepsilon_r = \varepsilon' - j \cdot \varepsilon'' \quad (31)$$

mit $j = \sqrt{-1}$

Der Realteil (Re) ε' ist ein Maß dafür, wie viel Energie durch Polarisation verlustfrei gespeichert werden kann. Der Imaginärteil (Im) ε'' , welcher auch als Verlustwert bezeichnet wird, ist ein Maß dafür, wie viel Energie bei der Polarisation in Wärme umgesetzt wird. Der Verlustwert ε'' tritt nur bei einem elektromagnetischen Wechselfeld auf. Die komplexe Größe ε_r kann in einem Zeigerbild (siehe Abb. 14) veranschaulicht werden:

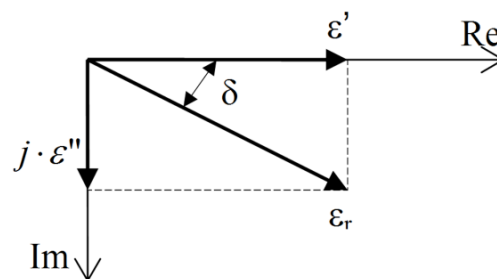


Abb. 14: Darstellung der relativen Dielektrizitätskonstante ε_r

Der Winkel zwischen der Größe ε_r und ihrem Realteil ε' wird als Verlustwinkel δ bezeichnet. Der Tangens des Verlustwinkels ist ein Maß für die Phasenverschiebung zwischen Feldstärkeschwingung und Schwingung der Moleküldipole und wird als Verlustfaktor bezeichnet.

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (32)$$

Die Größen ε' und $\tan \delta$ sind charakteristische Stoffwerte für das Verhalten eines Stoffes im Mikrowellenfeld und berücksichtigen die dabei auftretenden Wärmeverluste. Da diese Größen temperatur- und frequenzabhängig sind, muss bei Literaturangaben zu dielektrischen Eigenschaften stets die zugehörige Frequenz und Temperatur angegeben werden.

6.3.5 Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante

Das Ausrichten der Dipole eines Dielektrikums im Mikrowellenfeld wird durch die Molekülgröße und die Beweglichkeit der Dipole bestimmt [40]. Bei niedrigen Frequenzen können die Dipole dem Wechsel der Feldrichtung folgen. Bei sehr hohen Frequenzen können die Dipole dem Wechsel des Feldes aufgrund ihrer Trägheit nicht mehr folgen. Der Frequenzbereich, in dem die Dipole der Richtung des elektromagnetischen Wechselfeldes mit einer Phasenverschiebung folgen, wird Dispersionsgebiet genannt. Die Frequenz, bei der die Phasenverschiebung maximal ist, wird Relaxationsfrequenz f_R genannt. Bei dieser Frequenz treten die größten dielektrischen Verluste ε'' auf. Die Zeit, die zur Neuorientierung der Dipole notwendig ist, wird Relaxationszeit τ genannt. Der Frequenzbereich in dem die verschiedenen Verlustmechanismen auftreten ist in Abb. 15 dargestellt.

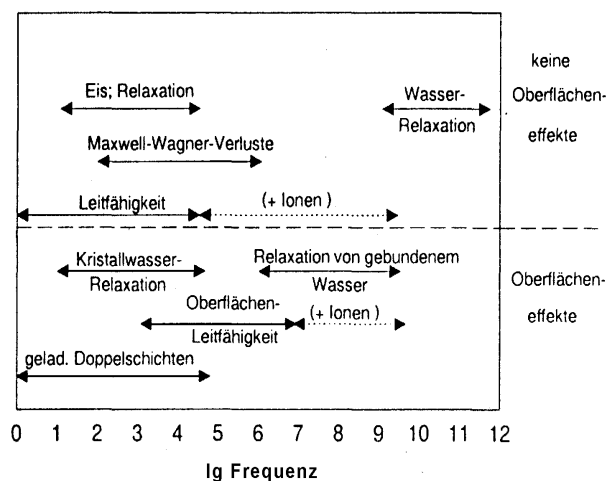


Abb. 15: Dielektrische Verlustmechanismen in Abhängigkeit von der Frequenz [41]

Die Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften ε' und ε'' lässt sich nach Debye für sehr hohe Frequenzen als ε_∞ (Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstante) und sehr niedrige Frequenzen als ε_{stat} (statische Dielektrizitätskonstante) folgendermaßen berechnen [55]:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_{stat} - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (33)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_{stat} - \varepsilon_{\infty}) \cdot \omega \cdot \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (34)$$

mit ω = Kreisfrequenz [1/s]
 τ = Relaxationszeit [s]

Für die Kreisfrequenz ω und die Relaxationszeit τ gelten mit f_R als Relaxationsfrequenz:

$$\omega = 2\pi f \quad (35)$$

$$\tau = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f_R} \quad (36)$$

mit f_R = Relaxationsfrequenz [1/s]

Für die Relaxationsfrequenz f_R gilt $\omega\tau = 1$, so dass Gleichung 35 und Gleichung 36 unabhängig von der Relaxationszeit und Frequenz werden und für ε'' gilt:

$$\varepsilon''_{\max} = \frac{(\varepsilon_{stat} - \varepsilon_{\infty})}{2} \quad (37)$$

Betrachtet man die dielektrischen Eigenschaften ε'' und ε' für ein Dielektrikum in Abhängigkeit von der Frequenz, so zeigt sich, dass der Verlustwert ε'' innerhalb eines bestimmten Frequenzbereiches ein Maximum durchläuft und gleichzeitig die Dielektrizitätskonstante ε' monoton abnimmt [42]. Dieser Sachverhalt gilt für fast alle Dielektrika und ist schematisch in Abb. 16 dargestellt.

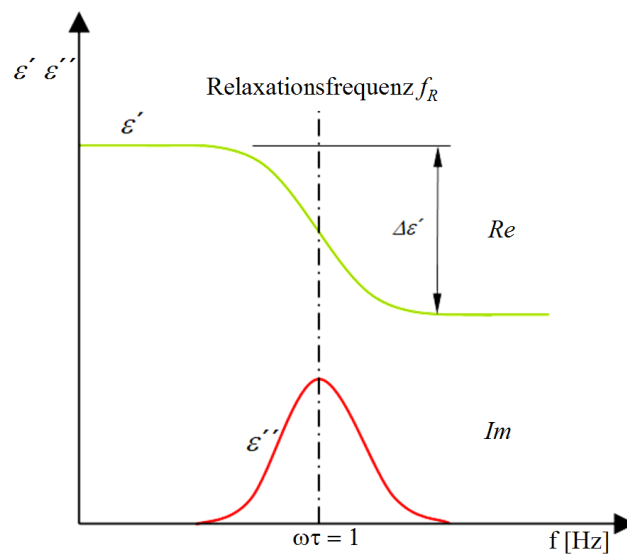


Abb.16: Qualitative Darstellung der Frequenzabhängigkeit des Real- und Imaginärteils der relativen Dielektrizitätskonstante eines Dielektrikums

Man kann die dielektrischen Eigenschaften eines Stoffes im Mikrowellenfeld in einem so genannten Cole-Cole-Diagramm als Ortskurve in Abhängigkeit von der Frequenz darstellen. In Abb.17 sind die Dielektrizitätskonstante ϵ' und der Verlustwert ϵ'' für Wasser bei 25 °C in einem Cole-Cole-Diagramm dargestellt.

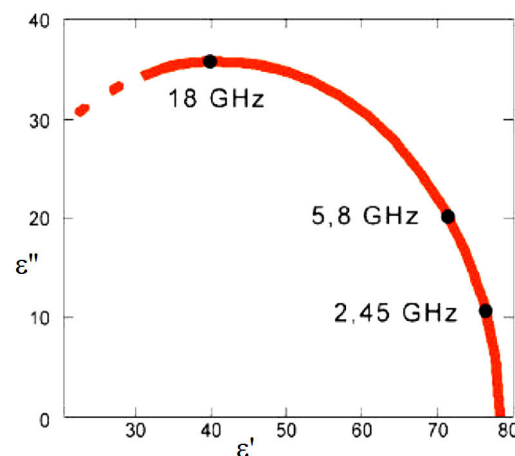


Abb.17: Cole-Cole-Diagramm von Wasser bei 25°C [43]

In einem feuchten Erwärmungsgut kann die abgebildete Relaxationsfrequenz von 18 GHz für den Anteil an freiem Wasser angewendet werden. Bei Erwärmungsgütern mit physikalisch oder chemisch gebundenem Wasser liegt die Relaxationsfrequenz niedriger, da die Beweglichkeit der Dipole bzw. Molekülbereiche eingeschränkt ist [44].

Die dielektrischen Eigenschaften eines Materials sind neben der Frequenz auch von der Temperatur abhängig. Die Relaxationsfrequenz wird durch eine höhere Temperatur in einen höheren Bereich verschoben, da aufgrund der Zunahme der Beweglichkeit der Moleküle (Brown'sche Molekularbewegung) die Reibungswiderstände beim Umorientieren erniedrigt werden. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit kann für zahlreiche Stoffe durch Gleichung 38 beschrieben werden [45]:

$$\tau = \frac{\varepsilon_{stat} + 2}{\nu(\varepsilon_{\infty} + 2)} \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (38)$$

mit E_a = Aktivierungsenergie [J/mol]
 ν = Stoßfrequenz zweier Dipole [1/s]
 k_B = Boltzmann Konstante [J/K]
 T = absolute Temperatur [K]

Eine Abnahme der Relaxationszeit verschiebt den Frequenzbereich der maximalen dielektrischen Verluste in einen höheren Frequenzbereich. Erhöht sich während der Mikrowellenbehandlung eines Materials die Temperatur, so können daraus je nach relativer Lage der Anregungsfrequenz zur Relaxationsfrequenz sowohl zunehmende als auch abnehmende dielektrische Verluste resultieren. Beispielsweise nehmen bei der Erwärmung von Wasser durch Mikrowellen mit einer Frequenz von 2,45 GHz die dielektrischen Verluste mit steigender Temperatur ab, da die Relaxationsfrequenz höher liegt als die Anregungsfrequenz. Neben der stetigen Änderung der dielektrischen Eigenschaften mit der Temperatur treten bei Strukturveränderungen, wie zum Beispiel Phasenübergängen und Modifikationswechsel mitunter sprunghafte Änderungen der dielektrischen Eigenschaften auf [44]. Neben der Zusammensetzung sind als weitere Einflussgrößen auf die dielektrischen Eigenschaften eines Dielektrikums im Mikrowellenfeld der Aggregatzustand und die Dichte des Dielektrikums zu nennen.

6.3.6 Maxwellsche Gleichungen

In einem hochfrequent alternierenden Wechselfeld lassen sich elektrisches und magnetisches Feld nicht getrennt voneinander betrachten, da jede Änderung des elektrischen Feldes ein Magnetfeld bedingt und gleichzeitig jede Änderung des magnetischen Feldes ein elektrisches Feld erzeugt. Die Grundlage zur mathematischen Beschreibung der Relation zwischen elektrischen und magnetischen Feldern und deren Quellen sowie zur Ausbreitung elektromagnetischer Wellen bilden die Maxwellschen Gleichungen. Die Maxwellschen Gleichungen geben die Beziehungen zwischen den Feldgrößen elektrische Feldstärke E und magnetische Feldstärke H sowie den Kenngrößen des Mediums, in dem sich die Felder ausbreiten, wieder. Das Medium wird durch die Kenngrößen elektrische Verschiebungsdichte $\vec{D}$, magnetische Flussdichte $\vec{B}$ sowie elektrische Stromdichte $\vec{J}$ beschrieben. Die

Maxwellschen Gleichungen können in Differenzialform in folgender Weise dargestellt werden [46]:

$$\operatorname{rot} \vec{H} = \vec{J} + \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (39)$$

$$\operatorname{rot} \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (40)$$

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0 \quad (41)$$

$$\operatorname{div} \vec{D} = \rho_R \quad (42)$$

mit $\vec{H}$ = magnetische Feldstärke [A/m]
 $\vec{J}$ = elektrische Stromdichte [A/m²]
 $\vec{B}$ = magnetische Flussdichte [Vs/m²]
 ρ_R = Raumladungsdichte [C/m³]

Gleichung 39 bringt zum Ausdruck, dass ein magnetisches Wirbelfeld sowohl durch einen stationären elektrischen Strom als auch durch ein zeitlich veränderliches elektrisches Feld entsteht. Durch Gleichung 40 wird beschrieben, dass ein zeitlich veränderliches magnetisches Feld ein elektrisches Wirbelfeld von gleichem Betrag und entgegengesetztem Vorzeichen erzeugt. Die Gesetzmäßigkeit, dass nur magnetische Dipole als Quellen der magnetischen Flussdichte $\vec{B}$ existieren, wird durch Gleichung 41 dargestellt. Der Grundsatz, freie elektrische Ladungen sind die Quelle der elektrischen Verschiebungsdichte $\vec{D}$, wird durch Gleichung 42 dargelegt.

6.3.7 Dielektrische Energiedissipation

Die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischen Wellen und Materie führt unter den in Kapitel 6.3.3 beschriebenen Mechanismen zur Dissipation elektromagnetischer Energie und somit zur Erwärmung der Materie. Aus den Maxwellschen Gleichungen lässt sich die von den elektromagnetischen Wellen weitergeleitete Energie ableiten. Zur mathematischen Beschreibung wird der so genannte Poynting-Vektor $\vec{S}$ herangezogen, welcher die Strahlungsleistung pro Flächeneinheit und Zeit sowie die Richtung des Energietransportes der elektromagnetischen Welle kennzeichnet. In Medien gilt:

$$\vec{S}(t) = \vec{E}(t) \times \vec{H}(t) \quad (43)$$

Zur Berechnung der in einem Volumenelement V dissipierten Mikrowellenenergie ist die Bestimmung der maximalen Energie, welche dem elektromagnetischen Feld entzogen werden

kann, erforderlich. Die Gesamtstrahlungsleistung P_G des elektromagnetischen Feldes beträgt [47]:

$$P_G = \int_V (\nabla \cdot \vec{S}(t)) dV \quad (44)$$

Nach Auflösung der komplexen Dielektrizitätskonstante und der komplexen magnetischen Feldkonstante in Real- und Imaginärteil lässt sich der Poynting-Vektor berechnen und die Gesamtstrahlungsleistung als komplexer Term darstellen [40]:

$$\begin{aligned} P_G = \int_V (\nabla \cdot \vec{S}(t)) dV = & -i\omega \int_V \mu_0 \mu' \vec{H}^2(t) + \varepsilon_0 \varepsilon' \vec{E}^2(t) dV \\ & - \int_V (\chi + \omega \varepsilon_0 \varepsilon'') \vec{E}^2(t) dV \\ & - \int_V \mu_0 \mu'' \vec{H}^2(t) dV \end{aligned} \quad (45)$$

mit χ = spezifische elektrische Leitfähigkeit [$1/\Omega\text{m}$]
 μ_0 = magnetische Permeabilität im Vakuum [Vs/Am]
 μ'' = Imaginärteil der magnetischen Feldkonstante [-]

Die zeitliche Änderung der innerhalb des Volumenelements V enthaltenen Hochfrequenzenergie wird durch das erste Integral auf der rechten Seite beschrieben. Das zweite Integral gibt die durch Leitungs- und dielektrische Verluste in Wärme umgewandelte Leistung wieder. Leistungsverluste, welche durch magnetische Effekte verursacht werden, werden durch das dritte Integral beschrieben. Für Stoffe deren Permeabilität sehr klein ist, können die magnetischen Verluste gegenüber den elektrischen vernachlässigt werden. Die in einem Volumenelement lokal dissipierte Mikrowellenleistung P_V ist dann:

$$P_V = \int_V (\chi + \omega \varepsilon_0 \varepsilon'') \vec{E}^2(t) dV = 2 \cdot \pi \cdot f \cdot \varepsilon_0 \int_V \left(\frac{\chi}{2\pi f \varepsilon_0} + \varepsilon'' \right) \vec{E}^2(t) dV \quad (46)$$

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit χ und der Verlustwert ε'' sind über folgende Beziehung miteinander verknüpft:

$$\chi = \omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon'' \quad (47)$$

Der Verlustwert ε'' setzt sich aus einem Anteil, der durch die Verluste der Bewegung freier Ladungsträger und einem Anteil der durch dielektrische Verluste (Polarisation, Dipolrotation) entsteht, zusammen. Für den effektive Verlustwert ε'' gilt dann:

$$\varepsilon''_{eff} = \frac{\chi}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot \varepsilon_0} + \varepsilon'' \quad (48)$$

Nach einsetzen des effektiven Verlustwertes und überführen der Gleichung 46 von der integralen in die differentielle Form erhält man die Gleichung zur Bestimmung der lokal dissipierten Energie eines Volumenelements im Mikrowellenfeld, der so genannten Verlust- oder Heizleistungsdichte p_V [40]:

$$\frac{dP_V}{dV} = p_V = 2 \cdot \pi \cdot f \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon''_{eff} \cdot \vec{E}^2(t) \quad (49)$$

Da sich die Feldstärke im Dielektrikum in Abhängigkeit vom äußeren Feld E , welches im Applikationsraum herrscht ergibt, gilt Gleichung 49 nur unter der Annahme einer konstanten elektrischen Feldstärke und konstanten Verlustwertes. In der Praxis erweist sich eine Berechnung der Verlustleistungsdichte zur Auslegung von Mikrowellenanlagen oft als sehr schwierig, da der Verlustwert ε'' und die lokale elektrische Feldstärke bekannt sein müssen. Der Verlustfaktor kann nur unter sehr großem experimentellen Aufwand ermittelt werden, während die Ermittlung der lokalen Feldstärke in realen Mehrkomponentensystemen kaum möglich ist [48].

6.3.8 Eindringtiefe elektromagnetischer Wellen

Mikrowellen können sich in einem freien Raum oder in einem Material isotropisch ausbreiten. In Wellenleitern ist die Ausbreitungsrichtung eindimensional [26]. Die dielektrischen Eigenschaften eines Stoffes bestimmen die Ausbreitung der elektromagnetischen Welle innerhalb des Stoffes. Beim Durchgang von Mikrowellen durch Dielektrika kommt es infolge der Wechselwirkungsmechanismen mit den gebundenen Ladungsträgern zu einer Verringerung der Ausbreitungsgeschwindigkeit und einer Dämpfung durch reibungsbehaftete Bewegung der Ladungsträger. Die Abnahme der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Mikrowellen auf ihrem Weg x durch das Medium geht mit einer Abnahme der elektrischen Feldstärke und Abnahme der aus der Wechselwirkung resultierenden Heizleistungsdichte einher. Nach dem Lambert'schen Gesetz kann die Abnahme der elektrischen Feldstärke durch folgende Exponentialfunktion beschrieben werden [41]:

$$|E| = E_0 \cdot e^{-\alpha x} \quad (50)$$

mit E_0 = elektrische Feldstärke an der Stelle $x = 0$ [V/m]
 α = Dämpfungskonstante [1/m]

$x = \text{Weg [m]}$

Da die Heizleistungsdichte P_V nach Gleichung 49 mit zweiter Potenz der elektrischen Feldstärke abnimmt, gilt:

$$P_V = P_0 \cdot e^{-2\alpha x} \quad (51)$$

mit $P_0 = \text{Leistungsdichte an der Stelle } x = 0 \text{ [W/m}^2\text{]}$

Die Dämpfung der elektromagnetischen Welle ist abhängig von den dielektrischen Eigenschaften des durchstrahlten Mediums und wird durch die Dämpfungskonstante α repräsentiert [49]:

$$\alpha = \frac{\pi}{\lambda_0} \cdot \sqrt{2\varepsilon' \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \right)^2} - 1 \right)} \quad (52)$$

In einem Dielektrikum ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit der elektromagnetischen Wellen um den Faktor $1/\sqrt{\varepsilon_r}$ niedriger als im Vakuum, da hier die relative Dielektrizitätskonstante ε_r Werte >1 und die relative Permeabilität μ_r den Wert 1 annehmen. Die Wellenlänge wird im Dielektrikum auf die Wellenlänge λ_D verkürzt und durch folgende Gleichung beschrieben [38]:

$$\lambda_D = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\varepsilon_r}} \quad (53)$$

mit $\lambda_D = \text{Wellenlänge im Dielektrikum [m]}$

In Analogie zur geometrischen Optik kann der Brechungsindex n näherungsweise wie folgt berechnet werden:

$$n \cong \frac{1}{2} \sqrt{\varepsilon' [4 + (\varepsilon''/\varepsilon')^2]} \quad (54)$$

Gleichung 53 gilt nur für den Fall, dass die Wellenlänge im Dielektrikum λ_D wesentlich kleiner ist als die geometrische Länge des Dielektrikums. Diese Bedingung wird bei der Frequenz von 2,45 GHz für plattenförmige Dielektrika mit der Dämpfungskonstante α ab folgender Plattendicke d erfüllt [44]:

$$d \geq 2,7 \text{ cm}^2 \cdot \alpha - 0,08 \text{ cm} \quad (55)$$

Um den Mechanismus der Strahlungsdämpfung sowie der Abschwächung der elektrischen Feldstärke und der Heizleistungsdichte bei einseitiger Mikrowellenbestrahlung eines verlustbehafteten Materials beschreiben zu können, geht man von einer ebenen Welle aus. Bei einseitiger Bestrahlung wird die theoretische Eindringtiefe ET als die Wegstrecke x definiert, nach der die Heizleistungsdichte auf den $1/e$ -ten Teil (ca. 37 %) ihres Anfangswertes abgesunken ist. In Abb. 18 ist die Abnahme einer elektromagnetischen Welle beim Eindringen in ein verlustbehaftetes Medium vereinfacht schematisch dargestellt.

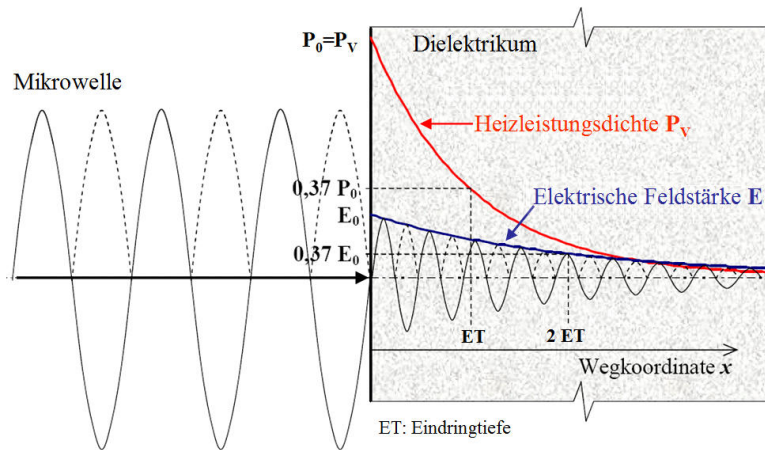


Abb. 18: Eindringtiefe von Mikrowellen in ein verlustbehaftetes Material , abgewandelt [38]

Für die meisten dielektrischen Stoffe gilt $\varepsilon'' \leq \varepsilon'$, d.h. $\tan \delta \leq 1$. Hier kann die theoretische Eindringtiefe ET näherungsweise wie folgt bestimmt werden [44]:

$$ET \approx \frac{\lambda_0}{2\pi} \cdot \frac{\sqrt{\varepsilon'}}{\varepsilon' \cdot \tan \delta} = \frac{c_0}{2 \cdot \pi \cdot f} \cdot \frac{\sqrt{\varepsilon'}}{\varepsilon''} \quad (56)$$

Da die Eindringtiefe im zu erwärmenden Material von den frequenzabhängigen, dielektrischen Eigenschaften des jeweiligen Materials abhängig ist, ist die Eindringtiefe für jedes Material durch die Mikrowellenfrequenz festgelegt. Die Eindringtiefe ändert sich umgekehrt proportional mit zunehmender Frequenz. In Abb. 19 ist der Zusammenhang zwischen der Eindringtiefe ET , der Heizleistungsdichte P_v und der Frequenz f qualitativ dargestellt.

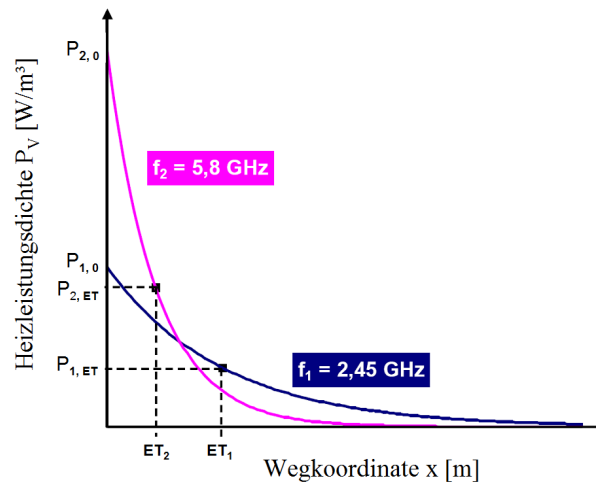


Abb. 19: Heizleistungsdichte in Abhängigkeit von der Wegkoordinate x innerhalb eines verlustbehafteten Materials mit der Frequenz 2,45 und 5,8 GHz [38]

Die in Abb. 19 dargestellten Kurvenverläufe der Frequenzen 2,45 GHz und 5,8 GHz zeigen, dass mit zunehmender Frequenz die Eindringtiefe verringert und die Heizleistungsdichte im Oberflächenbereich des verlustbehafteten Mediums erhöht wird. Da die Flächen unterhalb der beiden Kurvenverläufe gleichgroß sind, wird dieselbe Energiemenge in Wärme umgewandelt. Daher wird bei gleichen dielektrischen Eigenschaften mit zunehmender Frequenz die Wärmeerzeugung im Oberflächenbereich des zu erwärmenden Stoffes konzentriert. Steigt der Verlustwert ε'' eines Stoffes bei höherer Frequenz an, so verringert sich allerdings die Eindringtiefe der Mikrowellen durch Dämpfung bzw. Leistungsverringerung innerhalb des jeweiligen Stoffes [50].

Die dargestellten Zusammenhänge gelten für die volumetrische Erwärmung von dielektrischen verlustbehafteten Materialien im Mikrowellenfeld. Materialien mit freien Ladungsträgern, wie z.B. metallische Werkstoffe, reflektieren den überwiegenden Anteil eingestrahelter Mikrowellenenergie (siehe Kapitel 5.3). Ein geringer Anteil der Mikrowellen tritt jedoch in Wechselwirkung mit den Ladungsträgern und induziert in einer dünnen Schicht an der Oberfläche Wirbelströme, wodurch Wärme freigesetzt wird. In metallischen Werkstoffen liegt die Eindringtiefe von Mikrowellen im Mikrometerbereich und es gilt [51]:

$$ET = \sqrt{\frac{2}{\omega \cdot \mu_0 \cdot \mu_r \cdot \chi}} \quad (57)$$

Im Allgemeinen lässt der Wert der Eindringtiefe abschätzen, welche stoffspezifische Eigenschaft bei der Wechselwirkung mit Mikrowellen, Absorption, Reflexion oder Transparenz, dominiert. Ist der Wert der Eindringtiefe bekannt, kann eine Mikrowellen-erwärmungsanlage entsprechend dimensioniert werden.

Mit zunehmenden dielektrischen Verlusten eines Stoffes steigt die volumenspezifisch absorbierte Mikrowellenleistung, d.h. die Mikrowellenleistung wird in einem immer kleineren Volumen aufgenommen, was durch die Eindringtiefe zum Ausdruck gebracht wird. Bei Materialien mit großen Abmessungen und hohem Verlustwert ε'' kann es vorkommen, dass nur eine mehr oder weniger dicke Randschicht erwärmt wird. In diesem Fall muss, um eine Überhitzung der Randschicht zu vermeiden, die Leistungsdichte so angepasst werden, dass für einen ausreichenden Wärmeausgleich zwischen Randschicht und Kern entsprechend Zeit gegeben ist [50].

6.3.9 Thermal runaway

Da der Verlustwert ε'' neben Frequenz auch von der Temperatur abhängig ist, kann es bei der Mikrowellenerwärmung einiger Stoffe zur einer übermäßigen Erhöhung des Verlustwerts kommen. Materialien deren dielektrische Verluste mit der Temperatur stark ansteigen, neigen zu exponentiellem Aufheizverhalten, da die dissipierte Mikrowellenenergie stets größer ist, als die Energie, welche über Wärmeverluste an die Umgebung abgegeben werden kann. Oberhalb einer bestimmten materialspezifischen, kritischen Temperatur (T_c) kommt es zum unkontrollierbaren Anstieg der dielektrischen Verluste und daraus resultierenden überproportionalen Temperaturerhöhung. Dieser selbstbeschleunigte Erwärmungsprozess wird als thermal runaway bezeichnet und ist schematisch in Abb. 20 dargestellt.

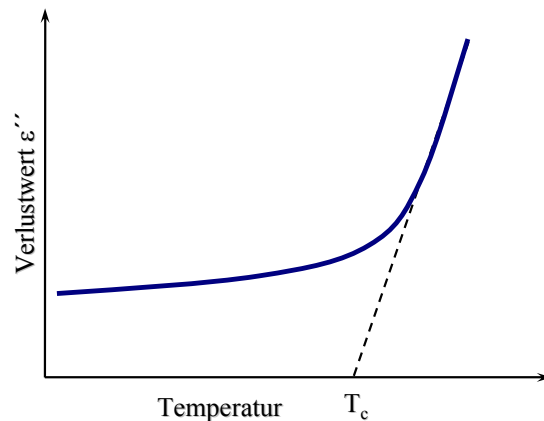


Abb. 20: Schematische Darstellung des thermal runaways [39]

Die volumenbezogene Wärmequellldichte $\dot{q}$ ist gleich der Verlustleistungsdichte (Gleichung 40). Die Wärmeabfuhr über die Oberfläche ist proportional zu [53]:

$$\lambda_{Leit} \cdot \nabla T = \lambda_{Leit} \left(\frac{\partial T}{\partial x}, \frac{\partial T}{\partial y}, \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (58)$$

mit λ_{Leit} = Wärmeleitfähigkeit [W/mK]

Wird die eingebrachte Mikrowellenleistung nach einem örtlichen Überschreiten der kritischen Temperatur nicht ausreichend reduziert, kann es zum lokalen Aufschmelzen im Innern des Materials kommen [38].

6.3.10 Hotspot

Die lokale Dissipation von Energie durch ein Dielektrikum in einem elektromagnetischen Feld hängt nach Gleichung 49 quadratisch von der Feldstärke ab. Daher ist für die gleichmäßige Erwärmung eines Dielektrikums im Mikrowellenfeld eine homogene Feldstärke im Applikationsraum und im Dielektrikum unerlässlich. Eine Umsetzung dieser Anforderung in die Praxis gestaltet sich allerdings schwierig, da sowohl die Geometrie des Applikationsraumes als auch das Erwärmungsgut selbst einen Einfluss auf die resultierende Feldstärkeverteilung im Mikrowellenfeld haben. Im leeren Applikationsraum kann durch eine entsprechend gewählte Applikatorgeometrie und eine Anwendung von Drehantennen oder Mode-Stirrer zur Feldvergleichmäßigung (siehe Kapitel 6.4.3) eine annähernd homogene Feldverteilung realisiert werden. Wird ein Dielektrikum in dieses Mikrowellenfeld eingebracht, so verändert sich die Feldverteilung aufgrund der in Kapitel 6.3.3 beschriebenen Phänomene. Aus einer inhomogenen Feldstärkenverteilung im Applikationsraum können im Erwärmungsgut lokal sehr unterschiedliche Aufheizraten resultieren. Zudem kann es zur einer Konzentration der Mikrowellenenergie an Ecken und Kanten oder innenliegenden Volumengebieten (Linseneffekt) aufgrund der Beugungs- und Brechungserscheinungen, welche beim Eindringen von Mikrowellen in Materie auftreten, kommen [50]. Infolge der lokal erhöhten Mikrowellenleistungsdichte kann es zur Ausbildung starker Temperaturgradienten im Erwärmungsgut kommen. Volumenbereiche, welche nach der Mikrowellenbehandlung im Vergleich zum restlichen Volumen eine wesentlich höhere Temperatur aufweisen, werden im Folgenden als Hotspot bezeichnet.

In der Literatur finden sich divergente Aussagen über den Entstehungsmechanismus, welcher zur Ausbildung von Hotspots in Stoffen während der Mikrowellenerwärmung führt. *Buryan* [26] führte vergleichende Untersuchungen zur Auslegung von Mikrowellen- und gasbeheizten Sinteröfen mit verschiedenen Feststoffen durch und begründet die Ausbildung von Hotspots durch eine inhomogene Feldverteilung im Applikationsraum oder die inhomogenen dielektrischen Eigenschaften der untersuchten Materialien. Zudem können in Materialien mit sehr guten Wärmedämmeigenschaften, welche im Bezug zur Eindringtiefe eine ungünstige Geometrie aufweisen, Wärmekonzentrationen im Innern des Materials auftreten. Beinhaltet das zu erwärmende Material Zusatzstoffe oder Fremdpartikel, die über eine höhere Mikrowellenabsorption verfügen, so kann dies ebenfalls zur Hotspotbildung führen.

Buchenhorst [44] untersuchte die Anwendung von Mikrowellen zur Erwärmung von Adsorbentien und Katalysatoren, und führt die Hotspotentstehung ebenso auf eine inhomogene Feldstärkeverteilung im Applikationsraum zurück. Eine inhomogene Feldverteilung kann aus einer zu geringen Eindringtiefe der Mikrowellen in das Erwärmungsgut oder durch inhomogene dielektrische Eigenschaften des Erwärmungsgutes resultieren. Zudem

können lokal überhöhte dielektrische Verluste aufgrund von Verunreinigungen, Verdichtungen oder inhomogenen Beladungen zu Hotspots führen.

Nach *Schubert & Grünwald* [54] können selbst bei homogener Mikrowellenfeldverteilung und homogener dielektrischer Eigenschaften des Erwärmungsgutes Hotspots auftreten, wenn die Abmessungen des Erwärmungsgutes im Mie-Faktor-Bereich von 1 bis 10 liegen. Diese Behauptung stützt [54] auf Berechnungen des Absorptionskoeffizienten und der Wärmequellenverteilung einer homogenen Kugel im Mikrowellenfeld sowie auf experimentelle Untersuchungen mit verschiedenen großen Modellkörpern. Als Modellkörper dienten zu Kugeln geformte Kartoffeln und Futterrüben, welche im Mikrowellenfeld der Frequenz 2,45 GHz behandelt wurden. Als charakteristische Größe für die Beurteilung des Einflusses der Abmessung der Modellkörper auf das Erwärmungsverhalten wurde der Mie-Faktor α_{Mie} verwendet:

$$\alpha_{Mie} = \frac{2\pi}{\lambda_0} \cdot r \quad (59)$$

mit r = Teilchenradius [m]

Aus den Ergebnissen der experimentellen Untersuchungen wurde geschlussfolgert, dass bei hinreichend großen Abmessungen ($\alpha_{Mie} > 10$) die Oberfläche stets stärker erwärmt wird als das Innere, bei Abmessungen in der Größenordnung von $\alpha_{Mie} < 1 < 10$ im Innern eine stärkere Erwärmung als in den Randzonen stattfindet und dass Körper mit hinreichend kleinen Abmessungen ($\alpha_{Mie} \ll 1$) im Mikrowellenfeld nur geringfügig erwärmt werden [41].

Vriezinga et al. [56] versuchen mathematisch die Entstehung von Hotspots zu beschreiben und sehen diese als eine Art thermische Instabilität, welche während der Mikrowellen-erwärmung als Folge des nichtlinearen Zusammenhangs zwischen den dielektrischen Eigenschaften des Erwärmungsgutes und der resultierenden Temperatur im Erwärmungsgut auftritt. Der Hotspot breitet sich im Material bis zu der Zone aus, wo die über die Oberfläche abgegebenen Wärmeverluste im Gleichgewicht mit der eingekoppelten Mikrowellenenergie sind. Einhergehend mit der Definition eines thermal runaways (siehe Kapitel 6.3.9) beschreibt auch *Xiaofeng Wu* [57] einen Hotspot als lokalen thermal runaway.

Auf eigene Beobachtungen zum Entstehungsmechanismus von Hotspots wird in Kapitel 7.1.8 eingegangen.

6.4 Mikrowellenapplikatoren

6.4.1 Feldverteilung im Mikrowellenapplikator

Das elektrische Feld in einem Mikrowellenapplikator resultiert aus den eingekoppelten elektromagnetischen Wellen, welche vom Erwärmungsgut zum Teil absorbiert und zum Teil reflektiert werden. Da die Wände des Applikationsraumes üblicherweise metallisch ausgeführt sind, werden die vom Erwärmungsgut gestreuten Wellen an der Wand reflektiert. Aus der Überlagerung der eingestrahnten Mikrowellen, der Streuwellen und der reflektierten Wellen bildet sich im Applikationsraum eine entsprechende Feldverteilung, ein so genannter Mode, aus. Ist die Dicke des Erwärmungsgutes wesentlich kleiner als die Eindringtiefe der Mikrowellen, wird nur ein Bruchteil der eingestrahnten Mikrowellenenergie absorbiert und die nicht absorbierte Energie nach Austritt aus dem Erwärmungsgut in den Raum frei abgestrahlt. Im Applikationsraum wird allerdings der nicht absorbierte Strahlungsanteil an den metallischen Wänden reflektiert und trifft erneut auf das Erwärmungsgut. Durch die reflektierenden Wände des Applikators wird also die Feldstärke im Erwärmungsgut erhöht. Die Feldstärkeverteilung im Applikationsraum, d.h. Feldstärke als Funktion der Raumkoordinaten, hängt ab von den Mikrowellengeneratoren, der erzeugten Frequenz, von der Art, Anzahl und Anordnung der Mikrowelleneinkoppelungsstellen, von der Geometrie und dem Reflexionsverhalten des Applikationsraumes sowie von der Geometrie, Masse und der dielektrischen Eigenschaften des Erwärmungsgutes [50].

6.4.2 Monomode-Applikator

Im so genannten Monomode-Applikator sind elektromagnetische Wellen in nur einem Schwingungsmodus ausbreitungsfähig. Monomode bedeutet, dass die Applikatorgeometrie so ausgewählt wird, dass sich nur eine Wellenform ausbilden kann und eine stehende Welle mit festgelegtem Maximum und Minimum entsteht [58]. Durch Variation der Resonatorabmessungen kann man verschiedene Schwingungsmodi erzeugen, welche sich mathematisch bestimmen und messen lassen. Da die Abmessungen im direkten Zusammenhang mit den erzeugten Moden stehen, sind allerdings nur die Längenabmessungen des Applikators frei wählbar. Die Abmessungen sind abhängig von der Wellenlänge der benutzten Frequenz, da in mindestens zwei Raumrichtungen die Abmessungen nicht mehr als eine Wellenlänge betragen dürfen [59]. Die geringe Feldhomogenität macht eine homogene Energieübertragung nur in kleinen Bereichen möglich. Monomode-Mikrowellen-erwärmungsanlagen eignen sich deshalb nur für die gleichmäßige Erwärmung von dünnen Folien, Fäden oder Proben mit kleinen Abmessungen und werden praktisch nur im Laborbereich eingesetzt.

6.4.3 Multimode-Applikator

Ein so genannter Multimode-Applikator ist ein Resonator, der bei Betriebsfrequenz mehrere Feldkonfigurationen, so genannte Modes, anregt und eine diffuse, d.h. über alle

Raumrichtungen gleichverteilte Strahlung zur Verfügung stellt. Eine Voraussetzung der Diffusfelderzeugung ist, dass die Abmessungen des Applikationsraumes in mindestens zwei Raumrichtungen ein vielfaches der Freiraumwellenlänge betragen, damit viele Eigenmoden simultan angeregt werden [59]. Durch Überlagerung dieser Moden entstehen komplexe Feldstrukturen, aus der im Idealfall eine fast homogene Feldverteilung resultiert. Die Anzahl der Moden ist neben den Abmessungen auch von der Anzahl der Dielektrika, welche sich im Applikationsraum befinden abhängig. Mit der Erhöhung der Modenanzahl geht eine Vergleichmäßigung der Feldverteilung einher. Die Abmessungen sind für Multimode-Applikatoren frei wählbar, wobei diese direkten Einfluss auf die Homogenität des elektromagnetischen Feldes haben. Um eine möglichst homogene Energieübertragung auf das Erwärmungsgut zu gewährleisten, werden Drehantennen, Drehteller oder so genannten Mode-Rührer (Stirrer) als weitere Maßnahmen zur Feldvergleichmäßigung eingesetzt. In Haushaltsmikrowellenöfen finden Drehteller, welche das Erwärmungsgut durch das Elektromagnetische Feld bewegen oder Mode-Stirrer als feldverändernde Reflektoren ihren Einsatz. In industriellen und Labor-Multimode-Applikatoren werden oft Drehantennen verwendet. Drehantennen sind Antennen, welche sich auf einer rotierenden metallischen Scheibe befinden und Mikrowellen unter Variation des Einkopplungswinkels in den Applikator abgeben. Dadurch überlagern sich die verschieden angeregten Moden und es entsteht im gesamten Applikator eine chaotische Wellenfeldstruktur. Durch die zusätzliche Reflexion der zurückgestrahlten Mikrowellen an den Drehantennen werden weitere Änderungen des Modenspektrums verursacht und damit eine annähernd homogene Feldverteilung erreicht.

Bei einer gegebenen Betriebsfrequenz bietet der Multimode-Applikator im Vergleich zum Monomode-Applikator das größere Nutzvolumen, da die Abmessungen eines Monomode-Applikators durch die Wellenlänge vorgegeben werden.

6.4.4 Erzeugung von Mikrowellen

Zur Erzeugung von Mikrowellen werden spezielle laufzeitgesteuerte Elektronenröhren verwendet, welche elektrische Energie in hochfrequente Mikrowellenleistung umwandeln. Um Mikrowellen mit Frequenzen zwischen 915 MHz und 5.8 GHz zu erzeugen, werden so genannte Magnetrons (siehe Abb. 21) eingesetzt.

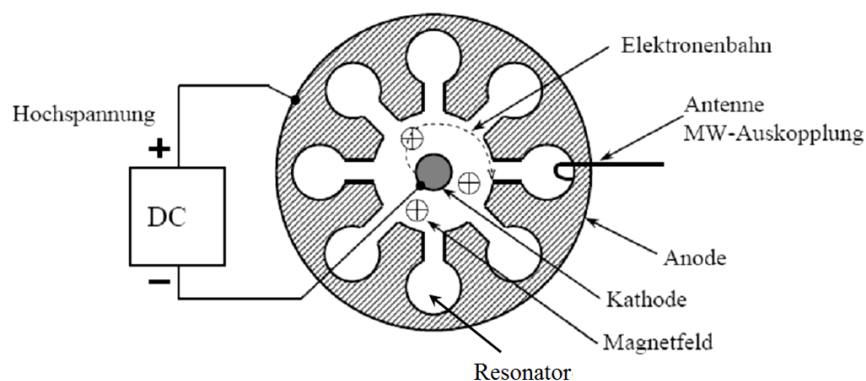


Abb. 21: Schematische Darstellung des Magnetrons [38]

Die Hauptbestandteile eines Magnetrons bilden eine zylinderförmige Anode in dessen Zentrum eine stabförmige Kathode. Elektronen emittiert. Mit Hilfe von Permanent- oder Elektromagneten wird ein parallel zur Zylinderachse gerichtetes Magnetfeld aufgebaut, das die Elektronen zwischen Kathode und Anode auf zykloidähnliche Bahnen lenkt. Im Inneren des Magnetrons, welches durch speichenförmige symmetrische Hohlräume, so genannte Resonatoren, aufgebaut ist, bildet sich als Folge der jeweiligen Eigeninduktivität und Eigenkapazität eine Resonanzschwingung aus. Die dabei ausgestrahlte Mikrowellenenergie wird durch metallische Streifen aus den Hohlräumen der Anode zur Magnetronantenne ausgekoppelt. Die Frequenz der Mikrowellenstrahlung wird durch die Geometrie der Anode und der Resonatoren bestimmt. Die Mikrowellenleistung wird durch die Stärke des magnetischen Feldes oder durch ein stromgesteuertes Schaltnetzteil geregelt. Der Leistungsbereich eines Magnetrons beträgt je nach mechanischer Ausführung mehrere Hundert Watt bis 75 kW [45]. Da die durch die Kathode entwickelte Wärme unter Umständen zur Überhitzung des Magnetrons führen kann, ist eine Aussenkühlung des Magnetrons, welche als Luft- oder Wasserkühlung ausgeführt wird, erforderlich.

Haushaltsmikrowellen arbeiten üblicherweise mit Leistungen zwischen 700 W- 1100 W bei einer Frequenz von 2,45 GHz. Bei diesen Geräten gibt der Mikrowellengenerator immer seine gesamte Nennleistung ab. Um eine unterschiedliche Nennleistung zu erreichen, werden bei dieser Anwendung die Mikrowellengeneratoren gepulst. Die Mittelwertbildung über die Benutzungsdauer ergibt die abgegebene Leistung [60]. Mikrowellenanlagen für Forschungs- und Industriezwecke arbeiten mit Mikrowellengeneratoren, welche die Leistung kontinuierlich abgeben und eine kontinuierliche Veränderung der Leistungsabgabe während des Prozesses zulassen. Die Leistung solcher Mikrowellengeneratoren liegt im Bereich zwischen 2 kW bis 20 kW [60].

7. Experimentelle Untersuchungen und Ergebnisse

Für die Entwicklung eines Verfahrenskonzepts zur Sulfatabtrennung des EHS-Materials wurden vergleichende experimentelle Untersuchungen zur Behandlung des EHS-Materials mit Mikrowellen und konventioneller thermischer Behandlung im Drehrohrofen durchgeführt. Im Hinblick auf die Zielgröße reduzierter Sulfatanteil im EHS-Produkt sollen durch Variation der Betriebsbedingungen für beide Behandlungsverfahren die prozessrelevanten Größen ermittelt werden. Auf Grundlage der so gewonnenen Erkenntnisse und durch Gegenüberstellung der Ergebnisse können Aussagen über die Möglichkeit zur Maßstabsvergrößerung eines Verfahrens im Pilotmaßstab getroffen werden.

7.1 Mikrowellenbehandlung von EHS-Material

7.1.1 Versuchsaufbau und verwendete Messtechnik

Die experimentellen Untersuchungen zur Sulfatabtrennung des EHS-Materials durch Mikrowellen wurden in einer Multimode-Mikrowellenanlage (siehe auch Kapitel 6.4.3) der Firma *Fricke und Mallah* durchgeführt. Als Mikrowellenapplikator diente ein modifiziertes gewerbliches Mikrowellengerät. Der Mikrowellenapplikator besteht aus einem Edelstahlgehäuse und weist bei den Abmessungen (Breite x Höhe x Tiefe) von 535 x 250 x 330 mm ein Nutzraumvolumen von 44 Liter auf. Ober- und Unterhalb des Nutzraumes sind jeweils 2 Magnetrons der Betriebsfrequenz 2,45 GHz angebracht (siehe Abb. 23). Zudem ist seitlich ein Magnetron der Betriebsfrequenz 5,8 GHz angeflanscht. Die Einkopplung der Mikrowellen der Frequenz 2,45 GHz erfolgt über Drehantennen mit einer maximalen Ausgangsleistung von insgesamt 3,4 kW. Die Magnetrons der Frequenz 2,45 GHz sind wassergekühlt und müssen während des Betriebes mit einer konstanten Wasserdurchflussmenge von 6 l/min gekühlt werden. Das Magnetron zur Erzeugung der Frequenz 5,8 GHz wird über einen Ventilator von außen mit Luft gekühlt und koppelt die Mikrowellen durch einen seitlich angebrachten, rechteckigen Schlitzhohlleiter ein. Die maximale Ausgangsleistung der Frequenz 5,8 GHz beträgt 700 W. Die verschiedenen Magnetrontypen können wahlweise als Einzel- oder Dualfrequenz betrieben werden. Der Betrieb eines jeden Magnetrons wird jeweils über vier Leuchtdioden, die sich in der Frontplatte des Steuergehäuses befinden, visualisiert. Die Stromversorgung der Magnetrons erfolgt über eine Zentrale Einheit, welche eine kontinuierliche Leistungsregelung in Bereich von 0 % - 100 % erlaubt. Die Steuerung erfolgt über einen programmierbaren PID-Prozessregler der Firma Eurotherm (Typ 3508), der entweder manuell über das digitale Potentiometer des Reglers bedient wird oder automatisch Temperatur-Zeit- oder Leistungs-Zeit-Programme fährt. Die Parametrierung und Programmierung des PID-Reglers kann manuell oder mit dem angeschlossenen PC über die Software *iTools* vorgenommen werden. Die Software *iTools* dient zudem zur Messwerterfassung und Visualisierung.

Da das bei der Sulfatabtrennung des EHS-Materials freigesetzte gasförmige Schwefeltrioxid als stark gesundheitsgefährlich einzustufen ist und dieses vollständig aufgefangen werden

muss, ist ausserhalb des Mikrowellenapplikators eine Vorrichtung zum Auffangen der Reaktionsgase installiert. Mittels einer Membranvakuumpumpe werden die Reaktionsgase mit einer maximalen Förderleistung von 10 l/min aus dem Reaktionsraum befördert und nach Kühlung einer Reihe von hintereinander geschalteten Gaswaschflaschen zugeführt. Um eine vollständige Lösung des Schwefeltrioxids sicherzustellen, ist hinter der Membranvakuumpumpe zusätzlich eine Wasserfalle geschaltet. Die Versuchsanlage zur Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials ist schematisch in Abb. 22 dargestellt.

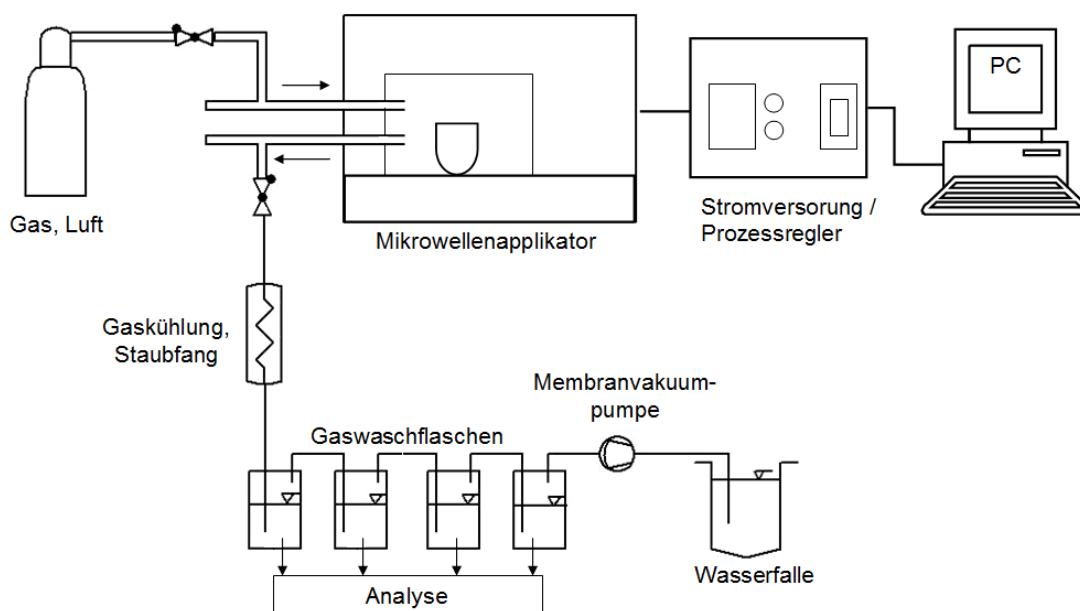


Abb. 22: Schematische Darstellung der Mikrowellenversuchsanlage

Die Reaktion von Schwefeltrioxid mit Wasser oder Wasserstoffperoxid führt zur Bildung von Schwefelsäure. Um eine vollständige Lösung des bei der Entschwefelung von EHS-Material freigesetzten Schwefeltrioxids sicherzustellen, sind die ersten zwei Gaswaschflaschen mit destilliertem Wasser und die zwei nachgeschalteten Gaswaschflaschen mit 10 %-igem Wasserstoffperoxid gefüllt. Zudem sind die Gaswaschflaschen mit pH-Indikatoren versetzt. Der eintretende Farbwechsel des pH-Indikators bei Bildung von Schwefelsäure erlaubt eine visuelle Beurteilung der Reduktion des Sulfatanteils im EHS-Material während der Mikrowellenbehandlung. Da die Wasserfalle ebenfalls mit pH-Indikator versetzt ist, kann somit bei gleich bleibender Wasserfarbe sichergestellt werden, dass das freigesetzte Schwefeltrioxid vollständig gelöst und kein Schwefeltrioxid in die Atmosphäre ausgetreten ist. Um eine Stoffbilanz bei der Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials aufzustellen, wurde nach der Mikrowellenbehandlung der Schwefelanteil in den einzelnen Gaswaschflaschen durch Titration bestimmt.

7.1.1.1 Temperaturmessung

Während des Betriebes des Mikrowellenofens wird die Oberflächentemperatur des Erwärmungsgutes mit Hilfe eines Pyrometers des Typs LT der Firma *Raytek* berührungslos gemessen. Der im Spektralbereich von 8 bis 14 μm erfassbare Temperaturmessbereich des Pyrometers liegt bei $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer Genauigkeit von $\pm 1,4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Bei einer optischen Auflösung von 33:1 ergibt sich auf der Oberfläche des Erwärmungsgutes ein Messfleckdurchmesser von rund 24 mm. In der ersten Versuchsphase wurde ein *Raytek* Pyrometer des Typs MT verwendet, welches sich in den messtechnischen Parametern vom Typ LT nicht unterscheidet aber den Temperaturbereich von $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ erfasst. Da sich während der Versuche herausstellte, dass eine kontinuierliche Erfassung der Oberflächentemperatur im Temperaturbereich unterhalb von 200°C entscheidend für die Prozessüberwachung ist, wurde das Pyrometer des Typs MT durch das Pyrometer des Typs LT ersetzt.

Um die Temperatur innerhalb des EHS-Materials vor und nach der Mikrowellenbehandlung zu erfassen, wurde die maximale Kerntemperatur des EHS-Materials mit Hilfe eines Thermoelements vom Typ K (NiCr-Ni), Durchmesser 1 mm, welches mit einem Digitalthermometer verbunden ist, bestimmt. Das Thermoelement wurde händisch in das Probevolumen eingeführt und die Temperatur so lange gemessen, bis ein gleich bleibender Messwert angezeigt wurde. Der erfassbare Messbereich liegt bei $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer Toleranz von $\pm 2,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei Temperaturen oberhalb von $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Zudem wurde mittels einer Wärmebildkamera (IR-Kamera) die Temperaturverteilung im gesamten Applikationsraum qualitativ und quantitativ vor und nach der Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials erfasst. Aus den Messergebnissen können qualitative Aussagen über Feldverteilung im Mikrowellenapplikator abgeleitet werden. Als Wärmebildkamera wurde die Thermocam E 320 der Firma *Flir Systems* verwendet, welche die Temperatur in zwei Bereichen, von $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ und von $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, mit einer Messgenauigkeit $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ erfassen kann. Als Detektor dient ein ungekühlter Mikrobolometer, welcher im Spektralbereich von $7,5\text{ }\mu\text{m}$ bis $13\text{ }\mu\text{m}$ eine Auflösung von 320×240 Pixel erreicht. Der Emissionsgrad kann variabel von 0,1 bis 1,0 angepasst werden. Die aufgenommenen Infrarotbilder (IR-Bilder) werden intern gespeichert und können über eine USB-Schnittstelle von einem PC ausgelesen und mit der Software *ThermoCAM QuickView*™ analysiert werden. Der Emissionsgrad der verschiedenen Materialien wurde Standardtabellen des Kameraherstellers entnommen. Da für EHS-Material kein spezifischer Standardwert vorliegt, wurde dieser zusammen mit dem Hersteller experimentell ermittelt.

7.1.1.2 Mikrowellenapplikationsraum

Die Anforderungen an die im Mikrowellenapplikationsraum verwendeten Materialien sind neben möglichst mikrowellentransparenten Eigenschaften auch eine Temperaturbeständigkeit oberhalb von $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ sowie eine hohe Temperaturwechselbeständigkeit. Als Ergebnis der Vorversuche (7.1.3) wurden als geeignete Probengefäßmaterialien Schamotte und Keramiktiegel aus C799 ermittelt. Zur Positionierung des Probengefäßes im Applikationsraum wurden

ebenfalls Bauteile aus dem Werkstoff C799 verwendet. Der Werkstoff C799 zeichnet sich durch eine Temperaturbeständigkeit bis 1600 °C und sehr geringen Ankopplungseigenschaften unterhalb von 1000 °C aus.

Der Aufbau des Mikrowellenapplikationsraumes ist im Laufe der Versuchsreihen sukzessive umgestaltet und optimiert worden. Der ursprünglich vom Hersteller bereitgestellte Applikator wird im Weiteren als Mikrowellenapplikator (I) bezeichnet. Der Aufbau ist schematisch in Abb. 23 dargestellt.

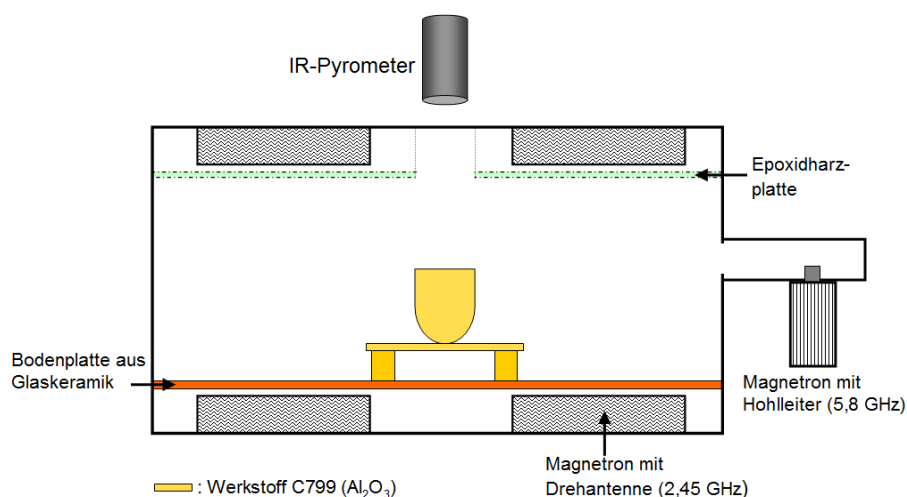


Abb. 23: Schematische Darstellung des Mikrowellenapplikators (I)

Die Magnetrons der Frequenz 2,45 GHz sind im oberen Bereich des Edelstahlgehäuses durch eine Epoxidharzplatte, welche in der Mitte eine lochförmige Öffnung für die Temperaturmessung des Pyrometers aufweist, staubdicht vom Nutzraum abgegrenzt (siehe Abb. 23). Die unteren Magnetrons sind durch eine Bodenplatte aus Glaskeramik staubdicht vom Nutzraum abgegrenzt. In der Mitte der Bodenplatte ist ein Podest installiert, welches eine zentrale Positionierung des Probengefäßes im Applikationsraum erlaubt.

Um einen gasdichten Reaktionsraum zu schaffen, aus dem die austretenden Reaktionsgase während der Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials abgeführt werden können, wurde der Aufbau des Mikrowellenapplikators (I) im Laufe der durchgeführten Versuchsreihen modifiziert. Der modifizierte Mikrowellenapplikationsraum ist schematisch in Abb. 24 dargestellt und erhält den Index (II).

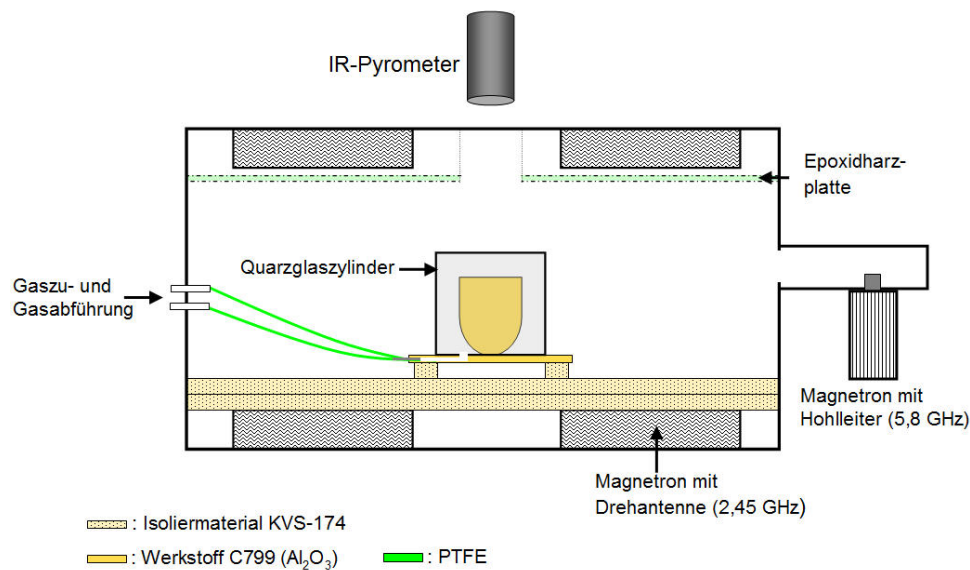


Abb. 24: Schematische Darstellung des modifizierten Mikrowellenapplikators (II) mit gasdichtem Reaktionsraum

An der linken Seitenwand des Applikators wurde eine mikrowellendichte Gasein- und Gasausleitung gefertigt, welche den Nutzraum mit der Peripherie des Versuchsanlage verbindet. Im Nutzraum erfolgt die Gasleitung durch PTFE-Schläuche, welche über Rohrkupplungen aus Edelstahl mit einer Keramikplatte des Werkstoffs C799 verbunden sind. Um eine Zentrierung der Keramikplatte im Applikationsraum sicherzustellen, wird diese auf „Füßen“ aus Isoliermaterial des Herstellers *Rath GmbH*, vom Typ KVS-17, gestellt. Das Gas wird von der Seite horizontal durch die Keramikplatte geleitet und tritt vertikal im Zentrum der Plattenoberfläche aus. Um einen gasdichten Reaktionsraum zu erzeugen, wird auf der Keramikplatte ein einseitig offener Quarzglaszylinder mit der Öffnung nach unten positioniert. Das Volumen des Quarzglaszylinders stellt den gasdichten Reaktionsraum dar, in dem das Probengefäß mit EHS-Material platziert wird. Die ursprüngliche Bodenplatte aus Glaskeramik wurde durch Platten aus dem Isoliermaterial KVS-174 ausgetauscht, welches neben den isolierenden Eigenschaften auch eine Temperaturbeständigkeit bis 1400 °C sowie mikrowellentransparente Eigenschaften [38] aufweist.

Die konzipierte Versuchsanlage bietet die Möglichkeit, Gase in den Mikrowellenapplikator einzuleiten. Durch entsprechende Gasflaschen, welche mit Druckminderern versehen sind, kann ein geregelter Volumenstrom zur Spülung oder zur Erzeugung einer definierten Reaktionsatmosphäre in den Reaktionsraum eingeleitet werden. Im Rahmen der durchgeführten experimentellen Untersuchungen zur Mikrowellenbehandlung von EHS-Material wurde auf Versuche mit Spülgas verzichtet. Sämtliche Versuche zur Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials sind mit Umgebungsluft unter Umgebungsbedingungen durchgeführt worden.

7.1.2 Versuchsdurchführung der Mikrowellenbehandlung

Die Versuche zur Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials wurden unter Variation der Mikrowellenfrequenz, Mikrowellenfeldstärke bzw. Mikrowellenleistung, Behandlungsdauer und Beimengung von Fremdmaterial durchgeführt um deren Einfluss auf die Zielgröße, reduzierter Schwefelanteil im EHS-Produkt systematisch zu untersuchen. Die Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials erfolgte schrittweise in Einzelversuchen, wobei nach jedem Einzelversuch der Massenverlust bestimmt und eine visuelle Begutachtung des behandelten EHS-Materials hinsichtlich farblicher Veränderung, welche als Indikator für die Reduzierung des Sulfatanteils herangezogen werden kann, vorgenommen wurde. Trat nach der Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials eine Veränderung des Farbcharakters von Ocker zu rötlichen Tönen auf, so wurden die Fe- und S-Gehalte der entsprechenden Proben mit Hilfe chemischer Analysen (siehe Kapitel 4.3.) quantifiziert. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten und definierte Betriebsbedingungen zu schaffen, wurde eine konstante Positionierung der EHS-Probe im Applikationsraum durch entsprechende räumliche Markierungen vorgenommen. Der Prozessraum wurde während der Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials kontinuierlich hinsichtlich unbeabsichtigter Erwärmung von Bauteilen oder sonstiger möglicher Störungen der Versuchsdurchführung inspiziert.

Es sei angemerkt, dass durch die Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials eine komplexe Mikrowellenfeldverteilung im verwendeten Multimode-Applikator resultiert, welche sich nicht im Voraus mathematisch berechnen lässt (siehe Kapitel 6.4.3). In vielen Fällen konnten weiterführende Erkenntnisse nur aus einer „trial and error“ – Methodik gewonnen werden.

7.1.2.1 Präparation des EHS-Probenmaterials

Um eine definierte Partikelgrößenverteilung bzw. Fraktionierung für die Mikrowellenbehandlung bereitzustellen wurde das EHS-Material bis zur Gewichtskonstante bei 105 °C getrocknet. Durch Trocknung wird der Anteil an physikalisch gebundenem Wasser aus dem EHS-Material entfernt. Das getrocknete EHS-Material wurde anschliessend zerkleinert und mit Hilfe von Trockensieben wurden definierte Fraktionen für die experimentellen Untersuchungen bereit gestellt.

7.1.3 Vorversuche zu Ermittlung eines geeigneten Probengefäßes

Um einen effektiven Mikrowellenenergieeintrag in das EHS-Material gewährleisten zu können, wird ein möglichst mikrowellentransparentes Material als Probengefäß benötigt. Das Probengefäß soll eine Temperaturbeständigkeit oberhalb der zur Entschwefelung des EHS-Materials notwendigen Temperatur von 700 °C aufweisen. Daher wurden systematische Einzelversuche unter Variation der eingestrahnten Mikrowellenleistung und Frequenz an verschiedenen dimensionierten Petrischalen, Porzellanschalen, Schamottegefäßen sowie zylinderförmig und konischgeformten Keramiktiegeln aus gesinterten Aluminiumoxid mit einer Reinheit von 99,7 % Al_2O_3 (Werkstoff C799 nach DIN EN 60672) durchgeführt. Als

Ergebnis dieser Untersuchungen kann festgestellt werden, dass die untersuchten Schamotte- und Aluminiumoxidgefäße nahezu mikrowellentransparente Eigenschaften bei einer Temperaturbeständigkeit bis 1300 °C bzw. bis 1600 °C aufweisen und für die weiteren Versuche als Probengefäße für das EHS-Material eingesetzt werden können.

7.1.4 Versuche mit Schamottegefäßen

Die verwendeten Schamottegefäße weisen im Vergleich zu den Gefäßen aus C799 mit einem Liter das höchste Fassungsvermögen auf. Um das Ankopplungsverhalten der maximal nutzbaren EHS-Materialmenge im Mikrowellenapplikator bei maximal zur Verfügung stehender Mikrowellenenergie zu untersuchen, wurden deshalb die weiteren Untersuchungen mit Schamottegefäßen und der Betriebsfrequenz 2,45 GHz durchgeführt. Für die Untersuchungen wurden die Schamottegefäße mit ca. 420 g getrocknetem EHS-Material der Fraktion < 1, 25 mm bis zu einer Materialbetthöhe von 45 mm gefüllt und unter variiertem Mikrowellenleistung bis zur farblichen Veränderung erwärmt.

Bei einer Mikrowellenleistung von 2720 W tritt nach einer Behandlungszeit von ca. 2 – 4 Minuten als Folge der Erwärmung des EHS-Material Wasserdampf aus der Probenschüttung aus, welcher der Abspaltung des Kristall- und Konstitutionswasseranteils zuzuordnen ist. Die Abspaltung des chemisch gebundenen Wasseranteils stellt die erste Phase der Umwandlung des EHS-Materials durch die Mikrowellenbehandlung dar und ist nach einer Zeitspanne von ca. 2 Minuten abgeschlossen. Nach weiterer Mikrowellenbehandlung kommt es zum Austritt von Schwefeltrioxid, welches im Reaktionsraum als weißes Reaktionsgas sichtbar ist und die zweite Phase der EHS-Umwandlung durch die Mikrowellenbehandlung darstellt. Als Folge der Entgasung bildet sich eine kraterförmige Vertiefung um die Gasaustrittsstelle aus. Zur Ermittlung der maximalen Temperatur im Probeninneren (Kerntemperatur) nach der Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials, wurde ein Thermoelement verwendet, welches bis zum stationären Anzeigewert des Digitalthermometers in die Probenschüttung gesteckt wurde. Zusätzlich wurde durch Wärmebildaufnahmen nach der Mikrowellenbehandlung die kraterförmige Gasaustrittsstelle als Probenbereich maximaler Temperatur (Hotspot) mit Temperaturen > 1000°C in der EHS-Probenschüttung identifiziert. Nach Abkühlen des EHS-Materials und visueller Begutachtung wurden verschieden gefärbte Materialbereiche im Probenvolumen lokalisiert, welche schematisch in Abb. 25 (rechts) dargestellt sind. Zudem zeigt Abb. 25 (links) eine Wärmebildaufnahme des EHS-Materials nach der Mikrowellenbehandlung zur Verdeutlichung des entstandenen Hotspots.

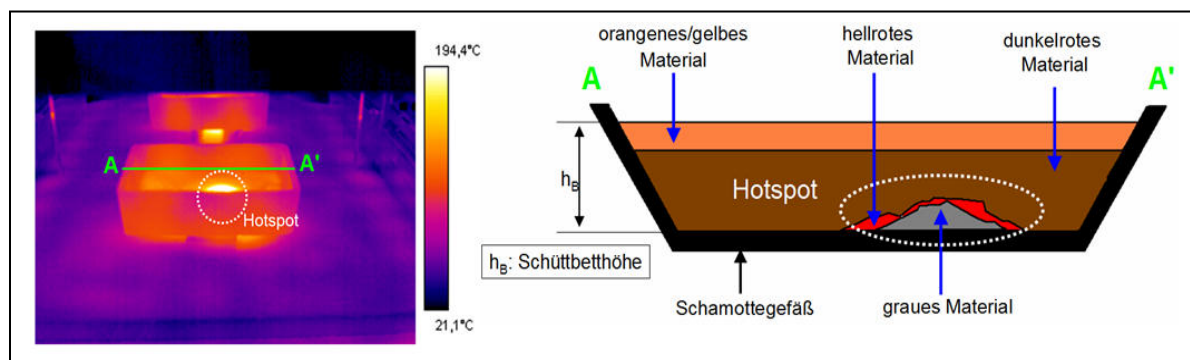


Abb. 25: Wärmebildaufnahme nach Mikrowellenbehandlung des EHS-Material im Schamottegefäß mit der Frequenz 2,45 GHz und 2720 W nach einer Behandlungszeit von 10 Minuten (links) und schematische Querschnittsdarstellung der resultierenden farblich veränderten Materialschichten (rechts)

Die verschieden gefärbten Materialschichthöhen der Probenschüttung wurden anschließend separat chemisch analysiert. Die Ergebnisse der chemischen Analyse zur Fe- und S-Gehaltsbestimmung der verschiedenen Materialzonen sind in Abb. 26 dargestellt.

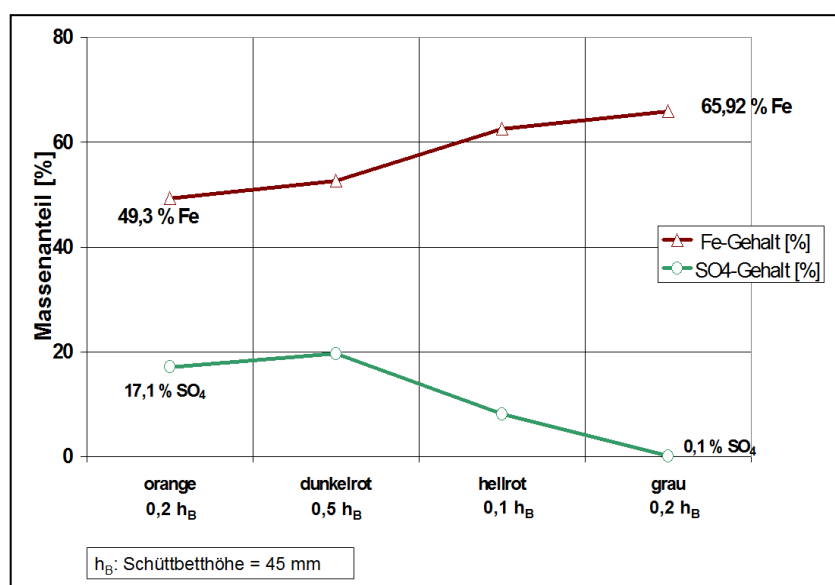


Abb. 26: Eisen- und Sulfatgehalte der verschieden gefärbten Materialschichten (Abb. 25, rechts) nach Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials bei 2, 45 GHz

Die Reduktion des Schwefelgehaltes geht mit einer Aufkonzentrierung des im EHS-Material verbleibenden Eisengehaltes einher, wobei der Reduktionsgrad des Schwefels mit der Mikrowellenheizleistungsdichte bzw. Temperaturverteilung im EHS-Material korrespondiert. Das graue Material im untersten Probenbereich (siehe Abb. 25) weist einen Sulfatgehalt von 0,1 % auf und lässt sich somit als praktisch entschwefelt bezeichnen.

Während der Mikrowellenbehandlung lag die Oberflächentemperatur unterhalb der vom verwendeten Pyrometer erfassbaren Temperatur von 200 °C. Eine Aufzeichnung der Temperaturmesswerte und eine prozessbegleitende Überwachung der Oberflächentemperatur war mit dem zum Zeitpunkt der durchgeführten Versuchsreihen verwendeten Pyrometertyp nicht möglich. Wiederholte Versuche zur Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials unter gleichen Betriebsbedingungen mit verschiedenen Schamottegefäßen gleichen Volumens führten stets zu einer Ausbildung eines Hotspots innerhalb der Probenschüttung, wobei sich allerdings die entstandenen Hotspots in der Position innerhalb der Probenschüttung unterscheiden. Jedes der verwendeten Schamottegefäße weist eine charakteristische, reproduzierbare Hotspot-Position auf. Die Variation der Probenmasse bzw. Schüttbetthöhe führte allerdings zu keiner ausgeprägten farblichen Veränderung des EHS-Materials, so dass angenommen werden kann, dass eine Mindestmenge bzw. Mindestschüttbetthöhe für die Ausbildung eines Hotspots im EHS-Material erforderlich ist. Durch weitere Versuchsreihen sollte nun festgestellt werden, was zu der immer wiederkehrenden Hotspotbildung führt, welche eine inhomogene Erwärmung und somit auch inhomogene Entschwefelung des EHS-Materials hervorruft. In den folgenden Versuchen wurde die Mikrowellenfeldverteilung, sowie Größen, welche die Feldverteilung im Applikationsraum beeinflussen, wie die Probengeometrie und Probenmasse, untersucht.

7.1.5 Untersuchung des Energieeintrages und der Mikrowellenfeldverteilung

Ein lokal fokussierter Mikrowellenenergieeintrag als Folge einer inhomogenen Mikrowellenfeldverteilung im Applikationsraum kann die Entstehung eines Hotspots im EHS-Material während der Mikrowellenbehandlung forcieren (siehe auch 6.3.10). Um die Mikrowellenfeldverteilung und den daran gekoppelten Mikrowellenenergieeintrag in das EHS-Material qualitativ zu erfassen, wurde durch verschiedene Methoden die Temperaturverteilung im Mikrowellenapplikator nach der Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials erfasst. Mittels Thermofaxpapier und Flüssigkristallfolie, welche bei unterschiedlichen Temperaturen verschiedene Grau- bzw.- Farbstufungen auf der Oberfläche abbilden, wurde die Temperaturverteilung am Boden des Applikationsraumes qualitativ erfasst. Die Untersuchungen zeigten, dass sich im leeren Applikationsraum zwei kreisförmige Zentren maximaler Feldstärke bzw. ringförmige Temperaturmaxima oberhalb der Magnetrons ausbilden. Zudem wurde mittels einer Wärmebildkamera (IR-Kamera) die Temperaturverteilung qualitativ und quantitativ vor und nach der Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials im gesamten Applikationsraum erfasst. Die Methode der thermografischen Auswertung des Applikationsraumes nach der Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials erlaubt ferner eine Untersuchung, ob Bauelemente im Applikationsraum Mikrowellen absorbieren und somit den Wirkungsgrad des Applikators herabsetzen. Als Ergebnis der thermografischen Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass die vom Hersteller *Fricke und Mallah* eingebaute Bodenplatte aus Glaskeramik ein hohes Mikrowellenabsorptionsvermögen aufweist und sich während längeren Behandlungszeiten stark aufheizt. Die Bodenplatte erfüllt die Funktion einer mikrowellenabsorbierenden Grundlast, welche sich

nachteilig auf die Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials auswirkt. Die Bodenplatte wurde deshalb durch Platten aus dem Isoliermaterial KVS-174 der Firma Rath GmbH ersetzt, womit ein wesentlich effizienterer Mikrowellenenergieeintrag in das EHS-Material realisiert werden konnte. In Abb. 27 werden thermografische Aufnahmen der beiden Bodenmaterialien nach einer Mikrowellenbehandlung mit der Frequenz 2,45 GHz und einer Behandlungszeit von 1 Minute bei 2720 W vergleichend gegenübergestellt.

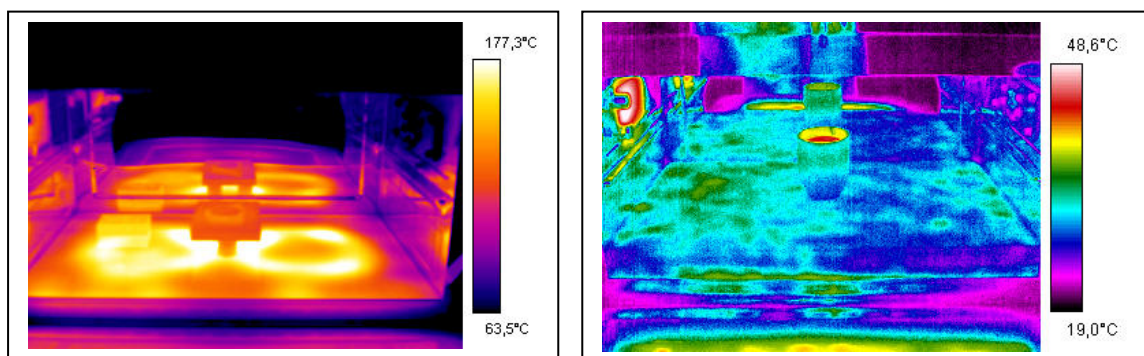


Abb. 27: Wärmebilder des Applikationsraumes mit verschiedenen Bodenmaterialien nach Mikrowellenbehandlung von EHS-Material bei 2,45 GHz, Glaskeramik (links) und KVS-174 (rechts)

Um den Einfluss der Probengeometrie auf die Feldverteilung im Applikationsraum und die Mikrowellenabsorption des EHS-Materials zu untersuchen, wurden verschieden geformte Probengefäße aus C799 für die Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials verwendet. Durch die Auswertung der Wärmebilder können Rückschlüsse über zweckmäßige Probengeometrien getroffen werden. In Abb. 31 sind die Temperaturverteilungen im Applikationsraum und im Probengefäß nach der Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials vergleichend gegenübergestellt. Für beide Versuche wurden rund 190g EHS-Material < 2,5 mm verwendet, wobei sich im links gezeigten Probengefäß eine Materialbetthöhe von 70 mm und im rechts dargestellten Tiegel eine Materialbetthöhe von 90 mm einstellte. Die links dargestellte Materialprobe wurde mit einer Behandlungsdauer von 6 Minuten bei 1300 W und die rechts dargestellte Materialprobe mit einer Behandlungsdauer von 7 Minuten bei 3100 W erwärmt.

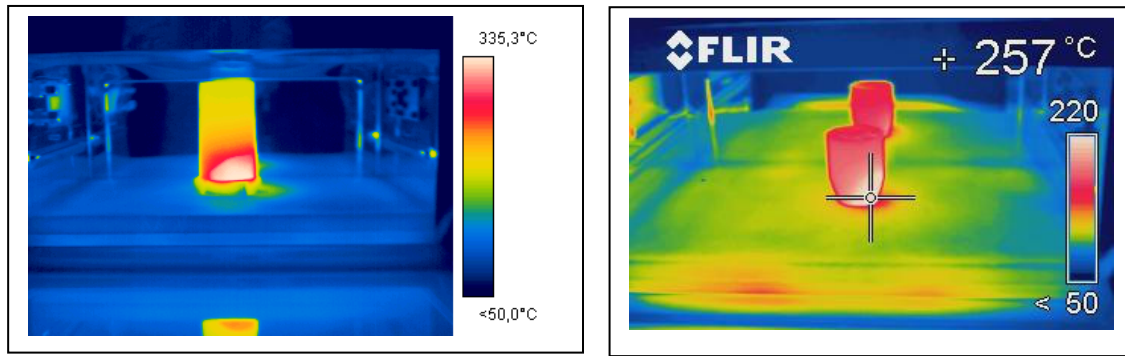


Abb. 28: Wärmebilder nach Mikrowellenbehandlung von EHS-Material in verschiedenen Probengefäßgeometrien des Werkstoffs C799 mit der Frequenz 2,45 GHz (links: Behandlungsdauer 6 Minuten bei 1300 W), (rechts: Behandlungsdauer 7 Minuten bei 3100 W)

Vergleicht man die Wärmebildaufnahme der Abb. 25 (links) mit denen der Abb. 28, so zeigen diese nach der Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials eine deutliche Ausbildung von Bereichen erhöhter Temperatur im unteren Bereich der verwendeten Probengefäße. Durch wiederholte Versuche unter gleichen Betriebsbedingungen konnten die Positionen der Hotspots im jeweiligen Probengefäß reproduziert werden. Da eine Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials bis zur Entschwefelung in den durchgeführten Versuchen mit der Frequenz 2,45 GHz bei konstanter Leistung stets mit der Ausbildung hoher Temperaturgradienten innerhalb der Probenschüttung als Folge fokussierter Mikrowellenabsorption verbunden ist, kann angenommen werden, dass die Entschwefelung des EHS-Materials durch dielektrische Erwärmung mit der Ausbildung eines Hotspots gekoppelt ist.

In weiteren Versuchen zur Variation der Frequenz und Leistung soll untersucht werden, ob sich durch Variation der Feldverteilung, der Eindringtiefe der Mikrowellen und des spezifischen Energieeintrages eine homogene Erwärmung und Entschwefelung des EHS-Materials bewerkstelligen lässt.

7.1.6 Variation der Mikrowellenfrequenz, Behandlungsdauer und Leistung

Zum Schutze der im Applikationsraum verwendeten Materialien gelten als permanente Kriterien zum Abbruch der Mikrowellenbehandlung eine erkennbare übermäßige Erwärmung von Bauteilen im Applikationsraum sowie die Entwicklung eines Hotspots im Probentiegel, welche als rotglühende Stelle im Tiegel sichtbar wird. Die im Weiteren beschriebenen Versuche wurden unter Verwendung eines Pyrometers, welches eine prozessbegleitende Messung der Oberflächentemperatur im Temperaturbereich von -18 °C bis 500 °C zulässt, durchgeführt.

7.1.6.1 Variation der Mikrowellenleistung und Behandlungsdauer mit der Frequenz 2,45 GHz

Um die für die Reduktion des Schwefelgehaltes im EHS-Material minimal erforderliche Mikrowellenleistung und Behandlungszeit für die Betriebsfrequenz 2,45 GHz zu bestimmen, wurden Erwärmungsversuche mit unterschiedlicher Ausgangsleistung und Behandlungszeit durchgeführt. Für die Versuche wurde jeweils ca. 180 g getrocknetes EHS-Material der Fraktion < 2,5 mm verwendet, welches in konisch geformten Tieglern des Werkstoffs C799 (siehe Abb.28 rechts) mit Mikrowellen konstanter Leistung behandelt wurde. Die Mikrowellenbehandlung erfolgte so lange bis eine farbliche Veränderung im EHS-Material oder Schwefeltrioxid als weißes Reaktionsgas im Applikationsraum sichtbar wurden, sofern die Kriterien zum Abbruch der Mikrowellenbehandlung (siehe 7.1.6) nicht eintrafen. In Abb. 29 ist der Verlauf der Oberflächentemperatur während der Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials für unterschiedliche Mikrowellenausgangsleistungen und Behandlungszeiten dargestellt.

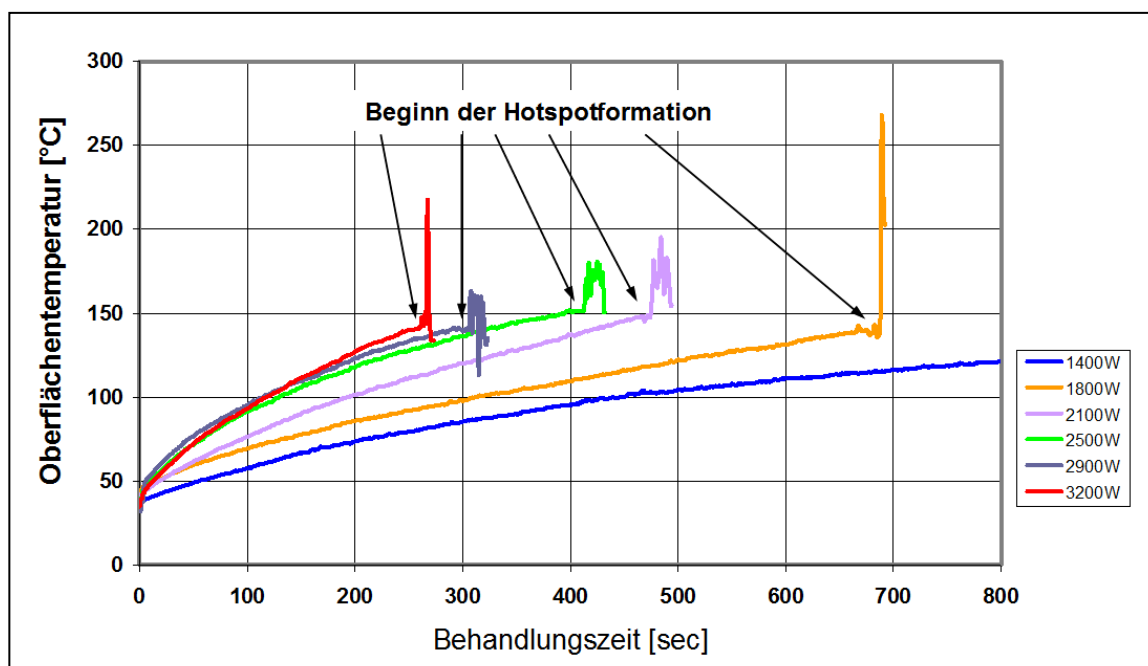


Abb. 29: Verlauf der Oberflächentemperatur des EHS-Materials während der Mikrowellenbehandlung mit der Frequenz 2,45 GHz bei unterschiedlicher Mikrowellenleistung und Behandlungszeit

Die in Abb. 29 sichtbaren plötzlichen Temperatursprünge der Oberfläche sind mit dem Beginn der Ausbildung eines Hotspots (Hotspotformation) in der EHS-Probenschüttung verknüpft. Während der Hotspotformation kommt es zu einem rapiden Temperaturanstieg innerhalb des EHS-Materials, wobei Temperaturen oberhalb 700 °C entstehen und es zur rasanten Freisetzung von Schwefeltrioxid kommt, welches über die Oberfläche der Probenschüttung in die Atmosphäre abgegeben wird. Das freigesetzte Schwefeltrioxid lockert dabei die Oberfläche der Probenschüttung auf, so dass vom Pyrometer abwechselnd Temperaturen

der tiefer liegenden Schichten, die Temperatur des freigesetzten Schwefeltrioxids und der Oberfläche erfasst werden. Dies äußert sich im dargestellten Temperaturverlauf durch einen sprunghaften Temperaturanstieg und oszillierenden Messwerten.

Als Ergebnis der Versuche zur Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials mit der Frequenz 2,45 GHz bei konstanter Leistung kann für einen Behandlungszeitraum von 800 sec festgestellt werden, dass für die Entschwefelung (0,1 % Sulfat) des EHS-Materials eine minimale Mikrowellenleistung von 1800 W erforderlich ist, wobei als Definition für eine Entschwefelung nicht die gesamte Probenschüttung herangezogen wird, sondern entschwefelte Teilbereiche der Probenschüttung (siehe Abb. 26) bereits ausreichen. Vereinfacht kann formuliert werden, dass im Behandlungszeitraum von 800 sec Mikrowellen der Frequenz 2,45 GHz und der Leistung 1800 W erforderlich sind, um einen spezifischen Energieeintrag in das EHS-Material zu gewährleisten, welcher eine ausreichend große Zunahme der Entropie im EHS-Material hervorruft, um die endotherme Reaktion des thermischen Zerfalls des EHS-Materials zu initiieren. Die im EHS-Material absorbierte Mikrowellenenergie entspricht dann der Aktivierungsenergie der Entschwefelungsreaktion. Zudem wurde festgestellt, dass sich eine homogene Entschwefelung der EHS-Probenschüttung bei konstanter Mikrowellenleistung aufgrund der sich ausbildenden hohen Temperaturgradienten (Hotspotformation) nicht umsetzen lässt.

In weiteren Versuchen zur Variation der Mikrowellenleistung wurde versucht, eine gleichmäßige Erwärmung und Entschwefelung im EHS-Material durch eine Reduzierung der Leistung während der Mikrowellenbehandlung zu erreichen und eine Regulierung des Temperaturprofils während des Erwärmungsprozesses vorzunehmen. Zudem sollte eine für den Beginn der Hotspotformation signifikante Oberflächentemperatur ermittelt werden, damit diese ggf. als Regelgröße in die Prozesssteuerung integriert werden kann. In Abb. 30 ist die Oberflächentemperatur und die eingekoppelte Mikrowellenleistung in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer sowie die vor und nach der Mikrowellenbehandlung ermittelte maximale Kerntemperatur T_T der Probenschüttung dargestellt.

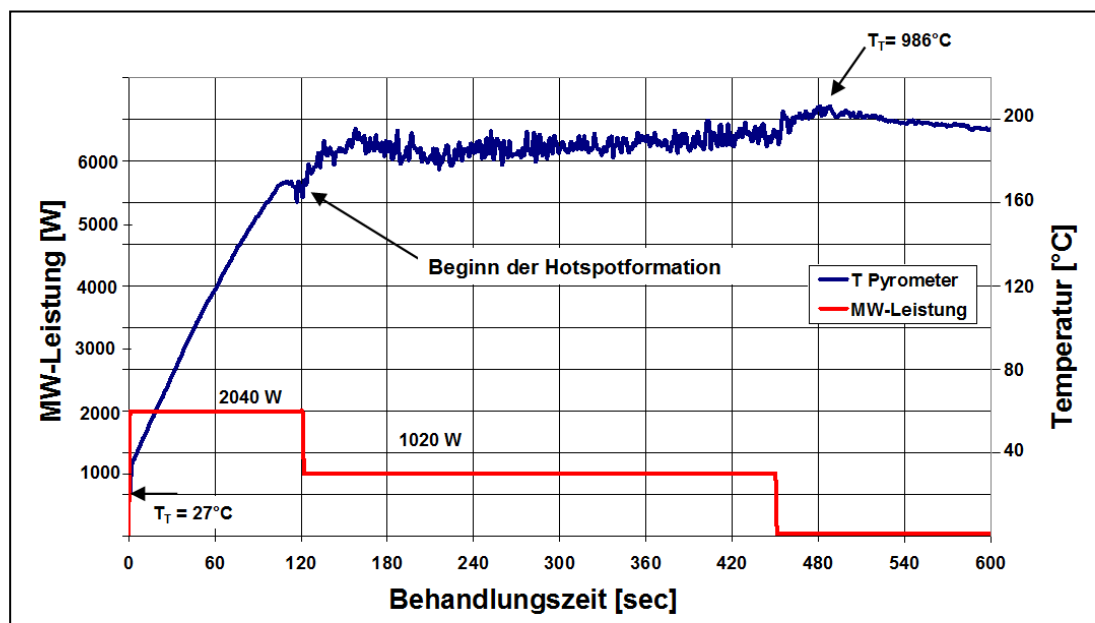


Abb. 30: Oberflächentemperatur und Mikrowellenleistung während der Mikrowellenbehandlung von EHS-Material bei 2,45 GHz

Die gemessene maximale Kerntemperatur nach der Mikrowellenbehandlung liegt bei 986 °C. Da die Kerntemperatur in einer gewissen Zeitverzögerung nach der Mikrowellenbehandlung erfasst wird, ist anzunehmen, dass die maximale Kerntemperatur im Hotspot während der Mikrowellenbehandlung oberhalb des gemessenen Wertes von 986 °C liegt. Der Temperaturverlauf der Oberflächentemperatur zeigt deutlich, dass sich durch eine Reduktion der Mikrowellenleistung während der Hotspotformation die Oberflächentemperatur in einem nahezu konstanten Temperaturbereich zwischen 180 °C und 200 °C einpendelt. Eine anzunehmende abfallende Oberflächentemperatur als Folge des reduzierten Mikrowellenenergieeintrages ist nicht zu beobachten. Daraus lässt sich ableiten, dass mit einsetzender Hotspotformation die eingekoppelte Mikrowellenenergie im Probenbereich des Hotspots fokussiert und vornehmlich dieser Probenbereich aufgeheizt wird. Als Limitierung der Mikrowellenbehandlung gelten weiterhin die in 7.1.6 beschriebenen Kriterien zum Abbruch der Mikrowellenbehandlung.

In Wiederholungsversuchen unter gleichen Betriebsbedingungen konnte der dargestellte Temperaturverlauf der Oberflächentemperatur mit den zugehörigen Kerntemperaturen reproduziert werden, wobei sich lediglich geringfügige zeitliche Unterschiede im Beginn der Hotspotformation und Unterschiede im oszillierenden Temperaturmaximum (siehe auch Abb. 30) feststellen ließen. Eine signifikante Oberflächentemperatur, bei der die Hotspotformation einsetzt, kann daher nicht angegeben werden. Die Erfassung der Oberflächentemperatur zur Regelung des Mikrowellenbehandlungsprozesses ist somit nicht repräsentativ. Zudem kann festgestellt werden, dass durch eine reduzierte Mikrowellenleistung während der Hotspotformation die Aufheizrate in diesem Probenbereich lediglich verlangsamt wird. Eine gleichmäßige Erwärmung über das gesamte Volumen der Probenschüttung lässt sich somit durch eine Reduktion der Mikrowellenleistung bei einsetzender Hotspotformation nicht realisieren.

In den weiteren Versuchen zur Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials sollte der Einfluss der Frequenz 5,8 GHz und der Einfluss der Dualfrequenzbetriebsweise (simultaner Betrieb von 2,45 GHz und 5,8 GHz) auf die Ankopplungseigenschaften und Erwärmungsprofile des EHS-Materials untersucht werden.

7.1.6.2 Mikrowellenbehandlung mit der Frequenz 5,8 GHz

Um den Einfluss der höheren Frequenz auf das Erwärmungsverhalten des EHS-Materials im Mikrowellenfeld zu ermitteln, wurden Untersuchungen mit der Frequenz 5,8 GHz mit getrocknetem EHS-Material < 2,5 mm durchgeführt. Für die Versuche wurden Probenmasse und Probengefäße, wie in den Versuchen mit der Frequenz 2,45 GHz verwendet. In Einzelversuchen wurde EHS-Material mit verschiedenen Behandlungszeiten mit einer Mikrowellenleistung von 700 W behandelt. Das mit Mikrowellen behandelte EHS-Material wurde für die Versuche mehrfach verwendet, sofern nach der Mikrowellenbehandlung keine farbliche Veränderung im EHS-Material festzustellen war. Da eine farbliche Veränderung des EHS-Materials mit einer stofflichen Veränderung (siehe Kapitel 4.1.9 und 4.1.10 sowie Abb. 39) und somit auch einer Veränderung der dielektrischen Eigenschaften einhergeht, kann unter stark vereinfachten Bedingungen angenommen werden, dass EHS-Material, welches nach der Mikrowellenbehandlung keine farbliche Änderung erfahren hat auch keine veränderten Ankopplungseigenschaften aufweist und für weitere Versuche verwendet werden kann. In Abb. 31 ist der Verlauf der Oberflächentemperatur von EHS-Material während einer Behandlungszeit von 800 sec mit Mikrowellen der Frequenz 5,8 GHz und einer Leistung von 700 W exemplarisch für die durchgeführten Versuchsreihen dargestellt.

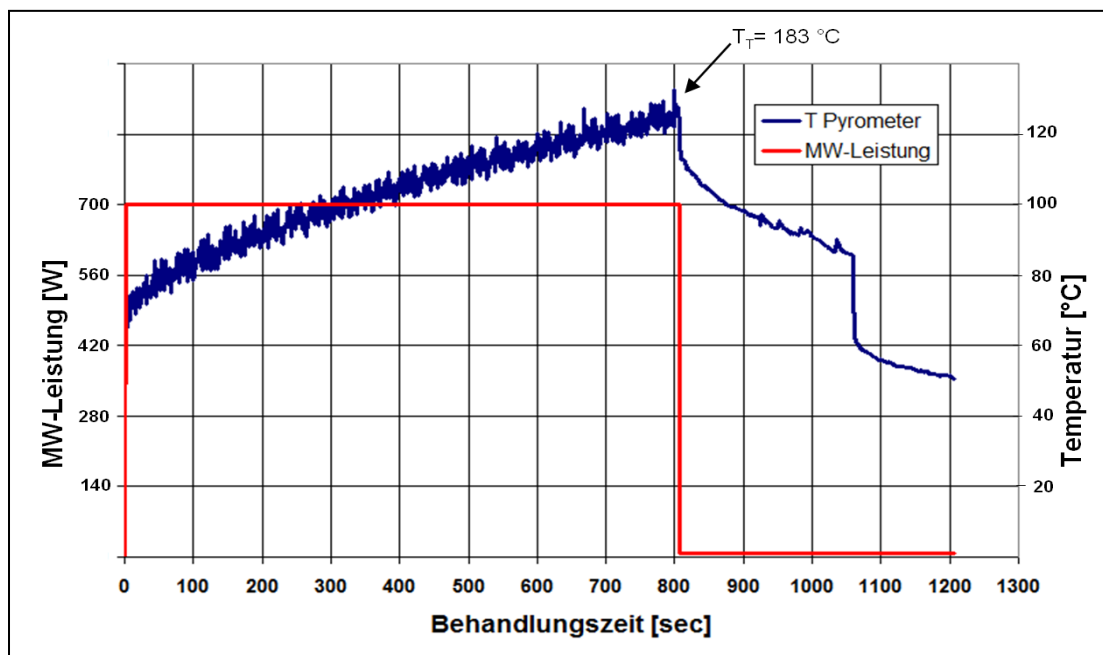


Abb. 31: Oberflächentemperatur während der Mikrowellenbehandlung von EHS-Material mit der Frequenz 5,8 GHz bei 700 W (= 100 % MW-Leistung)

Der Temperaturverlauf zeigt über den gesamten Behandlungszeitraum einen gleichmäßigen Anstieg, wobei die Streuung der Temperaturmesswerte, welche wahrscheinlich durch Interferenzen der Mikrowellen mit dem Spektralmessbereich des Pyrometers hervorgerufen werden, zu vernachlässigen ist. Die gemessene maximale Kerntemperatur liegt bei 183 °C und ist damit deutlich unterhalb der für die Entschwefelung notwendigen Temperatur von 700 °C. Aus den durchgeführten Erwärmungsversuchen mit der Frequenz 5,8 GHz geht hervor, dass im Behandlungszeitraum bis 800 sec eine Erwärmung des EHS-Materials bis zur Entschwefelung mit einer Mikrowellenausgangsleistung von 700 W nicht realisiert werden kann. Dies kann einerseits auf die im Vergleich zur Frequenz 2,45 GHz niedrigere Eindringtiefe zurückgeführt werden, welche eine oberflächennahe Heizleistungsdichte im EHS-Material erzeugt, wobei aufgrund der schlechten Wärmeleitfähigkeitseigenschaften des EHS-Materials die erzeugte Wärme schnell über die Oberfläche abgegeben und ein Aufheizen der inneren Probenbereiche verhindert wird, und andererseits auf den zu geringen spezifischen Energieeintrag in das EHS-Material durch Mikrowellen der Leistung 700 W zurückgeführt werden. Zudem besteht die Möglichkeit, dass der Verlustwert ε'' der Frequenz 5,8 GHz sich im Vergleich zur Frequenz 2,45 GHz verschlechtert. Um den Einfluss der geringen Eindringtiefe in das EHS-Material zu kompensieren, wurde in weiteren Versuchen EHS-Material $< 200 \mu\text{m}$ mit Mikrowellen behandelt. Da sich in den Versuchen zeigte, dass eine Verbesserung der Ankopplungseigenschaften durch Verringerung der maximalen Partikelgröße des EHS-Materials von 2,5 mm auf 200 μm nicht erreicht werden konnte, wurden keine weiteren Versuche mit der Frequenz 5,8 GHz durchgeführt.

In weiterführenden Versuchen sollte der Einfluss der simultanen Betriebsweise der Frequenz 2,45 GHz und 5,8 GHz (Dualfrequenz) auf die Ankopplungseigenschaften des EHS-Materials untersucht und mit den vorangegangenen Versuchen verglichen werden.

7.1.6.3. Mikrowellenbehandlung im Dualfrequenzmodus

Um den Einfluss der Überlagerung von verschiedenen angeregten Moden im Dualfrequenzmodus auf die Ankopplungseigenschaften des EHS-Materials zu untersuchen und mit den Ergebnissen der Mikrowellenbehandlung im Einzelfrequenzmodus zu vergleichen, wurde EHS-Material der Fraktion $< 2,5 \text{ mm}$ mit einer Mikrowellenleistung von 700 W behandelt. Damit vergleichbare Versuchsergebnisse erhalten werden konnten, wurden dieselbe Probenmasse und dieselben Probengefäße, welche auch für die Versuche mit der Frequenz 2,45 GHz und 5,8 GHz gebraucht wurden, verwendet. Entsprechend der angewandten Verfahrensweise in 7.1.6.2 wurde EHS-Material in Einzelversuchen mit verschiedenen Behandlungszeiten bei einer Leistung von 700 W mehrmals für die Mikrowellenbehandlung verwendet, sofern keine farbliche Veränderung des Materials festgestellt werden konnte. In Abb. 32 sind die Oberflächentemperaturen des EHS-Materials während der Mikrowellenbehandlung im Dualfrequenzmodus mit einer Leistung von 700 W für diverse Behandlungszeiten dargestellt.

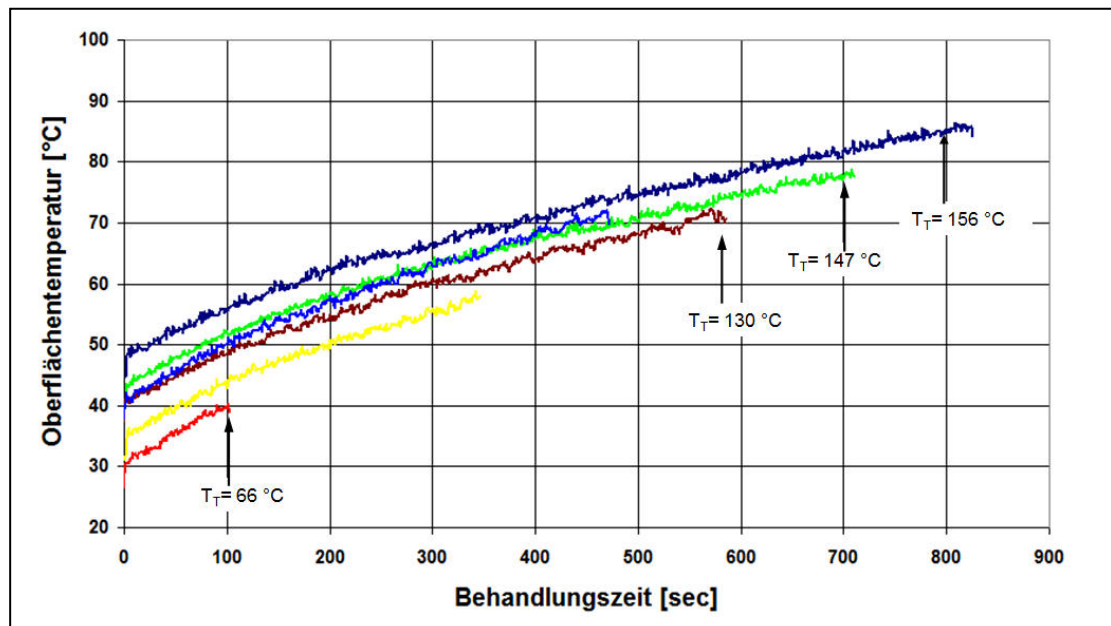


Abb. 32: Oberflächentemperatur während der Mikrowellenbehandlung von EHS-Material im Dualfrequenzmodus mit einer Leistung von 700 W

Die Temperaturverläufe der einzelnen Behandlungsversuche weisen einen annähernd identischen Temperaturanstieg über den gesamten Behandlungszeitraum auf. Aufgrund der mehrfachen Mikrowellenerwärmung des verwendeten EHS-Probenmaterials variieren die Starttemperaturen der Einzelversuche. Die maximale Kerntemperatur erreicht bei einer Behandlungszeit von 800 sec einen Wert von 156 °C, womit eine Reduktion des Schwefelgehaltes im EHS-Material ausgeschlossen werden kann (siehe Kapitel 4.10). Der Wert der Oberflächentemperatur liegt nach Behandlungszeit von 800 sec im Dualfrequenzmodus bei 85 °C. Der korrespondierende Wert der Frequenz 2,45 GHz liegt bei 70 °C, der entsprechende Wert der Frequenz 5,8 GHz liegt bei 120 °C.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass durch eine Dualfrequenzbetriebsweise mit einer Leistung von 700 W eine Entschwefelung von EHS-Material im Behandlungszeitraum von 800 sec nicht realisiert werden kann. Zudem lässt sich keine signifikante Verbesserung der Ankopplungseigenschaften im Vergleich zur Mikrowellenbehandlung im Einzelfrequenzmodus mit 2,45 GHz oder 5,8 GHz verzeichnen.

Die weiteren experimentellen Untersuchungen zur Erarbeitung eines geeigneten Mikrowellenverfahrens zur Reduktion des Schwefelgehaltes im EHS-Material wurde aufgrund der dargestellten Ergebnisse mit der Frequenz 2,45 GHz durchgeführt. In den folgenden Versuchen sollte durch Beimengung verschiedener Materialien die Möglichkeit einer homogenen Erwärmung des EHS-Materials bzw. Unterbindung der Hotspotformation untersucht werden.

7.1.7 Beimengung von Fremdmaterial

Um die Mikrowellenfeldverteilung im EHS-Material so zu verändern, dass sich während des Mikrowellenerwärmungsprozesses eine möglichst homogene Erwärmung innerhalb der Probenschüttung entwickelt, wurde in Einzelversuchen verschiedenes Fremdmaterial in die Probenschüttung eingebracht. Als Untersuchungsmaterial wurde getrocknetes EHS-Material < 1,25 mm verwendet, welches in Einzelversuchen mit Mikrowellen der Frequenz 2,45 GHz und einer Leistung von 2720 W mit verschiedenen Fremdmaterialien erwärmt wurde. In Abb. 33 sind die jeweilig verwendeten Beimengungsmaterialien und das EHS-Material mit Angabe des jeweiligen Mischungsverhältnisses schematisch dargestellt.

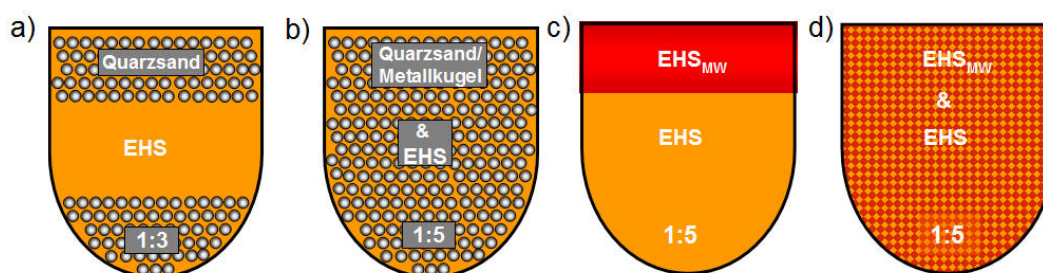


Abb. 33: Schematische Darstellung der Beimengung verschiedener Materialien zum EHS-Material im C799 Probentiegel; a) Quarzsand, b) Quarzsand/Metallkugeln, c) Deckschicht aus teilschwefeltem EHS-Material, d) Durchmischung mit teilschwefeltem EHS-Material

In ersten Versuchen wurde der Einfluss einer Deck- und Bodenschicht aus Quarzsand (siehe Abb. 33a)) der Korngröße 2,5 mm bis 1,25 mm auf die Feldverteilung in der EHS-Probenschüttung untersucht. Zum einen sollte der Einfluss der mikrowellentransparenten Eigenschaften des Quarzsandes auf die resultierende Heizleistungsdichte im EHS-Material untersucht werden und zum anderen eine Wärmeabfuhr innerhalb des Probentiegels ermöglicht werden. Die Erwärmungsversuche von EHS-Material mit einer Deck- und Bodenschicht aus Quarzsand führten zu keiner homogenen Erwärmung der Probenschüttung. Nach der Mikrowellenbehandlung konnten innerhalb der Probenschüttung ebenfalls farblich veränderte Materialzonen lokalisiert werden. Auch eine vollständige Durchmischung des EHS-Materials mit Quarzsand, wie sie in Abb. 33b) dargestellt ist, zeigte keinen positiven Effekt auf das Erwärmungsprofil.

In weiteren Versuchen wurde der Effekt der Beimengung eines mikrowellenreflektierenden Materials auf das Erwärmungsprofil der EHS-Probenschüttung untersucht. Abb. 33b) zeigt schematisch die Durchmischung des EHS-Materials mit Metallkugeln des Durchmessers 5 mm. Da es während der Mikrowellenbehandlung zum Funkenschlag zwischen sich berührenden Metallkugeln kam, mussten die Versuche nach einigen Sekunden abgebrochen werden. Innerhalb der Probenschüttung waren deutliche Farbveränderungen als Folge der hohen Temperaturen im Bereich der Funken festzustellen. Weitere Versuche zur Durch-

mischung von EHS-Material mit mikrowellenreflektierenden Materialien wurden nicht durchgeführt.

In weiteren Erwärmungsversuchen wurde EHS-Material mit einer Deckschicht aus bereits teilentschwefeltem EHS-Material, was aus zuvor durchgeführten Versuchen gewonnen wurde, versehen. Die Deckschicht, welche in Abb. 33c) schematisch dargestellt ist, erwies sich als stark mikrowellenabsorbierend. Aufgrund der guten Ankopplungseigenschaften entsteht während der Mikrowellenbehandlung ein horizontales Temperaturprofil mit abnehmenden Temperaturen von der Oberfläche bis zu den unteren Probenbereichen.

In darauf folgenden Versuchen wurde das teilentschwefelte EHS-Material homogen innerhalb der Probenschüttung verteilt (siehe Abb. 33d)). Durch die Beimengung des stärker ankoppelnden, teilentschwefelten EHS-Materials wird die Heizleistungsdichte der Probenschüttung über den gesamten Querschnitt erhöht und im Vergleich zum EHS-Material ohne Beimengung eine schnellere Aufheizrate erreicht. In wiederholenden Einzelversuchen konnte dieser Effekt bestätigt werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass eine Durchmischung sowie das Einbringen einer Deck- und Bodenschicht aus Quarzsand keinen positiven Effekt auf eine Vergleichmäßigung des Erwärmungsprofils von EHS-Material im Mikrowellenfeld hat. Dagegen verstärkt eine Beimengung von teilentschwefeltem EHS-Material die Ankopplungseigenschaften signifikant. Diese Erkenntnisse wurden für das in Kapitel in 7.1.9 beschriebene Verfahrenskonzept zur Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials herangezogen. Um das Phänomen der Hotspotbildung weiter zu untersuchen, werden im folgendem die Ursachen der Hotspotformation beschrieben und das Hotspotmaterial stofflich charakterisiert

7.1.8 Entstehung und Charakterisierung des Hotspots

Wie bereits in Kapitel 4.10 beschrieben sind für eine Entschwefelung des EHS-Materials Temperaturen oberhalb von 680 °C erforderlich. Durch eine Mikrowellenbehandlung des EHS-Material mit der Frequenz 2, 45 GHz, einer Leistung von 2720 W und einer Behandlungszeit von 10 Minuten werden im EHS-Material Temperaturen weit über 680 °C erreicht, wobei eine Entschwefelung des EHS-Materials stets zur Ausbildung eines Hotspots innerhalb der Probenschüttung führt (siehe Kapitel 7.1.5). In Abb. 34 sind die Hotspotformation und die resultierenden umliegenden Schwefelgehalte sowie die Gehalte an Kristall- und Konstitutionswasser als Schalenmodell schematisch illustriert.

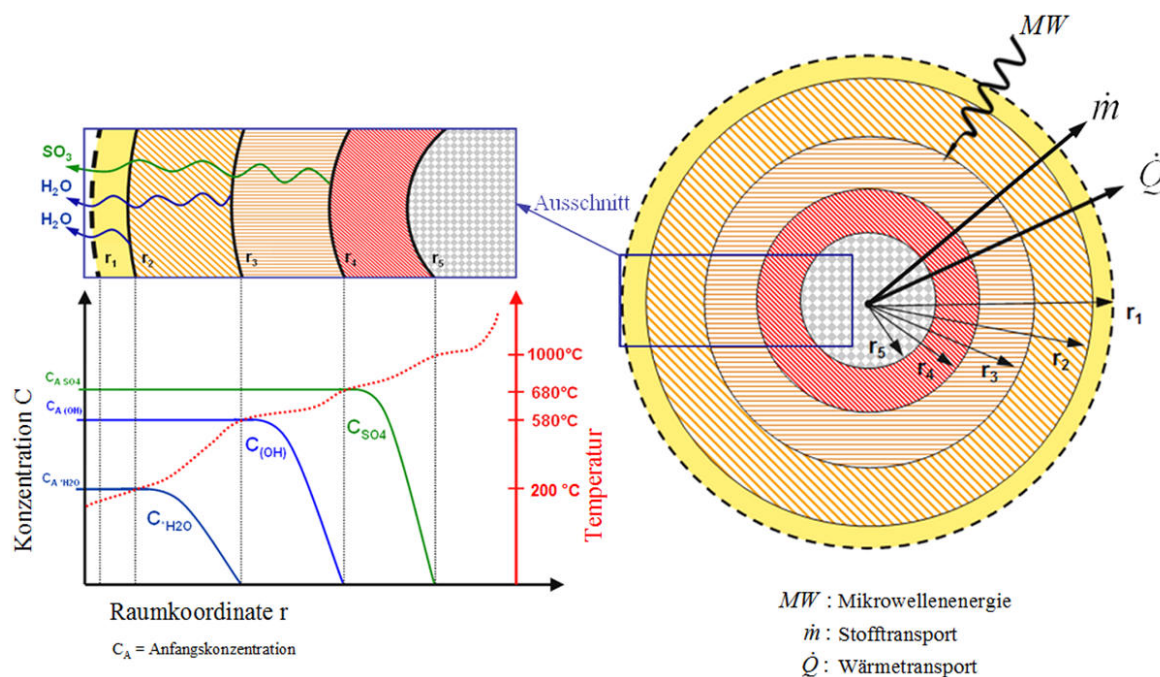


Abb. 34: Schematische Darstellung der Hotspotformation als Schalenmodell (rechts) und qualitative Darstellung (links) der resultierenden umliegenden Gehalte an Schwefel (c_{SO_4}), Konstitutions- (c_{OH}) und Kristallwasser (c_{H_2O})

Nach der Abspaltung des Sulfatanteils vom EHS-Material diffundiert das freigesetzte gasförmige SO_3 durch Makro- und Mikroporen im sulfathaltigen EHS-Material entsprechend der Verlaufsrichtung der Reaktions- und Wärmefront von Innen nach Außen zur Oberflächengrenzschicht. In Abb. 34 wird der interne Wärme- und Stofftransport während der Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials qualitativ dargestellt. Im Innern kommt es als Folge der SO_3 -Abspaltung zur Ausbildung eines porösen sulfatfreien Kerns. Mit der Entstehung von Hämatit als Zerfallsprodukt des zwischenzeitlich gebildeten Eisen(III)sulfats (siehe Kapitel 4.10) geht eine Veränderung der dielektrischen Eigenschaften einher und es kommt zur verstärkten Mikrowellenabsorption durch das gebildete Hämatit. Als Folge der überproportionalen Temperaturzunahme aufgrund der lokal verstärkten Mikrowellenabsorption kommt es zur Hotspotformation innerhalb dieses Probenbereiches. Durch Diffusion von SO_3 stellen sich innerhalb der Probenschüttung Bereiche mit Sauerstoffuntersättigung ein. In diesen Bereichen wird als Folge der reduzierenden Bedingungen Magnetit anstatt Hämatit als Zerfallsprodukt des Eisen(III)sulfats gebildet. Der Bildungsprozess von Magnetit unter reduzierenden Bedingungen ist vom Sauerstoffpartialdruck abhängig und wird durch das freigesetzte SO_3 limitiert.

Dem in Abb. 34 dargestellten Schalenmodell liegt die Annahme zu Grunde, dass sich während der Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials im Zentrum ein kugelförmiger Hotspot formiert, welcher sich in allen Raumkoordinaten gleichermaßen ausdehnt. Einhergehend mit Expansion des Hotspots verläuft die Reaktionsfront im EHS Material, welche als Kugelschale für die jeweils resultierende temperaturabhängige Reaktion (siehe

Kapitel 4.10) dargestellt wird. Das sich während der Hotspotbildung einstellende Temperaturprofil im EHS-Material kann unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften vereinfacht durch folgende Gleichung beschrieben werden [81]:

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_{Leit} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + Q_{em} + (\Delta H_R) \frac{\partial c}{\partial t} \quad (60)$$

mit ρ = Dichte [kg/m³]
 t = Zeit [s]
 Q_{em} = Elektromagnetische Wärmequellendichte [W/m³]
 ΔH_R = Reaktionsenthalpie [J/kg]
 c = Massenkonzentration [kg/m³]

Das Zentrum des Hotspots wird in Gleichung 60 als interne Wärmequelle durch den Term der elektromagnetischen Wärmequellendichte Q_{em} wiedergegeben, welche der absorbierten Mikrowellenenergie bzw. Verlustleistungsdichte (Gleichung 49) entspricht. Die aus dem endothermen Reaktionsverlauf der Entschwefelung des EHS-Materials resultierende Wärmesenke wird durch den Term $(\Delta H_R) \frac{\partial c}{\partial t}$ ausgedrückt. Nach einfügen des Laplace-Operators und der Verlustleistungsdichte kann die Gleichung zur Beschreibung des Temperaturprofils im EHS-Material wie folgt zusammengefasst werden:

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_{Leit} \cdot \Delta T + 2 \pi f \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon''_{eff} \cdot E^2 + (\Delta H_R) \frac{\partial c}{\partial t} \quad (61)$$

Die Entschwefelungsreaktion des EHS-Material ist einem thermischen Zerfall des EHS-Materials gleichzusetzen und folglich als Reaktion 1. Ordnung einzustufen. Unter Annahme einer homogenen Reaktion gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit r_G :

$$r_G = \frac{dc}{dt} = -k_1 \cdot c \quad (62)$$

mit r_G = Reaktionsgeschwindigkeit [s⁻¹]
 k_1 = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 1.Ordnung [1/s]

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional zur Konzentration des EHS-Materials und abhängig von der Temperatur. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k wird durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (63)$$

mit k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [-]
 A = präexponentieller Faktor [-]
 R = universelle Gaskonstante [J/mol K]

Die Arrhenius-Gleichung gilt unter der Voraussetzung, dass A und E_a temperaturunabhängig sind.

In Analogie zur Wärmeleitung kann die Diffusion der gasförmigen Reaktionsprodukte H_2O und SO_3 aus den sich jeweils einstellenden kugelschalenartigen Reaktionszonen in radialer Richtung wie folgt berechnet werden:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_k \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (64)$$

mit D_k = Diffusionskoeffizient [m^2/s]
 r = Raumkoordinate [m]

Unter Annahme dass die Stoffeigenschaften konstant sind und der Diffusionskoeffizient konzentrationsunabhängig ist, wird Gleichung 64 für folgende Anfangs- und Randbedingungen gelöst:

Anfangsbedingung:	$c = c_\alpha$	für $t = 0$ und $0 \leq r < R$
Randbedingungen:	$c = c_0$	für $t \geq 0$ und $r = R$
	$\partial c / \partial r = 0$	für $t \geq 0$ und $r = 0$

Damit ergibt sich folgende Lösung von Gleichung 64 in dimensionsloser Form [82]:

$$\xi(r, t) \equiv \frac{c(r, t) - c_0}{c_\alpha - c_0} = -\frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin\left(\frac{n \pi r}{R}\right) \exp\left(-\frac{D_k n^2 \pi^2 t}{R^2}\right) \quad (65)$$

mit ξ = Konzentration [-]
 R = Radius [m]

Für $t \rightarrow \infty$ verschwindet der Exponentialausdruck, so dass $c_A = 0$ wird, der Stofftransport abgeschlossen und das System im Gleichgewicht ist.

In wiederholenden Versuchen mit unterschiedlicher Probengeometrie (siehe Kapitel 7.1.5) wurde festgestellt, dass der Abtransport der gasförmigen Reaktionsprodukte H_2O und SO_3 aus dem EHS-Material unabhängig von der Probengeometrie ist und sehr schnell erfolgt. Für das betrachtete System kann festgestellt werden, dass die Entschwefelungsreaktion des EHS-Materials nicht durch den Abtransport bzw. Diffusion der gasförmigen Reaktionsprodukte limitiert wird und daher als nicht diffusionskontrolliert eingeordnet werden kann.

Zur Charakterisierung des Hotspotmaterials wurden XRD-Messungen mit Hotspotmaterial durchgeführt. In Abb. 35 ist das Röntgendiffraktogramm für magnetisches Hotspotmaterial dargestellt.

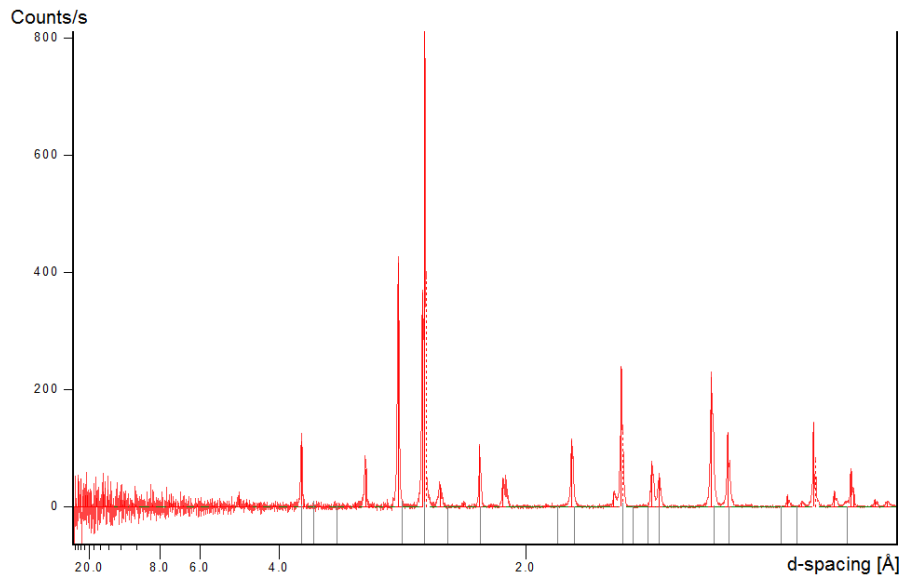


Abb. 35: Röntgenbeugungsbild von magnetischem Hotspotmaterial

Durch Röntgendiffraktometrie konnte das magnetische Hotspotmaterial als Phasengemisch aus Hämatit und Magnetit identifiziert werden. Bei Erreichen von Temperaturen oberhalb von 1050 °C treten Sintereffekte auf und es kommt zur einer Verdichtung des Hotspotmaterials gegenüber des umgebenden Probenbereichs. Im Allgemeinen können bei oxidischen Feststoffen bei Erreichen von etwa 70 % - 80% der Schmelztemperatur Sintervorgänge beobachtet werden. In diesem Temperaturbereich erreicht die Oberflächenselbstdiffusion ein so hohes Ausmaß, dass die nicht diffundierten, in gittermäßiger Ordnung ortsfestgebundenen Oberflächenatome in den Zustand der bewegten Unordnung umklappen [74]. In Abb. 36 sind REM-Aufnahmen von Hämatit, welches aus dem Hotspot von mikrowellenbehandeltem EHS-Material entnommen wurde, dargestellt. Die in Abb. 36 gewählten Bezeichnungen a) und b) beziehen sich auf den jeweiligen Maßstab der REM-Aufnahme, die Bezeichnungen I) und II) beziehen sich auf unterschiedliche Vergrößerungsbereiche innerhalb der untersuchten Hotspotmaterialprobe. Der in Abb. 36 IIb) dargestellte Probenbereich weist eine deutlich verstärkte Sinterung auf, was auf eine höhere Temperaturentwicklung während der Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials zurückzuführen ist.

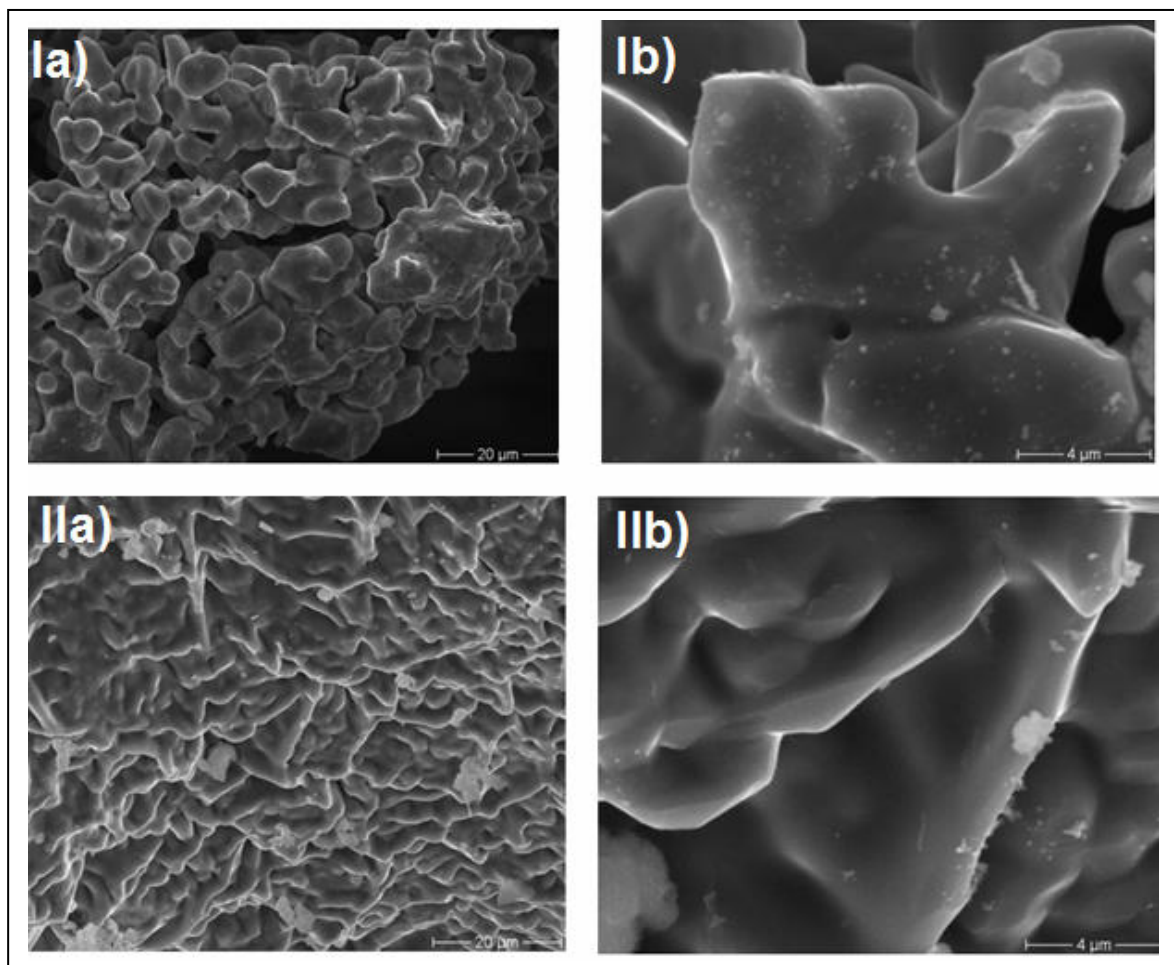
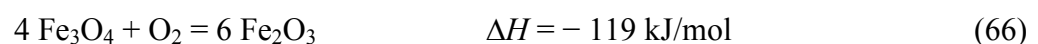


Abb. 36: REM-Aufnahmen von nichtmagnetischem Hotspotmaterial (Erläuterung im Text)

Forsmo et al. [76] beobachteten an Grünpellets aus Magnetit-Eisenerz einsetzende Sinterungseffekte bereits ab 950 °C, wobei eine Proportionalität zwischen der Feinheit des Pelletiergutes und des Sinterungsgrades festgestellt wurde. Da bei Messungen der Kerntemperatur im Hotspotbereich des EHS-Materials während der Mikrowellenbehandlung die maximal erfassbare Temperatur von 1050 °C überschritten wurde, können keine gesicherten Aussagen zur Temperaturentwicklung im Hotspot gemacht werden. Bei Temperaturen oberhalb von 1050 °C kommt es im Hotspotmaterial unter oxidierenden Atmosphärenbedingungen zur partiellen Umwandlung von Magnetit zu Hämatit:



Da es sich bei der Oxidation von Magnetit um eine exotherme Reaktion handelt, wird der Effekt der Hotspotformation durch die freigesetzte Wärme noch intensiviert. Nach [76] findet die Oxidation von Magnetit-Eisenerzpellets zu Hämatit im Temperaturbereich von 1100 °C bis 1200 °C statt, wobei die maximale Oxidationsrate bei 1100 °C anzusiedeln ist.

Grebe et al. [70] haben bei der Reduktion von Eisenerzpellets aus Magnetit bei Temperaturen von 1100 °C in Anwesenheit von kleinsten Mengen gasförmigen Schwefels im Reduktionsgas die Bildung von lang gestreckten faserartigen Eisenstrukturen nachgewiesen, welche sich nach Aufmahlung durch ungewöhnliche Eigenschaften u. a. einer sehr geringen Schüttdichte von 0,3 – 0,7 g/cm³, auszeichnen und Anwendung als Füllmaterial in Kunststoffen zur Steuerung der physikalischen und chemischen Eigenschaften finden. Beim Reduktionsprozess scheidet sich das metallische Eisen nicht schalenartig auf der Teilchenoberfläche aus, sondern wächst in gerichteter Form senkrecht aus der Kornoberfläche heraus. Bei der technischen Herstellung dieses faserartigen Eisenpulvers kann durch Zumischen von Kohle als Kohlenstoffträger und Zumischen von Kiesabbrand als Schwefel-Träger das erforderliche Reduktionsgas in der Oxidschüttung selbst erzeugt werden, wobei für ein faserartiges Wachstum wenige ppm gasförmigen Schwefels im Reduktionsgas ausreichen [70]. In Abb. 37 sind REM-Aufnahmen dieses faserartigen Eisens und REM-Aufnahmen von Material, welches dem Hotspot von mikrowellenbehandelten EHS-Material entnommen wurde, vergleichend gegenübergestellt.

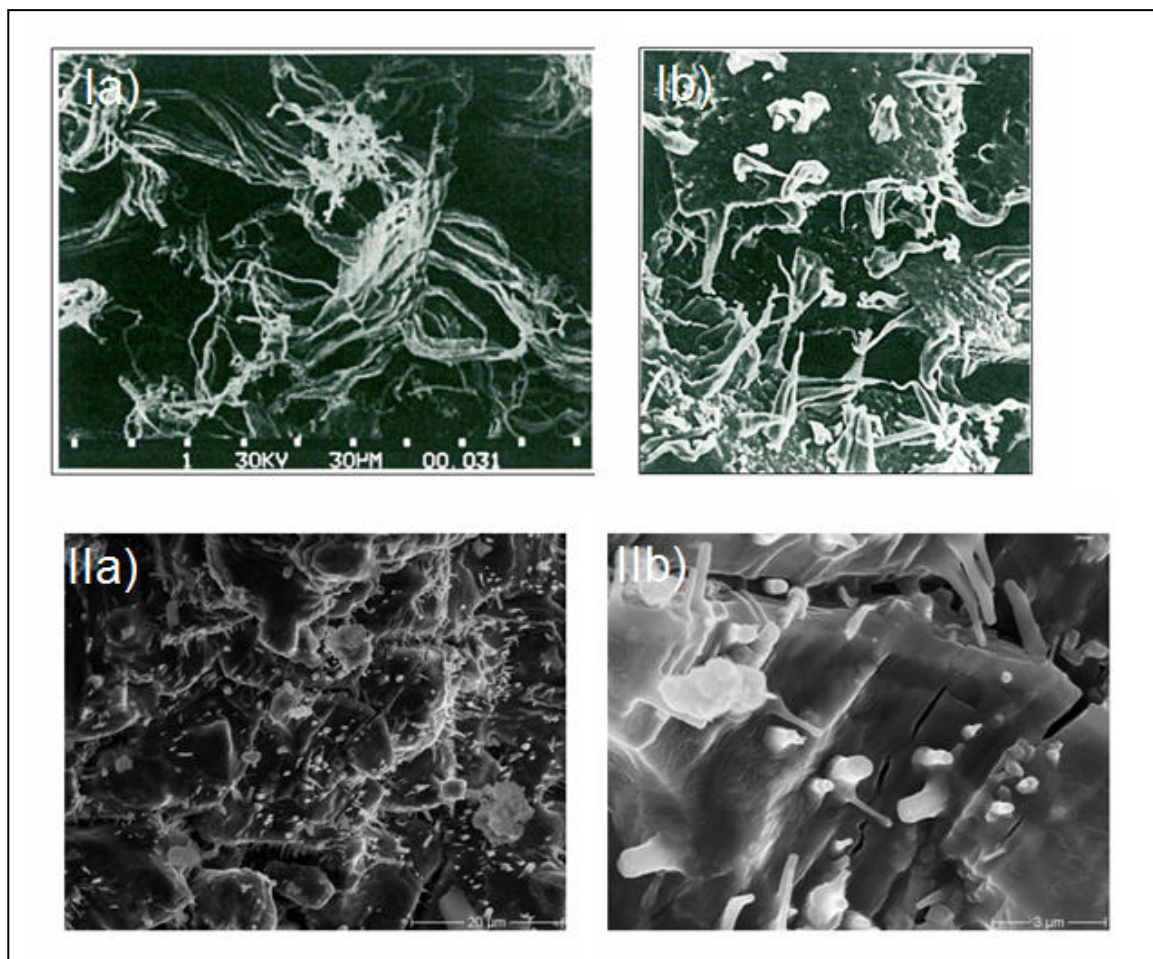


Abb. 37: REM-Aufnahmen von faserartigem Eisen (Ia & Ib) [70] und nicht-magnetischem Hotspotmaterial aus der Mikrowellenbehandlung von EHS-Material (IIa & IIb)

Analog zu Abb. 36 beziehen sich die in Abb. 37 gewählten Bezeichnungen a) und b) auf den jeweiligen Maßstab der REM-Aufnahme und die Bezeichnungen I) und II) auf unterschiedliche Vergrößerungsbereiche innerhalb der untersuchten Materialprobe. Der in Abb. 37 IIb) dargestellte Probenbereich unterscheidet sich deutlich von den in Abb. 36 dargestellten gesinterten Oberflächen und weist orthogonal zur Oberfläche austretende stachelartige Strukturen auf, welche in ihrer Erscheinung den Fasern aus metallischen Eisen (Abb. 37 Ia und 37 Ib) sehr nahe kommen. Da das bei der Entschwefelungsreaktion freigesetzte SO_3 in Teilbereichen der Probenschüttung des EHS-Materials reduzierende Bedingungen nach sich zieht und bei entsprechend hohen Temperaturen thermisch zerfällt, könnte eine mögliche Erklärung für das Vorhandensein dieser frappanten Oberflächenstruktur die Reduktion von Hämatit bzw. Magnetit zu metallischen Eisen in Anwesenheit von gasförmigen Schwefel sein. Aufgrund des geringen Mengenanteils dieser Probenbereiche im Hotspotmaterial konnte metallisches Eisen durch chemische Analysen nicht nachgewiesen werden. Das Hotspotmaterial zeigt vereinzelt Bereiche, welche sich durch ein erhöhtem Reflexionsverhalten gegenüber dem umliegenden Material auszeichnen, so dass auf einen Anteil an metallisches Eisen im Hotspot geschlossen werden kann. Die nachgewiesenen Eisengehalte von magnetischem und nichtmagnetischem Hotspotmaterial variierten im Bereich zwischen 65 % und 67 %, wobei der Sulfatgehalt vollständig abgespalten wurde.

7.1.8.1 Magnetit

Magnetit besteht aus zwei- und dreiwertigen Eisenionen, welche kristallographisch gleichwertige Gitterplätze in der inversen Spinellstruktur $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]\text{O}_4$ besetzen. Aufgrund dieser Konstellation können sich Elektronen von den zweiwertigen zu den dreiwertigen Eisenionen bewegen, ohne dass eine Veränderung im Energiezustand auftritt. In der Hochtemperaturphase ($T > 120 \text{ K}$) zählt Magnetit zu den elektrischen Halbleitern, wobei mit zunehmenden Temperaturen die Leitfähigkeit steigt. Unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes entsteht durch die springenden Elektronen ein fortgesetzter Valenzwechsel, wobei durch das Wandern der Elektronen ein Leitungsstrom verursacht wird [78]. Im Mikrowellenfeld zeigt Magnetit aufgrund ferromagnetischer Resonanz sehr gute Ankopplungseigenschaften und schnelle Aufheizraten und ist damit prädestiniert für den Einsatz als Suszeptormaterial im Mikrowellenerwärmungsprozess von EHS-Material.

7.1.9 Verfahrenskonzept zur Mikrowellenbehandlung von EHS-Material

Im Folgenden wird das Verfahrenskonzept zur Entschwefelung des EHS-Materials durch Mikrowellen der Frequenz 2,45 GHz, welches aus den Erkenntnissen der vorgestellten Ergebnisse sowie aus diversen Einzelversuchsreihen zur Verfahrenskonzipierung abgeleitet wurde, erörtert. Das Verfahrensschema zur Mikrowellenbehandlung von EHS-Material ist in Abb. 38 schematisch dargestellt.

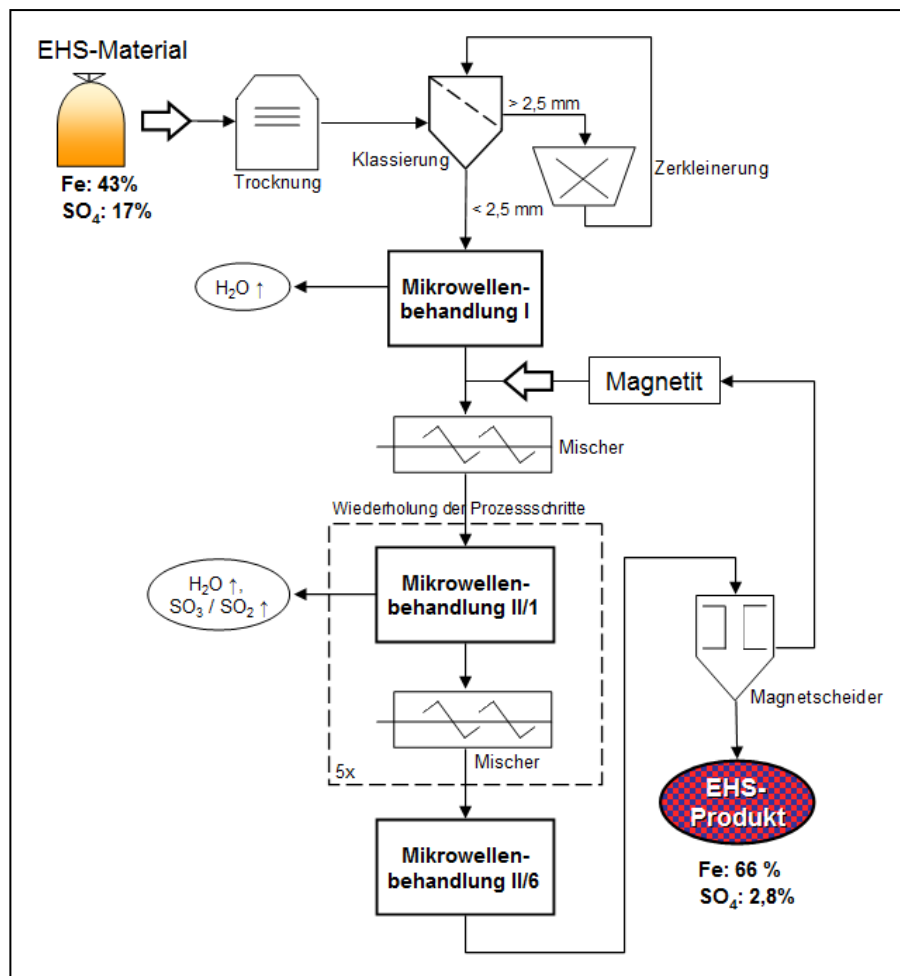


Abb. 38: Verfahrensschema zur Mikrowellenbehandlung von EHS-Material

Die Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials erfolgt diskontinuierlich in mehreren Behandlungsschritten mit zwei unterschiedlichen Mikrowellenbehandlungsstufen, welche sich in der Mikrowellenleistung und Behandlungsdauer unterscheiden. Im ersten Prozessschritt wird das EHS-Rohmaterial bei 105 °C getrocknet und das physikalisch gebundene Wasser entfernt. Anschließend wird durch Zerkleinerung und Klassierung die Fraktion < 2,5 mm für die weiteren Prozessschritte bereit gestellt. In der darauf folgenden Mikrowellenbehandlungsstufe I wird das getrocknete EHS-Material bei einer Behandlungsdauer von ca. 3,5 Minuten mit einer Leistung von 2720 W behandelt. Als Folge dieser Mikrowellen-

behandlung stellen sich in der Probenschüttung Kerntemperaturen von ca. 260 °C ein, womit das Abspalten des Kristallwasseranteils von Schwertmannit und das Abspalten des Konstitutionswasseranteils von Goethit initiiert und als Wasserdampf im Applikationsraum freigesetzt wird. Durch eine Reihe von Wiederholungsversuchen konnte verifiziert werden, dass diese erste Entwässerungsreaktion nach einer Behandlungszeit von 3,5 Minuten vollständig abgeschlossen ist.

Im nächsten Mikrowellenbehandlungsschritt wird das teilentwässerte EHS-Material mit magnetischem Hotspotmaterial (Magnetit), welches aus zuvor durchgeführten Mikrowellenbehandlungen von EHS-Material generiert wurde, im definierten Mischungsverhältnis homogen durchmischt. Das beigemengte Magnetit wirkt als Suszeptor und verbessert die Ankopplungseigenschaften des teilentwässerten EHS-Materials signifikant. Die nächsten Mikrowellenbehandlungsschritte können daher mit verringerter Mikrowellenleistung durchgeführt werden und zählen zur Mikrowellenbehandlungsstufe II.

Die weitere Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials findet in Abhängigkeit von der Entschwefelung bzw. definierten Hotspotformation innerhalb der Probenschüttung in zwei Leistungsstufen statt. Bis zum Einsetzen der Entschwefelung wird die EHS-Magnetit-Mischung mit einer Mikrowellenleistung von 2040 W behandelt. Sobald die Entschwefelung unter Freisetzung von SO_3 einsetzt, wird die Mikrowellenleistung um 50 % reduziert und die EHS-Magnetit-Mischung mit einer Mikrowellenleistung von 1020 W behandelt (siehe auch Abb. 30). Dabei wird ein definierter Hotspot innerhalb des Probevolumens aus vollständig entschwefeltem EHS-Material erzeugt. Die Mikrowellenbehandlung mit der Leistung von 2040 W, welche zur Initiierung der Entschwefelung des EHS-Materials eingesetzt wird, beträgt ca. 2,5 Minuten. Der Zeitraum der darauf folgenden Mikrowellenbehandlung während der Entschwefelung, welche mit einer Leistung von 1020 W durchgeführt wird, beläuft sich auf ca. 5 Minuten. Anschliessend wird die EHS-Magnetit-Mischung durchmischt und die Prozessschritte der Mikrowellenbehandlungsstufe II wiederholt. Die Anzahl der Wiederholungszyklen ist abhängig von der Masse der EHS-Magnetit-Mischung. Im Rahmen der durchgeführten Mikrowellenversuche, welche mit einer Masse von 120 g durchgeführt wurden, wurde die Mikrowellenbehandlungsstufe II sechs Mal wiederholt. Nach Abkühlen der EHS-Magnetit-Mischung wird der magnetische Anteil aus dem EHS-Mikrowellenprodukt abgetrennt und steht für weitere Mikrowellenbehandlungen zur Verfügung.

Die Reaktions- bzw. Zerfallsprodukte des EHS-Materials, die als Folge der mehrfachen Mikrowellenbehandlung im teilentwässerten und sulfatreduzierten EHS-Material als Rückstand verbleiben, sind in Abb. 39 in Abhängigkeit von Temperatur dargestellt. Zudem wird in Abb. 39 die farbliche Veränderung des EHS-Materials nach verschiedenen Mikrowellenbehandlungsschritten illustriert.

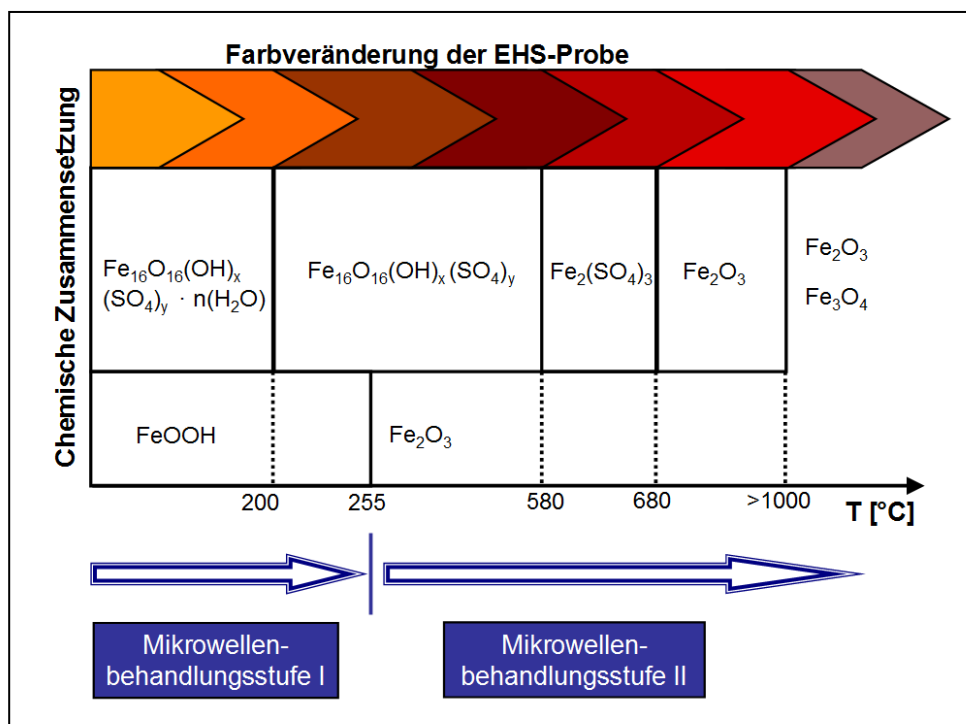


Abb. 39: Schematische Darstellung der farblichen Veränderung von EHS-Material nach mehrfacher Mikrowellenbehandlung sowie der resultierenden Zerfalls- und Zwischenprodukte in Abhängigkeit von der Temperatur und Mikrowellenbehandlungsstufe

Eine Entschwefelung des EHS-Materials ist stets mit einer farblichen Veränderung von ocker über braun zu rot und Grautönen verbunden. Die farbliche Veränderung der mikrowellenbehandelten EHS-Probe resultiert aus den jeweiligen Farbenanteilen der vorliegenden Teil- und Zwischenprodukte des thermischen Zerfalls in Abhängigkeit von der Mikrowellenfeldstärkeverteilung bzw. Temperaturverteilung innerhalb der Probenschüttung. Die farbliche Erscheinung des EHS-Materials korrespondiert mit dem Hämatit- und Sulfatanteil und kann somit als Indikator für die Entschwefelung des EHS-Materials herangezogen werden. Hier verhält sich der Sulfatanteil umgekehrt proportional zum Rotanteil des resultierenden Zerfallsproduktes. Nach der mehrfachen Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials liegt ein Vielstoffgemisch vor. Im Verlauf der weiteren Mikrowellenbehandlung und der daraus resultierenden Temperaturverteilung in der Probenschüttung kommt es zur weiteren Zerfallsreaktionen der vorliegenden Zwischenprodukte, wobei diese im ähnlichen Temperaturfenster (450-680 °C) ablaufen und es so zu einer Überlagerung der einzelnen Zerfallsreaktionen kommt.

Aufgrund der dargestellten gleitenden Reaktionen kann der Umsatz der Entschwefelung nicht durch eine bestimmte Temperatur, sondern durch einen Temperaturbereich determiniert werden. Die Reduktion des Sulfatgehaltes in Abhängigkeit von den Mikrowellenbehandlungsschritten kann durch den Quotienten aus dem Sulfatgehalt der mikrowellenbehandelten EHS-

Probe und dem Sulfatgehalt des EHS-Ausgangsmaterial im so genannten Sulfat-Reduktionsgrad (SRG) wie folgt dargestellt werden:

$$SRG = \left(\frac{SO_{4\ EHS} - SO_{4\ EHS-MW}}{SO_{4\ EHS}} \right) \cdot 100 = \left(\frac{\Delta SO_4}{SO_{4\ EHS}} \right) \cdot 100 \quad [\%] \quad (67)$$

Das sulfatreduzierte EHS-Mikrowellenprodukt weist nach dem beschriebenen Mikrowellenbehandlungsverfahren einen Sulfatgehalt von 2,8 % gegenüber dem EHS-Ausgangsmaterial von 17 %, auf. Durch das vorgeschlagene Mikrowellenbehandlungskonzept kann somit ein SRG von 83,5 % realisiert werden.

$$SRG_{Mikrowellenverfahren} = \left(\frac{\Delta SO_4}{SO_{4\ EHS}} \right) \cdot 100 = \left(\frac{14,2}{17} \right) \cdot 100 = 83,5 \quad \%$$

Auf eine Bilanz der Gaswäsche wurde verzichtet, da sich diese aufgrund des Feststoffaustrages (siehe Kapitel 8.1.) und der damit verbunden Ablagerungen in den Abgas-schläuchen nur fehlerbehaftet aufstellen lässt.

Aufgrund der bei Temperaturen oberhalb von 1050 °C auftretenden Sintereffekte verschiebt sich die Partikelgrößenverteilung des mikrowellenbehandelten EHS-Produktes erwartungsgemäß hin zu gröberen Bereichen. Für eine weitere Verwertung des EHS-Mikrowellenproduktes als Pigment ist eine Reduzierung der Partikelgrößenverteilung erforderlich. Im Labormaßstab wurden durch Aufmahlung mit Hilfe einer Achatmörsermühle und anschließender Klassierung die Fraktion < 100 µm für die Verwertung als Pigment zur Einfärbung von Feinsteinzeugfliesen bereitgestellt. Die Ergebnisse der Verwertungsversuche sind im Kapitel 9.2 dargestellt.

7.2. Konventionelle thermische Behandlung von EHS-Material im Drehrohrofen

Um das Verfahren zur Mikrowellenbehandlung von EHS-Material einer konventionellen Erwärmung gegenüberzustellen, wurden experimentelle Untersuchungen zur thermischen Behandlung von EHS-Material im Drehrohrofen durchgeführt. Neben der thermischen Behandlung von EHS-Material unter Normalbedingungen mit Umgebungsluft wurde auch der Einfluss einer inerten Atmosphäre auf die Entschwefelungsreaktion untersucht. Die thermische Behandlung des EHS-Materials erfolgte gemäß Kapitel 7.2.1. innerhalb eines Heizgutcontainers mit konstanter Umdrehungsgeschwindigkeit in Gleitbewegung. Ein Ansatzverhalten, Anbacken des EHS-Materials an der Heizgutcontainerwand oder Sticking konnte während keiner der im Folgenden beschriebenen Erwärmungsversuche verzeichnet werden.

7.2.1 Versuchsaufbau der Drehrohrofenanlage

Die experimentellen Untersuchungen zur konventionellen Wärmebehandlung des EHS-Materials wurden mit einem indirekt elektrisch beheizten Drehrohrofen (DRO) der Firma *HTM Reetz* durchgeführt. In Abb. 40 ist der Versuchsaufbau der Drehrohrofenanlage schematisch dargestellt.

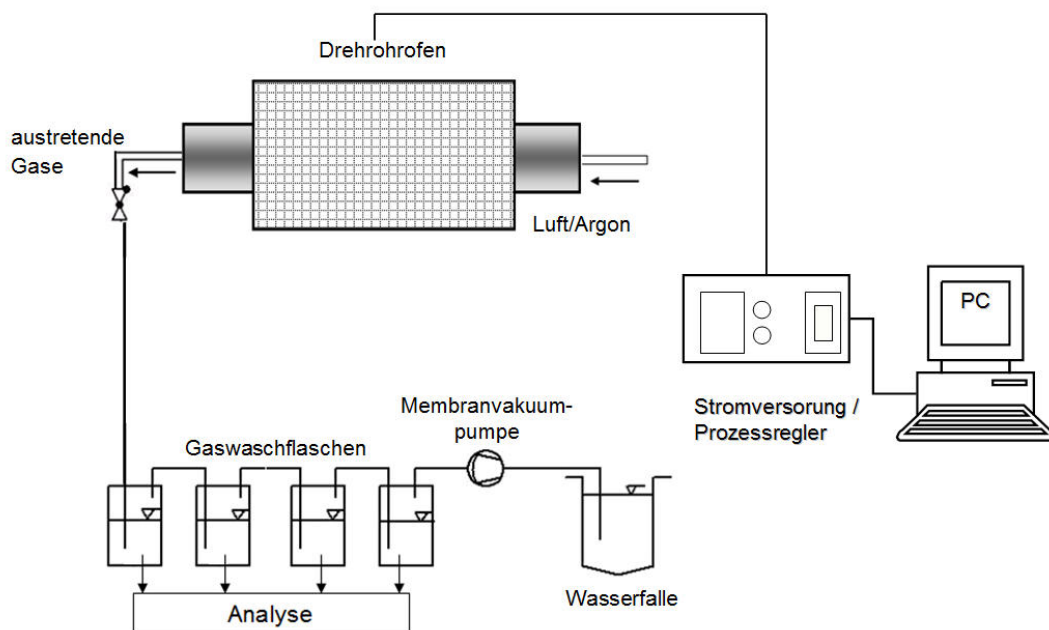


Abb. 40: Schematische Darstellung der Drehrohrofenanlage

Der Reaktor des Drehrohrofens besteht aus einem Quarzglasrohr, welches von einer klappbaren Heizeinheit umschlossen und erwärmt wird. Die Heizeinheit besteht aus in Isoliermaterial eingefasste Heizwendeln, welche über die Oberfläche der Innenwand homogen verteilt sind. Das Quarzglasrohr hat eine Wandstärke von 2,5 mm und weist bei einen

Innendurchmesser von 150 mm und einer Länge von 1200 mm eine zentral beheizte Länge von 500 mm auf. Die beiden Enden des Quarzglasrohres sind mit Flanschringen versehen und werden von Metallpratzen mit Lagern verbunden. Der Antrieb des Reaktors erfolgt mit einem Getriebemotor, wobei die Kraftübertragung mit einem Zahnriemen erfolgt. Die Drehzahl wird mit einem Frequenzumrichter gesteuert und kann über ein Potentiometer stufenlos im Bereich von 10 bis 120 rpm eingestellt werden.

Die thermische Behandlung des Probenmaterials erfolgt in einem zylinderförmigen Heizgutcontainer aus Stahlblech, welcher in der Mitte des Quarzglasrohres platziert und über zwei Stopfen formschlüssig mit den Flanschringen verbunden wird. Im Innern des Heizgutcontainers ist eine Mitnehmerleiste angebracht, welche eine kontinuierliche Durchmischung des Probenmaterials während des Betriebs gewährleistet. Eine beidseitige Drehdurchführung ermöglicht eine Gasein- und Gasausleitung in den Reaktionsraum. Die zugeführte Gasmenge kann über zwei rechnergesteuerter Strömungsregler (Massflowcontroller/MFC) entweder mit einem Volumenstrom bis zu 100 ml/min (MFC 1) oder bis zu 5 l/min (MFC 2) eingestellt werden. Die Messung der Heiztemperatur erfolgt mit einem Thermoelement (T1) vom Typ K, welches sich in der Mitte der Heizeinheit befindet und einen Temperaturbereich von -200°C bis 1050°C mit einer Toleranz von $\pm 2,2^{\circ}\text{C}$ bei Temperaturen oberhalb von 600°C erfasst. Zur Erfassung der Reaktorinnentemperatur ist ein weiteres Thermoelement (T2) des gleichen Typs über die Drehdurchführung von der Gaseintrittsseite in den Heizgutcontainer eingeführt. Die Regelung der Reaktortemperatur kann entweder über T1 oder T2 erfolgen. Um einer Kondensation der Reaktionsgase im nichtbeheizten Bereich des Quarzglasrohres entgegenzuwirken, ist in der Drehdurchführung der Abgasseite eine Abgasheizung eingesetzt, welche im Dauerbetrieb bis zu 200°C gefahren werden kann.

Die Regelung der Reaktortemperatur, der Abgasheizungstemperatur sowie der MFCs erfolgt über eine zentrale Steuereinheit mit PID-Regler der Firma *PMA* vom Typ KS98. Der PID-Regler ist mit einem PC verbunden und kann über eine herstellereigene Software angesteuert werden. Die Software dient zudem zur Messwerterfassung, Visualisierung und Protokollierung der Messdaten. Die austretenden Gase werden mit der in Kapitel 7.1.1 beschriebenen Vorrichtung zum Auffangen von Reaktionsgasen gereinigt und gelöst. Die Heizzone kann mit einer maximalen Aufheizrate von 20 K/min bis zu einer Temperatur von 1150°C betrieben werden. Da es allerdings im Temperaturbereich um 1110°C zur Kristallitisierung des Quarzglases kommen kann, wird vom Hersteller eine maximale Dauerarbeitstemperatur von 900°C empfohlen.

7.2.2 Thermische Behandlung von EHS-Material unter Normalbedingungen

Um die konventionelle thermische Behandlung von EHS-Material im Drehrohrföfen mit der dielektrischen Erwärmung im Mikrowellenofen vergleichen zu können, wurden Erwärmungsversuche zur thermischen Behandlung von EHS-Material mit Betriebstemperaturen von 900°C bis 1000°C unter Normalbedingungen mit Umgebungsluft durchgeführt. Die thermische

Behandlung des getrockneten, zerkleinerten und klassierten EHS-Materials $< 2,5$ mm erfolgte jeweils mit einer Behandlungszeit von 75 Minuten.

Grundsätzlich kann festgestellt werden, dass sich das EHS-Material aufgrund des hohen Primärpartikelanteils von $50 \% < 50 \mu\text{m}$ sehr leicht fluidisieren lässt. Bei Temperaturen zwischen 150°C bis 250°C kommt es während der Abspaltung des Kristallwasseranteils von Schwertmannit und der Abspaltung des Konstitutionswasseranteils von Goethit unter Freisetzung von Wasserdampf aufgrund der leicht fluidisierbaren Eigenschaft des EHS-Materials verstärkt zum Feststoffaustrag aus dem Heizgutcontainer und zur Anreicherung des Materials zwischen Abgasrohr und Abgasheizung. Bei weiterer thermischer Behandlung des EHS-Materials kommt es zu chemischen Reaktionen zwischen dem austretenden Schwefeltrioxid und dem ausgetragenen, entwässerten EHS-Material sowie zur Akkumulation von Eisen-Schwefelverbindungen im Abgasrohr. Einhergehend mit der Anlagerung verringern sich der Abgasrohrquerschnitt und die Abgasabführung aus dem Reaktionsraum. Durch die daraus resultierende verlängerte Verweilzeit des Schwefeltrioxids im Reaktionsraum kommt es zur Sauerstoffuntersättigung und zur partiellen Bildung von grauem, plättchenförmigem ferromagnetischem Eisenoxid mit einem durchschnittlichen Massenanteil von 11% im behandelten Produkt. Auf der Unterseite dieses plättchenförmigen Eisenoxids haftet rotes, schwefelhaltiges Material. Für diese Eisenoxide wurden ein S-Gehalt von 1,9% und ein Fe-Gehalt von 56% nachgewiesen.

Durch konstante Spülung zur Erzeugung eines gerichteten Volumenstromes konnte der beschriebene Effekt der verlängerten Verweilzeit des freigesetzten Schwefeltrioxids im Reaktionsraum und die damit verbundene Bildung verschiedener Eisenschwefelverbindungen verhindert werden.

Unter konstanter Spülung mit Luftsauerstoff erfolgt die vollständige Entschwefelung und Stoffumwandlung des EHS-Materials ohne die Bildung von ferromagnetischen Eisenoxid- oder Magnetitphasen. Das nach thermischer Behandlung bei 900°C entschwefelte EHS-Produkt weist Fe-Gehalte zwischen 64 - 68 % auf.

Bei Erwärmungsversuchen von EHS-Material mit einer Behandlungstemperatur von 1000°C bildet sich als besondere Mineralmodifikation neben rotem Hämatit noch eine graue Hämatitmodifikation, welche sich wahrscheinlich dem Mineral Spekularit zuordnen lässt. In dieser grauen Eisenoxidmodifikation treten Sintereffekte auf (siehe Anhang, Bild 15). Der nachgewiesene Fe-Gehalt dieses grauen Hämatits lag bei 68 %.

7.2.3 Thermische Behandlung von EHS-Material unter inerten Bedingungen

Um den Einfluss einer inerten Atmosphäre auf den Entschwefelungsprozess des EHS-Materials zu untersuchen, wurden Versuche mit Argon als Spülgas bei einer Behandlungstemperatur von 900°C durchgeführt. Der Volumenstrom wurde während der Aufheizphase bis zum sichtbaren Austritt von Schwefeltrioxid auf 1,4 l/min konstant gehalten. Um keinen Überdruck innerhalb des Reaktionsraumes zu erzeugen, wurde während der Entschwefelung des EHS-Materials der Volumenstrom auf 0,7 l/min reduziert. Nach abgeschlossener

Entschwefelung und Abkühlen des Materials wurde der Volumenstrom wieder auf 1,4 l/min erhöht und so die Atmosphäre im Reaktionsraum ausgewechselt. Durch die Spülung des Reaktionsraumes mit Argon konnten die Versuchsbedingungen im Vergleich zu den Versuchen unter Normalbedingungen verbessert werden. Bei Versuchen mit Umgebungsluft als Reaktionsatmosphäre kondensierte Wasserdampf im Verbindungsschlauchstück Abgasrohr-Gaswaschflasche. Die Kondensation im Schlauchstück sowie Anlagerungen von EHS-Material und Eisen-Schwefelverbindungen im Abgasrohr konnten durch den gerichteten Volumenstrom der Argongasspülung minimiert werden.

Das nach thermischer Behandlung bei 900°C unter inerten Bedingungen entschwefelte EHS-Produkt weist Fe-Gehalte zwischen 65 % - 68 % auf und unterscheidet sich damit im Fe-Gehalt nicht von dem unter Umgebungsluft erzeugten sulfatfreien EHS-Produkt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass durch die thermische Behandlung von EHS-Material im Drehrohrofen mit einer Behandlungstemperatur von 900°C und einer Behandlungszeit von 75 Minuten ein homogenes schwefelfreies Produkt, welches vornehmlich aus Hämatit besteht, erzeugt werden kann. Der Vergleich der EHS-Produkte aus der thermischen Behandlung bei 900 °C und aus dem vorgestellten Verfahren zur Mikrowellenbehandlung von EHS-Material zeigt, dass lediglich bei der konventionellen thermischen Erwärmung ein homogenes sulfatfreies Produkt erzeugt wird. Da es während der Mikrowellenbehandlung von EHS-Material in Abhängigkeit von der Mikrowellenfeld-dichte- und -verteilung bzw. der Temperaturverteilung innerhalb der Materialschüttung zur Bildung von Hämatit, Magnetit und Eisensulfatverbindungen kommt, liegt nach Abtrennung der Magnetitphase ein sulfatreduziertes EHS-Produkt vor. In Kapitel 8 werden die beiden Verfahren eingehend diskutiert.

Aus dem entschwefeltem EHS-Produkt aus der thermischen Behandlung bei 900 °C wurden nach Aufmahlung mit Hilfe einer Achatmörsermühle und anschließender Klassierung in einem Spiralwindsichter der Firma *Nippon Pneumatic* Produktfraktionen < 100 µm und < 50 µm für weitere Untersuchungen zur Applikation als Pigment bereitgestellt. Die Ergebnisse der Verwertungsversuche sind Kapitel 9 dargestellt.

7.3 Pelletierung von sulfatfreien EHS-Material

Um eine mögliche Verwendung des entschwefelten EHS-Materials als Eisenrohstoff im Hochofenprozess zu überprüfen, wurden Pelletiertests zur Erzeugung von Pellets aus sulfatfreiem EHS-Material durchgeführt. Neben den chemischen Anforderungen müssen Pellets auch den Ansprüchen an Druck- und Zerfallsfestigkeiten (siehe Kapitel 5) genügen. Für die Pelletierung wurde sulfatfreies EHS-Material, welches bei 900 °C im Drehrohrofen thermisch behandelt wurde, mit einer Partikelgröße < 2,5 mm verwendet. Die Pelletierungsversuche wurden in einer rotierenden Trommel mit Wasser als Bindemittel durchgeführt. Bei diesem Verfahren lagern sich die Partikel zu annähernd kugelförmigen Agglomeraten an, sofern die Haftkräfte größer als die trennenden Kräfte sind [72]. In Abb. 41 sind klassierte, trockene Grünpellets sowie bei 1250 °C gehärtete Pellets dargestellt.

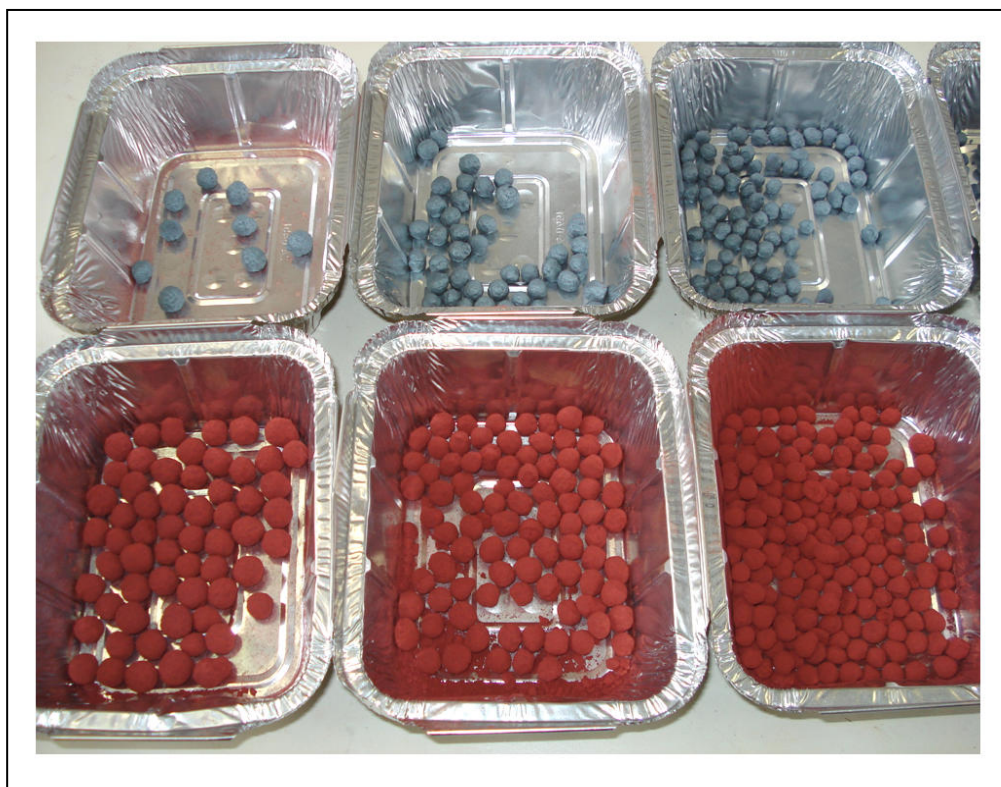


Abb.41: oben: bei 1250°C gehärtete Pellets mit Pelletdurchmesser >12,5 mm, 12,5 – 10 mm und 10 – 8 mm (v.l.n.r.); unten: getrocknete Pellets aus entschwefeltem EHS-Material mit Pelletdurchmesser >12,5 mm, 12,5-10 mm und 10 -8 mm (v.l.n.r.)

Als Pelletiertrommel wurde eine Messingblechdose mit einem Durchmesser von 160 mm und einem Volumen von 6 l verwendet, welche auf einem Rollenbock mit einer Neigung von etwa 10° platziert wurde. Durch Variation des Trommelvolumens, der Drehzahl, Bedüsung mit Wasser sowie durch Zusatz von 0,7 % Bentonit als Bindemittel konnten Pellets mit Durchmessern im Bereich 13 mm – 8 mm hergestellt werden. Zur Bestimmung des Wassergehalts wurden die feuchten Pellets (Grünpellets) anschließend bei 105 °C getrocknet. Der ermittelte Wassergehalt der Grünpellets lag im Durchschnitt bei 24 %. Anschließend wurden die getrockneten Grünpellets im Kammerofen bei 1250 °C bzw. bei 1300 °C gebrannt. Beim Pelletbrennen laufen Vorgänge wie Keimbildung, Kornwachstum und Rekristallisation ab, so dass den Pellets eine Dauerfestigkeit verliehen wird. Durch den Anstieg der Berührungskontakte der Partikel, werden scharfkantige Kontaktflächen abgerundet, die Dichte nimmt zu und das Porenvolumen verringert sich. Während der Versinterung erweitern sich die abgerundeten Kontaktflächen, die Partikel wachsen zusammen und ein polykristalliner Körper entsteht [75]. Nach dem Pelletbrennen wurden die Festigkeitseigenschaften der Pellets, welche durch die Fall- und Druckfestigkeit charakterisiert werden, ermittelt. Zur Ermittlung der Fallfestigkeit lässt man Pellets aus 45 cm Fallhöhe auf eine Edelstahlplatte niederfallen. Die Bestimmung der Druckfestigkeit der

Pellets erfolgt zwischen zwei Platten. Die höchste Druckfestigkeit konnte für Pellets, welche bei 1300°C gebrannt wurden, nachgewiesen werden. In Abb. 42 ist die Druckfestigkeit eines bei 1300 °C gebrannten Pellets dargestellt.

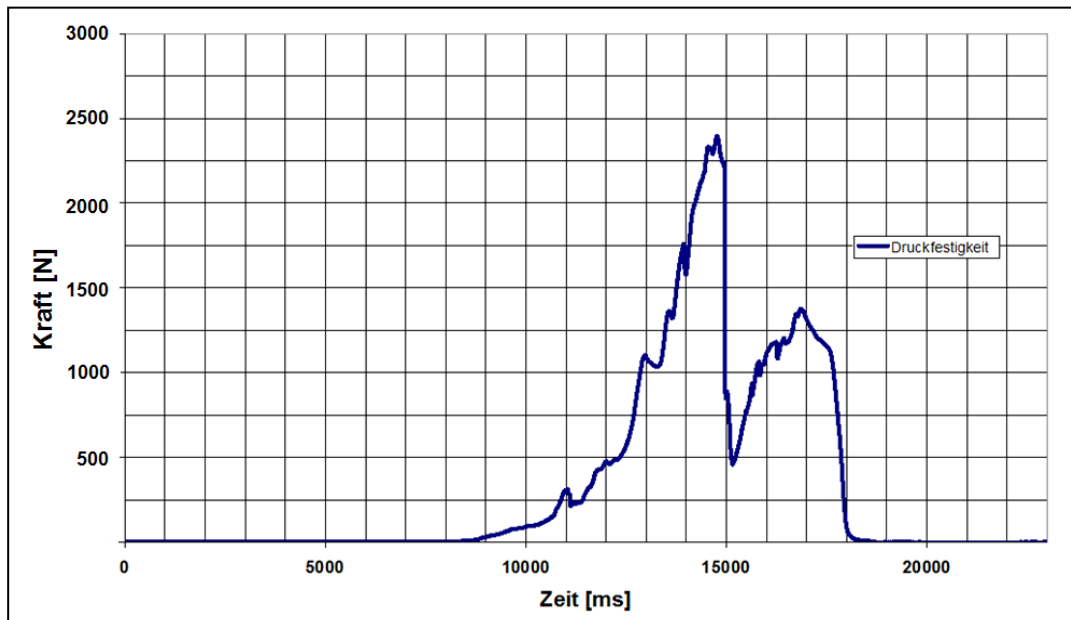


Abb. 42: Ermittelte Druckfestigkeit eines bei 1300 °C gebrannten Pellets

Die ermittelte Druckfestigkeit von 2400 N/Pellet, sowie die ermittelte Falltestfestigkeit von mehr als 4 Stürzen genügen der in Tab. 8 aufgeführten Anforderungen an Pellets für den Einsatz im Hochofenprozess bezüglich mechanischer Beanspruchung. Um abschließende Aussagen zur Verwertungsmöglichkeit der hergestellten Pellets als Eisenrohstoff im Hochofenprozess zu machen, sind weitere Untersuchungen zur Heißfestigkeit bei 500 – 600 °C sowie Reduktionstests bei 1050 °C erforderlich. Diese Untersuchungen wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

7.4 Ermittlung der Fließeigenschaften im Ringschergerät

Für die Entwicklung eines Verfahrenskonzeptes zur EHS-Entschwefelung und Veredelung der EHS-Produkte ist es im Rahmen der Qualitätssicherung von großem Interesse, die relevanten Fließeigenschaften des EHS-Materials und der erzeugten EHS-Produkte zu kennen. Um Aussagen über die Handhabbarkeit des unbehandelten und behandelten EHS-Materials im Hinblick auf die Lagerung, Förderung und Dosierung treffen zu können, ist Kenntnis der schüttgutmechanischen Eigenschaften erforderlich. Diese wurden in einem Ringschergerät der Firma *Dr.-Ing. Dietmar Schulze Schüttgutmesstechnik* vom Type RST-01.pc untersucht. Die verwendete Ringscherzelle sowie die relevanten Messgrößen sind in Abb. 43 schematisch dargestellt

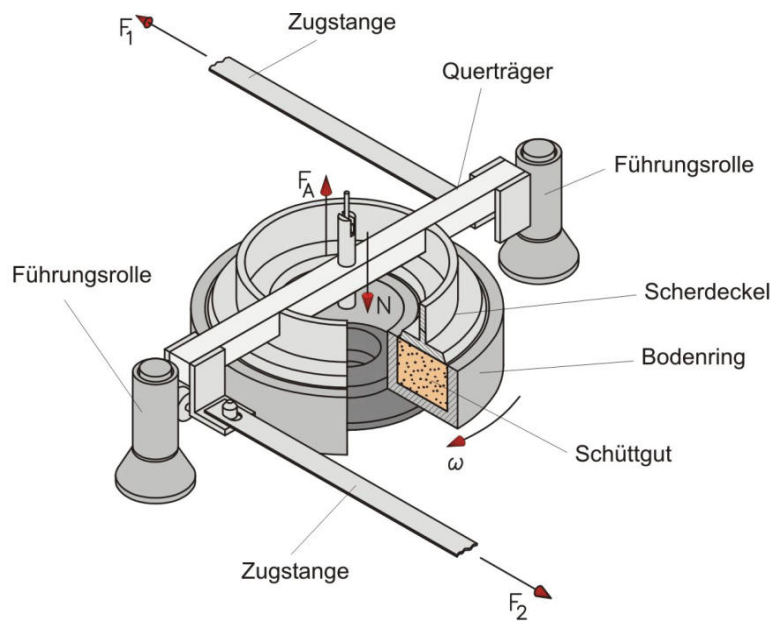


Abb. 43: Schematische Darstellung der Ringscherscherzelle RST-01.pc [61]

Die verwendete Ringscherzelle weist bei einem Außendurchmesser von 200 mm, einem Innendurchmesser von 100 mm und einer Höhe von 40 mm ein Probenvolumen von 900 cm³ auf. Mit diesem Probenvolumen lassen sich monodisperse Schüttgüter mit einer maximalen Partikelgröße von 5 mm und Schüttgüter mit einer breiten Partikelgrößenverteilung bis 10 mm maximaler Partikelgröße untersuchen. Die Befüllung der Ringscherzelle sowie die vollautomatische Messprozedur erfolgten nach ASTM-Standard D6773-02 [62]. Das Ringschergerät wird über einen angeschlossenen PC gesteuert und die Messdaten mit der Software *RSV 95* automatisch ausgewertet.

Die Messung der Fließeigenschaften der Schüttgutprobe erfolgt zwischen Bodenring und Scherdeckel. Der Scherdeckel ist mit einem Querträger verbunden, der wiederum über zwei gelenkig gelagerte, parallele Zugstangen mit zwei Kraftaufnehmern verbunden ist [63]. Die Zugstangen verhindern einerseits ein Mitdrehen des Scherdeckels beim Scheren der Schüttgutprobe und übertragen andererseits die wirkenden Kräfte F_1 und F_2 in die Kraftaufnehmer. Das Scheren der Schüttgutprobe erfolgt durch langsames drehen des Bodenringes in Richtung der Winkelgeschwindigkeit ω unter einer definierten Normalkraft N . Die dazu notwendige Scherkraft F_s wird mit den Kraftaufnehmern gemessen. Nach Division der Normalkraft N und der Scherkraft F_s durch die Scherfläche erhält man Schubspannung τ und Normalspannung σ . Durch Variation der Normalkraft N werden einzelne σ , τ -Wertepaare ermittelt, welche die Fließgrenze bzw. den Fließort des Schüttgutes im σ - τ -Diagramm abbilden (siehe Abb. 44). Jeder Fließort hat einen Endpunkt in Richtung steigender Normalspannung σ , der dadurch gekennzeichnet ist, dass das Schüttgutelement bei Erreichen dieses Zustandes ohne Änderung der Spannungen und des Volumens fließt (stationäres Fließen) [64]. In Abb. 44 werden Fließort und die zugehörigen Mohrschen Spannungskreise grafisch dargestellt.

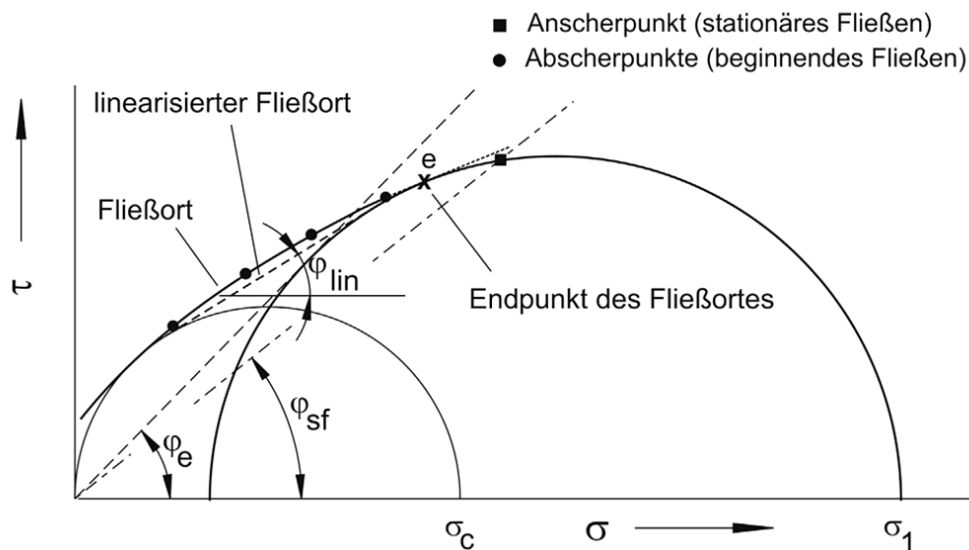


Abb. 44: Fließort und Mohrsche Spannungskreise [61]

Aus den ermittelten σ , τ -Wertepaare werden Mohrsche Spannungskreise konstruiert, die ihrerseits zur Ermittlung der größten Hauptnormalspannung oder Verfestigungsspannung σ_1 , der Schüttgut- oder Druckfestigkeit σ_c , des Steigungswinkels des linearisierten Fließortes φ_{lin} , des effektiven Reibungswinkels φ_e und des inneren Reibungswinkels φ_{sf} dienen. Der Schnittpunkt des Fließortes mit der Schubspannungsachse wird als Kohäsion τ_c bezeichnet und bestimmt die Schubspannung, bei der das Schüttgut zu fließen anfängt, wenn es nicht mit einer Normalspannung beansprucht wird. Die Kohäsion ist abhängig vom Verfestigungszustand des Schüttgutkörpers und zudem die Hauptursache für Probleme bei der Handhabung von Schüttgütern [65]. Das Verhältnis von Verfestigungsspannung σ_1 zur resultierenden Druckfestigkeit σ_c heißt Fließfunktion FFC und wird zur Charakterisierung des Fließverhaltens von Schüttgütern benutzt.

Die Fließeigenschaften eines Schüttgutes sind von einer Reihe von Parametern abhängig, wie z.B. der Partikelgrößenverteilung, der Partikelform, der Oberflächenstruktur, der interpartikulären Kräfte, dem Anteil an Oberflächenfeuchte oder der chemischen Zusammensetzung. Um den Einfluss der Partikelgrößenverteilung auf die Fließeigenschaften zu untersuchen, wurden Schertests mit sulfathaltigem EHS-Material und entschwefeltem EHS-Material aus der thermischen Behandlung im Drehrohfen bei 900 °C mit jeweils verschiedenen Partikelgrößenverteilungen durchgeführt. Die Versuche zur Ermittlung der Fließeigenschaften sind unter gleicher Normalspannung und damit auch unter annähernd gleicher Verfestigungsspannung im automatischen Ringschergerät durchgeführt worden. Zur Charakterisierung des Fließverhaltens der untersuchten Schüttgüter wurde die dimensionslose Fließfähigkeit $FFC = \sigma_1 / \sigma_c$ verwendet. Die ermittelten Werte der Fließfähigkeit sind zusammenfassend in Abb. 45 dargestellt.

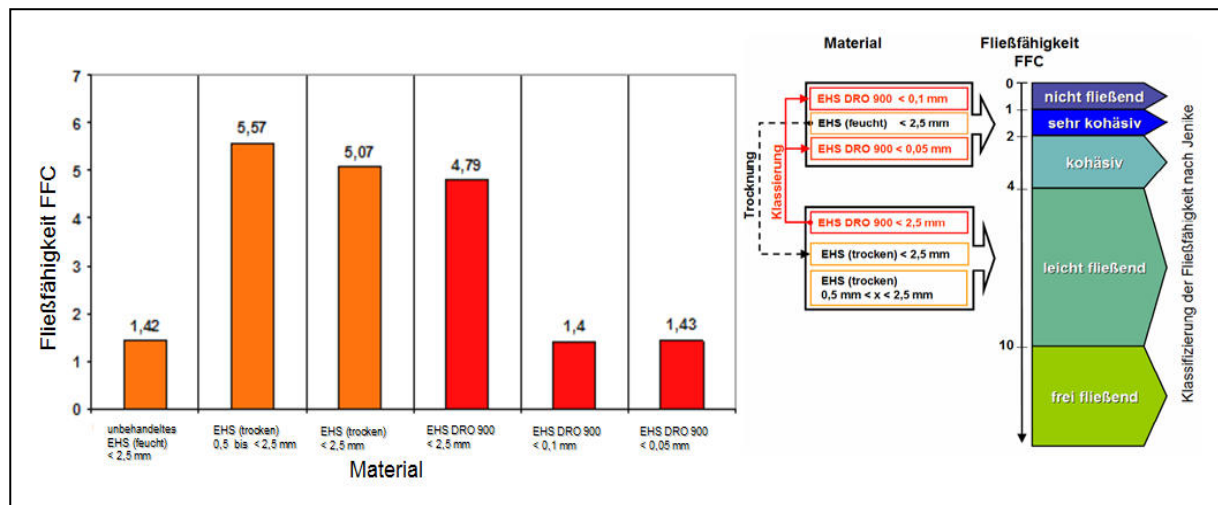


Abb. 45: Fließfähigkeit FFC verschiedener Partikelfractionen aus unbehandeltem, sulfathaltigem EHS-Material und thermisch behandeltem, sulfatfreiem EHS-Material

Die ermittelten Werte der Fließfähigkeit der untersuchten Materialien zeigen, dass im wesentlichen Schüttgüter mit sehr kohäsiven Eigenschaften und leicht fließende Schüttgüter vorliegen. In Abb. 45 rechts sind diese als Gruppen zusammengefasst und entsprechend der Klassifizierung der Fließfähigkeit eingeordnet. Durch entfernen der Oberflächenfeuchte durch Trocknung bei 105 °C verbessern sich erwartungsgemäß die Fließeigenschaften des EHS-Materials < 2,5 mm. Die Verbesserung der Fließfähigkeit geht mit einer Verringerung der Schüttgutfestigkeit einher. Das sulfathaltige EHS-Material der Fraktion 0,5 mm < x < 2,5 mm weist im Vergleich zu den anderen Materialien die günstigsten Fließeigenschaften auf. Die Fließfähigkeit wird vor allem durch den Feingutanteil < 0,5 mm im EHS-Material negativ beeinflusst. Das thermisch behandelte sulfatfreie EHS-Material der Fraktion < 2,5 mm weist im Gegensatz zum unbehandelten EHS-Material < 2,5 mm keine erhebliche Veränderung der Fließeigenschaften auf. Für eine verfahrenstechnische Auslegung von Silos oder Fördereinrichtungen kann daraus geschlussfolgert werden, dass vor und nach der thermischen Behandlung des EHS-Materials im Drehrohrofen entsprechende Geometrien der Förder-, Lager- und Austragsorgane identisch zu dimensionieren sind. Durch Aufmahlung des sulfatfreien EHS-Materials auf Partikelgrößen < 100 µm sowie < 50 µm verschlechtern sich erwartungsgemäß die Fließeigenschaften durch Zunahme der Kohäsionskräfte, wobei das entschwefelte EHS-Material < 50 µm geringfügig bessere Fließeigenschaften als die Fraktion < 100 µm aufweist. Dieses könnte womöglich auf unterschiedliche Partikelformen in den beiden Fraktionen zurückzuführen sein.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass eine Verringerung der Partikelgröße durch Aufmahlung zu einer verschlechterten Fließfähigkeit führt. Im Rahmen der Qualitätssicherung sind zu erwartende Schwankungen im Schüttgewicht bei der Auslegung von Förder-, Lager-, Austrags- und Dosierorganen zu berücksichtigen.

7.5 Farbliche Charakterisierung von verschieden behandeltem EHS-Material nach Munsell

Um die farbliche Änderung des EHS-Materials, welche durch Entwässerung und Entschwefelung hervorgerufen wird, nach internationalen Standards zu bestimmen, wurden EHS-Materialfraktionen, welche einerseits mit Mikrowellen und andererseits konventionell thermisch im Drehrohrföfen behandelt wurden, nach dem Farbbordnungssystem von Munsell charakterisiert. Das Munsell-Farbbordnungssystem findet in zahlreichen Bereichen wie der Bodenkunde, Architektur, Kosmetik, Design, Kunst, Forschung und Produktentwicklung sowie im Schwermaschinenbau (Schiffbau) Anwendung. Bei der Farbcharakterisierung nach Munsell wird die Farbe eines Materials im dreidimensionalen Farbraum nach Farbton, Farbintensität und Farbsättigung unterteilt und aus den jeweiligen Werten entsprechender Farbtafeln ein charakteristischer Farbcode erstellt. Dieser Farbcode kann mit entsprechender Umrechnungstabelle oder Software in andere Farbmaßzahlen wie z.B. CIE-Labwerte umgewandelt werden. Zur Bestimmung des Farbcodes wird Probenmaterial in einer dünnen Schicht auf Filterpapier gestrichen und mit einer definierten Wassermenge beträufelt. Nach einer konstanten Einwirkzeit wird der „bodenfeuchten“ Probe visuell der entsprechende Wert zugeordnet. In Abb. 46 sind die Farbtafel des Farbtons 2,5 YR und die Zuordnung der entsprechenden Farbcodes verschiedener Materialproben beispielhaft abgebildet.

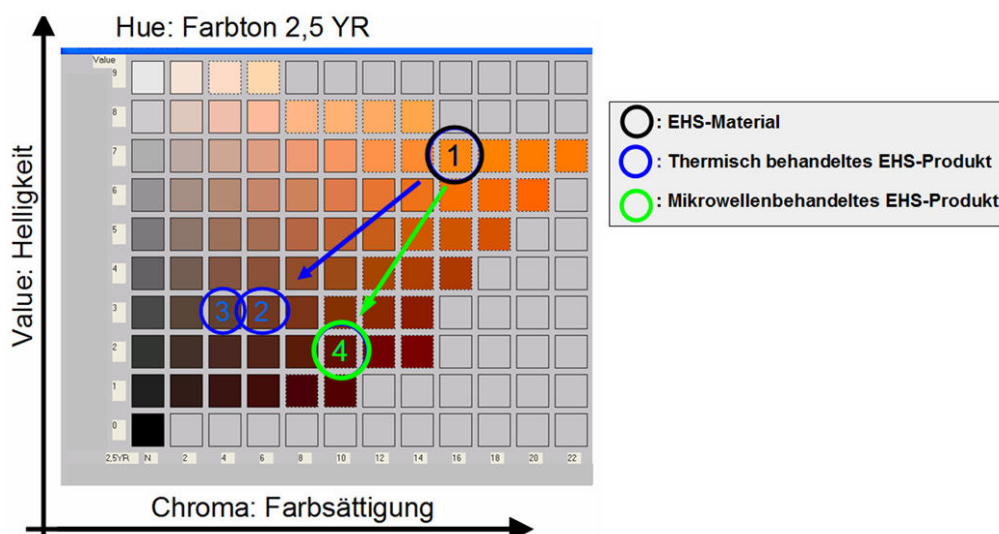


Abb. 46: Farbbestimmung von sulfathaltigem, sulfatreduziertem und sulfatfreiem EHS-Material nach dem Farbsystem von Munsell

Der in Abb. 46 dargestellte Kreis 1 zeigt den Farbcode von getrocknetem, aufgemahlenem, sulfathaltigem EHS-Material. Der blaue Pfeil symbolisiert die farbliche Verschiebung innerhalb des Farbsystems nach thermischer Behandlung im Drehrohrföfen mit der Behandlungstemperatur 900°C (Kreis 2) und 1000°C (Kreis 3). Durch den grünen Pfeil wird die Verschiebung innerhalb des Farbsystems nach der Mikrowellenbehandlung von EHS-Material illustriert. Kreis 4 zeigt die Position von sulfatreduziertem, mikrowellenbehandeltem

EHS-Material. In Tab. 11 sind die ermittelten Farbcodes von verschiedenen behandelten EHS-Materialien, sowie die dazugehörigen Eisen- und Sulfatgehalte mit den relevanten Partikelgrößen zusammengefasst.

Probe	Munsell Farbcode	Fe-Gehalt [%]	SO ₄ -Gehalt [%]	Partikelgröße x99 [µm]	Partikelgröße x90 [µm]	Partikelgröße x50 [µm]
EHS getrocknet, aufgemahlen	5 YR-4/6	43,7	5,9	65	40	16
EHS MW	10 R- 3/2	65,2	2,8	270	186	21
EHS MW < 100µm	2,5 YR-3/2	63,7	2,8	53	28	7
EHS DRO 1000 < 100 µm	2,5 YR-3/4/	68,4	0,16	82	41	8
EHS DRO 900 < 100 µm	2,5 YR-3/6/	68,9	0,15	65	25	5
EHS-DRO 900 < 50 µm	2,5 YR-3/6/	68,8	0,06	35	24	3

Tab. 11: Farbcode nach Munsell von unbehandeltem und behandeltem EHS-Material

Das mikrowellenbehandelte, sulfatreduzierte EHS-Material setzt sich aus verschiedenen Teil- und Zwischenprodukten des thermischen Zerfalls von EHS-Material und somit aus verschiedenen farbigen Anteilen des in Abb. 46 aufgezeigten Farbspektrums zusammen (siehe Kapitel 7.1.9). Durch eine Aufmahlung und anschließender Klassierung der Fraktion < 100 µm wird ein Produkt mit einem Farbcharakter von rot bis grau-lila gewonnen. Der Grauanteil im mikrowellenbehandelten EHS-Material verhält sich dabei entgegengesetzt proportional zum Sulfatgehalt, wobei angenommen werden kann, dass während der Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials Temperaturen oberhalb von 1000°C zur Bildung von grauem Hämatit innerhalb der Probenschüttung führen. Das EHS-Material, welches im Drehrohrofen bei 1000 °C thermisch behandelt wurde, zeigt einen ähnlich rot-grau-lila Farbcharakter. Die Bildung von grauem Hämatit ist neben der Behandlungstemperatur ≥ 1000 °C auch von der Behandlungsdauer abhängig. Bei Temperaturen von 900 °C wird vornehmlich roter Hämatit gebildet. Die Fraktionen < 100 µm und < 50 µm des sulfatfreien EHS-Materials, welche durch Aufmahlung und anschließender Klassierung erzeugt wurden, weisen aufgrund der annähernd gleichen Partikelgrößenverteilung von $x_{90} < 25$ µm eine identische Farberscheinung auf.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass durch die Mikrowellenbehandlung ein EHS-Material mit einem Farbcharakter von rot bis grau-lila erzeugt werden kann. Durch konventionelle thermische Behandlung im Drehrohrofen bei 900 °C wird ein sulfatfreies Produkt erzeugt, welches vornehmlich aus rotem Hämatit besteht und im Vergleich zum Mikrowellen-Produkt eine deutlich intensivere Rotfärbung zeigt.

Aus den vorgestellten Ergebnissen der experimentellen Untersuchungen zur thermischen Behandlung und zur Mikrowellenbehandlung von EHS-Material lässt sich ein Dreiphasendiagramm, welches das EHS-Material und die jeweiligen EHS-Produkte zusammenfassend abbildet, herleiten. Abb. 47 stellt das EHS-Material sowie die schwefelfreien Mineralphasen, welche aus der thermischen Behandlung bei 900 °C und aus der Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials resultieren, im Dreiphasendiagramm dar.

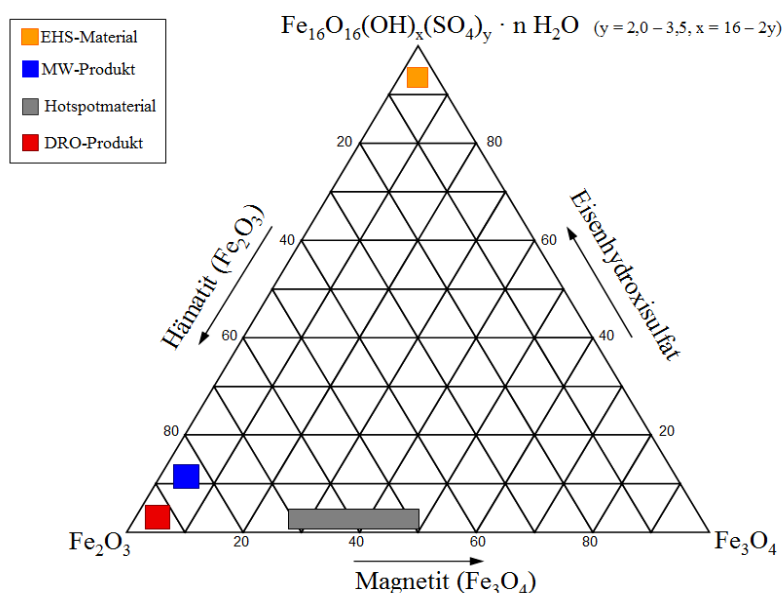


Abb. 47: Darstellung von EHS-Material, sulfatreduziertem und sulfatfreiem EHS-Produkt sowie von EHS-Hotspotmaterial aus der Mikrowellenbehandlung im Dreiphasendiagramm

Aus Abb. 47 lässt sich ablesen, dass das Hotspotmaterial ein Phasengemisch aus Hämatit und Magnetit mit einem Magnetitanteil von 30 % bis 50 % darstellt. Da als Folge der reduzierenden Bedingungen im Hotspotbereich Magnetit anstatt Hämatit gebildet wird, ist der Magnetitanteil vom Sauerstoffpartialdruck innerhalb der EHS-Materialschüttung während der Hotspotformation abhängig und variiert mengenmäßig im Hotspotmaterial. Das sulfatreduzierte EHS-Produkt aus der Mikrowellenbehandlung weist einen geschätzten Anteil von 85 % Hämatit und 15 % sulfathaltiges Material auf, was einem Gesamtsulfatgehalt von 2,8 % entspricht. Wie in Abb. 47 dargestellt, besteht das sulfatfreie EHS-Produkt aus der thermischen Behandlung bei 900 °C zu 100 % aus Hämatit.

8. Verfahrenskonzepte zur Veredelung von EHS-Material

8.1. Vergleich der entwickelten Behandlungsverfahren

Die entwickelten Behandlungsverfahren zur Veredelung von EHS-Material durch konventionelle thermische Behandlung im Drehrohrföfen sowie mit Hilfe von Mikrowellentechnik und die Konzepte zur Veredelung der behandelten EHS-Produkte sind in Abb. 48 und in Abb. 49 als Verfahrensschema dargestellt.

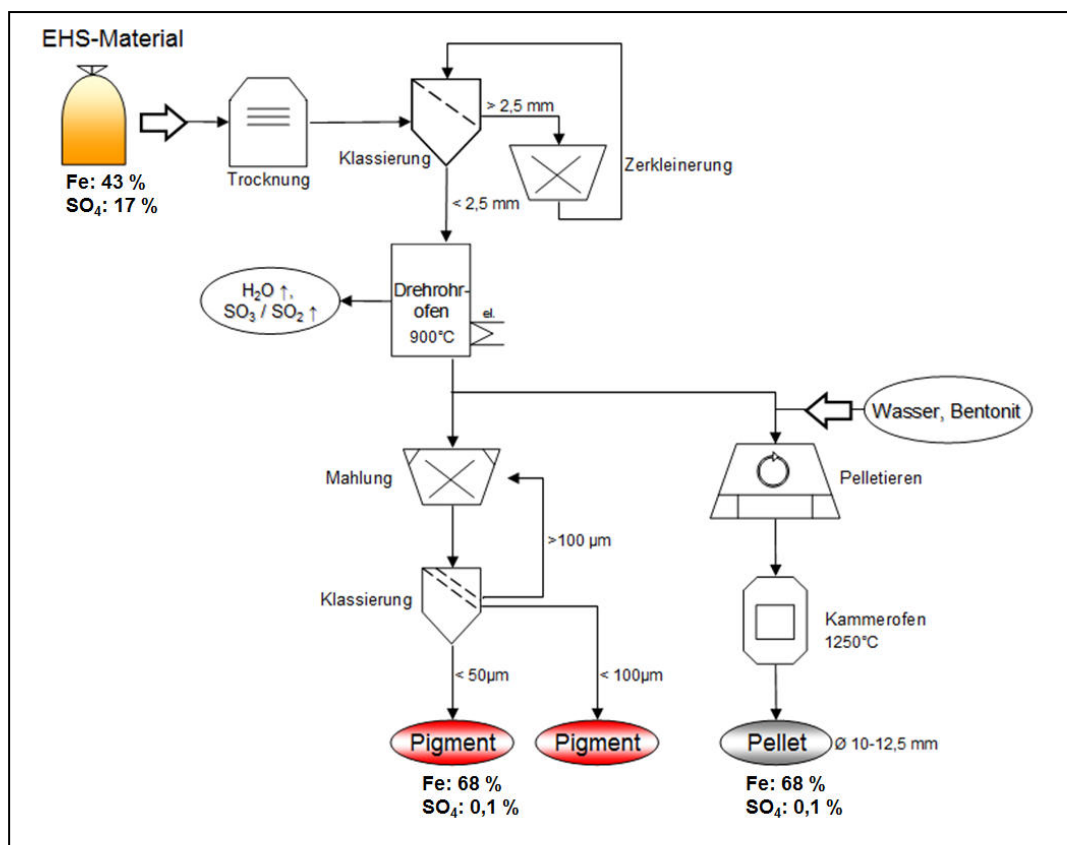


Abb. 48: Verfahrensschema zur thermischen Behandlung von EHS-Material im Drehrohrföfen und Veredelung des sulfatfreien EHS-Materials zu Pigmenten verschiedener Korngröße sowie zur Herstellung von Eisenoxidpellets

Für beide Verfahren wird das gleiche EHS-Ausgangsmaterial bzw. die gleiche Partikelgrößenverteilung verwendet. Das EHS-Material wird bei 105 °C getrocknet, um das oberflächlich gebundene Wasser zu entfernen und anschließend klassiert und ggf. zerkleinert, um die Fraktion < 2,5 mm bereitzustellen. Die thermische Behandlung des EHS-Materials im Drehrohrföfen erfolgt mit konstanter Umfangsgeschwindigkeit, unter Normalbedingungen mit Umgebungsluft und einer Behandlungstemperatur von 900°C. Nach einer Behandlungszeit von 75 Minuten wird ein sulfatfreies EHS-Material, welches nach Abkühlung entweder weiter aufgemahlen oder der Pelletierung zugeführt werden kann, erzeugt. Durch Feinstzerkleinerung in Schwingmühlen, Strahlmühlen oder Kugelmühlen und anschließende Klassierung, z.B. mit Hilfe eines Spiralwindsichters, können die Fraktionen < 100 µm und <

50 µm für die weitere Verwertung bereitgestellt werden. Die Anwendungsmöglichkeiten dieser so erzeugten EHS-Produktfraktionen werden in Kapitel 10 beschrieben. Die Pelletierung des sulfatfreien EHS-Materials, welche in Pelletiertrommeln oder Pelletiertellern durchgeführt werden kann, erfolgt unter Beimengung von Bentonit als Bindemittel mit einem maximalen Massenanteil von 0,7 %. Anschließend werden die Grünpellets im Kammer- oder Tunnelofen bei 1250 °C gebrannt und stehen einer Verwertung als Eisenoxid zur Verfügung.

Das Verfahrensschema zur Veredelung des EHS-Materials durch Mikrowellenbehandlung ist in Abb. 49 dargestellt.

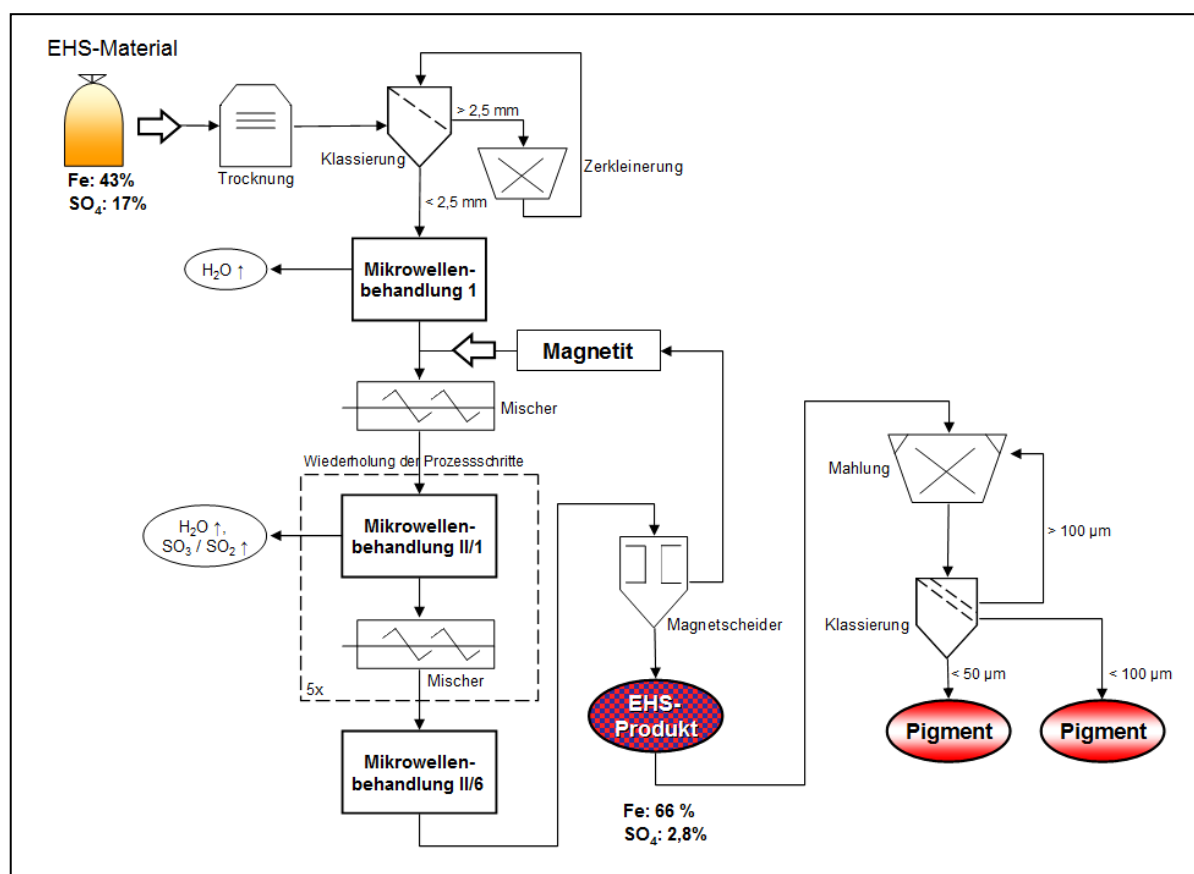


Abb. 49: Verfahrensschema zur Mikrowellenbehandlung von EHS-Material und Veredelung des sulfatreduzierten Produktes zu Pigmenten verschiedener Korngröße

Die Vorbehandlung des EHS-Materials zur Bereitstellung der Fraktion < 2,5 mm ist identisch mit den beschriebenen Prozessschritten des Verfahrens zur thermischen Behandlung von EHS-Material im Drehrohrföfen. Die Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials erfolgt diskontinuierlich in mehreren Behandlungsschritten mit zwei unterschiedlichen Mikrowellenbehandlungsstufen, welche sich in der Mikrowellenleistung und Behandlungsdauer unterscheiden (siehe auch Kapitel 8.1.7). In der ersten Mikrowellenbehandlungsstufe erfolgt die Abspaltung des chemisch gebundenen Wassers. In der zweiten Mikrowellenbehandlungsstufe wird durch Beimengung von ca. 20 % Magnetit, welches aus vorangegangener Mikrowellenbehandlung von EHS-Material generiert wurde, ein definierter Hotspot innerhalb

des EHS-Material formiert. Der Magnetitanteil erhöht die Ankopplungseigenschaften des EHS-Materials signifikant, so dass hohe Energiedichten innerhalb der Materialschüttung erreicht werden und sich rasch Temperaturen im Bereich von 1000 °C einstellen. Die maximal zulässige Temperatur im EHS-Material ist durch die Materialeigenschaften, wie z.B. Temperaturwechsel- und maximale Temperaturbeständigkeit, der verwendeten Materialien innerhalb des Mikrowellenapplikationsraumes limitiert. Die definierte Hotspotformation innerhalb des EHS-Materials wird deshalb zeitlich begrenzt. Anschließend wird die Mischung aus EHS-Material und Magnetit homogenisiert und in weiteren Mikrowellenbehandlungsschritten erneut eine definierte Hotspotformation innerhalb der Materialschüttung bewirkt. Nach Wiederholung dieser Prozessschritte zur Hotspotformierung wird der Magnetitanteil aus dem mikrowellenbehandelten EHS-Material durch magnetische Separation entfernt und steht für weitere Mikrowellenbehandlungen von EHS-Material zur Verfügung. Durch das beschriebene Mikrowellenbehandlungskonzept kann ein SRG von 83,5 % realisiert werden. Aus dem sulfatreduzierten EHS-Produkt können durch Feinstzerkleinerung und anschließender Klassierung verschiedene Produktfraktionen, z.B. $< 100 \mu\text{m}$ und $< 50 \mu\text{m}$ gewonnen und einer weiteren Verwertung als Eisenoxidrotpigment zugeführt werden. Die Anwendungsmöglichkeiten des sulfatreduzierten EHS-Materials werden im Kapitel 10 beschrieben.

In den beschriebenen Verfahren zur Mikrowellenbehandlung von EHS-Material und zur konventionellen thermischen Behandlung im Drehrohrofen wird EHS-Material mit der gleichen Partikelgrößenverteilung verwendet. Aufgrund des hohen Anteils an Partikeln $< 5 \mu\text{m}$ im EHS-Ausgangsmaterial, lässt sich dieses sehr leicht fluidisieren. Als Folge daraus resultiert ein hoher Feststoffaustrag besonders bei Erwärmungsversuchen im Drehrohrofen mit gerichtetem Volumenstrom. Das ausgetragene Material setzt sich bereits in der Abgasheizung fest und bildet mit dem abgespaltenen gasförmigen Schwefeltrioxid Ablagerungen aus festen Eisen-Schwefel-Verbindungen. Selbst bei sehr geringen Volumenströmen im Applikationsraum der Mikrowellenanlage lagern sich Eisen-Schwefel-Verbindungen in den Abgasschläuchen ab. Die Behandlung des EHS-Materials im Drehrohrofen bei 900 °C erzeugt ein homogenes schwefelfreies EHS-Produkt, welches sich in seiner Partikelgrößenverteilung vom EHS-Material und dem sulfatreduzierten EHS-Produkt der Mikrowellenbehandlung unterscheidet. Die Partikelgrößenverteilung des zu behandelnden EHS-Materials sowie die behandelten EHS-Produkte aus der thermischen Behandlung im Drehrohrofen bei 900 °C (EHS-DRO 900) und der Mikrowellenbehandlung (EHS-MW) sind in Abb. 50 dargestellt.

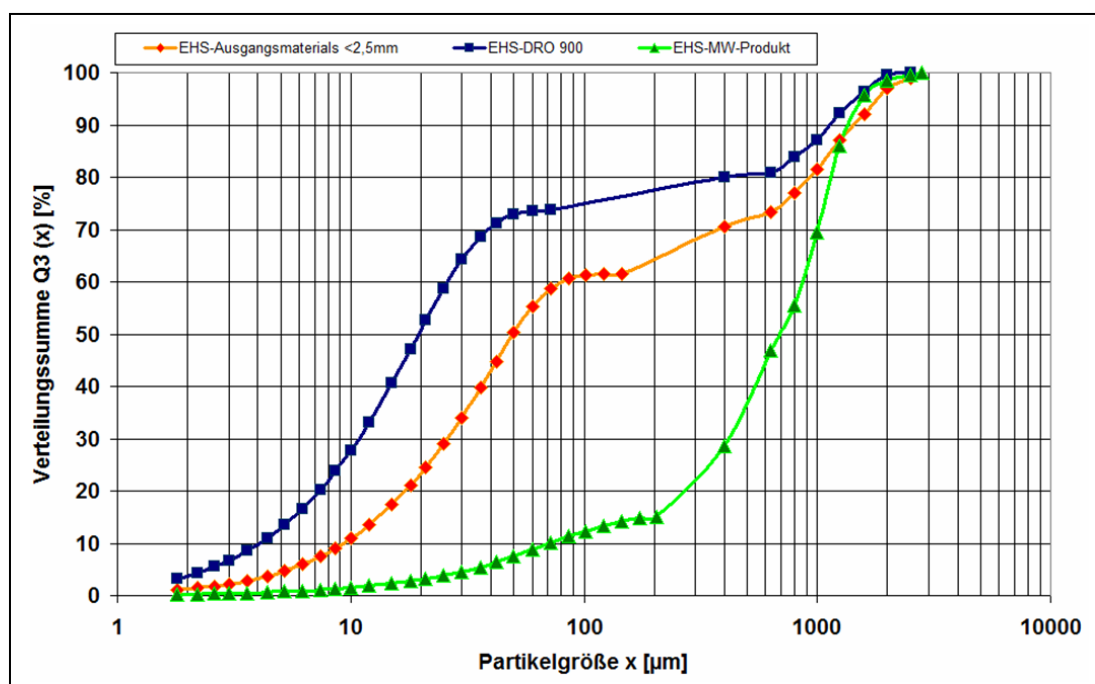


Abb. 50: Partikelgrößenverteilung von unbehandeltem EHS-Material, im Drehrohrföfen bei 900 °C thermisch behandeltem EHS-Material und mikrowellenbehandeltem EHS-Material (Mikrowellenbehandlung entsprechend Tab. 13)

Aufgrund der mechanischen und thermischen Beanspruchung des EHS-Materials im Drehrohrföfen verschiebt sich die Partikelgrößenverteilung des sulfatfreien EHS-Produktes zu kleineren Partikeldurchmessern hin. Im Gegensatz dazu verschiebt sich die Partikelgrößenverteilung des mikrowellenbehandelten EHS-Produktes aufgrund der auftretenden Sintereffekte bei Temperaturen oberhalb von 1050 °C hin zu gröÖeren Bereichen.

Der für die Behandlung des EHS-Materials im Drehrohrföfen notwendige spezifische Energiebedarf ist in Tabelle 12 dargestellt. Da während der Behandlung des EHS-Materials im Drehrohrföfen die Leistung nicht über dem gesamten Zeitraum konstant bleibt, wurde der Berechnung der spezifischen Energie der Mittelwert der aufgenommenen Leistung zu Grunde gelegt.

Parameter	Wert
max. Leistungsaufnahme [W]:	4000
Mittelwert der Leistungsaufnahme [W]:	2160
Masse-Rohmaterial [kg]:	0,2
Behandlungszeit [sec]:	4500
Energie [kJ]	9720
spezif. Energie [kJ/kg]	48600
spezif. Energie [kWh/kg]	13,5

Tab. 12: Spezifischer Energiebedarf zur thermischen Behandlung der EHS im Drehrohrföfen

Für die Berechnung der spezifischen Energie zur Entschwefelung des EHS-Materials im Mikrowellenofen wurde die aufgenommene Leistung der Generatoren bzw. Magnetrons P_N verwendet. Der für die Behandlung des EHS-Materials im Mikrowellenofen notwendige spezifische Energiebedarf ist in Tabelle 13 dargestellt.

Mikrowellenbehandlungsstufe I		Mikrowellenbehandlungsstufe II /1-6	
Parameter	Wert	Parameter	Wert
Mikrowellenleistung P_N [W]:	2720	Mikrowellenleistung P_N [W]:	1700
Masse-Rohmaterial [kg]:	0,2	EHS [kg]	0,12
Behandlungszeit [sec]:	450	Magnetit [kg]	0,02
Energie [kJ]	1224	Probenmasse-Gesamt [kg]:	0,14
spezif. Energie(brutto) [kJ/kg]	6120	Behandlungszeit [sec]:	1130
spezif. Energie (brutto) [kWh/kg]	1,7	Energie [kJ]	1921
		spezif. Energie [kJ/kg]	13721
		Summe der spezif. Energie (brutto) [kJ/kg]	19841
		Summe der spezif. Energie (brutto) [kWh/kg]	5,5

Tab.13: Spezifischer Energiebedarf (brutto) zur Behandlung der EHS im Mikrowellenofen

Da die Magnetrons mit einem Wirkungsgrad von 0,7 arbeiten, ist die tatsächlich in den Applikationsraum eingebrachte Mikrowellenleistung entsprechend geringer. Zudem kann die im Applikator eingekoppelte Mikrowellenenergie nicht zu 100 % dem EHS-Material zur Verfügung gestellt werden, da durch Reflexion an den Applikatorwänden und Absorption der Mikrowellen durch Materialien innerhalb des Applikators Energieverluste auftreten. Diese Energieverluste werden im Wirkungsgrad des Applikators η_A berücksichtigt, welcher etwa im Bereich von 0,65 bis 0,9 liegt [37]. Die tatsächlich für die Erwärmung zur Verfügung stehende Mikrowellenleistung im Applikationsraum P_A (Netto-Mikrowellenleistung) berechnet sich dann aus der vom Stromnetz eingespeisten Anschlussleistung P_N , dem Wirkungsgrad der Magnetrons η_G und dem Wirkungsgrad des Applikators η_A wie folgt:

$$P_A = P_N \cdot \eta_G \cdot \eta_A \quad (68)$$

mit P_A = Mikrowellenleistung im Applikationsraum [W]
 P_N = eingespeiste Anschlussleistung [W]
 η_G = Wirkungsgrad der Magnetrons [-]
 η_A = Wirkungsgrad des Applikators [-]

Für die Mikrowellenbehandlungsstufen I und II ergeben sich folgende Netto-Mikrowellenleistungen:

$$P_{AMW-I} = 2720 \cdot 0,7 \cdot 0,75 = 1428 \text{ W}$$

$$P_{AMW-II} = 1700 \cdot 0,7 \cdot 0,75 = 893 \text{ W}$$

Vergleicht man den spezifischen Energiebedarf (brutto) der Mikrowellenbehandlung der EHS mit dem der thermischen Behandlung im Drehrohrofen, so kann festgestellt werden, dass der spezifische Energiebedarf für die Behandlung der EHS im Drehrohrofen, um Faktor 2,5 höher liegt als für die Behandlung der EHS im Mikrowellenofen. In Tabelle 14 werden die berechneten Energiekosten der beiden Verfahren gegenübergestellt, um diesen Sachverhalt zu unterstreichen.

Parameter	MW-Verfahren (I+II)	DRO-Verfahren
spezif. Energie(brutto) [kJ/kg]	19841	48600
spezif. Energie (brutto) [kWh/kg]	5,51	13,50
Nettostrompreis 2009* [€/kWh]	0,098	0,098
Energiekosten [€/kg]	0,54	1,32
Energiekosten [€/Tonne]	540,08	1323,00

*Durchschnittlicher Nettopreis für industrielle Unternehmen mittlerer Größe im Jahr 2009, Quelle: Eurostat, 2010

Tab.14: Vergleich der Energiekosten des Mikrowellen- und des Drehrohrofenverfahrens zur Behandlung von EHS-Material

Im Mikrowellenverfahren werden durch den gezielten und steuerbaren Energieeintrag in das Erwärmungsgut schnell hohe Aufheizraten erzeugt. Die Dosierung des Mikrowellenenergieeintrages in das EHS-Material in mehreren Behandlungsstufen ist entscheidend für den geringeren Energieaufwand.

Die Vorteile der Behandlung von EHS-Material mit Mikrowellen gegenüber der konventionellen thermischen Behandlung im Drehrohrofen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Prozessbedingt können schnellere Aufheizraten realisiert werden
- Steuerung des Energieeintrages bzw. der Heizleistungsdichte im EHS-Material erfolgt verzögerungsfrei
- Kürzere Behandlungsdauer
- Geringerer spezifischer Energiebedarf erforderlich
- Sehr geringe Abgasmenge

Die Nachteile der Mikrowellenbehandlung von EHS-Material gegenüber der Behandlung im Drehrohrofen lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen:

- Die Erfassung der Oberflächentemperatur ist zur Regelung des Erwärmungsprozesses nicht repräsentativ
- Behandlung erfolgt diskontinuierlich in mehreren Behandlungsschritten mit zwei unterschiedlichen Mikrowellenbehandlungsstufen (eine Reduzierung auf 1 Stufe wäre vorstellbar, siehe auch Kapitel 10)

- Eine prozessbegleitende Erfassung der Kerntemperatur ist zur Zeit nicht möglich
- Entstehung hoher Temperaturgradienten innerhalb des Materials
- Partikelgrößenveränderung des mikrowellenbehandelten EHS-Materials als Folge der Sinterung bei hohen Temperaturen
- Spezielle Anforderungen an das Erwärmungsgefäß, da nur Materialien geeignet sind, welche sich durch eine hohe Temperaturbeständigkeit bis 1200 °C, hohe Temperaturwechselbeständigkeit sowie geringe Mikrowellenankopplungseigenschaften auszeichnen
- Für vollständig homogen entschwefeltes EHS-Produkt ist eine Materialbewegung erforderlich

Die Vorteile der thermischen Behandlung von EHS-Material im Drehrohrofen gegenüber der Mikrowellenbehandlung lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen:

- Behandlung erfolgt als kontinuierlicher Erwärmungsprozess mit prozessbegleitender Temperaturerfassung der Kerntemperatur und Steuerung des Spülgasvolumenstromes
- Homogenes, sulfatfreies EHS-Produkt
- Verringerung der Partikelgrößen des sulfatfreien EHS-Produktes als Folge der mechanischen Beanspruchung

Die Nachteile der Behandlung von EHS-Material gegenüber der Mikrowellenbehandlung lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die leichte Fluidisierbarkeit des EHS-Material führt zum Staubaustrag und zur Akkumulation von Eisen-Schwefel-Verbindungen in Verbindungsstücken und -leitungen
- Längere Behandlungsdauer erforderlich
- Höherer spezifischer Energiebedarf
- Wesentlich größere Abgasmenge
- Aufwendige Abgasbehandlung notwendig

Im Sinne einer Maßstabsvergrößerung ließe sich die zu behandelnde EHS-Materialmenge im Drehrohrofen problemlos größer dimensionieren. Wesentlich für eine Auslegung einer Versuchsanlage im Pilotmaßstab sind die Gewährleistung der Abgasentfernung sowie der Einbau einer mechanischen Barriere, um den möglichen Feststoffaustrag aus dem Reaktionsraum zu minimieren. Bei einer größer dimensionierten Drehrohrofenanlage wäre ein kontinuierlicher Betrieb denkbar.

8.2 Verfahrensentwurf für eine kontinuierliche Mikrowellenanlage

Eine kontinuierliche Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials ist durch den Einsatz einer Mikrowellen-Durchlauferwärmungsanlage (MWD), wie sie in Abb. 51 schematisch dargestellt ist, möglich.

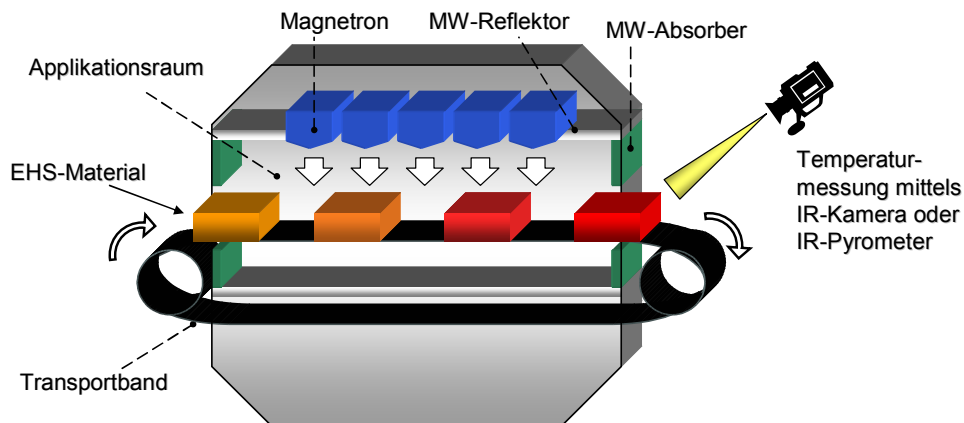


Abb. 51: Schematische Darstellung einer Mikrowellen-Durchlauferwärmungsanlage

Ähnliche Mikrowellenerwärmungsanlagen, wie die in Abb. 51 dargestellte werden bereits in den Bereichen der keramischen Industrie, Gießerei, Baustoffindustrie, Pharmazie oder Lebensmittelindustrie zur Trocknung von z.B. Wabenkeramik, Gießkernen oder zur Nahrungsmittelprozessierung eingesetzt (siehe Anhang, Bild 18). Die jeweils zu behandelnden Stoffe können als Stückgüter, Granulate oder Pulver vorliegen [43]. Der Mikrowellenapplikationsraum besteht aus einem Metallblech, das als Ofentunnel konzipiert ist, durch welchen das zu behandelnde EHS-Material mit Hilfe eines Transportbandes geführt wird. Da bei der Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials schnelle Aufheizraten und Temperaturen oberhalb von 1050°C zu erwarten sind, muss das Transportband eine gute Temperaturwechsel- sowie Temperaturbeständigkeit bis 1200°C aufweisen. Als Transportband wäre ein Metallplattenband, das gegebenenfalls mit einer zusätzlichen Beschichtung aus Oxidkeramik (C799 oder Cordierit) zur Verbesserung der geforderten Eigenschaften ausgestattet werden kann, vorstellbar. Die Mikrowellenenergie kann im Ofentunnel entweder direkt über entsprechend angeordnete Magnetrons mit Antennenstifte eingekoppelt oder von Mikrowellenmodulen über Hohlleiter an den Ofentunnel herangeführt werden. In Abhängigkeit von der Länge des konzipierten Ofentunnels kann eine Einteilung in Ofentunnelabschnitte vorgenommen werden, welche dann mit einer entsprechenden Anzahl von Mikrowellenmodulen auszurüsten sind. Die Ofenteilabschnitte fungieren dann jeweils als einzelne, in Reihe geschaltete Hohlraumresonatoren. Im Ofentunnel sind die Ein- bzw. Austrittsbereiche des EHS-Materials mit Mikrowellenabsorbern zu versehen, damit ein Austritt von Mikrowellen verhindert und sichergestellt wird, dass die maximale Leckstrahlung unter dem zulässigen Wert von 5 mW/cm² bei einem Abstand von 5 cm bleibt. Die

Mikrowellen-Durchlauferwärmungsanlage muss zudem mit einem Belüftungssystem ausgerüstet sein, welches die freigesetzten Reaktionsgase, Wasserdampf und Schwefeltrioxid, aus dem Ofentunnel abführt und in ein entsprechendes System zur Gaswäsche leitet. Da die Magnetrons der Frequenz 2,45 GHz meist mit einer Wasserkühlung ausgeführt werden, ist neben dem Belüftungssystem auch ein Wasserkühlsystem notwendig. Dieses könnte als Kreislaufsystem konzipiert werden, wobei das Kühlwasser aus einem Wasserbassin entnommen und nach Durchlaufen der Magnetrons diesem wieder zugeführt wird. Die Temperatur des Wasserbassin muss kontinuierlich überwacht werden, damit eine Kühlung der Magnetrons mit Wassertemperaturen unterhalb von 25 °C gewährleistet wird. Zudem sollte der Wasserkreislauf durch ein entsprechendes Filtersystem kontinuierlich gereinigt werden

Die Mikrowellen-Durchlauferwärmungsanlage kann entweder kontinuierlich oder im Taktbetrieb konzipiert werden. Im Taktbetrieb wird das Förderband in festen Zeitabständen bewegt, wobei das zu behandelnde EHS-Material nacheinander die verschiedenen Ofenteilabschnitte mit deren spezifischen Erwärmungszonen durchläuft. Die Bandbeschickung mit EHS-Material und die anschließende Mikrowellenbehandlung erfolgen jeweils im Ruhezustand des Bandes. Da während des Bandtransports keine Mikrowellen in den Ofentunnel eingekoppelt werden, ist im Vergleich zum kontinuierlichen Betrieb der anlagentechnische Aufwand zur Absenkung der Mikrowellenstrahlung beim Taktbetrieb wesentlich geringer [50]. Die Temperatur des mikrowellenbehandelten EHS-Produkt kann nach verlassen des Ofentunnels durch ein Pyrometer oder eine IR-Kamera prozessbegleitend erfasst werden.

In Abb. 52 ist ein Konzept zur Mikrowellenbehandlung von EHS-Material durch zwei hintereinander geschaltete Mikrowellen-Durchlauferwärmungsanlagen dargestellt. Die erforderlichen Maßnahmen des Lüftung- und Kühlwassersystems sowie des Systems zur Reinigung der Reaktionsgase sind in Abb. 52 nicht berücksichtigt.

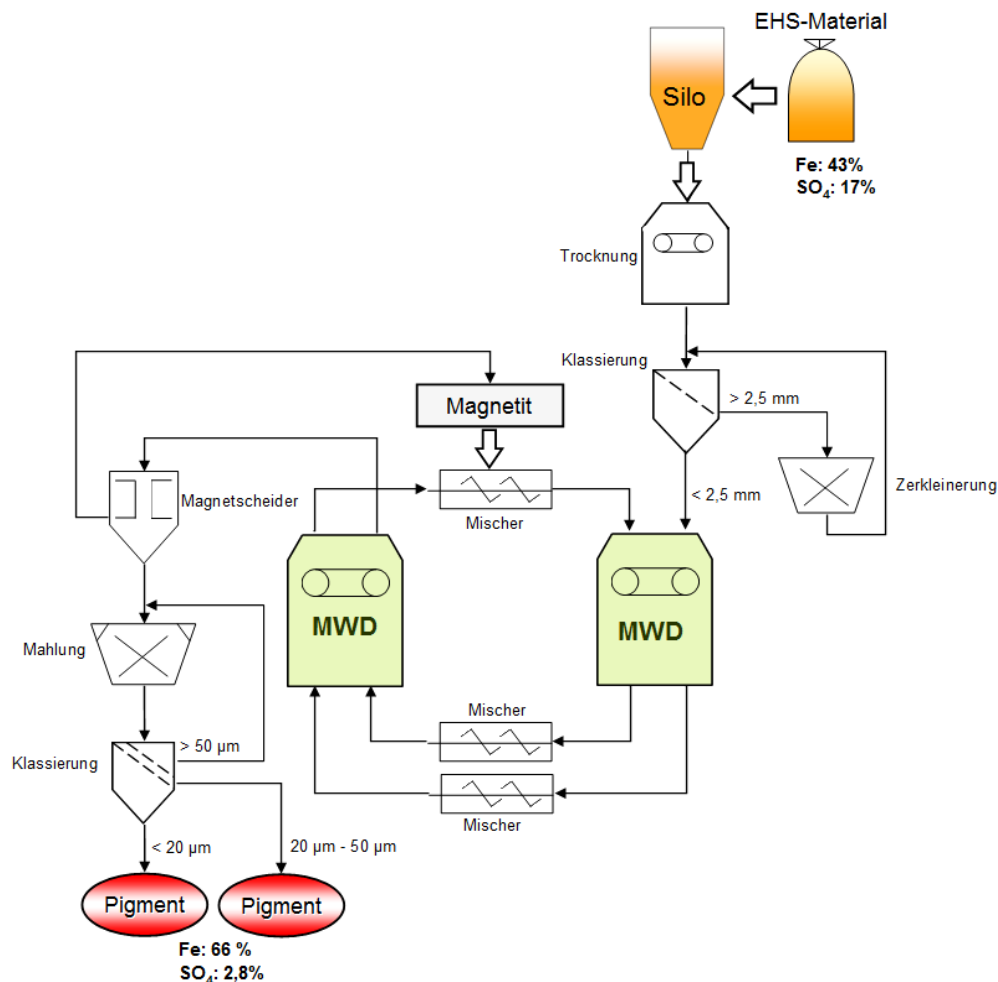


Abb. 52: Mikrowellenbehandlung von EHS-Material durch zwei hintereinander folgende Mikrowellen-Durchlauferwärmungsanlagen (MWD)

Feldverteilung

Einen wesentlichen Einfluss auf die Effizienz des Mikrowellenerwärmungsprozesses hat die Feldhomogenität im Applikationsraum. Mit steigender Größe des Applikationsraums wird das Mikrowellenfeld homogener, da sich mit Zunahme der Abmessungen mehr Moden im Applikationsraum ausbilden können (siehe Kapitel 6.4.3). Theoretisch würde sich mit einer einzigen Mikrowellenquelle der Frequenz 2,45 GHz Felduniformität erreichen, wenn die längste Abmessung des Applikationsraumes etwa 100mal länger ist, als die Wellenlänge [67]. Dies würde einer Länge von rund 12 m entsprechen. Ebenso wirkt sich eine Mikrowelleneinkopplung an verschiedenen Stellen des Applikators positiv auf die Homogenität des Mikrowellenfeldes aus.

9. Produkte und Anwendungsmöglichkeiten

Im Rahmen des bearbeiteten Verbundprojektes wurden von den Projektpartnern unterschiedliche Verwendungsmöglichkeiten von sulfathaltigem, sulfatreduziertem sowie sulfatfreiem EHS-Material geprüft, von denen hier einige aufgeführt werden sollen. Zum Teil sind die Verwertungsmöglichkeiten noch durch spezifische Eignungstests entsprechend der jeweiligen Applikation zu prüfen, bevor abschließende Aussagen zur Verwertungsmöglichkeit getroffen werden können.

9.1 Einfärbung von Grobkeramik und Dachziegeln

Das sulfathaltige, getrocknete EHS-Ausgangsmaterial ist zur Einfärbung von Grobkeramik geeignet. In Abb. 53 sind Muster von Grobkeramik, welche mit getrocknetem sulfathaltigem EHS-Material unter reduzierenden (grau) und oxidierenden (oben) Bedingungen bei 1000 °C gebrannt wurden, dargestellt.



Abb. 53: Muster von Grobkeramik, welche mit getrocknetem sulfathaltigem EHS-Material unter reduzierenden (grau) und oxidierenden (oben) Bedingungen bei 1000 °C gebrannt wurden [79]

Für die Verwertung zur Einfärbung von Grobkeramik ist ein trockenes aufgemahlenes EHS-Material erforderlich, welches unabhängig vom Schwefelgehalt verwendet werden kann.

Neben der Verwertungsmöglichkeit zur Einfärbung von Grobkeramik lässt sich trockenes, aufgemahlenes, sulfathaltiges sowie sulfatfreies EHS-Material zur Einfärbung von Dachziegeln verwenden. In Abb. 54 sind eingefärbte Dachziegelprüfkörper im Vergleich mit einem handelsüblichen Dachziegel (Abb. 54a) dargestellt. Das sulfathaltige sowie das sulfatfreie EHS-Material wurden jeweils in den Mahlvorgang der Dachziegelmasse eingemischt und anschließend bei 1100 °C gebrannt.

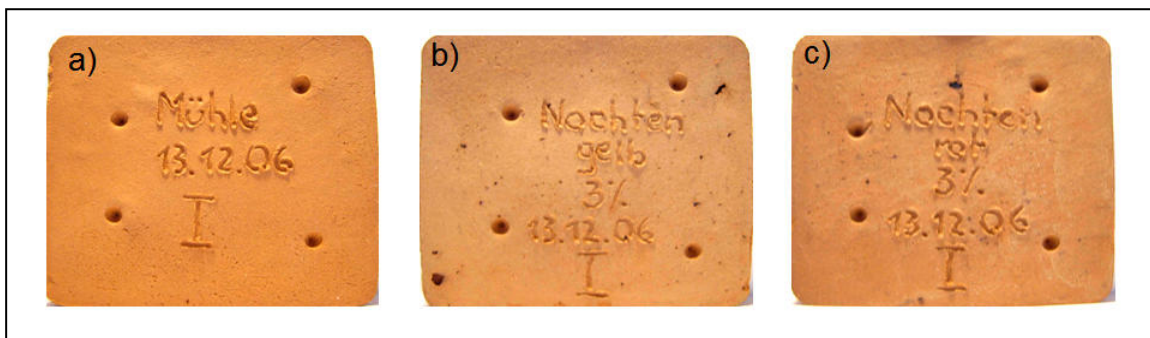


Abb. 54: a) Handelsüblicher Dachziegel und eingefärbte Dachziegelprüfkörper unter Verwendung von b) sulfathaltigem EHS-Material, c) sulfatfreiem EHS-Material [79]

Der mit sulfathaltigem EHS-Material hergestellte Dachziegel zeigt in der Farbintensität eine unwesentlich geringere Rotfärbung als der mit sulfatfreiem EHS-Material eingefärbte Dachziegel, da durch den Brennprozess bei 1100 °C das in der Dachziegelmasse feinverteilte sulfathaltige EHS-Material zu rotem Hämatit umgewandelt wird.

9.2 Verwertung zur Herstellung farbiger, befahrbarer Feinsteinzeugfliesen

Feinsteinzeugfliesen gehören zu den trockengepressten keramischen Fliesen mit niedriger Wasseraufnahme. Die Eigenschaften von Feinsteinzeugfliesen werden nach der Norm EN 14411, Gruppe BIa definiert. Da die Oberfläche von Feinsteinzeugfliesen nicht glasiert ist, weist der Scherben dieselbe Farbe wie die Oberfläche auf. Zur industriellen Herstellung von Feinsteinzeugfliesen wird als Brennverfahren das so genannte Schnellbrand-Rollenofen-Verfahren eingesetzt. Für die Herstellung farbiger Feinsteinzeugfliesen wurde sulfatfreies EHS-Material aus der Behandlung im Drehrohrföfen bei 800 °C (M1) sowie sulfatreduziertes EHS-Material aus der Mikrowellenbehandlung (M2, 0,9 % Schwefel) jeweils <100 µm verwendet. Diese wurden jeweils mit einem Massenanteil von 2 % in die keramische Rohmasse eingemischt und daraus Fliesenrohlinge erzeugt. Anschließend wurde je eine Charge im Schnellbrand (Ofenzeit von kalt zu kalt: 2h) im Labormuffelofen und im Rollenofen gebrannt. Die gebrannten Feinsteinzeugfliesen sind in Abb. 55 vergleichend dargestellt.

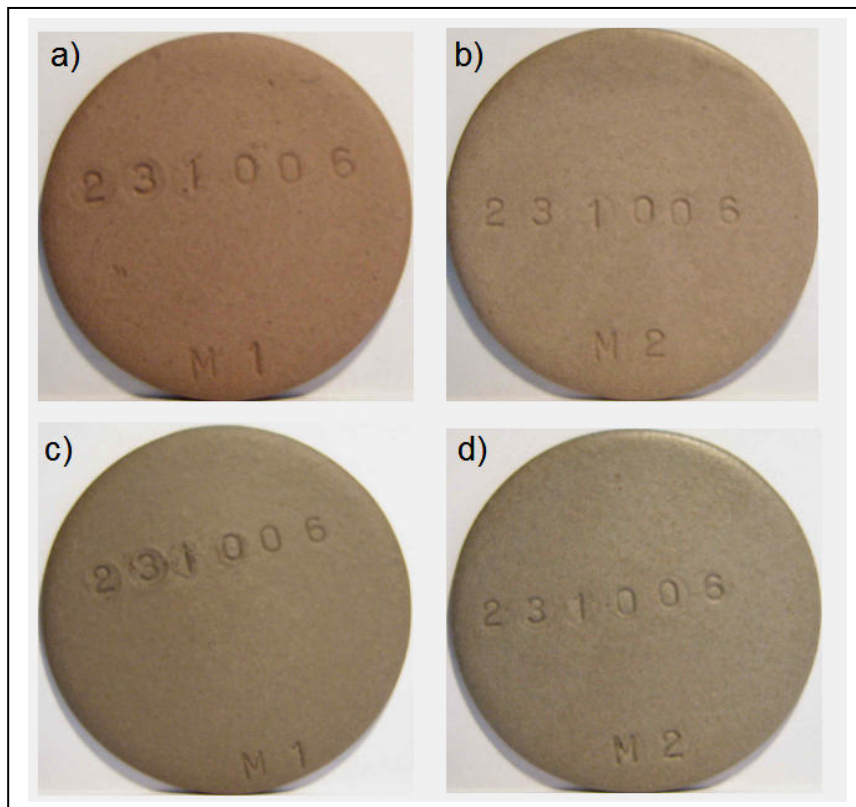


Abb. 55: Eingefärbte Feinsteinzeugfliesen nach 2h-Schnellbrand, a) & b) im Labormuffelofen bei 1170 °C , c) & d) im Rollenofen bei 1235 °C [79]

Nach dem Brennen im Labormuffelofen bei 1170 °C weisen die Feinsteinzeugfliesen im Vergleich zu den im Rollenofen bei 1235°C gebrannten Fliesen eine deutlich rötere Farberscheinung auf. Dabei zeigt sich, dass die mit EHS-Produkt M1 und M2 eingefärbten Fliesen nur geringfügige Unterschiede in der Farbintensität aufweisen.

Eine weitere farbliche Variation von Feinsteinzeugfliesen lässt sich durch Beimengung von sulfatfreiem EHS-Material und anschließendem Brennen im Rollenofen bei 1250 °C im verkürzten Schnellbrand (Ofenzeit von kalt zu kalt: 1,5h) realisieren. Die eingefärbten Feinsteinzeugfliesen sind in Abb. 56 dargestellt.

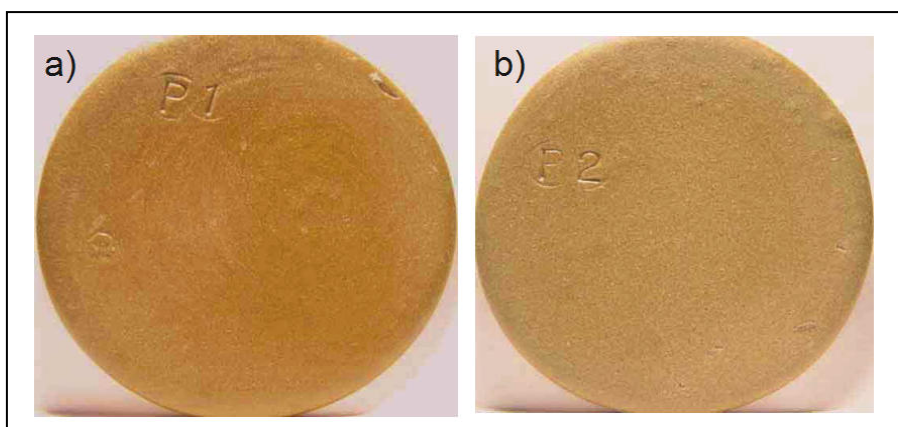


Abb. 56: Eingefärbte Feinsteinzeugfliesen nach verkürztem Schnellbrand im Rollenofen bei 1250 °C , a) durch Zugabe von sulfatfreiem EHS-Material < 50 µm, b) durch Zugabe von sulfatfreiem EHS-Material < 100 µm [79]

Durch die Zugabe von aufgemahlenem, sulfatfreiem EHS-Material aus der thermischen Behandlung im Drehrohrofen bei 900 °C konnten durch Variation der Partikelgrößenverteilung des EHS-Produktes unterschiedlich stark gefärbte rote Feinsteinzeugfliesen hergestellt werden. Für die Herstellung wurde einerseits sulfatfreies EHS-Materials < 50 µm (P1) und andererseits sulfatfreies EHS-Material < 100 µm (P2) verwendet und jeweils zu 2 M.-% in die Fliesenmasse eingemischt.

Die Partikelgrößenverteilungen der verwendeten EHS-Produkte P1 und P 2 sind dem Anhang (Bild 21 und Bild 22) zu entnehmen. Aufgrund der geringeren maximalen Partikelgröße von P1 zeigt die mit P1 eingefärbte Fliese im Vergleich zu der mit P2 eingefärbten Fliese eine deutlich intensivere Färbung.

Die Verwertbarkeit von sulfatreduziertem EHS-Material aus der Mikrowellenbehandlung sowie von sulfatfreien EHS-Produkten aus der thermischen Behandlung im Drehrohrofen mit Temperaturen $\geq 800^\circ\text{C}$ zur Einfärbung von Feinsteinzeugfliesen konnte damit bewiesen werden. Da farbige Feinsteinzeugfliesen als Baumaterial für Wand- und Bodenflächen im Innen- wie auch im Außenbereich Einsatz finden, steht beiden EHS-Produkttypen ein breites Anwendungsspektrum offen.

9.3 Verwertung zur Einfärbung von Zement

Pigmente zum Einfärben von zement- und kalkgebundenen Baustoffen müssen die Anforderungen der DIN EN 12878 [80] erfüllen. Dabei handelt es sich im Wesentlichen um Anforderungen an Witterungs- und Hitzebeständigkeit, die Forderung nach nur begrenzter Beeinflussung betontechnologischer Eigenschaften wie Festigkeit und Erstarrungszeit, sowie Anforderungen an die Zusammensetzung des Pigments. Für die Einfärbung von bewehrtem Beton muss vom Hersteller des Pigments bzw. der Pigmentpräparation nachgewiesen werden, dass durch die Einfärbung keine Korrosion der Bewehrung gefördert wird.

In Zusammenarbeit mit dem Institut für Bauingenieurwesen, Fachgebiet Baustoffe und Baustoffprüfung an der TU Berlin wurden Weißzementproben CEM I 52.5 R mit EHS-Material, welches im Drehrohrföfen durch thermische Behandlung bei Temperaturen von 900 °C vollständig entschwefelt und anschließend in einer Achatmörsermühle auf Partikelgrößen $< 50 \mu\text{m}$ aufgemahlen wurde, eingefärbt. Das EHS-Produkt wurde in Massenanteilen von 3 %, 1,5 % und 0,5 % der jeweiligen Zementmischung beigemischt. Die eingefärbten Zementprismen sind in Abb. 57 nach einer Erstarrungszeit von 24 h dargestellt.

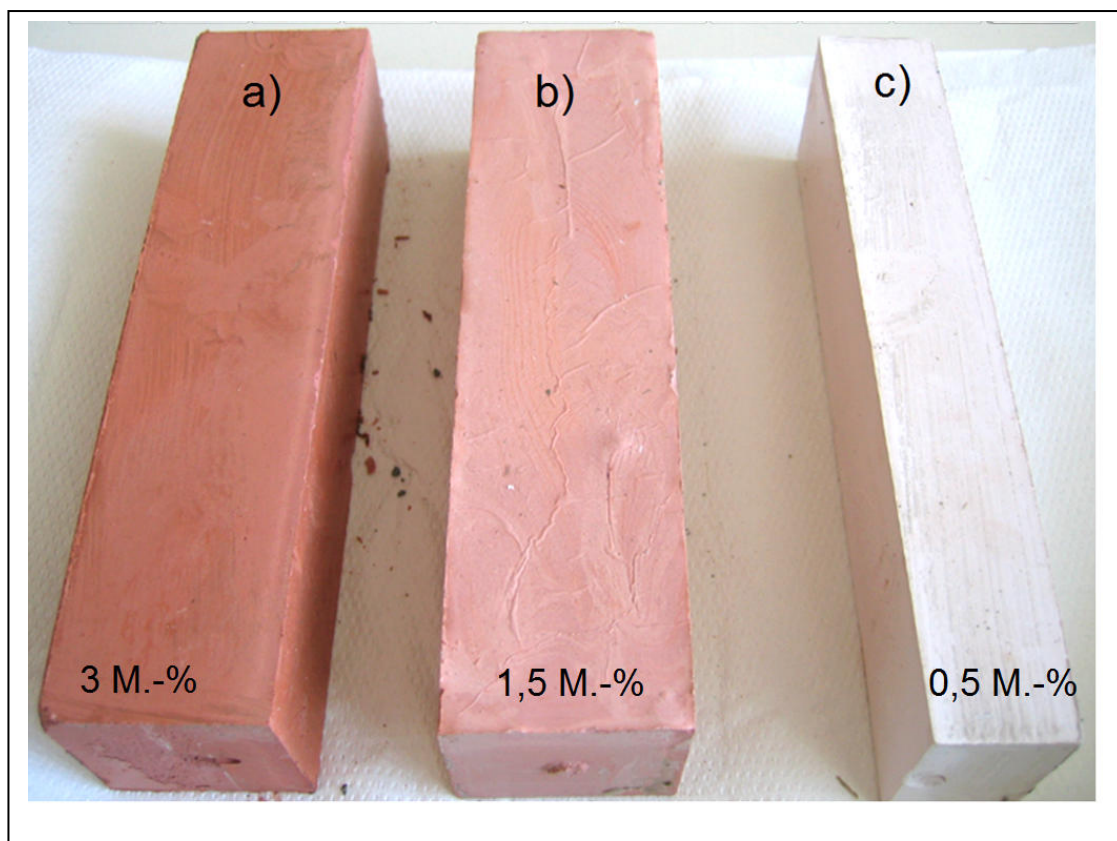


Abb. 57: Einfärbte Weißzementproben mit a) 3 M.-%, b) 1,5 M.-% und c) 0,5 M.-% sulfatfreiem EHS-Produkt

Das sulfatfreie EHS-Produkt lässt sich gut in die Zementproben einmischen. Da keine Langzeituntersuchungen bezüglich Farbbeständigkeit gegenüber UV-Einwirkung oder atmosphärischen Einwirkungen durchgeführt wurden, können keine abschließenden Aussagen zur Eignung des sulfatfreien EHS-Produktes zur Herstellung von farbigem Weißzement getroffen werden. Eine Anwendung scheint allerdings prinzipiell möglich zu sein.

9.4 Verwertung zur Einfärbung von Betonpflastersteinen

Farbige Betonpflastersteine müssen den Anforderungen und Prüfverfahren der Norm EN 1338 genügen. Aus Kostengründen werden diese nicht durchgängig, sondern lediglich eine ca. 2 cm starke Oberflächenschicht, welche als Vorsatz bezeichnet wird, eingefärbt. Aus sulfatfreiem EHS-Material, welches thermisch bei 800 °C behandelt und anschließend in einer Scheibenschwingmühle aufgemahlen wurde, konnten farbige Betonsplastersteine hergestellt werden. Durch Variation der beigemengten EHS-Produktmenge von 2 bis 5 M.-% bezogen auf den Zementanteil, konnten Betonpflastersteine der Kantenlänge 10x10x10 cm mit verschiedener Farbintensität erzeugt werden. In Abb. 58 sind die verschiedenen Betonpflastersteine dargestellt.

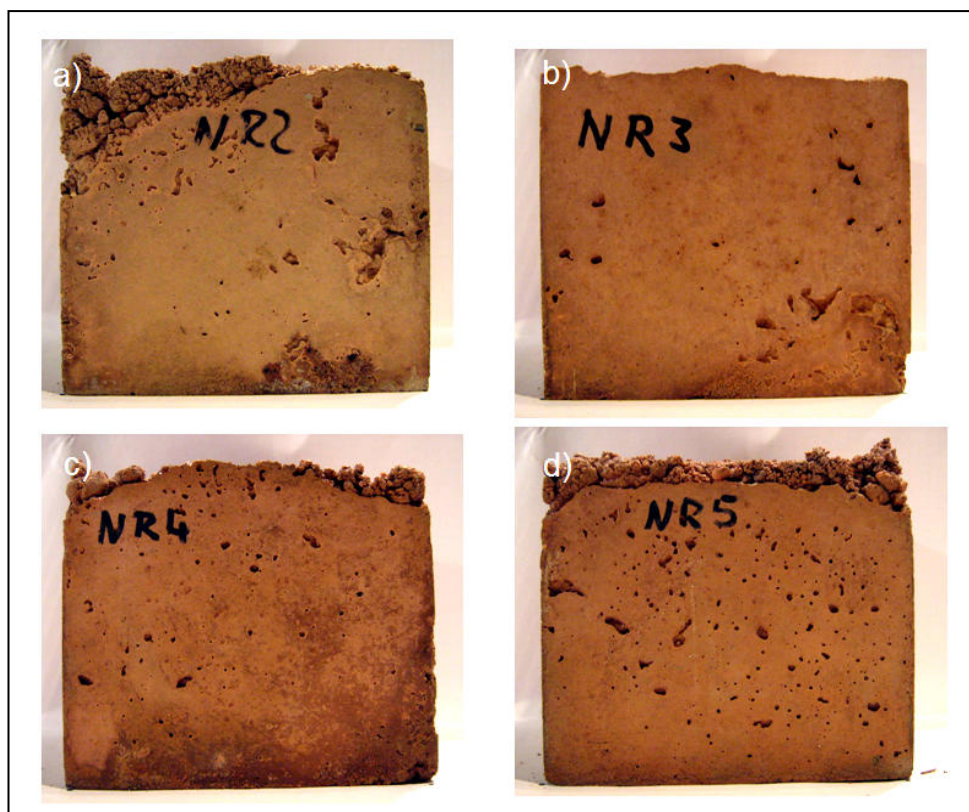


Abb. 58: Eingefärbte Betonpflastersteine mit a) 2 M.-%, b) 3 M.-%, c) 4 M.-% und d) 5 M.-% sulfatfreiem EHS-Produkt [79]

Die Betonpflastersteine zeigen proportional zum beigemengten EHS-Produktanteil eine intensivere Rotfärbung. Zur Kontrolle der Farbechtheit und möglicher Ausblühungen wurden die Betonpflastersteine 4 Wochen im Freien gelagert. Eine Veränderung der Farbintensität und Ausblühungen konnten nicht festgestellt werden. Auf Grundlage der vorliegenden Ergebnisse scheint eine Verwertung von sulfatfreien EHS-Produkten zur Einfärbung von Betonsplastersteinen prinzipiell möglich. Eine abschließende Aussage zur Eignung kann allerdings erst nach Durchführung entsprechender Druckfestigkeitsprüfungen erfolgen.

9.5 Verwendungsmöglichkeit als Anstrichstoff

Das getrocknete, sulfathaltige EHS-Material, das sulfatreduzierte EHS-Material aus der Mikrowellenbehandlung sowie auch das sulfatfreie EHS-Produkt sind gleichermaßen für die Verwertung als Anstrichstoff zur Herstellung von Farben, Lacken und Grundierungen geeignet. Abb. 59 zeigt zwei Musterfarbanstriche, welche mit sulfathaltigen EHS-Material (links) und sulfatfreien EHS-Material (rechts) hergestellt wurden. Als Grundsatz wurden Alkydharz-, Polyurethan- und Vinylfarben verwendet.



Abb. 59: Musterfarbanstriche mit sulfathaltigem EHS-Material (links) und mit sulfatfreien EHS-Produkt (rechts) [79]

Es ist anzumerken, dass bei einer Verwertung der EHS-Pigmentprodukte in der Farben- und Lackindustrie prinzipiell eine gute Dispergierbarkeit des Pigments erwünscht ist. Gegebenenfalls kann diese durch Zugabe von Dispergierhilfsmitteln verbessert und entsprechend angepasst werden.

9.6 Verwendungsmöglichkeit als Eisenrohstoff im Hüttenprozess

Eisenhaltige Reststoffe, welche als Eisenrohstoff im Hüttenprozess verwertet werden, müssen den Anforderungen an das zur erzeugende Roheisenprodukt, sowie den verfahrensbedingten Anforderungen der jeweiligen Sinter- und Hochofenanlage genügen. Die chemische Zusammensetzung des sulfatreduzierten EHS-Materials aus der Mikrowellenbehandlung sowie des sulfatfreien EHS-Materials aus der thermischen Behandlung bei 900 °C sind vergleichend den Qualitätsanforderungen [29] an eisenhaltige Reststoffe für die Verwertung im Hochofenprozess in Tab. 15 gegenübergestellt. Die in Tab. 15 dargestellten Qualitätsanforderungen bezüglich chemischer Reinheit gelten für die Verwertung eisenhaltiger Reststoffe in Sinter- sowie in Pelletform.

Element	EHS-DRO 900 °C [Gew.-% TS]	DK-Recycling: Möglicher Gehalt [Gew.-% TS]	EHS-MW- Produkt [Gew.-% TS]
Fe	66,99	>0 - 100	64,91
As	0,02	0 - 0,10	0,01
CaO	0,27	0 - 30	0,31
Cr	0,00	0 - 0,5	k.A.
SiO ₂	0,69	0 - 100	0,66
Cu	0,00	0 - 2	k.A.
K ₂ O	0,04	0 - 3	k.A.
MgO	0,08	0 - 35	0,08
Na ₂ O	0,03	0 - 3	k.A.
P	< 0,2	0 - 30	< 0,2
S	0,06	0 - 5	0,76
C	0,03	0 - 90	0,02
H	0,08	k.A.	0,10
Zn	< 0,01	0 - 15	k.A.
Mn	0,01	0 - 12	0,00
Ni	< 0,00005	0 - 4	< 0,00005
Pb	< 0,00025	0 - 5	< 0,00025
Cd	< 0,000005	0 - 0,10	< 0,000005
Sb	k.A.	0 - 0,10	k.A.
Al ₂ O ₃	0,01	0 - 25	k.A.
Cl	k.A.	0 - 5	k.A.
F	k.A.	0 - 4	k.A.
Mo	k.A.	0 - 1,5	k.A.
Hg	k.A.	<0,0001	k.A.
Tl	k.A.	0 - 0,035	k.A.
Ti	k.A.	0 - 3	k.A.
V	k.A.	0 - 1,5	k.A.

k.A.: keine Angabe

Tab. 15: Qualitätsanforderungen an eisenhaltige Reststoffe und chemische Zusammensetzung des sulfatfreien EHS-Produktes aus der thermischen Behandlung bei 900 °C sowie des sulfatreduzierten EHS-Produktes aus der Mikrowellenbehandlung (Mikrowellenbehandlung entsprechend Tab. 13) [29]

Wie aus Tab. 15 ersichtlich wird, wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht alle relevanten Spurenelemente bzw. Schadstoffe im sulfatreduzierten und sulfatfreien EHS-Produkt analytisch erfasst. Im Allgemeinen zeigen die ermittelten Elementgehalte des sulfatreduzierten und des sulfatfreien EHS-Materials jedoch, dass die Qualitätsanforderungen von beiden EHS-Produkten erfüllt werden. Unter den nicht analysierten Elementen des sulfatreduzierten, mikrowellenbehandelten EHS-Materials sind vor allem Kalium und Natrium von entscheidender Bedeutung für eine mögliche Verwertung als Eisenrohstoff. Es werden allerdings geringe Gehalte erwartet, die den Werten des bei 900 °C thermisch behandelten EHS-Material nahe kommen.

Die in Kapitel 8 dargestellten Ergebnisse zur Pelletierung von sulfatfreiem EHS-Material zeigen, dass die gebrannten Pellets (siehe Abb. 41) den Anforderungen bezüglich der Druck- und Zerfallsfestigkeit (siehe Tab. 8) genügen. Da weitere Untersuchungen zur Heißfestigkeit im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt wurden, können zum derzeitigen Kenntnisstand

keine abschließenden Aussagen zur Eignung der sulfatfreien EHS-Pellets als Eisenrohstoff im Hüttenprozess gemacht werden.

9.7 Verwendungsmöglichkeit als Rohmehlkorrekturstoff im Zementherstellungsprozess

Jegliche Reststoffe, die als Ersatz für konventionelle Rohstoffe (Sekundärrohstoffe) im Zementherstellungsprozess eingesetzt werden, müssen in das Mischungskonzept der Rohmaterialien integrierbar sein. Die Voraussetzungen, die die stoffliche Zusammensetzung eines Sekundärrohstoffs erfüllen muss, hängen somit in erster Linie von der vorgegebenen Rohstoffsituation eines Zementwerks, d.h. der Zusammensetzung des Kalkstein- bzw. Mergelvorkommens ab [32]. Rohmehlkorrekturstoffe, welche zur Anpassung des Eisengehaltes im Rohmaterial eingesetzt werden, müssen in ausreichender Menge (> 10.000 t/a) bei gleich bleibender Qualität verfügbar und möglichst hochgradig sein, d.h. Fe-Gehalte von 64 - 69 Gew.-% aufweisen. Zudem müssen Rohmehlkorrekturstoffe bei Einhaltung der jeweiligen Emissionsgrenzwerte eine hohe Klinker- und Zementqualität garantieren und dürfen den Klinker bzw. Zement nicht mit Schadstoffen anreichern. In Tabelle 16 sind Richtwerte maximal zulässiger Schadstoffe von Rohmehlkorrekturstoffen der chemischen Zusammensetzung des sulfatreduzierten EHS-Produktes aus der Mikrowellenbehandlung und des sulfatfreien EHS-Produktes aus der thermischen Behandlung im Drehrohrofen bei 900 °C gegenübergestellt.

Element	Richtwert für Rohmehlkorrekturstoffe [ppm]	EHS-DRO 900 °C [ppm]	EHS-MW-Produkt [ppm]
Arsen	20	188	113
Antimon	5	k.A.	k.A.
Barium	600	< 0,3	< 0,3
Beryllium	3	k.A.	k.A.
Blei	50	< 0,25	< 0,25
Cadmium	0.8	< 0,05	k.A.
Chrom	100	8	k.A.
Kobalt	30	6	k.A.
Kupfer	100	5	k.A.
Nickel	100	4	< 0,05
Quecksilber	0.5	k.A.	k.A.
Selen	1	k.A.	k.A.
Silber	-	k.A.	k.A.
Thallium	1	k.A.	k.A.
Vanadium	200	k.A.	k.A.
Zink	400	43	k.A.
Zinn	50	k.A.	k.A.
Chlor	-	k.A.	k.A.
Schwefel	-	590	7590

k.A.:keine Angabe

Tab. 16: Richtwerte für maximal zulässigen Schadstoffe von Rohmehlkorrekturstoffen und chemische Zusammensetzung des sulfatfreien EHS-Produktes aus der thermischen Behandlung bei 900 °C und sulfatreduziertem EHS-Produkt aus der Mikrowellenbehandlung (Mikrowellenbehandlung entsprechend Tab. 13)

Das sulfatreduzierte EHS-Produkt aus der Mikrowellenbehandlung sowie das sulfatfreie EHS-Produkt aus der thermischen Behandlung im Drehrohrofen weisen Fe-Gehalte zwischen 65 – und 69 Gew.-% Fe auf und können daher als hochgradig eingestuft werden. Die Arsengehalte der beiden EHS-Produkte liegen um Größenordnung fünf höher als der Richtwert für Rohmehlkorrekturstoffe.

Wie aus Tabelle 16 ersichtlich wird, wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht alle relevanten Spurenelemente bzw. Schadstoffe im sulfatreduzierten und sulfatfreien EHS-Produkt analytisch erfasst. Von besonderer Bedeutung für den Zementherstellungsprozess sind die Gehalte an Chrom und Thallium. Eine abschließende Aussage zur Eignung des sulfatreduzierten EHS-Produktes sowie des sulfatfreien EHS-Produktes aus der thermischen Behandlung im Drehrohrofen als Eisenkorrektivstoff kann daher zum derzeitigen Kenntnisstand nicht gemacht werden.

Generell lässt sich bemerken, dass für Zementwerke Preis und Verfügbarkeit die entscheidenden Kriterien bei der Auswahl von Eisenkorrektivstoffen sind und die Schadstoffgehalte immer in Abhängigkeit von der spezifischen Rohstoffsituation eines Zementwerkes zu bewerten sind [35]. Sofern die Anforderungen an die Schadstoffgehalte von Rohmehlkorrekturstoffen die Kriterien von Tabelle 12 nicht einhalten, darf ein Reststoff nur dann als Korrekturstoff eingesetzt werden, wenn folgende drei Bedingungen erfüllt sind [35]:

- Die Qualität muss vergleichbar sein mit üblicherweise bei der Herstellung von Portlandzement eingesetzten Korrekturstoffen
- Die Verwertung im Zementwerk muss ökologisch vorteilhafter sein als irgend eine andere Art der Entsorgung
- Eine ressourcenwirtschaftlich bessere Variante der Verwertung darf nicht konkurrenziert werden

Im Falle, dass die Richtwerte der Tabelle 16 nicht eingehalten werden, verpflichtet sich das Zementwerk gegenüber regionaler Behörden auf eine Frachtbegrenzung des jeweiligen Rohmehlkorrekturstoffes, welche sicherstellt, dass die Anforderungen an die Qualität des Klinkers, des Zements und der Abluft gemäß der entsprechend geltenden Richtlinien eingehalten werden.

10. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der Braunkohlenförderung fallen große Mengen an eisen- und sulfathaltigen Wässern an, die sich durch einen niedrigen pH-Wert auszeichnen. Die Reinigung dieser Grubenwässer erfolgt in speziellen Wasserreinigungsanlagen durch eine Behandlung mit Kalk bzw. Kalkhydrat zur Neutralisierung und Ausfällung des Eisens. Die dabei anfallenden Eisenhydroxidschlämme können derzeit keiner stofflichen Verwertung zugeführt werden und müssen in Stapelbecken, in Resträumen des Tagebaus und in Tagebaurestseen verbracht werden. Durch einen neu entwickelten mikrobiologischen Oxidationsprozess kann erstmals gelöstes Eisen bereits im sauren Bereich in Verbindung mit Sulfat ausgefällt werden. Die dabei ausgefallenen Schlämme bestehen aus Eisenhydroxisulfat (EHS). Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ein Verfahrenskonzept zur Veredelung der EHS mit Hilfe der Mikrowellentechnik zu entwickeln, welches die applikationsbezogenen Anforderungen an die Produkteigenschaften der veredelten Produkte berücksichtigt.

Über die Anwendung von Mikrowellentechnik zur Trocknung und Sulfatabtrennung liegen bisher keine wissenschaftlichen Erkenntnisse vor. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden vergleichende experimentelle Untersuchungen zur Behandlung des EHS-Materials mit Mikrowellen und konventioneller thermischer Behandlung im Drehrohrföfen im Labormaßstab durchgeführt und diskutiert. Für die Untersuchungen zur Mikrowellenbehandlung der EHS wurde ein Multimode-Mikrowellenapplikator verwendet, welcher mit den Frequenzen 2,45 GHz und 5,8 GHz betrieben werden kann. Die Untersuchungen zur konventionellen thermischen Behandlung erfolgten in einem indirekt elektrisch beheizten Labordrehrohrföfen. Beide Verfahren wurden im Batchbetrieb angewendet.

Vorraussetzung für einen effizienten Mikrowellenenergieeintrag in das EHS-Material ist die Verwendung von mikrowellentransparenten Materialien und Bauteilen im Applikationsraum. Im Laufe der durchgeführten Versuche wurde der Applikationsraum sukzessive modifiziert und eine Optimierung des Mikrowellenenergieeintrages erreicht.

Durch Variation der Mikrowellenfrequenz sowie der diskontinuierlichen Betriebsweise als Einzel- oder Dualfrequenz konnte nachgewiesen werden, dass ein ausreichend hoher dielektrischer Verlust von EHS-Material, welcher zum Ankoppeln und zur Reduktion des Sulfatanteils bei Temperaturen $> 680\text{ °C}$ führt, nur bei der Frequenz 2,45 GHz gegeben ist.

Weiterhin wurde festgestellt, dass eine Entschwefelung des EHS-Materials stets zur Ausbildung von hohen Temperaturgradienten (Hotspot) innerhalb der Materialschüttung führt. Durch Variation von Probengeometrie, Probenmasse und Partikelgrößenverteilung wurde zudem nachgewiesen, dass eine Hotspotformation unabhängig von der Mikrowellenfeldverteilung des Applikationsraumes während der Entschwefelung des EHS-Materials auftritt. Die Reduktion des Schwefelgehaltes geht mit einer Aufkonzentrierung des im EHS-Material verbleibenden Eisengehaltes einher, wobei der Reduktionsgrad des Schwefels mit der Mikrowellenheizleistungsdichte bzw. Temperaturverteilung im EHS-Material korrespondiert.

Tendenziell zeigt sich, dass mit zunehmender Entschwefelung des EHS-Materials die Ankopplungseigenschaften zunehmen. Ein Maximum der Ankopplungseigenschaften wird mit der Bildung von Magnetitphasen, welche sich als Folge reduzierender Atmosphärenbedingungen im Hotspotbereich bilden, erreicht. Die Hotspotformation wird durch die hohen dielektrischen Verluste der Magnetitphase noch verstärkt. Wechselt die Atmosphäre während der Hotspotformation durch Diffusion von Luftsauerstoff von reduzierenden zu oxidierenden Bedingungen, so wird Magnetit zu Hämatit unter Freisetzung von Wärme oxidiert.

Die Entschwefelung des EHS-Materials ist stets mit einer farblichen Veränderung von ocker über braun zu rot und Grautönen verbunden. Der Sulfatanteil im EHS-Material verhält sich dabei umgekehrt proportional zum Rotanteil des resultierenden Zerfallsproduktes. Die farbliche Erscheinung kann daher als Indikator für die Entschwefelung des EHS-Materials herangezogen werden.

Eine Steuerung des Mikrowellenprozesses zur Behandlung von EHS-Material über eine prozessbegleitende berührungslos gemessene Oberflächentemperatur mittels IR-Pyrometer ist nicht möglich. Da das EHS-Material sehr schlechte Wärmeleitfähigkeitseigenschaften aufweist, können die sich während der Entschwefelung einstellenden hohen Temperaturgradienten nicht über die Oberflächentemperatur erfasst werden. Eine prozessbegleitende Erfassung der Probenkerntemperatur innerhalb des EHS-Materials zur Steuerung des Mikrowellenenergieeintrages während der Ausbildung und Expansion des Hotspots innerhalb der Probenschüttung konnte nicht realisiert werden. Stattdessen wurde vor und nach der Mikrowellenbehandlung die Kerntemperatur des EHS-Materials ermittelt.

Da sich das EHS-Material sehr leicht fluidisieren lässt, kommt es während der Abspaltung von Wasserdampf zum Austrag von EHS-Material, welches sich in der Abgasführung der Mikrowellenanlage anlagert und mit dem freigesetzten Schwefeltrioxid Eisen-Schwefel-Verbindungen eingeht. In der Drehrohrofenanlage kommt es dadurch zur einer Verringerung der Leitungsquerschnitte. Innerhalb der Abgasleitung des Mikrowellenofens kommt es infolge der Ablagerungen zu starken Wechselwirkungen mit dem Mikrowellenfeld und zur Funkenentladung.

Das entwickelte Verfahrenskonzept zur Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials erfolgt diskontinuierlich und besteht aus mehreren Behandlungsschritten mit zwei unterschiedlichen Mikrowellenbehandlungsstufen, welche sich in der Mikrowellenleistung und Behandlungsdauer unterscheiden. Durch die Mikrowellenbehandlung wird ein sulfatreduziertes EHS-Produkt erzeugt, welches sich nach Mikronisierung als Pigment zur Einfärbung von Grobkeramik, Dachziegeln, Feinsteinzeugfliesen und Herstellung von Anstrichstoffen eignet.

Die Behandlung des EHS-Materials im Drehrohrofen bei 900 °C erzeugt ein homogenes schwefelfreies EHS-Produkt, welches sich in seiner granulometrischen Zusammensetzung vom EHS-Material und dem sulfatreduzierten EHS-Produkt der Mikrowellenbehandlung unterscheidet. Durch die mechanische Beanspruchung des EHS-Materials im Drehrohrofen verschiebt sich die Partikelgröße des sulfatfreien EHS-Produktes zu feineren Bereichen hin.

Das erzeugte sulfatfreie EHS-Material kann nach weiterer Mikronisierung als Pigment zur Einfärbung von Grobkeramik, Dachziegeln, Feinsteinzeugfliesen und zur Herstellung von Anstrichstoffen genutzt werden. Die Verwendung als Pigment zur Einfärbung von Zement und Betonpflastersteinen sowie zur Verwertung als Eisenrohstoff im Hüttenprozess scheint grundsätzlich möglich zu sein.

Der spezifische Energieverbrauch (brutto) liegt für die Behandlung der EHS im Drehrohrföfen um Faktor 2,5 höher als für die Behandlung der EHS im Mikrowellenföfen. Durch den gezielten und steuerbaren Energieeintrag in das Erwärmungsgut werden schnell hohe Aufheizraten erzeugt. Die Dosierung des Mikrowellenenergieeintrages in das EHS-Material in mehreren Behandlungsstufen ist entscheidend für den geringeren Energieaufwand. Im Vergleich beider Behandlungsverfahren sind finanzielle Aspekte, wie z.B. Anlagenkosten, nicht berücksichtigt worden.

Abschließend wurde ein Anlagenkonzept zum Mikrowellenverfahren aufgezeigt. Bei der Dimensionierung einer Mikrowellenerwärmungsanlage, muss durch das Belüftungssystem im Applikator sichergestellt werden, dass sämtliche Reaktionsgase und ggf. ausgetragenes EHS-Material kontinuierlich im Luftstrom aus dem Applikationsraum ausgetragen werden.

Durch das entwickelte Verfahrenskonzept zur Aufbereitung und Veredelung der EHS unter Verwendung von Mikrowellentechnik kann ein Wertstoff gewonnen werden der sich durch ein breites Verwertungsspektrum in diversen Industriezweigen auszeichnet und zu einer langfristigen Rohstoffsicherung und nachhaltigen Ressourcennutzung beiträgt.

In weiteren Untersuchungen zur Behandlung von EHS mit Mikrowellen der Frequenz 5,8 GHz sollte der Effekt der verbesserten Ankopplungseigenschaften durch Beimengung von Magnetit als Suszeptor weiter erforscht und zudem abgesichert werden, ob die installierte Mikrowellenleistung von 700 W zur Initiierung der Entschwefelung von EHS-Material bei einer Frequenz von 5,8 GHz unter Verwendung von Magnetit als Suszeptor ausreicht.

Es wird erwartet, dass sich eine Durchmischung von EHS-Material mit Magnetit bereits in der Mikrowellenbehandlungsstufe I positiv auf den Mikrowellenbehandlungsprozess hinsichtlich einer Verkürzung der Behandlungszeit und verringerten Mikrowellenleistung auswirkt. Eine kontinuierliche Umwälzung der EHS-Magnetit-Mischung während der Mikrowellenbehandlung sollte durch eine entsprechende Installation im Mikrowellenapplikationsraum stattfinden. Denkbar wäre z.B. ein rotierendes Quarzglas als Reaktor oder eine mechanische Durchmischung mit Hilfe eines Agitators innerhalb des Applikationsraumes mit kontinuierlicher Betriebsweise.

Eine weitere Variante zur Vergleichmäßigung des Erwärmungsprofils, wäre ein Frequenzwechsel von 2,45 GHz auf 5,8 GHz bei beginnender Hotspotformation. Da die Eindringtiefe der Frequenz 5,8 GHz im Vergleich zur Frequenz 2,45 GHz geringer ist, könnten womöglich verstärkt die Randbereiche erwärmt und eine Vergleichmäßigung des Erwärmungsprofil erreicht bzw. eine kontrollierbare Expansion der Entschwefelungsreaktion in Form des Hotspots innerhalb der Probenschüttung realisiert werden.

11. Literaturverzeichnis

- [1] Bundesverband Braunkohle (DEBRIV): Braunkohle in Deutschland 2009 – Profil eines Industriezweiges, 2009
- [2] Nowel, W.; Bönisch, R.; Schneider, W.; Schulze, H.: Geologie des Lausitzer Braunkohlenreviers, Lausitzer Braunkohle Aktiengesellschaft, 2. Auflage, Senftenberg, 1995
- [3] Beutler; Gockel: Hydrologische Komplexstudie-Niederlausitzer Braunkohlenrevier, Lausitzer Braunkohlen AG, Senftenberg, 1993
- [4] Vattenfall Europe Mining & Generation: Aus Braunkohle wird Energie-Tagebau Nochten, Info Brochüre, Cottbus, 2005
- [5] Uhlmann, W.; Arnold, I.: Eisenausfällungen im Lausitzer Braunkohlerevier, Teil 1: Wasserhebung und Wasserableitung im Tagebau Nochten, Hydrochemie der Sümpfungswässer, Surface Mining, Braunkohle & Other Minerals, 54 Nr.3 Juli / September, S. 232 – 241, 2002
- [6] Baacke, D.: Geochemisches Verhalten Umweltrelevanter Elemente in stillgelegten Polysulfiderzgruben am Beispiel der Grube „Himmelfahrt“ in Freiberg/Sachsen, Dissertation, Technische Universität Bergakademie, Freiberg, 2000
- [7] Simon, J.: Konzipierung einer passiven Grubenwasserreinigungsanlage im Hagental bei Gernrode/Harz, Erstellung eines Grubenwasserkatasters für den Harz, Diplomarbeit, Technische Universität Bergakademie, Freiberg, 2003
- [8] Schindler, S.: Hydrogeochemische Untersuchung des Grubenwassers im Hagenbachtal bei Gernrode/Harz, Diplomarbeit, Technische Universität Bergakademie, Freiberg, 2003
- [9] PROWA Ingenieure Dresden GmbH: Konventionelle Aufbereitung von eisenhaltigen Grubenwässern am Beispiel der Grubenwasserreinigungsanlage Tzschelln, Präsentation, 2007
- [10] Friese, K.: Hydrochemie und Sedimentgeochemie eines Pyrit-versauerten Bergausees des Lausitzer Braunkohlenreviers (RL-111) als Grundlage zur Entwicklung eines Neutralisationsverfahrens, Habilitationsschrift, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), 2005

- [11] Tamme, S.: Naturnahe Reinigung kontaminierter Bergwerkswässer Bemessung und Entwurf eines konstruierten Feuchtgebietes bei Gernrode/Harz, Diplomarbeit, Technische Universität Bergakademie, Freiberg, 2002
- [12] Janneck, E.; Schlee, K.; Arnold, I.; Glombitza, F.: Einsatz neuer Belüftungssysteme zur Effizienzsteigerung bei der Grubenwasserbehandlung in der Lausitz, Berg- und Hüttenmännischer Tag: "Behandlungstechnologien für bergbaubeeinflusste Wässer / GIS – Geowissenschaftliche Anwendungen und Entwicklungen", Tagungsband 57, S. 29 – 35, TU Bergakademie Freiberg, 2006
- [13] Schlegel, A.; Dennis, R.; Simms, J.: Altes Eisen Schluckt Arsen, , Berg- und Hüttenmännischer Tag: "Behandlungstechnologien für bergbaubeeinflusste Wässer / GIS – Geowissenschaftliche Anwendungen und Entwicklungen", Tagungsband 28, S. 69 – 73, TU Bergakademie Freiberg, 2005
- [14] Höhndorf, B.: Sanierung arsenbelasteter Grundwässer und eutrophierter Seen mit Eisenhydroxidschlämmen aus dem Braunkohletagebau, Diplomarbeit, Technische Universität Dresden, 2003
- [15] Unger, Y.; Wolkersdorfer, Ch.: Sideritbildung in Tagebaurestseen – Mögliche Sanierungsstrategie des Restlochs Spreetal Nordost. – Wissenschaftliche Mitteilungen, 31, S. 119-124, Freiberg, 2006
- [16] Regenspurg, S.: Characterisation of Schwertmannite-Geochemical Interactions with Arsenate and Chromate and Significance in Sediments of Lignite Opencast Lakes, Dissertation, Universität, Bayreuth, 2002
- [17] Uhlmann, W.; Arnold, I.: Eisenausfällungen im Lausitzer Braunkohlerevier, Teil 2: Geochemie und Genese der Inkrustierung, Surface Mining, Braunkohle & Other Minerals, 55, Nr.3 Juli / September, S. 276 – 287, 2003
- [18] Regenspurg, S.; Brand, A.; Peiffer, S.: Formation and stability of schwertmannite in acidic mining lakes, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 68, No. 6, pp. 1185–1197, Elsevier Ltd, 2004
- [19] Heinzl, E.; Hedrich, S.; Rätzl, G.; Wolf, M.; Janneck, E.; Seifert, J.; Glombitza, F.; Schlömann, M.: Bakterielle Diversität in einer Wasserbehandlungsanlage zur Reinigung saurer Grubenwässer, . 57. Berg- und Hüttenmännischer Tag: "Behandlungstechnologien für bergbaubeeinflusste Wässer/ GIS-Geowissenschaftliche Anwendungen und Entwicklungen", Wissenschaftliche Mitteilungen 31, TU Bergakademie Freiberg, 2006

- [20] Cornell, R.M.; Schwertmann, U.: The Iron Oxides- structure, properties, reactions, occurrences and uses, Wiley-VCH Verlag, 2003
- [21] Murad, E.; Rojík, P.: Jarosite, schwertmannite, goethite, ferrihydrite and lepidocrocite: the legacy of coal and sulfide ore mining, SuperSoil 2004: 3rd Australian New Zealand Soils Conference, University of Sydney, Australia., page 1-8, 2004
- [22] Wang, H.; Bigham J.M.; Jones, F. S.; Tuovinen, O. H.: Synthesis and properties of ammoniojarosites prepared with iron-oxidizing acidophilic microorganisms at 22–65 °C, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, S. 155–164 , 2007
- [23] Tmar, F.M.: Über die thermische Zersetzung der Vitriole in Hinblick auf die Schwefelsäuregewinnung, Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main, 2003
- [24] Dobrinski, P.; Krakau, G.; Vogel, A.: Physik für Ingenieure, Ausgabe 11, Vieweg+Teubner Verlag, 2006
- [25] Lanxess Deutschland GmbH, Inorganic Pigments- Anwendungstechnische Informationen des Competence Center Construction, 2005
- [26] Brock, T.; Groteklaes, M.; Mischke, P.: Lehrbuch der Lacktechnologie, Ausgabe 2, Verlag Vincentz Network GmbH & Co KG, 2000
- [27] Büchner, G.: Einfärben von Estrichen- Pigmenteigenschaften, Farbergebnis hängt vom Rohstoff ab, bwd Technik Estrich, 76 bwd Ausgabe 1, 2003
- [28] Rentz, O.; Engels, B.; Schultmann, F.: Untersuchung von Batterieverwertungsverfahren und -anlagen hinsichtlich ökologischer und ökonomischer Relevanz unter besonderer Berücksichtigung des Cadmiumproblems, Forschungsprojekt 299 35 330, Deutsch-Französisches Institut für Umweltforschung, Universität Karlsruhe (TH), 2001
- [29] DK Recycling und Roheisen GmbH, Übernahmekriterien für eisenhaltige Reststoffe http://www.dk-duisburg.de/de/recycling/img/uebernahmekriterien_eisenhaltige_reststoffe.pdf, 14.05.2010
- [30] DK Recycling und Roheisen GmbH: Vom Reststoff zum Roheisen - Teil 3: Der Sinterprozess, Mitarbeiterzeitschrift der DK Recycling und Roheisen GmbH, Heft 7, 1999

- [31] Persönliche Mitteilung der Studiengesellschaft für Eisenerzaufbereitung, Dr. Ritz, 2006
- [32] VDZ Verein Deutscher Zementwerke e. V (Herausgeber): Umweltdaten der deutschen Zementindustrie 2007, Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf, 2007
- [33] Reiter, B.; Stroh, R.: Behandlung von Abfällen in der Zementindustrie, Monographien Band 72, Bundesministerium für Umwelt, Umweltbundesamt, Wien, 1995
- [34] Persönliche Mitteilung der Holcim Group Support Ltd, Cement Manufacturing Services, Abteilung für Material Technologie, Schäfer, E., 2010
- [35] Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL)- Amt des Eidg. Departements für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK): Entsorgung von Abfällen in Zementwerken, 2. aktualisierte Auflage der Richtlinie von 1998, Bern, 2005
- [36] Strack, J. M.: Regeneration von Dieselpartikelfiltern durch Mikrowellen, Dissertation, Technische Universität Bergakademie, Freiberg, 2008
- [37] Nacke, B.; Pfeifer, H. (Hrsg.); Irretier, O.: Taschenbuch industrielle Wärmetechnik, Ausgabe 4, Herausgeber Herbert Pfeiffer, Vulkan-Verlag GmbH, 2007
- [38] Buryan, M.: Entwicklung von Auslegeprinzipien für mikrowellen- und gasbeheizte Hybrid-Sinteröfen, Dissertation, Technische Universität Bergakademie, Freiberg, 2004
- [39] Pozar, D.M.; Microwave Engineering, Ausgabe 2, Wiley Verlag, 1997
- [40] Stammer, A.: Über das Trocknungsverhalten von Einzelkörpern bei der Mikrowellentrocknung, Dissertation, VDI Reihe 3, Fortschritt-Berichte, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1992
- [41] Hamer, A.: Untersuchungen zur Regeneration von Adsorbentien durch Mikrowellenenergie, Dissertation, Technische Universität, Berlin, 1999
- [42] Püschner, P.A.: Dielektrische Erwärmung durch Mikrowellenenergie, Allgemeine Grundlagen, Püschner GmbH und Co KG, www.pueschner.com
- [43] Linn, H.; Möller, M.: Spezielle Verfahren und Komponenten- Microwave heating, Vortrag THERMPROCESS-Symposium, Linn High Therm GmbH, 2003

- [44] Buchenhorst, D.: Anwendung von Radiowellen zur Erwärmung von Adsorbenzien und Katalysatoren, Dissertation , Martin-Luther-Universität, Halle (Saale), 2005
- [45] Rhee, S.: Mikrowellenprozesstechnik für keramische Werkstoffe der Mikrosystemtechnik. Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg, 2002
- [46] Detlefsen, J.; Siart, U.: Grundlagen der Hochfrequenztechnik, Ausgabe 2, Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH , Seite 8 -9 , 2006
- [47] Bathen, D.: Untersuchungen zur Desorption durch Mikrowellen, VDI Reihe 3, Fortschritt-Berichte, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1993
- [48] Münch, J.: Reaktionstechnische Untersuchungen zur selektiven Desorption durch Mikrowellenstrahlung bei heterogen katalysierten Reaktionen am Beispiel der Hydroxylierung von Benzen mit N₂O, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, 2007
- [49] Pesch, C.: Messung von Dielektrizitätskonstanten im Bereich von 0,2 bis 6 GHz und deren Bedeutung für die Mikrowellenerwärmung von Lebensmitteln, Dissertation, Universität Fridericana, Karlsruhe, 1997
- [50] RWE Energie AG: Mikrowellenerwärmung in der Industrie, Verfahrensinformation, 1993
- [51] Daneke, N.: Zur Anlagentechnik von multimoden Mikrowellen-Sinteranlagen, Dissertation Technische Universität Bergakademie, Freiberg, 2000
- [52] Metaxas, A. C.; Meredith, R. J.: *Industrial Microwave heating*, Peter Pegrenius LTD, London, 1983
- [53] Robak, L.: Mikrowellenunterstützte Wärme- und Stoffübertragung beim Trocknen und Entbindern Technischer Keramik, Dissertation, Technische Universität Bergakademie, Freiberg, 2006
- [54] Schubert, H.; Grünewald, T.: Wärmequellenverteilung in Modellkörpern bei der Mikrowellen-Erhitzung, Chem.-Ing.-Tech. 55, Nr. 7, 553 – 555, 1983
- [55] Nimtz, G.: Mikrowellen Einführung in Theorie und Anwendung, BI-Wiss. Verl., Mannheim, 1990

- [56] Vriezinger, C.A.; Sanchez-Pedreno, S.; Grasman, J.: Thermal runaway in microwave heating: a mathematical analysis, *Applied mathematical modelling* 26, Elsevier Science Inc., S. 1029 – 1038, 2002
- [57] Xiaofeng Wu, M.S.: Experimental and Theoretical Study of Microwave Heating of Thermal Runaway Materials, Ph.D. thesis, State University, Blacksburg, Virginia, 2003
- [58] Kummer, M.: Grundlagen der Mikrowellentechnik, VEB Verlag Technik, Berlin, 1986
- [59] Haala, J.: Analyse von Mikrowellenheizprozessen mittels selbstkonsistenter finiter Integrationsverfahren, Dissertation, Universität Fridericana, Karlsruhe, 2000
- [60] Gutmann, A. B.: Trocknung von flüssigen radioaktiven Abfällen mit Mikrowelle, Dissertation, Technische Hochschule, Aachen, 1999
- [61] Dopfer, D.: Konvektiver und dispersiver Massentransport in kontinuierlichen dynamischen Feststoffmischern, Dissertation, Technische Universität München, 2009
- [62] ASTM-Standard D6773-02: Standard shear test method for bulk solids using the Schulze ring shear tester, ASTM International, 2002
- [63] Schulze, D.: Pulver und Schüttgüter - Fließeigenschaften und Handhabung, VDI-Buch/Chemische Technik /Verfahrenstechnik, Ausgabe 2, Springer Verlag, 2009
- [64] Bohnet, M.: Mechanische Verfahrenstechnik, Kapitel 8 Lagern von Schüttgütern - Fließverhalten von Schüttgütern, Verlag Wiley-VCH, 2004
- [65] Klein, J.: Der Einfluss einer Gasdurchströmung auf die Fließeigenschaften leicht verdichteter Schüttgüter, Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2003
- [66] Prash, A.: Vakuum-Wirbelschicht mit integrierter Mikrowelle zum kombinierten Trocknen thermisch labiler Produkte: Entwicklung und Modellierung, Dissertation, VDI Reihe 3, Fortschritt Berichte, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf, 1997
- [67] Schlussbericht des AiF-Vorhabens Nr. 11622 N1: Rückgewinnung polarer Lösungsmittel durch dielektrische Regeneration beladener Adsorbentien, Universität Dortmund, 2000
- [68] Mühlbauer, A. (Hrsg.); Nicklas, F.; Pohl, V.: Industrielle Elektrowärmetechnik, Vulkan Verlag GmbH, Essen, 1992

- [69] Willert-Porada, M. (Hrsg.): Mikrowelleneinsatz in den Materialwissenschaften, der chemischen Verfahrenstechnik und in der Festkörperchemie, Shaker Verlag, Aachen, 1998
- [70] Grebe, K.; de Haas, H.; Dautzenberg, N.: Entwicklung eines neuartigen Eisenpulvers mit ungewöhnlichen Eigenschaften, Z. Werkstofftech. 17, VCH Verlagsgesellschaft mbH, S. 247 -251, Weinheim, 1986
- [71] LANXESS- Automatische Dosierung im Betonwerk, online Publikation, www.lanxess.de, 2009
- [72] Kuyumcu, H.Z.: Grundlagen der Aufbauagglomeration, Glückauf-Forschungshefte 44 H 2, S. 94 – 98, Berlin, 1983
- [73] Schulze, D.: Das automatische Ringschergerät RST-01.pc, online Publikation, <http://www.dietmar-schulze.de/leaflet.pdf>, 2009
- [74] Große Daldrup, H.: Unterschiedliche Sinterneigung von Feinerzen bei der Direktreduktion im Drehrohrofen, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen, 1975
- [75] Walden, H.: Einfluß der Temperung auf die Niedrigtemperatur-Reduktionsstabilität von Eisenoxidpellets, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen, 1982
- [76] Forsmo, S.P.E.; Forsmo, S.-E.; Samskog, P.-O.; Björkman, B.M.T.: Mechanisms in oxidation and sintering of magnetite iron ore green pellets, Powder Technology, Vol. 183 , S. 247–259, 2008
- [77] Duan, Y.; Sorescu, D.C.; Johanson, K.J.: Finite Element Approach to Microwave Sintering of Oxide Materials, Excerpt from the Proceedings of the COMSOL Users Conference, Boston, 2006
- [78] Baum, M.: Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit von pulverförmigen Eisenoxiden der Umwandlungsreihe Magnetit- y- Eisenoxid, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen, 1969
- [79] Janneck, E; Glombitza, F.: GEOS Freiberg, Ingenieurgesellschaft mbH, Berthold, H.: Keramische Beratung und Entwicklung KBE, Meißen: Ergebnisse aus dem BMBF-Forschungsvorhaben „Umweltfreundliche biotechnologische Gewinnung von Eisenhydroxisulfaten aus der Bergbauwasserbehandlung und deren Verwertung als

- Roh- und Grundstoff in der keramischen, Baustoffe produzierenden sowie Farben und Pigmente herstellenden Industrie zur Kosten-, Rohstoff- und Ressourceneinsparung“, 2005 bis 2007
- [80] DIN EN 12878: Pigmente zum Einfärben von zement- und/oder kalkgebundenen Baustoffen – Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN 12878: 2005 + AC: 2006, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2006
- [81] Willert-Porada, M.: Advances in Microwave and Radio Frequency Processing: Report from the 8th International Conference on Microwave and High-Frequency Heating held in Bayreuth, Germany, September 3-7, 2001, Springer Verlag, Berlin, 2006
- [82] Kraume, M.: Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik: Grundlagen und apparative Umsetzungen, (VDI-Buch) Chemische Technik Verfahrenstechnik, Springer Verlag, Berlin, 2004

12. Veröffentlichungen

Kuyumcu, H.Z.; Rosenkranz, J.; Wilck, S.: Application of the Microwave Technology for the Processing of Iron Hydroxisulphates Recovered from Lignite Mine Acid Water, Proceedings of XXIV International Mineral Processing Congress Beijing, S. 3878-3887, Beijing/China, 2008

Kuyumcu, H.Z.; Rosenkranz, J.; Wilck, S.: Processing of Iron Hydroxysulphates recovered from Lignite Mine Acid Water by means of Microwave Technology, Preprints of Conference in Mineral Processing, ISBN 0280-5480, S. 115-124, Lulea/ Sweden, 2007

13. Abbildungsverzeichnis

- Abb. 1:** Schematische Darstellung des Braunkohlenabbaus und der Tagebau-entwässerung [4]
- Abb. 2:** Schematische Darstellung einer konventionellen Grubenwasserbehandlung
- Abb. 3:** Schematische Darstellung des Verfahrensschemas der Pilotanlage zur mikrobiologischen Eisenoxidation und Eisenhydroxisulfat-Ausfällung
- Abb. 4:** Partikelgrößenverteilung von getrocknetem, mechanisch unbehandeltem EHS-Material
- Abb. 5:** Röntgendiffraktogramm von EHS-Material
- Abb. 6:** REM-Aufnahmen von frisch ausgefälltem EHS-Material (links) [79] und getrocknetem EHS-Material kleiner $<63\mu\text{m}$ (rechts)
- Abb. 7:** Kumulativer Massenverlust und Fe-, S-, und H-Gehalte von EHS Einzelproben im Temperaturbereich von 105°C bis 800°C
- Abb. 8:** Farbliche Veränderung von thermisch behandeltem EHS-Material über den Temperaturbereich von $200 - 800^{\circ}\text{C}$
- Abb. 9:** Kurven der STA für EHS-Material im Temperaturbereich von 22°C bis 1000°
- Abb. 10:** Dissoziation von Schwefeltrioxid im Temperaturbereich von 22°C bis 1200°C [23]
- Abb. 11:** Elektromagnetisches Spektrum [36]
- Abb. 12:** Elektromagnetische Welle
- Abb. 13:** Polarisationsmechanismen von Dielektrika im Mikrowellenfeld, abgewandelt [39]
- Abb. 14:** Darstellung der relativen Dielektrizitätskonstante ϵ_r
- Abb. 15:** Dielektrische Verlustmechanismen in Abhängigkeit von der Frequenz [41]
- Abb. 16:** Qualitative Darstellung der Frequenzabhängigkeit des Real- und Imaginärteils der relativen Dielektrizitätskonstante eines Dielektrikums
- Abb. 17:** Cole-Cole-Diagramm von Wasser bei 25°C [43]
- Abb. 18:** Eindringtiefe von Mikrowellen in ein verlustbehaftetes Material , abgewandelt [38]
- Abb. 19:** Heizleistungsdichte in Abhängigkeit von der Wegkoordinate x innerhalb eines verlustbehafteten Materials mit der Frequenz 2, 45 und 5,8 GHz [38]
- Abb. 20:** Schematische Darstellung des thermal runaways [39]
- Abb. 21:** Schematische Darstellung des Magnetrons [38]
- Abb. 22:** Schematische Darstellung der Mikrowellenversuchsanlage
- Abb. 23:** Schematische Darstellung des Mikrowellenapplikators (I)

- Abb. 24:** Schematische Darstellung des modifizierten Mikrowellenapplikators (II) mit gasdichtem Reaktionsraum
- Abb. 25:** Wärmebildaufnahme nach Mikrowellenbehandlung des EHS-Material im Schamottegefäß mit der Frequenz 2,45 GHz und 2720 W nach einer Behandlungszeit von 10 Minuten (links) und schematische Querschnittsdarstellung der resultierenden farblich veränderten Materialschichten (rechts)
- Abb. 26:** Eisen- und Sulfatgehalte der verschiedenen gefärbten Materialschichten (Abb. 28, rechts) nach Mikrowellenbehandlung des EHS-Materials bei 2,45 GHz
- Abb. 27:** Wärmebilder des Applikationsraumes mit verschiedenen Bodenmaterialien nach Mikrowellenbehandlung von EHS-Material bei 2,45 GHz, Glaskeramik (links) und KVS-174 (rechts)
- Abb. 28:** Wärmebilder nach Mikrowellenbehandlung von EHS-Material in verschiedenen Probengefäßgeometrien des Werkstoffs C799 mit der Frequenz 2,45 GHz (links: Behandlungsdauer 6 Minuten bei 1300 W), (rechts: Behandlungsdauer 7 Minuten bei 3100 W)
- Abb. 29:** Verlauf der Oberflächentemperatur des EHS-Materials während der Mikrowellenbehandlung mit der Frequenz 2,45 GHz bei unterschiedlicher Mikrowellenleistung und Behandlungszeit
- Abb. 30:** Oberflächentemperatur und Mikrowellenleistung während der Mikrowellenbehandlung von EHS-Material bei 2,45 GHz
- Abb. 31:** Oberflächentemperatur während der Mikrowellenbehandlung von EHS-Material mit der Frequenz 5,8 GHz bei 700 W (= 100 % MW-Leistung)
- Abb. 32:** Oberflächentemperatur während der Mikrowellenbehandlung von EHS-Material im Dualfrequenzmodus mit einer Leistung von 700 W
- Abb. 33:** Schematische Darstellung der Beimengung verschiedener Materialien zum EHS-Material im C799 Probeniegel; a) Quarzsand, b) Quarzsand/Metallkugeln, c) Deckschicht aus teilent Schwefeltem EHS-Material, d) Durchmischung mit teilent Schwefeltem EHS-Material
- Abb. 34:** Schematische Darstellung der Hotspotformation als Schalenmodell (rechts) und qualitative Darstellung (links) der resultierenden umliegenden Gehalte an Schwefel (CSO_4), Konstitutions- (COH) und Kristallwasser ($\text{C}^*\text{H}_2\text{O}$)
- Abb. 35:** Röntgenbeugungsbild von magnetischem Hotspotmaterial
- Abb. 36:** REM-Aufnahmen von nichtmagnetischem Hotspotmaterial (Erläuterung im Text)
- Abb. 37:** REM-Aufnahmen von faserartigem Eisen (Ia & Ib) [70] und nichtmagnetischem Hotspotmaterial aus der Mikrowellenbehandlung von EHS-Material (IIa & IIb)
- Abb. 38:** Verfahrensschema zur Mikrowellenbehandlung von EHS-Material
- Abb. 39:** Schematische Darstellung der farblichen Veränderung von EHS-Material nach mehrfacher Mikrowellenbehandlung sowie der resultierenden Zerfalls- und Zwischenprodukte in Abhängigkeit von der Temperatur und Mikrowellenbehandlungsstufe

- Abb. 40:** Schematische Darstellung der Drehrohrofenanlage
- Abb.41:** oben: bei 1250°C gehärtete Pellets mit Pelletdurchmesser >12,5 mm, 12,5 – 10 mm und 10 – 8 mm (v.l.n.r.); unten: getrocknete Pellets aus entschwefeltem EHS-Material mit Pelletdurchmesser >12,5 mm, 12,5-10 mm und 10 -8 mm (v.l.n.r.)
- Abb. 42:** Ermittelte Druckfestigkeit eines bei 1300 °C gebrannten Pellets
- Abb. 43:** Schematische Darstellung der Ringscherscherzelle RST-01.pc [61]
- Abb. 44:** Fließort und Mohrsche Spannungskreise [61]
- Abb. 45:** Fließfähigkeit FFC verschiedener Partikelfractionen aus unbehandeltem, sulfathaltigem EHS-Material und thermisch behandeltem, sulfatfreiem EHS-Material
- Abb. 46:** Farbbestimmung von sulfathaltigem, sulfatreduziertem und sulfatfreiem EHS-Material nach dem Farbsystem von Munsell
- Abb. 47:** Darstellung von EHS-Material, sulfatreduziertem und sulfatfreiem EHS-Produkt sowie von EHS-Hotspotmaterial aus der Mikrowellenbehandlung im Dreiphasendiagramm
- Abb. 48:** Verfahrensschema zur thermischen Behandlung von EHS-Material im Drehrohrofen und Veredelung des sulfatfreien EHS-Materials zu Pigmenten verschiedener Korngröße sowie zur Herstellung von Eisenoxidpellets
- Abb. 49:** Verfahrensschema zur Mikrowellenbehandlung von EHS-Material und Veredelung des sulfatreduzierten Produktes zu Pigmenten verschiedener Korngröße
- Abb. 50:** Partikelgrößenverteilung von unbehandeltem EHS-Material, im Drehrohrofen bei 900 °C thermisch behandeltem EHS-Material und mikrowellenbehandelten EHS-Material (Mikrowellenbehandlung entsprechend Tab. 13)
- Abb. 51:** Schematische Darstellung einer Mikrowellen-Durchlauferwärmungsanlage
- Abb. 52:** Mikrowellenbehandlung von EHS-Material durch zwei hintereinander folgende Mikrowellen-Durchlauferwärmungsanlagen (MWD)
- Abb. 53:** Muster von Grobkeramik, welche mit getrocknetem sulfatfreiem EHS- Produkt (oben) und sulfathaltigem EHS-Material (unten) eingefärbt wurden [79]
- Abb. 54:** a) Handelsüblicher Dachziegel und eingefärbte Dachziegelprüfkörper unter Verwendung von b) sulfathaltigem EHS-Material, c) sulfatfreiem EHS-Material [79]
- Abb. 55:** Eingefärbte Feinsteinzeugfliesen nach 2h-Schnellbrand, a) & b) im Labormuffelofen bei 1170 °C , c) & d) im Rollenofen bei 1235 °C [79]
- Abb. 56:** Eingefärbte Feinsteinzeugfliesen nach verkürztem Schnellbrand im Rollenofen bei 1250 °C , a) durch Zugabe von sulfatfreiem EHS-Material < 50 µm, b) durch Zugabe von sulfatfreiem EHS-Material < 100 µm [79]
- Abb. 57:** Eingefärbte Weißzementproben mit a) 3 M.-%, b) 1.5 M.-% und c) 0.5 M.-% sulfatfreiem EHS-Produkt

- Abb. 58:** Eingefärbte Betonpflastersteine mit a) 2 M.-%, b) 3 M.-%, c) 4 M.-% und d) 5 M.-% sulfatfreien EHS-Produkt [79]
- Abb. 59:** Musterfarbanstiche mit sulfathaltigem EHS-Material (links) und mit sulfatfreien EHS-Produkt (rechts) [79]

14. Tabellenverzeichnis

- Tab. 1:** Beschaffenheit des Grubenwassers des Tagbaus Nochten
- Tab. 2:** Ablaufanforderungen an das behandelte Grubenwasser und Beschaffenheit des gereinigten Grubenwassers der GWRA Tzschelln
- Tab. 3:** Zusammensetzung und charakteristische Daten des Kippenwassers
- Tab. 4:** a) Hauptelemente, b) Neben- und Spurenelemente
- Tab. 5:** Spezifizierte Werte und technische Daten von Bayferrox[®] 130 [25]
- Tab. 6:** Abhängigkeit der Eigenschaften von Eisenoxidropigmenten von der Teilchengröße [26]
- Tab. 7:** Übernahme Kriterien für eisenhaltige Reststoffe der DK Recycling und Roheisen GmbH, Stand 2009 [29]
- Tab. 8:** Qualitätsanforderungen an Eisenerzpellets für den Hochofenprozess [31]
- Tab. 9:** Richtwerte für Schadstoffgehalte in Rohmehlkorrekturstoffen und für Schadstoffe in Klinker [35]
- Tab. 10 :** ISM-Frequenzen
- Tab. 11:** Farbcode nach Munsell von unbehandeltem und behandeltem EHS-Material
- Tab. 12:** Spezifischer Energiebedarf zur thermischen Behandlung der EHS im Drehrohrofen
- Tab.13:** Spezifischer Energiebedarf zur Behandlung der EHS im Mikrowellenofen
- Tab.14:** Vergleich der Energiekosten des Mikrowellen- und des Drehrohrofenverfahrens zur Behandlung von EHS-Material
- Tab. 15:** Qualitätsanforderungen der DK Recycling und Roheisen GmbH an eisenhaltige Reststoffe und chemische Zusammensetzung des sulfatfreien EHS-Produktes aus der thermischen Behandlung bei 900 °C sowie des sulfatreduzierten EHS-Produktes aus der Mikrowellenbehandlung (Mikrowellenbehandlung entsprechend Tab. 13)
- Tab. 16:** Richtwerte für maximal zulässigen Schadstoffe von Rohmehlkorrekturstoffen und chemische Zusammensetzung des sulfatfreien EHS-Produktes aus der thermischen Behandlung bei 900 °C und sulfatreduziertem EHS-Produkt aus der Mikrowellenbehandlung (Mikrowellenbehandlung entsprechend Tab. 13)

15. Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

Symbol	Einheit	Bezeichnung
A	-	Präexponentieller Faktor
B	$V \cdot s/m^2$	magnetische Flußdichte
c	kg/m^3	Massenkonzentration
c_0	m/s	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
c_p	J/g·K	spez. Wärmekapazität
D	$A \cdot s/m^2$	elektrische Verschiebungsdichte
D_k	m^2/s	Diffusionskoeffizient
E	V/m	elektrische Feldstärke
E'	V/m	lokale elektrische Feldstärke
E_a	J/mol	Aktivierungsenergie
E_0	V/m	elektrische Feldstärke an der Stelle $x=0$
ET	m	Eindringtiefe
f	1/s	Frequenz
f_R	1/s	Relaxationsfrequenz
H	A/m	magnetische Feldstärke
h_B	m	Schüttbetthöhe
ΔH_R	J/kg	Reaktionsenthalpie
J	A/m^2	elektrische Stromdichte
k	-	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k_1	1/s	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 1.Ordnung
k_B	J/K	Boltzmann Konstante
$\dot{m}$	g/s	Massenstrom
m	g	Masse
N	-	Anzahl der elementaren Dipolmomente
n	-	Brechungsindex
$\vec{P}$	C/m^2	Polarisationsvektor
P	W	Leistung

P_A	W	Mikrowellenleistung im Applikationsraum
P_N	W	eingespeiste Anschlussleistung
P_V	W	dielektrische Verlustleistung
p_V	W/m ³	Verlustleistungsdichte
p_0	W/m ³	Leistungsdichte an der Stelle $x = 0$
$\dot{q}$	W/m ³	volumenbezogene Wärmequellldichte
$\dot{Q}$	J/s	Wärmestrom
Q_{em}	W/m ³	Elektromagnetische Wärmequellldichte
R	J/mol	Universelle Gaskonstante
R	m	Radius
r	m	Teilchenradius, Raumkoordinate
r_G	s ⁻¹	Reaktionsgeschwindigkeit
T	°C, K	absolute Temperatur
T_T	°C, K	Kerntemperatur
t	s, h	Zeit
x	m	Weg

Griechische Buchstaben

Symbol	Einheit	Bezeichnung
α	1/m	Dämpfungskonstante
α_{Mie}	-	Mie-Faktor
α_p	C ² ·s ² /kg	Polarisierbarkeit
δ	-	Verlustwinkel
ξ	-	Konzentration
ε	A·s/V·m	Dielektrizitätskonstante
ε_0	A·s/V·m	Dielektrizitätskonstante im Vakuum
ε_r	-	komplexe relative Dielektrizitätskonstante
ε'	-	Realteil von ε^*
ε''	-	Imaginärteil von ε^*
η	-	Wirkungsgrad

η_A	-	Wirkungsgrad des Applikators
η_G	-	Wirkungsgrad des Magnetrons
λ_0	m	Wellenlänge im Vakuum
λ_D	m	Wellenlänge im Dielektrikum
λ_{Leit}	W/mK	Wärmeleitfähigkeit
μ	V·s/A·m	magnetische Permeabilität
μ_0	V·s/A·m	magnetische Permeabilität im Vakuum
μ_r	-	relative Permeabilität
μ''	-	Imaginärteil der magnetischen Feldkonstante
ν	1/s	Stoßfrequenz zweier Dipole
ν	m/s	Ausbreitungsgeschwindigkeit im Medium
ρ_R	C/cm ³	Raumladungsdichte
ρ	kg/m ³	Dichte
τ	s	Relaxationszeit
ω	1/s	Kreisfrequenz
χ	1/Ω·m	spezifische elektrische Leitfähigkeit

Verzeichnis der Abkürzungen

A	Applikator
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
D	Dielektrikum
DRO	Drehrohrföfen
DTA	Differential- Thermoanalyse
DTG	Differential-Thermogravimetrie
EHS	Eisenhydroxisulfat
ET	Eindringtiefe von Mikrowellen
G	Magnetron
ges	Gesamt
MW	Mikrowelle
N	Stromnetz
REM	Rasterelektronenmikroskop

SRG	Sulfatreduktionsgrad
stat	statisch
TG	Thermogravimetrie
W	Wasser
XRD	Röntgendiffraktometrie
∞	unendlich

16. Anhang

Bildverzeichnis

Bild 1: Lokalisation des Tagebaus Nochten und der GWRA Tzschelln, Vattenfall Europe Mining AG.....	138
Bild 2: GWRA Tzschelln der Vattenfall Europe Mining AG.....	139
Bild 3: Pilotanlage zur mikrobiologischen Eisenoxidation und EHS-Ausfällung	139
Bild 4: Aufwuchsträger mit EHS-Material (links), Blick in das Oxidationsbecken (rechts)	140
Bild 5: Mikrowellenofen mit Stromversorgung und Prozessregler	140
Bild 6: Mikrowellenapplikationsraum ohne Bodenplatte	141
Bild 7: Mikrowellenapplikationsraum (II).....	141
Bild 8: Mikrowellenversuchsanlage	142
Bild 9: Wärmebildaufnahme nach der Mikrowellenbehandlung von EHS	142
Bild 10: Installation zum Auffangen der Reaktionsgase.....	143
Bild 11: Austretende Reaktionsgase während der Entschwefelungsreaktion des EHS-Materials	143
Bild 12: Drehrohrofen mit Darstellung der Temperaturmessstellen T 1 & T 2.....	144
Bild 13: Rückstandsbildung in der Abgasleitung des Drehrohrofens	144
Bild 14: Heizgutcontainer für die Behandlung der EHS im Drehrohrofen	145
Bild 15: EHS-Material nach thermischer Behandlung bei 1000°C, Behandlungszeit: 37 min, Hämatit (rot), Spekularit z.T. gesintert (grau)	145
Bild 16: Ringschergerät	146
Bild 17: Schematische Darstellung des Roheisenherstellungsprozesses der DK Recycling und Roheisen GmbH [30]	146
Bild 18: Mikrowellen-Banddurchlauftrockner der Firma Linn High Term GmbH, Mikrowellenleistung: 55 kW, Länge: 20 m [43]	147
Bild 19: Rückstand von EHS-Material nach 6 Teilschritten der Mikrowellenbehandlungsstufe II	148
Bild 20: Thermische Behandlung von EHS-Material im Drehrohrofen bei 900 °C, Behandlungszeit: 75 Minuten.....	149
Bild 21: Partikelgrößenanalyse von thermisch behandeltem, sulfatfreiem EHS-Material < 50µm (EHS-DRO-900 – P1).....	149
Bild 22: Partikelgrößenanalyse von thermisch behandeltem, sulfatfreiem EHS-Material < 100µm (EHS-DRO-900 – P2)	150
Bild 23: Partikelgrößenanalyse von thermisch behandeltem, sulfatfreiem EHS-Material < 100µm (EHS-DRO-900 – Pigment zum Einfärben von Zement)	150
Bild 24: Grafische Darstellung von ermittelten Fliessorten	151

Tabellenverzeichnis

Tabelle A-1: EHS nach thermischer Behandlung im Labormuffelofen, Behandlungsdauer: 30 Minuten	147
Tabelle A-2: Chemische Analyse von Eisenhydroxisulfat getrocknet bei 105 °C, 24h....	148
Tabelle A-3: Ermittelte Messwerte der Scherversuche im Ringschergerät	151
Tabelle A-4: Versuchsbedingungen der Pelletiertrommelversuche	152
Tabelle- A5: Munsell Farbcodes von EHS-Material, Schwertmannit und Goethit	152

Bild 1: Lokalisation des Tagebaus Nochten und der GWRA Tzschelln, Vattenfall Europe Mining AG

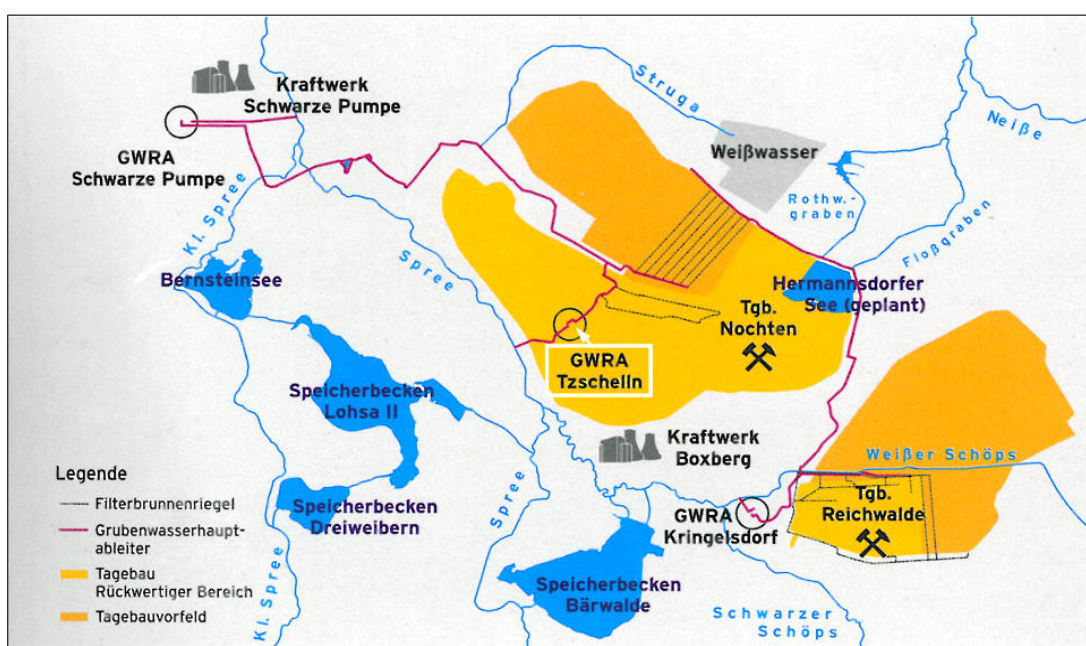


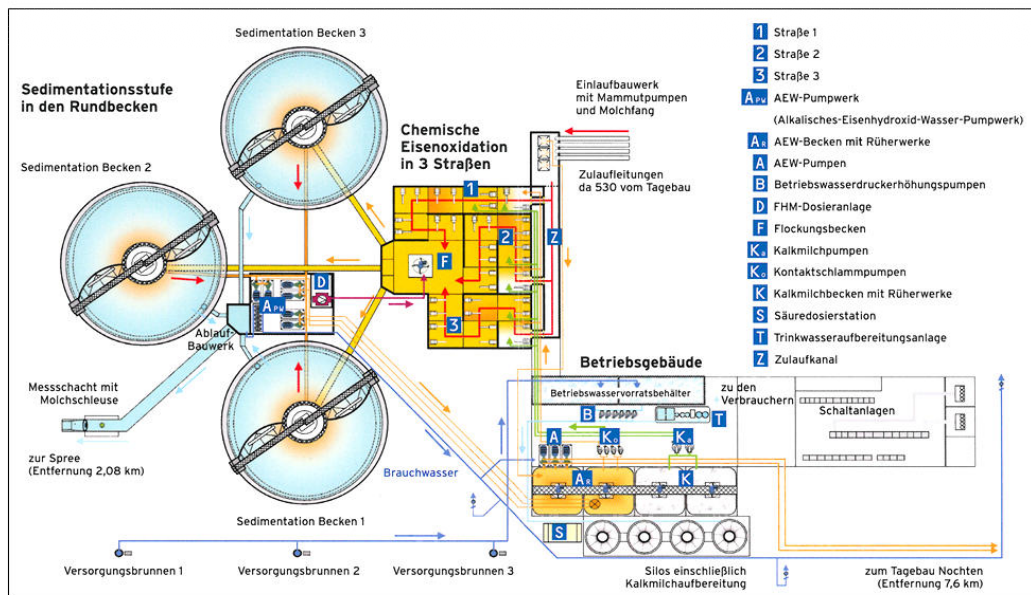
Bild 2: GWRA Tzschelln der Vattenfall Europe Mining AG**Bild 3:** Pilotanlage zur mikrobiologischen Eisenoxidation und EHS-Ausfällung

Bild 4: Aufwuchsträger mit EHS-Material (links), Blick in das Oxidationsbecken (rechts)



Bild 5: Mikrowellenofen mit Stromversorgung und Prozessregler

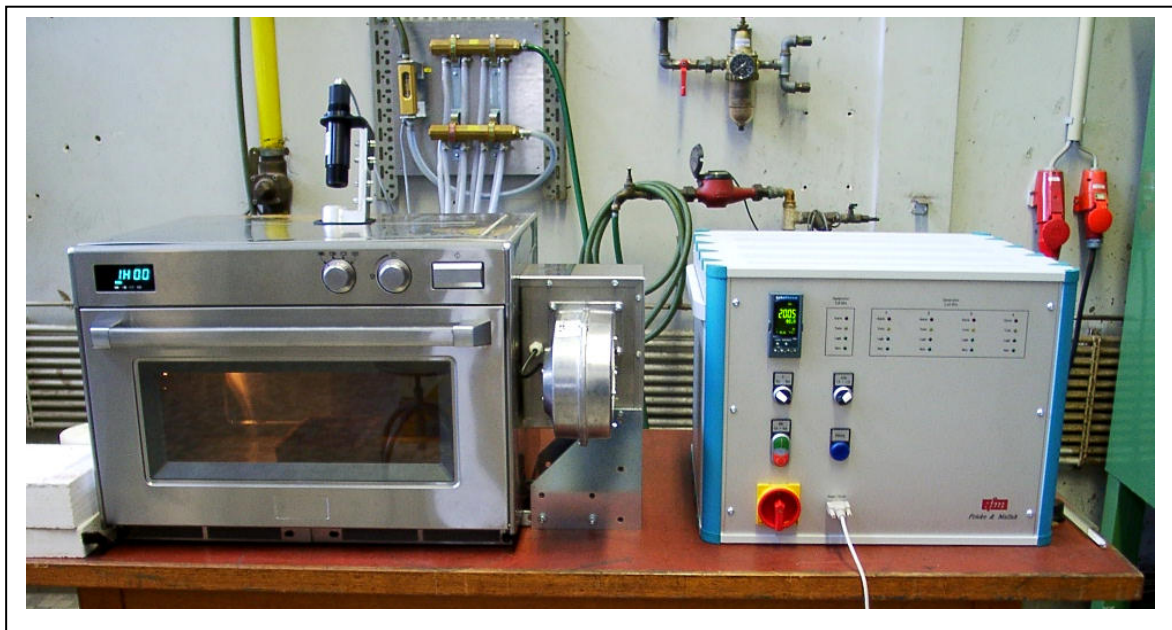


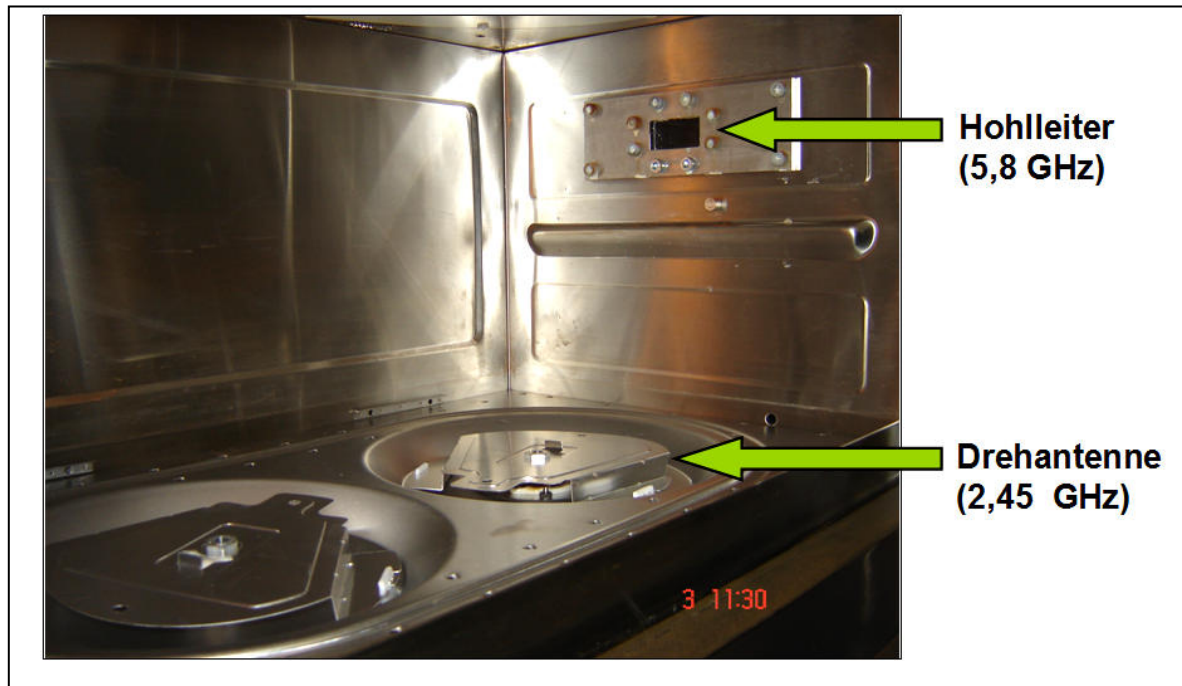
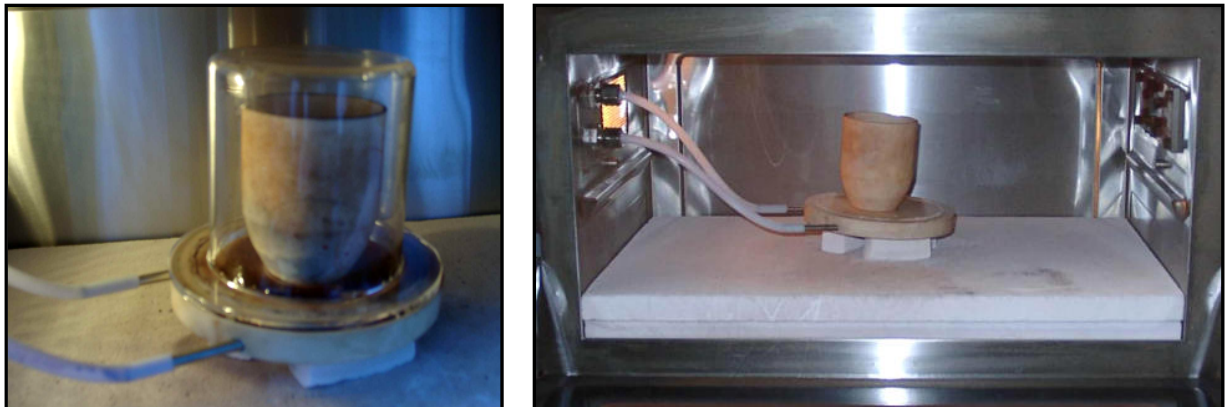
Bild 6: Mikrowellenapplikationsraum ohne Bodenplatte**Bild 7:** Mikrowellenapplikationsraum (II)

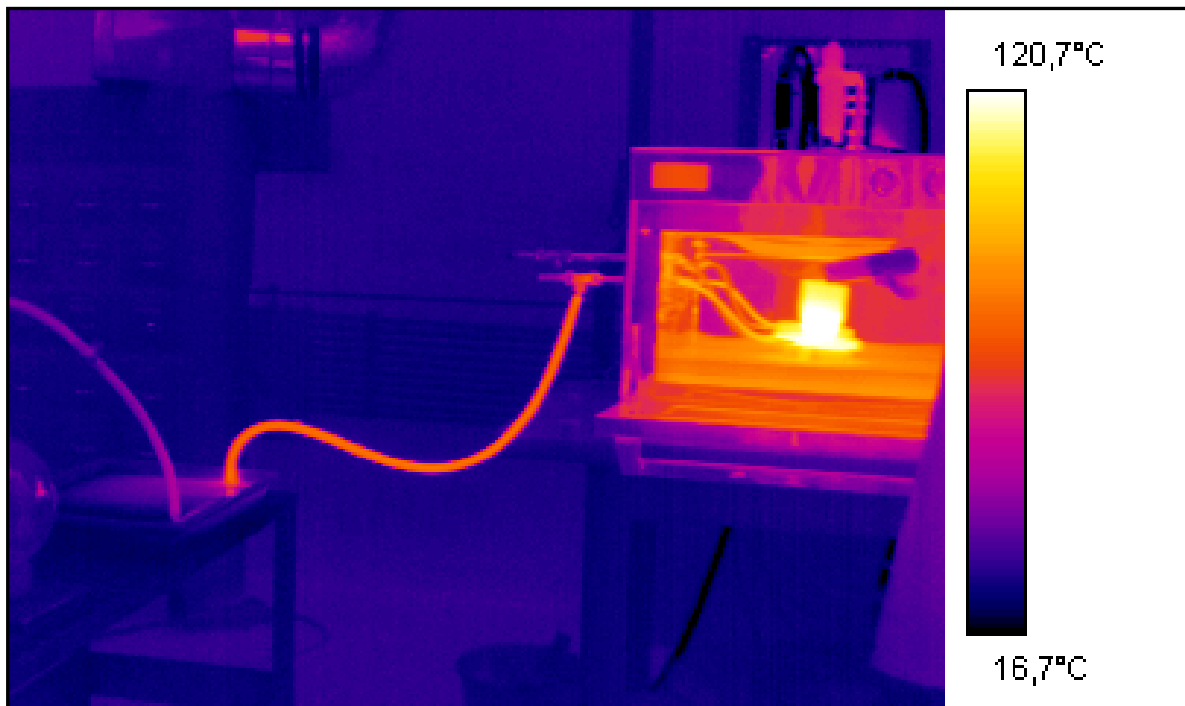
Bild 8: Mikrowellenversuchsanlage**Bild 9:** Wärmebildaufnahme nach der Mikrowellenbehandlung von EHS

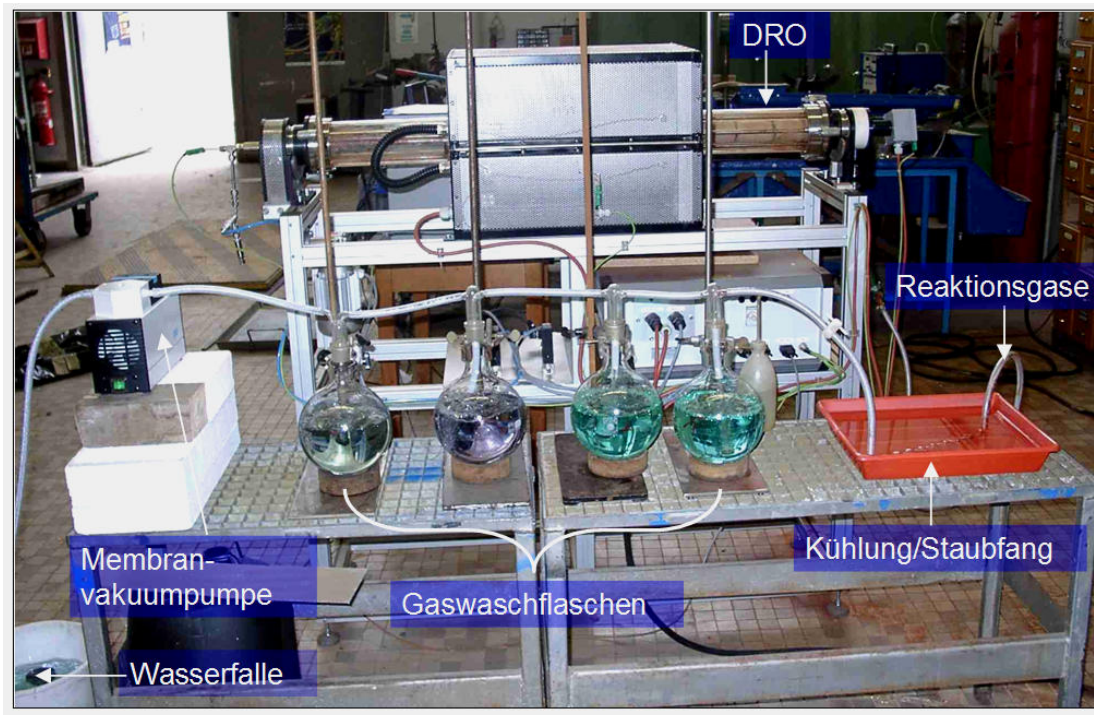
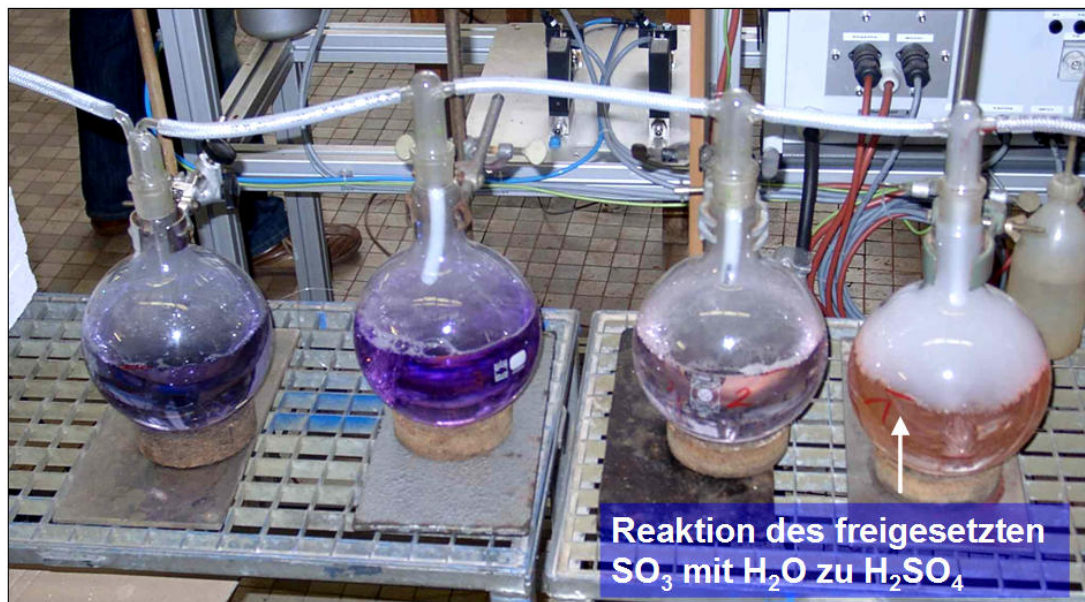
Bild 10: Installation zum Auffangen der Reaktionsgase**Bild 11:** Austretende Reaktionsgase während der Entschwefelungsreaktion des EHS-Materials

Bild 12: Drehrohrofen mit Darstellung der Temperaturmessstellen T 1 & T 2

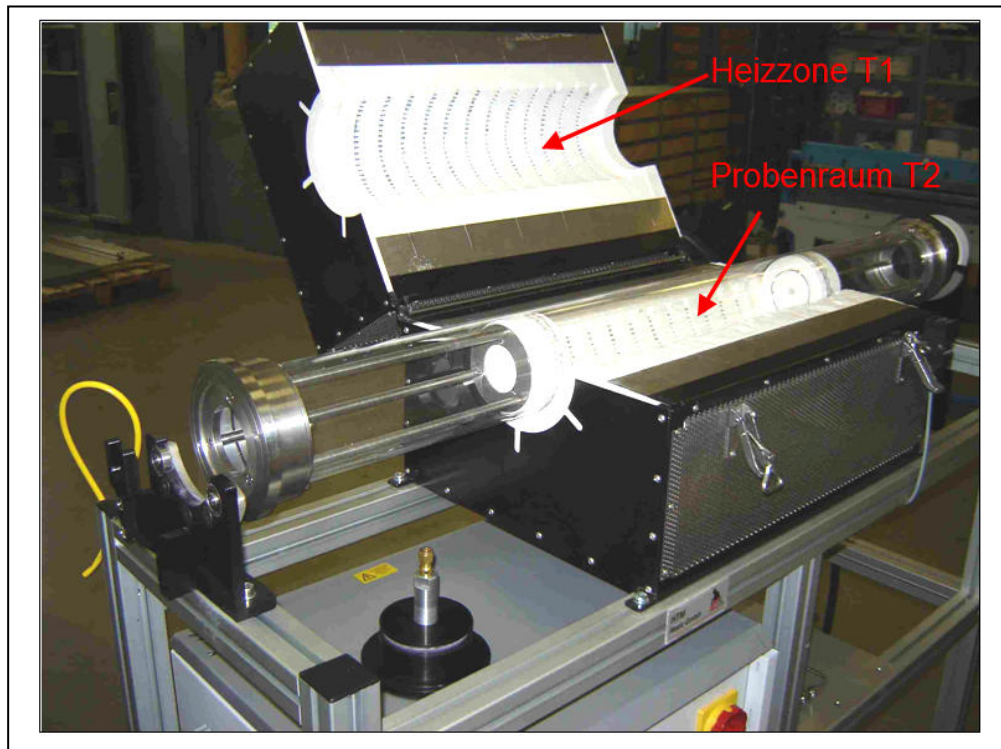


Bild 13: Rückstandsbildung in der Abgasleitung des Drehrohrofens

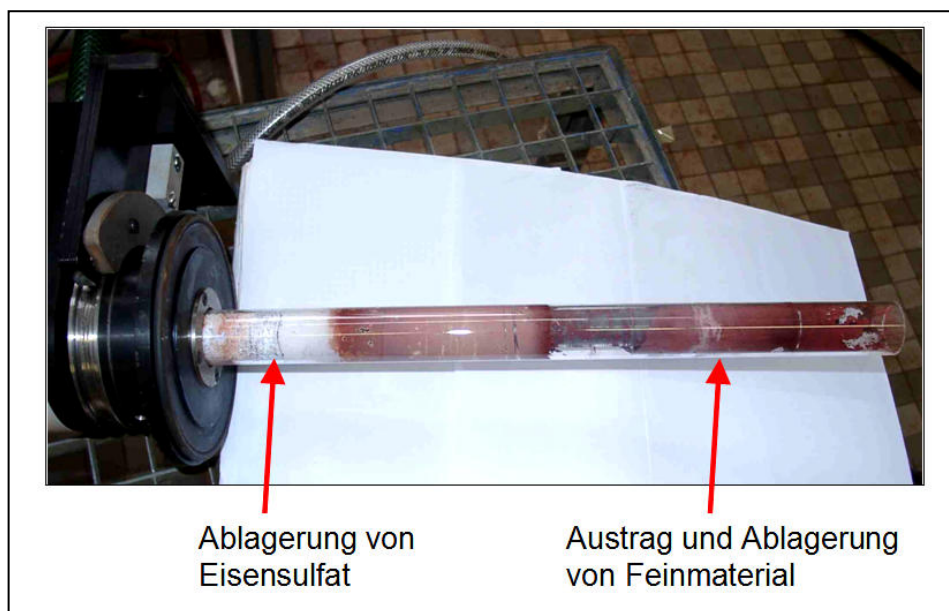


Bild 14: Heizgutcontainer für die Behandlung der EHS im Drehrohrofen



Bild 15: EHS-Material nach thermischer Behandlung bei 1000°C,
Behandlungszeit: 37 min , Hämatit (rot), Spektularit z.T. gesintert (grau)



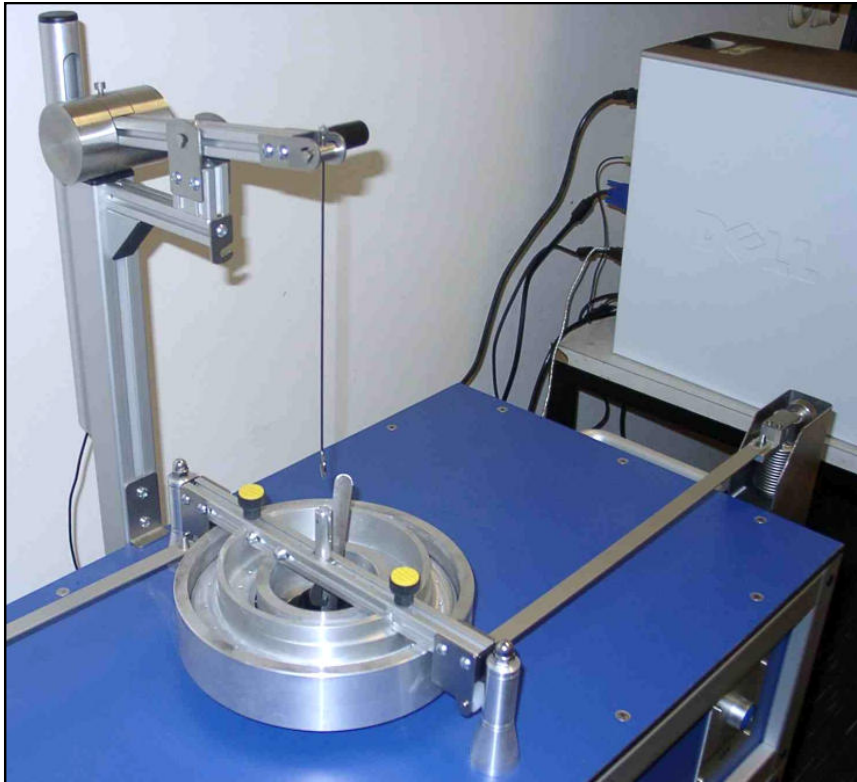
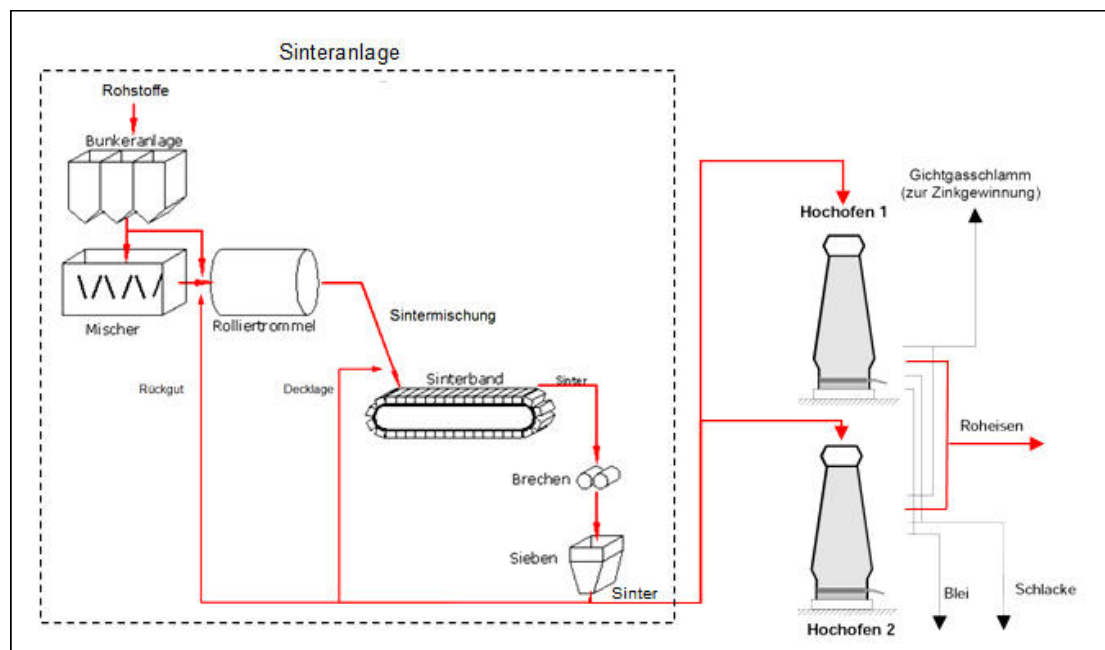
Bild 16: Ringschergerät**Bild 17:** Schematische Darstellung des Roheisenherstellungsprozesses der DK Recycling und Roheisen GmbH [30]

Bild 18: Mikrowellen-Banddurchlauftrockner der Firma Linn High Term GmbH; Mikrowellenleistung: 55 kW, Länge: 20 m [43]

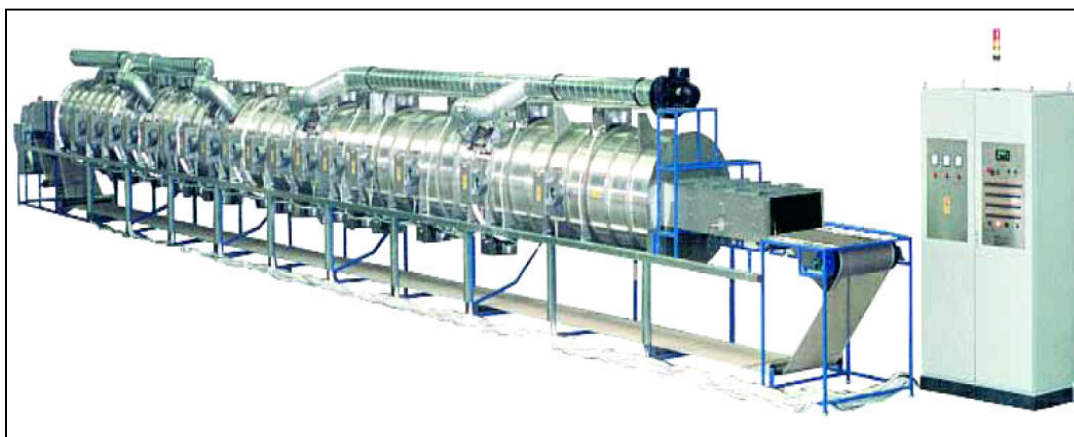


Tabelle A-1: EHS nach thermischer Behandlung im Labormuffelofen, Behandlungsdauer: 30 Minuten

Temperatur [°C]	Massenverlust [%]	AAS	Elementaranalyse	
		Fe-Gehalt [%]	S-Gehalt [%]	H-Gehalt [%]
105*	45,9	39,7	5,38	2,26
200	51,0	40,1	5,86	2,07
250	53,2	41,1	6,23	
275	53,5	45,8	6,11	1,58
300	54,6	44,7	6,15	1,69
400	55,6	46,3	6,48	1,28
500	55,8	46,9	6,44	1,03
525	56,7	45,5	5,90	1,10
550	58,0	48,7	5,07	0,41
600	60,2	53,4	3,84	0,35
625	60,4	54,6	3,39	0,44
650	62,3	56,7	1,50	0,30
675	63,0	58,8	0,72	0,26
700	63,3	59,6	0,40	0,22
800	63,6	60,4	0,16	
* : Trocknung bei 105°C, 24 Stunden				
Lösungsanalytik: Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)				
Feststoffanalytik: Elementaranalyse				

Tabelle A-2: Chemische Analyse von Eisenhydroxisulfat getrocknet bei 105 °C, 24 h [79]

Chemische Analyse			
Probe: Eisenhydroxysulfat (EHS) getrocknet bei 105 °C, 24 h			
Parameter	Verfahren (DIN)	Einheit	EHS-Probe
<i>Bestimmung in Feststoffproben</i>			
Ammonium-N	38406-E5	mg/kg TS	484
Phosphor	EN ISO 11885	mg/kg TS	1620
Sulfat HCL-lösl.	4030	mg/kg TS	214000
<i>Bestimmung im Aufschluss nach DIN 38414-S7</i>			
Aluminium	EN ISO 11885	mg/kg TS	61
Arsen	EN ISO 11969	mg/kg TS	80
Barium	EN ISO 11885	mg/kg TS	<2
Cadmium	ISO 11047	mg/kg TS	42
Calcium	EN ISO 11885	mg/kg TS	1060
Chrom	ISO 11047	mg/kg TS	<2
Eisen	EN ISO 11885	mg/kg TS	462000
Kobalt	EN ISO 11885	mg/kg TS	5,9
Kalium	EN ISO 11885	mg/kg TS	164
Magnesium	EN ISO 11885	mg/kg TS	440
Mangan	EN ISO 11885	mg/kg TS	341
Natrium	EN ISO 11885	mg/kg TS	11080
Nickel	EN ISO 11885	mg/kg TS	4,3
Silizium	EN ISO 11885	mg/kg TS	394
Zink	EN ISO 11885	mg/kg TS	43
TS-Gehalt zwischen 50,6 und 53,3 %			

Bild 19: Rückstand von EHS-Material nach 6 Teilschritten der Mikrowellenbehandlungsstufe II

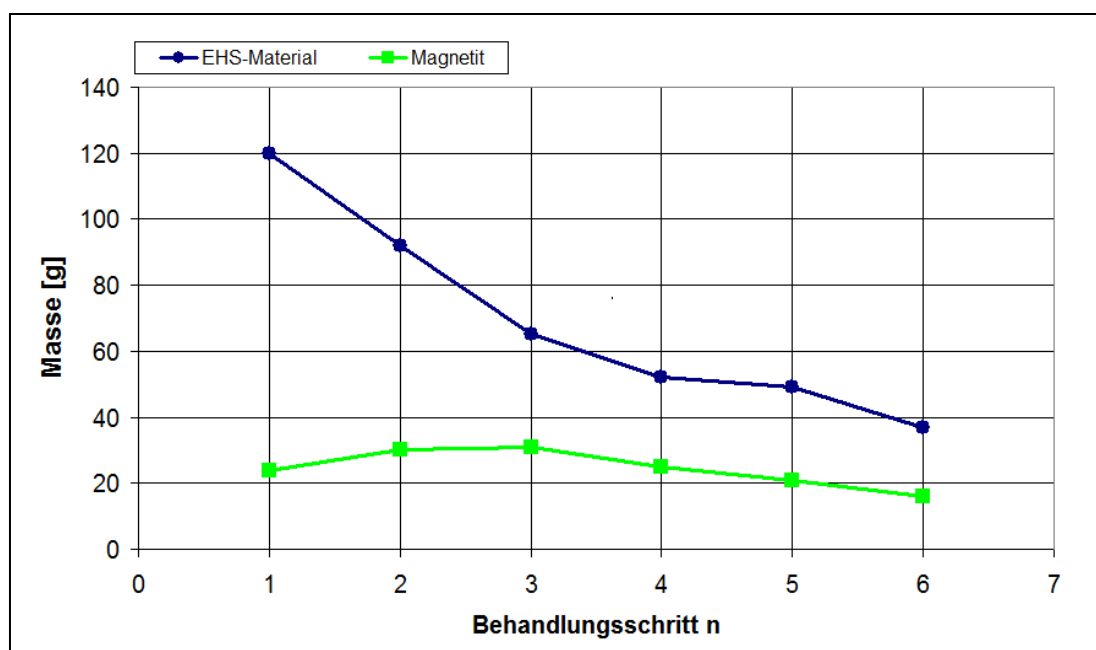


Bild 20: Thermische Behandlung von EHS-Material im Drehrohrföfen bei 900 °C, Behandlungszeit: 75 Minuten

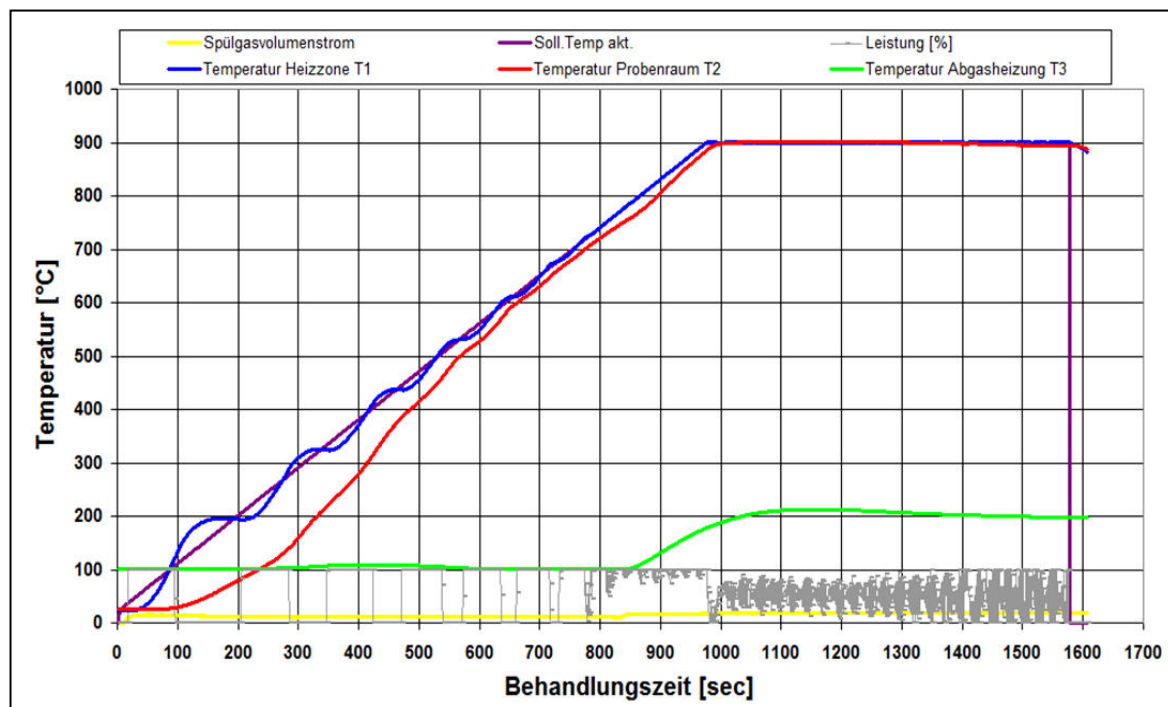


Bild 21: Partikelgrößenanalyse von thermisch behandeltem, sulfatfreiem EHS-Material < 50µm (EHS-DRO-900 – P1)

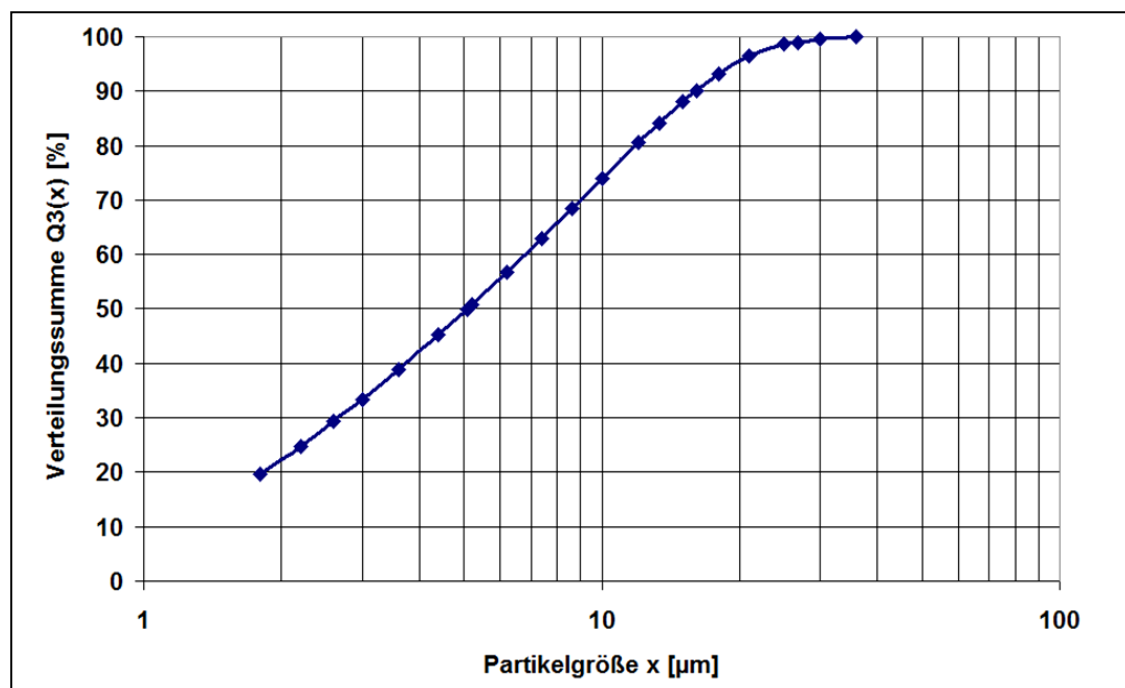


Bild 22: Partikelgrößenanalyse von thermisch behandeltem, sulfatfreiem EHS-Material $< 100\mu\text{m}$ (EHS-DRO-900 – P2)

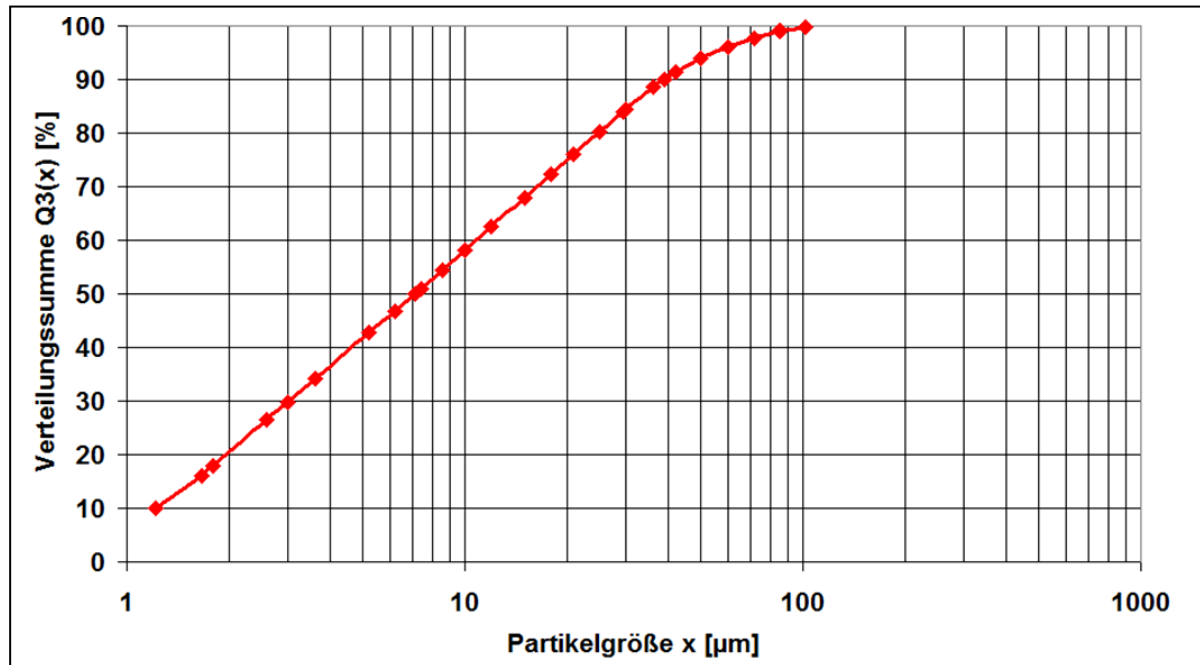


Bild 23: Partikelgrößenanalyse von thermisch behandeltem, sulfatfreiem EHS-Material $< 100\mu\text{m}$ (EHS-DRO-900 – Pigment zum Einfärben von Zement)

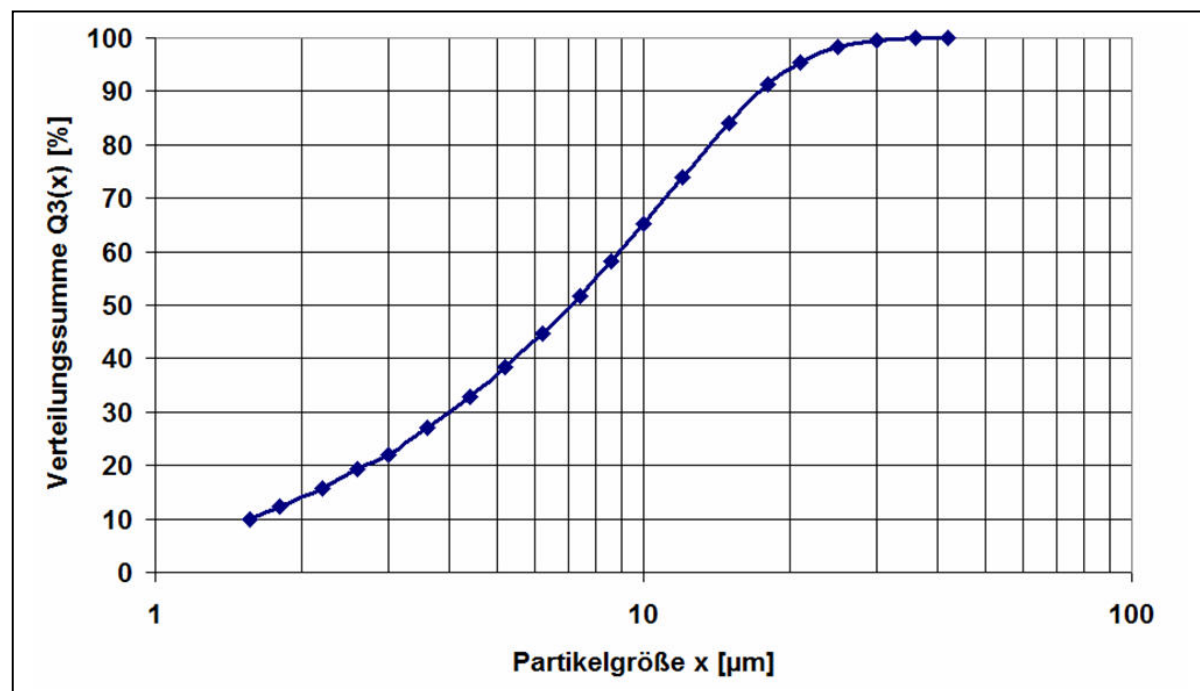


Tabelle A-3: Ermittelte Messwerte der Scherversuche im Ringschergerät

Schüttgutprobe	σ_1 [Pa]	FC [Pa]	FFC	FFP	τ_c [Pa]	ρ_B [kg/m³]	ϕ_e [°]	ϕ_{lin} [°]	ϕ_{SF} [°]
EHS III Ausgangsmaterial - Original (trocken, 10000Pa)	21850	15359	1,42	0,91	4143	640	56,7	32,5	44,3
EHS III (0,5 mm > x < 2,5 mm) (trocken, 10000Pa)	24793	4450	5,57	2,44	930	438	47,3	43,3	43,8
EHS III < 2,5 mm (trocken, 5000Pa)	14133	5015	2,82	1,69	1088	599	50,9	42,3	47,2
EHS III < 2,5 mm (trocken, 10000Pa)	26215	5175	5,07	3,12	1062	615	47,8	43,4	44,8
EHS III < 2,5 mm (trocken, 15000Pa)	37734	10117	3,73	2,39	2168	640	48,8	42,6	44,7
EHS III Ausgangsmaterial < 2,5 mm, trocken	24059	3982	6,04	3,46	856	573	45	41,2	42,2
EHS III DRO 900 M3 < 2,5 mm (trocken, 5000Pa)	15347	9002	1,7	1,18	1849	691	60,4	45,4	51,8
EHS III DRO 900 M3 < 2,5 mm (trocken, 10000Pa)	25192	5255	4,79	4,14	1102	863	47,8	43,1	44,2
EHS III DRO 900 M3 < 2,5 mm (trocken, 15000Pa)	37938	17653	2,15	1,6	4129	745	51,2	38,6	45,7
EHS III DRO 900 M3 < 0,1 mm (trocken, 10000Pa)	22301	15935	1,4	1,77	4245	1264	58,2	33,8	45
EHS III DRO 900 M3 < 0,05 mm (trocken, 10000Pa)	21957	15388	1,43	1,93	4384	1356	55,2	30,3	44
EHS IV MW-P, 5000Pa	12342	1176	10,49	13,54	251	1290	41,2	39	40,3
EHS IV MW-P, 10000Pa	25597	3218	7,95	10,61	630	1334	48,5	45,9	44,7
EHS IV MW-P, 5000Pa	12124	1726	7,02	9,16	361	1305	47,4	44,3	43,3
EHS IV MW-P, 15000Pa	39351	5769	6,82	9,32	1171	1367	46,9	43,8	44,4

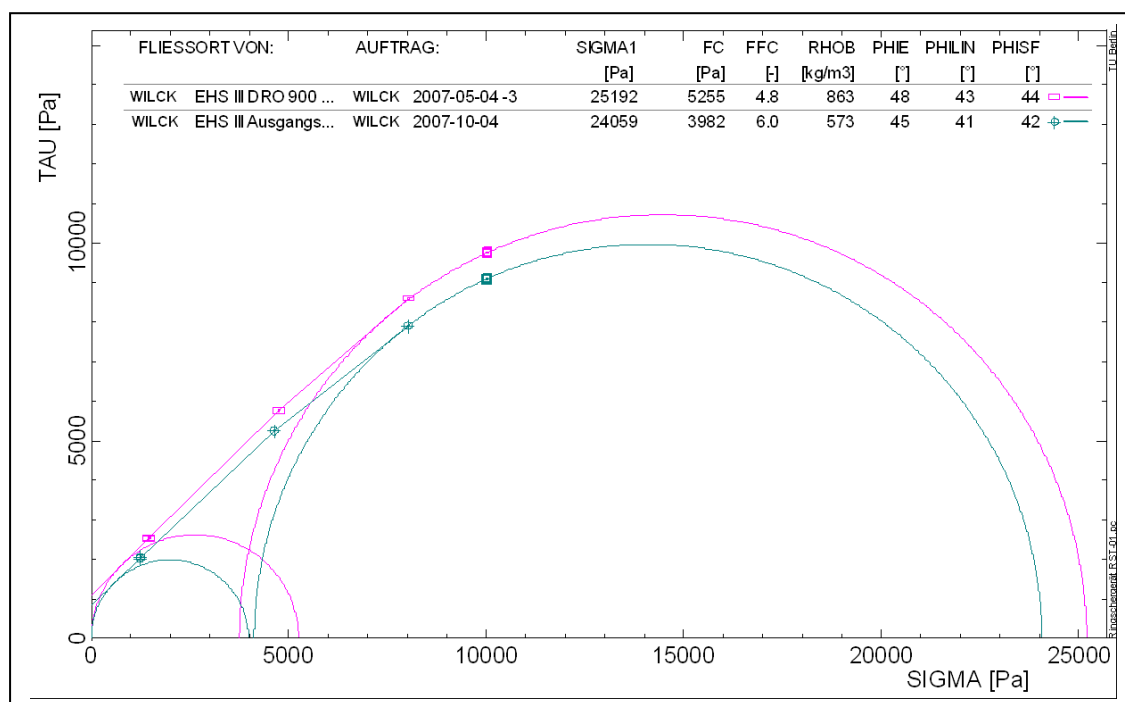
Bild 24: Grafische Darstellung von ermittelten Fließsorten

Tabelle A-4: Versuchsbedingungen der Pelletiertrommelversuche

Parameter	Wert
Probe:	EHS-DRO, getrocknet
Probenkorngroße:	< 2,5 mm
Probenmasse:	100g
Tromeldurchmesser:	160 mm
Trommelvolumen:	6 l
Rotationsgeschwindigkeit:	49 U/min (=0,46 * nkrit)
Umfangsgeschwindigkeit:	0,41 m/s
H ₂ O-Dosierung (Spray):	1 ml/Abzug

Tabelle- A5: Munsell Farbcodes von EHS-Material, Schwertmannit und Goethit

Material	Munsell – Code	Spez. Oberfläche
Goethit	7.5YR-10YR [16]	
Schwertmannit	6.3YR 4.3/8.6 [17] 6.4YR/4.5/8.5 [17] 10YR-2,5Y [16]	12.1 m ² /g 10.3 m ² /g
EHS-Material	5 YR-4/6	25.6 m ² /g