



Katrin Fradler

Schwermetallrecycling aus wässrigen Lösungen mittels
Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen
in Kombination mit Elektrolyse

DIPLOMARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades einer Diplomingenieurin
der Studienrichtung Technische Chemie

erreicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer
Dipl.-Ing. Dr.techn. Marlene Fritz



Institut für Thermische Verfahrenstechnik
und Umwelttechnik
Technische Universität Graz

2011

EIDESSTÄTLICHE ERKLÄRUNG

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

Graz, am

.....

(Unterschrift)

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....

.....

date

(signature)

Danksagung

Mein Dank gilt in erster Linie Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Matthäus Siebenhofer, dem Betreuer und Begutachter der Arbeit, der mir die Erstellung der Diplomarbeit am Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik ermöglichte.

Ganz besonders möchte ich mich bei Dipl.-Ing. Dr. techn. Marlene Fritz für die fabelhafte Betreuung und Begutachtung, ihre Geduld, Motivation sowie den vielen guten Ratschlägen bedanken.

Ein Dankeschön auch an alle Mitarbeiter des Institutes für die Hilfe in den unterschiedlichsten Bereichen und für das freundliche Arbeitsklima.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei all jenen die mich während des Studiums begleitet und unterstützt haben, insbesondere meinen besten Freunden, meinen Geschwistern und Eltern bedanken.

Kurzfassung

Stand der Technik zur Entfernung von Schwermetallen aus Abwässern ist die Fällung und anschließende Deponierung des Niederschlages, ein Recycling der Schwermetalle ist mit dieser Technologie nicht möglich. Denkt man über Rohstoffreserven und steigende Rohstoffpreise nach, so ist es naheliegend das Recycling dieser Wertstoffe in den Fokus aktueller Forschungen zu stellen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen mit der Elektrolyse zu kombinieren. Das Schwermetall wurde aus der Feedphase selektiv abgetrennt und in der Strippphase zeitgleich durch elektrolytische Abscheidung in hoher Reinheit wiedergewonnen.

Der experimentelle Teil gliedert sich in drei Blöcke. Im ersten Teil sollte abgeklärt werden, ob das Anion der Zinkverbindung einen Einfluss auf den Stofftransport im Testsystems $\text{Zn}^{2+}\text{IHDEHPA}\text{H}^+$ ausübt. Dazu wurde das Anion in der Feed- und in der Strippphase variiert. Es konnte gezeigt werden, dass bei gleichem Anion in Feed- und Strippphase der Stofftransport nicht beeinflusst wird, unterschiedliche Anionen üben einen vernachlässigbaren Einfluss auf den Stofftransport aus. Die berechneten Stoffdurchgangskoeffizienten nehmen Werte in der Größenordnung von 10^{-6} m/s an.

Der zweite Block beschäftigte sich mit Störionen bei der Zinkelektrolyse. Es wurde die Selektivität des Kationentauschers HDEHPA gegenüber Fe(II), Ni(II), und Cu(II) untersucht, die bei Überschreitung einer Grenzkonzentration im Elektrolyten (Strippphase) unter anderem die Wasserstoffüberspannung herabsetzen und dadurch die Stromausbeute der Elektrolyse erniedrigen. Die Ergebnisse zeigen, dass der Ionentauscher HDEHPA in Gegenwart von Ni(II), Cu(II) und Fe(II) selektiv Zink abtrennt und damit für die Elektrolyse optimale Bedingungen geschaffen werden.

Im letzten Teil der Arbeit erfolgte die Kombination der Flüssigmembranpermeation und der Elektrolyse. Es sollte festgestellt werden, ob die Kombination möglich ist und ob die, durch anodische Oxidation von Wasser hervorgerufene pH-Wertsenkung in der Strippphase, eine gesteigerte Zinkextraktion aus der Feedphase zur Folge hat. Es konnte zumindest die gleiche Menge Zink aus der Feedphase extrahiert werden wie in den Vergleichsversuchen ohne Elektrolyse.

Abstract

The best available technology for separation of heavy metal ions from aqueous solutions is precipitation followed by dumping. In times of rising commodity prices and decreasing raw material resources, recycling of heavy metal ions has become focus of research activities.

This master thesis deals with the recovery and recycling of heavy metals from aqueous solutions by liquid membrane permeation with supported membranes in combination with electrolysis.

Investigations were carried out with the EFCE standard test system for reactive extraction $\text{Zn}^{2+}/\text{HDEHPA}/\text{H}^+$. The experimental part of the thesis is subdivided into three main blocks. The first part provides information on the influence of different anions in the feed phase and of different stripping phase acids on the mass transfer of zinc. As long as the same anions are used in the stripping- and in the feed-phase, mass transfer in this three phase contact system is not influenced by the corresponding anions. The mass transfer coefficient calculated from experiments was in the range of 10^{-6} m/s.

The selectivity of the cation exchanger HDEHPA was investigated in the second part of the thesis. Upon others the ions Fe(II), Cu(II) and Ni(II) would interfere zinc electrolysis by reducing the hydrogen-overvoltage, resulting in lower current efficiency. Zinc was selectively transported into the stripping phase in presence of the mentioned ions.

Finally liquid membrane permeation was combined with electrolysis. During reextraction of zinc into the stripping phase the pH-value increases because of regeneration of the ion exchanger. An increasing pH-value results in a lower driving force and hence will retard mass transfer. The pH value in the stripping phase was readjusted by anodic water oxidation.

Inhaltsangabe

1	Stand des Wissens.....	10
1.1	Flüssigmembranpermeation.....	10
1.2	Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen	11
1.2.1	Stabilität	11
1.2.2	Anwendungen der FMP.....	13
1.2.3	Extraktionsmittel und Anwendung	13
1.2.4	Saure Extraktionsmittel - Phosphor- und Phosphinsäure	15
1.2.5	Basische Extraktionsmittel	16
1.2.6	Solvatisierende Extraktionsmittel	17
2	Stand der Technik	18
2.1	Allgemeines zu Zink	19
2.4.1	Fällung	24
2.4.2	Elektrolyse aus verdünnte Lösungen	25
2.4.3	Andere umwelttechnische Verfahren zur Schwermetallabwasserreinigung	26
3	Aufgabenstellung	27
4	Grundlagen.....	28
4.1	Reaktivextraktion.....	28
4.2	Das Testsystem Zn^{2+} HDEHPA H^+	28
4.3	Flüssigmembranpermeation.....	30
4.3.1	Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen.....	30
4.3.2	Prinzip der Flüssigmembranpermeation.....	31
4.3.3	Stofftransport durch Diffusion	32
4.4	Elektrolyse	34
4.5	Überspannungen	35
4.5.1	Durchtrittsüberspannung.....	35
4.5.2	Diffusionsüberspannung und Diffusionsgrenzstrom	36
4.6	Elektroden.....	36
4.7	Elektrochemische Grundgesetze und Grundgleichungen.....	38

4.8	Reaktionstechnische Größen der Elektrolyse.....	40
4.9	Osmose	42
5	Experimenteller Teil	43
5.1	Versuchsaufbau	43
5.2	Ausrüstung und Materialien	47
5.4	Einfluss unterschiedlicher Säureanionen auf den Stofftransport von Zink.....	49
5.4.1	Versuchsmatrix.....	49
5.4.2	pH-Wert Bestimmung der Phase I.....	51
5.4.3	Versuchsdurchführung.....	52
5.4.4	Auswertung und Ergebnisse.....	53
5.4.5	Vergleich der Phase III	53
5.4.6	Vergleich der Phase I	58
5.4.7	Berechnung des Stoffdurchgangskoeffizienten	60
5.5	Selektivität des Ionentauschers.....	63
5.5.1	Herstellung der Lösungen	63
5.5.2	Auswertung und Ergebnisse.....	64
5.6	Kombination Elektrolyse und FMP	69
5.6.1	Herstellung der Lösungen	70
5.6.2	Vorversuche.....	70
5.6.3	Versuchsdurchführung der Kopplung	75
5.6.4	Auswertung und Diskussion	78
6	Literaturverzeichnis	94
7	Verzeichnisse.....	97
7.1	Abbildungsverzeichnis	97
7.2	Tabellenverzeichnis	98
8	Anhang	100
8.1	Einfluss unterschiedlicher Zinkanionen auf den Stofftransport.....	100
8.2	Selektivität der organischen Phase gegenüber Störionen der Zinkelektrolyse.....	102
8.3	Kombination Elektrolyse und FMP	103

Nomenklatur

Symbol	Bezeichnung	Einheit
A	Elektrodenfläche, Membranfläche	[m ²]
Ac	Acetat (CH ₃ COO ⁻)	
A _E	Energieausbeute	[%]
A _V	spezifische Elektrodenfläche	[m ⁻¹]
a	Aktivität	[-]
β	Stromausbeute	[%]
	Stoffübergangskoeffizient	[m/s]
c _x	Ionenkonzentration an der Elektrodenoberfläche	[mol/L]
c _L	Ionenkonzentration im inneren der Lösung	[mol/L]
d	Abstand der Elektroden	[m]
	Membrandurchmesser	[m]
δ	Raum-Zeit-Ausbeute	
D _i	Verteilungskoeffizient	[-]
D _{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
E ⁰	Standardelektrodenpotential	[V]
E _{eq}	Gleichgewichtselektrodenpotential (= ΔE)	[V]
F	Faradaykonstante	[C/mol]
FMP	Flüssigmembranpermeation	
G	Leitwert	[S]
	Freie Gibb'sche Enthalpie	[J/mol]
i ₀	Austauschstromdichte	[A/m ²]
i	Stromdichte	[A/m ²]
I _{gr}	Grenzstrom	[A]
K	Gleichgewichtskonstante	[-]
K _s	Säurekonstante	[mol/L]
κ	spezifische Leitfähigkeit	[1/Ωm]
k _M	Massentransportkoeffizient	[m/s]
k*	Geschwindigkeitskonstante, Phänomenalkoeffizient	[s ⁻¹]
k	Steigung	[s ⁻¹]
μ	chemisches Potential	[J/mol]
M _p	Molmasse des Produkts (Zink)	[g/mol]
MM	molare Masse	[g/mol]
NHE	Normalwasserstoffelektrode, Normal Hydrogen Electrode	

n	Molanzahl einer Substanz	[mol]
$\Delta\eta_{\text{Diffusion}}$	Diffusionsüberspannung	[V]
$\Delta\eta_{\text{Durchtritt}}$...	Durchtrittsüberspannung	[V]
η_K	Überspannung Kathode.....	[V]
η_A	Überspannung Anode.....	[V]
P	Stoffdurchgangskoeffizient	[m/s]
π	osmotischer Druck.....	[Pa]
Q	Ladungsmenge.....	[C] [As]
R	elektrischer Widerstand	[Ω]
	Gaskonstante	[J/mol K]
Stabw.....	Standardabweichung.....	[g/L]; [-]; [%]
T	Temperatur.....	[K]
t	Zeit	[s]
U_z	praktische Zersetzungsspannung	[V]
$U_{\text{thermodyn}}$...	thermodynamische, theoretische Zersetzungsspannung	[V]
$U_z(I)$	stromabhängige Zellspannung	[V]
V	Kammervolumen	[m ³]
V_R	Reaktorvolumen der Elektrolyse	[L]; [m ³]
$W_{\text{el.}}$	Elektrische Arbeit, Nicht-Volumen-Arbeit.....	[J] [Ws]
ω_{spez}	spezifischer Energieverbrauch bezogen auf Produktmasse	[kWh/kg]
ω_{Vol}	volumetrischer Energieverbrauch bezogen auf Produktvolumen	[kWh/m ³]
Δx	Membrandurchmesser	[m]
x	Weglänge.....	[m]
z	Ladungszahl, Anzahl der übertragenen Ionen.....	[-]
ρ	spezifischer Widerstand	[Ωcm]

1 Stand des Wissens

Industrielle Abwässer aus der Hydrometallurgie, Galvanik, der Elektroindustrie oder der Papierindustrie enthalten unterschiedliche Mengen an Schwermetallionen. Nicht nur wegen der Toxizität und den ständig strenger werdenden Umweltauflagen, sondern auch im Hinblick auf die begrenzten Rohstoffvorkommen, ist es notwendig diese Stoffe aus Abwässern zu entfernen und wiederzuverwerten. Die konventionellen Methoden zur Abwasserreinigung sind derzeit die Fällung, Umkehrosmose, Adsorption, Ionenaustausch und Lösungsmittelextraktion [1]. Die Flüssigmembranpermeation (FMP) in Kombination mit der Elektrolyse könnte zukünftig eine große Rolle im Schwermetallrecycling spielen, da durch die selektive Anreicherung und anschließenden Elektrolyse, der Wertstoff in Reinstform wiedergewonnen werden kann. Die auf der Reaktivextraktion basierende FMP bietet im Vergleich zu anderen Trennverfahren Vorteile wie hohe Energie- und Materialeffizienz, hohe Trenngrade und geringen Lösungsmittelbedarf.

1.1 Flüssigmembranpermeation

Bei der Flüssigmembranpermeation wird ein Wert- oder Schadstoff aus der meist wässrigen Feedphase (Abgeberphase) über eine organische Membranphase in die wässrige Strippphase (Aufnehmerphase) überführt. Ein besonderer Vorteil ist der simultane Ablauf von Extraktion und Reextraktion zur selektiven Entfernung und Aufkonzentrierung. Die frühen Forschungen in den 70-er Jahren beschäftigten sich hauptsächlich mit ELM, BLM und SLM. Die Flüssigmembranpermeation mit emulsionsgestützten Membranen (EML) wurde 1960 von Li patentiert und wurde zur Entsalzung und Trennung von Kohlenwasserstoffen eingesetzt. Bei der Firma Lenzing AG, kam die ELM bereits im Pilotmaßstab zum Einsatz [2].

Generell kann die Flüssigmembranpermeation wie folgt eingeteilt werden:

- ELM (emulsion liquid membranes)
- SLM (supported liquid membranes)
- BLM (bulk liquid membranes)
- FLM (flowing liquid membranes)
- EPLM (electrostatic pseudo liquid membrane)
- SELM (supported emulsion liquid membrane)
- SLM-SD (supported liquid membrane with strip dispersion)
- HFCLM (hollow fibre contained liquid membrane)
 - NDSX (non dispersive solvent extraction)
 - EPT (emulsion pertraction technology)
 - HFRLM (hollow fibre renewal liquid) [1][3]

1.2 Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen

Bei der Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen wird die organische Phase auf einen porösen Stützkörper aufgebracht. Durch Kapillarkräfte soll das Auslaufen der Membranphase verhindert werden. Ein in der Feedphase (Phase III) vorkommender Wert- oder Schadstoff wird über die Flüssigmembran, die aus einem organischen Lösungsmittel und einem darin gelösten Extraktionsmittel besteht, in die wässrige Strippphase (Phase I) reextrahiert. Als Extraktionsmittel kommen Ionentauscher, solvatisierende- und metallbildende Extraktionsmittel zum Einsatz. Der vom Extraktionsmittel (Carrier) aufgenommene Schad- oder Wertstoff diffundiert als Komplex (meist als Salz einer Säure) durch die organische Phase und wird durch die Aufnahme von Wasserstoffionen aus der Strippphase regeneriert. Die porösen Stützkörper kommen entweder als Hohlfasern oder flache Membranen zum Einsatz und bestehen aus organischen Polymeren (PE, PTFE, Polysulfon) oder Keramiken. Die fehlende Langzeitstabilität der SLM hat den industriellen Einsatz bis heute verhindert.

Der Vorteil der Hohlfasern gegenüber den flachen Membranen ist das größere Oberflächen/Volumenverhältnis und die dadurch größere Austauschfläche, wobei Hohlfasermodule die teurere Variante darstellen.

Die treibende Kraft für den Stofftransport ist der Konzentrationsgradienten in der Flüssigmembran. Der Gradient bildete sich bei sauren Ionentauschern durch den Unterschied in der Protonenkonzentration in beiden wässrigen Phasen aus, wodurch unterschiedliche Verteilungskoeffizienten an den Phasengrenzen III/II sowie II/I vorherrschen.

Als Testsystem für die Reaktivextraktion wird das von der European Federation of Chemical Engineering (EFCE) anerkannte Stoffsystem $Zn^{2+} | HDEHPA | H^+$ verwendet. Durch die permanente Regeneration des Lösungsmittels, die im Gegenstrom zur Extraktion erfolgt, wird die Extraktion nicht durch das Phasengleichgewicht begrenzt und erreicht dadurch höhere Trenngrade. Im Vergleich zu CLM und BLM weist die SLM den schnellsten Stofftransport auf [4] [5].

1.2.1 Stabilität

Trotz der Vorteile der FMP, wie hohe Permeabilität in Kombination mit Selektivität, schnelle Reaktion und kleine Lösungsmittelvolumina gibt es Probleme, die vor allem die Langzeitstabilität betreffen. Die Ursachen für die Instabilität der Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen sind mannigfaltig. Unter anderem führt Nekrosenbildung und das so-

genannte Membranbluten, das den Verlust von Membranphase zur Folge hat, zum Membrandurchbruch.

Gründe für die Instabilitäten:

- Auswaschen der organischen Phase aus den Poren der Stützmembran
- Emulsionsbildung in der Membranphase
- Verstopfung der Poren durch Fällung des Carrier-Wertstoffkomplexes an der Membranoberfläche
- Druckdifferenz über die Membran
- Auftreten eines osmotischen Druckgradienten
- Löslichkeit des Carriers in der wässrigen Phase

Maßnahmen zur Steigerung der Stabilität

Es konnte gezeigt werden, dass die Stabilität der Membran vom Lösungsmittel und von der verwendeten Carriersubstanz abhängt, und diese mit steigender Wertstoffkonzentration (Nitrat) in der Stripphase steigt [3].

Eine Möglichkeit die Stabilität zu erhöhen, ist die Gelierung der organischen Phase zu einem homogenen Gelnetzwerk mit einem Polymergehalt unter 10 %. Dadurch konnte die Langzeitstabilität erhöht werden ohne größere Einbußen der Permeabilität in Kauf nehmen zu müssen.

Die Ausbildung einer dichten Gelschicht an der Membranoberfläche mit einem Polymeranteil von 40 % im Gel führte nicht nur zu einer gesteigerten Stabilität, sondern hatte auch eine gesteigerte Permeabilität zur Folge [6].

Oberflächenbeschichtung mit Plasmapolymerisation verbesserte zwar die Langzeitstabilität, führte aber gleichzeitig zu einer kleineren Oberfläche und erhöhte somit den Stofftransportwiderstand [5].

Die Aufbringung einer Sperrschicht an der Oberfläche der Membran durch Grenzflächenpolymerisation oder physikalische Ablagerung verhinderte das Auswaschen der Membranphase und die Emulsionsbildung. Es kommt jedoch zu einer Reduktion der Permeabilität [7].

Im Bereich der Hohlfasern konnte eine Verbesserung durch die Entwicklung von HFRLM erzielt werden. Durch die Kombination von Flüssigmembranpermeation mit gestützten Memb-

ranen und Flüssigmembranpermeation mit emulsionsgestützten Membranen wurde eine simultane Extraktion und Reextraktion möglich. An der Außenseite der Hohlfaser wurde die Abgeberphase vorbeigepumpt und durch die Innenseite der Hohlfaser wurde eine Emulsion aus Stripp- und Membranphase geführt. Bei dieser Technologie wird die organische Oberfläche der Faser ständig erneuert, da die Emulsion im Inneren zum Großteil wässrig und die Faser hydrophob ist. Dadurch konnte der Widerstand des Stofftransports im inneren erheblich gesenkt werden. Das dabei verwendete Testsystem war CuSO_4 | HDEHPA in Kerosin | HCl [1].

1.2.2 Anwendungen der FMP

Die Flüssigmembranpermeation findet Anwendung in der chemischen- und pharmazeutischen Industrie, der Biotechnologie, der Lebensmittelindustrie sowie in der Umwelttechnik. Die FMP kann auch zur Rückgewinnung von Metallionen aus industriellen Abwässern genutzt werden. Die Effizienz dieses Verfahrens konnte für die Ionen Cr(VI), Cu, Zn, Cd, Sr, U und Au nachgewiesen werden [8]. Weiters kommt die FMP zur Trennung von organischen Substanzen wie Penicillin oder Cephalexin zum Einsatz. Es wurde die Rückgewinnung von Phenol aus Abwässern beschrieben, die auf der unterschiedlichen Löslichkeit des Wertstoffes zwischen wässriger und organischer Phase beruht [3]. Auch Aminosäuren können mit HDEHPA abgetrennt werden.

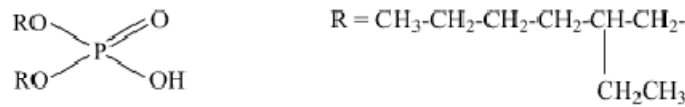
1.2.3 Extraktionsmittel und Anwendung

Die Selektivität wird vom verwendeten Extraktionsmittel bestimmt. Die Extraktionsmittel werden in Kationen- und Anionentauscher, Chelatbildner und solvatisierende Extraktionsmittel eingeteilt. Für die Extraktion von Metallionen werden vorwiegend Kationentauscher, die meist Derivate der Phosphor-, Phosphon-, Phosphin-, Carbon- oder Sulfonsäuren sind, eingesetzt. Durch die Aufnahme eines Metallions werden vom Kationentauscher zwei H^+ - oder Na^+ -Ionen freigesetzt.

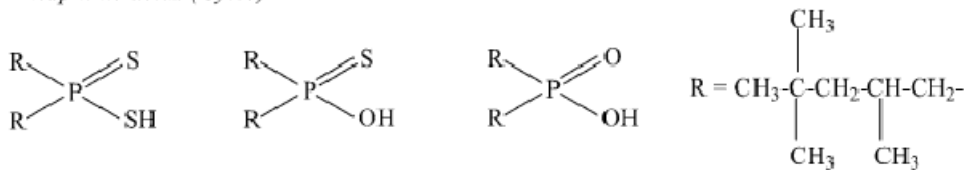
Die Extraktion wird vom Gleichgewichts-pH-Wert, der Temperatur, der Carrierkonzentration sowie dem Verhältnis von organischer zur wässrigen Phase und der Viskosität des organischen Lösungsmittels beeinflusst. Die Selektivität des Extraktionsmittels ist pH-Wert- und temperaturabhängig.

Da in dieser Arbeit die Selektivität von HDEHPA für Zink gegenüber Kupfer-, Eisen- und Nickelionen untersucht wurde, werden im folgenden Abschnitt verschiedene Extraktionsmittel zur Abtrennung dieser Ionen vorgestellt.

D₂EHPA or di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (Merck Eurolab)



Phosphinic acids (Cytec)



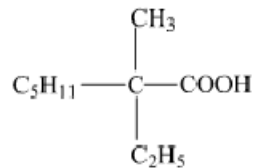
Cyanex 301

Cyanex 302

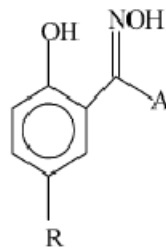
Cyanex 272

Cyanex 301: bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic acid
 Cyanex 302: bis(2,4,4-trimethylpentyl)monothiophosphinic acid
 Cyanex 272: bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid

Versatic 10 or neodecanoic acid (Shell Chemicals)

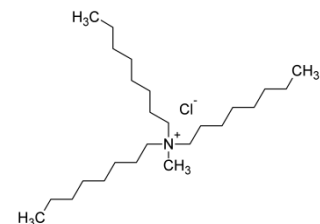


Aldoxime and ketoxime (Cognis)



Extractant	R	A	Type
LIX 84-I	C ₉ H ₁₉	CH ₃	Ketoxime
LIX 860-I, Acorga M5640	C ₁₇ H ₃₅	H	Aldoxime

LIX860-I: 5-dodecylsalicylaldoxime
 LIX84-I: 2-hydroxy-5-nonylacetophenone oxime



Aliquat 336 (tri-n-octylmehtylammonium chlorid)

Abbildung 1: Gängige Extraktionsmittel zur Entfernung von Metallionen [9]

Tabelle 1: Mögliche Extraktionsmittel für Fe, Cu, Ni und Zn [10][11]

Eisen	Fe	Cyanex®272, 302, 301 (Alkylphosphinsäuren) MEHPA/DEHPA Mischung (Monoalkylphosphorsäuren-Mobil Chemical Co)
Kupfer	Cu	LIX® 64N, 65N, 54 (Diketonderivat), 70, 34 (Alkarylsulfonamide), 63 ; ACORGA® P5050, P5100, P5300; KELEX®100 SME® 529 ZNX 50 (Bi-Imidazol), CLX 50 (Pyridin-dicarboxylester) Hostarex DK 16 HDEHPA, D ₂ EHPA (Di-alkylphosphorsäure und Schwefel Analoge)
Nickel	Ni	Carboxylsäuren wie Versaticsäure und Naphtensäure; LIX® 63 ,860 (Hydroxyoximderivate) DS 5968, 6001 (Bis-dithiophosphoramid)
Zink	Zn	DEHPA, D ₂ EHPA (Di-alkylphosphorsäure und Schwefel Analoge) Cyanex®272, 302, 301 (Alkyl-phosphinsäuren) ZNX 50 (Bi-Imidazol), CLX 50 (Pyridin-dicarboxylester) DS 5968, 6001 (Bis-dithiophosphoramid)

1.2.4 Saure Extraktionsmittel - Phosphor- und Phosphinsäure

Van de Voorde et al [9] beschäftigte sich mit der Wiedergewinnung von Nickel mit SLM, wobei die Versuche sowohl mit Hohlfasern als auch mit flachen Membranen durchgeführt wurden. Den Ergebnissen aus der Flüssig-flüssig-Extraktion zufolge ist HDEHPA für Ni²⁺ ein schlechtes Extraktionsmittel, in Kombination mit Mg²⁺ konnten für Ni²⁺ bessere Ergebnisse erzielt werden. Mit Cyanex®301 in Kerosin konnte die Extraktion von Nickel nachgewiesen werden, die Reextraktion gestaltete sich durch die hohe Komplexstabilität als schwierig. Bei der Verwendung von Cyanex®302 oder Cyanex®272 anstatt HDEHPA, konnte die Selektivität gegenüber Mg²⁺, mit dem Nachteil einer langsameren Extraktionsgeschwindigkeit, gesteigert werden. Kombiniert man die in Abbildung 1 dargestellten, auf Phosphorsäure (HDEHPA) oder Phosphinsäure (Cyanex®272, 302, 301) basierenden Extraktionsmittel mit den Aldo- oder Ketoximen, konnte durch den synergistischen Effekt der Verteilungskoeffizient für Ni²⁺ erhöht werden. Das beste Ergebnis für die Ni²⁺, hinsichtlich der Extraktion zeigte die Kombination von LIX 860-1 und Cyanex®302 in Kerosin als Lösungsmittel.

Cyanex®272 findet vor allem bei der selektiven Abtrennung von Kobalt in Gegenwart von Nickel sowohl in sulfatischem, als auch in chloridischem Medium Anwendung. Je nach pH-Wert der Lösung können auch andere Kationen wie Ca²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ oder Fe³⁺ abgetrennt werden, wobei bei gleichzeitiger Anwesenheit von Co²⁺ und Ca²⁺, Co²⁺ bevorzugt extrahiert wird.

Andere Extraktionsmittel zur Trennung von Kobaltionen haben schlechtere Co/Ni-Trennfaktoren. Dieser hat mit Cyanex®272 den Wert 58, mit PC-88A 18 und mit HDEHPA beträgt der Trennfaktor schließlich nur mehr 7.

Dies konnte auch von Tsakiridis [12], der u.a. die Trennung von Nickel und Kobalt aus einer Magnesiumsulfatlösung beschrieb, bestätigt werden. Die Extraktion wurde zuerst mit Cyanex®272 durchgeführt, das einen Komplex mit Kobalt und Magnesium bildet. Die Rückgewinnung dieser Ionen erfolgte mit 4 M H₂SO₄ und die anschließende Trennung mit Cynax®302 in Exxsol D-80 mit 5 % TBP, welches selektiv einen Komplex mit Co²⁺ bildet. Des Weiteren wurde von Tsarkiridis die Trennung von Aluminium mit Cyanex®272 in Gegenwart von Co²⁺, Ni²⁺ und Mg-Sulfat Lösung untersucht [13], sowie die selektive Extraktion von Kobalt und Nickel mit Versatic 10 in Gegenwart von Mg²⁺ und Ca²⁺ in sulfatischem Milieu [14].

Urtiaga et al [8] zeigte, dass Zn²⁺ und Fe³⁺, die Verunreinigungen in Cr(III)-Passivierungsbäder aus der Galvanikindustrie darstellen, aus diesen unter der Verwendung von Cyanex®272 als Carrier in Kerosin und 1-Decanol, selektiv extrahiert werden können. Die Extraktion und Reextraktion wurde dabei als Kombination von ELM und SLM durchgeführt, da die Strippphase mit der organischen Phase emulgiert durch ein Hohlfasermodule gepumpt wurde. Der höchste Zinkanreicherungsfaktor konnte bei pH = 2,5 in der Feedphase, 0,6 mol/L Carrier und 1 mol/L schwefelsaurer Strippphase erzielt werden.

Alguacil [15] untersuchte den Transport von Au mit flat-sheet supported liquid membrane (FSSLM) unter der Verwendung von Cyanex®921. Dabei wurde Au(I) aus cyanidischem und Au(III) aus chloridischem Milieu, in Gegenwart von Lithiumionen extrahiert. Die Permeabilität von Gold(III) sank mit steigender HCl-Konzentration.

1.2.5 Basische Extraktionsmittel

Juang [16] beschrieb den Transport und die Trennung von Zn(II) und Cd(II) aus chloridischem Medium mit Hilfe des Extraktionsmittels Aliquat 336 sowohl als flüssig-flüssig Extraktion als auch in SLM. Es zeigte sich, dass Cd(II) von Zn(II) selektiv getrennt werden konnte.

Wang [17] konnte mit dem gleichen Extraktionsmittel nicht nur Cd(II), sondern auch Cu(II) durch SLM mit einer PVC Membran über einen Salzsäuregradienten abtrennen, wobei der Transport von Kupfer erheblich langsamer erfolgte. Mit Aliquat 336 kann darüber hinaus auch Co(II) extrahiert werden.

1.2.6 Solvatisierende Extraktionsmittel

Zhang [5] konnte mittels HFRLM, in der LIX984N als Carrier in Kerosin verwendet wurde, erfolgreich Cu(II) aus sauren Abwässern entfernen. Der größte Stofftransport wurde mit einer Schwefelsäurekonzentration von 2 mol/L in der Strippphase erreicht, die in der „lumen side“ des Hohlfasermoduls geführt wurde.

2 Stand der Technik

Bei einer Welterzeugung von 3 Mio. t Zink wurde bereits 1962, der im Vergleich zu anderen Metallen überdurchschnittlich stark wachsende Zinkmarkt beschrieben [18]. Im Jahr 2002 waren es 8,9 Mio. t Zink weltweit, wobei 80 % davon elektrochemisch gewonnen wurden [19]. In Tabelle 2 wird die Zinkproduktion und der –verbrauch der letzten fünf Jahre dargestellt.

Tabelle 2: Zinkverbrauch und Zinkproduktion der letzten fünf Jahre [20]

	2005	2006	2007	2008	2009
Zinkproduktion [Mil.t]	10,2	10,6	11,3	11,6	11,2
Zinkverbrauch [Mil.t]	10,6	11,0	11,3	11,4	10,8

Gründe für die steigende Bedeutung der Elektrolyse gegenüber pyrometallurgischen Verfahren zur Zinkerzeugung sind die hohe Reinheit des Produkts (Verunreinigungen von insgesamt weniger als 50 g/t Zn; Feinzink in 4-Neuner Qualität), die hohe Zinkausbringung aus dem Konzentrat (Werte von mehr als 92 % sind je nach angewandtem Verfahren möglich) sowie die günstigen Betriebskosten durch viele Automatisierungsmöglichkeiten [18][21]. Die in den 60-er Jahren aufgetretene erhöhte Nachfrage nach Feinzink wurde vor allem durch die Anwendung im Zinkdruckguß hervorgerufen. Die Nachteile der Elektrolyse sind der hohe Stromverbrauch sowie die Empfindlichkeit gegenüber gewissen Störionen.

Die benötigten Zinkmengen sind auf das umfangreiche Einsatzgebiet des Zinks zurückzuführen.

Tabelle 3: Verwendung von Zink (weltweit, 2001) [19]

Galvanotechnik	55 %
Zinklegierungen	17 %
Messing	13 %
anderer Bereiche	15 %

In der Galvanotechnik kann Zink aus einem negativ geladenen Zinkhydroxidkomplex (Tetrahydroxozinkat $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{-2}$) abgeschieden werden. Zur Abscheidung einer Messingschicht (CuZn im Verhältnis 70:30) wird Zink als $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ eingewogen. Diese Schicht bietet einen Korrosions- und Verschleißschutz bei gleichzeitig hoher Temperaturbelastbarkeit, weshalb sie unter anderem bei PKW-Auspuffteilen, Verbindungselementen im Motorenbau oder elektronischen Bauteilen Anwendung findet. Als Korrosionsschutz für Stahl wird Zink vor allem in Kombination mit Chrom verwendet [19].

2.1 Allgemeines zu Zink

Zink kommt in der Natur nur gebunden vor, und das vorwiegend als Sulfid oder Oxosalz. Das für die Verhüttung wichtigste Zinkerz ist das Zinksulfid ZnS, das in der Lithosphäre als kubische Zinkblende („Sphalerit“) und als hexagonaler Wurzit vorkommt. Eine untergeordnete Rolle spielen Zinkspat („edler Galmei“, „Smithsonit“) $ZnCO_3$ und das Kieselzinkerz („Kiesalgalmeei“, „Heminmorphit“) $Zn_4(OH)_2[Si_2O_7] \cdot H_2O$.

Generell kann die technische Darstellung des Zinks auf trockenem oder nassem Wege erfolgen. Auf trockenem Weg durch Reduktion des Zinkoxid mit Kohle und im nassen Verfahren durch Elektrolyse von Zinksulfatlösung [22].

Die Zinksulfatlösung gewinnt man aus der Behandlung von Zinkoxid mit Schwefelsäure, die direkt durch die Elektrolyse des Zinks aus dem Prozess stammt.

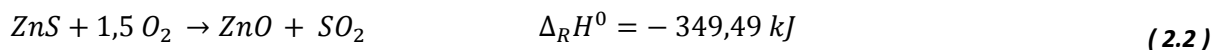


2.2 Verfahren zur Gewinnung von Zink

Beim **nassen Verfahren** wird die Zinksulfatlösung elektrolysiert, wobei sich das Zink als Elektrolytzink auf Aluminiumkathoden niederschlägt und alle 24 – 72 Stunden mechanisch abgezogen und zu Blockzink umgeschmolzen wird.

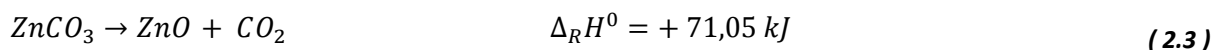
Röstung

Die Zinkblende wird auf Zinkgehalte von 50 - 55 % angereichert und enthält dabei Eisen im Ausmaß von 5 – 15 %.



Schwefel wird in die leicht lösliche Oxid Form überführt und das entstandene Schwefeldioxid wird in Schwefelsäure umgewandelt.

Liegt das Zink als Carbonat vor erfolgt die Röstung nach folgender Reaktion:



Laugung und Reinigung des Elektrolyten

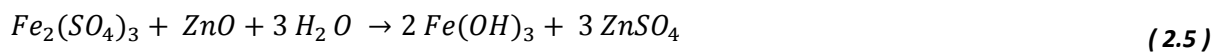
Nach der Röstung des Erzes folgt die Laugung mit Prozess-Schwefelsäure.



Prinzipiell erfolgt die Laugung in zwei Schritten. Reines Zinkoxid liegt bereits bei geringen Säurekonzentrationen gelöst vor. Der erste Schritt erfolgt unter möglichst neutralen Bedingungen bei $\text{pH} = 3 - 4$. Da ein Teil des Zinks als Zinkferrit vorliegt, muss im zweiten Schritt bei Säuregehalten von 50 - 150 g H_2SO_4 gearbeitet werden.

Eisenfällung

Die verwendeten Zinksalzlösungen müssen, um eine glatte Abscheidung des Zinks zu erzielen, außerordentlich rein sein da nur dann die für die Zinkabscheidung notwendige Wasserstoffüberspannung auftritt [22]. Das bedeutet, dass die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens von der Anwesenheit bestimmter Störionen abhängt. Eisen stört die elektrolytische Abscheidung, da es an der Anode zu dreiwertigen Eisen oxidiert und anschließend an der Kathode reduziert wird. Eisen wird üblicherweise bei der neutralen Laugung durch Röstgutzugabe als Hydroxid gefällt [19].



Wobei die Fällung des Eisens in Form des Jarosit- oder Goethit-Typs in den siebziger Jahren zur entscheidenden Verbesserung des Verfahrens geführt hat. Durch Zusatz von Alkali- oder Ammoniumionen kann dreiwertiges Eisen als $\text{M}_2[\text{Fe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}]$ ausgefällt werden ($\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+$ oder NH_4^+). Die Jarositfällung hat gegenüber der Hydroxidfällung die Vorteile, dass die Verbindung praktisch unlöslich in Schwefelsäure ist, sich gut absetzt und leicht filtern lässt und ebenso einen vergleichsweise hohen Eisengehalt aufweist.

Die zweite Alternative Variante zur Hydroxidfällung entspricht mineralogisch dem Goethit und hat die chemische Formel $\alpha\text{-FeOOH}$. Diese hat ebenso den Vorteil, dass bei gleicher Eisenmenge eine geringere Menge an Niederschlag anfällt (50 % anstelle von 24 % im Falle der Hydroxidfällung) und kann zusätzlich Fremdionen adsorbieren.

Die einfachste Variante ist die Ausscheidung des störenden Elementes als eine in Schwefelsäure unlösliche Verbindung. Vollständig oder zumindest teilweise gelingt dies bei den Elementen As, Sb, Ge, Sn, Pb, Ni und Co. Im Falle der Elemente Arsen, Antimon und Germanium kann die Fällung auch adsorptiv durch Ferrihydroxyd geschehen. Die Feinreinigung der ZnSO_4 Lösung erfolgt in Form einer Zementationsreaktion mit Zink-Staub, unter Zugabe von As_2O_3 , Kupfersulfat oder Sb_2O_3 als Inhibitoren und dient dem Zweck Kupfer-, Cadmium und Kobalt-

verunreinigungen zu entfernen. Fremdionen im Elektrolyt, die eine niedrigere Wasserstoffüberspannung als Zink besitzen, begünstigen bei ihrer kathodischen Mitabscheidung die Wasserstoffentwicklung oder können sogar Lokalelemente bilden, die eine Wiederauflösung des Zinks verursachen.

Welche Auswirkungen die verschiedenen Störionen genau haben und bei welchen Konzentrationen diese Auftreten wird in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Maximalkonzentration an Verunreinigungen in der Zink-Elektrolyse [23]

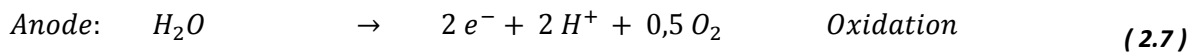
Element bzw. Ionen	Konzentration [mg/L]	Auswirkung
Arsen	10	Knospenbildung am Zink Wasserstoffbildung Wiederauflösung des Zinks
Antimon	0,3 – 1	Knospenbildung am Zink
Cobalt und Nickel	1	Wiederauflösen des Zinks Wasserstoffbildung
Germanium	1	Wasserstoffbildung Wiederauflösung des Zinks
Eisen	30	Wasserstoffbildung
Cadmium	12	Verunreinigung des Zinks Abscheidung mit Zink
Kupfer	10	Wiederauflösen des Zinks Abscheidung mit Zink
Mangan	330	Zellenverschlammung
Chlorid und Fluorid	50	Ankleben des Zinks an der Al-Kathode Angreifen der Pb-Anoden und dadurch Bleiabscheidung mit dem Zink
Selen	-	Wasserstoffbildung Wiederauflösung des Zinks

Aus Untersuchungen ging hervor, dass die Elemente Germanium und Antimon auf die Stromausbeute den negativsten Einfluss ausüben. Cobalt hingegen, kann auch in größeren Konzentrationen von 20 mg/L bei einer Stromdichte von 550 A/m² noch gut kontrolliert werden. Eine weitere Belastung hat ihre Ursache in der sprunghaften Änderung der kathodischen Strombelastung, wodurch anodisches Blei kolloidal in Lösung gelangt und das Elektrolytzink verunreinigt. Durch die Zugabe von aufgeschlammten SrCO₃ kann die Bleiabscheidung auf Werte unter 15 g Blei pro t Zink gesenkt werden.

Nach einer abschließenden Filtration wird der aufgefrischte Elektrolyt wieder der Elektrolyse zugeführt.

Elektrolyse

Danach erfolgt die Elektrolyse des Zinks aus der gereinigten schwefelsauren $ZnSO_4$ Lösung, wodurch Feinzink mit einer Reinheit von 99,99 % gewonnen wird [19] [23].



Die Anoden bestehen aus Blei mit Zusätzen von Ag (0,5 bis 1 % Ag). Als Kathodenmaterial wird meistens Aluminium verwendet. Es kommen auch Titanbleche zum Einsatz. Die Bleche haben eine Dicke von 5 – 7 mm und werden, nachdem sich eine 3 – 5 mm dicke Zinkschicht gebildet hat, erneuert. Das Zink wird mechanisch von den Elektroden, die eine Fläche von 0,3 bis 3,2 m² aufweisen, geschabt. Um eine homogene Abscheidung zu erzielen, muss eine gleichmäßige Stromverteilung gewährleistet sein, die in der Regel durch vergrößerte Anoden erreicht wird.

Die durch die Sauerstoffbildung hervorgerufene Bewegung der Lösung reicht aus, um den Elektrolyten ausreichend zu durchmischen. Aufgrund der Sauerstoffbildung kommt es gleichzeitig zu einer Senkung des pH-Wertes, mit der eine steigende kathodische Wasserstoffabscheidung und chemische Wiederauflösung des Zinks einhergeht. Infolgedessen sinkt die Stromausbeute mit fortschreitender Elektrolysedauer. Die Dauer des Verfahrens wird durch die steigende Säurekonzentration begrenzt.

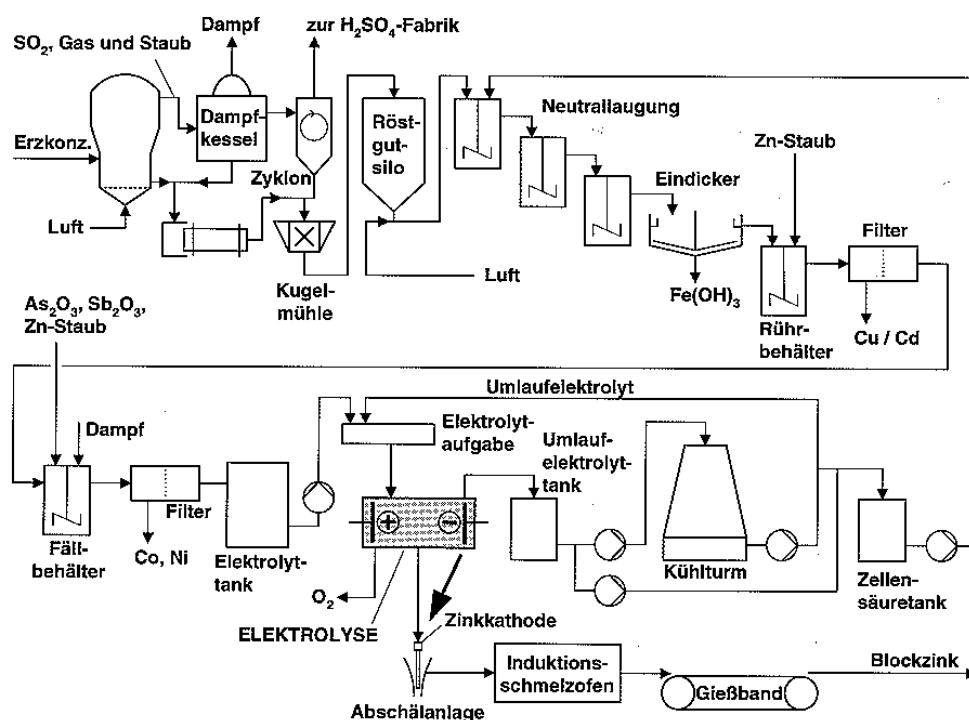


Abbildung 2: Verfahrensfliessbild Zinkelektrolyse [19]

2.3 Elektrolyseverfahren für Zink

Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über die wichtigsten Elektrolyseverfahren. Die im Rahmen dieser Diplomarbeit durchgeführte Elektrolyse orientierte sich an den Kenngrößen des Anacondaverfahrens.

Tabelle 5: Betriebsdaten der Zinkelektrolyse aus sulfatischem Milieu [23]

	Anaconda oder Standardverfahren	Tainton Verfahren	Magdeburger Verfahren
Stromstärke [A]	8000	8000	10000
Stromdichte [A/m ²]	325-475	1080	570 - 730
Stromausbeute [%]	90-93	88-93	90
Badspannung [V]	3,7	3,2-3,6	3,5
Elektrolyt			
neutrale Lauge [g/L Zn]	140	215	215
Anfang Zn [g/L]	95	70	70
Anfang H ₂ SO ₄ [g/L]	40	210	210
Ende Zn [g/L]	55	30	30
Ende H ₂ SO ₄ [g/L]	110	270	270
Energieaufwand			
[kWh/kg]	3,32	3,15	3,1
Elektrodenabstand			
Anoden [mm]	89	12	19
Kathoden [mm]	102	16	23
Badabmessungen			
Länge [m]	3,13	1,9	1,4
Breite [m]	0,86	0,77	0,94

Die wesentlichen Unterschiede der einzelnen Verfahren liegen bei den Stromdichten und der Schwefelsäurekonzentration des Elektrolyten [18]. Die Vorteile des Tainton-Verfahrens gegenüber dem Anacondaverfahren sind die höheren Stromdichten bzw. Badleistungen und die höheren erlaubten Eisengehalte im Elektrolyt. Durch die hohe Säurekonzentration im Taintonverfahren können auch stark eisenhaltige Konzentrate, unter Zersetzung der bei der Erzzröstung gebildeten Zinkferrite, aufgeschlossen werden [18].

Beim **trockenen Verfahren**, wird in Muffelöfen oder mit Gebläseschachtöfen bei Temperaturen von 1100 – 1300 °C gearbeitet. Diesem Verfahren, das in stehende und liegende Muffel unterteilt werden kann, kommt nur mehr untergeordnete Bedeutung zu [22].

2.4 Entfernung von Zink aus Abwässern

Da im Zuge dieser Arbeit ausschließlich das Schwermetall Zink verwendet wurde, sollen die industriell angewandten Methoden kurz erläutert werden.

2.4.1 Fällung

Der Grenzwert für Zink in Abwasser liegt bei 1 mg/L [24]. Bei der gängigen Fällung als Zinkhydroxidfällung bei pH = 8, bleiben jedoch 2,6 ppm Zink in Lösung [19].

Fällung als Zn(OH)₂

Die gängigste Methode zur Entfernung von Zink aus Abwässern ist die Fällung. Im einstufigen Verfahren wird das Abwasser mit Kalkmilch neutralisiert. Der aus Zinkhydroxid und Kalziumhydroxid bestehende Schlamm wird abfiltriert, getrocknet und deponiert.

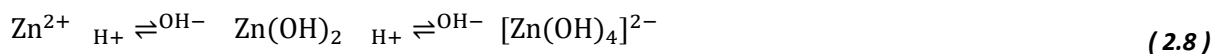
In der zweistufigen Fällung erfolgt im ersten Schritt eine Neutralisation mit Kalkmilch bis zu einem pH-Wert von 5 – 6. Erst im zweiten Schritt erfolgt die Fällung mit NaOH bei pH = 9 – 10.

Tabelle 6: Kenngrößen der Fällung von Zink mit NaOH [25]

pH-Wert [-]			Löslichkeitsprodukt des Hydroxids [mol/L]	Dissoziationskonstante des Hydroxokomplexes
Fällungs- beginn	Quantitative Fällung	Beginn der Wiederauflösung		
7,6	9	10,8	$4 \cdot 10^{-17}$	$6 \cdot 10^{-19}$

Bei der Fällung von Zn²⁺ aus sulfatischem Milieu kommt es zur Mischkristallbildung. Der Zinkhydroxidanteil im Mischkristall nimmt mit steigendem pH-Wert zu.

Aufgrund des amphoteren Charakters des Zinkhydroxids kommt es bei weiterer Zugabe der Natronlauge ab pH = 10,8 zur Bildung des löslichen Tetrahydroxozinkats.



Zusätzlich zum pH-Wert üben noch andere Faktoren einen Einfluss auf die Zusammensetzung des Mischkristalls aus. Führt man die Fällung bei erhöhter Temperatur durch, verschiebt sich die Zusammensetzung des Mischkristalls in Richtung des Hydroxids.

Weitere Faktoren, die die Zusammensetzung beeinflussen betreffen die Zinkausgangskonzentration und die Zugabegeschwindigkeit der Base, sowie die Löslichkeit des Niederschlages. Mit steigender Ausgangskonzentration bleibt ein steigender Zinkrest in der wässrigen

Phase ungefällt, denn die Erhöhung der Zinkkonzentration führt zu einer Änderung der Aktivitätskoeffizienten der Zinkionen.

Fällung als ZnS

Eine weitere Methode ist die Fällung des Zinks als Sulfid. Dem Vorteil des geringen Löslichkeitsproduktes im Vergleich zur Hydroxidfällung stehen die höheren Kosten gegenüber. Der Schlamm muss wiederum deponiert werden.

Fällung als ZnCO₃

Die Fällung als ZnCO₃ wurde für die Galvanikindustrie entwickelt.

Alternative Verfahren

Zink kann über Ionentauscherharze oder flüssige Ionentauscher abgetrennt werden. Deren Nachteile sind die Anfälligkeit auf Verunreinigungen und der hohe Säurebedarf zur Regeneration. Andere mögliche Methoden, wie Eindampfen und Umkehrosmose, die neben den hohen Kosten auch eine geringe Selektivität aufweisen oder biologische Behandlung, bei der Sulfat zu S²⁻ reduziert wird und als Sulfid gefällt wird, können Zink nicht in eine recyclebare Form bringen.

2.4.2 Elektrolyse aus verdünnte Lösungen

In dieser Arbeit wird die Elektrolyse aus konzentrierten Zinklösungen durchgeführt. Prinzipiell ist aber besonders in der Abwasserreinigung die Elektrolyse aus verdünnten Lösungen ein Thema. Auch im Kopplungsverfahren mit der Flüssigmembranpermeation ist es denkbar die Elektrolyse schon bei niedrigerer Aufkonzentrierung in der Feedphase zuzuschalten.

Um Zink abzuscheiden muss beachtet werden, dass große Elektroden auf einen möglichst kleinen Raum untergebracht werden. Neben den geometrischen Voraussetzungen muss die direkte Abhängigkeit des Stroms und der Raum-Zeit-Ausbeute vom Stofftransportkoeffizient k_m berücksichtigt werden. Reaktoren, die für die Reinigung schwermetallhaltiger Abwässer in Frage kommen werden als Durchflussreaktoren mit hohen Flussraten betrieben, weshalb folgende Reaktortypen eingesetzt werden:

- Pumpzelle
- Reaktoren mit rotierenden Zylindern („ECO-Zelle“)
- Reaktor mit Festbett („enViro-Zelle“)
- Wirbelbettreaktor
- „Swiss-Roll-Zelle“
- Fließbettreaktor („Chemelec-Zelle“)

Die in Klammern gesetzten Bezeichnungen sind die Namen der kommerziellen Reaktoren.

Die elektrolytische Rückgewinnung von Metallen aus verdünnten cyanidischen zinkhaltigen Abwässern wurde unter anderem von Lieber untersucht. Er konnte zeigen, dass die Metallabscheidung bei geringen Konzentrationen (mg/L-Bereich) gelingt, wenn man bei niedrigeren Elektrolyseströmen das Abwasser durch eine rotierende Partikelkathode pumpt, während sich bei höheren Strömen Schlagstabskathoden als zweckmäßiger erwiesen. Die eingesetzte rohrförmige, zwangsdurchströmte Partikelelektrode enthielt nicht nur Glaskugeln sondern auch metallische Füllkörper, wie zum Beispiel mit Nickel beschichtete Kupfergranalien. Durch den Einsatz von Ionentauschern konnten die Metallionen vollständig aus dem Abwasser entfernt werden und durch das selbständige abblättern des Metallniederschlages konnten diese leicht aus der Rückgewinnungszelle entnommen werden [26].

Wichtig ist, dass die Stromdichte nicht unter 50 A/m^2 fällt, da sonst die chemische Rückauflösung von Zink überwiegt [26].

Mittels Festbettelektrolyse konnte Zink aus verdünnten Lösungen mit einer Anfangskonzentration von 8,6 ppm bis zu einer Endkonzentration von 0,12 ppm abgeschieden werden. Die Abscheidung aus Galvanikspülwässern unter eine Konzentration von 1 ppm wurde auch mit Kupfer und Cadmium erreicht [27].

2.4.3 Andere umwelttechnische Verfahren zur Schwermetallabwasserreinigung

Zu den elektrokinetischen Techniken zählen die Elektrodialyse und die Salzspaltung. Sie findet Anwendung u.a. in der Wasser- und Salzgewinnung, Regenerierung von Zink aus Galvanikbädern, Reinigung von Abwässern der chemischen Industrie, aber auch in der Lebensmitteltechnik, wo die Elektrodialyse zum Beispiel zur Milchsäuregewinnung aus Molkeispülwässern eingesetzt wird, sowie der Bio- und Medizintechnik [19].

3 Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist, die Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen mit der Elektrolyse zu kombinieren, um das Metallion Zink in Reinform darzustellen beziehungsweise um den Einfluss einer nachfolgenden Trennoperation auf den Stofftransport in der FMP zu quantifizieren.

Die Arbeit gliedert sich in drei Teile. Im ersten Teil soll der Einfluss von unterschiedlichen Anionen in der Stripp- und Feedphase auf den Stofftransport untersucht werden. Im Hinblick auf die Kombination mit der Elektrolyse kann die Verwendung von unterschiedlichen Anionen zur Stabilisierung dieser beitragen. Als Anionen kommen Acetat, Sulfat, und Chlorid in der Feedphase vor, in der Stripphase werden die jeweiligen Säuren verwendet. Der Stofftransport soll sowohl mit gleichen als auch mit verschiedenen Anionen in Stripp- und Feedphase untersucht werden.

In der Zinkelektrolyse gelten unter anderem die Ionen Kupfer, Nickel und Eisen als Störionen. Diese Störionen setzen einerseits die Wasserstoffüberspannung herab und/oder führen zur Wiederauflösung des Zinks. Im zweiten Teil der Arbeit soll die Selektivität des Kationentauschers HDEHPA mit diesen Metallionen untersucht werden. Es soll gezeigt werden ob die Selektivität von HDEHPA ausreicht, um bei der Zinkelektrolyse hohe Stromausbeuten zu erzielen.

In vorangegangenen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die Aufkonzentrierung der Stripphase zu elektrolysefähigen Lösungen möglich ist, in der vorliegenden Arbeit soll die Kombination von Flüssigmembranpermeation und Elektrolyse erfolgen. Die Elektrolyse soll direkt aus der Stripphase durchgeführt werden. Durch die Elektrolyse soll einerseits Zink in hoher Reinheit wiedergewonnen werden und andererseits soll der pH-Wert durch anodische Wasseroxidation sowohl konstant als auch signifikant gesenkt werden.

Dadurch soll festgestellt werden ob Änderungen der Protonenverfügbarkeit auf die Zinkextraktion aus der Feedphase rückwirken. Durch die Änderung des Verteilungskoeffizienten an der Phasengrenze II/I soll das treibende Gefälle in der Flüssigmembran länger aufrechterhalten werden und dadurch der Stofftransport von Zink beschleunigt werden. Die Zinkelektrolyse soll hinsichtlich Zink- und Schwefelsäureausgangskonzentrationen sowie Stromdichte dem technisch durchgeführten Anacondaverfahren entsprechen.

4 Grundlagen

4.1 Reaktivextraktion

Die Reaktivextraktion basiert auf dem Prinzip der Extraktion, bei der mit Hilfe von flüssigen Lösungsmitteln ein Wert- oder Schadstoff aus festen oder flüssigen Stoffgemischen selektiv herausgelöst, ausgewaschen oder ausgelaugt wird. Bei der Reaktivextraktion wird das physikalische Trennprinzip der Extraktion mit einer chemischen Reaktion überlagert. Dadurch verläuft die Reaktivextraktion im Vergleich zur physikalischen Extraktion schneller, mit höherer Selektivität und größerer Aufnahmekapazität des Lösungsmittels [28]. Das Extraktionsmittel setzt sich in der Regel aus dem Lösungsmittel, einem Extraktionsmittel und einem Modifizier zusammen. Letzterer setzt die Viskosität herab und dient auch als Lösungsvermittler.

Die erste großtechnische Anwendung in der Hydrometallurgie gelang mit Liquid Ion Exchanger (LIX), mit deren Hilfe Kupfer aus minderwertigen Erzen gewonnen werden konnte. Die Reaktivextraktion wurde bereits in den 40-er Jahren zur Uranaufbereitung angewendet [29].

4.2 Das Testsystem Zn^{2+} | HDEHPA | H^+

Im Zuge dieser Arbeit wird das für die reaktive Flüssig/Flüssig-Extraktion von der European Federation on Chemical Engineering (EFCE) anerkannte Zn^{2+} | HDEHPA | H^+ Testsystem verwendet.

HDEHPA (Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure) ist ein saurer Kationentauscher, dessen Protonen gegen Metallionen ausgetauscht werden können. Zur Vereinfachung wird für HDEHPA das Formelsymbol RH verwendet. In Abbildung 3 ist das Extraktionsmittel HDEHPA dargestellt.

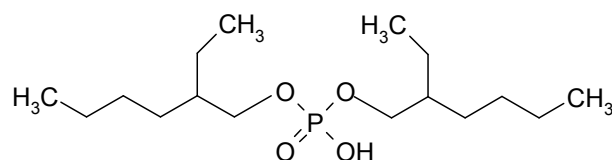


Abbildung 3: Chemische Strukturformel der monomeren Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure

In organischen Lösungsmitteln neigt HDEHPA zur Dimerisierung.

Die Bruttoreaktionsgleichung für die Extraktion von Zinkionen mit HDEHPA lautet:



Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion kann nach Gleichung (4.1) formuliert werden:

$$K = \frac{[\overline{\text{ZnR}_2(\text{HR})_2}] * [\text{H}^+]^2}{[\text{Zn}^{2+}] * [(\overline{\text{RH}})_2]^2} \quad (4.2)$$

Durch Kombination der Gleichung (4.2) mit dem Verteilungskoeffizienten D_i , der basierend auf dem Nernst'schen Verteilungsgleichgewicht die Verteilung eines Metalls zwischen wässriger und organischer Phase beschreibt (siehe (4.3)), stellt sich nach dem Logarithmieren die unter (4.4) dargestellte Abhängigkeit des pH-Wertes ein. Mit steigender Wasserstoffionenkonzentration liegt mehr Zink in der wässrigen Phase vor. Für das zweiwertige Zinkion hat eine Änderung des pH-Wertes um den Faktor 1, eine Änderung des Verteilungskoeffizienten um den Faktor 100 zur Folge. In Abbildung 4 ist das Verteilungsgleichgewicht von Zink zwischen wässriger und organischer Phase (HDEHPA in SST) dargestellt.

$$D_i = \frac{c_{i,\text{organisch}}}{c_{i,\text{wässrig}}} = \frac{[\overline{\text{Me}}]}{[\text{Me}]} \quad (4.3)$$

$$\log D = \log K + 2 \log [(\text{RH})_2] + 2 * \text{pH} \quad (4.4)$$

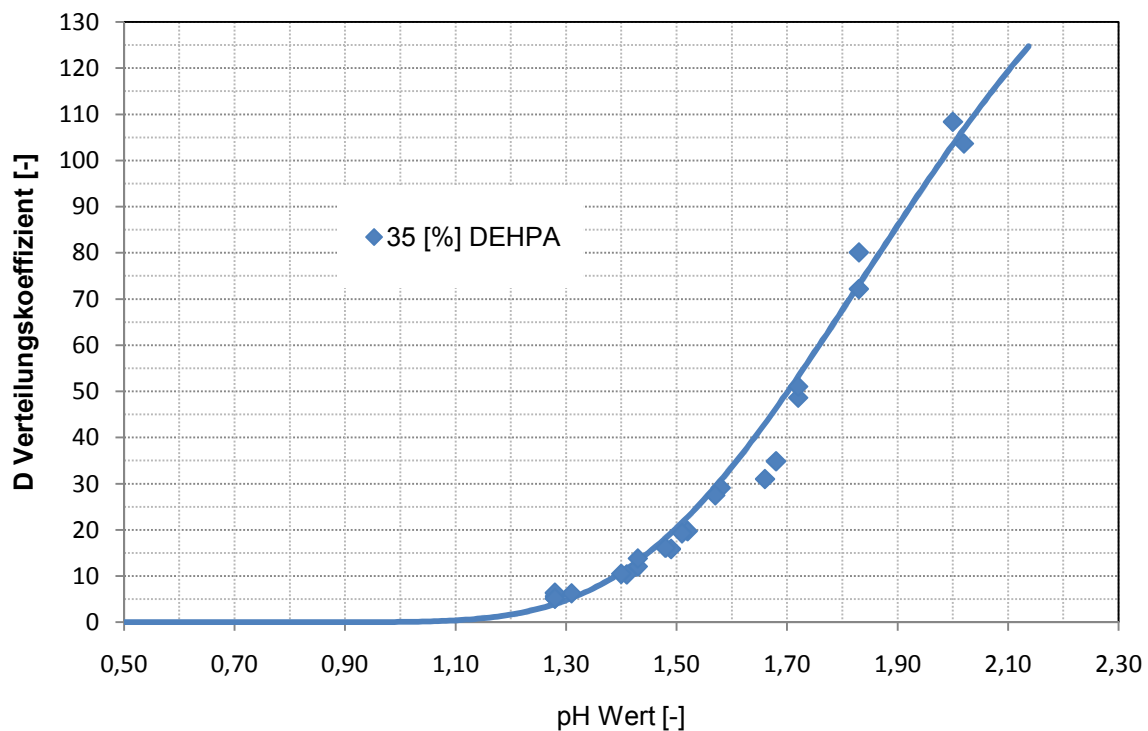


Abbildung 4: Verteilungskoeffizient D von Zink zwischen Wasser und 35 Gew% DEHPA in SST versus pH-Wert [30].

4.3 Flüssigmembranpermeation

Die Flüssigmembranpermeation zeichnet sich durch die selektive Abtrennung eines Wert- oder Schadstoffes über eine Membran bei simultaner Extraktion und Reextraktion aus, und stellt eine Sonderform der Reaktivextraktion dar [15][28].

Man unterscheidet zwischen emulsionsgestützte Flüssigmembranpermeation und Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen. Letztere wird genauer erläutert.

4.3.1 Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen

Bei der Flüssigmembranpermeation werden die Poren eines porösen Trägers mit der Membranphase getränkt. Der poröse Träger kann aus Polymeren wie Polyethlen (PE), Polytetrafluorethylen (PTFE) oder Polysulfon, aber auch aus Glas oder Keramik sein. Die imprägnierte Flüssigmembran wird durch Kapillarkräfte in der porösen Trägerschicht gehalten und trennt die beiden wässrigen Phasen I und III voneinander.

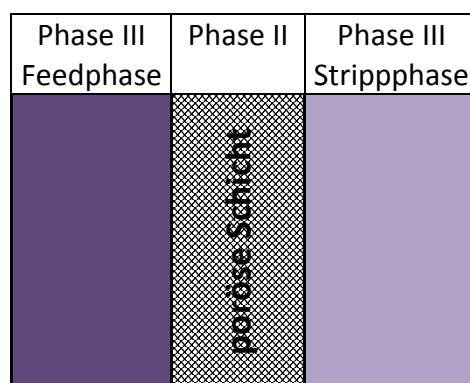


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen

Der wesentliche Vorteil gestützter Membranen gegenüber der Flüssigmembranpermeation mit emulsionsgestützten Membranen, ist der Wegfall der Emulsionsspaltung und der damit verbundenen Kosten. Schwierigkeiten ergaben sich jedoch hinsichtlich der Lebensdauer, da es bei der FMP mit gestützten Membranen zu sogenanntem Membranbluten kommt, bei dem Membranstabilitäten zum Membrandurchbruch führen.

4.3.2 Prinzip der Flüssigmembranpermeation

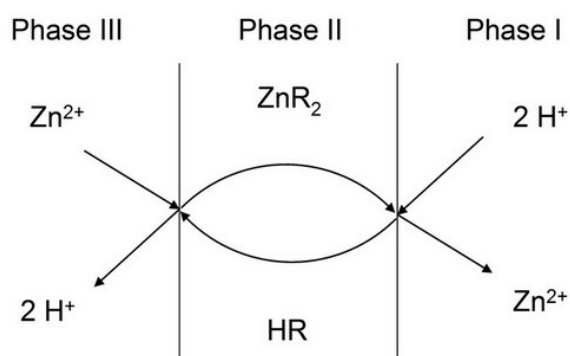


Abbildung 6: Prinzip der Flüssigmembranpermeation mit dem Beispiel-Ion Zink

Wie in Abbildung 6 dargestellt ist, liegt das Extraktionsmittel (HR) gelöst in Phase II, also in der Flüssigmembran vor. In Abhängigkeit des pH-Wertes und der Reaktionsgeschwindigkeit kommt es an der Phasengrenze zur Bildung der Zink-Extraktionsmittelverbindung, die nicht wie in der Extraktion durch das Phasengleichgewicht limitiert ist. In der Regel wird der Gesamtstofftransport durch die Diffusion der Zink-Extraktionsmittelverbindung durch die Membran begrenzt. Selten wird das Reaktionsgleichgewicht an der Phasengrenze III/II aufgrund einer zu langsamen Reaktion nicht erreicht. Die Zink-Extraktionsmittelverbindung wandert aufgrund des Konzentrationsgefälles in der organischen Phase an die Phasengrenze II/I, wo die Reextraktion in die Strippphase stattfindet. Das Konzentrationsgefälle wird durch die unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten in den wässrigen Phasen hervorgerufen. Im Gegenstrom zur Reextraktion findet die Regeneration des Extraktionsmittels statt. Dazu werden Protonen von der Strip- über die Membran- in die Feedphase transportiert. Es handelt sich also um einen gekoppelten Stofftransport durch die Membran, bei dem die abzutrennende und die Hilfskomponente in die entgegengesetzte Richtung transportiert werden (Countertransport).

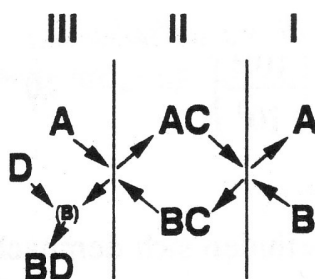


Abbildung 7: Schematische Darstellung des gekoppelten Stofftransportes mit Countertransport

Der Stofftransport, die Geschwindigkeit und die Selektivität werden durch verschiedene Mechanismen und treibende Kräfte bestimmt [31]. Der Stofftransport kann über einfache Permeation oder Carriertransport, welche jeweils auch gekoppelt mit einer chemischen Reaktion vorkommen, oder über den in Abbildung 7 beschriebenen gekoppelten Stofftransport (Co- oder Countertransport) erfolgen.

Die Vor- und Nachteile der Flüssigmembranpermeation lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Vorteile:

- Durch die permanente Regeneration des Lösungsmittels steht immer freies Extraktionsmittel zur Verfügung
- Geringer Extraktions- und Lösungsmitelbedarf
- Große Stoffaustauschfläche
- Simultane Extraktion/Reextraktion
- Permanentes treibendes Gefälle

Nachteile:

- Schlechte Regenerationsmöglichkeit, da das Extraktionsmittel nicht gesondert regeneriert werden kann (wichtig bei Amininen)
- Schlechte pH-Kontrolle, da sich die Zudosierung schwierig gestaltet
- Einschränkungen hinsichtlich der Wahl des Extraktionsmittels

4.3.3 Stofftransport durch Diffusion

Wie bereits erwähnt erfolgt der Stofftransport im System $\text{Zn}^{2+} | \text{HDEHPA} | \text{H}^+$ durch gekoppelten-Countertransport. Dieser lässt sich wie folgt beschreiben:

- Diffusion des Metallions von der wässrigen Phase an die Phasengrenzfläche III/II
- Reaktion des Metallions mit dem Carrier an der Phasengrenzfläche, wobei Protonen freigesetzt werden.
- Diffusion des Metall-Carrier-Komplexes durch die Membran
- Reaktion bzw. Regeneration des Metall-Carrier-Komplexes mit Protonen an der Phasengrenzfläche II/I
- Diffusion des unbeladenen Carriers zurück an die Phasengrenzfläche II/III

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Diffusion des Metall-Carrier-Komplexes durch die organische Phase. Der Stofftransport in der Flüssigmembran J [$\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$] kann daher mit dem Fick'sche Gesetz beschrieben werden:

$$J = -D * \frac{dc}{dx} \quad \text{bzw.} \quad V * \frac{dc}{dt} = -D * A * \frac{dc}{dx} \quad (4.5)$$

Die Zweifilmtheorie geht davon aus, dass sich der Gesamtwiderstand des Stofftransports aus mehreren Einzelwiderständen zusammensetzt.

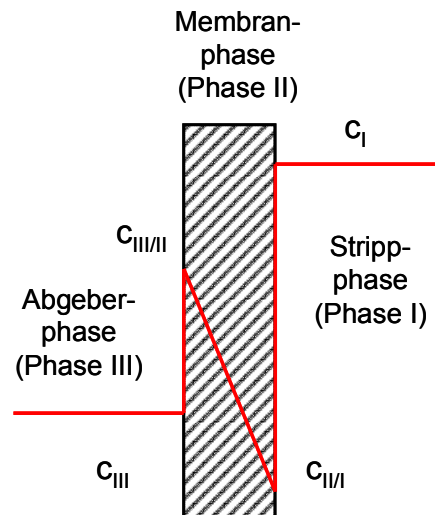


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Zweifilmmodells für die Flüssigmembran mit gestützten Membranen

Der Gesamtwiderstand, der dem Stoffdurchgang entgegenwirkt, setzt sich aus den Widerständen in den Phasen III und I, die durch die Stoffübergangskoeffizienten β berücksichtigt werden, und der Diffusion der Wertstoff-Carrier-Verbindung durch die organische Phase zusammen. Für den Stoffübergangskoeffizienten P ergibt sich folgende Beziehung:

$$P = \frac{1}{\frac{1}{\beta_{III}} + \frac{K}{\beta_I} + \frac{d}{D_{eff}}} \quad (4.6)$$

Die Stoffübergangskoeffizienten β_I und β_{III} werden mit der Sherwoodbeziehung für Rieselfilme abgeschätzt und nehmen den Wert $4 \cdot 10^{-6}$ m/s an [28]. Der Term d/D_{eff} hat bei einem Membrandurchmesser von $3 \cdot 10^{-3}$ m und einem Diffusionskoeffizienten von 10^{-9} m²/s, den Wert $3 \cdot 10^6$ s/m. Der Unterschied zum Kehrwert der Stoffübergangsterme (10^5 s/m) beträgt somit eine Zehnerpotenz und der Stoffübergang kann somit gegenüber der Diffusion vernachlässigt werden.

Die Berechnung des Stoffdurchgangskoeffizienten P vereinfacht sich dadurch zu Gleichung (4.7).

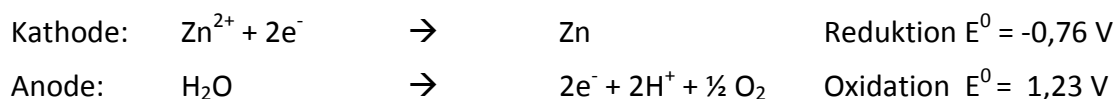
$$P = \frac{D_{eff}}{d} \quad (4.7)$$

4.4 Elektrolyse

Mit Hilfe einer Gleichspannungsquelle wird in der Elektrolyse ein Gleichstrom erzeugt, wodurch ein Teil der elektrischen Energie in chemische Energie umgewandelt wird. Der erzwungene Gleichstrom fließt durch eine Lösung, in der sich Ionen eines Elektrolyten befinden. Durch den Strom werden Ionen an den Polen inerte Elektroden, durch Redoxreaktionen in elektrisch neutrale Atome umgewandelt. Die elektrochemischen Vorgänge finden stets an der Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt statt. Die Phasengrenze, die auch als elektrolytische Doppelschicht bezeichnet wird, ist damit die Reaktionsschicht.

Die Isolierung bzw. Abscheidung von Zink aus wässrigen Lösungen gehört zu den hydrometallurgischen Prozessen. Die Reduktion des Zinks erfolgt an der Kathode, aus einem Elektrolyten in dem das Zink in ionischer Form in der Regel als Sulfat gelöst ist. Bei der elektrolytischen Metallabscheidung muss auf die Standardredoxpotentiale Rücksicht genommen werden. Zink hat ein Standardredoxpotential von $E^0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,76 \text{ V}$ und ist somit unedler als Wasserstoff, weshalb die Reduktion aus thermodynamischer Sicht ohne Verrichtung von Arbeit an sich nicht möglich wäre. Dass die großtechnische elektrochemische Gewinnung von Zink aus schwefelsaurer Lösung gelingt, beruht auf der hohen kinetischen Hemmung der Wasserstoffentwicklung. Die notwendige Wasserstoff-Überspannung ist im Wesentlichen von der Stromdichte, der Temperatur, der Beschaffenheit der Kathodenoberfläche sowie der Reinheit des Elektrolyten abhängig. Die Überspannung sinkt mit steigender Temperatur, weil die Bildung und der Zerfall von Zwischenprodukten, die an der Kathode intermediär entstehen, begünstigt werden [18]. Des Weiteren wird die Wasserstoff-Überspannung auch durch eine glatte Kathodenoberfläche begünstigt.

Die theoretische, also thermodynamische Zellspannung $U_{\text{thermodyn.}}$, die eine Zinkabscheidung zur Folge hätte, wird nun wie folgt berechnet.



$$U_{\text{thermodyn.}} = E^0_{\text{Anode}}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E^0_{\text{Kathode}}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 2 \text{ V}$$

Für die praktische Zersetzungsspannung müssen noch die Kathoden- und Anodenüberspannung berücksichtigt werden, sowie andere Überspannungen (Diffusions-, Reaktions-, Polarisation- oder Kristallisationsüberspannung) und der ohmsche Widerstand.

$$U_z = E_A - E_K + \eta_A - \eta_K + (I * R) \quad (4.8)$$

Die Betriebsspannung der Zinkelektrolyse ergibt sich aus der thermodynamischen Zersetzungsspannung abzüglich 0,15 V für die Überspannung an der Kathodenseite und zuzüglich 0,6 V für jene auf der Anodenseite. Des Weiteren wird die Betriebsspannung durch den Ohmschen Spannungsabfall im Elektrolyten um ca. 0,5 V, und die Stromzuführung (0,25 V) erhöht [23]. Die zusätzlich notwendige Spannung der letzten zwei Faktoren hängt von anderen Einflussgrößen wie Temperatur, Leitfähigkeit des Elektrolyten, spezifische Leitfähigkeit der Elektroden usw. ab. Somit ergibt sich eine praktische Zellspannung von 3,6 [V].

4.5 Überspannungen ^{[23][19] [32]}

Die Überspannungen, auf die nachfolgend näher eingegangen wird, sind die Durchtritts- und Reaktionsüberspannung.

4.5.1 Durchtrittsüberspannung

Die Geschwindigkeit von Elektrodenreaktionen hängt wesentlich von der Austauschstromdichte i_0 ab. Die Austauschstromdichte ist jene Stromdichte, die beim Gleichgewichtspotential E_{eq} auftritt, also wenn nach außen hin kein Strom fließt.

Bei Stromfluss erfährt die Elektrode eine weitere Potentialänderung und dadurch muss bei der Durchtrittsreaktion vom übergehenden Elektron ein höheres Potential überwunden werden. Die Durchtrittsüberspannung wird wesentlich von der Elektrodenkinetik beeinflusst und solange die Grenzstromdichte nicht erreicht ist, hat diese den größten Anteil aller Überspannungen. Für eine reversible Redoxreaktion wird die Stromdichte über die Butler Volmer-Gleichung beschrieben:

$$i = i_0 * \left(e^{\frac{\alpha_A * z * F * \eta_{\text{Durchtritt}}}{RT}} - e^{\frac{-\alpha_K * z * F * \eta_{\text{Durchtritt}}}{RT}} \right) \quad (4.9)$$

Die Stromdichte setzt sich somit aus der Austauschstromdichte und einer anodischen und kathodischen Teilstromdichte zusammen. Bei α handelt es sich um den Durchtrittsfaktor, der Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann. Der Durchtrittsfaktor beschreibt das Ausmaß des Anstiegs der Stromdichte mit der Überspannung.

Aus der Butler Volmergleichung lässt sich die Durchtrittsüberspannung wie folgt berechnen.

$$\eta_{\text{Durchtritt}} = \pm \left(\frac{R * T}{F * \alpha * z} \right) * \ln i_0 \pm \left(\frac{R * T}{F * \alpha * z} \right) * \ln i \quad (4.10)$$

Die Potentialdifferenz an beiden Elektroden stellt eine kinetische Hemmung dar und ist von der Stromdichte abhängig. Des Weiteren hängt die Austauschstromdichte von der verwend-

ten Elektrode ab. Quantitativ beträgt die Austauschstromdichte für die Redoxreaktion $i_0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 4 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ ($\alpha = 0,46$).

4.5.2 Diffusionsüberspannung und Diffusionsgrenzstrom

Aufgrund der Abscheidung nimmt die Ionenkonzentration an der Metalloberfläche mit fortschreitender Reaktion ab. Die Dicke der Nernst'schen Diffusionsschicht δ ist der Abstand von der Elektrodenoberfläche bis zu jenem Punkt, wo die Konzentration wieder konstant ist und jener im Inneren der Lösung (c_L) entspricht.

Die Nachlieferung von Ionen aus dem Inneren der Lösung kann, außer durch Migration nur über Diffusion erfolgen. Vor allem bei hohen Stromdichten wird die Diffusion zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Die dadurch hervorgerufene Überspannung lässt sich mit Hilfe der Nernst'schen Gleichung berechnen.

$$\Delta\eta_{\text{Diffusion}} = \left(\frac{RT}{zF}\right) * \ln\left(1 - \left(\frac{i}{i_{gr}}\right)\right) \quad \text{bzw.} \quad \Delta\eta_{\text{Diffusion}} = \left(\frac{RT}{zF}\right) * \ln\left(1 - \left(\frac{c_x}{c_L}\right)\right) \quad (4.11)$$

Schließt man an die Elektroden einer Elektrolysezelle eine Gleichstromquelle an und erhöht die Spannung kontinuierlich, so fließt anfänglich kein bzw. nur ein sehr geringer Strom. Dann steigt der Stromfluss mit Erhöhung der Spannung linear an, bis die Kennlinie einen waagrechteten Verlauf annimmt, und das Erreichen des Diffusionsgrenzstromes i_{gr} anzeigt. Das bedeutet, dass jedes herandiffundierende Ion sofort abgeschieden wird.

4.6 Elektroden^{[23][19] [33] [33]}

Elektroden sind die aktiven Komponenten in einem elektrochemischen Reaktor, an deren Oberfläche die elektrochemischen Reaktionen ablaufen. Sie müssen an die gewünschte Elektrodenreaktion und an den gewählten Elektrolyten angepasst sein.

Für die technische Anwendung müssen sie folgende Anforderungen erfüllen [19]

- Geringe Überspannung für die gewünschte elektrochemische Reaktion
- Hohe Überspannung für unerwünschte Nebenreaktionen
- Hohe elektronische Leitfähigkeit
- Große aktive Oberfläche
- Mechanische Stabilität, und gute Verarbeitbarkeit
- Chemische und elektrochemische Stabilität
- Nicht toxisch
- Verfügbarkeit und Kosten

Grundsätzlich unterscheidet man zwischen unveränderlichen Redoxelektroden und veränderlichen (löslichen) Metallionen anoden. Die meisten Metalle, wie Eisen, Nickel, Kupfer, Quecksilber und Aluminium, kommen nur unter reduzierenden Bedingungen als Kathoden bzw. als Lösungsanoden zum Einsatz.

Kathoden

Die wesentlichste Anforderung an die Kathode ist die möglichst hohe Wasserstoffüberspannung, welche vor allem Blei, Quecksilber, Cadmium, Zinn und Thallium aufweisen. Üblicherweise wird für die Zinkabscheidung aus sulfatischem Milieu Aluminium verwendet. Daneben sind auch Stahlkathoden oder Hg-Kathoden anwendbar. Zink lässt sich aus alkalischen und alkalisch cyanidischen Elektrolyten an passivierbaren Metallen nur unzulänglich abscheiden, weshalb Stahlkathoden verwendet wurden [26].

Anoden

Die wesentlichste Anforderung an die Anode ist die Stabilität gegenüber hohen Potentialen sowie eine geringe Sauerstoffüberspannung. In Frage kommen Edelmetalle wie Gold oder Platin, aber auch leitende Nichtmetalle wie Graphit oder Metalle, die unter oxidierenden Bedingungen eine Passivierung erfahren (RuO_2 , IrO_2 , Pd_3O_4). Dabei ist die Leitfähigkeit der gebildeten Oxidschicht Grundvoraussetzung für den Einsatz passivierbarer Elektroden.

Eine dieser Elektroden ist die Pb Elektroden mit 0,1 – 1 % Ag oder mit 6 - 10 % Sb. Auf diesen bildet sich in schwefelsaurer Lösung und aufgrund der oxidierenden Bedingungen eine elektrisch leitfähige Bleidioxidschicht (PbO_2). Durch die Silberlegierung kommt es neben der Steigerung der mechanischen Eigenschaften, auch zu einer erhöhten Korrosionsstabilität. Diese Elektroden sind in nitrat- oder chloridhaltigen Elektrolyten nicht stabil.

Zusätzlich können die Anoden, zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit, auch mit Sr, Ca, oder Ti versetzt werden. Aufgrund des inerten Verhaltens wurden in den letzten Jahren immer mehr Titananoden mit IrO_2 -Aktivierung verwendet.

Die in dieser Arbeit verwendete platinierte Elektrode besteht aus einem Titanträger, und einer auf diesen Träger aufgetragenen dünnen Platinschicht. Aufgrund der Platinpassivierung steigt die Polarisation mit steigender Stromdichte an ($i > 1,5 \text{ kA/m}^2$).

Graphit hat den Nachteil, dass es im sulfatischen Milieu und insbesondere bei hohen Stromdichten und erhöhter Temperatur, nicht stabil ist. Kohle kann als Anodenmaterial nur bis $T = 40 \text{ °C}$ eingesetzt werden.

4.7 Elektrochemische Grundgesetze und Grundgleichungen

Elektrischer Widerstand und elektrische Leitfähigkeit [23][25]

Jeder Form des Ladungstransportes, der durch ein elektrisches Feld hervorgerufen wird, steht ein gewisser Widerstand gegenüber. Im metallischem Leiter (Leiter 1. Klasse) wird die Bewegung der Elektronen durch die Metallionen gestört. Wegen der gesteigerten Wärmebewegung mit steigender Temperatur, nimmt die Leitfähigkeit von Metallen mit steigender Temperatur ab. Der gegenteilige Effekt zeigt sich bei Elektrolytlösungen, in denen Ionen den Ladungstransport übernehmen. Die gesteigerte Leitfähigkeit lässt sich auf die Abnahme der Viskosität zurückführen und wird durch das Walden'sche Gesetz beschrieben (siehe Gleichung (4.12)).

$$\lambda * \eta \approx \text{const.} \quad (4.12)$$

Da der Stofftransport im Elektrolyten durch Ionenmigration stattfindet, ist die elektrische Leitfähigkeit der Lösung Voraussetzung. Die Leitfähigkeit unterliegt dem Ohmschen Gesetz.

$$I = \frac{U}{R} \quad (4.13)$$

Die Größe der Elektroden (A) sowie deren Abstand (d) beeinflussen die auftretende Spannung. So kann bei Kenntnis der spezifischen Leitfähigkeit κ und durch Verwendung der Stromdichte $i = I/A$, das Ohmsche Gesetz folgendermaßen beschrieben werden.

$$U = i * \frac{d}{\kappa} \quad (4.14)$$

Die Leitfähigkeit ist von der Konzentration, der Ladungszahl und der Beweglichkeit der Ionen abhängig. Um die Leitfähigkeit verschiedener Stoffe vergleichen zu können, wird als geometrischer Bezug ein Quader mit einer Querschnittsfläche von $A = 1 \text{ cm}^2$ und einer Länge $L = 1 \text{ cm}$ gewählt. Den in dieser Zelle gemessenen Widerstand bezeichnet man als spezifischen Widerstand ρ , und dessen Kehrwert spezifische Leitfähigkeit κ .

$$\text{Spezifischer Widerstand} \quad \rho = R * \frac{A}{L} \quad (4.15)$$

$$\text{Spezifische Leitfähigkeit:} \quad \kappa = \frac{1}{\rho} \quad \kappa = \frac{1}{R} * \frac{L}{A} \quad \kappa = G * \frac{L}{A} \quad (4.16)$$

Bei der Bestimmung der Leitfähigkeit verwendet man Wechselspannung, um Überspannungseffekt auszuschalten.

Die Ionenbeweglichkeit hängt vom Durchmesser der hydratisierten Ionen ab. Kleinere mehrfach geladene Ionen haben die größte Hydratisierung. Prinzipiell steigt die Leitfähigkeit mit der Konzentration, bis ab einer gewissen Konzentration interionische Wechselwirkungen ein Absinken zur Folge haben.

Die spezifische Leitfähigkeit lässt sich als Summe der Leifähigkeiten jeder einzelnen Spezies darstellen, welche sich wiederum aus den molaren Äquivalentleitfähigkeiten λ berechnen lassen. Die Verwendung folgender Formel ist nur bis Konzentrationen von 0,01 mol/L zulässig.

$$\kappa = \sum_i^m c_i * \lambda_i * z_i \quad (4.17)$$

Faraday'sche Gesetz

Eine der wichtigsten Gesetzmäßigkeiten der die Elektrolyse unterliegt, ist das Faradaysche Gesetz. Es besagt, dass ein Faraday ($F = 96487 \text{ [As]} = 26,8 \text{ [Ah]}$) ein Äquivalent eines Stoffes abscheiden, auflösen oder umwandeln (oxidieren oder reduzieren) kann. Aus Formel (4.18) kann die abgeschiedene Masse direkt berechnet werden.

$$\frac{dm}{dt} = - \frac{M \cdot I}{z \cdot F} \quad m_{\text{abgeschieden}} = \frac{I \cdot t \cdot M}{z \cdot F} \quad (4.18)$$

$$Q = n * z * F \quad (4.19)$$

Nernst'sche Gleichung

Die Arbeit, welche in der Elektrolyse verrichtet werden kann lässt sich folgendermaßen beschreiben:

$$W_{\text{el.}} = U * I * t \quad (4.20)$$

Unter der Voraussetzung, dass die Reaktion reversibel sowie bei konstantem Druck und Temperatur abläuft, stellt die maximal geleistete Arbeit die freie Enthalpie der Reaktion dar. Bei molaren Verhältnissen lässt sich folgende Gleichung anschreiben:

$$W_{\text{el.}} = -\Delta G \quad \Delta G^0 = -z * F * E^0 \quad (4.21)$$

Für die Gleichgewichtskonstante K der Reaktion lässt sich die Beziehung zur Thermodynamik herstellen:

$$\ln K = - \frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{z \cdot F \cdot E^0}{RT} \quad (4.22)$$

Mit der Nernst'schen Gleichung ist es möglich Potentiale (Halbzellenpotentiale) zu berechnen, die aufgrund der Konzentration, des Ladungszustandes oder der Elektrolyttemperatur, von ihrem Normalpotential abweichen.

$$E_{\text{eq}} = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln a \quad \text{Für Redoxreaktionen: } E_{\text{eq}} = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (4.23)$$

4.8 Reaktionstechnische Größen der Elektrolyse ^[19]

Eine wichtige Größe zur Beschreibung eines elektrochemischen Reaktors ist die spezifische Elektrodenfläche, die in der Verfahrenstechnik als auch A_v-Wert bezeichnet wird. Dieser Wert beschreibt das Verhältnis von aktiver Elektrodenfläche A zum aktiven Reaktorvolumen V_R:

$$A_v = \frac{A}{V_R} \quad (4.24)$$

Der Stofftransportkoeffizient k_m und der A_v-Wert beeinflussen die Leistung eines elektrochemischen Reaktors entscheidend.

$$k_m \cdot A_v = \frac{I_{\text{gr}} \cdot \beta}{z \cdot F \cdot C \cdot V_R} \quad (4.25)$$

Das Produkt k_m · A_v [s⁻¹] wird als volumetrischer Massentransportkoeffizient bezeichnet, und soll bei der Auslegung eines Reaktors möglichst groß sein.

Die Stromausbeute β ist das Verhältnis zwischen maximal möglicher abgeschiedenen Produktmenge, die auf Basis des Faraday'schen Gesetz berechnet wird und der tatsächlich abgeschiedenen Menge.

$$\beta = \frac{\text{tatsächlich erhaltene Produktmenge}}{\text{Mengenäquivalent zur verbrauchten Ladung}} \cdot 100 [\%] \quad (4.26)$$

Aufgrund des Faraday'schen Gesetzes kann davon ausgegangen werden, dass die Stromausbeute für die Anoden- und Kathodenreaktion gleich groß ist.

Zusätzlich wurde die Anodenstromausbeute über die produzierten Protonen berechnet. Dazu wurden die Proben aus Phase I mit 0,1 N NaOH titriert, wodurch die Gesamtprotonenzahl ermittelt wurde. Um nun jene Protonen zu ermitteln, die durch die Elektrolyse produziert

wurden ($[H^+]_{\text{Elektrolyse}}$), mussten Vereinfachungen getroffen werden. So wurde die Annahme getroffen, dass das gesamte Zink, das aus Phase III extrahiert wird unmittelbar in Phase I reextrahiert wird. Folglich blieb die Diffusion durch die organische Phase unberücksichtigt. Die für die Regeneration des Extraktionsmittel benötigten Protonen (2 Protonen pro extrahierten Zinkion) werden addiert, wo hingegen die vor der Elektrolyse vorliegende Schwefelsäure abgezogen wird ($[H^+]_{\text{titriert};t=0}$).

$$[H^+]_{\text{Elektrolyse}} = [H^+]_{\text{titriert};t=x} - [H^+]_{\text{titriert};t=0} + [H^+]_{\text{extrahiert};\text{Ph.III}} \quad (4.27)$$

Die dadurch ermittelte Protonenanzahl wird mit dem ermittelten Mengenäquivalent zum verbrauchten Strom in Beziehung gesetzt und dadurch die Stromausbeute berechnet (siehe Gleichung (4.26))

Die Energieausbeute gibt Auskunft über den Gesamtwiderstand der Zelle und lässt eine Abschätzung bezüglich der auftretenden Temperaturerhöhung während der Elektrolyse zu. Der Gesamtwiderstand hat einen entscheidenden Einfluss auf den Energieverbrauch (Stromwärme)

$$A_E = \frac{\text{tatsächlich erhaltene Produktmenge}}{\text{verbrauchte Energie}} \quad A_E = \beta * \frac{U_{\text{stromlos}}}{U_{\text{stromfluss i}}} \quad (4.28)$$

Die eingesetzte elektrische Energie wird durch den spezifischen elektrischen Energieverbrauch ω_{spez} beschrieben. Wie aus Gleichung (4.29) hervorgeht, wird dieser über die Stromausbeute und die Molmasse des Produkts berechnet.

$$\omega_{\text{spez}} = \frac{z * F * |U|}{\beta * M_P} \quad (4.29)$$

Eine weitere wichtige Kenngröße ist die Raum-Zeit-Ausbeute δ , welche die Produktbildung pro Reaktorvolumen und Zeit beschreibt. Die maximale Raum-Zeit-Ausbeute wird bei der Grenzstromdichte erreicht. Wird die Elektrolyse, wie in unserem Fall, nicht unter Stofftransportkontrolle betrieben, wenn also gilt $I < I_{gr}$ wird δ nach folgender Formel berechnet.

$$\delta = \frac{M_P * I * \beta}{z * F * V_R} \quad (4.30)$$

4.9 Osmose

Unter Osmose versteht man die Diffusion von Lösungsmittelmolekülen durch eine semipermeable Membran. Die treibende Kraft ist dabei der Unterschied im chemischen Potential der beiden Lösungen, was die Diffusion von Lösungsmittelmolekülen von der niedriger konzentrierten Lösung in die höher konzentrierte Lösung zur Folge hat. Die Verdünnung findet bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes statt. Der osmotische Druck ist eine kolligative Eigenschaft, die nicht von der Art, sondern nur von der Anzahl der Teilchen abhängt.

Der osmotische Druck wurde 1887 von Jacobus Hendricus van't Hoff erstmals in Form einer Zustandsgleichung analog der idealen Gas Gleichung ausgedrückt, nach der für hinreichend verdünnten Lösungen gilt [34]:

$$\pi * V = n * R * T \quad (4.31)$$

Der zur Bestimmung des osmotischen Flusses verwendete Aufbau ist das U-Rohr. Die ausgebildete hydrostatische Druckdifferenz zwischen den beiden Flüssigkeitsniveaus im Gleichgewicht wird osmotischer Druck genannt. Dieser Druck wirkt dem weiteren Eindringen von Lösungsmittelmolekülen in die Lösung entgegen [35].

In der Flüssigmembrantechnologie beeinflussen unter anderem die Faktoren pH-Wert, Tenside, Carrier, Verweilzeit und Unterschiede in der Ionenstärke den osmotischen Fluss [36].

5 Experimenteller Teil

5.1 Versuchsaufbau

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Versuchsaufbauten verwendet.

Nachfolgender Aufbau wurde zur Ermittlung des Einflusses unterschiedlicher Anionen auf den Stofftransport, sowie zur Selektivitätsbestimmung der Flüssigmembran gegenüber Störionen der Zinkelektrolyse verwendet

Die Versuche wurden in einer dreiteiligen Anlage im Labormaßstab durchgeführt. Diese bestand aus zwei baugleichen Kammern aus PVC, die ein Volumen von 75 ml fassten. Zwischen den Kammern befand sich das Membranmodul, in welches der Stützkörper mittels Epoxidharzkleber eingeklebt war. Die Austauschfläche beträgt 11 cm^2 . Nachdem die drei Teile gegeneinander mittels O-Ring-Dichtung und/oder einer Teflondichtung (Sealex) abgedichtet waren, konnten diese in einem Stativ verschraubt werden. Um die Verdunstung der beiden wässrigen Phasen zu verhindern, wurde die Apparatur mit einem Deckel aus Plexiglas abgedeckt. Zur Versuchskontrolle wurde der pH-Wert in der Feedphase aufgezeichnet.

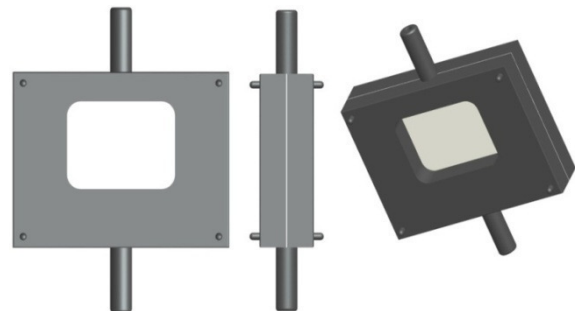


Abbildung 9: Front-, Seiten-, und 3D Ansicht des Stützkörpers [48]

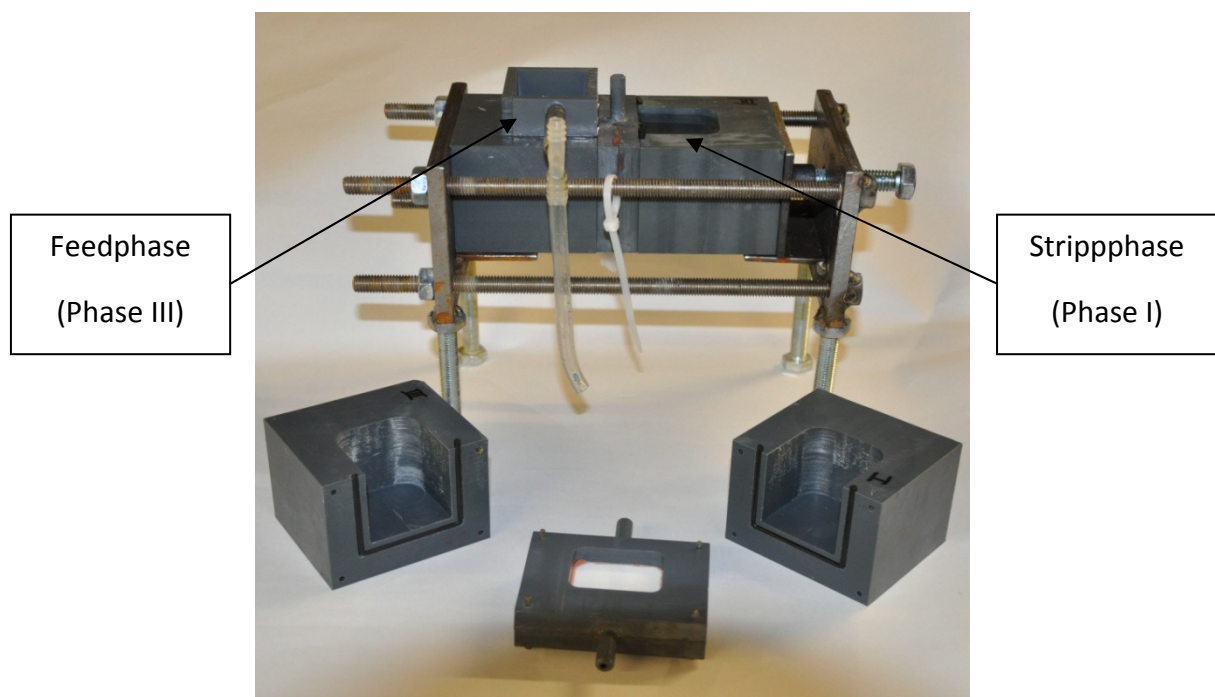


Abbildung 10: Foto der FMP-Anlage

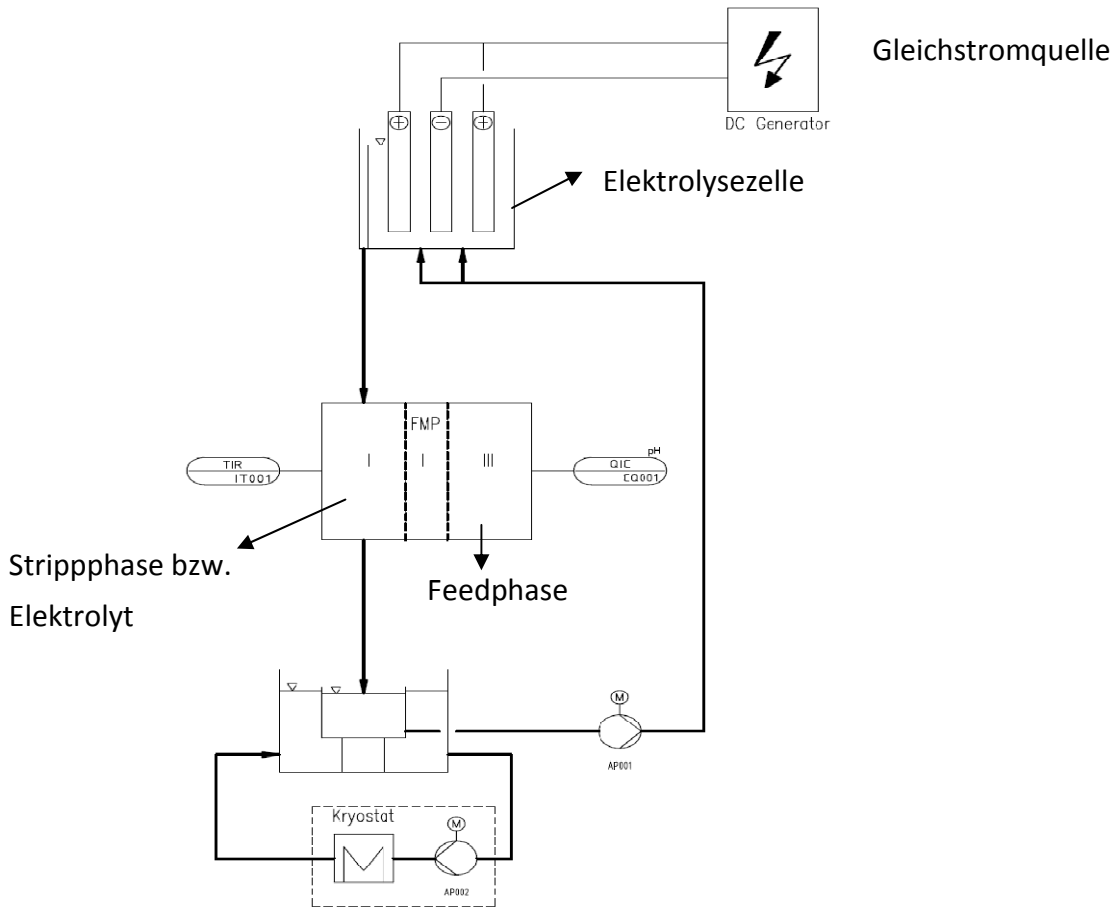


Abbildung 11: Schematischer Versuchsaufbau der Kopplung

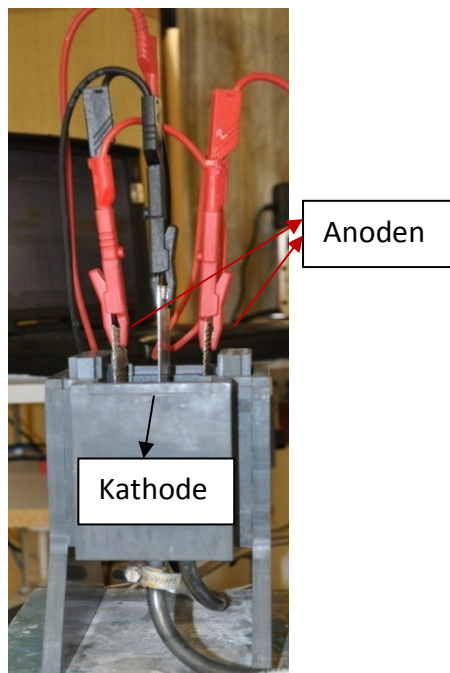


Abbildung 12: Elektrolysezelle

1. FMP
2. Becherglas mit Strippphase (Ph.I)
3. Thermostat
4. Schlauchquetschpumpe Ismatec
5. Elektrolysezelle
6. Pt-100 Temperaturfühler
7. pH-Meter WTW
8. pH-Elektrode
9. Netzgerät
10. PC zur Messdatenaufzeichnung
11. Widerstand ($R = 0,51 \Omega$)
12. A/D-Wandler

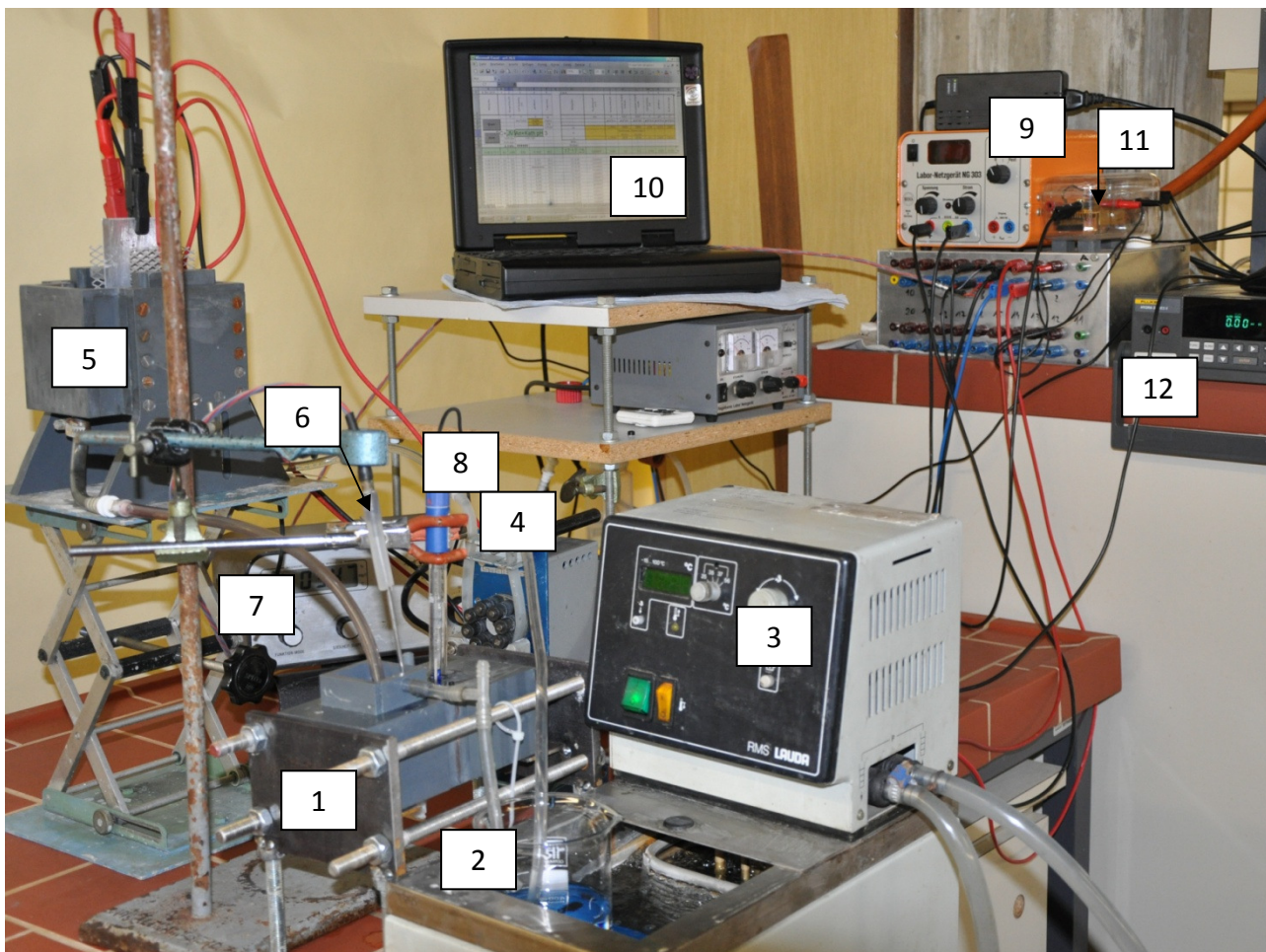


Abbildung 13: Versuchsaufbau der Kopplung

Die zur Elektrolyse verwendete Zelle aus Hart-PVC bestand aus einem Reaktionsraum und einem Überlauf. Der Reaktionsraum der Elektrolyse war mit Führungsnuten ausgestattet, in welche die Elektroden bzw. die Elektrodenrahmen hineingesteckt werden konnten. Diese Ausführung ermöglichte es die Anzahl an Kathoden und Anoden zu variieren, wobei alle Versuche dieser Versuchsreihe mit einer mittig platzierten Kathode sowie zwei Anoden durchgeführt wurden. Zwischen den Kathoden-Anoden Bereichen befanden sich die beiden Zuläufe, und im Boden der Überlaufkammer der Ablauf. Der Elektrolyt, der gleichzeitig die Strippphase der Flüssigmembranpermeation war, wird im Kreis gepumpt. Das Umwälzen der Phase I, wurde mit einer Schlauchquetschpumpe ausgeführt. Das Umpumpen war nicht nur notwendig um die Zinkionen und die gebildeten Protonen gleichmäßig über den gesamten Aufbau zu verteilen und so den pH-Wert aufrecht zu erhalten, gleichzeitig wurden dadurch die Konzentrations- und Diffusionsüberspannung an der Kathode gering gehalten und der Elektrolyt von dem an der Anode produzierten Sauerstoff bzw. Ozon entgast. Dies wirkt sich günstig auf den Widerstand in der Lösung und daher auf die Stromausbeute der Elektrolyse aus.

Vom Überlauf der Elektrolysezelle gelangt der Elektrolyt direkt in die Strippkammer der FMP-Anlage, in der die Temperatur mit dem Thermofühler aufgezeichnet wurde. In Phase III wurde der pH-Wert aufgezeichnet. Über den Überlauf der Strippkammer floss Phase I in ein Vorratsgefäß. Das Vorratsgefäß war ein Becherglas, das sich im Wasserbad des Wärmetauschers befand. Vom Vorratsgefäß wurde der Elektrolyt über die Pumpe wieder zurück in die Elektrolysezelle gefördert. Die Durchflussgeschwindigkeit der Pumpe betrug 60 mL/min bzw. im Fall der Versuche mit 55 g/L Zink 30 mL/min (Pumpe: Ismatec SA). Die Temperatur wurde konstant bei 25 ± 1 °C gehalten.

5.2 Ausrüstung und Materialien

Membranen

FMP-Versuche

Als Stützkörper wurden dreischichtige Polyethylen Filterplatten (Fa. Porexcorporation), mit unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheit (hydrophob/ hydrophil) verwendet. Zusätzlich zu diesen Eigenschaften variieren die Schichten hinsichtlich der Porengrößenverteilung, wobei die zwei äußeren Schichten jeweils dieselbe Charakteristik aufweisen.

In dieser Arbeit wurden die Membranen D und I verwendet. Die Eigenschaften der beiden Membranen sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Die Membranen D und I lieferten in vorangegangenen Arbeiten die besten Werte hinsichtlich des Diffusionskoeffizienten.

Tabelle 7: Eigenschaften der verwendeten Membranen

	<i>D-Membran</i>	<i>I-Membran</i>
Oberfläche PE	hydrophil/hydrophil/hydrophil	hydrophil/hydrophob/hydrophil
Membrandicke d_M [mm]	3	3
Porengrößenverteilung $dP_{\text{au\ss}en}$ [μm]	25-45	25-45
Porendurchmesser dP_{innen} [μm]	7-12	7-12
Transport aus Phase III nach $t = 24$ h [%]	72,5	67
Diffusionskoeffizient D [m^2/s]	7,9E-09	7,3E-09

Osmoseversuch:

Als Stützkörper wurden Cellgard Membranen (2500, mikroporöse Membran aus Polypropylen; Porösität 55 %) von Fa. Sartorius verwendet.

Leitfähigkeitselektrode: Microprocessor Conductivity Meter LF 2000 WTW

Dichtemessgerät: PAAR DMA 45

Pumpen: ISMATEC SA (60 mL/min)
ISMATEC SA – Mini – S 860 (30 mL/min)

Netzgerät: Labornetzgerät NG 303 Beha

Temperaturregelung Kopplung:

Die Temperatur der Strippphase wurde nach der Elektrolysezelle in der FMP Kammer (Phase I) mit einem Thermofühler Pt-100 erfasst. Zur Zwei-Punkt Kalibrierung wurde ein Becherglas mit Eiswasser ($T = 0$ °C) sowie ein Becherglas mit kochendem Wasser ($T = 100$ °C) ver-

wendet. Als Referenz wurde der Thermofühler Lauda Digi Cam verwendet, um auch Punkte zwischen 0 - 100° C aufzuzeichnen. Zur Erstellung der Kalibriergerade wurde das Eingangssignal des Pt-100 gegen die gemessene Temperatur des Thermofühlers Lauda Digi Cam aufgezeichnet.

pH-Messung:

Zur pH-Messung wurde eine pH-Einstabmesskette Liq-Glass der Firma Hamilton sowie das pH-Meter WTW vom Typ „pH 522“, welches für die Kopplungsversuche über einen Spannungsausgang mit dem A/D Wandler verbunden war, verwendet.

Messdatenerfassung Kopplung:

Die Temperatur, der pH-Wert sowie der Verlauf von Spannung und Stromstärke wurden im Zeitintervall von 10 Sekunden automatisch aufgezeichnet. Dies erfolgte mittels „Hydra Data-Loggers“ Fa. FLUKE. Die Datenübertragung auf den Computer erfolgte über die Software SCAN SCAPE 32.

Die eingestellte Stromstärke kann dabei nicht direkt über Hydra erfasst werden, sondern wird über einen Widerstand ($R = 0,51 \Omega$) in ein Spannungssignal umgewandelt.

Die Kalibrierung der Stromstärke erfolgte über ein Multimeter. Dafür wurden die vom Multimeter angezeigten Werte für die Stromstärke in Ampere gegen die von Scan scape angezeigten Werte in [mV] aufgetragen. Die Kalibrierung erfolgte nur in dem für den Versuch relevanten Bereich (1,65 - 3,27 A).

Tabelle 8: Eingangssignalbelegung

Kanal	Messgröße	Kalibrierung
2	Stromstärke	$[A] = 12,79 [V] - 0,15$
3	(Gleich)-spannung	
4	pH-Wert	$[\text{pH}] = 10 * [mV]$
5	Temperatur	$[^{\circ}\text{C}] = 2,6 * [\Omega] - 26,4$

5.3 Analytik

AAS: Perkin Elmer AAnalyst 400

5.4 Einfluss unterschiedlicher Säureanionen auf den Stofftransport von Zink

Ziel dieser Versuchsreihe war es, den Einfluss unterschiedlicher Anionen auf den Stofftransport im System $\text{Zn}^{2+}|\text{HDEHPA}|\text{H}^+$ zu untersuchen. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im vorliegenden Dreiphasenkontakt ist die Diffusion des Zinksalzes durch die Flüssigmembran. Die Diffusion ist vom treibenden Gefälle in der organischen Phase und von der Weglänge abhängig. Das treibende Gefälle in der Flüssigmembran ist wie unter 4.3.2 dargestellt, vom pH-Wert der beiden wässrigen Phasen abhängig. Bei gleichen Versuchsbedingungen sollte das Anion der jeweiligen Zinkverbindung keinen Einfluss auf den Stofftransport ausüben.

Um den Einfluss des Anions auf den Stofftransport zu untersuchen, wurde Zink als Sulfat, Acetat und Chlorid in der Feedphase eingesetzt. In der Strippphase wurde der pH-Wert durch Schwefel-, Essig- und Salzsäure eingestellt. Die gewählten Elektrolyte führen zur unterschiedlichen Hydratisierung von Zn^{2+} . Essigsäure wurde vor allem gewählt, um den Nachweis zu führen, dass das Protonenpotential der Strippphase Ursache für den Stofftransport von Zn^{2+} ist. Komplexbildungsreaktionen werden im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

5.4.1 Versuchsmatrix

Die nachfolgende Tabelle 9 gibt einen Überblick über die verschiedenen Kombinationen der beiden wässrigen Phasen. Die Konzentration in Phase III entspricht jener bei vollständiger Dissoziation des entsprechenden Zinksalzes. Alle Versuche wurden mit Membran D durchgeführt.

Die Benennung der einzelnen Versuche erfolgte nach folgendem Schema:

Säureanion in Phase I / Anion in Phase III _ pH-Wert der Strippphase.

Bei gleichem Anion in Phase III und I wurde auf eine Unterteilung verzichtet.

Die Versuche mit essigsaurer Strippphase wurden mit dem berechneten pH-Wert gekennzeichnet, in allen anderen Versuchen wurde der mittels pH-Meter und pH-Glaselektrode gemessene pH-Wert als Zusatz bei der Versuchsbenennung gewählt.

Tabelle 9: Versuchsmatrix zur Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Gegenionen auf den Stofftransport

Versuch	Phase	Lösung	Konzentration dissoziierte Ionen							pH Wert	
			Zn ²⁺	Zn ²⁺	SO ²⁻	Cl ⁻	Ac ⁻	H ⁺	pH _{WTW}	pH _{berechnet}	
			[g/L]	[mol/L]	[mol/L]	[mol/L]	[mol/L]	[mol/L]	-	-	
SO ₄ ²⁻ , pH=0,62	I	H ₂ SO ₄	-	-	0,408	-	-	-	0,419	0,62	0,378
	III	0,400 g/L Zn als ZnSO ₄ *7 H ₂ O	0,400	0,006	0,006	-	-	-	7,413E-07	6,13	-
Cl ⁻ , pH=0,62	I	HCl	-	-	-	0,312	-	-	0,312	0,62	0,51
	III	0,400 g/L Zn als ZnCl ₂	0,400	0,006	-	0,012	-	-	4,786E-06	5,32	-
Cl ⁻ , pH=0,42	I	HCl	-	-	-	0,794	-	-	0,794	0,41	0,100
	III	0,400 g/L Zn als ZnCl ₂	0,400	0,006	-	0,012	-	-	4,79E-06	5,32	-
Ac ⁻ /SO ₄ ²⁻ , pH=1,832	I	CH ₃ COOH 75 [Gew%]	-	-	-	-	-	0,015	0,015	0,62	1,823
	III	0,400 g/L Zn als ZnSO ₄ *7 H ₂ O	0,400	0,006	0,006	-	-	-	7,41E-07	6,13	-
Ac ⁻ , pH=1,823	I	CH ₃ COOH 75 [Gew%]	-	-	-	-	-	0,015	0,015	0,62	1,823
	III	0,400 g/L Zn als ZnAc ₂ *2 H ₂ O	0,400	0,006	-	-	0,012	-	3,02E-07	6,52	-
Cl ⁻ /SO ₄ ²⁻ , pH=0,62	I	HCl	-	-	-	0,312	-	-	0,312	0,62	0,505
	II	0,400 g/L Zn als ZnSO ₄ *7 H ₂ O	0,400	0,006	0,006	-	-	-	1,660E-06	5,78	-
SO ₄ ²⁻ /Ac ⁻ , H=0,62	I	H ₂ SO ₄	-	-	0,408	-	-	-	0,419	0,62	0,378
	III	0,400 g/L Zn als ZnAc ₂ *2 H ₂ O	0,400	0,006	-	-	0,012	-	2,40E-07	6,62	-

5.4.2 pH-Wert Bestimmung der Phase I

Der pH-Wert wurde im Laufe der Versuchsreihe auf zwei unterschiedliche Arten bestimmt.

pH_{WTW}	Messung mittels pH-Elektrode und pH-Meter
$\text{pH}_{\text{berechnet}}$	Berechnung über Literatur-pKs Werte der Säuren

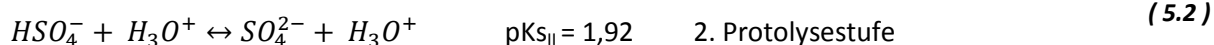
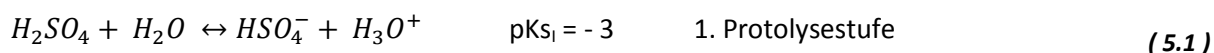
Niedrige pH-Werte können durch die Messung mittels pH-Elektrode nur unzureichend ermittelt werden, da die Kalibrierung mit Puffern von $\text{pH} = 4$ und $\text{pH} = 7$ im Bereich hoher Protonenkonzentration nicht linear verläuft. Der in der Versuchsbezeichnung angeführte pH-Wert ist eine qualitative Vergleichsgröße.

Der pH Wert der Salzsäure wurde mit der pH-Elektrode jenem der Schwefelsäure angeglichen.

Bei den Versuchen mit Essigsäure als Strippsäure wurde eine Trübung festgestellt. Ein möglicher Grund ist die Auswaschung der organischen Phase, die zur Bildung von Komplexen geführt haben könnte. In den Versuchen mit essigsaurer Strippphase war die Konzentrationsbestimmung mittels AAS nur bedingt möglich und die erhaltenen Werte können nicht zur Interpretation herangezogen werden. Auch Acetat als Matrixbestandteil der Feedphase führt zu hohen Standardabweichungen in den Versuchen (siehe Tabelle 11).

Der pH-Wert der 75%-ige Essigsäure wurde über den pKs Wert von 4,76 berechnet.

In den Gleichungen (5.1) und (5.2) sind die Protolysestufen der Schwefelsäure angeführt.



5.4.3 Versuchsdurchführung

Zu Beginn der Versuche wurden die Lösungen entsprechend der Spezifikation in Tabelle 10 hergestellt.

Tabelle 10: Zusammensetzung der Lösungen – Einfluss unterschiedlicher Zink und Säureanionen auf den Stofftransport

Phase	Hergestellte Lösungen	Konzentration	Molare Masse	Verwendete Chemikalien
		[mol/L]	[g/mol]	
III	0,400 g/L Zn als ZnSO ₄	0,006	287,540	Zinksulfat Heptahydrat; ≥ 99, 5% p.a. ACS; Roth Art.Nr. K301.2
	0,400 g/L Zn als ZnCl ₂	0,006	136,290	Zinkchlorid Anhydrid p.a. Merck
	0,400 g/L Zn als ZnAc ₂	0,006	219,500	Zinkacetat Dihydrat p.a.; Fluka 96458
II	DEHPA 35 [Gew%] in SST	0,8934	322,43 (DEHPA); 172 (mittlere MM SST)	Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure p.a. ≥ 99,0 % Fluka; Shellsol T, Shell chemicals
I	40 g/L H ₂ SO ₄	0,408	98,08	Rotipuran® ≥ 95 % p.a. ISO; Roth Art.-Nr. 4623.2
	HCl (Cl ⁻ _pH=0,42)	0,815	36,46	37%.-ige HCl, Hersteller
	CH ₃ COOH 75 [Gew%]	12,952	60,05	Essigsäure 99 - 100 %; J.T.Baker; 100 mL HAC + 35ml H ₂ O _{deion}

Phase I des Versuchs „Cl⁻_pH=0,62“ wurde durch Verdünnen des Versuches „Cl⁻_pH=0,42“ hergestellt.

Vor Versuchsbeginn wurde die Membran imprägniert. Dafür wurde diese entweder für 1 h in die organische Phase eingelegt oder im Ultraschallbad für 0,5 – 1 Stunde beschallt. Das Membranmodul wurde danach mit Waschaceton entfettet und die untere Austrittsöffnung mit Parafilm verschlossen. Nach dem Verschrauben der Anlage wurde die Membran nochmals mit einer Spritze über die obere Öffnung mit der organischen Phase beschickt. Die überschüssige organische Phase wurde dabei von Zellstoff, der sich in den beiden Kammern befand, aufgesaugt. Durch das Befüllen der beiden Kammern mit den jeweiligen Lösungen wurde der Versuch gestartet. Vor der Probenahme mit einer Pipette, wurden die Lösungen durch Spülen mit einer Kunststoffspritze durchmischt. Das Probenahmenvolumen für Phase III lag je nach Versuch zwischen 350 µL und 500 µL, jenes der Phase I zwischen 0,5 mL (2. Tag) und 1 mL (1. Tag).

In den ersten drei Stunden erfolgte die Probenahme halbstündlich, darauffolgend wurde das Intervall auf eine Stunde verkürzt, wobei in der Nacht keine Probenahme erfolgte. Die Zeit

und der pH-Wert wurden notiert. Am Ende des Versuches wurde die Zinkkonzentration mittels AAS bestimmt. Die Reinigung der Membran erfolgte in einem Becherglas mit deionisiertem Wasser, unter Rührung bei $T = 40\text{ °C}$ und $t = 1 - 2\text{ h}$ oder im Ultraschallbad.

Jeder Versuch, der im Rahmen der Diplomarbeit durchgeführt wurde, wurde mindestens ein Mal wiederholt um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse prüfen zu können. Im „ $\text{Ac}^-/\text{Ac}^-_{\text{pH}=1,832}$ “-Versuch wurde der Mittelwert zweier Versuche gebildet. Beim Versuch „ $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ac}^-_{\text{pH}=0,62}$ “ wurde der Mittelwert aus drei Datensätzen gebildet.

5.4.4 Auswertung und Ergebnisse

Jede der Doppelbestimmungen wurde auf die Ausgangskonzentration normiert, um so die Ergebnisse vergleichbar zu machen. Aus der normierten Konzentration der Doppelbestimmungen wurde der Mittelwert gebildet. Dieser Wert wurde in den nachstehenden Diagrammen aufgetragen.

Die Konzentrationsbestimmung von Zink in Phase II erfolgte ebenfalls über die normierte Konzentration.

$$c_{\text{Zn,II}} = 1 - c_{\text{Zn,III,normiert}} - c_{\text{Zn,I,normiert}} \quad (5.3)$$

5.4.5 Vergleich der Phase III

Ziel dieser Versuchsreihe war es abzuklären, ob das Anion in der Feed- beziehungsweise Strippphase den Stofftransport beeinflusst. Im Hinblick auf die Kopplung der Flüssigmembranpermeation mit der Elektrolyse ist es notwendig den Einfluss der Anionen Chlorid und Acetat zu untersuchen. Im Gegensatz zu den H^+ -Ionen, welche das Phasengleichgewicht im Dreiphasenkontakt beeinflussen, sollten die Anionen keinen Einfluss auf den Stofftransport ausüben.

Vorgängerarbeiten beschäftigten sich mit dem Stoffsystem $\text{Zn}^{2+}|\text{HDEHPA}|\text{H}^+$ wobei das Zink in sulfatischem Milieu vorlag. Aus den Konzentrationsverläufen gegen die Zeit in den Phasen I und III kann der Einfluss der Anionen bestimmt werden.

In Abbildung 14 werden Versuche mit gleichem Start-pH-Wert in Phase I dargestellt.

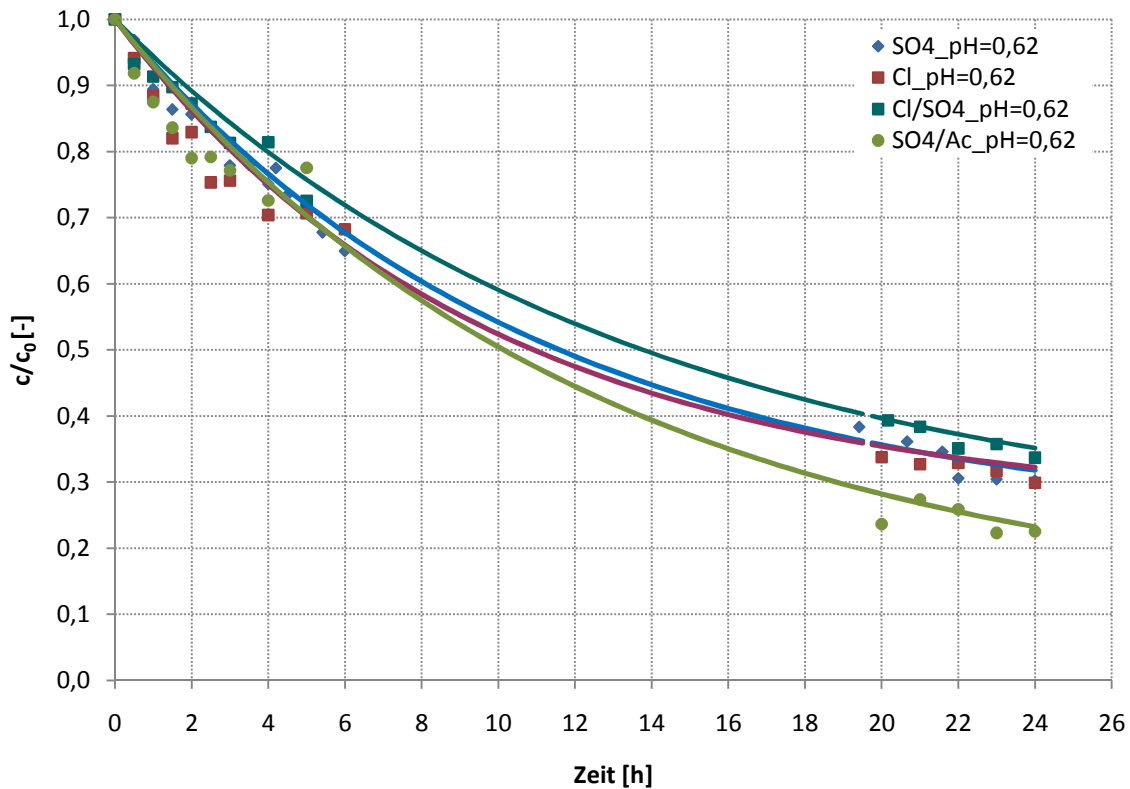


Abbildung 14: normierte Zinkkonzentration in Phase III versus Zeit für unterschiedliche Anionen; Versuch SO_4 : SO_4^{2-} in Phase I und III, Versuch Cl: Cl^- in Phase I und III, Cl/ SO_4 : Cl^- in Phase I und SO_4 in Phase III, SO_4 /Ac: SO_4^{2-} in Phase I und Ac^- in Phase III, $pH_{Phase I} = 0,62$; $c_{Zn,III} = 0,4$ g/L, $c_{Zn,I} = 0$ g/L, $c_{DEHPA} = 35$ Gew%; Umgebungsdruck und –temperatur

Im Chlorid- sowie im Sulfatversuch werden 70 % des zu Beginn vorliegenden Zinks extrahiert. Beim Kreuzversuch der beiden Anionen, Strippphase chloridisch und Feedphase sulfatisch, konnten im selben Zeitintervall 66 ± 6 % abgetrennt werden.

Nach 24 h wurde im „ SO_4^{2-}/Ac^- _pH=0,62“-Versuch mit 77 % die größte Menge Zink aus Phase III extrahiert. Es zeigt sich, dass im Kreuzversuch in dem Zink als Sulfat in der Feedphase vorliegt, die Zinkabnahme deutlich langsamer erfolgt als mit Acetat.

Aus Tabelle 11 geht auch hervor, dass Acetat als Matrixbestandteil der Feedphase große Versuchsfehler (10 – 20 %) zur Folge hat.

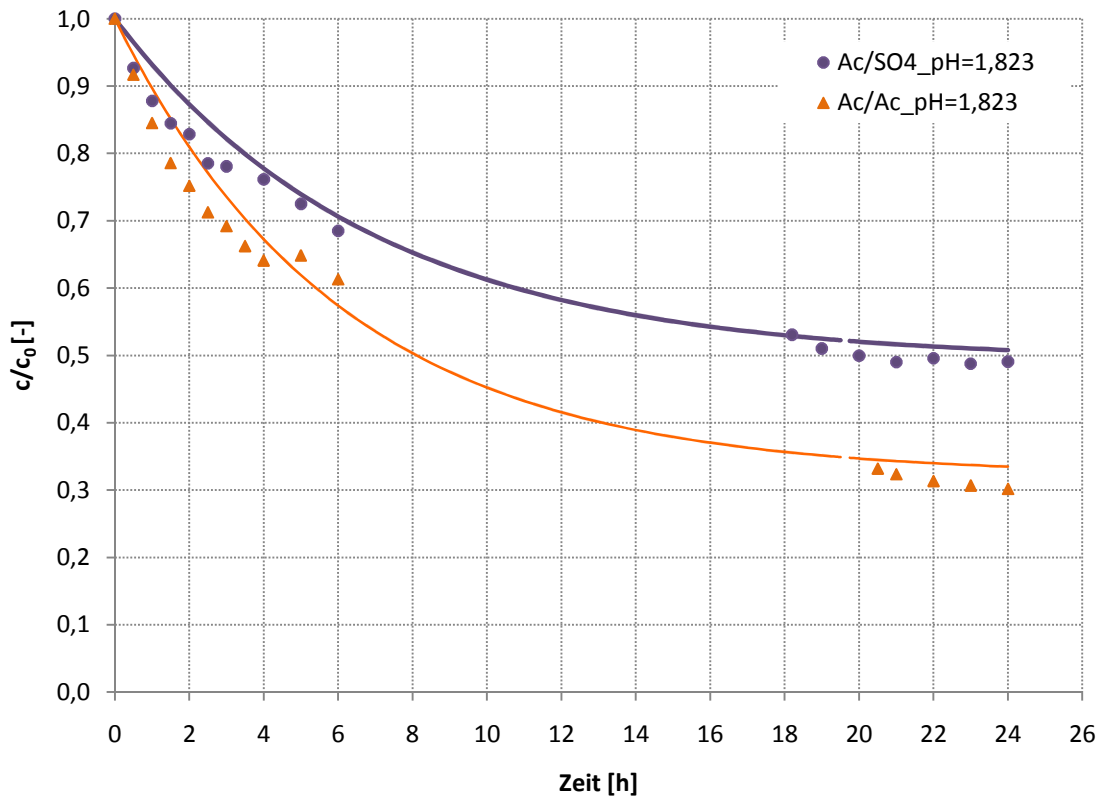


Abbildung 15: normierte Zinkkonzentration in Phase III versus Zeit für unterschiedliche Anionen; Versuch Ac/SO₄: Ac⁻ in Phase I, SO₄²⁻ in Phase III, Versuch Ac/Ac: Ac⁻ in Phase I und III; pH_{Phase I} = 1,823; c_{Zn,III} = 0,4 g/L, c_{Zn,I} = 0 g/L, c_{DEHPA} = 35 Gew%; Umgebungsdruck und -temperatur

In Abbildung 15 ist die normierte Zinkkonzentration über die Zeit dargestellt. Im Unterschied zu den anderen Versuchen betrug der Start-pH-Wert in Phase I 1,823 (berechnet). Analog zu den Versuchen mit gleicher Matrixzusammensetzung (Chlorid und Sulfat) für die Feed- und die Strippphase, können bei der Verwendung von Acetat als Anion 70 % des vorliegenden Zinks abgetrennt werden. Der höhere pH-Wert in den Versuchen mit Essigsäure in der Strippphase hat erwartungsgemäß keinen Einfluss, da die Essigsäure in hoher Konzentration (12,95 M) vorlag und die Protonenverfügbarkeit zu jederzeit gegeben war.

Wie im „SO₄²⁻/Ac⁻_pH=0,62“-Versuch, wird mit Acetat als Matrix in der Feedphase vermehrt Zink extrahiert. Acetat hat scheinbar einen positiven Einfluss auf die Zinkaktivität, da der Zinkstofftransport aus der Feedphase gesteigert wird.

Es könnte auch zur Salzbildung zwischen monomeren HDEHPA und Zinkmonoacetat gekommen sein und damit zur Reextraktion von Zink- und Acetationen in die Strippphase. Die Anwesenheit von Acetationen in der Strippphase des „SO₄²⁻/Ac⁻_pH=0,62“-Versuches wurde nicht überprüft.

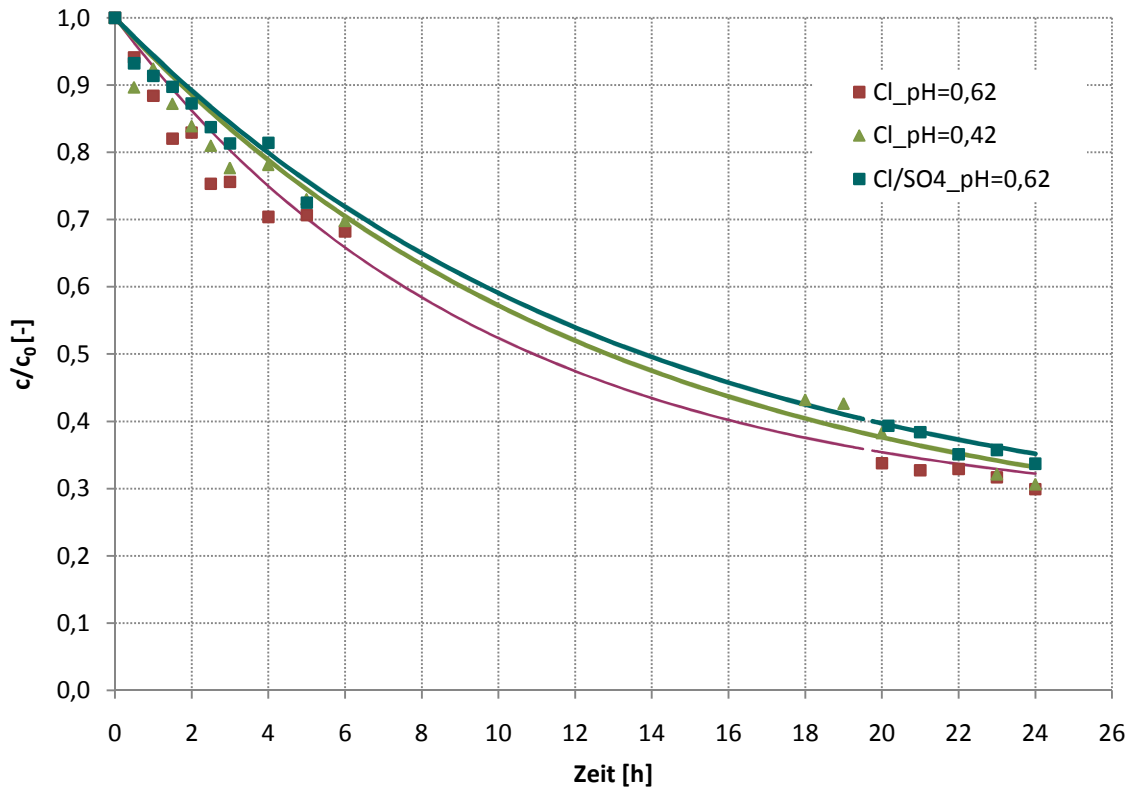


Abbildung 16: normierte Zinkkonzentration in Phase III versus Zeit mit HCl in Phase III; Versuch Cl: Cl⁻ in Phase I und III, Versuch Cl/SO4: Cl⁻ in Phase I und SO₄²⁻ in Phase III; pH_{Phase I} = 0,42 und 0,62; c_{Zn,III} = 0,4 g/L, c_{Zn,I} = 0 g/L, c_{DEHPA} = 35 Gew% in SST; Umgebungsdruck und -temperatur

In Abbildung 16 sind Versuche mit Salzsäure als Strippsäure dargestellt. Vergleicht man die beiden Versuche in denen die Feed- und Strippphase Chlorid als Anion enthalten zeigt sich, dass der Unterschied im pH-Wert im gewählten Konzentrationsbereich erwartungsgemäß keinen Einfluss auf den Stofftransport ausübt. Der „Protonendruck“ in Phase I ist in beiden Fällen sehr hoch.

Mit Salzsäure in der Strippphase werden nach 24 h im „Cl⁻_pH=0,42“-Versuch 70 ± 2 % Zn, im „Cl⁻_pH=0,62“-Versuch 69 ± 4 % Zn und im „Cl⁻/SO₄²⁻_pH=0,62“-Versuch 66 ± 6 % Zn extrahiert.

Literaturdaten zeigen, dass der Verteilungskoeffizient bei niedrigen pH-Werten klein ist. Die H⁺ Ionenkonzentration bzw. der Überschuss an H⁺ Ionen ist in beiden Fällen genügend groß, sodass sich diese pH-Wert Differenz nicht auf den Stofftransport auswirkt.

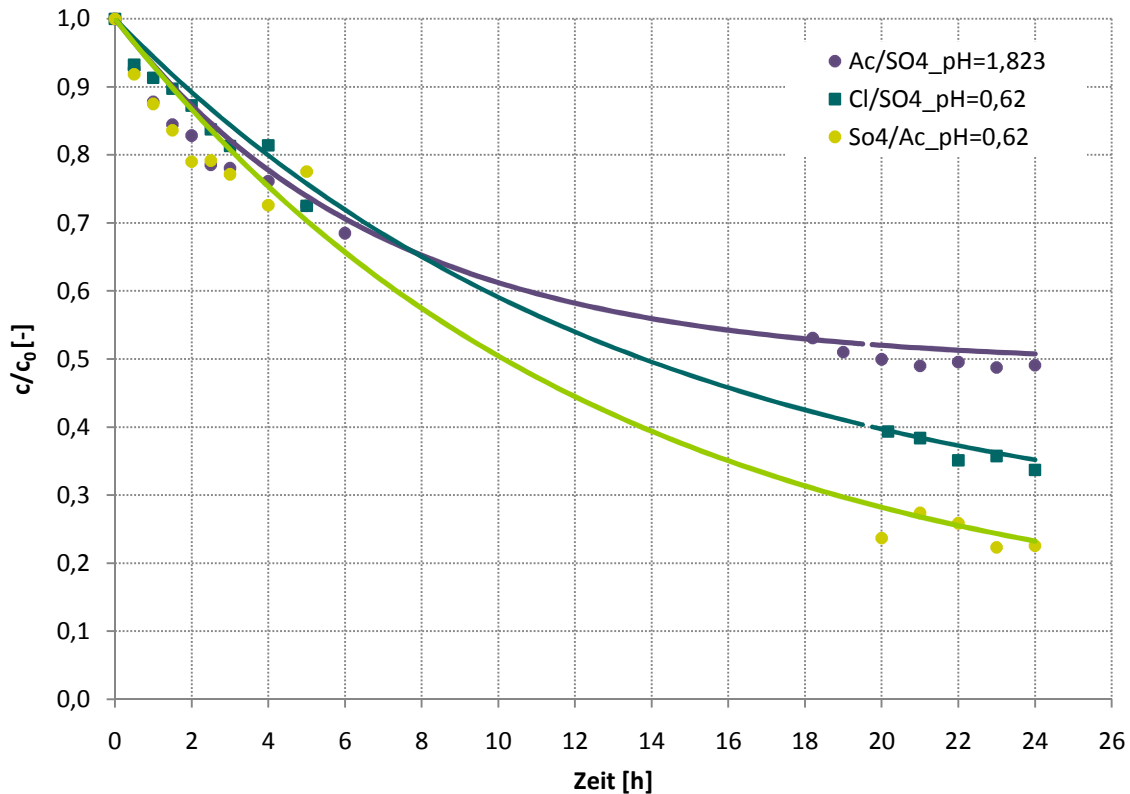


Abbildung 17: Kreuzversuche; normierte Zinkkonzentration in Phase III versus Zeit; Versuch Ac/SO₄: Ac⁻ in Phase I und SO₄²⁻ in Phase III, Versuch Cl/SO₄: Cl⁻ in Phase I und SO₄²⁻ in Phase III; Versuch SO₄/Ac: SO₄²⁻ in Phase I und Ac⁻ in Phase III; $c_{Zn,III} = 0,4 \text{ g/L}$, $c_{Zn,I} = 0 \text{ g/L}$, $c_{DEHPA} = 35 \text{ Gew\%}$; Umgebungsdruck und -temperatur

In Abbildung 17 ist der normierte Konzentrationsverlauf für die Kreuzversuche dargestellt.

Beim Vergleich der beiden Versuche mit Sulfat in der Abgeberphase und Essig- oder Schwefelsäure in der Aufnehmerphase, ist die reduzierte Abtrennung von $51 \pm 2 \%$ im Ac⁻/SO₄²⁻-Versuch auf unerwartete Wechselwirkungen zwischen Essigsäure und der Flüssigmembran zurückzuführen, die sich auf die Extraktion aus der Feedphase auswirken.

Liegt das Anion Sulfat in der Stripphase vor und Acetat in der Abgeberphase, wird die Abtrennung vermutlich durch die Steigerung der Zinkaktivität verbessert.

5.4.6 Vergleich der Phase I

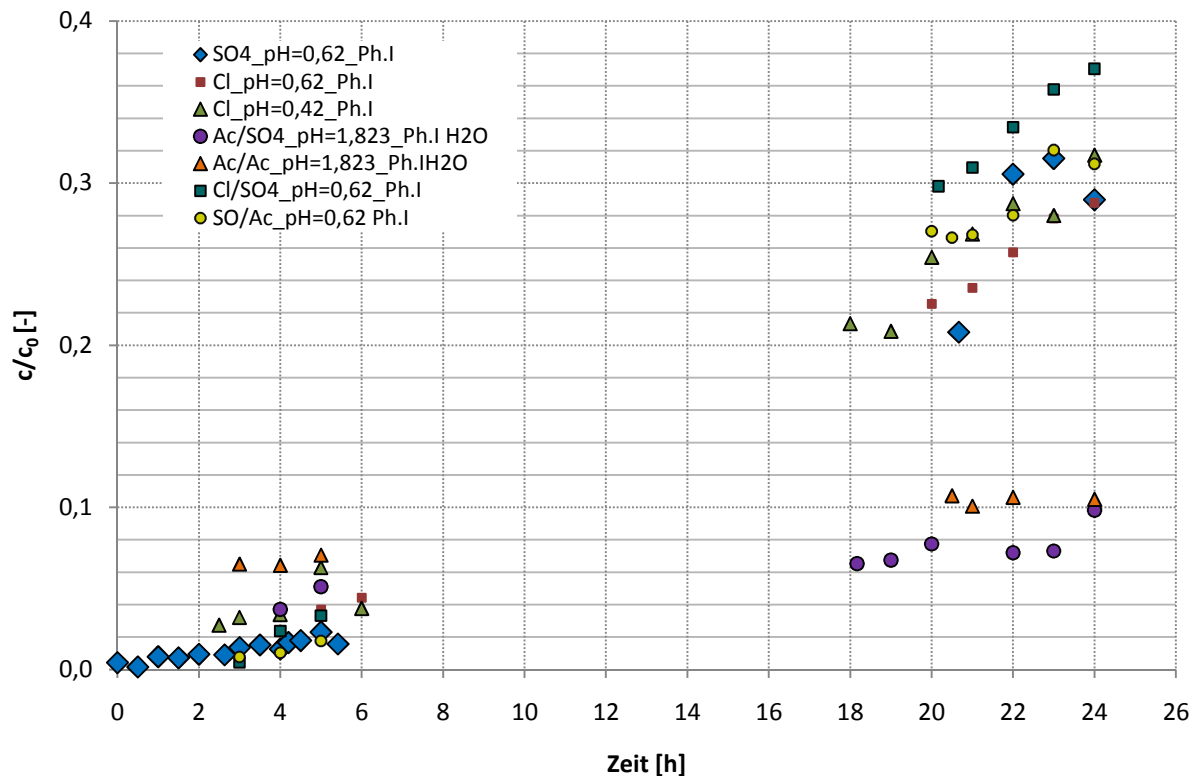


Abbildung 18: normierte Zinkkonzentration in Phase I versus Zeit für unterschiedliche Anionen bei unterschiedlichen Stripphasen-pH-Wert; $c_{Zn,III} = 0,4 \text{ g/L}$, $c_{Zn,I} = 0 \text{ g/L}$, $c_{H_2SO_4,I} = 40 \text{ g/L}$, $c_{DEHPA} = 35 \text{ Gew\%}$; Umgebungsdruck und -temperatur

Generell lässt sich eine Korrelation zwischen der Zinkabnahme in Phase III und der Zinkanreicherung in Phase I feststellen. Durch die aufgetretene Trübung in der essigsauren Strippphase können die Werte nicht in die Diskussion einfließen.

In den übrigen Versuchen werden nach 24 Stunden 29 - 37 % des Zinks in der Strippphase angereichert.

Im „Cl⁻/SO₄²⁻_pH=0,62“-Versuch wird mit 37 % reextrahiertem Zink nach 24 Stunden die höchste Anreicherung aller Versuche erzielt. Der „SO₄²⁻/Ac⁻_pH=0,62“-Versuch zeigte den größten Stofftransport aus der Feedphase, die Anreicherung beträgt nur $31 \pm 1 \%$. Dass die Reextraktion mit Salzsäure besser verläuft als mit Schwefelsäure kann auf die größere Säurestärke der HCl im Vergleich mit H₂SO₄ zurückzuführen sein.

Generell ist mittlere Standardabweichung der Versuch in der Strippphase signifikant größer als jene der Feedphase und liegt je nach Versuch zwischen 10 und 20 %. Die genauen Werte sind Tabelle 11 zu entnehmen.

Zusammenfassend konnte festgestellt werden, dass der Stofftransport sowohl hinsichtlich der Extraktion, als auch der Reextraktion unter Berücksichtigung des Versuchsfehlers nahezu die gleichen Werte annimmt. Dies kann auf das Verteilungsgleichgewicht bzw. der Triebkraft im Dreiphasenkontakt zurückgeführt werden. Vergleicht man Versuche, die in der Feed- und Strippphase das gleiche Anion enthalten, so zeigen die Ergebnisse, dass mit den Anionen Chlorid, Sulfat und Acetat mit 70 % die gleiche Abtrennung des Zinks erreicht wird.

In den Kreuzversuchen konnte festgestellt werden, dass die Extraktion mit Acetat anstatt Sulfat in der Feedphase schneller verläuft und dass mit Salzsäure, die von den verwendeten Säuren die größte Säurestärke hat, die größte Zinkmenge in der Strippphase angereichert wird.

Tabelle 11: Zinkkonzentration und mittlere Standardabweichung in den Phasen nach 24 Stunden

$c_{Zn, normiert}$ nach t = 24 h [-]							
nach t = 24 h	SO_4^{2-} pH=0,62	Cl^- pH = 0,62	Cl^- pH = 0,42	Ac^-/SO_4^{2-} pH = 1,82	Ac^-/Ac^- pH = 1,82	Cl^-/SO_4^{2-} pH = 0,62	SO_4^{2-}/Ac^- pH = 0,62
Phase I	0,29	0,29	0,32	0,05	0,10	0,37	0,31
Phase II	0,41	0,41	0,38	0,46	0,59	0,29	0,46
Phase III	0,30	0,30	0,31	0,49	0,30	0,34	0,23
Mittlere Stabw. des Versuchs [%]							
Phase I	22,68	20,14	12,19	49,92	-	33,26	1,34
Phase III	4,07	2,43	4,45	1,87	10,08	6,21	19,75

5.4.7 Berechnung des Stoffdurchgangskoeffizienten

Die Berechnung des Stoffdurchgangskoeffizienten wurde mit zwei unterschiedlichen Methoden durchgeführt. Die mittels AAS bestimmte Zinkkonzentration der einzelnen Gegenion-Versuche wurden gegen die Zeit aufgetragen und im Programm Table Curve 2D v5 wurden die Verläufe mit einer Funktion hinterlegt. Die dazu verwendete Reaktion ist eine Gleichgewichtsreaktion ($A \leftrightarrow B$) erster Ordnung.

Aus der Fitfunktion erhält man neben der Anfangs- und Gleichgewichtskonzentration auch den Phänomenalkoeffizienten k^* [1/s].

Die für die Berechnung notwendigen Parameter sind in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12: Parameter zur Berechnung des Stoffdurchgangskoeffizienten

Molare Masse Zink	M	[g/mol]	65,38
Kammervolumen	V	[m ³]	7,50E-05
Fläche der Membran	A	[m ²]	1,10E-03
Membrandurchmesser	d	[m]	3,00E-03
Verhältnis	V/A	[m]	6,82E-02

METHODE A basiert auf den in Abbildung 19 dargestellten Phasendiagramm sowie auf der Fitfunktion. **Methode A_1** wird über den durch die Fitfunktion ermittelten Phänomenalkoeffizienten k^* nach folgender Formel berechnet

$$P = k^* * \frac{V}{A} \quad (5.4)$$

In **Methode A_2** wurde der Stoffübergangskoeffizient mit folgender Formel berechnet:

$$P = \frac{D_{eff}}{d} \quad (5.5)$$

Der dafür notwendige effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} wurde über das Phasengleichgewicht berechnet. Die Zinkkonzentrationen in der organischen Phase wurden dem Phasengleichgewicht entnommen.

$$D_{eff} = \frac{V * d}{A * t} * \ln \frac{\Delta c_{max.org.; pH=4, t=0h}}{\Delta c_{min.org.; pH=2, t=24h}} \quad (5.6)$$

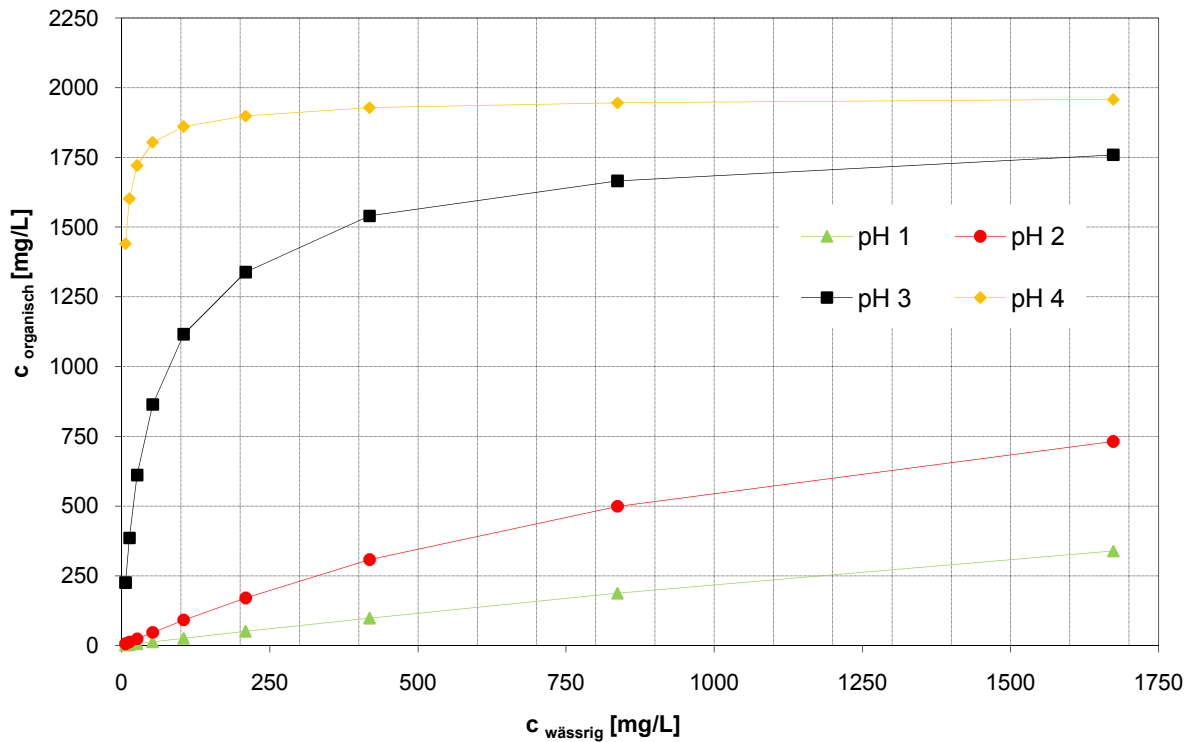


Abbildung 19: Verteilungsgleichgewicht von Zink zwischen Wasser und DEHPA in Dodecan in Abhängigkeit vom pH-Wert

METHODE B [37][38]

Zur Berechnung wird ein konstanter pH-Wert in der Strippphase vorausgesetzt, der Verteilungskoeffizient an der Phasengrenze II/I ist viel kleiner als an der Phasengrenze III/II. Wenn gilt, dass der Diffusionskoeffizient und die Verteilungskoeffizienten an den Phasengrenzen zeitunabhängig sind und an den Phasengrenzschichten ein Gleichgewichtszustand erreicht ist, kann folgende Gleichung aufgestellt werden. **Methode B_1**

$$P = \ln \frac{c_{t=24h}}{c_{t=0h}} * \left(-\frac{V}{A}\right) * \frac{1}{t} \quad (5.7)$$

In **Methode B_2** wurde die Zeit gegen $\ln(c_{t=xh}/c_{t=0h})$ aufgetragen und die Steigung k [1/s] dieser Auftragung ermittelt. Die Steigung wurde aus den ersten Versuchsstunden ermittelt.

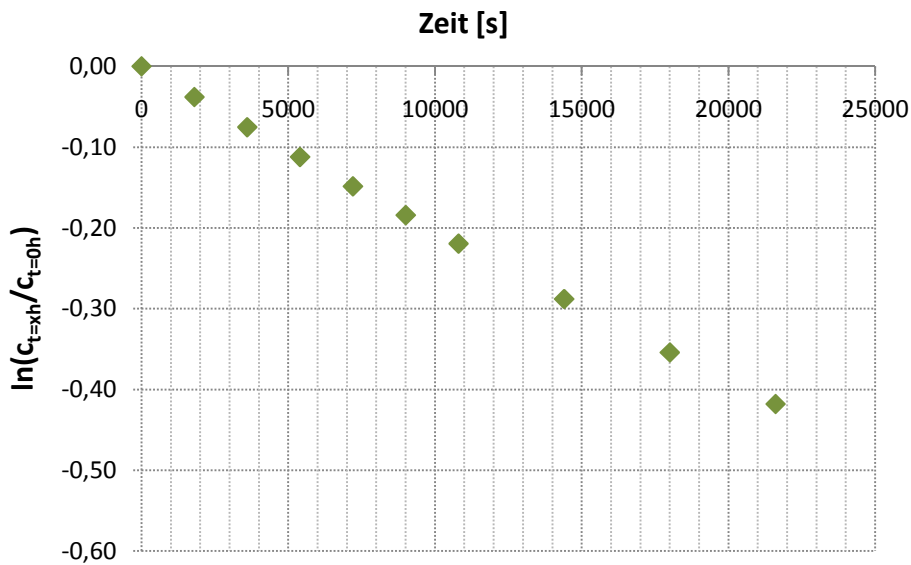


Abbildung 20: Versuch Cl_pH=0,62; Ermittlung der Steigung k aus der Auftragung $\ln(c/c_0)$ versus Zeit

$$P = k * \frac{V}{A} \quad (5.8)$$

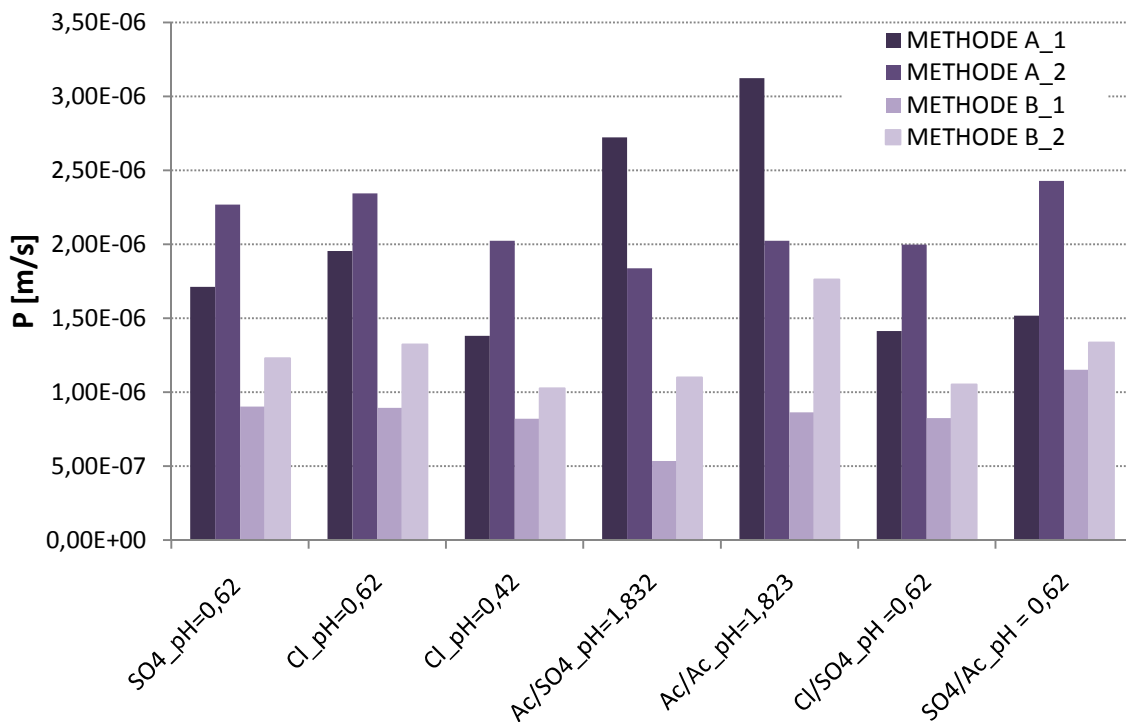


Abbildung 21: Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten P

Der Stoffdurchgangskoeffizient nimmt mit allen Berechnungsmethoden Werte in der Größenordnung von 10^{-6} m/s an.

5.5 Selektivität des Ionentauschers

Um bei der Zinkelektrolyse hohe Ausbeuten zu erhalten, dürfen sich nur begrenzte Mengen der in Tabelle 4 genannten Störionen im Elektrolyten befinden. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wird die Selektivität des Extraktionsmittels HDEHPA gegenüber drei dieser Störionen getestet. Für die Versuche wurde das Extraktions- und Reextraktionsverhalten der Störionen Fe^{2+} , Ni^{2+} , und Cu^{2+} sowie Zn^{2+} untersucht. Zusätzlich wurden Versuche mit Zink und je einem Störion, sowie ein Kombinationsversuch in dem alle vier Ionen gleichzeitig in der Feedphase vorlagen, durchgeführt.

Die Grenzkonzentrationen für die untersuchten Störionen im Elektrolyt liegen für Nickel bei 1 ppm, für Kupfer bei 10 ppm und für Eisen bei 30 ppm. Werden diese Konzentrationen überschritten, führen Nickel und Eisen zur Wasserstoffbildung an der Kathode und Kupfer kann mit Zink abgeschieden werden. Zusätzlich führen Kupfer und Nickel zur Wiederauflösung des bereits abgeschiedenen Zinks.

Der Versuchsaufbau entspricht jenem unter Punkt 5.1. Die Versuchsdurchführung ist Punkt 5.4.3 zu entnehmen. Im Unterschied zur beschriebenen Durchführung erfolgte die Probenahme auch zu Beginn stündlich.

5.5.1 Herstellung der Lösungen

Tabelle 13: Zusammensetzung der Lösungen - Selektivität der organischen Phase gegenüber Störionen der Zinkelektrolyse

Phase	Hergestellte Lösungen	Konzentration	Molare Masse	Verwendete Chemikalien
		[mol/L]	[g/mol]	
III	0,400 g/L Zn als $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,0061	261,44	Zinknitrat-Tetrahydrat; $\geq 98,5$ % p.a.; Merck
	0,430 g/L Cu als $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,0068	249,68	Kupfer(II)-Sulfat-Pentahydrat; $\geq 99-100$ % p.a.; Merck
	0,400 g/L Fe als $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,0072	278,02	Fe(II)-Sulfat-Heptahydrat; $\geq 99,5$; Carl Roth GmbH + Co.KG
	0,400 g/L Ni als $\text{NiSO}_4 \cdot 6-7\text{H}_2\text{O}$	0,0068	262,85	Nickelsulfat hexa-hepta-Hydrat; DIN50970 für Vernickelung; Riedel-de Haën AG
II	DEHPA 35 [Gew%] in SST	0,8934	322,43 (DEHPA)	Di(2-ethylhexyl)-phosphorsäure $\geq 99,0$ % p.a.; Fluka;
			172 (mittlere MM SST)	ShellSoll T, Shell chemicals
I	H_2SO_4	1	98,08	Schwefelsäure Rotipuran® ≥ 95 % p.a. ISO; Roth GmbH + Co.KG

Fe^{2+} , Ni^{2+} und Zn^{2+} wurden mit einer Konzentration von 0,400 g/L in der Feedphase eingesetzt und Cu^{2+} mit einer Konzentration von 0,430 g/L. Jede der vier Ionenarten wurde als Sulfat eingewogen.

In allen Versuchen wurde in Phase II 35 [Gew%] HDEHPA in SST und in Phase I 1 M Schwefelsäure verwendet.

5.5.2 Auswertung und Ergebnisse

Tabelle 14: Ergebnisse- Selektivität des Ionentauschers gegenüber Störionen der Zinkelektrolyse

Versuche nach t= 24 h		c/c ₀ [-]	
		Ph.III	Ph.I
Eisen	Fe^{2+}	0,77	0,00
	$\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$	0,87	0,00
	$\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$	0,92	0,01
Nickel	Ni^{2+}	0,97	0,02
	$\text{Zn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$	1,06	0,01
	$\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$	0,84	0,01
Kupfer	Cu^{2+}	0,81	0,10
	$\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$	1,00	0,01
	$\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$	1,04	0,00
Zink	Zn^{2+}	0,42	0,20
	$\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$	0,44	0,31
	$\text{Zn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$	0,53	0,20
	$\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$	0,41	0,27
	$\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$	0,59	0,24

Aus den in Tabelle 14 dargestellten Ergebnissen ist zu erkennen, dass die Affinität zur Reaktion von HDEHPA mit Zink deutlich höher ist, als gegenüber den anderen Ionen und dadurch hohe Trennfaktoren für Zink erreicht werden.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zink und Kupfer bzw. Zink und Nickel wird selektiv Zink abgetrennt. Im Kombinationsversuch $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ wird Eisen extrahiert, jedoch nicht im selben Ausmaß wie beim alleinigen Vorliegen von Eisen in der Feedphase.

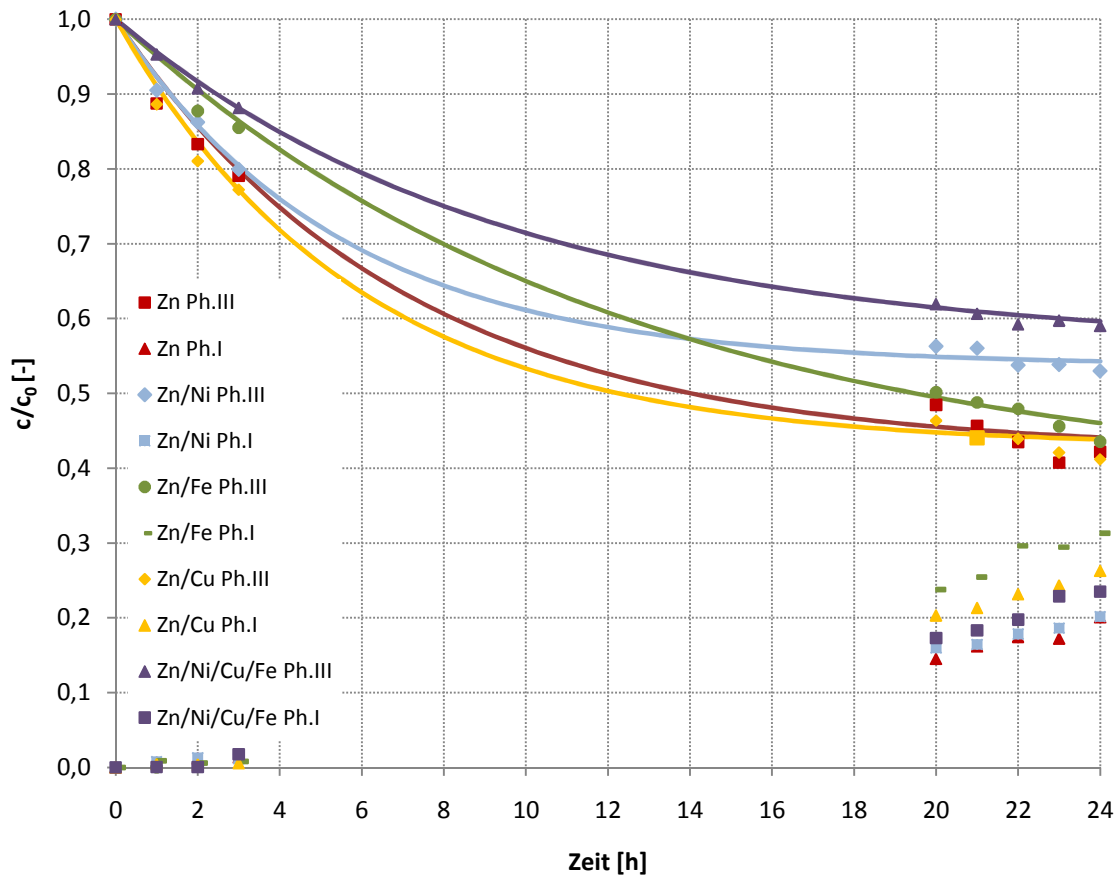


Abbildung 22: normierte Zinkkonzentration in Ph.I und Ph.III versus Zeit; Zink(II) und/oder Fe(II), Ni(II), Cu(II) in der Feedphase; $c_{Zn, Cu, Fe, Ni, III} = 0,4 \text{ g/L}$, $c_{H_2SO_4, I} = 1 \text{ M}$, $c_{DEHPA, II} = 35 \text{ Gew\%}$; Umgebungsdruck und -temperatur

In Abbildung 22 sind die Zinkkonzentrationsverläufe in der Feed- und Strippphase dargestellt. Die Anwesenheit von Kupfer im Zn^{2+}/Cu^{2+} -Versuch hat keinen Einfluss auf die Extraktion von Zink, nach 24 h können 59 % des Zinks extrahiert werden.

Die Anwesenheit von Eisen im Zn^{2+}/Fe^{2+} -Versuch führt in den ersten Stunden zu geringerer Abtrennung, nach 24 h Stunden können 56 % des Zinks abgetrennt werden. Mit Nickel verläuft die Abtrennung in den ersten Stunden analog der, wenn kein Störion bzw. Cu^{2+} anwesend ist. Nach ca. 15 Stunden wird die Abtrennung langsamer, und nach 24 Stunden können 47 % des zu Beginn vorliegenden Zinks abgetrennt werden, was einer 11 %-igen Verschlechterung gegenüber des Zn^{2+} -Versuchs entspricht.

Die Zinkanreicherung in der Strippphase zeigt, dass bei Anwesenheit von Nickel als Störion und im Zn^{2+} -Versuch ohne Störion, die geringste Zn^{2+} -Anreicherung erfolgt (20 %). Die mit 31 % größte Zinkanreicherung erhält man nach 24 h in Kombination mit Eisens. Es werden 13 % des Eisens aus der Phase III extrahiert, jedoch nicht in Phase I reextrahiert. Dieses Verhal-

ten wird bei allen Versuchen mit Eisenionen in der Feedphase festgestellt. Es deutet darauf hin, dass Eisen eine Promotorfunktion beim Stofftransport von Zink übernimmt.

Die Bindung von HDEHPA mit Eisen muss stärker sein, da es mit 1 M H_2SO_4 zu keinem Austausch von Eisen gegen Wasserstoffionen kommt. Das könnte sich durch Verwendung einer anderen Säure bzw. Säurekonzentration ändern. Da der Stofftransport von Zink nicht reaktionskontrolliert abläuft muss Eisen den Stofftransport auf andere Weise beeinflussen. Es ist unwahrscheinlich, dass Eisen einen Einfluss auf die Faktoren hat, die direkt auf die Diffusionsgeschwindigkeit wirken, wie unter anderem der Konzentrationsgradient, die Temperatur oder die Viskosität des Lösungsmittels.

Keinen Einfluss auf den Stofftransport von Zink übt Nickel aus. Nickel bleibt in allen Versuchen mit unveränderter Konzentration in der Feedphase, außer im Kombinationsversuch, wo neben Zink auch Kupfer- und Eisenionen in der Feedphase vorliegen.

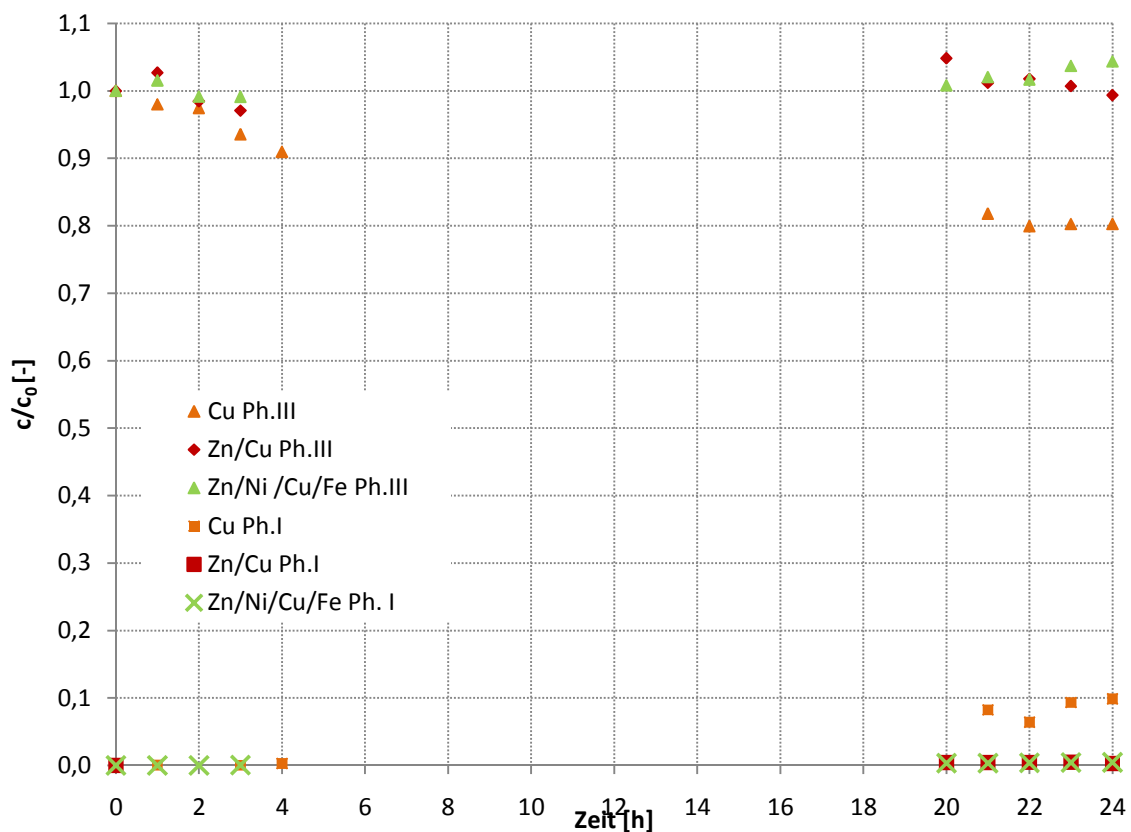


Abbildung 23: normierte Kupferkonzentration in Ph.I und Ph.III versus Zeit; Cu(II); Cu(II) und Zn(II); Cu(II), Ni(II), Fe(II) und Zn(II) in der Feedphase; $c_{\text{Zn, Fe, Cu Ni, III}} = 0,4 \text{ g/L}$, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{I}} = 1 \text{ M}$, $c_{\text{DEHPA, II}} = 35 \text{ Gew\%}$; Umgebungsdruck und -temperatur

Im Kombinationsversuch $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ werden nach 24 h 27 % des zu Beginn vorliegenden Zinks in Phase I angereichert, was im Vergleich mit einem reinen Zinkfeed einer Verbesserung von 7 % entspricht. Kupfer bleibt dabei vollständig in Phase III.

In Abbildung 23 sind die Kupferkonzentrationsverläufe aller Versuche (Cu^{2+} , $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$) dargestellt.

Wie Eisen wird auch Kupfer, wenn es allein in Phase III vorkommt, im Ausmaß von 19 % extrahiert. Im Unterschied zum Eisen wird Kupfer auch reextrahiert. Nach 24 Stunden befinden sich 10 % des zu Beginn vorliegenden Kupfers in der Strippphase. Das entspricht 37 g/L Kupfer in Phase III. Kupfer ist somit das einzige Störion, das bei der Verwendung von HDEHPA als Carrier reextrahiert werden konnte.

Auffällig ist, dass die Kupferkonzentration in den Versuchen $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ und $\text{Zn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ konstant bleibt.

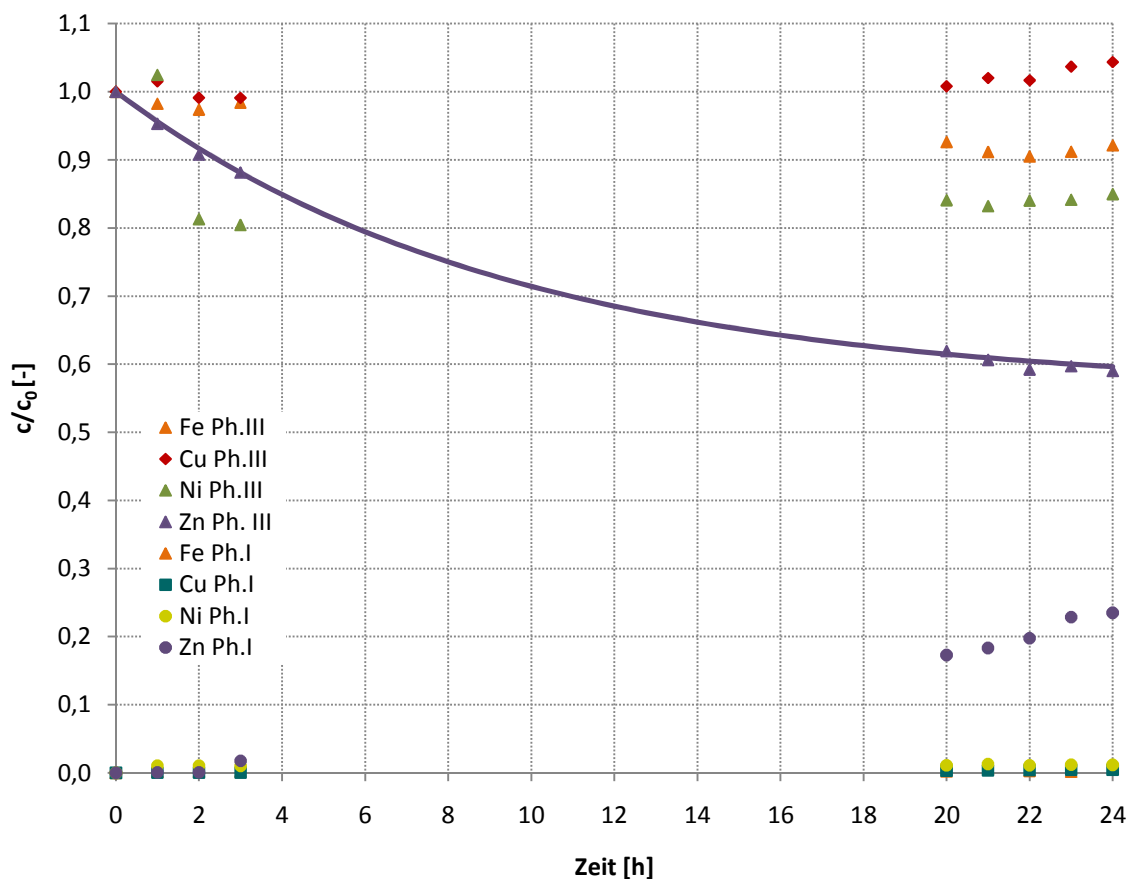


Abbildung 24: Kombinationsversuch - normierte Zink-, Eisen-, Nickel-, und Kupferkonzentration in Ph.I und Ph.III versus Zeit; Zink(II) und/oder Fe(II), Ni(II), Cu(II) in der Feedphase; $c_{\text{Zn Cu, Fe, Ni, III}} = 0,4 \text{ g/L}$, $c_{\text{I}} = 1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $c_{\text{DEHPA}} = 35 \text{ Gew\%}$; Umgebungsdruck und -temperatur

In dem in Abbildung 24 dargestellten Kombinationsversuch gelangt keines der Störionen in die Strippphase, Zink wird selektiv angereichert. Wie in Abbildung 22 ersichtlich verläuft die Extraktion von Zink in Anwesenheit mehrere Störionen signifikant schlechter, als bei der Verwendung reiner Zinklösungen. Nach 24 h werden im Kombinationsversuch 41 % des Zinks extrahiert und somit um 17 % weniger als im Zinkvergleichsversuch. Nach der Versuchsdauer liegt eine Zinkkonzentration von 290 mg/L in der Feedphase vor. Eisen- und Nickelionen werden in geringem Ausmaß extrahiert, wie bereits erwähnt erfolgt keine Anreicherung der Störionen in der Strippphase.

Beim Konzentrationsverlauf von Nickel fällt auf, dass nach 2 h 20 % des Nickels extrahiert werden. Die Nickelkonzentration bleibt für die restliche Versuchsdauer nahezu konstant und wird in Phase II gespeichert. Die Konzentrationsverläufe der restlichen Ionen (Kupfer, Eisen und Zink) zeigen nach 2 h keine Auffälligkeiten.

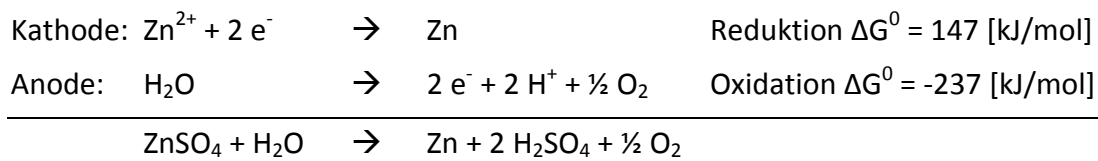
Nach 24 Stunden werden im Kombinationsversuch 24 % des Zinks in die Strippphase reextrahiert und somit um 4 % mehr als im Zn-Vergleichsversuch bzw. im Zn^{2+}/Ni^{2+} -Versuch. Gegenüber dem Zn^{2+}/Fe^{2+} Versuch wo mit 31 % die größte Anreicherung erzielt wurde, entspricht das einer Verschlechterung von 7 %.

Durch die Anwesenheit von Eisen und/oder Kupfer kann auch Nickel in die Flüssigmembran extrahiert werden. Die Extraktion von Nickel im Kombinationsversuch könnte der Grund sein, warum Fe^{2+} im Kombinationsversuch den Stofftransport nicht mehr im Ausmaß von 11 % verbessert wie im Zn^{2+}/Fe^{2+} -Versuch. Generell schaffen die aus diesem Versuch erhaltenen Ergebnisse optimale Bedingungen um bei der Elektrolyse hohe Ausbeuten zu erhalten, da keines der Störionen in die Strippphase gelangt.

5.6 Kombination Elektrolyse und FMP

Durch die Kombination der Flüssigmembranpermeation mit der Elektrolyse kann Zink nicht nur selektiv aus Abwässern entfernt und aufkonzentriert werden, sondern auch gleichzeitig in Reinform dargestellt werden.

Das Recycling bzw. die Reindarstellung erfolgt durch elektrolytisches Abscheiden des Zinks aus schwefelsaurer Lösung. An den Elektroden laufen folgende Reaktionen ab.



Es fließt ein Gleichstrom von der Anode (positive Elektrode) über die Elektrolytlösung zur Kathode (negative Elektrode), der Ladungstransport im Elektrolyten erfolgt durch Stofftransport.

Pro Mol abgeschiedenes Zink werden durch die Oxidation von Wasser an der Anode zwei Protonen gebildet. Komplexe Anionen wie Sulfat, die Sauerstoff als Ligand enthalten, werden an der Anode nicht entladen. Das Wasser wird unter Bildung von Sauerstoffgas und Protonen oxidiert. Der Elektrolyt wird während der Elektrolyse immer saurer.

Die Kopplung von Elektrolyse und Flüssigmembranpermeation hat zum Ziel, die Säurekonzentration in der Strippphase konstant zu halten, beziehungsweise abzuklären in wie weit sich die Änderung des pH-Wertes auf den Stofftransport auswirkt.

Die Aufkonzentrierung der Phase I zu elektrolysefähigen Lösungen wurde bereits in vorangegangenen Arbeiten nachgewiesen [2].

5.6.1 Herstellung der Lösungen

Für die Kopplungsversuche wurden die Lösungen, wie in Tabelle 19 beschrieben, hergestellt.

Tabelle 15: Zusammensetzung der Lösungen – Kopplungsversuche

Phase	Hergestellte Lösungen	Konzentration	Verwendete Chemikalien
		[mol/L]	
III	0,400 g/L Zn als $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	0,006	Zinksulfat Heptahydrat (MM = 287,54 g/mol); $\geq 99,5\%$ p.a. ACS; Roth Art.Nr. K301.2; Schwefelsäure (MM = 98,08 Rotipuran® $\geq 95\%$ p.a. ISO; Roth
I	95 g/L Zn als $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ + 40 g/L H_2SO_4	1,45 (Zn); 0,41 (H_2SO_4)	
	55 g/L Zn als $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ + 40 g/L H_2SO_4	26,24 (Zn); 0,41 (H_2SO_4)	
II	DEHPA 35 [Gew%] in SST	0,8934	Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure p.a (MM = 322,43 g/mol); $\geq 99,0\%$ Fluka; Shellsol T (mittlere MM = 172 g/mol) Shell chemicals

5.6.2 Vorversuche

Um die Kombination aus Elektrolyse und FMP bewerten zu können, wurden Vorversuche durchgeführt. Zusätzlich wurde das Verteilungsgleichgewicht bestimmt und der Einfluss des Elektrodenabstandes auf die Ausbeute ermittelt. Ein weiterer Vorversuch beschäftigte sich mit dem Transportphänomen Osmose.

Die Versuchsdurchführung im Batchbetrieb ist jener unter Punkt 5.4.3 ident. Das Probenahmeintervall der Versuche mit kontinuierlicher Phasenführung entspricht jenem der Kopplungsversuche.

Ziel der Batch-Versuche mit $V = 75 \text{ ml}$ in Phase I und Phase III („0 g/L_batch“, „55 g/L_batch“, „95 g/L_batch“) war, den Einfluss der Zinkkonzentration in der Strippphase auf den Stofftransport zu quantifizieren.

Die Versuche mit kontinuierlicher Phasenführung der Strippphase und einem Strippphasenvolumen von 477 ml, die ohne Elektrolyse durchgeführt wurden („55 g/L Zn“ und „95 g/L Zn“) sollten Aufschluss geben, ob die volumenbedingte langsamere pH-Wertzunahme eine messbare Änderung des Stofftransports zur Folge hat.

FMP Vorversuche

Bei den Vorversuchen die die FMP betrafen ging es darum, Vergleichsversuche für die Kopplung durchzuführen sowie eine eventuelle Verbesserung des Stofftransportes nachzuweisen.

Tabelle 16: Versuchsmatrix der FMP-Vorversuche und der Kopplungsversuche

Versuch	Phase	Lösung	Konzentration der dissoziierten Ionen				pH Wert		Membran
			Zn ²⁺ [mg/L]	Zn ²⁺ [mol/L]	SO ²⁻ [mol/L]	H ⁺ [mol/L]	pH _{WTW}	pH _{berechnet}	
0 g/L Zn	I	40 g/L H ₂ SO ₄	-	-	0,210	0,419	0,62	0,378	D
	III	0,400 g/L Zn als ZnSO ₄	400	0,006	0,006	7,413E-07	6,13		
55 g/L Zn	I	55 g/L Zn als ZnSO ₄ + 40 g/L H ₂ SO ₄	55000	0,841	1,051	0,419	0,62	0,378	D
	III	0,400 g/L Zn als ZnSO ₄	400	0,006	0,006	7,413E-07	6,13		
95 g/L Zn	I	95 g/L Zn als ZnSO ₄ + 40 g/L H ₂ SO ₄	95000	1,453	1,663	0,419	0,62	0,378	D + I
	III	0,400 g/L Zn als ZnSO ₄	400	0,006	0,006	7,413E-07	6,13		

Es wurde der „berechnete pH-Wert“ der Schwefelsäure zur Konzentrationsberechnung der dissoziierten Ionen verwendet.

Die Versuche mit 95 und 55 g/L wurden sowohl als Batchversuch mit jeweils 75 mL Lösung in Phase I und III, als auch mit dem Versuchsaufbau der Kopplungsversuche durchgeführt. Dazu wurde Phase I (V = 477 mL) im Kreis gepumpt, wobei die Anordnung der des Kombinationsversuches mit 55 g/L entsprach.

Bestimmung der Zinkkonzentration

Die Quantifizierung der hohen Zinkkonzentration in Phase I erwies sich als schwierig. Die Zinkkonzentration wurde sowohl mit AAS, als auch über den pH-Wert bestimmt. Beide Methoden wurden auch zur Konzentrationsbestimmung in der Feedphase herangezogen.

AAS - Ermittlung des Probenahme- und Pipettierfehlers

In einem der „95 g/L Zn_batch“-Versuche wurde der Probenahme- und Pipettierfehler ermittelt. Dazu wurden in beiden wässrigen Phasen zu sechs verschiedenen Zeitpunkten an fünf verschiedenen Stellen 800 µL entnommen. Bei der anschließenden AAS Messung wurden die Proben der Phase III 1:800 (1.Tag) und 1:400 (2. Tag) verdünnt. Durch die hohe Zinkkonzentration in Phase I musste diese in drei 1:50 Verdünnungsschritten auf insgesamt 1:125 000 verdünnt werden. Um den Pipettierfehler zu bestimmen wurde dieselbe Probe, fünf Mal verdünnt. Aus den fünf Messwerten der jeweils acht Proben wurde der Mittelwert gebildet und die mittlere Abweichung bestimmt.

Über den pH-Wert

Des Weiteren wurde versucht, die Zinkkonzentration durch Rückrechnen über den pH-Wert zu bestimmen. Dazu wird der pH-Wert in Phase III kontinuierlich mittels pH-Elektrode und der Software scan scape aufgezeichnet. Da pro extrahiertem Zinkion zwei Protonen vom Extraktionsmittel HDEHPA freigesetzt werden, kann theoretisch über den sinkenden pH-Wert die Zinkkonzentration bestimmt werden. Der pH-Wert der Ausgangslösung wird gesondert bestimmt. Um die extrahierte Zinkmenge zum Zeitpunkt x zu berechnen wurde folgende Formel verwendet:

$$[\text{Zn}]_{\text{Ph.III},t=x} = \left(\frac{10^{-\text{pH}_{t=x}} - 10^{-\text{pH}_{t=0}}}{2} \right) * \text{MM}_{\text{Zn}} \quad (5.9)$$

Osmose

In vorangegangenen Arbeiten wurde gezeigt, dass bei Zinkkonzentrationen von 60 g/L und DEHPA-Konzentrationen bis 3 %, Osmose auftritt. Die Osmose konnte durch höhere Extraktionsmittelkonzentrationen verhindert werden [2]. Um auszuschließen, dass Osmose im Falle der Kopplungsversuche keine Rolle spielt, wurden folgende Osmoseversuche durchgeführt.

Versuchsaufbau und -durchführung

Für die Versuche wurde ein U-Rohr wie in Abbildung 25 und 26 dargestellt, verwendet.

Die verwendeten Lösungen waren:

Phase III: 0,400 g/L Zn als $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

Phase II: 35 Gew.% DEHPA in SST

Phase I: 95 g/L Zn bzw. 55 g/L Zn als $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

Membran: Cellgard Membrane; 2500 mikroporöse Membran aus Polypropylen;
Porösität 55 %

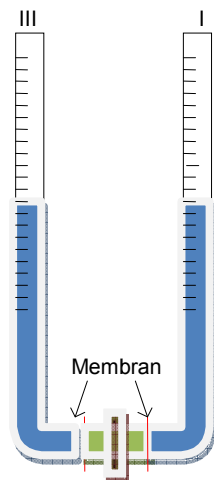


Abbildung 26: schematische Darstellung des Osmoseversuchs [2]



Abbildung 25: U-Rohraufbau
für Osmoseversuch

Der Versuchsaufbau bestand aus Glasrohren (DN15), welche mit Teflondichtungen gegeneinander abgedichtet und verschraubt wurden. Um auf beiden Seiten der Flüssigmembran den gleichen hydrostatischen Druck anliegen zu haben, wurden die beiden wässrigen Phasen auf gleiche Höhe eingefüllt. Die beiden Rohrenden wurden mit Parafilm abgedichtet. An den Seiten wurde eine Skala angebracht, an der die Änderungen des Flüssigkeitsspiegels nach 13, 20 und 24 Tagen in Phase III abgelesen wurde.

Verteilungsgleichgewicht

Der Verteilungskoeffizient wurde für die Ausgangslösungen der Kopplungsversuche sowie für die Strippphase am Ende des Kopplungsversuches („Kopplung 95 g/L Zn“-Versuch) bestimmt.

Durchführung

Je 30 g der Phase I, sowie 30 g der Flüssigmembran (35 gew% DEHPA in SST), wurden in ein Becherglas, dessen Gewicht vorher bestimmt wurde, eingewogen. Die Lösungen wurden in den Schütteltrichter überführt und für 30 min bei einer Schüttlerfrequenz von 150 - 160 Hz und 20 °C ausgeschüttelt. Die Bechergläser wurden gegengewogen, und der Korrekturfaktor in der Auswertung berücksichtigt. Die beiden Phasen wurden nach 24 h abgelassen und im Kühlschrank gelagert. Jede Lösung wurde zwei Mal ausgeschüttelt und je drei Mal mit dem AAS gemessen.

Einfluss des Elektrodenabstandes

Da die Elektroden in den Kopplungsversuchen einen Abstand von 2,3 cm anstatt der üblichen 3,5 cm hatten, sollte festgestellt werden, welchen Einfluss diese Differenz auf die Stromausbeute ausübt. Zu diesem Zweck wurde der Anoden-Kathodenabstand auf 1,7 cm, 3,7 cm und 5,5 cm eingestellt.

Tabelle 17: Elektrolyseparameter zur Einflussermittlung des Elektrodenabstandes

Elektrolyt	95 g/L Zn als ZnSO ₄ + 40 g/L H ₂ SO ₄	
Kathode	Aluminium	
Anode	platinisiertes Streckgitter	
Aktive Elektrodenfläche	[cm ²]	27,2
Stromstärke	[A]	2,33
Stromdichte	[A/cm ²]	0,0857
	[A/m ²]	856,6

5.6.3 Versuchsdurchführung der Kopplung

Die Zinkelektrolyse wurde mit den Parametern des Anacondaverfahrens durchgeführt, welches bei konstanter Stromstärke elektrolysiert. In den Kopplungsversuchen war die Stromdichte 335 A/m^2 , die Stromstärke wurde über die aktive Fläche der Kathode von $69,54 \text{ cm}^2$ berechnet.

Die Parameter die in allen Elektrolyseversuche konstant waren sind in Tabelle 18 angeführt.

Tabelle 18: Allgemeine Parameter der Elektrolyseversuche

Allgemeine Parameter der Elektrolyseversuche	
Stromstärke [A]	2,33
Stromdichte [A/m^2]	335
Badtemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	25
Elektrodenabstand [m]	0,023

Es wurden zwei unterschiedliche Kopplungsversuche durchgeführt, die sich in Elektrolysedauer, Versuchsdauer sowie in der Anfangs- und Endzinkkonzentration und der Säurekonzentration in der Strippphase unterschieden.

Tabelle 19: Parameter der Kopplungsversuche

		Kopplung 95 g/L Zn	Kopplung 55 g/L Zn
Versuchsdauer	[h]	28	47
Elektrolyt			
Volumen _{start}	[L]	0,477	0,477
Volumen _{Ende}	[L]	0,445	0,477
Dichte	[g/cm^3]	1,2468	1,1581
Dynamische Viskosität	[mm^2/s]	2,2875	2,8049
Kinematische Viskosität	[mPas]	2,8521	3,2593
Leitfähigkeit	[mS/cm]	106,6	120,4
Konzentration			
Anfang [Zn]	[g/L]	95	55
	[g]	45,32	26,24
	[mol/L]	1,45	0,84
Anfang [H_2SO_4]	[g/L]	40	40
	[mol/L]	0,41	0,41

Die Ausgangskonzentrationen der Kopplungsversuche entsprachen den Anfangs- und Endzinkkonzentrationen des Anaconda-Verfahrens. Wie dem Versuchsaufbau zu entnehmen ist, war die Elektrolytlösung gleichzeitig die Strippphase der Flüssigmembranpermeation. In der

Feedphase wurde in beiden Kopplungsversuchen eine Zinklösung mit einer Zinkkonzentration von 400 mg/L verwendet.

Kopplung 95 g/L Zink:

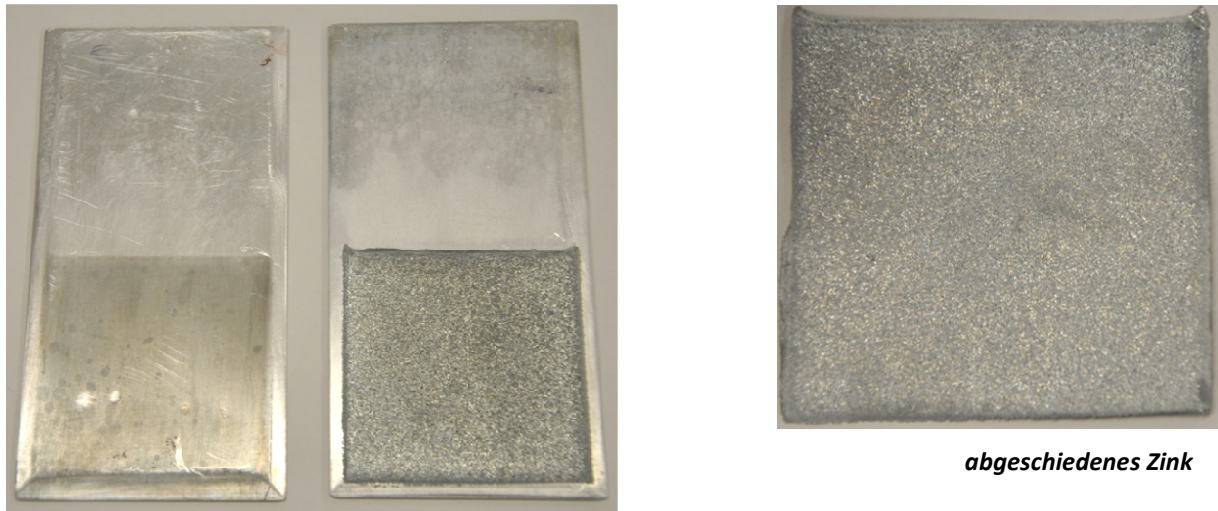
Die Elektrolyse wurde 2 h nach dem Versuchsstart der FMP zugeschaltet. Der Elektrolyt wurde während dieser Zeit im Kreis gepumpt. Die Versuchsvorbereitung und der Versuchsstart erfolgten wie unter Punkt 5.4.3. beschrieben. Der Elektrolysestartzeitpunkt wurde auf Basis der Vorversuchsergebnisse gewählt. Am ersten Tag des Versuches wurde die Elektrolyse für 8,9 h unter den in Tabelle 18 angegebenen Bedingungen eingeschaltet. Über Nacht wurde sowohl die Elektrolyse als auch die Pumpe ausgeschaltet. Am zweiten Tag erfolgten, bevor die Elektrolyse nach 24 h Versuchszeit wieder für 4 h eingeschaltet wurde, zwei Probenahmen. Der pH-Wert wurde deutlich gesenkt.

Kopplung 55 g/L Zink:

In diesem Versuch wurde die Endzinkkonzentration des Anacondaverfahrens (55 g/L Zn) als Ausgangskonzentration der Strippphase gewählt. Wegen der Vergleichbarkeit der Versuche wurde mit einer Schwefelsäurekonzentration von 40 g/L gestartet. Während der Gesamtversuchsdauer von 47 h wurde drei Mal für wenige Sekunden elektrolysiert. Aufgrund der kurzen Gesamtelektrolysedauer konnte auf die Temperierung durch den Thermostat verzichtet werden. Die geringe abgeschiedene Menge und der damit verbundene Genauigkeitsverlust führten dazu, dass die Stromausbeute nicht bestimmt werden konnte.

ElektrodenKathode

Als Kathode wurde ein Aluminiumblech verwendet. Die Aluminiumkathode wurde vor der Elektrolyse mit Schleifpapier (Körnung 1000) unter fließendem Wasser behandelt. Nach dem Elektrolysieren wurde die Elektrode mit deionisiertem Wasser gespült und getrocknet. Zur Ermittlung der abgeschiedenen Zinkmenge wurde die Elektrode vor und nach dem Elektrolysieren im trockenen Zustand gewogen. Die Zink-Aluminiumgrenzfläche wurde durch klopfen mit einem Gummihammer gelockert und das Zink unter Zuhilfenahme eines Messers heruntergezogen.



abgeschiedenes Zink

Abbildung 28: abgeschiedenes Zink auf Aluminiumkathoden nach 89 s (links) und 7,8 h (rechts) Elektrolyse

Anode

Als Anoden wurden platinierter Titanstreckgitter der Firma MAGNETO spezial Anodes B.V verwendet. Diese bestehen aus einem Titgrundkörper, der mit leitfähigem Platinstaub beschichtet ist.

Tabelle 20: Elektroden des Kopplungsversuches

Elektroden	
Material	
Anoden	platinierter Pt-Streckgitter
Kathode beidseitig	Aluminium
Kathode	
aktive Elektrodenoberfläche A [cm ²]	69,54
Abstand der Elektroden [mm]	23
spezifische Elektrodenfläche A _v [m ⁻¹]	1,46E-05

Die aktive Elektrodenfläche ist die tatsächlich mit dem Elektrolyten in Kontakt stehende Fläche.

5.6.4 Auswertung und Diskussion

Ergebnisse FMP-Vorversuche

AAS - Ermittlung des Probenahme- und Pipettierfehlers

Die Fehler wurden für beide Phasen ermittelt und brachten das in Tabelle 21 angeführte Ergebnis.

Tabelle 21: Ergebnisse - Pipettier- und Probenahmefehler

Fehlerart	Phase	Mittlere Abweichung	
		[mg/L]	[%]
Pipettierfehler	III	7,8	2,2
	I	1350,3	1,4
Probenahmefehler	III	2,2	1,6
	I	2199,2	2,2

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, dass die Zinkzunahme in Phase I im Milligrammbereich nicht ermittelt werden konnte. Aufgrund der großen Verdünnung (1:125 000) kommt es zu Abweichungen im Grammbereich, die bei 1,4 % für den Pipettierfehler und 2,2 % im Falle des Probenahmefehlers liegen. Die Ergebnisse der Feedphase zeigen, dass der Pipettierfehler um 0,8 % größer ist als der Probenahmefehler. Der Pipettierfehler in Phase III sollte geringer sein, da weniger Verdünnungsschritte im Vergleich mit Phase I notwendig sind. Eine mögliche Ursache für dieses Ergebnis ist die eingesetzte Probenmenge im ersten Verdünnungsschritt (für Phase III 125 µL und für Phase I 200 µL). Da sich der Fehler multipliziert, hat der erste Schritt die größte Auswirkung.

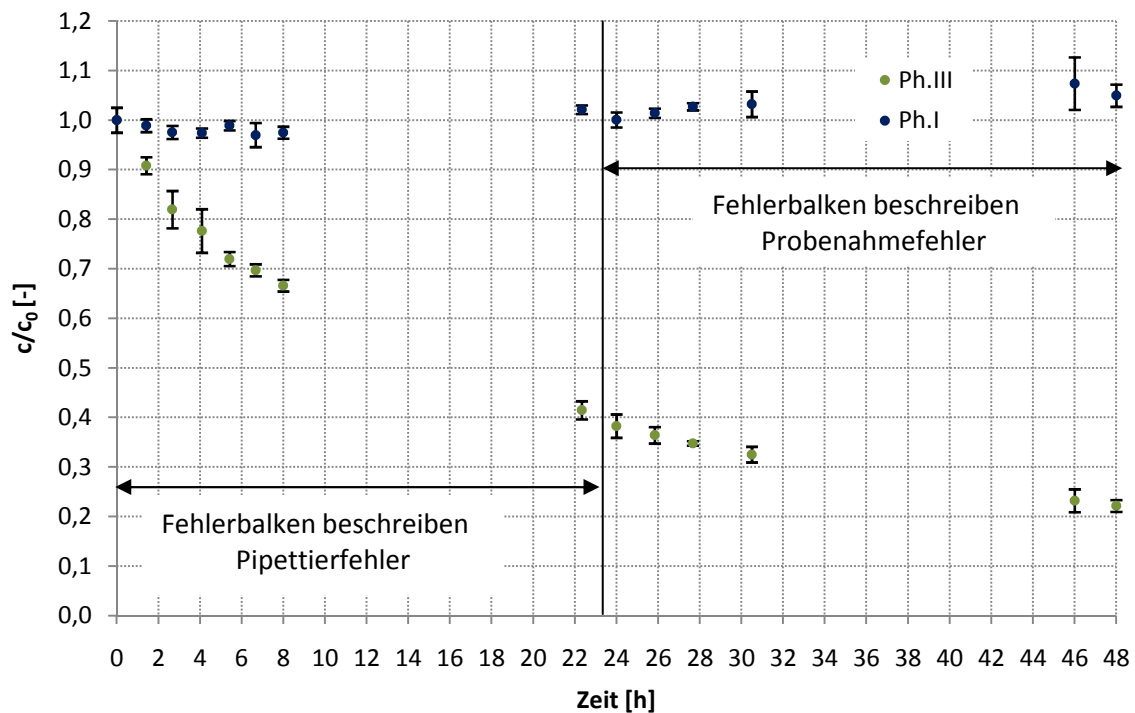


Abbildung 29: normierte Zinkkonzentration inkl. Standardabweichung versus Zeit $c_{Zn,III} = 0,4 \text{ g/L}$, $c_{Zn,I} = 95 \text{ g/L}$, $c_{H_2SO_4,I} = 40 \text{ g/L}$, $c_{DEHPA} = 35 \text{ Gew\%}$; Umgebungsdruck und -Temperatur

Berechnung der Zinkkonzentration über den pH-Wert

Im Vergleich mit der AAS Messung ergibt sich bei der Berechnung der Zinkkonzentration über den pH-Wert am ersten Tag eine 6 %-ige Abweichung bzw. am 2. Tag Abweichungen < 20 % vom Mittelwert. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der pH-Wert einen logarithmischen Verlauf hat und es daher in Bereichen höherer Protonenkonzentration zu einem Genauigkeitsverlust kommt.

Die Berechnung der Zinkkonzentration aus dem pH-Wert lässt sich nur mit erheblichen Genauigkeitsverlusten auf die Strippphase anwenden.

Osmose

Probe		Zeit	Höhe	Wasserfluss	
		[h]	[m]	[m ³ /s]	
95 g/L Zn	1	480	1,0E-03	1,16E-13	2,13E-13
	2	480	3,5E-03	4,07E-13	
	3	480	1,0E-03	1,16E-13	
55 g/L Zn	1	400	0	-	-
	2	260	0	-	

Tabelle 22: Ergebnisse Osmoseversuche

Die Zinkkonzentration wurde in den wässrigen Phasen bestimmt. Die Zinkkonzentration in der Flüssigmembran ist ein Rechenwert, welcher der Differenz zwischen der Ausgangslösung und der entsprechenden ausgeschüttelten Lösung entspricht. Die Gesamtsäurekonzentration wurde titrimetrisch bestimmt und über die pKs-Werte der Schwefelsäure rückgerechnet. Der Osmoseversuch mit einer Zinkkonzentration von 55 g/L in der Strippphase bestätigt die Ergebnisse aus vorangegangenen Versuchen. Bei der Erhöhung der Zinkkonzentration auf 95 g/L und einer HDEHPA-Konzentration von 35 Gew% wird Osmose beobachtet. Der osmotische Wasserfluss beträgt bei einer Versuchsdauer von 480 Stunden $2,13 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3/\text{h}$ (siehe Tabelle 22). Das Ergebnis deckt sich mit den theoretischen Grundlagen, wonach der osmotische Fluss aufgrund der Abhängigkeit von der Teilchenanzahl (der Zink- und Sulfationen) bei höher konzentrierten Lösungen stärker ausgeprägt ist.

Verteilungsgleichgewicht

Tabelle 23: Ergebnisse Verteilungsgleichgewicht

		$C_{\text{Zn,wässrig}}$	Stabw.	Stabw.	pH-Wert	$C_{\text{Zn,org}}$	Ver- teilungs- koeffizient D_i
		[g/L]	[g/L]	[%]	[-]	[g/L]	[-]
95 g/L Zn als ZnSO_4 + 40 g/L H_2SO_4	ausgeschüttelt	94,59	12,41	13,1	0,187	5,34	0,06
	Ausgangslösung	99,94	9,13	9,1	0,385		
55 g/L Zn als ZnSO_4 + 40 g/L H_2SO_4	ausgeschüttelt	59,26	6,16	10,4	0,297	3,96	0,07
	Ausgangslösung	63,22	0,99	1,6	0,385		
Ph.I am Ende des Kopplungsversuches 3 38,2 g/L Zn + 150 g/L H_2SO_4	ausgeschüttelt	48,94	1,05	2,1	-0,182	2,41	0,05
	Ausgangslösung	51,34	6,24	12,1	-0,188	0,00	

In der Tabelle 23 sind die ermittelten Verteilungskoeffizienten der untersuchten Lösungen an der Phasengrenze II/I dargestellt

Aus den Werten für den Verteilungskoeffizienten geht hervor, dass nahezu das gesamte Zink an der Phasengrenze II/I in die Strippphase reextrahiert wird.

Erwartungsgemäß nimmt der Verteilungskoeffizient der Lösung beim niedrigsten pH-Wert, den kleinsten Wert an. Da die beiden Kopplungsausgangslösungen denselben Ausgangs-pH-Wert haben, sollte laut Tendenz des Literaturphasendiagramms, der Verteilungskoeffizient im Falle der höher konzentrierten Lösung kleiner sein. Diese Tendenz konnte bestätigt werden [41].

Einfluss des Elektrodenabstandes

Tabelle 24: Ergebnisse - Einfluss des Elektrodenabstandes

Versuch	Elektroden- abstand	Mittlere Zellspannung	Elektrolysedauer	Abgeschiedene Menge	Stromausbeute
	[cm]	[V]	[s]	[g]	[%]
1	1,7	4,132	591	0,45	96,45
2	3,7	5,263	590	0,44	94,47
3	5,5	6,262	591	0,43	92,17

Die in Tabelle 24 zusammengefassten Ergebnisse zeigen, dass eine Verringerung des Elektrodenabstandes um 1 cm eine 1 %-ige Verbesserung der Stromausbeute zur Folge hat.

Die mittlere Zellspannung und die Stromausbeute zeigen eine lineare Abhängigkeit vom Elektrodenabstand (vgl. Abbildung 30). Die Protonenkonzentration in der Lösung und damit die Leitfähigkeit der Lösung steigt und der Widerstand der Lösung verkleinert sich.

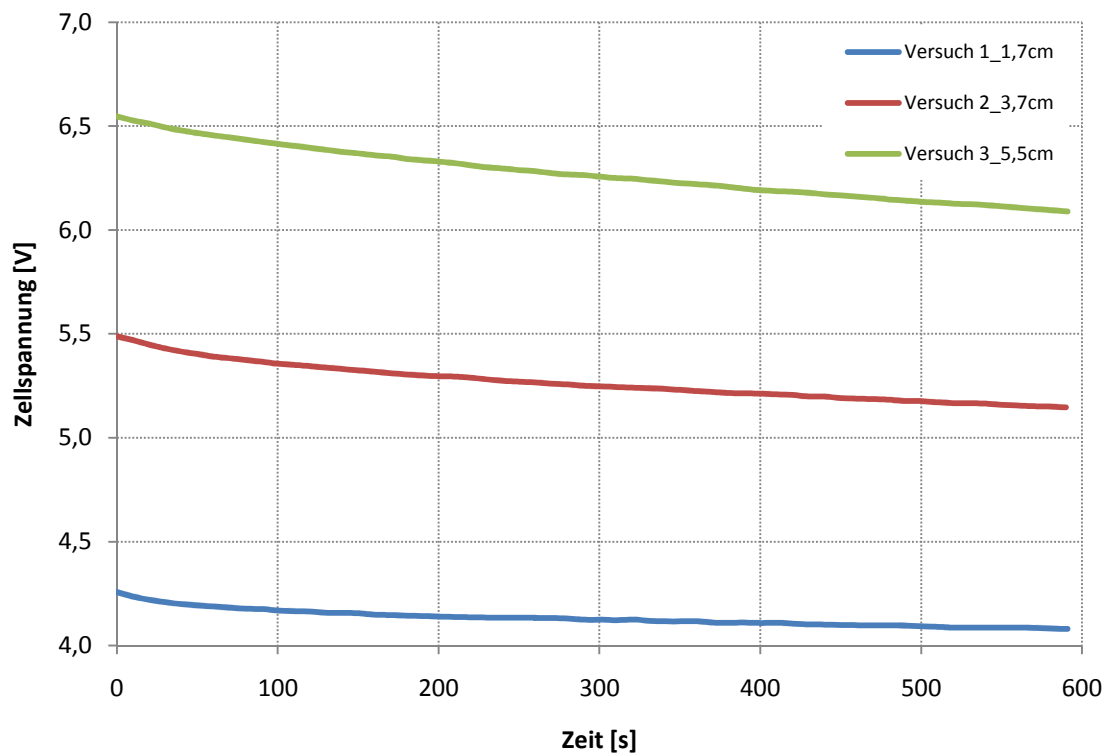


Abbildung 30: Zellspannung versus Elektrolysedauer; Variation des Elektrodenabstandes; Umgebungsdruck und -temperatur

Batch-Versuche

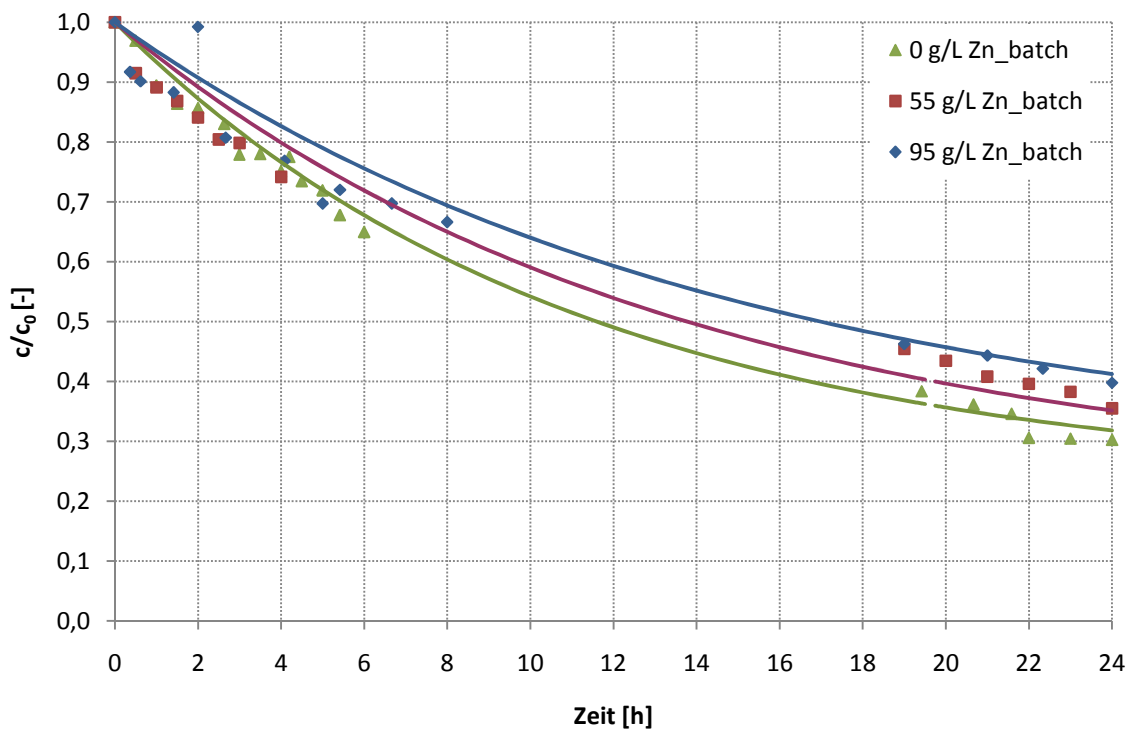


Abbildung 31: Batchversuche normierte Zinkkonzentration versus Zeit in Phase III versus Zeit, $c_{Zn,III} = 0,4 \text{ g/L}$, $c_{Zn,I} = 0; 55; 95 \text{ g/L}$, $c_{H_2SO_4,I} = 40 \text{ g/L}$, $c_{DEHPA} = 35 \text{ Gew\%}$; $V_{III} = 75 \text{ ml}$; $V_I = 75 \text{ ml}$, Umgebungsdruck und – Temperatur;

In Abbildung 31 sind die Ergebnisse der Batchvorversuche mit einem Feed- und Strippphasenvolumen von 75 mL dargestellt. Es konnte gezeigt werden, dass trotz der hohen Zinkausgangskonzentration (95 g/L Zn und 55 g/L Zn) in der Strippphase die Abtrennung aus der Feedphase möglich ist. Wenn in der Strippphase kein Zink vorliegt und die Reextraktion in 40 g/L Schwefelsäure erfolgt, können 70 % des Zinks abgetrennt werden. Bei einer für die Elektrolyse notwendigen Anfangskonzentration von 95 g/L Zink und 40 g/L H_2SO_4 in der Strippphase konnten im gleichen Zeitintervall um 10 % bzw. im „55 g/L Zn-batch“-Versuche um 5 % weniger als im „0 g/L Zn_batch“-Versuch aus der Feedphase extrahiert werden.

Die Konzentrationsverläufe zeigen das erwartete Ergebnis, wonach die Extraktionsgeschwindigkeit auch vom Verteilungskoeffizienten an der Grenzfläche II/I abhängt und zu nachweisbaren Unterschieden in der Extraktion aus der Feedphase (Phase III) führt. In allen drei Versuchen beträgt der berechnete Start-pH-Wert der Strippphase 0,38. Durch die unterschiedlichen Zinkkonzentrationen ergeben sich Unterschiede im Verteilungskoeffizienten (siehe Tabelle 23), die sich in den Ergebnissen widerspiegeln. Im „0 g/L Zn_batch“-Versuch erfolgte die Konzentrationsbestimmung auch in der Strippphase, nach 24 Stunden können 120

mg/L Zink bzw. nach 94 Stunden 214,8 mg/L Zink nachgewiesen werden. Innerhalb von 94 Stunden werden somit 51,8 % des Zinks in die Stripphase reextrahiert.

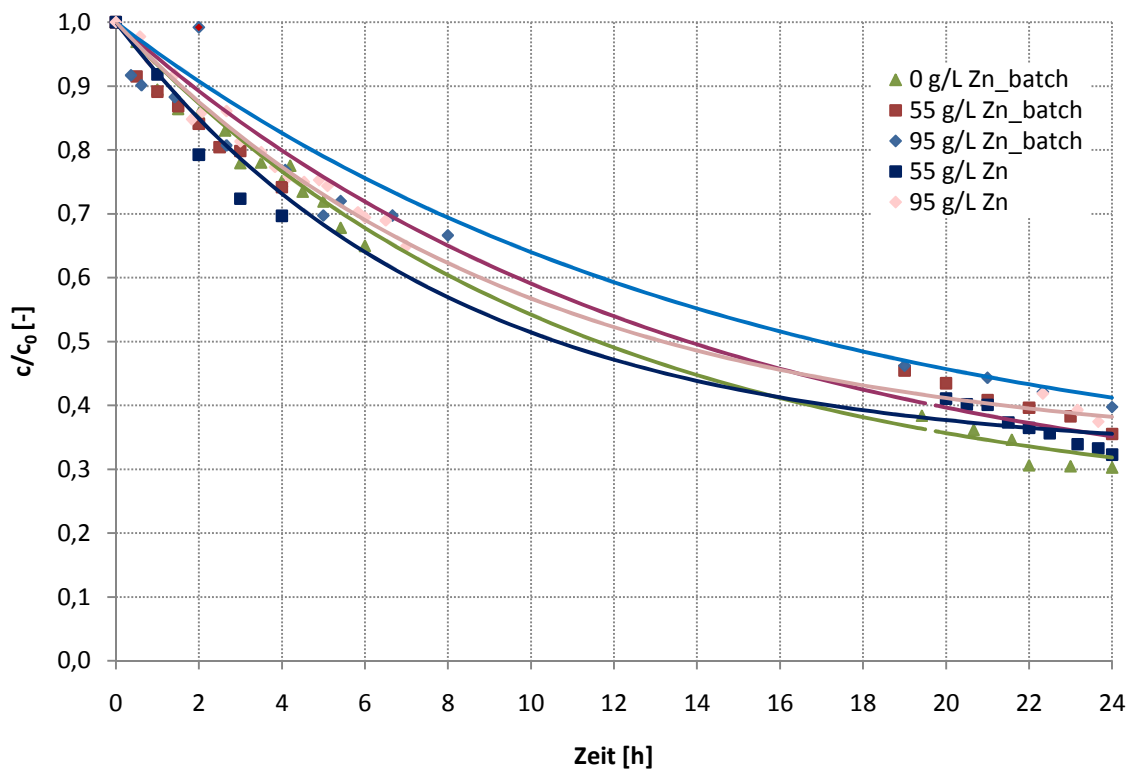


Abbildung 32: normierte Zinkkonzentration in Phase III versus Zeit bei verschiedenen Stripphasenvolumen; Fit für 24h , $c_{Zn,III} = 0,4$ g/L, $c_{Zn,I} = 0$; 55; 95 g/L, $c_{H_2SO_4,I} = 40$ g/L, $pH_{Phase I} = 0,62$; $c_{DEHPA} = 35$ Gew%; Umgebungsdruck und -temperatur

Abbildung 32 zeigt die Versuche mit einem Stripphasenvolumen von 75 mL („0 g/L Zn_batch“- , „55 g/L Zn_batch“- und „0 g/L Zn_batch“-Versuch) im Vergleich mit den Versuchen, bei denen das Stripphasenvolumen 477 mL war („55 g/L Zn“- und „95 g/L Zn“-Versuch).

Durch die Vergrößerung des Stripphasenvolumens von 75 mL auf 477 mL und unter Berücksichtigung der in Tabelle 26 angegebenen Versuchsfehler, wird Zink mindestens im selben Ausmaß abgetrennt. Somit konnte gezeigt werden, dass auch unterschiedliche Strip- und Feedphasenvolumina die Extraktion von Zink nicht beeinflussen.

Die Versuche mit 55 g/L Zink und 95 g/L Zink in der Stripphase bestätigen die Resultate der Batch-Vorversuche (siehe Abbildung 31). Mit 55 g/L Zink in der Stripphase kann nach 24 h um 5 % mehr Zink abgetrennt werden, als mit einer Ausgangskonzentration von 95 g/L Zink in der Stripphase.

Ergebnisse der Kopplungsversuche

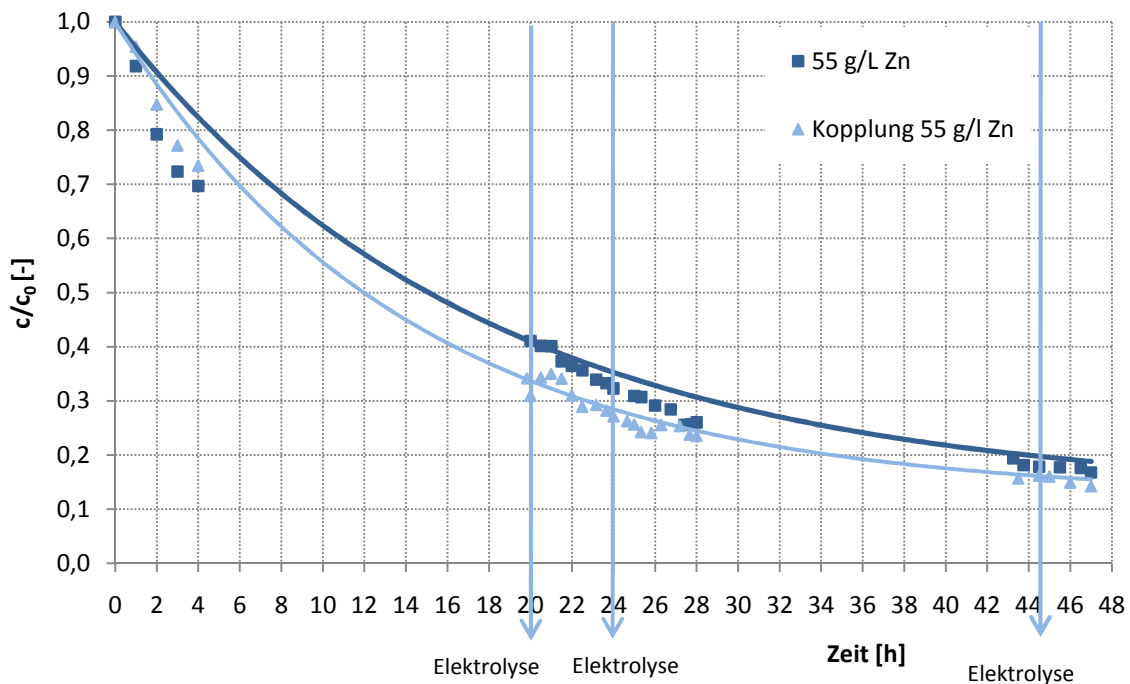


Abbildung 33: 55 g/L Zn- Kopplungsversuch und -Vorversuche; normierte Zinkkonzentration in Phase III versus Zeit bei unterschiedlichen Stripphasenvolumen, $c_{Zn,III} = 0,4 \text{ g/L}$, $c_{Zn,I} = 55 \text{ g/L}$, $c_{H_2SO_4,I} = 40 \text{ g/L}$, $pH_{Phase I} = 0,62$, $c_{DEHPA} = 35 \text{ Gew\%}$; Umgebungsdruck und -Temperatur,

Im Kopplungsversuch mit 55 g/L Zink in der Strippphase wurde durch dreimaliges Elektrolysieren die Zinkmenge abgeschieden, die im Vergleichsversuch („0 g/L Zn_batch“-Versuch) im gleichen Zeitraum in die Strippphase extrahiert wurde. Gleichzeitig wurden die durch die Regeneration von HDEHPA verbrauchten Protonen, durch anodische Oxidation von Wasser nachgebildet. Die jeweiligen Elektrolysezeitpunkte werden durch Pfeile in Abbildung 33 dargestellt und beziehen sich nur auf den Kopplungsversuch.

Es konnte gezeigt werden, dass die Kopplung der FMP mit der Elektrolyse über einen externen Elektrolysekreislauf möglich ist. Im Elektrolysekreislauf ist der Elektrolyt gleichzeitig die Strippphase. Durch das Zuschalten der Elektrolyse wird zumindest die gleiche Zinkmenge im selben Zeitintervall aus der Feedphase extrahiert. Nach 24 h werden $68 \pm 7 \%$ des Zinks extrahiert.

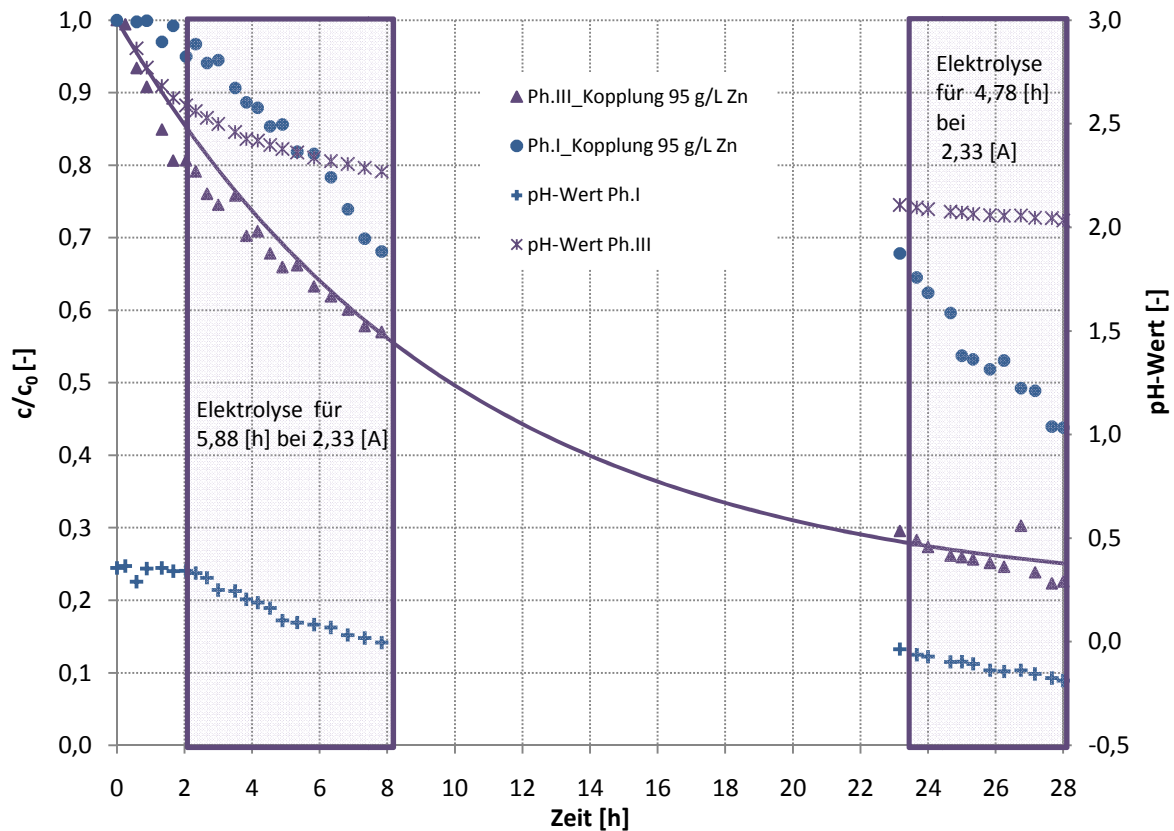


Abbildung 34: 95 g/L Zn-Kopplungsversuch; normierte Zinkkonzentration in Phase III und I versus Zeit,
 $c_{Zn,III} = 0,4 \text{ g/L}$, $c_{Zn,I} = 95 \text{ g/L}$, $c_{H_2SO_4,I} = 40 \text{ g/L}$, $pH_{Phase I} = 0,62$, $c_{DEHPA} = 35 \text{ Gew\%}$;
Umgebungsdruck und -temperatur,

In Abbildung 34 sind die Ergebnisse des Kopplungsversuches mit 95 g/L Zink in der Strippphase dargestellt. Im Versuch wurde die Elektrolyse für insgesamt 10,7 Stunden mit der FMP gekoppelt. Die Ergebnisse zeigen, dass Zink auch bei längerer Elektrolysedauer aus der Feedphase extrahiert werden kann. Der Verlauf der extrahierten Zinkmenge entspricht dem Mittelwert dreier Messungen. Dies führt zu einem Versuchsfehler von 10,94 % für Phase III und 4,4 % für Phase I.

Zusätzlich sind die pH-Wert-Verläufe der Strippphase und Feedphase dargestellt. Der pH-Wert der Strippphase wird über die freie Säure titrimetrisch bestimmt. Die Änderung der freien Säure wird in pH-Äquivalenten unter Berücksichtigung der pKs-Werte der Schwefelsäure ausgedrückt. Der pH-Wert in der Strippphase sinkt durch die in der Elektrolyse gebildeten Protonen von 0,35 auf -0,19. Der pH-Wert der Feedphase beträgt am Ende des Versuches ca. 2 und der Verlauf korreliert mit der extrahierten Zinkmenge. Die durch die kathodische Abscheidung hervorgerufene lineare Zinkabnahme ist für die Dauer der Elektrolyse deutlich zu erkennen.

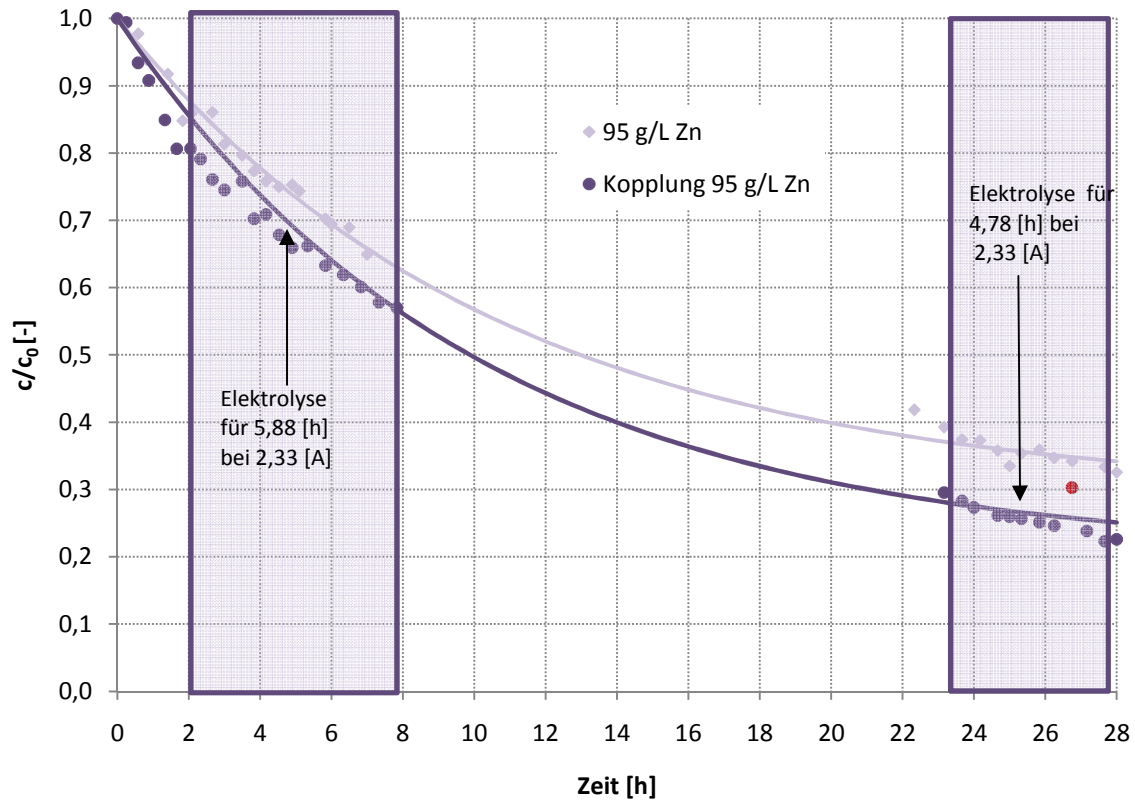


Abbildung 35: 95 g/L Zn- Kopplungsversuch und –Vorversuche ohne Elektrolyse; normierte Zinkkonzentration in Phase III versus Zeit bei unterschiedlichen Stripphasenvolumen; $c_{Zn,III} = 0,4 \text{ g/L}$, $c_{Zn,I} = 95 \text{ g/L}$, $c_{H_2SO_4,I} = 40 \text{ g/L}$, $pH_{Phase I} = 0,62$; $c_{HDEHPA} = 35 \text{ Gew\%}$; Umgebungsdruck und –temperatur,

Abbildung 35 zeigt den Kopplungsversuch mit 95 g/L Zink in der Strippphase und den entsprechenden Vergleichsversuch ohne Elektrolyse. Die Dauer der Elektrolyse ist in der Abbildung 36 durch Rechtecke gekennzeichnet. Der Vergleich der beiden Versuche zeigt, dass durch die Zuschaltung der Elektrolyse für insgesamt 10,7 h die Extraktion von Zink aus der Feedphase nicht nur möglich ist, sondern auch signifikant verbessert wird.

Aus den Konzentrationsverläufen ist zu erkennen, dass das treibende Gefälle durch die Senkung des pH-Wertes und der Zinkabnahme in der Strippphase vergrößert wird, und eine gesteigerte Zinkextraktion zur Folge hat. Durch die Elektrolyse wird das maximale treibende Gefälle an der Phasengrenze II/I über die gesamte Versuchsdauer aufrecht erhalten.

Nach 28 h beträgt die Stripphasenzinkkonzentration 42,9 g/L und es verbleiben 23 % der Zinkausgangskonzentration in der Feedphase. Die Verbesserung ist einerseits auf die pH-Wert Senkung und andererseits auf die Zinkabscheidung zurückzuführen.

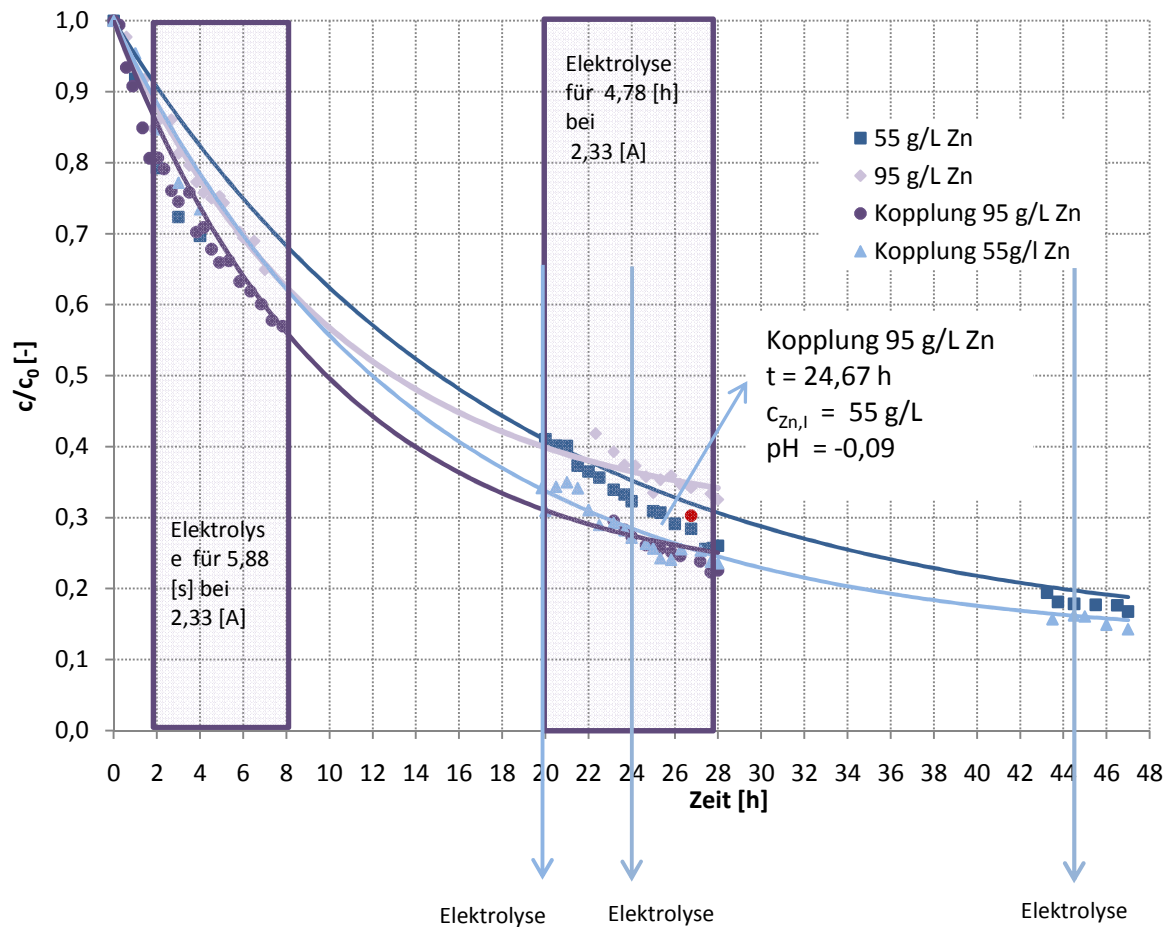


Abbildung 36: 95 g/L und 55 g/L Zn- Kopplungsversuche und Vorversuche ohne Elektrolyse; normierte Zinkkonzentration in Phase III versus Zeit bei gleichen Stripphasenvolumen, $c_{Zn,III} = 0,4 \text{ g/L}$, $c_{Zn,I} = 95; 55 \text{ g/L}$, $\text{pH}_{\text{Phase I}} = 0,62; c_{\text{HDEHPA}} = 35 \text{ Gew\%}$; Umgebungsdruck und -temperatur

In Abbildung 36 werden die Kopplungsversuche mit 95 g/L Zn und 55 g/L Zn in der Strippphase und die entsprechenden Vergleichsversuche ohne Elektrolyse miteinander verglichen. Es konnte gezeigt werden, dass die Kopplung von FMP und Elektrolyse möglich ist.

Sowohl durch eine kurze Elektrolysedauer von wenigen Sekunden, als auch durch eine Elektrolysedauer von 10,7 Stunden konnte Zink zumindest im selben Ausmaß aus der Feedphase extrahiert werden wie in den Vergleichsversuchen ohne Elektrolyse („55 g/L Zn“- und „95 g/L Zn“-Versuch).

Nach 24,67 h und einem pH-Wert von -0,09 wird die für das Anacondaverfahren übliche Endkonzentration von 55 g/L Zink auch im Kopplungsversuch mit einer Zinkausgangskonzentration von 95 g/L erreicht. Zu diesem Zeitpunkt schneiden sich die Kurven der beiden Kopplungsversuche (siehe Abbildung 36).

Tabelle 25: Zinkkonzentration der Kopplungsversuchen nach $t = 24,76$ h

Zinkkonzentration nach $t = 24,67$ h bei $c_{Zn,I} = 55$ g/L			
Kopplungsversuch	$c_{Zn, Ph.III}$ gemessen		pH-Wert
	[g/l]	normiert [-]	[-]
55 g/L Zn	114,10	0,26	0,385
95 g/L Zn	111,73	0,26	-0,09

In jedem der beiden Kopplungsversuche (55 und 95 g/L Zn Kopplung), liegt nach 24,76 Stunden dieselbe Zinkkonzentration in Phase I vor und der Unterschied beschränkt sich auf den pH-Wert. Wie aus der Tabelle 25 ersichtlich ist, hat bei dieser Zinkkonzentration eine weitere pH-Wert Erniedrigung keinen Einfluss auf die abgetrennte Zinkmenge in Phase III. Der Unterschied der Verteilungskoeffizienten bei diesen pH-Werten ist so gering, dass er keinen Einfluss auf den Stofftransport ausübt.

In den darauffolgenden 4 h Stunden führen weder der pH-Wert noch die durch Abscheidung hervorgerufenen Abnahme der Zinkkonzentration zu Änderungen im Stofftransport.

Nach 24 und 28 Stunden werden für beide Kopplungsversuche unter Berücksichtigung der Standardabweichung die gleichen Zinkkonzentrationen gemessen.

In nachfolgender Tabelle 26 sind die gemessenen Konzentrationen und die mittlere Standardabweichung der einzelnen Versuche aufgelistet.

Tabelle 26: Ergebnisse der Vor- und Kopplungsversuche nach $t = 24$ h

Versuch	$C_{Zn,III}$ normiert [-]			Mittlere Standardabweichung [%]
	nach $t = 24$ h	nach $t = 28$ h	nach $t = 47$ h	
0 g/L Zn_batch	0,30	-	-	3,61
55 g/L Zn_batch	0,36	-	-	3,47
95 g/L Zn_batch	0,40	-	-	3,77
55 g/L Zn	0,32	0,26	0,17	2,70
95 g/L Zn	0,37	0,33	-	3,38
Kopplung 55 g/L Zn	0,27	0,24	0,14	6,79
Kopplung 95 g/L Zn	0,27	0,23	-	10,94

Tabelle 27: Auswertung Elektrolyse – 95 g/L Kopplungsversuch; Ergebnisse der Einzelversuche sowie deren Mittelwert

Auswertung	Kopplungsversuche - 95 g/L Zink			
	1	2	3	MW
Zeit [h]	10,66	10,51	10,53	10,57
Zeit [s]	38360	37850	37916	38042
Mittlere Stromdichte _{ist} [A/m ²]	335	335	335	335
Stromstärke [A]	2,33	2,33	2,33	2,33
Zellspannung _{Stromlos} [V]	1,19	1,52	1,59	1,43
Zellspannung _{Beginn} [V]	3	3	3,4	3,4
Zellspannung _{Ende} [V]	3,073	2,93	2,95	2,99
Mittlere Zellspannung [V]	3,09	3,09	3,08	3,09
pH-Wert Ph.III _{Beginn Elektrolyse} [-]	5,60	2,70	2,68	3,66
pH-Wert Ph.III _{Ende Elektrolyse} [-]	2,03	2,10	2,1	2,1
pH-Wert Ph.I _{Beginn Elektrolyse} [-]	0,34	0,34	0,36	0,35
pH-Wert Ph.I _{Ende Elektrolyse} [-]	-0,19	-0,20	-0,19	-0,19
Mittlere Badtemperatur [°C]	25,8	25,51	27,6	26,3
Ende [Zn] [g/L]	41,9	41,81	38,2	40,6
Ende [Zn] [mol/L]	0,6	0,64	0,6	0,6
Ende [H ₂ SO ₄] [g/L]	150,0	152,7	150,0	150,9
Ende [H ₂ SO ₄] [mol/L]	1,5	1,56	1,5	1,5

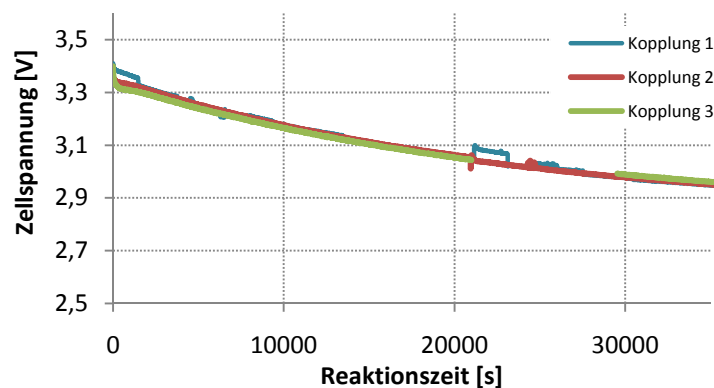


Abbildung 37: Zellspannung versus Zeit - Elektrolyse des Kopplungsversuches, $T_{\text{Elektrolyt}} = 26 \text{ °C}$, $c_{\text{Zn,I,Anfang}} = 95 \text{ g/L}$, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4,\text{I,Anfang}} = 40 \text{ g/l}$ Umgebungsdruck und -temperatur

Tabelle 28: Ergebnisse Elektrolyse – 95 g/L Zn Kopplungsversuch, Reaktionstechnische Größen

Auswertung	Kopplungsversuche			
	1	2	3	MW
[H ⁺] _{titriert} produziert durch Elektrolyse [mol/L]	2,21	2,31	2,27	2,26
Abgeschiedene Masse soll [g]	30,27	29,88	29,93	30,03
Abgeschiedene Masse ist [g]	26,66	26,71	27,85	27,07
β Stromausbeute Kathode [%]	88,06	89,39	93,04	90,17
Stromausbeute Anode über Protonen [%]	98,82	93,90	110,34	101,02
A_E Energieausbeute [%]	33,82	43,91	47,90	41,87
ω_{spez} spezifische Energieausbeute [kWh/kg]	2,88	2,84	2,71	2,81

In Tabelle 28 zeigt sich, dass die drei galvanostatisch durchgeführten Elektrolyseversuche reproduzierbare Ergebnisse liefern. Zusätzlich zu den in den Tabellen 27 und 28 dargestellten Ergebnissen wurde die spezifische Leitfähigkeit der am Ende der Elektrolyse vorliegenden Lösung (Strippphase) bestimmt. Der genaue Wert der Leitfähigkeit war nicht zugänglich, da dieser über den Arbeitsbereich des Leitfähigkeitsmessgeräts von 3 S/m lag. Die Steigerung der Leitfähigkeit auf über 3 S/cm ist auf die produzierten Protonen im „Kopplung 95 g/L Zn“-Versuch zurückzuführen. Betrachtet man die Leitfähigkeit der Ausgangslösungen beider Kopplungsversuche (siehe Tabelle 19) so hat die 95 g/L Zn + 40 g/L H₂SO₄ Lösung eine geringere Leitfähigkeit (106,6 mS/cm) als die 55 g/L Zn Lösung + 40 g/L H₂SO₄ (120,4 mS/cm). Man kommt in einem Bereich, in dem die spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyten mit steigender Konzentration aufgrund von interionischen Wechselwirkungen sinkt.

Am Ende der Elektrolyse liegt die Zinkkonzentration bei ca 40 g/L, also bereits 15 g/L unter der Endkonzentration der technisch durchgeführten Elektrolyse. Die Schwefelsäurekonzentration wird während der Elektrolysedauer von 10,5 h ebenfalls von 40 g/L auf ca. 150 g/L gesteigert. Im technisch durchgeführten Anacondaverfahren werden 110 g/L erreicht. In der stark sauren Lösung kommt es an der Anode zur Bildung von Ozon. Die Bildung von Ozon ist gegen Ende der Elektrolyse bereits stark ausgeprägt und deutlich riechbar. Der Grund für den Abbruch der Elektrolyse liegt weniger an der niedrigen Zinkkonzentration, sondern vielmehr am niedrigen pH-Wert, der einerseits mit einer stärkeren Rückauflösung des bereits abgeschiedenen Zinks und andererseits mit einer höheren Wasserstoffentwicklung an der Kathode einhergeht. Diese zwei Faktoren, führen zu erheblichen Stromausbeuteverlusten.

Die kritischen Faktoren die durch die erhöhte Säurekonzentration hervorgerufen werden, wie Zinkauflösung und herabsetzen der Wasserstoffüberspannung, beeinflussen die Stromausbeute nicht in einem unwirtschaftlichen Ausmaß, sodass eine mittlere Stromausbeute von 90,2 % erreicht wird. Zur Kontrolle wurde die Anodenstromausbeute durch titrimetrische Bestimmung der Gesamtsäurekonzentration berechnet (siehe Gleichung (4.27)). Die Stromausbeute nimmt nach dieser Berechnungsmethode teilweise Werte über 100 % an und ist immer höher als die Stromausbeute, die über die abgeschiedene Zinkmenge bestimmte wurde.

Der spezifische Energieverbrauch nimmt den mittleren Wert von 2,81 kWh/kg an, wobei in der industriellen Zinkelektrolyse Werte von 3 - 3,5 kWh/kg erreicht werden (Zellspannung = 3,3 - 3,6 V). [19].

5.7 Zusammenfassung

Die Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen ist eine vielversprechende Alternative zu den gängigen Methoden der Schwermetallabtrennung aus Abwässern, allen voran der Fällung mit anschließender Deponierung.

Durch die Kombination der Flüssigmembranpermeation mit der Elektrolyse ist es möglich Zink und andere Schwermetalle zu recyceln bzw. in Reinform darzustellen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die FMP mit gestützten Membranen mit der Elektrolyse kombiniert. Ziel war es festzustellen, ob die Zinkextraktion aus der Feedphase durch die Kombination der beiden Trennverfahren beeinflusst wird.

Weiters sollte abgeklärt werden, ob das Anion in der Feedphase und unterschiedliche Säuren in der Strippphase einen Einfluss auf den Stofftransport von Zink ausüben. Aus der industriellen Elektrolyse ist bekannt, dass unter anderem die Schwermetallionen Cu^{2+} , Ni^{2+} und Fe^{2+} beim Vorliegen im Elektrolyten die Wasserstoffüberspannung senken beziehungsweise zur Wiederauflösung des bereits abgeschiedenen Zinks führen.

In allen Versuchen wurde der Ionentauscher HDEHPA mit einer Konzentration von 35 Gew% in SST als Membranphase verwendet.

Einfluss unterschiedlicher Anionen auf den Stofftransport

In dieser Versuchsreihe lag Zn^{2+} mit unterschiedlichen Anionen in der Feedphase vor. Die Gegenionen waren Sulfat, Acetat und Chlorid, als Strippsäuren kamen Schwefelsäure, Essigsäure und Salzsäure zum Einsatz. Der berechnete pH-Wert der 75 Gew%-igen Essigsäure war 1,83. Wurde als Strippphase Schwefel- und Salzsäure verwendet betrug der pH-Wert 0,62. Die nachfolgend diskutierten Resultate entsprechen den Werten nach einer Versuchsdauer von 24 h.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei gleicher Matrix in Feed- und Strippphase 70 % des Zinks abgetrennt werden. Bei der Kombination von unterschiedlichen Anionen in Phase III und I wurden folgende Kreuzversuche durchgeführt: „ $\text{Ac}^-/\text{SO}_4^{2-}$ “, „ $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ “ sowie „ $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ac}^-$ “, das erst genannte Anion entspricht dem Anion in der Strippphase. Der „ $\text{Ac}^-/\text{SO}_4^{2-}$ “-Versuch, mit Essigsäure in der Strippphase und Zinksulfat in der Feedphase, hat gegenüber dem „ Ac^-/Ac^- “-Versuch eine Verringerung der abgetrennten Zinkmenge um 20 % zur Folge. Die umgekehrte Kombination der Gegenionen im „ $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ac}^-$ “-Versuch, Schwefelsäure in der Strippphase und

Zinkacetat in der Feedphase, führt zur größten extrahierten Zinkmenge. Nach 24 h befinden sich 23 % des zu Beginn vorliegenden Zinks in der Feedphase.

Die Versuche, in denen Chlorid beziehungsweise Sulfat sowohl in der Feed- als auch in der Strippphase verwendet wurden, führen zu einer 29 %-igen Anreicherung des Zinks in der Strippphase. Durch Kombination der beiden Gegenionen Cl^- und SO_4^{2-} , wird mit Sulfat als Gegenion in der Feedphase und Salzsäure in der Strippphase mit 63 % die geringste Zinkmenge extrahiert. In der Strippphase werden 37 % des zu Beginn vorliegenden Zn^{2+} reextrahiert.

Bei den Kreuzversuchen, in denen Salzsäure als Strippssäure mit Sulfat als Gegenion in der Feedphase verwendet wurde, werden im Vergleich mit der Kombination von Schwefelsäure und Acetat als Anion in der Feedphase, um 6 % mehr Zink reextrahiert. Die Verbesserung der Reextraktion kann auf die größere Säurestärke der Salzsäure im Vergleich zur H_2SO_4 zurückgeführt werden.

Die Versuche zeigen, dass die Anzahl der Zinkanionen in der Feedphase keinen Einfluss auf den Stofftransport ausübt. Die Berechnung des Stoffdurchgangskoeffizienten wurde mit vier Methoden durchgeführt, bei allen Methoden nimmt der berechnete Stoffdurchgangskoeffizient Werte in der Größenordnung von 10^{-6} m/s an.

Selektivität des Ionentauschers HDEHPA

Kupfer, Eisen und Nickel gelten bei der Zinkelektrolyse als Störionen. Bei der Kombination von Flüssigmembranpermeation und Elektrolyse ist die selektive Abtrennung eines Metallions daher notwendig. Es wurde die Selektivität des Ionentauschers HDEHPA gegenüber den Metallionen Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} und Zn^{2+} bestimmt.

Bei der Untersuchung der einzelnen Metallionen konnte Eisen mit 23 % und Kupfer mit 19 % abgetrennt werden. In der Strippphase erfolgt eine Anreicherung des Kupfers mit 10 %, das extrahierte Eisen verbleibt in der Membranphase. Beim Vorliegen von Zink und Kupfer bzw. Zink und Nickel in der Feedphase wird selektiv Zink abgetrennt. Liegen Zink und Eisen in der Feedphase vor, werden 12 % des Eisens extrahiert. Eisen wirkt in diesem Versuch als Promoter des Transportes, mit 31 % reextrahiertem Zink wird die größte Wiederfindungsrate beobachtet. Alle anderen Versuche führen zu einer Zinkanreicherung zwischen 20 – 27 %.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} und Fe^{2+} in der Feedphase, wird Zink selektiv abgetrennt. In diesem Versuch werden 41 % des Zinks extrahiert und damit um 11 % weniger als im Zink-Nullversuch.

Da keines der untersuchten Störionen im Kombinationsversuch in die Strippphase, und damit in den Elektrolyten gelangten, schaffen die erhaltenen Ergebnisse optimale Bedingungen um bei der Elektrolyse hohe Ausbeuten zu gewährleisten.

Kombination Elektrolyse und FMP

Bei der Kombination von Elektrolyse und Flüssigmembranpermeation galt es abzuklären, ob die Kopplung möglich ist und ob eine Änderung des pH-Wertes in der Strippphase die Zinkabtrennung beeinflusst.

In der Feedphase betrug die Zinkkonzentration 0,400 g/L ($V = 0,075$ L). Je nach Kopplungsversuch wurden 40 g/L Schwefelsäure und entweder 95 g/L Zn oder 55 g/L Zn in der Stripphase eingesetzt ($V = 0,477$ L). Die Zinkkonzentration entsprach der Anfangs- und Endkonzentration des technisch angewendeten Anaconda-Zinkelektrolyseverfahrens. Im Kopplungsversuch mit 95 g/L Zn in der Strippphase wurde der pH-Wert durch die Oxidation von Wasser an der Anode auf $\text{pH} = -0,2$ gesenkt. Im Kopplungsversuch mit 55 g/L Zn in der Stripphase wurde nur das reextrahierte Zink abgeschieden.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Kopplung möglich ist und zumindest gleich viel Zink abgetrennt wird wie in den Vergleichsversuchen ohne Elektrolyse.

Im Kopplungsversuch mit einer Ausgangskonzentration von 95 g/L Zink in der Strippphase wird die Extraktion signifikant gesteigert. Das Ergebnis zeigt, dass Änderungen im Stripphasen-pH-Wert auf die Extraktion aus der Feedphase rückwirken.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Grundlagen für die Kombination der Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen mit der Elektrolyse untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass eine Kombination nicht nur möglich ist, sondern dadurch die Zinkabtrennung verbessert werden kann. Weiters ist der Einsatz von HDEHPA als selektiver Ionentauscher und die Verwendung unterschiedlicher Stripphasen-Säuren ein vielversprechender Ansatz für die industrielle Anwendung im Zinkrecycling.

Ausblick

Die Flüssigmembranpermeation ist eine vielversprechende Technologie mit einem breiten Anwendungsspektrum. Ziel zukünftiger Forschung ist es die Anwendung auf andere Metalle, allen voran Lithium, das im Hinblick auf die Aufarbeitung von Li-Ionen-Akkumulatoren an Interesse gewinnt, auszuweiten.

Da Industrieabwässer neben den Schwermetallen auch vermehrt Tenside enthalten, gilt es abzuklären, ob und inwieweit oberflächenaktive Stoffe die Schwermetallabtrennung durch Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen behindern.

6 Literaturverzeichnis

- [1] **Ren, Zhongqi; Zhang, Weidong; Liu, Yi; Ming, Dai Yuan und Cui, Chunhua.** New liquid membrane technology for simultaneous extraction and stripping of copper(II) from wastewater. *Chemical Engineering Science* . 2007, 62.
- [2] **Fritz, Marlene.** *Grundlagen für die industrielle Anwendung der Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen.* Dissertation; Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik; Graz , 2009.
- [3] **San Román, M. F.,** Liquid membrane technology: fundamentals and review of its applications. *Journal Chem. Technol. Biotechn.* 85, 2009, 2-10.
- [4] **Yang, X.J., Fane, A.G. und Soldenhoff, K.** Comparison of Liquid Membrane Processes for Metal Separations: Permeability, Stability, and Selectivity. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003; 392-403, 42.
- [5] **Yang, X.Y.,** Stabilization of supported liquid membranes by plasma polymerization surface coating. *Journal of membrane science.* 2000; 29-37, 168.
- [6] **Franken.** Liquid Membranes - academic exercise or industrial separation process? *Membrane Technology.* 1997; 6-10.
- [7] **Wijers, M.C.,** Supported liquid membranes modification with sulfonated poly(ether ether ketone): Permeability, selectivity and stability. *Journal of Membrane Science.* 1998; 117-130, 147.
- [8] **A., Urtiaga,** The role of liquid membranes in the selective Separation and Recovery of Zinc for the Regeneration of Cr(III) passivation baths. *Journal of membrane science.* 2010.
- [9] **Cox, Michael.** Liquid-Liquid Extraction and Liquid Membranes in the Perspective of the twenty-first century. [Buchverf.] Manuel Aguilar und José Luis Cortina. *Solvent Extraction and liquid membranes; Fundamentals and Applications in New Materials.* s.l. : CRC Press,.
- [10] **Boyadzhiev, L. und Lazarova, Z.** Liquid membranes (liquid pertraction). [Buchverf.] Noble R.D. und Stern S.A. *Membrane Separations Technology. Principles and Applications.* s.l. : Elsevier Science B.V., 1995.
- [11] **Van de Voorde, I.; Pinoy L.und De Ketelaere, R.F.** Recovery of nickel ions by supported liquid membrane (SLM) extraction. *Journal of membrane science.* 234, 2004.
- [12] **Tsakiridis, P.E. und S., Agatzini-Leonardou.** Process for the recovery of cobalt and nickel in the presence of magnesium from sulphate solutions by Cyanex 272 and Cyanex 302. *Minerals Engineering.* 17, 2004.
- [13] **Tsakiridis P.E.; Agatzini-Leonardou, S.** Solvent extraction of aluminium in the presence of cobalt, nickel and magnesium from sulphate solutions by Cyanex 272. *Hydrometallurgy* . 2005, 18; 90-97.
- [14] **Tsakiridis, P.E. und Agatzini, S.L.** Process for the recovery of cobalt and nickel in the presence of magnesium and calcium from sulphate solutions by Versatic 10 and Cyanex 272. *Minerals Engineering* . 2004, 17; 535-543.
- [15] **Alguacil, F.J., Alonso, M. und Sastre, A.M.** Facilitated supported liquid membrane transport of gold (I) and gold (III) using Cyanex 921. *Journal of membrane science.* 2005; 237-244, 252.

- [16] **Juang, Ruey-Shin, Kao, Hsiang-Chien und Wu, Wen-Hsin.** Analysis of liquid membrane extraction of binary Zn(II) and Cd(II) from chloride media with Aliquat 336 based on thermodynamic equilibrium models. *Journal of membrane science*. 2004, 2287; 169-177.
- [17] **Wang, Lijuan,** The extraction of cadmium(II) and copper(II) from hydrochloric acid solutions using an Aliquat 336/PVC membrane. *Journal of membrane science*. 2000, 176; 105-111.
- [18] **Weigel, H.** Zink-Elektrolyse. *Chemie-Ing.-Technik*. 1964, Bd. 36, 6.
- [19] **Schmidt, Volkmar M.** *Elektrochemische Verfahrenstechnik*. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & KGaA, 2003. 3-527-29958-0.
- [20] International Lead and Zinc Study group. [Online] <http://www.ilzsg.org/static/statistics.aspx?from=1>.
- [21] **Mager, Klaus.** Verfahrensmöglichkeiten der Zinkelektrolyse. *Chemie-Ing.-Techn.* 1973, Bd. 45, 4.
- [22] **Holleman, A.F.; Wiberg, Egon und Wiberg, Nils [Bearb.].** *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. New York : Walter de Gruyter & Co, 2005; 34. Edition; 101 Auflage. ISBN 3-11-012641-9.
- [23] **Letonja, Peter.** *Elektrochemische Redoxreaktionen in der Umwelttechnik*. Dissertation; Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik; Graz., 2004.
- [24] **Bundeskanzleramt.** RIS Rechtsinformationssystem Bundeskanzleramt. [Online] Bundeskan. [Zitat vom: 25. 11. 2010.] <http://www.ris.bka.gv.at/UI/Kontakt.aspx>.
- [25] **Hartinger, Ludwig.** *Handbuch der Abwasser und Recyclingtechnik*. München, Wien : Carl Hanser Verlag, 1991. 3-446-15615-1.
- [26] **Lieber, Hans-Wilhelm.** *Entwicklung eines Verfahrens zur elektrolytischen Rückgewinnung von Metallen aus verdünnten Abwässern*. Stuttgart : Bundesministerium für Forschung und Technologie, 1982.
- [27] **Benninghoff, Hanns.** Rückgewinnen von Metallverbindungen und Metallen in der Oberflächentechnik. *Metalloberfläche*. München : Carl Hanser Verlag, 1986.
- [28] **Schönbucher, A.** *Thermische Verfahrenstechnik - Grundlagen und Berechnungsmethoden für Ausrüstung und Prozesse*. Heidelberg : Springer-Verlag Berlin, 2002; 613.
- [29] **Habashi, F.** ; *A short history of hydrometallurgy; Hydrometallurgy* 79. 2005; 15-22.
- [30] *AICHE annual Meeting 2010; Recycling of Heavy Metal Ions with Supported Liquid Membrane*. **Noll, Hannes, Fritz, Marlene und Siebenhofer, Matthäus**. Salt Lake City, USA.
- [31] *Emulsion Liquid Membranes Part I: Phenomenon and Industrial Application*. **Draxler, J.** s.l. : Chemical Engineering and Processing, 1986; 319-329.
- [32] **Siebenhofer, Matthäus und Stehring, Peter.** *LV 667.552 Stoffaustausch mit chemischer Reaktion*. Graz : Institut für thermische Verfahrenstechnik, 2007.
- [33] **Franke, Lothar,** *Elektrochemische Technologie und Verfahrenstechnik*. Berlin : Akademie-Verlag, 1984. LSV 1205/1095.
- [34] römpp online. [Online] Georg Thieme Verlag KG. [Zitat vom:] <http://www.thieme-chemistry.com>.
- [35] **Nylén, Paul, Wigren, Nils und Joppien, Günter.** *Einführung in die Stöchiometrie*. Darmstadt : Steinkopff, 1995. ISBN 3-7985-1052-0.

- [36] **Bart, H.-J.**, The investigation of osmosis in the liquid membrane technique. Influence of key parameters. *Hydrometallurgie*. 1992, Bde. 28; 253-267.
- [37] **Davidson, Arteur W. und Mc Allister, Walter H.** Solutions of salts in pure acetic acid. III. Zinc acetate and sodium zinc acetate. *Journal of the american chemical society*. 1930, 52 (2).
- [38] **Streitwieser, Andrew, Heathcock, Clayton H. und Kosower, Edward M.** *Organische Chemie*. Weinheim : VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1994. 3-527-29005-2.
- [39] **Danesi P.R., Horwith E.P. und P.G., Rickert.** Transport of Eu³⁺ through a Bis(2-ethylhexyl)-phosphoric acid. *Seperation of Science and Technology*. 1982, Bd. 17, 9.
- [40] **Danesi, P.R., Horwitz, E.P. und P.G., Rickert.** Rate and Mechanism of Facilitated Americium(III) Transport through a Supported Liquid Membrane Containing a Bifunctional Organophosphorus Mobile Carrier. *Journal of Physical Chemistry*. 1983, Bd. 87, 23.
- [41] **Bart, H.J & Rouselle, H.P.** Microkinetics and reaction equilibria in the system ZnSO₄/D2EPHPA/isododecan. *Hydrometallurgie*. 51, 1999, Bde. 285-298.
- [42] **Martin, Mörters und Bart, Hans-Jörg.** Extraction Equilibria of Zinc with Bis(2-ethylhexyl)phosphoric Acid. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 2000, Bde. 45; 82-85, 1.
- [43] **Ullman-Autorenkollektiv.** Hydrometallurgical Zinc Production. [Buchverf.] G.) (Editor: Graf. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wanheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002.
- [44] **Winnacker, K. und Küchler, L.** Metallurgie. *Chemische Technologie*. München : Carl Hanser Verlag, 1973.
- [45] **Zierngiebl, E.:** *Einführung in die angewandte Elektrochemie*. Frankfurt : Otto Salle Verlag / Verlag Sauerländer, 1983.
- [46] **Zhang, Weidong,** Simultaneous removal and recovery of copper (II) from acidic wastewater by hollow fiber renewal liquid membrane with LIX984N as carrier. *Chemical Engineering Journal*. 2009; 230-237, 157.
- [47] **Bodner, Thomas.** *Untersuchung des Einflusses der Phasenführung auf den Stofftransport im System Zn²⁺/DEHPA/H⁺*. Graz : Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, 2008.

7 Verzeichnisse

7.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Gängige Extraktionsmittel zur Entfernung von Metallionen [9] 14

Abbildung 2: Verfahrensfliessbild Zinkelektrolyse [19]..... 22

Abbildung 3: Chemische Strukturformel der monomeren Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure..... 28

Abbildung 4: Verteilungskoeffizient D von Zink zwischen Wasser und 35 Gew% DEHPA in SST versus pH-Wert [30]. 29

Abbildung 5: Schematische Darstellung der Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen 30

Abbildung 6: Prinzip der Flüssigmembranpermeation mit dem Beispiel-Ion Zink..... 31

Abbildung 7: Schematische Darstellung des gekoppelten Stofftransportes mit Countertransport 31

Abbildung 8: Schematische Darstellung des Zweifilmmodells für die Flüssigmembran mit gestützten Membranen 33

Abbildung 10: Foto der FMP-Anlage 43

Abbildung 9: Front-, Seiten-, und 3D Ansicht des Stützkörpers [48]..... 43

Abbildung 11: Schematischer Versuchsaufbau der Kopplung 44

Abbildung 12: Elektrolysezelle 44

Abbildung 13: Versuchsaufbau der Kopplung..... 45

Abbildung 14: normierte Zinkkonzentration in Phase III versus Zeit für unterschiedliche Anionen; Versuch SO_4 : SO_4^{2-} in Phase I und III, Versuch Cl: Cl^- in Phase I und III, Cl/SO_4 : Cl^- in Phase I und SO_4 in Phase III, SO_4/Ac : SO_4^{2-} in Phase I und Ac^- in Phase III, $\text{pH}_{\text{Phase I}} = 0,62$; $c_{\text{Zn,III}} = 0,4 \text{ g/L}$, $c_{\text{Zn,I}} = 0 \text{ g/L}$, $c_{\text{DEHPA}} = 35 \text{ Gew\%}$; Umgebungsdruck und -temperatur 54

Abbildung 15: normierte Zinkkonzentration in Phase III versus Zeit für unterschiedliche Anionen; Versuch Ac/SO_4 : Ac^- in Phase I, SO_4^{2-} in Phase III, Versuch Ac/Ac : Ac^- in Phase I und III; $\text{pH}_{\text{Phase I}} = 1,823$; $c_{\text{Zn,III}} = 0,4 \text{ g/L}$, $c_{\text{Zn,I}} = 0 \text{ g/L}$, $c_{\text{DEHPA}} = 35 \text{ Gew\%}$; Umgebungsdruck und -temperatur 55

Abbildung 16: normierte Zinkkonzentration in Phase III versus Zeit mit HCl in Phase III; Versuch Cl: Cl^- in Phase I und III, Versuch Cl/SO_4 : Cl^- in Phase I und SO_4^{2-} in Phase III; $\text{pH}_{\text{Phase I}} = 0,42$ und $0,62$; $c_{\text{Zn,III}} = 0,4 \text{ g/L}$,..... 56

Abbildung 17: Kreuzversuche; normierte Zinkkonzentration in Phase III versus Zeit; Versuch Ac/SO_4 : Ac^- in Phase I und SO_4^{2-} in Phase III, Versuch Cl/SO_4 : Cl^- in Phase I und SO_4^{2-} in Phase III; Versuch SO_4/Ac : SO_4^{2-} in Phase I und Ac^- in Phase III; $c_{\text{Zn,III}} = 0,4 \text{ g/L}$, $c_{\text{Zn,I}} = 0 \text{ g/L}$, $c_{\text{DEHPA}} = 35 \text{ Gew\%}$; Umgebungsdruck und -temperatur 57

Abbildung 18: normierte Zinkkonzentration in Phase I versus Zeit für unterschiedliche Anionen bei unterschiedlichen Stripphasen-pH-Wert; $c_{\text{Zn,III}} = 0,4 \text{ g/L}$, $c_{\text{Zn,I}} = 0 \text{ g/L}$, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4,\text{I}} = 40 \text{ g/L}$, $c_{\text{DEHPA}} = 35 \text{ Gew\%}$; 58

Abbildung 19: Verteilungsgleichgewicht von Zink zwischen Wasser und DEHPA in Dodecan in Abhängigkeit vom pH-Wert 61

Abbildung 20: Versuch Cl_pH=0,62; Ermittlung der Steigung k aus der Auftragung $\ln(c/c_0)$ versus Zeit 62

Abbildung 21: Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten P 62

Abbildung 22: normierte Zinkkonzentration in Ph.I und Ph.III versus Zeit; Zink(II) und/oder Fe(II), Ni(II), Cu(II) in der Feedphase; $c_{\text{Zn, Cu, Fe, Ni, III}} = 0,4 \text{ g/L}$, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{I}} = 1 \text{ M}$, $c_{\text{DEHPA, II}} = 35 \text{ Gew\%}$; Umgebungsdruck und -temperatur 65

Abbildung 23: normierte Kupferkonzentration in Ph.I und Ph.III versus Zeit; Cu(II); Cu(II) und Zn(II); Cu(II), Ni(II), Fe(II) und Zn(II) in der Feedphase; $c_{Zn, Fe, Cu, Ni, III} = 0,4 \text{ g/L}$, $c_{H_2SO_4, I} = 1 \text{ M}$, $c_{DEHPA, II} = 35 \text{ Gew\%}$; Umgebungsdruck und -temperatur 66

Abbildung 24: Kombinationsversuch - normierte Zink-, Eisen-, Nickel-, und Kupferkonzentration in Ph.I und Ph.III versus Zeit; Zink(II) und/oder Fe(II), Ni(II), Cu(II) in der Feedphase; $c_{Zn, Cu, Fe, Ni, III} = 0,4 \text{ g/L}$, $c_{I} = 1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $c_{DEHPA} = 35 \text{ Gew\%}$; Umgebungsdruck und -temperatur 67

Abbildung 26: schematische Darstellung des Osmoseversuchs [2] 73

Abbildung 25: U-Rohraufbau Osmoseversuch 73

Abbildung 28: abgeschiedenes Zink auf Aluminiumkathoden 77

Abbildung 27: abgeschiedenes Zink 77

Abbildung 29: normierte Zinkkonzentration inkl. Standardabweichung versus Zeit $c_{Zn, III} = 0,4 \text{ g/L}$, $c_{Zn, I} = 95 \text{ g/L}$, $c_{H_2SO_4, I} = 40 \text{ g/L}$, $c_{DEHPA} = 35 \text{ Gew\%}$; Umgebungsdruck und -Temperatur 79

Abbildung 30: Zellspannung versus Elektrolysedauer; Variation des Elektrodenabstandes; Umgebungsdruck und -temperatur 81

Abbildung 31: Batchversuche normierte Zinkkonzentration versus Zeit in Phase III versus Zeit, $c_{Zn, III} = 0,4 \text{ g/L}$, $c_{Zn, I} = 0; 55; 95 \text{ g/L}$, $c_{H_2SO_4, I} = 40 \text{ g/L}$, $c_{DEHPA} = 35 \text{ Gew\%}$; $V_{III} = 75 \text{ ml}$; $V_I = 75 \text{ ml}$, Umgebungsdruck und -Temperatur; 82

Abbildung 32: normierte Zinkkonzentration in Phase III versus Zeit bei verschiedenen Stripphasenvolumen; Fit für 24h , $c_{Zn, III} = 0,4 \text{ g/L}$, $c_{Zn, I} = 0; 55; 95 \text{ g/L}$, $c_{H_2SO_4, I} = 40 \text{ g/L}$, $pH_{Phase I} = 0,62$; $c_{DEHPA} = 35 \text{ Gew\%}$; Umgebungsdruck und -temperatur 83

Abbildung 33: 55 g/L Zn- Kopplungsversuch und -Vorversuche; normierte Zinkkonzentration in Phase III versus Zeit bei unterschiedlichen Stripphasenvolumen, $c_{Zn, III} = 0,4 \text{ g/L}$, $c_{Zn, I} = 55 \text{ g/L}$, $c_{H_2SO_4, I} = 40 \text{ g/L}$, $pH_{Phase I} = 0,62$, $c_{DEHPA} = 35 \text{ Gew\%}$; Umgebungsdruck und -Temperatur, 84

Abbildung 34: 95 g/L Zn-Kopplungsversuch; normierte Zinkkonzentration in Phase III und I versus Zeit, 85

Abbildung 35: 95 g/L Zn- Kopplungsversuch und -Vorversuche ohne Elektrolyte; normierte Zinkkonzentration in Phase III versus Zeit bei unterschiedlichen Stripphasenvolumen; $c_{Zn, III} = 0,4 \text{ g/L}$, $c_{Zn, I} = 95 \text{ g/L}$, $c_{H_2SO_4, I} = 40 \text{ g/L}$, $pH_{Phase I} = 0,62$; $c_{DEHPA} = 35 \text{ Gew\%}$; Umgebungsdruck und -temperatur, 86

Abbildung 36: 95 g/L und 55 g/L Zn- Kopplungsversuche und Vorversuche ohne Elektrolyse; normierte Zinkkonzentration in Phase III versus Zeit bei gleichen Stripphasenvolumen; $c_{Zn, III} = 0,4 \text{ g/L}$, $c_{Zn, I} = 95; 55 \text{ g/L}$, $pH_{Phase I} = 0,62$; $c_{DEHPA} = 35 \text{ Gew\%}$; Umgebungsdruck und -temperatur 87

Abbildung 37: Zellspannung versus Zeit - Elektrolyse des Kopplungsversuches, $T_{Elektrolyt} = 26 \text{ }^\circ\text{C}$, 89

7.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Mögliche Extraktionsmittel für Fe, Cu, Ni und Zn [10][11] 15

Tabelle 2: Zinkverbrauch und Zinkproduktion der letzten fünf Jahre [20] 18

Tabelle 3: Verwendung von Zink (weltweit, 2001) [19] 18

Tabelle 4: Maximalkonzentration an Verunreinigungen in der Zink-Elektrolyse [23] 21

Tabelle 5: Betriebsdaten der Zinkelektrolyse aus sulfatischem Milieu [23] 23

Tabelle 6: Kenngrößen der Fällung von Zink mit NaOH [25] 24

Tabelle 7: Eigenschaften der verwendeten Membranen 47

Tabelle 8: Eingangssignalbelegung 48

Tabelle 9: Versuchsmatrix zur Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Gegenionen auf den Stofftransport	50
Tabelle 10: Zusammensetzung der Lösungen – Einfluss unterschiedlicher Zink und Säureanionen auf den Stofftransport	52
Tabelle 11: Zinkkonzentration und mittlere Standardabweichung in den Phasen nach 24 Stunden	59
Tabelle 12: Parameter zur Berechnung des Stoffdurchgangskoeffizienten	60
Tabelle 13: Zusammensetzung der Lösungen - Selektivität der organischen Phase gegenüber	63
Tabelle 14: Ergebnisse- Selektivität des Ionentauschers gegenüber	64
Tabelle 15: Zusammensetzung der Lösungen – Kopplungsversuche	70
Tabelle 16: Versuchsmatrix der FMP-Vorversuche und der Kopplungsversuche	71
Tabelle 17: Elektrolyseparameter zur Einflussermittlung des Elektrodenabstandes	74
Tabelle 18: Allgemeine Parameter der Elektrolyseversuche	75
Tabelle 19: Parameter der Kopplungsversuche	75
Tabelle 20: Elektroden des Kopplungsversuches	77
Tabelle 21: Ergebnisse - Pipettier- und Probenahmefehler	78
Tabelle 22: Ergebnisse Osmoseversuche	79
Tabelle 23: Ergebnisse Verteilungsgleichgewicht	80
Tabelle 24: Ergebnisse - Einfluss des Elektrodenabstandes	81
Tabelle 25: Zinkkonzentration der Kopplungsversuchen nach $t = 24,76$ h	88
Tabelle 26: Ergebnisse der Vor- und Kopplungsversuche nach $t = 24$ h	88
Tabelle 27: Auswertung Elektrolyse – 95 g/L Kopplungsversuch; Ergebnisse der Einzelversuche sowie deren Mittelwert.....	89
Tabelle 28: Ergebnisse Elektrolyse – 95 g/L Zn Kopplungsversuch, Reaktionstechnische Größen	89
Tabelle 29: Daten zu den Abbildungen 14, 16 und 18	100
Tabelle 30: Daten zu den Abbildungen 14 und 18	100
Tabelle 31: Daten zu den Abbildungen 15, 17, 18 und 19	100
Tabelle 32: Daten zu den Abbildungen 16 und 18	100
Tabelle 33: Daten zu den Abbildungen 14,	101
Tabelle 34: Daten zu den Abbildungen 15, 18 und 19	101
Tabelle 35: Daten zu den Abbildungen 14, 17 und 18	101
Tabelle 36: Daten zu Abbildung 25	102
Tabelle 37: Daten zu den Abbildungen 23 und 24	102
Tabelle 38: Daten zu den Abbildungen 23, 34 und 37	103
Tabelle 39: Daten zu den Abbildungen 33 und 34	103
Tabelle 40: Daten zu den Abbildungen 33, 36 und 37	103
Tabelle 41: Daten zu den Abbildungen 32 und 33	103
Tabelle 42: Daten zu den Abbildungen 32 und 33	103
Tabelle 43: Daten zu den Abbildungen 35, 36 und 37	104
Tabelle 44: Daten zu den Abbildungen 34 und 37	104
Tabelle 45: Ergebnisse der Elektrolyse – 95 g/L Kopplungsversuche.....	105
Tabelle 46: Zinkkonzentrationen der drei 95 g/L Zn Kopplungsversuche in Phase I und Phase III	106

8 Anhang

8.1 Einfluss unterschiedlicher Zinkanionen auf den Stofftransport

In nachstehenden Tabellen 30 – 35 sind die mittels AAS gemessenen und die normierten Zinkkonzentrationen aus Punkt 5.3 (Einfluss unterschiedlicher Zinkanionen auf den Stofftransport) dargestellt.

Tabelle 30: Daten zu den Abbildungen 14 und 18

SO ₄ pH=0,62				
Zeit	Phase III		Phase I	
	C _{Zn}	c/c ₀	C _{Zn}	c/c ₀
h	[mg/L]	[-]	[mg/L]	[-]
0,00	414,4	1	1,73	0,00
0,50	401,60	0,97	0,64	0,00
1,00	370,60	0,89	3,24	0,01
1,50	358,00	0,86	2,96	0,01
2,00	355,00	0,86	3,88	0,01
2,63	344,00	0,83	3,73	0,01
3,00	322,80	0,78	5,59	0,01
3,50	323,20	0,78	6,26	0,02
4,00	311,20	0,75	5,20	0,01
4,20	321,20	0,78	6,87	0,02
4,50	304,40	0,73	7,39	0,02
5,00	298,00	0,72	9,55	0,02
5,42	280,90	0,68	6,50	0,02
6,00	269,20	0,65	-	-
19,42	159,00	0,38	-	-
20,67	149,80	0,36	86,20	0,21
21,58	143,40	0,35	-	-
22,00	126,80	0,31	126,60	0,31
23,00	126,20	0,30	130,60	0,32
24,00	125,40	0,30	120,05	0,29
94,00	11,60	0,03	214,80	0,52

Tabelle 29: Daten zu den Abbildungen 14, 16 und 18

Cl ₂ pH=0,62				
Zeit	Phase III		Phase I	
	C _{Zn}	c/c ₀	C _{Zn}	c/c ₀
h	[mg/L]	[-]	[mg/L]	[-]
0,00	395,4	1	-	-
0,50	372,40	0,94	-	-
1,00	349,80	0,88	-	-
1,50	324,60	0,82	-	-
2,00	328,00	0,83	-	-
2,50	293,20	0,75	-	-
3,00	299,20	0,76	-	-
4,00	274,00	0,70	12,95	0,03
5,00	279,40	0,71	14,73	0,04
6,00	269,80	0,68	17,59	0,04
20,00	133,50	0,34	89,15	0,23
21,00	129,30	0,33	93,05	0,24
22,00	130,10	0,33	101,75	0,26
23,00	125,30	0,32	110,00	0,28
24,00	118,30	0,30	113,85	0,29

Tabelle 32: Daten zu den Abbildungen 16 und 18

Cl ₂ pH=0,41				
Zeit	Phase III		Phase I	
	C _{Zn}	c/c ₀	C _{Zn}	c/c ₀
h	[mg/L]	[-]	[mg/L]	[-]
0,00	416,80	1,00	-	-
0,50	373,80	0,90	-	-
1,00	385,60	0,92	-	-
1,50	363,60	0,87	-	-
2,00	349,60	0,84	-	-
2,50	337,40	0,81	11,60	0,03
3,00	323,40	0,78	13,40	0,03
4,00	325,60	0,78	14,20	0,03
5,00	298,40	0,73	25,70	0,06
6,00	285,20	0,70	15,40	0,04
18,00	183,40	0,43	90,60	0,21
19,00	181,00	0,43	88,60	0,21
20,00	162,40	0,38	108,00	0,25
21,00	-	-	111,90	0,27
22,00	146,70	0,35	119,80	0,29
23,00	133,90	0,32	116,70	0,28
24,00	127,70	0,31	132,10	0,32

Tabelle 31: Daten zu den Abbildungen 15, 17, 18 und 19

Ac/SO ₄ pH=1,823				
Zeit	Phase III		Phase I	
	C _{Zn}	c/c ₀	C _{Zn}	c/c ₀
h	[mg/L]	[-]	[mg/L]	[-]
0,00	438,30	1,00	-	-
0,50	406,20	0,93	-	-
1,00	384,80	0,88	-	-
1,50	370,40	0,84	-	-
2,00	363,20	0,83	-	-
2,50	350,40	0,79	-	-
3,00	342,00	0,78	3,00	0,01
4,00	333,80	0,76	9,68	0,02
5,00	317,80	0,73	7,56	0,02
6,00	305,60	0,68	6,00	0,02
18,20	228,40	0,53	22,95	0,05
19,00	219,60	0,51	12,30	0,03
20,00	215,00	0,50	7,95	0,02
21,00	214,70	0,49	17,13	0,02
22,00	217,30	0,50	20,78	0,04
23,00	213,80	0,49	19,40	0,04
24,00	215,15	0,49	19,73	0,05

Tabelle 34: Daten zu den Abbildungen 15, 18 und 19

Ac/Ac_pH=1,823				
Zeit	Phase III		Phase I	
	c _{Zn}	c/c ₀	c _{Zn}	c/c ₀
h	[mg/L]	[-]	[mg/L]	[-]
0,00	443,95	1,00	-	-
0,50	412,80	0,92	-	-
1,00	370,18	0,84	-	-
1,50	345,43	0,79	-	-
2,00	327,54	0,75	-	-
2,50	311,13	0,71	-	-
3,00	301,36	0,69	4,49	0,01
3,50	291,40	0,66	6,40	0,01
4,00	284,56	0,64	6,41	0,01
5,00	279,16	0,65	6,45	0,01
6,00	270,40	0,61	-	-
20,50	150,89	0,33	29,30	0,07
21,00	146,84	0,32	0,20	0,00
22,00	142,87	0,31	20,95	0,05
23,00	135,12	0,31	14,05	0,03
24,00	136,62	0,30	46,30	0,10

Tabelle 33: Daten zu den Abbildungen 14, 16, 17 und 18

Cl/SO₄_pH=0,62				
Zeit	Phase III		Phase I	
	c _{Zn}	c/c ₀	c _{Zn}	c/c ₀
h	[mg/L]	[-]	[mg/L]	[-]
0,00	420,80	1,00	-	-
0,50	392,40	0,93	-	-
1,00	384,40	0,91	-	-
1,50	377,60	0,90	-	-
2,00	367,20	0,87	-	-
2,50	352,40	0,84	-	-
3,00	342,20	0,81	1,85	0,00
4,00	342,60	0,81	9,98	0,02
5,00	305,20	0,73	14,00	0,03
20,17	165,50	0,39	125,45	0,30
21,00	161,50	0,38	130,30	0,31
22,00	147,70	0,35	140,75	0,33
23,00	150,40	0,36	150,55	0,36
24,00	141,80	0,34	155,95	0,37

Tabelle 35: Daten zu den Abbildungen 14, 17 und 18

SO₄/Ac_pH=0,62				
Zeit	Phase III		Phase I	
	c _{Zn}	c/c ₀	c _{Zn}	c/c ₀
h	[mg/L]	[-]	[mg/L]	[-]
0,00	431,35	1,00	-	-
0,50	396,17	0,92	-	-
1,00	377,23	0,88	-	-
1,50	360,51	0,84	-	-
2,00	337,44	0,79	-	-
2,50	341,06	0,79	-	-
3,00	332,14	0,77	3,33	0,01
4,00	312,80	0,73	4,45	0,01
5,00	325,72	0,78	7,42	0,02
20,00	103,50	0,24	118,10	0,27
20,50	-	-	111,90	0,27
21,00	117,57	0,27	115,94	0,27
22,00	110,98	0,26	121,23	0,28
23,00	95,83	0,22	138,29	0,32
24,00	96,59	0,23	134,93	0,31

8.2 Selektivität der organischen Phase gegenüber Störionen der Zinkelektrolyse

Die folgenden Tabellen 37 und 38 beziehen sich auf die Versuchsreihe unter Punkt 5.5, die die Selektivität der organischen Phase gegenüber den Störionen Kupfer, Nickel und Eisen bestimmte

Tabelle 36: Daten zu Abbildung 25

	Zn/Fe/Ni/Cu								
	Zeit	C _{Fe}		C _{Cu}		C _{Ni}		C _{Zn}	
	[h]	[mg/L]	[-]	[mg/L]	[-]	[mg/L]	[-]	[mg/L]	[-]
Phase III	0	469,13	1,00	381,88	1,00	306,19	1,00	433,91	1,00
	1	460,75	0,98	387,50	1,02	313,44	1,02	413,59	0,95
	2	456,75	0,97	378,13	0,99	310,31	0,81	393,75	0,91
	3	461,44	0,98	378,13	0,99	307,13	0,80	382,34	0,88
	20	434,44	0,93	384,38	1,01	321,00	0,84	269,53	0,62
	21	427,69	0,91	389,38	1,02	317,75	0,83	264,06	0,61
	22	424,63	0,90	388,13	1,02	321,06	0,84	258,13	0,59
	23	427,81	0,91	395,63	1,04	321,31	0,84	260,00	0,60
24	432,19	0,92	398,13	1,04	324,44	0,85	257,03	0,59	
Phase I	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1	0,79	0,00	0,09	0,00	3,94	0,01	0,63	0,00
	2	0,80	0,00	0,09	0,00	3,95	0,01	0,63	0,00
	3	0,95	0,00	0,18	0,00	3,85	0,01	8,13	0,02
	20	1,09	0,00	1,26	0,00	4,21	0,01	75,63	0,17
	21	2,73	0,01	1,29	0,00	4,85	0,01	80,16	0,18
	22	1,40	0,00	1,49	0,00	4,24	0,01	86,25	0,20
	23	0,89	0,00	1,68	0,00	4,56	0,01	100,00	0,23
24	3,26	0,01	1,75	0,00	4,44	0,01	102,66	0,24	

Tabelle 37: Daten zu den Abbildungen 23 und 24

	Zeit	Zn/Ni		Zn/Fe		Zn/Cu		Zn		Cu			
		C _{Zn}		C _{Zn}		C _{Zn}		C _{Zn}		C _{Cu}			
	[h]	[mg/L]	[-]	[mg/L]	[-]	[mg/L]	[-]	[mg/L]	[-]	[mg/L]	[-]		
Phase III	0	401,09	1,00	390,31	1,00	461,88	1,00	376,25	1,00	399,22	1,00	376,25	1,00
	1	362,50	0,90	365,31	0,95	411,41	0,89	368,75	1,03	354,53	0,89	368,75	0,98
	2	344,84	0,86	342,66	0,88	375,47	0,81	366,88	0,98	332,50	0,83	366,88	0,97
	3	319,53	0,80	334,06	0,86	357,81	0,77	351,88	0,97	315,78	0,79	351,88	0,94
	20	224,22	0,56	195,78	0,50	215,78	0,46	341,88	1,05	193,28	0,48	341,88	0,91
	21	223,59	0,56	190,47	0,49	204,84	0,44	306,88	1,01	182,19	0,46	306,88	0,82
	22	214,38	0,54	187,03	0,48	204,06	0,44	300,00	1,02	173,28	0,43	300,00	0,80
	23	214,53	0,54	177,97	0,46	195,78	0,42	301,25	1,01	162,81	0,41	301,25	0,80
24	210,94	0,53	169,84	0,44	191,56	0,41	301,25	0,99	168,13	0,42	301,25	0,80	
Phase I	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1	3,28	0,01	3,44	0,01	1,72	0,00	0,25	0,00	2,54	0,01	0,25	0,00
	2	5,31	0,01	2,34	0,01	1,56	0,00	-0,25	0,00	4,73	0,01	-0,25	0,00
	3	4,84	0,01	3,13	0,01	2,50	0,01	0,19	0,00	5,46	0,01	0,19	0,00
	20	64,84	0,16	93,13	0,24	94,06	0,20	1,13	0,00	57,86	0,15	1,13	0,00
	21	66,88	0,16	99,69	0,25	98,59	0,21	30,94	0,00	64,57	0,16	30,94	0,08
	22	72,34	0,18	116,09	0,30	107,34	0,23	24,38	0,00	69,68	0,17	24,38	0,06
	23	75,47	0,19	115,31	0,29	112,50	0,24	35,06	0,00	68,51	0,17	35,06	0,09
24	81,72	0,20	122,66	0,31	121,56	0,26	37,13	0,00	80,35	0,20	37,13	0,10	

8.3 Kombination Elektrolyse und FMP

Tabelle 40: Daten zu den Abbildungen 33, 36 und 37

Zeit h	95 g/L Zn		c/c ₀ [-]
	c _{Zn} [mg/L]	Phase III	
0,00	406,60		1,00
0,25	411,40		1,01
0,58	397,40		0,98
0,83	385,60		0,94
1,42	373,00		0,92
1,83	348,40		0,85
2,08	349,40		0,86
2,67	353,60		0,86
3,00	330,60		0,81
3,50	327,20		0,80
3,83	317,60		0,77
4,17	308,20		0,76
4,53	304,80		0,75
4,90	306,00		0,75
5,10	299,20		0,74
5,83	285,60		0,70
6,00	282,20		0,69
6,50	280,20		0,69
7,00	266,80		0,65
22,33	168,40		0,42
23,17	159,70		0,39
23,67	152,20		0,37
24,17	151,60		0,37
24,67	147,00		0,36
25,00	137,60		0,33
25,33	143,70		0,35
25,83	146,00		0,36
26,25	141,10		0,35
26,75	139,00		0,34
27,67	135,60		0,33
28,00	132,30		0,33

Tabelle 38: Daten zu den Abbildungen 23, 34 und 37

Zeit h	55 g/L Zn		c/c ₀ [-]
	c _{Zn} [mg/L]	Phase III	
0,00	436,20		1,00
1,00	400,00		0,92
2,00	345,80		0,79
3,00	316,00		0,72
4,00	304,40		0,70
20,00	178,80		0,41
20,50	174,90		0,40
21,00	174,40		0,40
21,50	162,50		0,37
22,00	158,90		0,36
22,50	155,20		0,36
23,17	147,70		0,34
23,67	144,90		0,33
24,00	140,70		0,32
25,00	134,70		0,31
25,33	133,80		0,31
26,00	126,90		0,29
26,75	123,90		0,28
27,42	111,70		0,26
27,75	115,40		0,26
28,00	116,80		0,26
43,25	82,20		0,19
43,75	79,00		0,18
44,50	77,80		0,18
45,50	77,30		0,18
46,50	76,90		0,18
47,00	73,20		0,17

Tabelle 41: Daten zu den Abbildungen 32 und 33

Zeit h	0 g/L Zn_batch		c/c ₀ [-]
	c _{Zn} [mg/L]	Phase III	
0,00	414,40		1,00
0,50	401,60		0,97
1,00	370,60		0,89
1,50	358,00		0,86
2,00	355,00		0,86
2,63	344,00		0,83
3,00	322,80		0,78
3,50	323,20		0,78
4,00	311,20		0,75
4,20	321,20		0,78
4,50	304,40		0,73
5,00	298,00		0,72
5,42	280,90		0,68
6,00	269,20		0,65
19,42	159,00		0,38
20,67	149,80		0,36
21,58	143,40		0,35
22,00	126,80		0,31
23,00	126,20		0,30
24,00	125,40		0,30
94,00	11,60		0,03

Tabelle 42: Daten zu den Abbildungen 32 und 33

Zeit h	95 g/L Zn_batch		c/c ₀ [-]
	c _{Zn} [mg/L]	Phase III	
0,00	427,96		1,00
0,37	374,80		0,92
0,62	368,40		0,90
1,42	378,28		0,88
2,00	405,60		0,99
2,67	345,65		0,81
4,08	329,00		0,77
5,00	285,00		0,70
5,42	321,92		0,72
6,67	311,76		0,70
8,00	297,84		0,67
19,00	189,00		0,46
21,00	181,20		0,44
22,33	180,18		0,42
24,00	169,88		0,40
25,83	162,12		0,38
27,67	154,48		0,36

Tabelle 39: Daten zu den Abbildungen 33 und 34

Zeit h	55 g/L Zn_batch		c/c ₀ [-]
	c _{Zn} [mg/L]	Phase III	
0,00	438,00		1,00
0,50	400,80		0,92
1,00	390,20		0,89
1,50	380,40		0,87
2,00	368,40		0,84
2,50	352,20		0,80
3,00	349,60		0,80
4,00	324,80		0,74
19,00	199,00		0,45
20,00	190,40		0,43
21,00	178,80		0,41
22,00	173,60		0,40
23,00	167,60		0,38
24,00	155,60		0,36

Tabelle 44: Daten zu den Abbildungen 34 und 37

Kopplung 55 g/L Zn			
Zeit	Phase III		
	MW c_{Zn}	c/c_0	[-]
0,00	433,20	1,00	
1,00	413,00	0,95	
2,00	366,00	0,85	
3,00	333,60	0,77	
4,00	317,60	0,73	
19,83	147,90	0,34	
20,00	133,80	0,31	
20,50	148,80	0,34	
21,00	155,20	0,35	
21,50	148,00	0,34	
22,00	134,80	0,31	
22,50	125,50	0,29	
23,17	129,80	0,29	
23,67	122,40	0,28	
24,00	117,90	0,27	
24,67	114,10	0,26	
25,00	111,30	0,26	
25,33	102,60	0,24	
25,83	101,80	0,24	
26,30	110,90	0,26	
27,20	110,10	0,25	
27,67	103,10	0,24	
28,00	99,60	0,24	
43,50	67,80	0,16	
44,50	70,20	0,16	
45,00	69,50	0,16	
46,00	64,40	0,15	
47,00	61,60	0,14	

Tabelle 43: Daten zu den Abbildungen 35, 36 und 37

Kopplung 95 g/L Zn							
Zeit	Phase III		Phase I		Kopplung I		pH-Wert Ph.I
	MW c_{Zn}	MW c/c_0	c_{Zn}	c/c_0	pH-Wert Ph.III	[-]	
h	[mg/L]	[-]	[mg/L]	[-]	[-]	[-]	[-]
0,00	426,133	1	98562,5	1,00		5,6	0,36
0,25	423,47	0,99	98687,5	1,00			0,37
0,58	398,00	0,93	98375,0	1,00		2,9	0,29
0,88	386,93	0,91	98479,2	1,00		2,8	0,35
1,33	361,87	0,85	93562,5	0,97		2,7	0,36
1,67	343,87	0,81	95687,5	0,99		2,6	0,34
2,05	343,87	0,81	93583,3	0,95		2,6	0,34
2,33	337,33	0,79	93250,0	0,97		2,6	0,33
2,67	324,24	0,76	90750,0	0,94		2,5	0,31
3,00	317,60	0,75	93161,5	0,95		2,5	0,25
3,50	322,93	0,76	87437,5	0,91		2,5	0,24
3,83	299,47	0,70	85500,0	0,89		2,4	0,20
4,17	302,13	0,71	86687,5	0,88		2,4	0,19
4,53	289,07	0,68	82312,5	0,85		2,4	0,16
4,90	281,07	0,66	84395,8	0,86		2,4	0,10
5,33	282,13	0,66	78937,5	0,82		2,4	0,09
5,83	269,73	0,63	80395,8	0,82		2,3	0,08
6,33	263,87	0,62	75562,5	0,78		2,3	0,07
6,83	256,13	0,60	72854,2	0,74		2,3	0,03
7,33	246,53	0,58	67375,0	0,70		2,3	0,02
7,83	243,07	0,57	67145,8	0,68		2,3	0,00
23,17	126,13	0,30	66812,5	0,68		2,1	-0,04
23,67	120,80	0,28	63218,8	0,65		2,1	-0,06
24,00	116,80	0,27	61500,0	0,62		2,1	-0,07
24,67	111,73	0,26	58770,8	0,60		2,1	-0,10
25,00	110,80	0,26	52687,5	0,54		2,1	-0,10
25,33	109,53	0,26	51312,5	0,53		2,1	-0,11
25,83	107,33	0,25	50007,0	0,52		2,1	-0,14
26,25	105,20	0,25	52000,0	0,53		2,1	-0,14
26,75	129,20	0,30	47500,0	0,49		2,1	-0,14
27,17	101,87	0,24	47906,3	0,49		2,0	-0,16
27,67	95,40	0,22	42375,0	0,44		2,0	-0,18
28,00	96,53	0,23	42931,7	0,44		2,0	-0,19

Tabelle 45: Ergebnisse der Elektrolyse – 95 g/L Kopplungsversuche

Auswertung	Kopplung 1			Kopplung 2			Kopplung 3		
	1 Tag	2. Tag	Gesamt	1. Tag	2.Tag	Gesamt	1. Tag	2. Tag	Gesamt
Zeit [h]	5,88	4,78	10,66	5,82	4,69	10,51	5,83	4,70	10,53
Zeit [min]	353	287	639	349	281	631	350	282	632
Zeit [s]	21150	17200	38360	20960	16890	37850	21000	16916	37916
Mittlere Stromdichte _{ist} [A/m ²]	335	335	335	335	335	335	335	335	335
Stromstärke [A]	2,33	2,33	2,33	2,33	2,33	2,33	2,33	2,33	2,33
Zellspannung Stromlos	1,19	1,19	1,19	1,52	1,52	1,52	1,59	1,59	1,59
Zellspannung Beginn	3,4	3,1	3	3,4	3,0	3	3,4	2,99	3,4
Zellspannung Ende	3,0	3,1	3,073	3,1	2,9	2,93	3,0	2,95	2,95
Mittlere Zellspannung	3,18	2,98	3,09	3,18	2,98	3,09	3,17	2,97	3,08
pH-Wert Ph.III <small>Beginn Elektrolyse</small>	2,58	2,11	5,60	2,70	2,15	2,70	2,68	2,10	2,68
pH-Wert Ph.III <small>Ende Elektrolyse</small>	2,27	2,03	2,03	2,34	2,10	2,10	2,30	2,1	2,1
pH-Wert Ph.I <small>Beginn Elektrolyse</small>	0,34	-0,04	0,34	0,34	-0,06	0,34	0,36	-0,32	0,36
pH-Wert Ph.I <small>Ende Elektrolyse</small>	-4,56E-03	-0,19	-0,19	-0,03	-0,20	-0,20	-0,35	-0,19	-0,19
Mittlere Badtemperatur [°C]	26,0	25,7	25,8	25,5	25,6	25,51	27,6	27,8	27,6
Ende [Zn] _{ist} [g/l]	64,8	41,9	41,9	64,5	41,8	41,81	64,2	38,2	38,2
Ende [Zn] _{soll} [mol/l]	1,0	0,6	0,6	1,0	0,6	0,64	1,0	0,6	0,6
Ende [H ₂ SO ₄] _{ist} [g/L]	98,0	150,0	150,0	103,7	152,7	152,7	110,3	150,0	150,0
Ende [H ₂ SO ₄] _{soll} [mol/L]	1,0	1,5	1,5	1,1	1,6	1,56	1,1	1,5	1,5
[H ⁺] _{titriert} produziert durch Elektrolyse	1,1	0,9	2,2	1,3	1,0	2,31	1,5	1,0	2,3
Abgeschiedene Masse _{max}	16,70	13,58	30,27	16,55	13,33	29,88	16,58	13,35	29,93
Abgeschiedene Masse _{ist}	15,69	10,97	26,66	15,85	10,86	26,71	15,99	11,86	27,85
β Stromausbeute [%]	93,97	80,79	88,06	95,79	81,45	89,39	96,45	88,81	93,04
[H ⁺] produziert an Anode Soll [mol]			0,93			1,09			0,92
[H ⁺] produziert an Anode soll [mol/l]			2,08			2,46			2,06
Stromausbeute Anode über Protonen [%]			98,82			93,90			110,34
A _E Energieausbeute [%]	35,08	32,16	33,82	45,76	41,45	43,91	48,25	47,42	47,90
ω _{spez} spezifische Energieausbeute [kWh/kg]	2,78	3,03	2,88	2,72	3,00	2,84	2,69	2,74	2,71
δ Raum-Zeit-Ausbeute [g/sm ³]	1,56E-04	1,34E-04	1,46E-04	1,59E-04	1,35E-04	1,48E-04	1,60E-04	1,47E-04	1,54E-04
δ Raum-Zeit-Ausbeute [kg/hdm ³]	0,56	0,48	0,52	0,57	0,49	0,53	0,57	0,53	0,55

Tabelle 46: Zinkkonzentrationen der drei 95 g/L Zn Kopplungsversuche in Phase I und Phase III

Zeit h	Phase III						Phase I											
	Kopplung 1			Kopplung 2			Kopplung 3			Kopplung 1			Kopplung 2			Kopplung 3		
	$C_{Zn\ III}$ gemessen [mg/L]	$C_{Zn\ III}$ berechnet - normiert [mg/L]	$C_{Zn\ III}$ gemessen - normiert [-]	$C_{Zn\ III}$ gemessen [mg/L]	$C_{Zn\ III}$ berechnet - normiert [mg/L]	$C_{Zn\ III}$ gemessen - normiert [-]	$C_{Zn\ III}$ gemessen [mg/L]	$C_{Zn\ III}$ berechnet - normiert [mg/L]	$C_{Zn\ III}$ gemessen - normiert [-]	$C_{Zn\ I}$ gemessen [mg/L]	$C_{Zn\ I}$ normiert [-]	$C_{Zn\ I}$ gemessen [mg/L]	$C_{Zn\ I}$ normiert [-]	$C_{Zn\ I}$ gemessen [mg/L]	$C_{Zn\ I}$ normiert [-]	$C_{Zn\ I}$ gemessen [mg/L]	$C_{Zn\ I}$ normiert [-]	
8	423,6	1,00	1,00	439,4	1,00	1,00	415,4	1,00	1,00	96438	1,00	99813	1,00	99438	1,00			
0,25	414,8	0,98	0,97	428,4	0,97	0,97	427,2	0,98	1,03	95438	0,99	100875	1,01	99750	1,00			
0,58	378,8	0,89	0,93	414,0	0,93	0,94	401,2	0,93	0,97	92250	0,96	99313	0,99	103563	1,04			
0,88	354,0	0,86	0,90	410,0	0,90	0,93	396,8	0,90	0,96	96125	1,00	97375	0,98	101938	1,03			
1,33	328,4	0,83	0,78	386,0	0,83	0,88	371,2	0,86	0,89	93563	0,97							
1,67	316,0	0,81	0,85	378,0	0,85	0,86	337,6	0,84	0,81	95688	0,99							
2,05	310,0	0,79	0,83	372,0	0,83	0,85	349,6	0,82	0,84	93125	0,97	89688	0,90	97938	0,98			
2,33	308,0	0,78	0,82	365,2	0,82	0,83	338,8	0,80	0,82	93250	0,97							
2,67	287,5	0,76	0,80	353,2	0,80	0,80	332,0	0,79	0,80	90750	0,94							
3,00	278,4	0,74	0,79	343,2	0,79	0,78	331,2	0,77	0,80	89750	0,93	93922	0,94	95813	0,96			
3,50	306,8	0,72	0,77	330,8	0,77	0,75	331,2	0,75	0,80	87438	0,91							
3,83	271,2	0,69	0,74	326,8	0,75	0,74	300,4	0,74	0,72	85500	0,89							
4,17	272,0	0,69	0,74	324,8	0,74	0,74	309,6	0,72	0,75	81875	0,85	86938	0,87	91250	0,92			
4,53	259,2	0,67	0,71	310,4	0,73	0,71	297,6	0,71	0,72	82313	0,85							
4,90	247,6	0,66	0,68	305,2	0,68	0,69	290,4	0,70	0,70	81313	0,84	83438	0,84	88438	0,89			
5,33	267,2	0,64	0,63	298,0	0,63	0,68	281,2	0,68	0,68	78938	0,82							
5,83	238,0	0,62	0,56	295,2	0,62	0,67	276,0	0,66	0,66	78938	0,82							
6,33	231,6	0,61	0,55	288,8	0,67	0,66	271,2	0,65	0,65	75563	0,78	77375	0,78	84875	0,85			
6,83	225,6	0,60	0,53	281,2	0,64	0,64	261,6	0,63	0,63	71563	0,74							
7,33	226,4	0,58	0,53	274,0	0,63	0,62	239,2	0,61	0,58	67375	0,70	71563	0,72	75438	0,76			
7,83	221,2	0,56	0,52	271,2	0,63	0,62	236,8	0,60	0,57	63563	0,66	67688	0,68	70188	0,71			
23,17	110,8	0,36	0,26	148,4	0,43	0,34	119,2	0,32	0,29	68063	0,71	64000	0,64	68375	0,69			
23,67	104,0	0,34	0,25	144,8	0,42	0,33	113,6	0,32	0,27	59750	0,62			66688	0,67			
24,00	100,8	0,33	0,24	142,8	0,42	0,32	106,8	0,32	0,26	60500	0,63	56938	0,57	67063	0,67			
24,67	97,4	0,31	0,23	138,8	0,40	0,32	99,0	0,32	0,24	57375	0,59	55375	0,55	63563	0,64			
25,00	93,8	0,31	0,22	137,8	0,39	0,31	100,8	0,32	0,24	53688	0,56	51688	0,52					
25,33	92,0	0,30	0,22	133,2	0,38	0,30	103,4	0,32	0,25	51313	0,53							
25,83	92,4	0,29	0,22	125,8	0,37	0,29	103,8	0,32	0,25	50007	0,52							
26,25	92,2	0,28	0,22	129,0	0,37	0,29	94,4	0,32	0,23	49688	0,52	16875	0,17	54313	0,55			
26,75	168,8	0,28	0,40	127,8	0,36	0,29	91,0	0,32	0,22	47500	0,49							
27,17	85,8	0,27	0,20	125,4	0,36	0,29	94,4	0,32	0,23	46063	0,48	20875	0,21	49750	0,50			
27,67	88,6	0,26	0,21	117,2	0,36	0,27	80,4	0,32	0,19	42375	0,44							
28,00	89,2	0,24	0,21	116,0	0,35	0,26	84,4	0,32	0,20	40676	0,42	23250	0,23	45188	0,45			