

Dipl.-Ing. Hannes Noll

Füssigmembranpermeation mit gestützten Membranen

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der technischen Wissenschaften

erreicht an der

Technischen Universität Graz

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer
Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Technische Universität Graz

2012

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich beim Verfassen dieser Arbeit unterstützt haben.

Allen voran gilt mein Dank Institutsleiter Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer, dem Erstbegutachter und Betreuer dieser Arbeit, der mir in zahlreichen Diskussionen immer wieder wichtige Hilfestellungen während dem Erstellen der Arbeit gegeben hat und so maßgeblich zum erfolgreichen Abschließen der Arbeit beigetragen hat. Ebenso möchte ich mich bei Ao. Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Josef Draxler bedanken, der die Zweitbegutachtung der Arbeit übernommen hat.

Besonderer Dank gilt allen Diplomanden, Bachelor- und Erasmusstudenten die mich im Verlauf der Arbeit unterstützt haben.

Vielen Dank auch an alle KollegInnen die immer für ein angenehmes und konstruktives Arbeitsklima am Institut gesorgt haben.

Last but not least möchte ich mich bei meiner Familie, meinen Freunden und meiner Freundin Julia bedanken. Ohne euch alle wäre ich nie so weit gekommen!!

Eidesstattliche 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 of 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)

Publikationen

Vorträge:

Noll H., Siebenhofer M.

Application of Supported Liquid Membrane (SLM) Technology in Recycling of Li⁺ from Battery Scrap Leachate in: Achema, Frankfurt, Deutschland, 2012

Noll H., Siebenhofer M.

Recycling von Metallionen aus Lithiumionenbatterien durch Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen in: Symposium Energieinnovation, Graz, 2012

Noll H., Fritz M., Siebenhofer M.

Application of Supported Liquid Membrane (SLM) Technology in Recycling of Li⁺ from Battery Scrap Leachate – in: AIChE Annual Meeting 2011, Minneapolis, Minnesota, 2011;

Noll H., Fritz M., Siebenhofer M.

Recycling of Heavy Metal Ions in a Continuously Operated Supported Liquid Membrane Reactor– in: ISEC 2011, Santiago de Chile, Chile, 2011

Noll H., Fritz M., Siebenhofer M.

Liquid Membrane Permeation with Support Layers in: ISEC 2011, Santiago de Chile, Chile, 2011

Noll H., Fritz M., Siebenhofer M.

Composite Membranes in Liquid Membrane Permeation with Support Layers in: ISEC 2011, Santiago de Chile, Chile, 2011

Noll H., Fritz M., Siebenhofer M.

Technical Implementation of Liquid Membrane Permeation with Supported Membranes in: Process Net Jahrestagung, Berlin, Deutschland, 2011

Noll H., Fritz M., Siebenhofer M.

Recycling of Heavy Metal Ions with Supported Liquid Membranes in: AIChE Annual Meeting 2010, Salt Lake City, Utah, 2010

Noll H., Fritz M., Siebenhofer M.

Technische Ausführung der Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen– in: ProcessNet Jahrestagung, Aachen, Deutschland, 2010;

Noll H., Fritz M., Siebenhofer M.

Recycling of Heavy Metal Ions Using a Continuously Operated Supported Liquid Membrane Reactor in: CHISA 2010, Prag, Tschechien, 2010

Noll H., Fritz M., Siebenhofer M.

Pilot Plant Scale Up in Liquid Membrane Permeation Using Supported Liquid Membranes in: AIChE Annual Meeting 2009, Nashville, Tennessee, 2009.

Poster:

Noll H.; Siebenhofer M.

Recycling von Metallionen aus wässrigen Lösungen mittels Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen in: 7. Minisymposium der Verfahrenstechnik, 01.07.2011

Noll H.; Fritz M., Siebenhofer M.

Flüssigmembranpermeation vom Labor in den Technikumsmaßstab in: 6. Minisymposium der Verfahrenstechnik, 25.06.2010

Noll H.; Fritz M., Siebenhofer M.

Apparatekonstruktion in der Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen in: 27. ProcessNet - Jahrestagung, Mannheim, Deutschland 8.09.2009 - 10.09. 2009.

Noll H.; Fritz M., Siebenhofer M.

Apparatekonstruktion in der Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen in: 5. Minisymposium der Verfahrenstechnik Wien 2009. Wien am: 25.06.2009

Fachzeitschriften:

Noll H.; Fritz M., Siebenhofer M.

Technische Ausführung der Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen in: Chemie-Ingenieur-Technik Zeitschrift für technische Chemie, Verfahrenstechnik und Apparatewesen, 82. Jahrgang, Band 9, pp 1157, (2010).

Noll H.; Fritz M., Siebenhofer M.

Apparatekonstruktion in der Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen in: Chemie-Ingenieur-Technik Zeitschrift für technische Chemie, Verfahrenstechnik und Apparatewesen, 81. Jahrgang, Band 8, pp 1120, (2009).

Konferenzbeiträge:

Noll H., Fritz M., Siebenhofer M.

Recycling of heavy metal ions in a continuously operated supported liquid membrane reactor in: Proceedings ISEC 2011, S 198

Noll H., Fritz M., Siebenhofer M.

Liquid Membrane Permeation with Support Layers in: Proceedings ISEC 2011, S 197

Noll H., Fritz M., Siebenhofer M.

Composite Membranes in Liquid Membrane Permeation with Support Layers in: Proceedings ISEC 2011, S 196

Noll H.; Siebenhofer M.

Recycling von Metallionen aus wässrigen Lösungen mittels Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen in: Tagungsband zum 7. Minisymposium der Verfahrenstechnik, S 156 -161

Noll H.; Fritz M., Siebenhofer M-

Flüssigmembranpermeation vom Labor in den Technikumsmaßstab in: Tagungsband zum 6. Minisymposium Verfahrenstechnik Wien. (2010) , S. 234 – 240

Noll H.; Fritz M., Siebenhofer M-

Flüssigmembranpermeation vom Labor in den Technikumsmaßstab - in: Tagungsband zum 6. Minisymposium Verfahrenstechnik Wien. (2010) , S. 234 – 240

Noll H.; Fritz M., Siebenhofer M-

Apparatekonstruktion in der Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen in: Tagungsband zum 5. Minisymposium Verfahrenstechnik Wien. (2009), S. 48 - 48

.

Die Flüssigmembranpermeation hat als Trennoperation insofern eine Sonderstellung, als sie durch Vorgabe des treibenden Gefälles über die Strippphase die Abreicherung von Spezies aus Feedströmen mit niedriger Spezieskonzentration bei sehr hoher Anreicherung in der Stripplösung ermöglicht. Diese Besonderheit macht die Flüssigmembranpermeation vor allem für die Metallsalzextraktion interessant.

Im letzten Jahrhundert schien der industrielle Durchbruch für die Flüssigmembranpermeation mit emulsionsgestützten Membranen zu gelingen. Ein fataler Störfall in der ersten Industrieanlage verursachte aber ein jähes Ende der industriellen Anwendung dieser Technologie.

Ohne den Anspruch auf rasche industrielle Umsetzung zu erwarten, wurde nach der Jahrtausendwende die Idee der trägergestützten Flüssigmembranpermeation, deren wesentliche Schwachstelle Nekrosenbildung in der Membranphase ist, aufgegriffen. Unter Akzeptanz einer durch die Wandstärke des Stützkörpers verursachten Einschränkung des Stofftransportes wurde die Möglichkeit, Nekrosenbildung durch Querstrombelastung mit dem Extraktionsmittel zu vermeiden, als Lösungsansatz gewählt. Für die Spezifikation der Leistungsfähigkeit mussten für die sich daraus ergebenden Betriebsbedingungen die verfahrenstechnischen Grundlagen für die gesamte Technologie erarbeitet werden.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde der Stofftransport von Zn^{2+} Ionen durch die gestützte Flüssigmembran untersucht. Als Stoffsystem wurde das Testsystem $Zn^{2+}|DEHPA|H^+$ verwendet. Als Stützkörper wurden Polyethylen Filterplatten mit Dicken von 1 – 5 [mm] eingesetzt. Die Porengrößenverteilung der Stützkörper betrug 7-12 bzw. 20 – 60 [μm] bei einer Porosität von 0.36.

In einer Laborzelle mit 11 [cm^2] Stoffaustauschfläche, in der die wässrigen Phasen diskontinuierlich geführt wurden, wurden Parameter wie die Konzentration des Extraktionsmittels in der Membran, der pH-Wert in der Abgeberphase, die Membrandicke, die Konzentration des Wertstoffes in der Abgeberphase etc. untersucht und so der Stofftransport durch die Membran optimiert und darauf auch die Modellierung des Stofftransportes aufgesetzt. In Langzeitversuchen konnte die Stabilität der Flüssigmembran unter Beweis gestellt werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde eine Maßstabsvergrößerung auf 665 cm^2 Stoffaustauschfläche durchgeführt. In der maßstabsvergrößerten Zelle ist es möglich, die wässrigen Phasen kontinuierlich zu führen. Der Stofftransport wurde mit Hilfe der Erkenntnisse aus der Labormesszelle und unter der Berücksichtigung der Verweilzeitverteilung erfolgreich modelliert.

Im letzten Teil der Arbeit wurde ein Prozess zur Rückgewinnung der wertvollen Metalle Kobalt, Kupfer und Lithium aus verbrauchten Lithiumionenbatterien entwickelt, um an einem definitiv nicht gelösten Recyclingproblem die technische Anwendbarkeit dieser Technologie zu beweisen. Im Rahmen der Untersuchungen wurden die Phasengleichgewichte der oben genannten Ionen mit den Extraktionsmitteln DEHPA, LIX 84 und Cyanex 272 vermessen. Es konnte gezeigt werden, dass Kobalt zusammen mit Kupfer von Lithium mit den Extraktionsmitteln Cyanex 272 und DEHPA selektiv abgetrennt werden kann. Die selektive Auftrennung von Kobalt und Kupfer ist mit den Extraktionsmitteln DEHPA und LIX 84 möglich.

Als Vergleich zur Flüssigmembranpermeation wurde die Auftrennung der Metalle durch Flüssig/Flüssig-Extraktion untersucht.

Liquid Membrane Permeation is a specific separation operation as the driving concentration gradient is established in the membrane and the concentration of the solute in the feed- and the stripping phase plays a subordinate role. Therefore even dilute feed solutions can be treated with this technology still allowing high enrichment factors in the stripping phase. This fact makes Liquid Membrane Permeation is especially suitable for metal ion extraction.

In the last century the breakthrough for this technology seemed to be achieved when the first plant on industrial scale was commissioned. A fatal hazard in this plant led to an end for the industrial application of the technology.

Without claiming short termed industrial implementation Liquid Membrane Permeation with supported membranes has established in research. The major drawback of this configuration is the formation of nekrosis in the membrane phase. Accepting a limited mass transfer caused by the thickness of the membrane support the cross current continuous regeneration of the membrane support was chosen as strategy for avoiding nekrosis formation. After working out the basic engineering principles of this technology the whole system was investigated in lab scale.

In this work the transport of Zn^{2+} Ions through a Supported Liquid Membrane containing the cation-exchanger DEHPA dissolved in the organic solvent Shellsol T was investigated. As membrane supports microporous polyethylene flat sheet membranes with thicknesses of 1 - 5 [mm] were used. The pore size distribution of the membrane support was either 7-12 or 20-60 [μm], the porosity amounts to 0,36.

In a lab scale unit with 11 [cm^2] mass transfer area parameters like the concentration of the extractant in the membrane, the concentration of Zinc in the feed phase, the influence of pH-value in the feed phase and the thickness of the membrane support were studied. In long term experiments the stability of the membrane was confirmed over a period of 4700 hours. In all lab experiments the aqueous phases were operated batchwise.

In a pertraction cell with an increased mass transfer area of 665 [cm^2], the aqueous phases were operated continuously. Mass transfer was successfully modeled taking the residence time distribution into account.

In the last part of the work a recycling process for the valuable metals Cobalt, Copper and Lithium out of spent Lithium Ion Batteries implementing Supported Liquid Membrane Technology was developed. During the recycling process the metals come off in an ionic state. Supported Liquid Membrane Technology was applied in order to separate the metal ions from each other. As extractants for the metal separation Cyanex 272, DEHPA and LIX

84 were investigated. In order to estimate whether a selective separation is possible the phase equilibria of the metal ions with the extractants were studied.

In permeation experiments it was shown that Copper and Cobalt can be separated from Lithium by the extraction with DEHPA and Cyanex 272. It was demonstrated that a selective separation of Copper and Cobalt is possible with LIX 84.

Alternatively to Supported Liquid Membrane Technology the separation by liquid-liquid extraction was investigated.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis

1	Grundlagen	9
1.1	Reaktivextraktion.....	9
1.1.1	Arten von Extraktionsmitteln.....	9
1.2	Flüssigmembranpermeation [1].....	11
1.2.1	Grundlagen der Flüssigmembranpermeation	11
1.2.2	Arten von Flüssigmembranen.....	11
1.2.2.1	Emulsionsgestützte Flüssigmembranen [5]	11
1.2.2.2	Bulk Liquid Membranes.....	12
1.2.2.3	Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen	12
1.2.2.3.1	Flat Sheet Supported Liquid Membranes	14
1.2.2.3.2	Hollow Fibre Supported Liquid Membranes.....	15
1.3	Stand der Technik	16
1.3.1	Stabilität von gestützten Flüssigmembranen	16
1.3.2	Lösungsansätze für das Stabilitätsproblem	16
1.3.3	Anwendungen	18
1.3.3.1	Transport von Metallen.....	18
1.3.3.2	Transport von organischen Schadstoffen	18
1.3.3.3	Transport von pharmazeutischen Wirkstoffen	19
1.3.3.4	Transport von gasförmigen Stoffen	19
1.3.3.5	Anwendung in der analytischen Chemie.....	19
2	Aufgabenstellung.....	21
3	Experimentelle Methodik	22
3.1	Membranmaterialien.....	22
3.2	Apparaturen	22
3.2.1	Gleichgewichtsapparatur	22
3.2.2	Laboranlage	23
3.2.3	Technikumsanlage	24
3.3	Analytik	26
3.3.1	Atomabsorptionsspektrometrie.....	26
3.3.2	Viskosimeter	27
3.3.2.1	Stabinger Viskosimeter SVM 3000.....	27

Inhaltsverzeichnis

3.3.3	pH – Wert.....	28
3.3.4	Dichtemessung (PAAR DMA 45).....	28
3.3.5	Chemikalien	28
4	Ergebnisse, Diskussion und Modellierung	30
4.1	Phasengleichgewicht $Zn^{2+} DEHPA H^+$	30
4.1.1	Grundlagen	30
4.1.2	Durchführung	31
4.1.3	Ergebnisse und Diskussion	32
4.2	Hydrodynamik in der Abgeberphase	33
4.2.1	Grundlagen	33
4.2.2	Durchführung	33
4.2.3	Ergebnisse und Diskussion	34
4.3	Zinkkonzentration in der Abgeberphase	36
4.3.1	Grundlagen	36
4.3.2	Durchführung	36
4.3.3	Ergebnisse und Diskussion	36
4.4	pH - Wert in der Abgeberphase	37
4.4.1	Grundlagen	37
4.4.2	Durchführung	37
4.4.3	Ergebnisse und Diskussion	38
4.5	Oberflächenbeschaffenheit und Porengrößenverteilung des Stützkörpers	39
4.5.1	Durchführung	39
4.5.2	Ergebnisse und Diskussion	40
4.6	Dicke der Stützmembran	41
4.6.1	Grundlagen	41
4.6.2	Durchführung	41
4.6.3	Ergebnisse und Diskussion	41
4.7	DEHPA-Konzentration in der Membranphase	42
4.7.1	Grundlagen	42
4.7.2	Durchführung	44
4.7.3	Ergebnisse und Diskussion	44
4.8	Lösungsvermittler in der organischen Phase	46

Inhaltsverzeichnis

4.8.1	Grundlagen	46
4.8.2	Durchführung	46
4.8.3	Ergebnisse und Diskussion	46
4.9	Stabilität der Flüssigmembran	47
4.9.1	Durchführung	47
4.9.2	Ergebnisse und Diskussion	48
4.9.3	Einfluss des pH- Wertes auf die Stabilität.....	48
4.9.4	Ergebnisse und Diskussion	48
4.10	Stofftransport.....	49
4.10.1	Grundlagen	49
4.10.2	Stofftransportlimitierung durch den Stoffübergang in der Abgeberphase	52
4.10.3	Stofftransportlimitierung durch die Diffusion in der Membran.....	54
4.10.4	Berechnung des Diffusionskoeffizienten.....	55
4.10.5	Beschreibung der Konzentrationsabnahme in der Abgeberphase	59
4.10.6	Bestimmung der Stofftransportkoeffizienten	60
4.10.6.1	Berechnung des Stofftransportkoeffizienten für die Abgeberphase	60
4.10.6.2	Stofftransportlimitierung durch Diffusion durch die Membran.....	60
4.10.6.3	Stofftransportlimitierung durch den Stoffübergang durch die wässrige Grenzschicht.....	60
4.10.6.4	Mischregime.....	61
4.10.6.5	Berechnung des Stofftransportkoeffizienten für die Zunahme des Wertstoffes in der Aufnehmerphase.....	61
4.11	Kontinuierlicher Betrieb der Technikumsanlage.....	62
4.11.1	Verweilzeitverteilung des Apparates.....	62
4.11.1.1	Grundlagen	62
4.11.1.2	Versuchsdurchführung	63
4.11.1.3	Ergebnisse und Diskussion	63
4.11.2	Stofftransport im kontinuierlichen Betrieb	66
4.11.2.1	Durchführung	66
4.11.2.2	Ergebnisse und Diskussion	67
4.11.3	Auslegungsgleichung für den kontinuierlichen Betrieb.....	69
4.11.4	Stabilität der Flüssigmembran im kontinuierlichen Betrieb.....	70
4.11.4.1	Durchführung	70

Inhaltsverzeichnis

4.11.4.2	Ergebnisse und Diskussion	71
4.11.5	Betriebsweise für den kontinuierlichen Betrieb	72
4.12	Zusammenfassung.....	73
5	Technologieanwendung	75
5.1	Einleitung	75
5.1.1	Hydrometallurgischer Recyclingprozess für Batterieschrott aus Lithiumionenbatterien	76
5.2	Experimentelle Methodik	79
5.2.1	Chemikalien	79
5.2.2	Membran.....	82
5.2.3	Apparaturen	82
5.3	Phasengleichgewichte.....	82
5.3.1	Extraktion von Lithium	82
5.3.2	DEHPA.....	82
5.3.2.1	Grundlagen	82
5.3.2.2	Durchführung	83
5.3.2.3	Ergebnisse und Diskussion	83
5.3.3	Cyanex 272.....	84
5.3.3.1	Grundlagen	84
5.3.3.2	Durchführung	85
5.3.3.3	Ergebnisse und Diskussion	85
5.3.4	LIX	87
5.3.4.1	Grundlagen	87
5.3.4.2	Durchführung	88
5.3.4.3	Ergebnisse und Diskussion	88
5.4	Permeation von Lithium.....	91
5.4.1	Grundlagen	91
5.4.2	Durchführung	91
5.4.3	Ergebnisse und Diskussion	92
5.5	Permeation von Kobalt	93
5.5.1	Grundlagen	93
5.5.2	DEHPA.....	93
5.5.2.1	Einfluss des pH-Wertes in der Abgeberphase	93

Inhaltsverzeichnis

5.5.2.1.1	Durchführung	93
5.5.2.1.2	Ergebnisse und Diskussion	94
5.5.2.2	Einfluss der DEHPA Konzentration	94
5.5.2.2.1	Durchführung	94
5.5.2.2.2	Ergebnisse und Diskussion	95
5.5.3	Cyanex 272.....	95
5.5.3.1	Einfluss des pH-Wertes.....	95
5.5.3.1.1	Durchführung	95
5.5.3.1.2	Ergebnisse.....	96
5.5.3.2	Einfluss der Cyanex Konzentration.....	96
5.5.3.2.1	Durchführung	96
5.5.3.2.2	Ergebnisse.....	96
5.6	Permeation von Kupfer.....	97
5.6.1	Durchführung	97
5.6.2	LIX 84	98
5.6.2.1	Durchführung	98
5.6.2.2	Ergebnisse und Diskussion	99
5.6.3	DEHPA.....	100
5.6.3.1	Durchführung	100
5.6.3.2	Ergebnisse und Diskussion	100
5.7	Abtrennung von Kobalt und Kupfer.....	101
5.7.1	Durchführung	101
5.7.2	Ergebnis und Diskussion.....	102
5.7.2.1	Extraktion.....	102
5.7.2.1.1	Cyanex 272.....	102
5.7.2.1.2	DEHPA	102
5.7.2.2	Permeation.....	103
5.7.2.2.1	Cyanex 272.....	103
5.7.2.2.1.1	Einfluss der Konzentrationsverhältnisse in der Abgeberphase.....	105
5.7.2.2.2	DEHPA	105
5.7.2.2.2.1	Einfluss der Konzentrationsverhältnisse in der Abgeberphase.....	106
5.8	Abtrennung von Kupfer	107

Inhaltsverzeichnis

5.8.1	Durchführung	107
5.8.1.1	Extraktion	107
5.8.1.2	Permeation.....	107
5.8.2	Ergebnis und Diskussion.....	108
5.8.2.1	Extraktion.....	108
5.8.2.2	Permeation.....	108
5.9	Trennung von Kupfer und Kobalt.....	110
5.9.1	Durchführung	110
5.9.1.1	Extraktion.....	110
5.9.1.2	Permeation.....	110
5.9.2	Ergebnis und Diskussion.....	111
5.9.2.1	Extraktion.....	111
5.9.2.2	Permeation.....	111
5.10	Zusammenfassung.....	113
6	Anhang.....	122
6.1	Berechnungen.....	122
6.1.1	Berechnung der Gleichgewichtskonstante des Systems $Zn^{2+} DEHPA H^+$	122
6.1.2	Berechnung der Diffusionskoeffizienten des Zink-DEHPA-Komplexes nach Wilke-Chang.....	124
6.2	Messdaten	124

Symbolverzeichnis

Symbolverzeichnis

A.....	Stoffaustauschfläche [m ²]
b.....	Breite der Membran [m]
B.....	Membranbelastung [mol/m ²]
Bo.....	Bodensteinzahl
c.....	Konzentration des Wertstoffes in der Abgeberphase [mol/m ³], [mg/L]
d _h	hydraulischer Durchmesser [m]
d _o	Dicke des Stützkörpers [m]
D _a	Diffusionskoeffizient von Zn ²⁺ in Wasser [m ² /s]
D _o	Diffusionskoeffizient des Wertstoffes in der organischen Phase [m ² /s]
j.....	Stoffstromdichte [mol/s*m ²]
j _a	Stoffstromdichte in der wässrigen Grenzschicht [mol/s*m ²]
j _o	Stoffstromdichte in der Flüssigmembran [mol/s*m ²]
k _{III}	Stofftransportkoeffizient für die Abnahme der Konzentration in der Abgeberphase [m/s]
K.....	thermodynamische Gleichgewichtskonstante [-]
K _d	Verteilungskoeffizient [-]
M.....	Molare Masse [g/mol]
Re.....	Reynoldszahl [-]
\overline{RH}	monomeres DEHPA
$\overline{R_2H_2}$	dimeres DEHPA
T.....	Temperatur [K]
t.....	Versuchszeit [s]
\bar{t}	mittlere Verweilzeit
U.....	Umfang [m]

Symbolverzeichnis

V	Volumen der wässrigen Phase [m ³]
V_i	molares Volumen [cm ³ /mol]
V_R	Reaktionsvolumen [m ³]
$\overline{ZnR_2RH}$	Zink-DEHPA-Komplex
$\overline{ZnR_2RH}_{III/II}$	Konzentration des Komplexes an der Phasengrenze III/II
$\overline{ZnR_2RH}_{II/I}$	Konzentration des Komplexes an der Phasengrenze II/I
$Zn^{2+}_{,III/II,G}$	Konzentration von Zn ²⁺ an der Phasengrenzfläche III/II
$Zn^{2+}_{,II/I,G}$	Konzentration von Zn ²⁺ an der Phasengrenzfläche II/I
$Zn^{2+}_{III,B}$	Konzentration von Zn ²⁺ im Bulk der Phase III
$Zn^{2+}_{I,B}$	Konzentration von Zn ²⁺ im Bulk der Phase I

Griechische Symbole

γ	Aktivitätskoeffizient
δ_i	Löslichkeitsparameter [cal ^{1/2} /cm ^{3/2}]
$\bar{\delta}$	Löslichkeitsparameter eines Gemisches [cal ^{1/2} /cm ^{3/2}]
δ_a	Schichtdicke der Grenzschicht zwischen wässriger und Membranphase [m]
ε	Porosität des Stützkörpers [-]
η	dynamische Viskosität [mPas]
φ	Assoziationsfaktor
ν	kinematische Viskosität [m ² /s]
σ	Varianz

1 Grundlagen

1.1 Reaktivextraktion

Die Reaktivextraktion wurde erstmals in den 1940er Jahren zur Aufreinigung von Uran in der Nukleartechnik eingesetzt. Seit geraumer Zeit gehört diese Technologie zum Stand der Technik in der Extraktionstechnik mit vielfältigen Applikationen in der Hydrometallurgie, Pharma- und Erdölindustrie und der Nahrungsmittelindustrie [1].

Da die meisten Extraktionsmittel hochviskos oder fest sind, wird das Extraktionsmittel mit einem aliphatischen, hochsiedenden Verdünnungsmittel gemischt, um die physikalischen Eigenschaften (Dichte, Viskosität, Grenzflächenspannung) zu optimieren [2]. Die Unit Operation Solvent Extraktion hat zwar einige Vorteile wie hohen Durchsatz, einfache Maßstabsvergrößerung and hohe Auftrennungsgrade, dennoch treten in den meisten für diese Trennoperation üblichen Apparaten wie Mixer-Settler oder gepulsten Kolonnen Probleme auf:

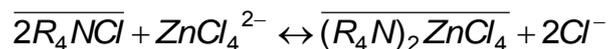
- Hohe Verluste an Lösungsmittel
- Emulsionsbildung
- Notwendigkeit einer Dichtedifferenz zwischen wässriger und organischer Phase
- Fluten
- Limitierte Beladung des Extraktionsmittels im Gegenstrombetrieb
- Phasentrennungsprobleme

1.1.1 Arten und Wirkungsweise von Extraktionsmitteln

Die Prinzipien, die die Reaktivextraktion von Metallionen aus wässrigen Lösungen ermöglichen, sind [2]:

- Anionentausch

Anionen können beispielsweise mit Aminen (primär bis quartenär) nach dem Muster von Gleichung 1 extrahiert werden.



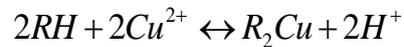
Gleichung 1

Die Reextraktion des Wertstoffes erfolgt mit einem Überschuss von Cl^- , OH^- etc. Primäre, sekundäre und tertiäre Amine sind nur in saurem Milieu stabil, da Hydroxidionen die Verbindung aus Extraktionsmittel und Anion zerstören.

Grundlagen

- Kationentausch

Die Extraktion von Kationen aus sauren Medien folgt dem Muster von Gleichung 2. Während der Extraktion werden Protonen freigesetzt und der pH-Wert in der Raffinatphase verändert. Dies kann verhindert werden, wenn der Ionentauscher in der Salzform vorliegt.



Gleichung 2

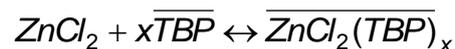
Der Wertstoff wird mit starken mineralischen Säuren (H_2SO_4 , HNO_3) reextrahiert. Extraktionsmittel für den Kationentausch können neben aryl- und alkylsubstituierte Phosphorsäuren, Phosphon- und Phosphinsäuren sein. Flüssige Ionentauscher, die auf Carboxylgruppen basieren, werden selten eingesetzt, da sie eine hohe Löslichkeit in Wasser aufweisen beziehungsweise schwachsaure Ionentauscher sind.

- Chelatbildner

Eine weitere Gruppe der Extraktionsmittel für Kationen stellen die Chelatbildner dar (z.B. LIX oder Acorga). Die Chelatbildner werden hauptsächlich zur Extraktion von Kupfer eingesetzt.

- Solvatisierende Extraktion

Als Beispiel für ein solvatisierendes Extraktionsmittel kann Tributylphosphat angeführt werden. TBP kann neutrale Substanzen wie zum Beispiel Säuren oder Salze durch Solvatisierung extrahieren (Gleichung 3).



Gleichung 3

Solvatisierende Extraktionsmittel können alkylsubstituierte Phosphate, Phosphonate, Phosphinoxide oder Ether sein.

1.2 Flüssigmembranpermeation [1]

1.2.1 Grundlagen der Flüssigmembranpermeation

Die Flüssigmembranpermeation ist eine Sonderform der Reaktivextraktion. Die Flüssigmembranpermeation wurde erstmals in den 1970er Jahren erfolgreich zur Auftrennung von Kohlenwasserstoffen eingesetzt [3]. Im Gegensatz zur Solvent Extraktion handelt es sich bei der Flüssigmembranpermeation um einen kinetisch kontrollierten Prozess. Extraktion und Reextraktion des Wertstoffes erfolgen in einem Schritt.

1.2.2 Arten von Flüssigmembranen

Flüssigmembranen werden nach dem folgenden Schema eingeteilt:

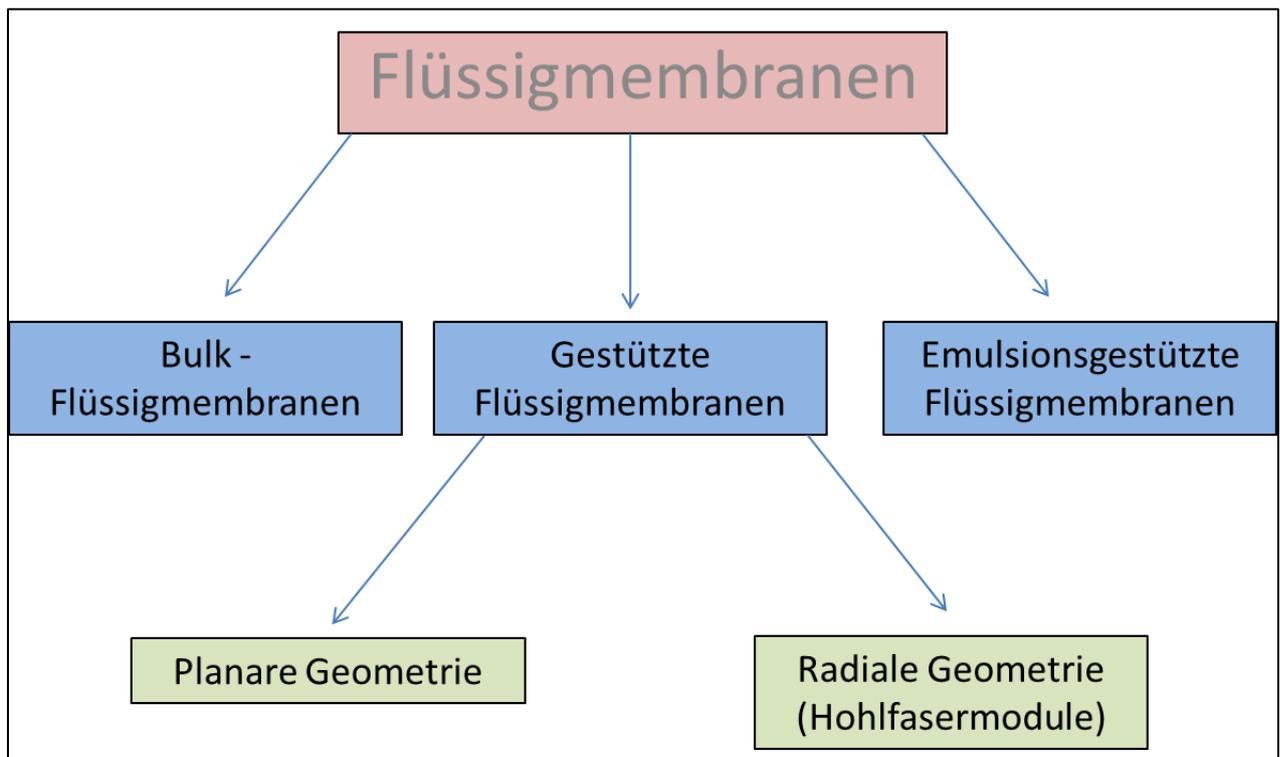


Abbildung 1: Einteilung der Flüssigmembranen [4]

1.2.2.1 Emulsionsgestützte Flüssigmembranen [5]

Eine primäre Emulsion vom Typ Wasser in Öl (Abbildung 2) wird in einer weiteren wässrigen Phase dispergiert. Die organische Phase, die aus einem Lösungsmittel mit geringer Viskosität, einer oberflächenaktiven Substanz und einem Extraktionsmittel besteht, fungiert als Barriere zwischen den beiden wässrigen Phasen. Die emulgierte wässrige Phase ist die Aufnehmerphase, während die kontinuierlich geführte wässrige Phase die Abgeberphase darstellt. Für die Gewinnung des Wertstoffes muss die primäre Emulsion zum Beispiel im elektrischen Feld gespalten werden. [6]

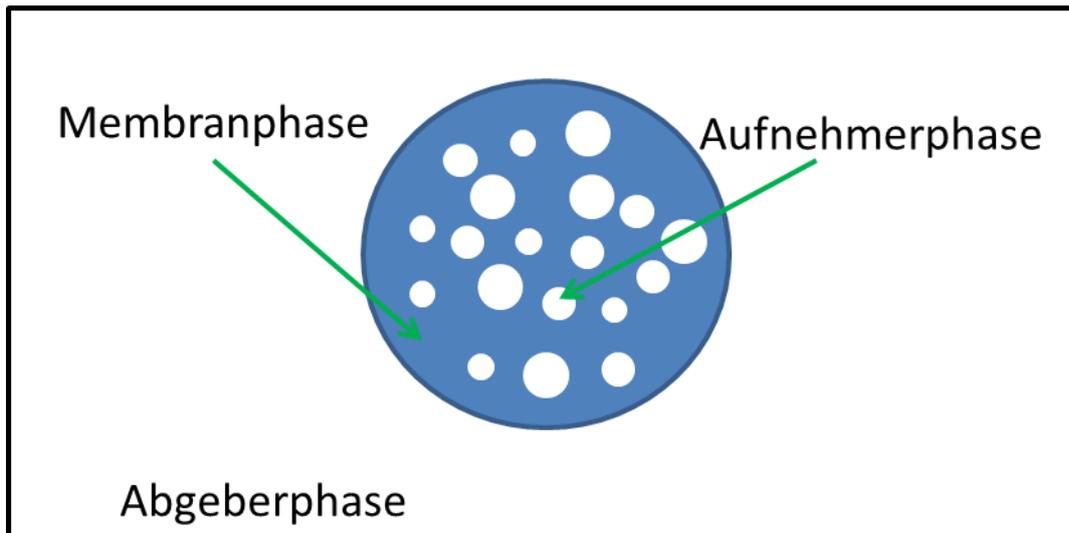


Abbildung 2: emulsionsgestützte Flüssigmembran

1.2.2.2 Bulk Liquid Membranes

Bei den sogenannten Bulk Liquid Membranes werden die wässrige Abgeber- und Aufnehmerphase durch einen Bulk an organischer Phase getrennt. Mögliche Konfigurationen dafür sind in Abbildung 3 dargestellt [1].

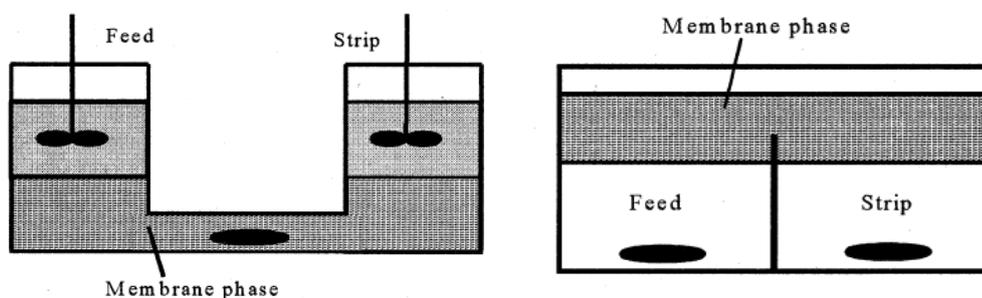


Abbildung 3: Funktionsweise von Bulk Liquid Membranes

1.2.2.3 Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen

Bei der Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen werden zwei wässrige Phasen, die Abgeber- und die Aufnehmerphase durch einen hydrophoben, porösen Stützkörper, in dem sich die Flüssigmembran befindet, getrennt. Die Flüssigmembran wird in dem porösen Stützkörper mit Hilfe der Kapillarkraft zurückgehalten. Um kürzere Bezeichnungen für Phasen einzuführen, wird in dieser Arbeit die Abgeberphase auch als Phase III, die Membranphase als Phase II und die Aufnehmerphase als Phase I bezeichnet.

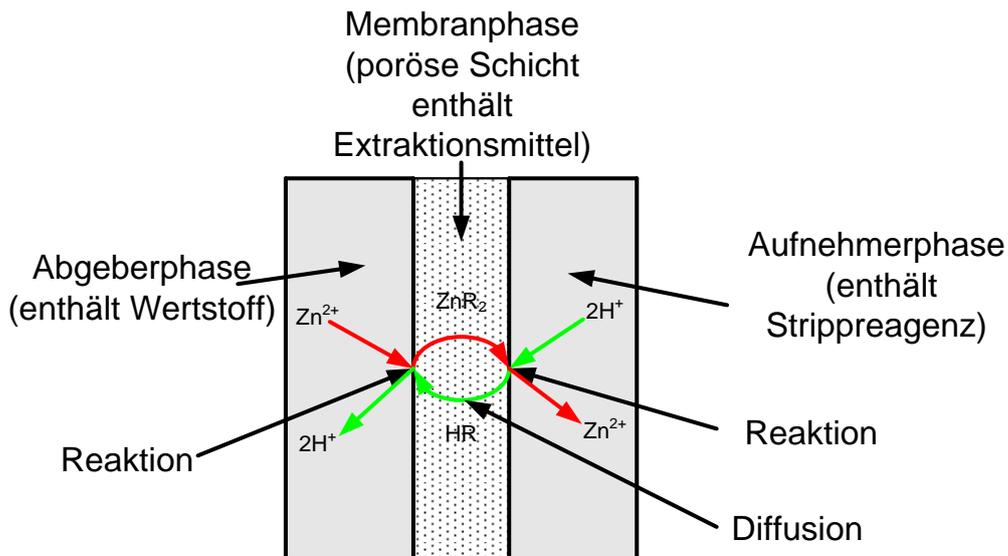


Abbildung 4: Grundprinzip der Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen

Die Flüssigmembran besteht aus einem Extraktionsmittel verdünnt mit einem Lösungsmittel. Der Wertstoff wird aus der Abgeberphase extrahiert, diffundiert durch die Flüssigmembran und wird in die Aufnehmerphase reextrahiert, wodurch das Extraktionsmittel gleichzeitig durch die Aufnahme des Strippreagenzes regeneriert wird [7]. Dieses Grundprinzip ist in Abbildung 4 dargestellt. Man nennt diese Art von Stofftransport auch gekoppelter Stofftransport (facilitated-transport) [8]. Das treibende Gefälle entsteht durch unterschiedliche Verteilungskoeffizienten des Wertstoffes an den Phasengrenzen zwischen Abgeber- und Membranphase sowie zwischen Aufnehmer- und Membranphase. Der Verteilungskoeffizient des Wertstoffes zwischen Abgeber- und Membranphase muss immer größer sein als der Verteilungskoeffizient des Wertstoffes zwischen Membran- und Aufnehmerphase, um einen Stofftransport in die gewünschte Richtung zu ermöglichen. Diese Überlegung wird in Abbildung 5 im Zweifilmmodell für die Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen umgesetzt.

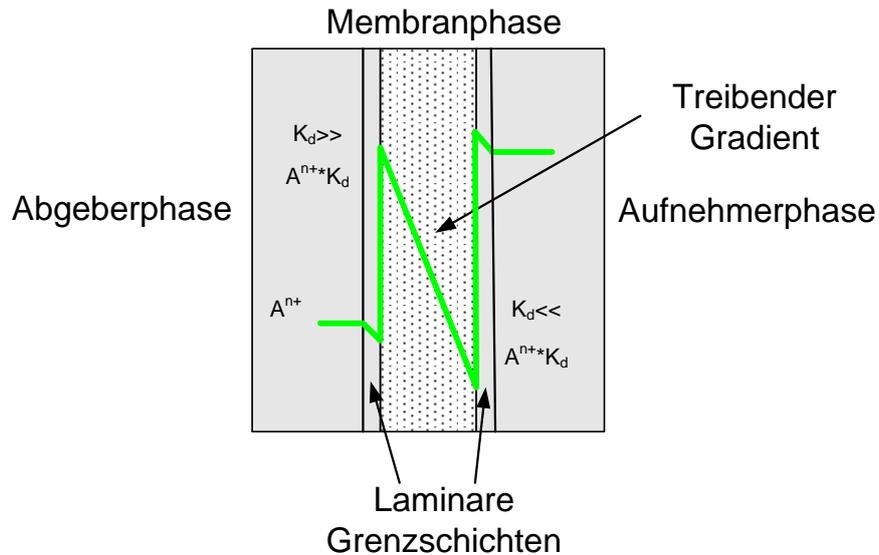


Abbildung 5: Zweifilmmodell für die Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen

Potentielle Anwendungen für die Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen sind die Abtrennung von Schadstoffen aus Abgasen, Abwasserreinigung und die Anreicherung von pharmazeutischen Wirkstoffen [4]

Die Vorteile der Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen sind geringer Chemikalienverbrauch und das simultane Ablaufen von Extraktion und Reextraktion [9]. Weitere Vorteile dieser Technologie sind hohe Trenngrade, hohe Selektivitäten, einfache Maßstabsvergrößerung, geringe Investitions- und Betriebskosten und hohe Flexibilität [10].

1.2.2.3.1 Flat Sheet Supported Liquid Membranes

Poröse Polymermembranen und anorganische Membranen mit Dicken im μm Bereich dienen als Stützkörper für die Membranphase. Der mit der Membranphase getränkte Stützkörper wird zwischen zwei Kompartments, in denen sich die Abgeber- und die Aufnehmerphase befinden, fixiert [11] (Abbildung 6).

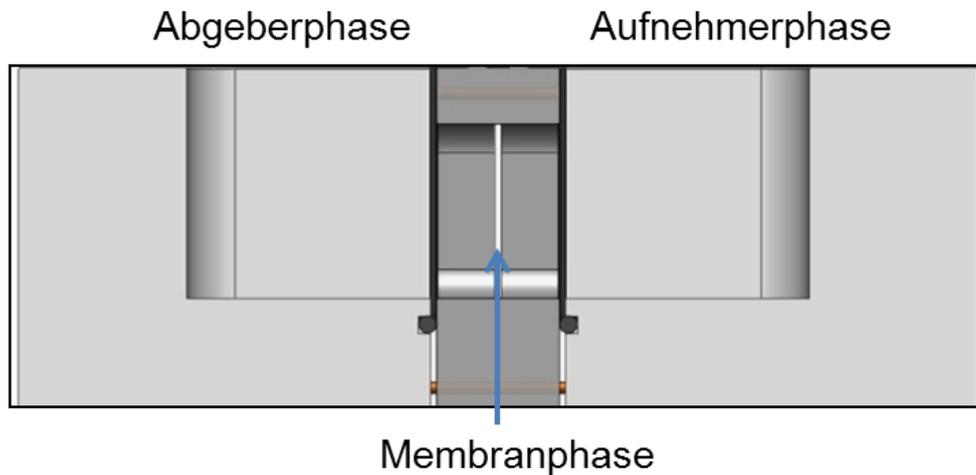


Abbildung 6: Typische Konfiguration für Flat Sheet Supported Liquid Membranes im Labormaßstab

1.2.2.3.2 Hollow Fibre Supported Liquid Membranes

Hohlfasern bestehend aus Kunststoff dienen als Stützkörper und werden mit der Membranphase imprägniert. Die wässrigen Phasen werden an der Innenseite bzw. Außenseite der aus Kunststoff bestehenden Hohlfaser durch den Apparat gepumpt. Das bekannteste Modul ist das Liqui Cel Modul der Firma Hoechst (Abbildung 7). Der innere Durchmesser und die Dicke der Hohlfasern betragen 200 – 220 μm bzw. 30 μm . Hohlfasermodule sind mit Stoffaustauschflächen von 1,4 m^2 bis 220 m^2/Modul verfügbar [12].

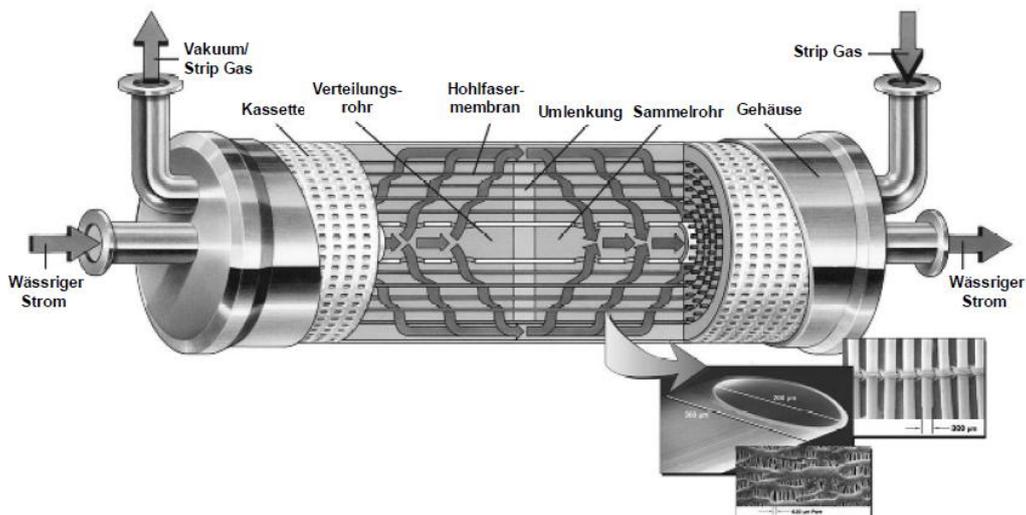


Abbildung 7: Hohlfasermodule [13]

1.3 Stand der Technik

1.3.1 Stabilität von gestützten Flüssigmembranen

Der größte Nachteil von gestützten Flüssigmembranen ist ihre geringe Stabilität. In der Literatur werden folgende Ursachen für die Instabilität von gestützten Flüssigmembranen angegeben.

- Löslichkeit der organischen Phase in den beiden angrenzenden wässrigen Phasen [14], [15]
- Hydrostatische Druckdifferenzen über die Membran [16],[17]
- Osmotische Druckdifferenzen
- Blockierung der Poren durch Ausfällen von Feststoffen in der Membran [18]
- Emulsionsbildung in der Membranphase [16], [19], [20]

Die Mechanismen führen dazu, dass die Membranphase aus den Poren des polymeren Stützkörpers durch die wässrigen Phasen ausgewaschen wird. Der Verlust des Extraktionsmittels aus der Membran kann dazu führen, dass der Transport der gelösten Substanz entweder größer wird (selektives Auswaschen des Lösungsmittels), kleiner wird (selektives Auswaschen des Extraktionsmittels) oder gleich bleibt (Auswaschen gleicher Anteile an Extraktionsmittel und Lösungsmittel). Ultimativ führt das Auswaschen der Membranphase aus dem Stützkörper zum Membrandurchbruch [21]

1.3.2 Lösungsansätze für das Stabilitätsproblem

- Reimprägnierung

Nach der Reimprägnierung des Stützkörpers mit Membranphase zeigt die Membran die gleiche Extraktionseffizienz wie davor [22]. Bei Hohlfasern kann der Stützkörper regeneriert werden, indem für einige Minuten statt der wässrigen Phasen Membranphase durch die Hohlfaser gepumpt wird.

- kontinuierliche Imprägnierung

Ein Reservoir an Flüssigmembran befindet sich am unteren Ende einer vertikal angeordneten Hohlfaser. Durch die nach oben gerichtete Kapillarkraft wird die Hohlfaser kontinuierlich mit der Membranphase imprägniert [23]. Kontinuierliche Imprägnierung kann auch erreicht werden, indem die Membranphase in einer der wässrigen Phasen als Emulsion aufgegeben wird. Der Nachteil dieser Konfiguration besteht darin, dass diese wässrige Phase mit organischer Phase verunreinigt wird [24].

- Bildung von Barrieren an der Membranoberfläche

Einer der wichtigsten Degradationsmechanismen ist die Emulsionsbildung in der Membranphase. Um dies zu verhindern, wurde versucht, Barrieren an der

Grundlagen

Membranoberfläche anzubringen. Diese Barrieren können entweder physikalisch an der Membran angelagert [25], oder durch Grenzflächenpolymerisation an der Membranoberfläche gebildet werden [26], [27].

Eine weitere Möglichkeit ist die Beschichtung der Membranoberfläche durch Plasma-Polymerisation. Durch dieses Verfahren wurde die Stabilität der Flüssigmembran erhöht, aber die aktive Membranfläche durch die Verringerung der Porengröße des Stützkörpers vermindert und der Widerstand für den Stofftransport erhöht [28].

- Quervernetzung der Flüssigmembran

Die Stabilität von Flüssigmembranen kann erhöht werden, indem Polypropylen oder Polyvinylidenfluorid-Stützkörper zuerst mit Propylenglykol imprägniert werden und anschließend mit γ - Strahlung bestrahlt und so quervernetzt werden [29], [30].

- Gelierung der Flüssigmembran

In der Literatur [31] wird als Variante zur Stabilisierung die Gelierung der Flüssigmembran angeführt. Die Gelierung der Membranphase geschieht mit PVC. Die Stabilisierung der Flüssigmembran kann einerseits durch Gelierung der Membranphase mit PVC, andererseits durch Anlagern einer dünnen Gel-Schicht an der Membranoberfläche erreicht werden. Die Stabilität, wie auch der Widerstand für den Stofftransport der Flüssigmembran wird mit ansteigendem PVC Anteil in der Membranphase größer.

- Polymer Inclusion Membranes (PIM)

Polymer Inclusion Membranes werden durch die Vermengung eines Extraktionsmittels, eines Polymers (z.B. PVC) und eines Lösungsmittels (z.B.: Toluol) hergestellt. Durch die Verdampfung des Lösungsmittels entsteht ein dünner Film, in dem das Extraktionsmittel immobilisiert ist [32]. Polymer Inclusion Membranes zeigen im Vergleich zu Supported Liquid Membranes keinen Verlust an organischer Phase, wodurch die Stabilität der Membran begünstigt wird. [33]. Die geringe mechanische Stabilität der Membran ist der größte Nachteil dieser Konfiguration.

- Flüssigmembranpermeation mit Strip Dispersion

Diese Version der Flüssigmembranpermeation wird hauptsächlich in Hohlfasermodulen angewendet. Eine Anwendung in der Flat Sheet Konfiguration ist ebenso möglich. In der organischen Phase wird die wässrige Aufnehmerphase dispergiert. Diese Wasser in Öl Emulsion wird an der Außenseite der Hohlfaser durch das Hohlfasermodul gepumpt. Durch die kontinuierliche Beaufschlagung der porösen Hohlfaser mit Membranphase, wird ein Membrandurchbruch verhindert [34]. Der Stoffaustausch zwischen Membranphase und Aufnehmerphase wird durch den direkten Kontakt der Phasen begünstigt.

1.3.3 Anwendungen

Für die Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen ergibt sich eine Vielzahl von Anwendungen. Im Folgenden sollen die wichtigsten Einsatzgebiete der Flüssigmembranpermeation kurz zusammengefasst werden.

1.3.3.1 Transport von Metallen

In den letzten Jahren wurden zahlreiche Artikel über den Transport von Metallionen wie Kupfer [35] [36], Zink [37, 38, 39], Kobalt [40] [41] oder Uran [42] durch gestützte Flüssigmembranen untersucht. Als Stützmaterialien dienen in diesen Fällen mikroporöse Stützkörper mit Dicken im μm Bereich. Die Transportraten durch die gestützten Flüssigmembranen liegen im Bereich von 10^{-5} $[\text{mol}/\text{s}\cdot\text{m}^2]$.

1.3.3.2 Transport von organischen Schadstoffen

Gestützte Flüssigmembranen wurden unter anderem zur Abtrennung von p-Nitrophenol verwendet [43]. Als Stützkörper fungierten Celgard[®] Membranen mit Dicken im Bereich von 25 – 60 $[\mu\text{m}]$. Als Extraktionsmittel wurde Polyethylenglykol verwendet. Auf Grund der hohen Hydrophobizität der Membranphase war es möglich, den organischen Schadstoff selektiv aus einer Matrix ionischer Spezies (Na^+ , Cl^- , K^+ etc.) abzutrennen.

Die Abtrennung von Phenol über Hohlfasermodule ist eine weitere Anwendungsmöglichkeit der Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen [44]. Als Stützmaterial für die organische Phase wurde eine Polyethylen Hohlfaser verwendet. Die Extraktionsmittel, die eingesetzt wurden, waren Methyltertiärbuthylether, Cumene oder eine Mischung von Kohlenwasserstoffen.

Eine Publikation behandelte die Abtrennung von Phenol durch Flat Sheet Supported Liquid Membranes, die mit Pflanzenöl imprägniert sind [45]. Als Stützmaterial dienten hydrophobe Polyethylenmembranen mit Porengrößen im Bereich 0,2–0,5 $[\mu\text{m}]$. Der Einfluss verschiedener Parameter wie der Phenolkonzentration in der Abgeberphase, des pH-Wertes in der Abgeberphase, der Einfluss der Rührerdrehzahl in der Abgeberphase und die Konzentration des Strippreagenses Natriumhydroxid wurden im Labormaßstab untersucht. In zehn aufeinanderfolgenden Experimenten blieb die Transportrate von Phenol durch die Flüssigmembran konstant.

Neben Phenol können auch kationische Farbstoffe mit gestützten Flüssigmembranen abgetrennt werden. Rhodamin B und Methylviolett können beispielsweise mit Hilfe des Extraktionsmittels DEHPA abgetrennt werden [46]. Der Einfluss des pH-Wertes, der DEHPA Konzentration in der Membranphase und der Methylviolett Konzentration in der Abgeberphase auf die Abtrennung von Methylviolett wurde untersucht. Die Transportrate durch die Flüssigmembran, die durch eine 18 $[\mu\text{m}]$ dicke PTFE – Membran mit einer

Porosität von 80 [%] und einer Porengröße von 0,5 [μm] gestützt wurde, blieb für 56 Stunden konstant.

1.3.3.3 Transport von pharmazeutischen Wirkstoffen

In der Literatur wurde unter anderem die Abtrennung des Antibiotikums Erythromycin A mit Flüssigmembranen [47] untersucht. Das Antibiotikum wurde aus einer Abgeberphase, die Zitronensäure, Borsäure und Natriumsulfat enthielt, mit Hilfe von 1-Decanol extrahiert. Als Stützkörper kam eine 60 [μm] dicke GoreTex[®] Membran zum Einsatz. Die Membran hatte eine Porosität von 48 [%] und eine Porengröße von 0,2 [μm].

Als weitere Anwendungsmöglichkeit kann die Abtrennung der Aminosäure Phenylalanin genannt werden [48]. Als Extraktionsmittel wurde DEHPA eingesetzt. Die Transportrate für den Wertstoff wurde mit $6 \cdot 10^{-6}$ [$\text{mol/s} \cdot \text{m}^2$] bestimmt. Das Stützmaterial war eine PTFE Membran, die 66,4 [μm] dick war, eine Porosität von 70 [%] und eine Porengröße von 0,2 [μm] hatte. Das Phenylalanin wurde mit Natriumcarbonat gestrippt. Die Stabilität dieser Konfiguration wird mit 35 Stunden beziffert.

In einem Hohlfasermodul wurde die Aufkonzentrierung von Penicillin G untersucht [49]. Die Membranphase bestand aus Dioctylamin, Isooctanol und Kerosin. Als Strippreagenz wurde eine Natriumcarbonatlösung eingesetzt. Der Einfluss der Carrierkonzentration in der Membranphase, der Penicillinkonzentration in der Abgeberphase und des pH-Wertes in Abgeber- und Aufnehmerphase wurden untersucht.

1.3.3.4 Transport von gasförmigen Stoffen

Ein weiteres Einsatzgebiet von gestützten Flüssigmembranen ist die Abtrennung von gasförmigen Substanzen aus Gasströmen. Eine Vielzahl von Publikationen beschäftigt sich mit der Abtrennung von CO_2 aus Methan oder Luft. Andere Trennprobleme, die untersucht wurden, sind die Auftrennung von Alkenen und Alkanen bzw. die Abtrennung von NH_3 aus N_2 oder SO_2 aus N_2 [50].

1.3.3.5 Anwendung in der analytischen Chemie

Flüssigmembranen können zur Anreicherung eines gelösten Stoffes vor der Analyse eingesetzt werden. Die Vorteile gegenüber konventionellen Anreicherungsverfahren sind das geringe Probevolumen, der geringe Verbrauch an organischem Lösungsmittel, und die kurze Analysenzeit [9]. Unter anderem wurde die Anreicherung von Kupfer, Blei und Cadmium in einem Hohlfasermodul untersucht [51]. In Analysenzeiten von 5 – 20 Minuten konnten Anreicherungs-faktoren von 100–3000 erreicht werden.

Die Anreicherung von Kohlenwasserstoffen wurde in einem Hohlfasermodul untersucht. Die aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden in Toluol angereichert und anschließend direkt in einer GC-MS Einheit analysiert [52]. Als Extraktionsmittel wurde die

Grundlagen

ionische Flüssigkeit 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphat verwendet. Anreicherungsfaktoren von 210 bei einer Analysenzeit von 40 Minuten konnten erreicht werden. Die Nachweisgrenze lag bei 1-7 [ng/L].

2 Aufgabenstellung

Aus früheren Arbeiten [53], [54], die am Institut verfasst wurden, gab es widersprüchliche Ergebnisse über die Zuordnung des stofftransportbestimmenden Schrittes und über den Zusammenhang zwischen Membranzusammensetzung und Stofftransport. Daher wurde für diese Dissertation als zentrale Themenstellung die Identifikation von Stofftransportwiderständen und der Betriebsbereiche, in denen einzelne Widerstände dominieren, gewählt. In diese Analyse war auch der Einfluss der Lösungsmittelzusammensetzung miteinzubeziehen. Diese Grundlagenerarbeitung sollte auch als Basis für die Maßstabsübertragung dienen. Für die industrielle Umsetzung war ein repräsentatives Anwendungsbeispiel aufzuarbeiten. Entsprechend dieser Aufgabenstellung wurde die Dissertation in 3 Teilbereiche gegliedert.

Im ersten Teil der Arbeit sollen die Grundlagen der Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen erarbeitet werden. Als Stützkörper sollen Polyethylen Filterplatten eingesetzt werden. Die Dicke der Stützkörper beträgt 1-5 [mm], die Porosität der Stützkörper beträgt 36 [%]. Die Porengröße der Stützkörper befindet sich im μm Bereich (7-60 [μm]).

In Experimenten im Labormaßstab soll der Stofftransport durch die Flüssigmembran untersucht und optimiert werden. Als Stoffsystem soll das von der EFCE (European Federation of Chemical Engineers) vorgeschlagene Testsystem zur Reaktivextraktion $\text{Zn}^{2+}|\text{DEHPA}|\text{H}^+$ verwendet werden.

Im zweiten Teil der Arbeit soll eine Maßstabsvergrößerung durchgeführt werden. Die maßstabsvergrößerte Anlage soll in Betrieb genommen bzw. der Stofftransport untersucht und modelliert werden.

Im dritten Teil der Arbeit soll als Beispiel für die praktische Anwendung dieser Technologie die Aufarbeitung von Batterieabläugen aus nicht mehr funktionsfähigen Lithiumionenbatterien zur Rückgewinnung wertvoller Metallionen wie z.B. Kupfer, Kobalt und Lithium geprüft werden. Ziel ist es, diese Technologie in einen Gesamtprozess zur Aufarbeitung der Batterieablauge zu integrieren.

Als Alternative zur Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen soll die Flüssig-Flüssig Extraktion für die Aufarbeitung der Batterieablauge untersucht werden.

3 Experimentelle Methodik

Für die Erarbeitung der Grundlagen mussten Flüssig-Flüssig Gleichgewichte, Stoffdaten- und Stofftransportexperimente durchgeführt werden. Die dafür erforderliche experimentelle und analytische Ausstattung ist im folgenden Abschnitt beschrieben.

3.1 Membranmaterialien

Als Stützkörper dienten Polyethylen-Sinterplatten mit unterschiedlichen Dicken (1-5 [mm]), zur Verfügung gestellt von der Firma Porex. Die Eckdaten der Stützkörper sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Eigenschaften der Stützkörper

Oberflächenbeschaffenheit	Porosität	Porengrößenverteilung [μm]
Hydrophil	0,36	7-12, 20-60
Hydrophob	0,36	7-12, 20-60

3.2 Apparaturen

3.2.1 Gleichgewichtsapparatur

Die Flüssig/Flüssig–Gleichgewichtsmessungen wurden in einer mechanischen Schüttelapparatur mit temperierbaren Schütteltrichtern durchgeführt. Bei allen Versuchen, sofern nicht anders angegeben, wurden die wässrige und organische Phase im Phasenverhältnis 1 in die Schütteltrichter gefüllt. Die beiden Phasen wurden für 30 Minuten kontaktiert und die temperierten Schütteltrichter zur Trennung in senkrechte Position gebracht. Die Phasentrennung dauerte 2 Stunden an, bis die organische Phase mit 1 [M] Schwefelsäure im Phasenverhältnis 1 gestrippt wurde. Die Temperatur bei den Phasengleichgewichtsmessungen wurde mit 20 [°C] gewählt.



Abbildung 8: Apparatur zur Bestimmung des Phasengleichgewichtes

3.2.2 Laboranlage

Für die Untersuchung des Stofftransportes wurde eine einfach handhabbare Anlage im Labormaßstab konstruiert. Die Anlage hat zwei Kammern für die wässrigen Phasen (Abgeber- und Aufnehmerphase) mit einem Volumen von je 70 [ml]. Die beiden Kammern werden durch ein Membranmodul, in dem der poröse Stützkörper eingeklebt ist, getrennt. Die Fläche der Membran beträgt 11 [cm²]. Die Versuchsanlage ist in Abbildung 9 dargestellt. Eine detaillierte Beschreibung der Laboranlage ist in anderen, am Institut verfassten Arbeiten zu finden [55]. In allen Versuchen, die in der Laboranlage durchgeführt wurden, wurden die wässrigen Phasen diskontinuierlich geführt. Alle Versuche in der Laboranlage wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

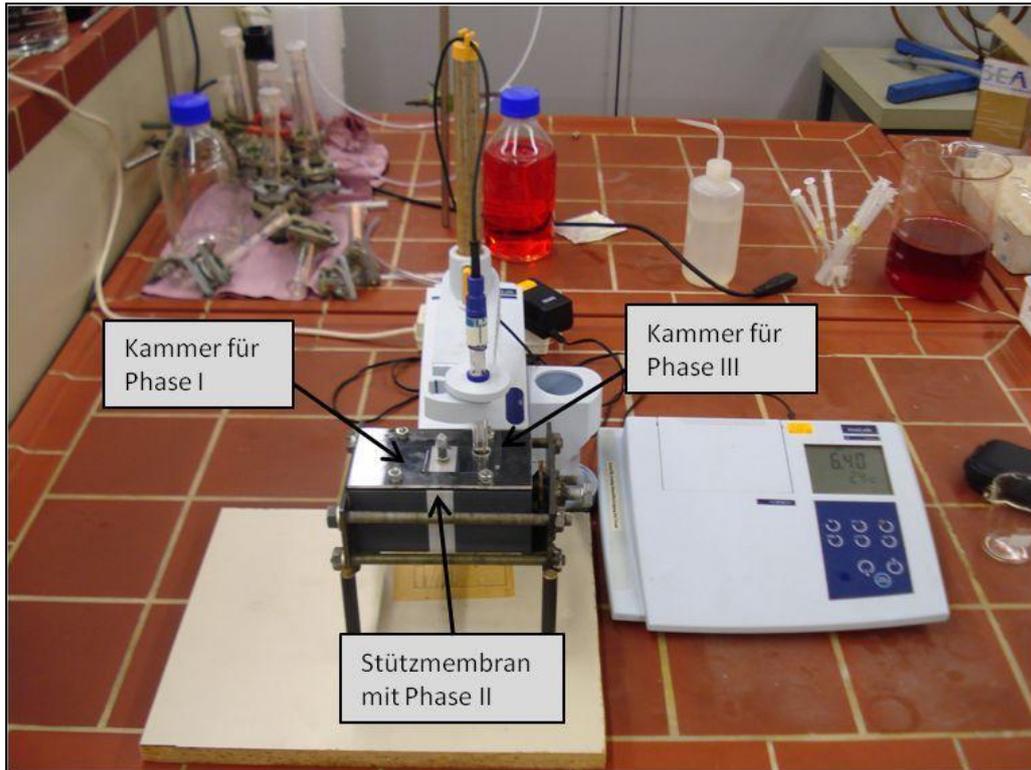


Abbildung 9: Versuchsanlage im Labormaßstab

3.2.3 Technikumsanlage

Die im Maßstab vergrößerte Technikumsanlage besteht aus 2 Platten aus Plexiglas, einem Membranmodul aus PVC (siehe Abbildung 11) und zwei Bauteilen aus PVC, die die Kammern für die wässrigen Phasen bilden. Die Abgeber- und Aufnehmerphase werden durch Anschlüsse an den beiden PVC-Teilen mit Hilfe einer Schlauchquetschpumpe in die Anlage eingebracht, welche so auch kontinuierlich betrieben werden kann. Durch Bohrungen in den PVC-Teilen können mit Hilfe von Spritzen an mehreren Stellen der Anlage Proben genommen werden. Der gesamte Versuchsaufbau ist in Abbildung 10 dargestellt. Um die mechanische Stabilität der Membran zu gewährleisten, wurden quaderförmige PVC-Teile, in denen sich Bohrungen befinden, an der Innenseite der Plexiglas Deckel angebracht. Weitere Details zur Anlage können anderen, am Institut verfassten Arbeiten, entnommen werden [56].

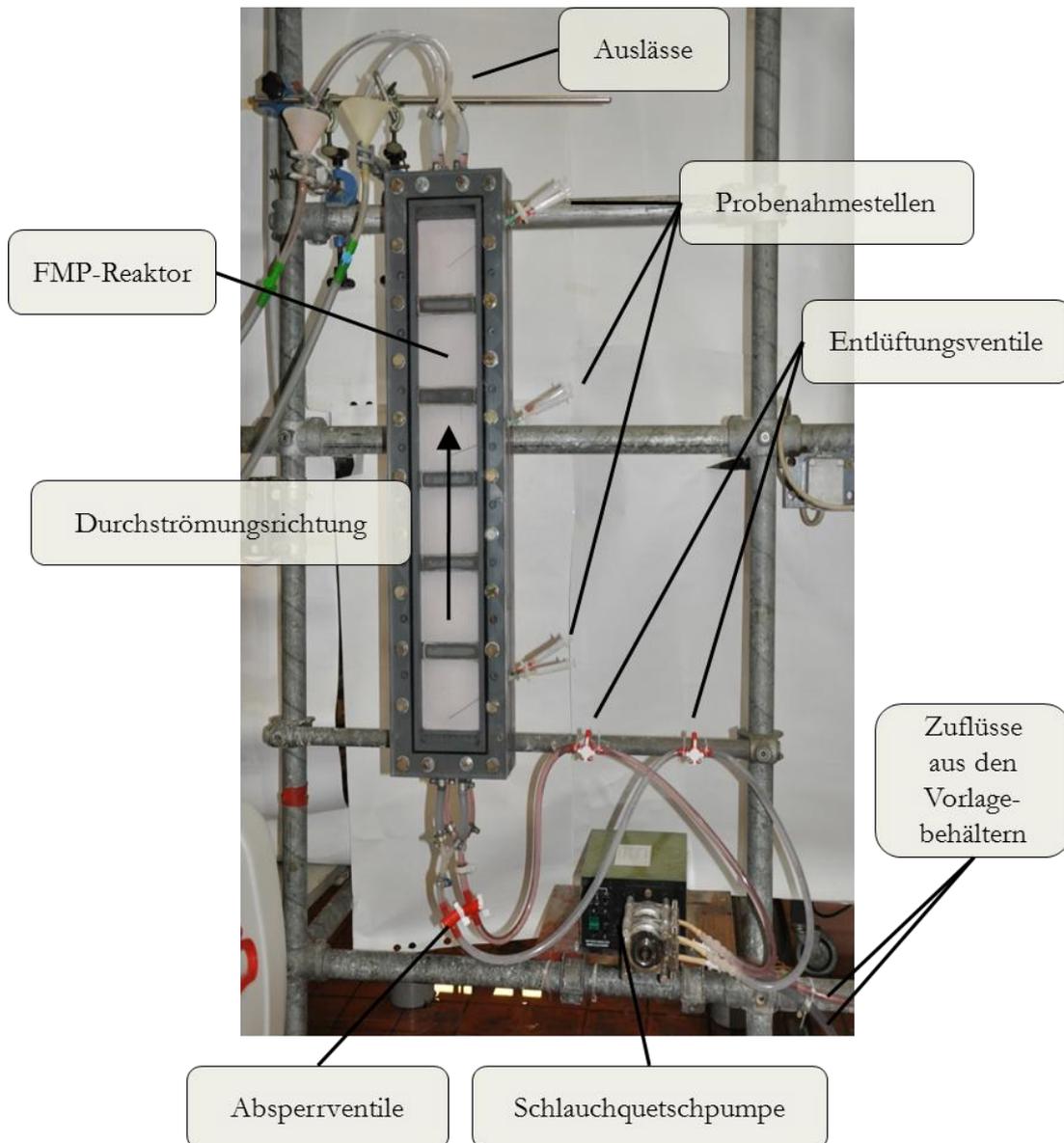


Abbildung 10: Anlage für den kontinuierlichen Betrieb der wässrigen Phasen

Alle Teile werden miteinander verschraubt und die Dichtheit mit O-Ring Dichtungen gewährleistet. Als Stützmembran wurde in der Technikumsanlage ausschließlich eine hydrophobe Membran mit der Dicke 2 [mm] und der Porengrößenverteilung 7-12 [μm] verwendet. Die Abmessungen der Technikumsanlage sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Stoffaustauschfläche beträgt 665 [cm^2] und das Kammervolumen 1,792 [L].

Tabelle 2: Dimensionen der Technikumsanlage

Breite	95 mm
Höhe	700 mm
Tiefe	26 mm

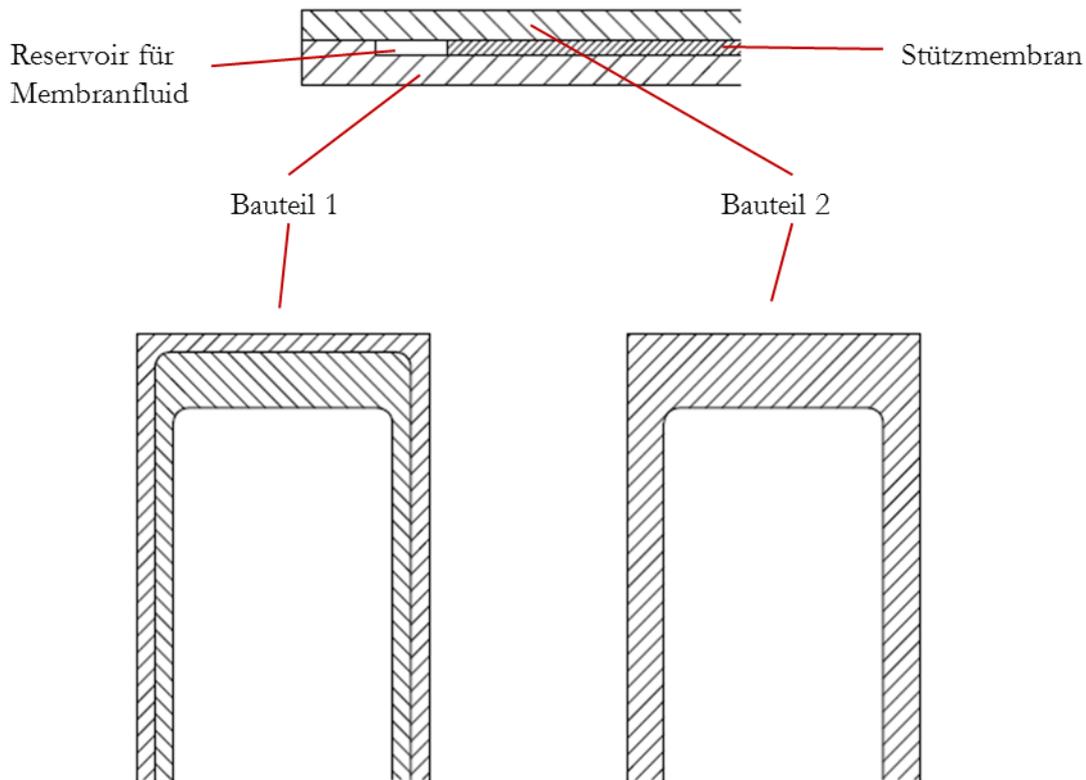


Abbildung 11: Bauteile aus PVC für die Konstruktion des Membranmoduls

3.3 Analytik

3.3.1 Atomabsorptionsspektrometrie

Der erste Schritt bei der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) besteht darin, die in der Probe befindlichen Ionen in freie Atome zu überführen. Dazu wird ein Flammenatomisator eingesetzt. Anschließend werden die Metallatome mit Hilfe einer Hohlkathodenlampe im UV/VIS-Bereich angeregt. Die aus dem jeweiligen Metall bestehende Hohlkathodenlampe emittiert Licht charakteristischer Wellenlängen. Der Flammenatomisator wird mit einem Gemisch aus Acetylen und Luft im Verhältnis 4:1 betrieben. Störende Strahlung wird durch einen Monochromator entfernt, das Messsignal wird mit einem Detektor erfasst. Bei dem Detektor handelt es sich um einen sekundären Elektronenvervielfacher. Abbildung 12 zeigt die Funktionsweise eines Atomabsorptionsspektrometers.

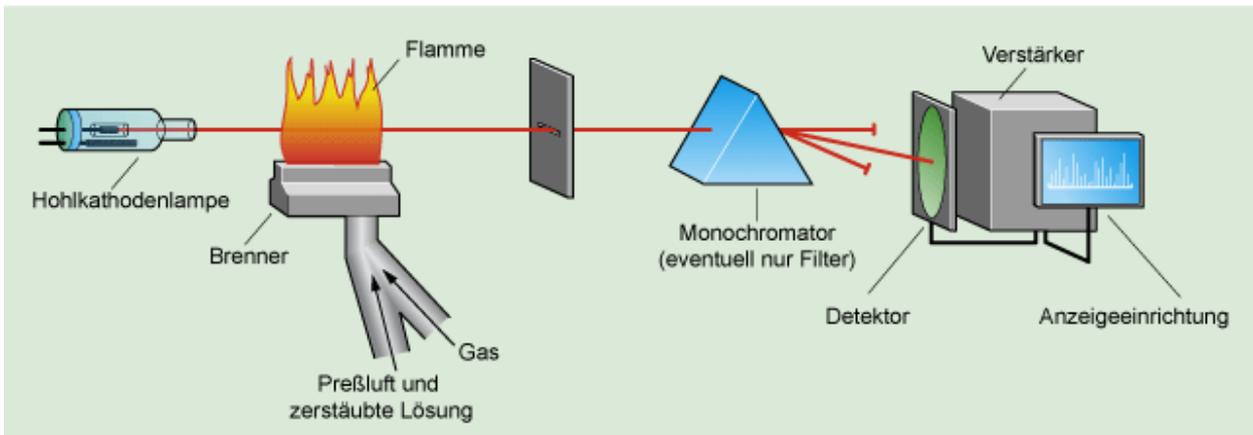


Abbildung 12: Anordnung der einzelnen Bauteile bei der AAS [57]

Für die Analysen wurde ein Flammen-AAS der Firma Perkin Elmer (Modell 400 A) verwendet.

3.3.2 Viskosimeter

3.3.2.1 Stabinger Viskosimeter SVM 3000

In einem mit konstanter Drehzahl rotierenden Rohr, das mit der Probeflüssigkeit befüllt ist, schwimmt ein durch die Fliehkraft zentrierter hohler Messrotor. Durch seine geringe Dichte wird er von den Auftriebskräften in der schwereren Flüssigkeit zentriert. Zwischen Rohr und Rotor wird der Messspalt ausgebildet. Ein Permanentmagnet im Rotor dient zu dessen Führung in Achsenrichtung. Sein rotierendes Magnetfeld liefert das Drehzahlsignal und induziert Wirbelströme im umgebenden Kupfermantel.

Die Rotordrehzahl stellt sich im Gleichgewicht zwischen dem viskositätsabhängigen, dem zur Drehzahldifferenz zwischen Rohr und Rotor proportionalen Antriebsmoment und dem durch die Wirbelströme hervorgerufenen zur Rotordrehzahl proportionalen Bremsmoment ein.

Messbereich:

Dynamische Viskosität	0.2 bis 10000 [mPa*s]
Kinematische Viskosität	0.2 bis 10000 [mm ² /s]
Dichte	0.65 bis 2.0 [g/cm ³]

Genauigkeit:

Viskosität	± 0.35% des Messwertes
Dichte	0.0005 [g/cm ³]
Temperatur	± 0.02 [°C]

Minimales Probenvolumen:

dynamische Viskosität	ca. 1.5 [ml]
mit Dichtemessung	ca. 3 [ml]

3.3.3 pH – Wert

Zur Messung des pH-Wertes wurde ein pH-Meter der Firma WTW eingesetzt. Als Messelektroden wurde Produkte der Firma Polylyte eingesetzt.

3.3.4 Dichtemessung (PAAR DMA 45)

Das Funktionsprinzip des Dichtemessgerätes PAAR DMA 45 zur Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten ist die elektronische Messung der Schwingungsdauer. Aus der gemessenen Schwingungsdauer kann auf die Dichte rückgerechnet werden. Zu diesem Zweck wird die zu messende Substanz in einen schwingfähigen, hohlen, u-förmig gebogenen gläsernen Biegeschwinger eingefüllt, dessen Eigenfrequenz von der Masse der Probe beeinflusst wird. Der Biegeschwinger wird auf elektronischem Weg zu einer ungedämpften Schwingung angeregt.

3.3.5 Chemikalien

Für die Versuchsreihen im Labor wurden folgende Chemikalien verwendet:

1-Decanol

molare Masse	158,28 [g/mol]
Aggregatzustand	flüssig
Dichte	0,83 [g/cm ³] bei 20 [°C]
Viskosität	13,8 [mPas] bei 20 [°C]
Dampfdruck	<0,1 [hPa] bei 20 [°C]
Siedepunkt	220-235 [°C] bei 1013 [hPa]

Shellsol T

Mittlere molare Masse	172 [g/mol]
Aggregatzustand	flüssig
Siedepunkt/Siedebereich	187 [°C]
Flammpunkt	60 [°C]
Dampfdruck	1,6 [hPa] bei 20 [°C]
Stockpunkt	<-30 [°C]

Experimentelle Methodik

Dichte 0,761 [g/cm³] bei 20 [°C]

Dynamische Viskosität 2,43 [mPas] bei 20 [°C]

Oberflächenspannung 23,5 [mN/m]

Bis-2-ethylhexyl-phosphorsäure

Molare Masse 322,43 [g/mol]

Siedepunkt/Siedebereich 48 [°C] bei 16 [hPa]

Flammpunkt 150 [°C]

Schmelzpunkt -50 [°C]

Dynamische Viskosität 40 [mPas] bei 20 [°C]

Dichte 0,97 [g/cm³] bei 20 [°C]

Löslichkeit in Wasser 1 [g/l] bei 20 [°C]

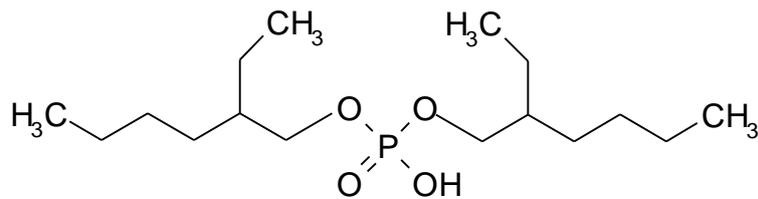


Abbildung 13: Struktur von Bis(2-ethylhexyl) Phosphorsäure

Zinksulfat – Heptahydrat (ZnSO₄*7H₂O)

Molare Masse 287,54 [g/mol]

Schmelzpunkt 100 [°C]

Dichte 1,97 [g/cm³]

Löslichkeit in Wasser 965 [g/l] bei 20 [°C]

Schwefelsäure (H₂SO₄)

Molare Masse 98,08 [g/mol]

Dichte 1,83 [g/cm³] bei 20 [°C]

Dynamische Viskosität 26,9 mPa*s bei [20°C]

Siedepunkt ~310 [°C] bei 16 [hPa]

Schmelzpunkt ~ -15 [°C]

4 Ergebnisse, Diskussion und Modellierung

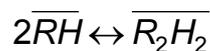
In diesem Kapitel wird zunächst das Phasengleichgewicht des Stoffsystems $Zn^{2+}|DEHPA|H^+$ untersucht. Anschließend werden in der Laboranlage Untersuchungen bezüglich der Zusammensetzung der Abgeber- und der Membranphase und bezüglich des Stützkörpers diskutiert. Abschließend werden Überlegungen zum Stofftransport angestellt sowie die Maßstabsübertragung und der kontinuierliche Betriebsmodus umgesetzt.

4.1 Phasengleichgewicht $Zn^{2+}|DEHPA|H^+$

Um das System $Zn^{2+}|DEHPA|H^+$ optimal charakterisieren und Rückschlüsse auf den später untersuchten Stofftransport ziehen zu können, wurde das in der Literatur [58] dokumentierte Phasengleichgewicht experimentell geprüft.

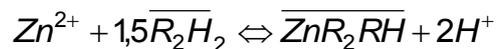
4.1.1 Grundlagen

Der schwachsaure Kationentauscher DEHPA (Bis-2-ethylhexyl-Phosphorsäure) reagiert unter der Freisetzung von 2 Protonen mit Zn^{2+} Ionen. Der Ionentauscher DEHPA liegt in aliphatischen Lösungsmitteln als Dimer vor (Gleichung 4).



Gleichung 4

Bei Extraktion von Zink aus wässriger Lösung wird ein Komplex aus 3 DEHPA Molekülen [59] und einem Zinkion gebildet. Diese Verbindung soll im weiteren Verlauf der Arbeit als Zink-DEHPA-Komplex bezeichnet werden.



Gleichung 5

Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante wird, wie in Gleichung 6 erläutert, berechnet.

$$K = \frac{[\overline{ZnR_2RH}] \cdot [H^+]^2}{[Zn^{2+}] \cdot [\overline{R_2H_2}]^{1,5}} \cdot \frac{\gamma_{\overline{Zn}} \cdot \gamma_{H^+}^2}{\gamma_{Zn^{2+}} \cdot \gamma_{\overline{R_2H_2}}^{1,5}}$$

Gleichung 6

Ergebnisse, Diskussion und Modellierung

Der Verteilungskoeffizient wird nach der Gleichung 7 berechnet:

$$K_d = \frac{\overline{ZnR_2RH}}{Zn^{2+}}$$

Gleichung 7

Logarithmiert man die Gleichung 6 so erhält man den folgenden Ausdruck

$$\log K = \log K_d - 2 \cdot pH - 1,5 \cdot \log[\overline{R_2H_2}] + \log \left(\frac{\gamma_{\overline{Zn}} \cdot \gamma_{H^+}^2}{\gamma_{Zn^{2+}} \cdot \gamma_{\overline{R_2H_2}}^{1,5}} \right)$$

Gleichung 8

Aus Gleichung 8 lässt sich die Gleichgewichtskonstante mit den aus Phasengleichgewichtsmessungen bezogenen Messwerten berechnen. Die Aktivitätskoeffizienten für die Spezies in der wässrigen Phase wurden nach Pitzer mit Hilfe einer Shortcut Methode berechnet [58]. Der Aktivitätskoeffizient des dimeren Extraktionsmittels und wurde ebenfalls mit einer Shortcut Methode [58] basierend auf der Gleichung 9 nach Hildebrand und Scott [60] berechnet. Die Aktivität des Zink-DEHPA Komplexes in der organischen Phase wurde auf Grund seines geringen Einflusses auf die Berechnung gleich 1 gesetzt.

$$RT \ln \gamma_i = V_i \cdot (\delta_i - \bar{\delta})$$

Gleichung 9

4.1.2 Durchführung

Für die Untersuchung des oben beschriebenen Phasengleichgewichtes wurde eine Phasengleichgewichtsapparatur, zu sehen in Abbildung 8, eingesetzt. Die Zinkkonzentration in der wässrigen Phase sowie die Ionenauscherkonzentration in der organischen Phase wurden variiert. Die Versuchsmatrix für die Bestimmung der Gleichgewichtskonstante ist in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Versuchsmatrix zur Untersuchung des Phasengleichgewichtes des gewählten Stoffsystems

Ionenauscherkonzentration [Gew.%]	Zinkkonzentration [g/L]
35	0,6-4
10	0,7-3

4.1.3 Ergebnisse und Diskussion

Die Konzentration von Zink in der Abgeber- und in der schwefelsauren Aufnehmerphase wurde mittels AAS vermessen. Die Konzentration in der organischen Phase wurde aus einer Bilanz berechnet. In Abbildung 14 ist das Phasengleichgewicht für das System $Zn^{2+}|DEHPA|H^+$ für zwei verschiedene DEHPA-Konzentrationen dargestellt.

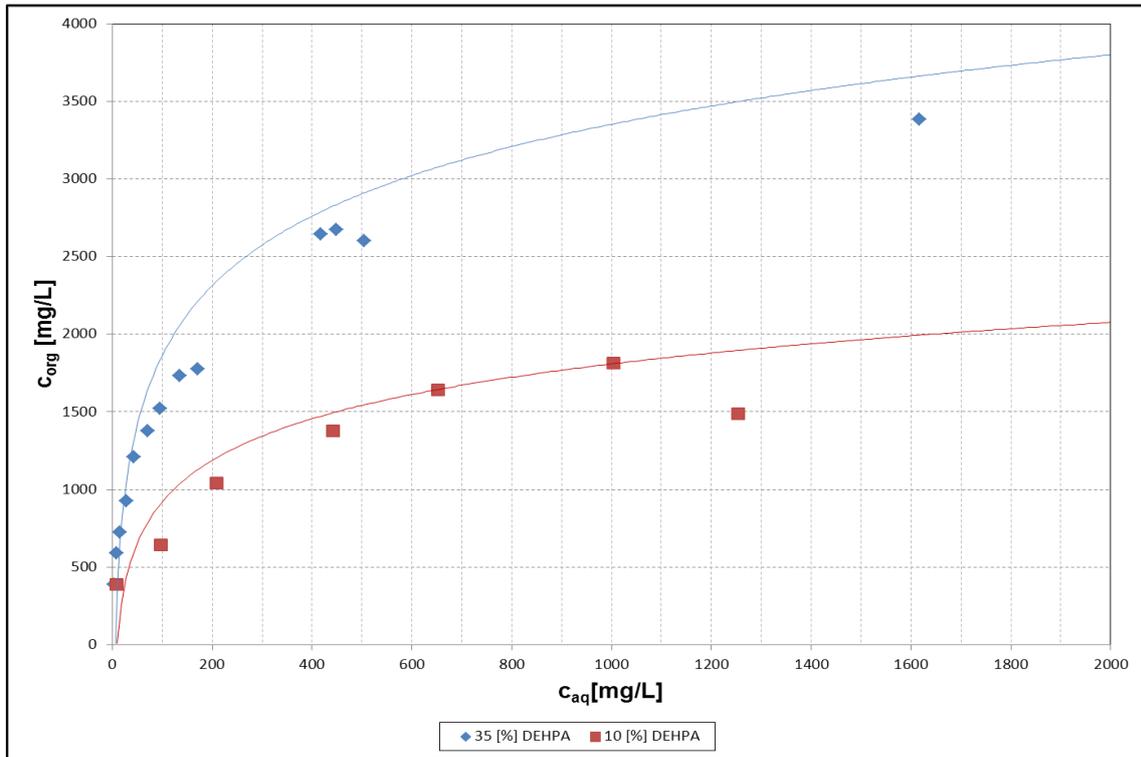


Abbildung 14: Zinkkonzentration in der wässrigen vs. Zinkkonzentration in der organischen Phase bei unterschiedlicher DEHPA Konzentration; $T = 20$ [°C]

Mit Hilfe der Gleichung 8 konnte die thermodynamische Gleichgewichtskonstante des Systems zu einem Wert von $0,075 \pm 0,013$ (siehe 6.1.1) errechnet werden. Mit diesem Wert kann der Verteilungskoeffizient für beliebige DEHPA-Konzentrationen in der organischen Phase bei beliebigen pH-Werten in der wässrigen Phase nach Gleichung 8 modelliert werden. Besonders wichtig für die unter 4.2 behandelten Stofftransportmessungen ist die Abhängigkeit vom pH-Wert in der wässrigen Phase. Wie in Abbildung 15 dargestellt, besteht bei diesem Stoffsystem eine ausgeprägte Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten vom pH-Wert. Die Steigung der Ausgleichsgeraden beträgt ca. 2, da pro extrahiertem Zinkion zwei Protonen in die wässrige Phase übergehen.

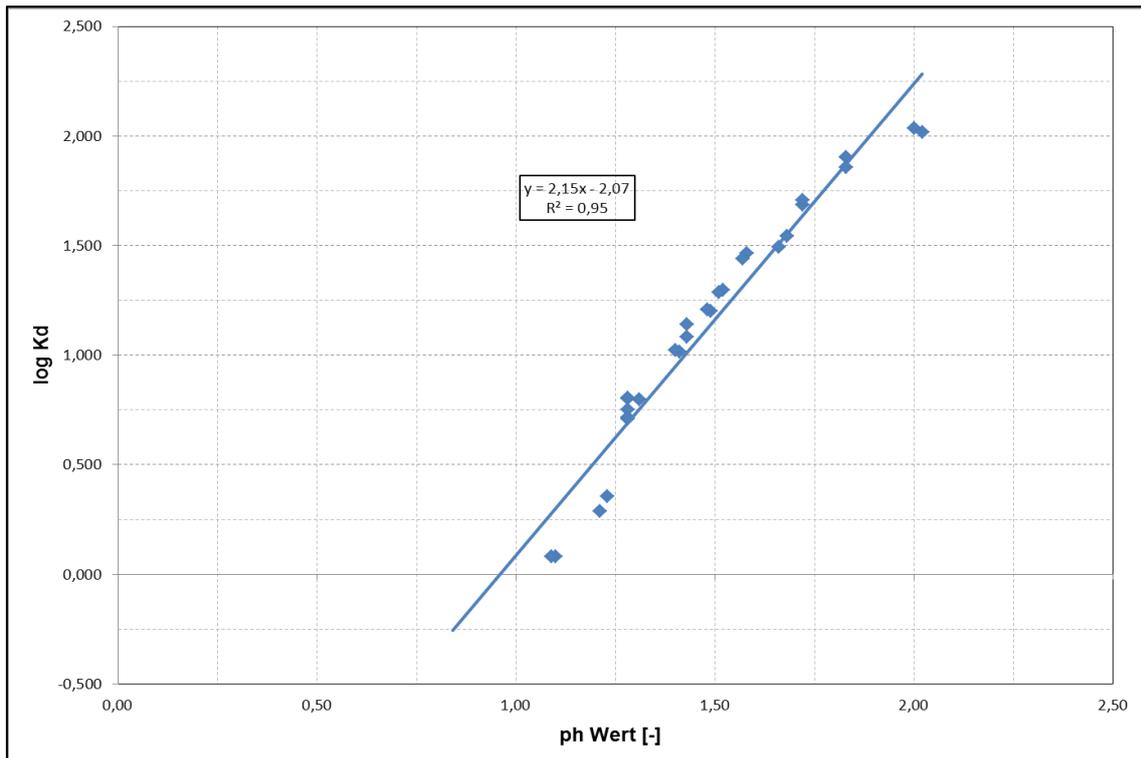


Abbildung 15: Einfluss des pH-Wertes auf den Verteilungskoeffizienten; DEHPA Konzentration: 35 [Gew.%]; Umgebungsdruck, T = 20 [°C]

4.2 Hydrodynamik in der Abgeberphase

Die Untersuchung der Hydrodynamik in der Abgeberphase wurde in der unter 3.2.2 beschriebenen Anlage durchgeführt.

4.2.1 Grundlagen

Wie unter 4.10.2 beschrieben, ist am Beginn des Experimentes die Diffusion durch die Grenzschicht an der Phasengrenze zwischen Abgeber- und Membranphase der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. In Abhängigkeit der hydrodynamischen Zustände kann die Dicke der Grenzschicht verändert und dieser Widerstand verkleinert werden.

4.2.2 Durchführung

Um in der Abgeberphase Turbulenz zu erzeugen, wurde ein Magnetrührer in der dafür vorgesehenen Kammer installiert (Abbildung 16) und der Einfluss der Hydrodynamik in der Abgeberphase untersucht. Die Drehzahl wurde auf 700 und 1100 [rpm] eingestellt. Als Stützmembran diente eine hydrophobe Membran ($d = 2$ [mm]; $d_p = 7-12$ [μm]).

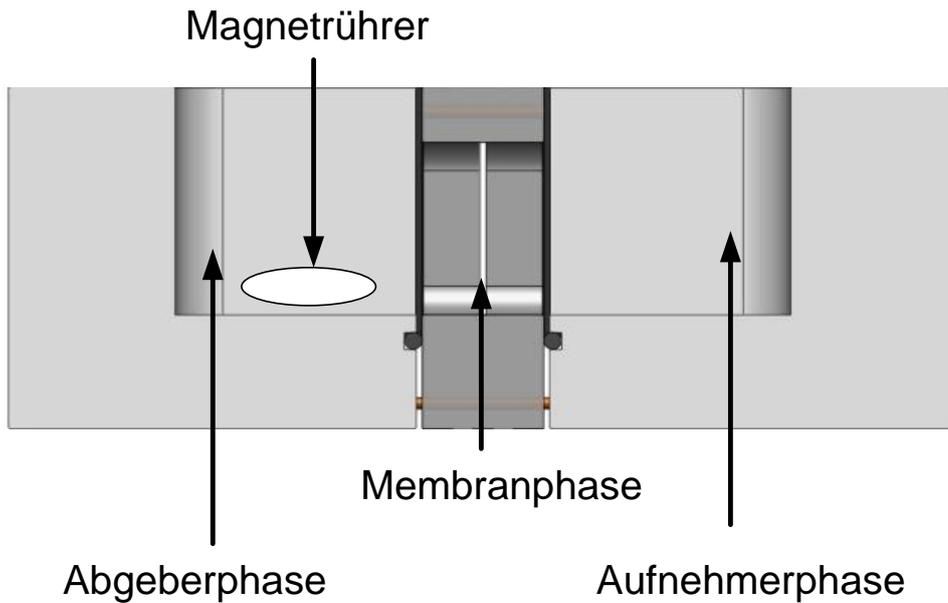


Abbildung 16: Versuchsaufbau zur Ermittlung des Einflusses der hydrodynamischen Bedingungen in der Abgeberphase

4.2.3 Ergebnisse und Diskussion

Die Konzentrations- Zeitverläufe in der Abgeberphase bei unterschiedlichen hydrodynamischen Bedingungen sind in Abbildung 17 dargestellt. Es ist erkennbar, dass mit steigender Turbulenz in der wässrigen Phase die Konzentration in der Abgeberphase schneller abnimmt, da sich die Schichtdicke der Grenzschicht verringert. Mit Hilfe von Gleichung 22 konnte die Grenzschichtdicke berechnet werden. Unter 4.10.2 wurde die Grenzschichtdicke mit 129 [μm] berechnet. Bei 700 [rpm] des Magnetrührers wird die Dicke der Grenzschicht auf 44,7 [μm] verringert. Bestätigt wird diese Annahme durch den ebenfalls in Abbildung 17 abgebildeten Verlauf des pH-Wertes in der Abgeberphase. Bei erhöhter Turbulenz fällt der pH-Wert in der Abgeberphase schneller, da auch die Zinkionen auf Grund der geringeren Grenzschichtdicke schneller an die Phasengrenze diffundieren und in die organische Phase extrahiert werden. In der Aufnehmerphase konnte kein Unterschied im Konzentrationsverlauf beobachtet werden weshalb bei allen anderen Experimenten auf die Installation eines Magnetrührers verzichtet wurde (Abbildung 18).

Ergebnisse, Diskussion und Modellierung

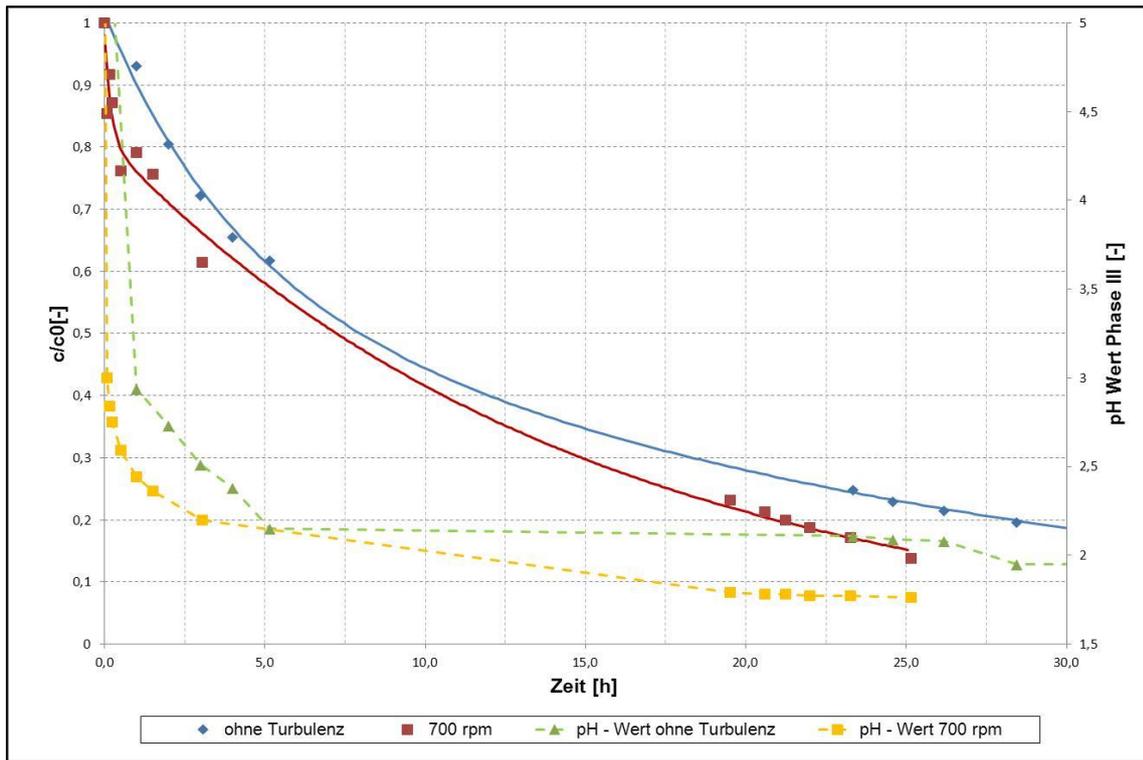


Abbildung 17: normierter Konzentrations- Zeitverlauf in der Abgeberphase III; Phase III: 0,4 [g/L]

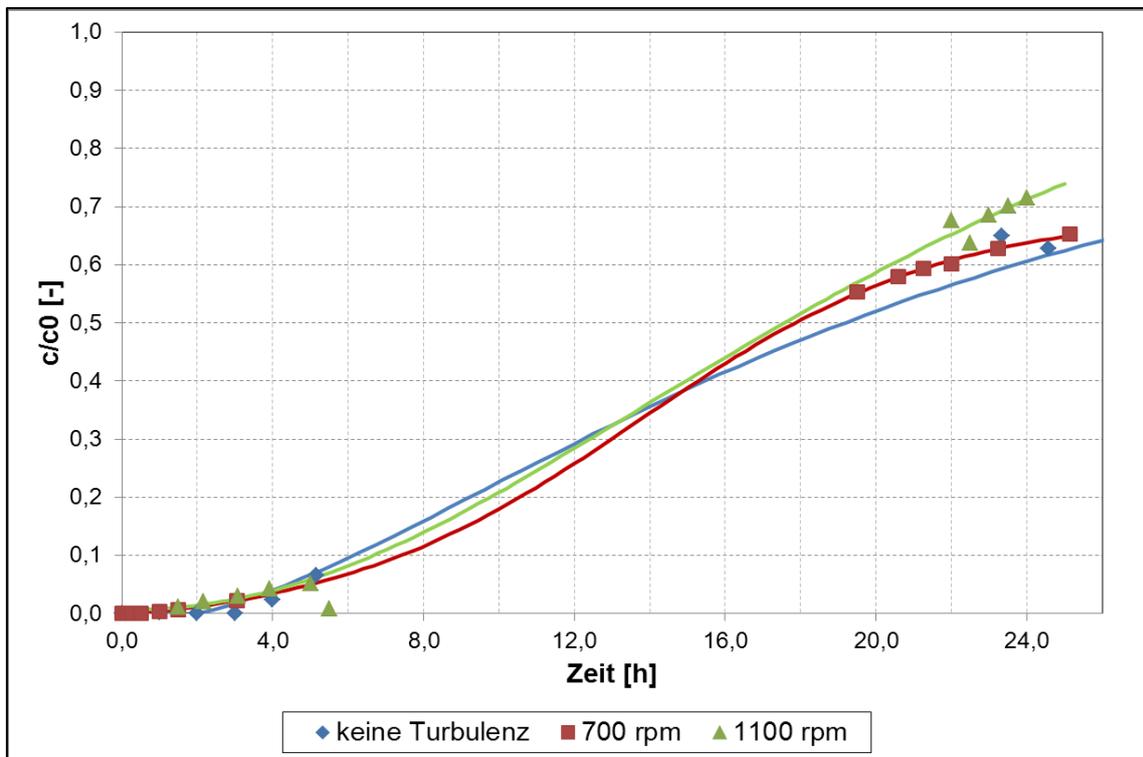


Abbildung 18: normierter Konzentrations- Zeitverlauf in der Aufnehmerphase; Abgeberphase: 0,4 [g/L]

4.3 Zinkkonzentration in der Abgeberphase

4.3.1 Grundlagen

Um den Einfluss der Wertstoffkonzentration in der Abgeberphase zu quantifizieren, wurde die Konzentration von Zn^{2+} , wie in Tabelle 4 angegeben, variiert. Der Wert, der zur Auswertung dieser Versuchsreihe herangezogen wurde, ist die Belastung der Flüssigmembran in Mol Zink pro Quadratmeter Stoffaustauschfläche bei Versuchsbeginn, da die Experimente in der Technikums- und in der Laboranlage durchgeführt wurden. Für die Auswertung wurde die Stoffstromdichte, berechnet aus dem Konzentrationsanstieg in der Aufnehmerphase, herangezogen.

Die Membranbelastung wurde nach Gleichung 10 berechnet

$$B = \frac{c_{Zn,III} \cdot V_{III}}{A \cdot \varepsilon \cdot M_{Zn}}$$

Gleichung 10

4.3.2 Durchführung

In Tabelle 4 sind die Experimente zur Bestimmung der maximalen Stoffstromdichte zusammengefasst. Als Stützmembran diente eine hydrophobe Membran ($d = 2$ [mm]; $d_p = 7-12$ [μm]).

Tabelle 4: Versuchsmatrix zur Bestimmung des maximalen Stoffstroms durch die Membran

Anlage	Konzentration bei Versuchsbeginn [mg/L]	Volumen Feedphase [L]	Membranbelastung [mol/m ²]
Technikumsanlage	400	1,7	0,50
Technikumsanlage	400	3,0	0,78
Laboranlage	400	0,07	1,16
Laboranlage	200	0,07	0,51
Laboranlage	5000	0,07	14,1

4.3.3 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 19 ist zu erkennen, dass die Stoffstromdichte mit ansteigender Zinkbelastung linear größer wird, bis bei einem Wert von $7 \cdot 10^{-6}$ [mol/s*m²] bei einer Membranbelastung von 1,16 [mol/m²] das Maximum erreicht wird. Eine weitere Erhöhung der Membranbelastung auf 14,1 [mol/m²] bewirkt kein Ansteigen der Stoffstromdichte, da die Membran schon die maximal mögliche Menge an Zink transportiert. In der Laboranlage entspricht eine Membranbelastung von 1,16 [mol/m²] einer Konzentration von 400 [mg/L].

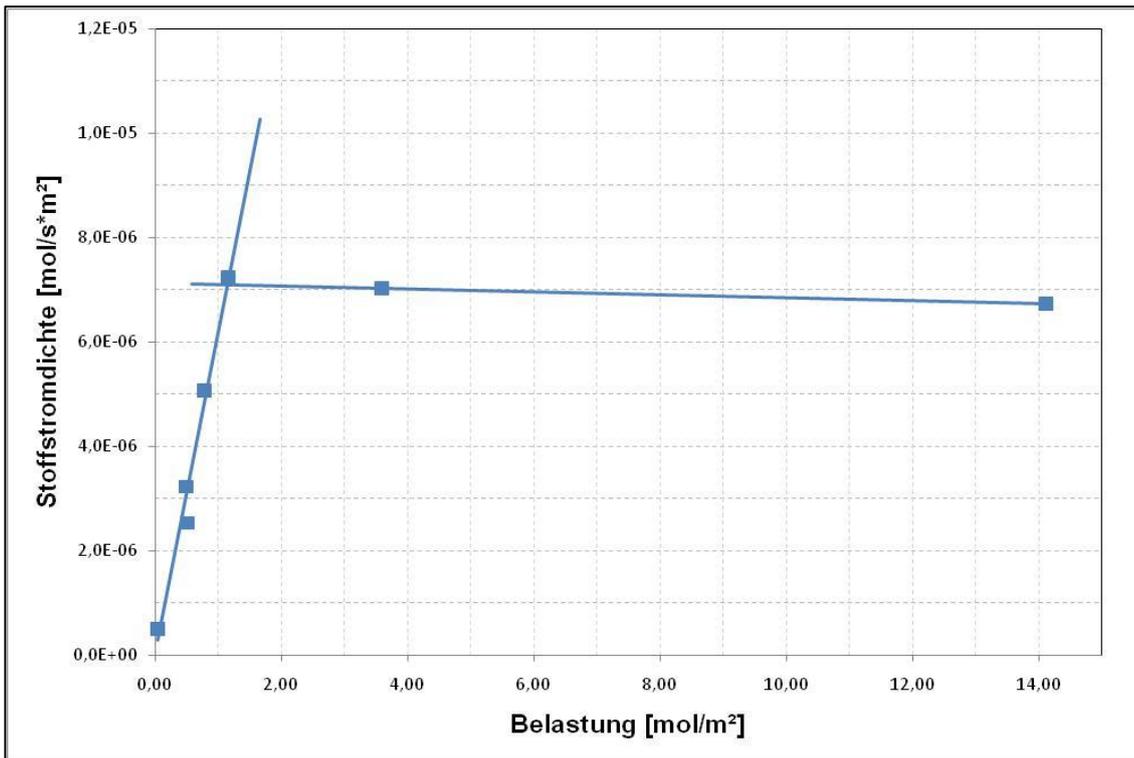


Abbildung 19: Einfluss der Zinkbelastung in [mol/m²] auf die Stoffstromdichte; Phase II:35 [Gew.%) DEHPA; Phase I: 1 M H₂SO₄

4.4 pH-Wert in der Abgeberphase

4.4.1 Grundlagen

Der pH-Wert in der Abgeberphase übt, wie unter 4.1 erläutert, maßgeblichen Einfluss auf den Verteilungskoeffizienten von Zink zwischen wässriger und organischer Phase aus. Um den Einfluss des pH-Wertes bei Stofftransportversuchen zu quantifizieren, wurde der pH-Wert in der Abgeberphase variiert.

4.4.2 Durchführung

Die Einstellung der pH-Werte 1 und 1,5 erfolgte mit 1 [M] Schwefelsäure, für die Versuche mit pH 4 wurde die Abgeberphase mit dem Puffersystem Essigsäure/Natriumacetat gepuffert. Die Versuchsmatrix ist in Tabelle 5 dargestellt. Die Versuche wurden ausschließlich in der Laboranlage mit einer 2 [mm] Membran $d_p = 7-12$ [μm] durchgeführt.

Tabelle 5: Versuchsmatrix zur Bestimmung der Abhängigkeit des Stofftransportes vom pH-Wert in der Abgeberphase

pH-Wert Phase III (bei Versuchsbeginn)	DEHPA – Konzentration [Gew.%]
4	25
2	
1,5	
1	
4	10
2	
1,5	
1	

4.4.3 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 20 wird die Stoffstromdichte in der Aufnehmerphase in Abhängigkeit des pH-Wertes in der Abgeberphase für unterschiedliche DEHPA-Konzentrationen dargestellt. Ab einem pH-Wert von 2 in der Abgeberphase erhält man die maximale Stoffstromdichte für die jeweilige DEHPA-Konzentration. Die maximale Stoffstromdichte wird erst unterschritten, wenn der pH-Wert auf 1,5 bzw. 1 eingestellt wird. Bei niedrigen pH-Werten wird der maximale Verteilungskoeffizient $K_{d,max}$ unterschritten. Der maximale Verteilungskoeffizient wird nach Gleichung 11 berechnet.

$$K_{d,max} = \frac{c_{DEHPA} * M_{Zink}}{c_{Zink,Feed}}$$

Gleichung 11

Unter Kenntnis des Phasengleichgewichtes und des Diffusionskoeffizienten ist es möglich die Stoffstromdichte in Abhängigkeit vom Verteilungskoeffizienten für beliebige Mischungen des Lösungsmittels vorherzusagen.

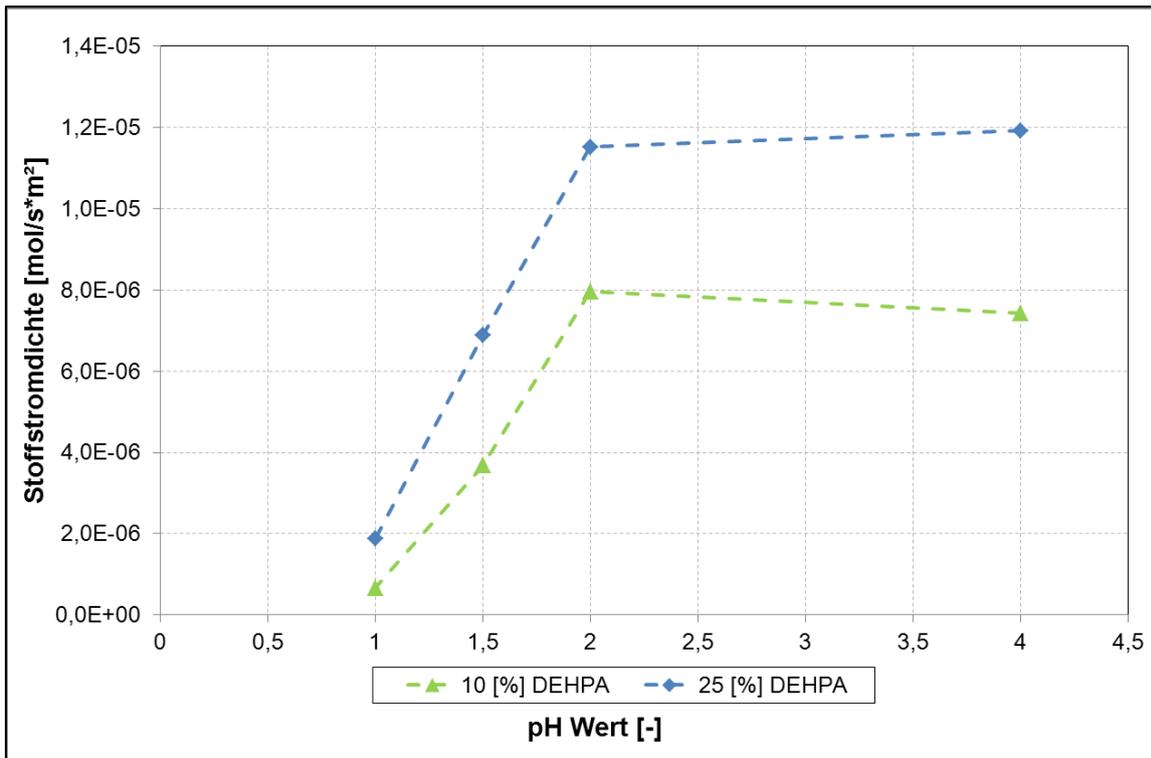


Abbildung 20: Stoffstromdichte vs. pH-Wert ; Phase III 800 [mg/L] Zn²⁺; Phase II: DEHPA in SST; Phase I 1 [M] H₂SO₄

4.5 Oberflächenbeschaffenheit und Porengrößenverteilung des Stützkörpers

Für die Permeationsversuche in der Laboranlage standen hydrophobe und hydrophile Polyethylen-Filterplatten zur Verfügung. Die Porengrößenverteilungen der Stützkörper betragen 7-12 [µm] und 20 – 60 [µm]. Die Stützkörper waren 2 [mm] dick.

4.5.1 Durchführung

Um den Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit und der Porengrößenverteilung des Stützkörpers zu ermitteln, wurden diese Parameter nach Tabelle 6 variiert. Die Porosität der Stützkörper betrug in allen Versuchen 0,36.

Tabelle 6: Versuche zur Ermittlung des Einflusses der Oberflächenbeschaffenheit und der Porengrößenverteilung

Dicke [mm]	Oberfläche	Porengrößenverteilung [µm]
2	hydrophob	7-12
2	hydrophil	7-12
2	hydrophob	20-60
2	hydrophil	20-60

4.5.2 Ergebnisse und Diskussion

Für die Auswertung der Oberflächenbeschaffenheit und der Porengrößenverteilung des Stützkörpers wurde bei einer Ausgangskonzentration in der Abgeberphase von 400 [mg/L], der Prozentsatz des Zinks, der in der Aufnehmerphase nach 24 Stunden detektiert wurde, herangezogen.

In der Abbildung 21 ist ersichtlich, dass die Oberflächenbeschaffenheit keinen Einfluss auf den Stofftransport hat, beziehungsweise kein Trend bei Änderung dieses Parameters feststellbar ist. Der relative Anteil in der Aufnehmerphase der zu Versuchsbeginn in der Abgeberphase vorhandenen 400 [mg/L] Zn^{2+} beträgt zwischen mindestens 43 [%] für den hydrophilen Stützkörper mit einer Porengrößenverteilung von 20 – 60 [μm] und maximal 52 [%] für den hydrophilen Stützkörper mit einer Porengrößenverteilung von 7-12 [μm]. Für den hydrophoben Stützkörper wurden bei der Porengröße von 20 – 60 [μm] nach 24 Stunden 48 [%], bei der Porengrößenverteilung von 7-12 [μm] 50 [%] in die Aufnehmerphase transportiert. Betrachtet man den Einfluss der Porengrößenverteilung, so ist bei beiden Oberflächenbeschaffenheiten zu sehen, dass bei der Verwendung des Stützkörpers mit der niedrigeren Porengrößenverteilungen ein größerer Anteil Zink in die Aufnehmerphase extrahiert wurde. Beim hydrophilen Stützkörper beträgt dieser Unterschied 10 [%], beim hydrophoben Stützkörper 4 [%].

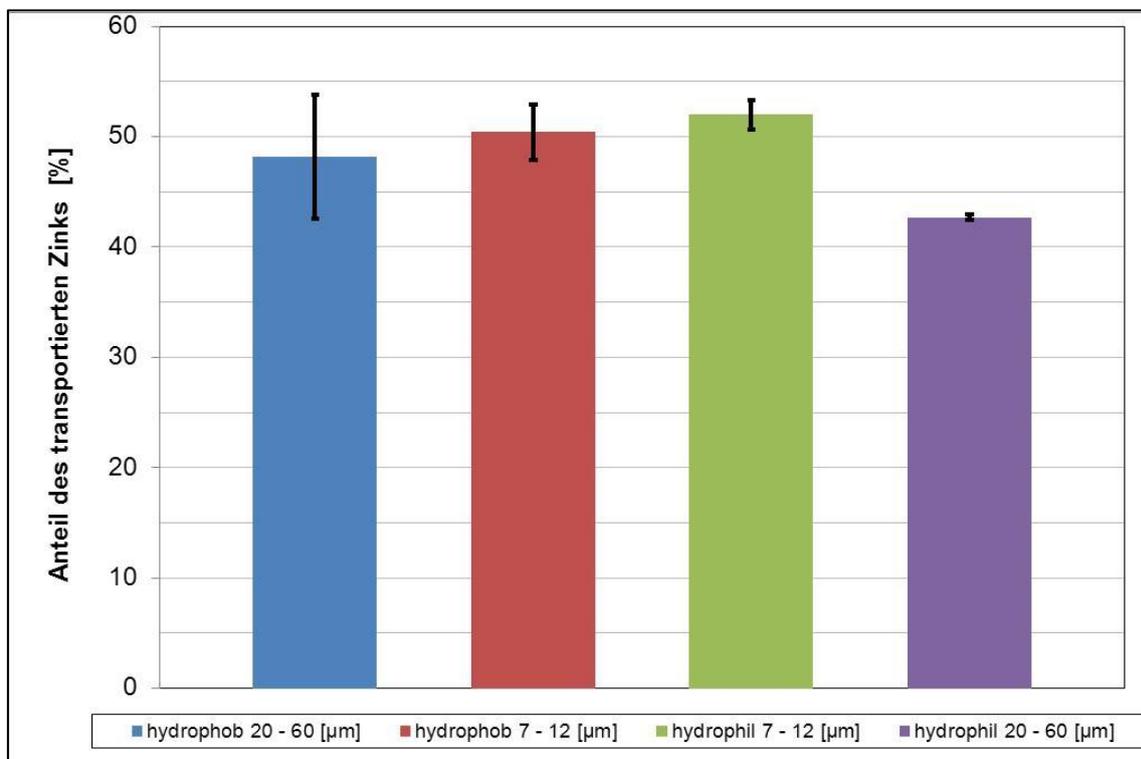


Abbildung 21: Zunahme der Zinkkonzentration in der Aufnehmerphase vs. Zeit bei Verwendung unterschiedlicher Stützkörper; Phase III: 400 [mg/L] Zn^{2+} ; Phase II: 35 [Gew.%) DEHPA; Phase I: 1 [M] H_2SO_4

4.6 Dicke der Stützmembran

4.6.1 Grundlagen

Der Diffusionswiderstand des Zink-DEHPA-Komplexes durch die Membran, wird mit kleinerer Membrandicke geringer (4.10).

4.6.2 Durchführung

Zur Quantifizierung des Einflusses der Membrandicke wurden Membranen mit Dicken von 1 – 5 [mm] verwendet (Tabelle 7).

Tabelle 7: Versuchsmatrix zur Bestimmung des Einflusses der Membrandicke auf den Stofftransport:

Membrandicke [mm]	DEHPA Konzentration [Gew.%]
1	35
2	35
3	35
5	35

4.6.3 Ergebnisse und Diskussion

Der unter 4.6.1 erwähnte, theoretisch gegebene Zusammenhang, konnte im Rahmen dieser Untersuchung bestätigt werden. Bei der Variation der Membrandicke konnte ein linearer Anstieg der Stoffstromdichte in der Aufnehmerphase indirekt proportional zur Dicke des Stützkörpers beobachtet werden. Die Steigung der Geraden in Abbildung 22 beträgt $1,65 \cdot 10^{-6}$ [mol/s*m²*mm]. In der Literatur [61], [62], wird von Stützkörpern mit Dicken im [µm] Bereich berichtet. In diesen Publikationen wird für eine Membrandicke von 125 [µm] bzw. 25,4 [µm] jeweils eine maximale Stoffstromdichte von $5 \cdot 10^{-5}$ [mol/s*m²] angegeben. In einem Referenzversuch mit einem 100 [µm] dicken Stützkörper wurde bei gleicher DEHPA-Konzentration eine Stoffstromdichte von $8 \cdot 10^{-5}$ [mol/s*m²] gemessen.

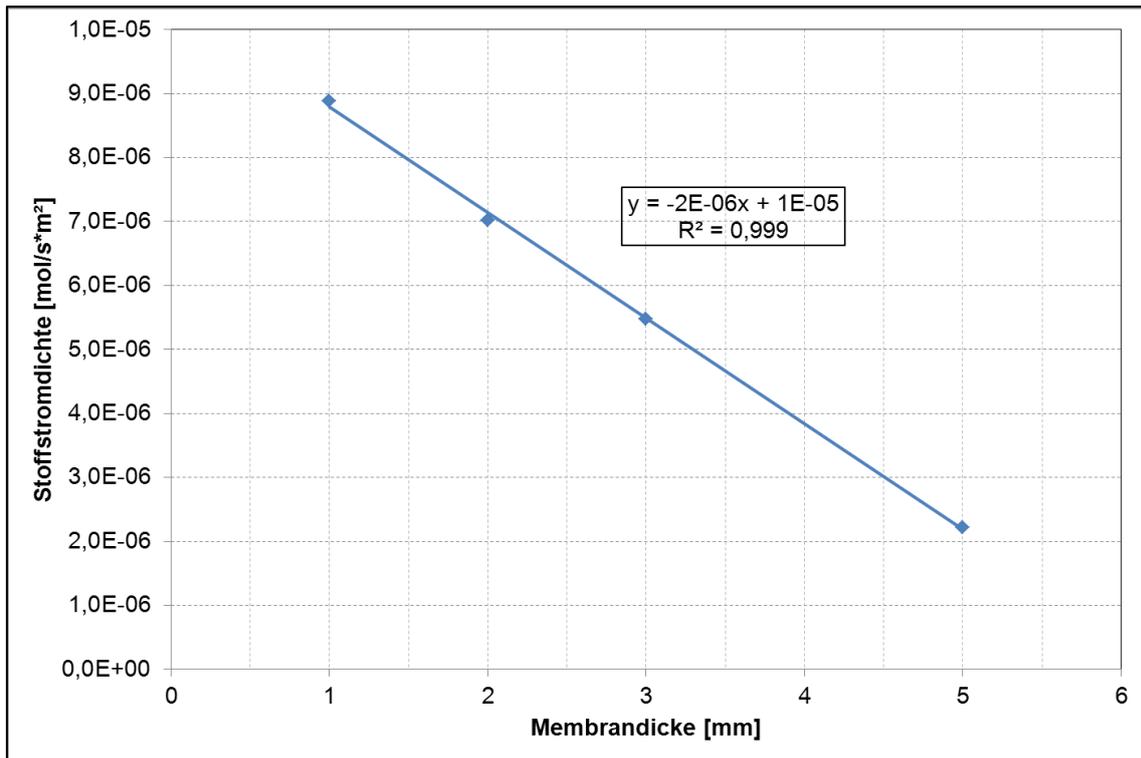


Abbildung 22: Einfluss der Membrandicke auf die Stoffstromdichte in der Aufnehmerphase; Phase III 1000 [mg/L] Zn²⁺; Phase II: 35 Gew.% DEHPA; Phase I 1 [M] H₂SO₄

4.7 DEHPA-Konzentration in der Membranphase

4.7.1 Grundlagen

Bei der Änderung der Konzentration des Kationentauschers DEHPA treten zwei den Stofftransport gegenläufig beeinflussende Phänomene auf. Zum einen wird die Löslichkeit von Zink in der organischen Phase mit ansteigender DEHPA Konzentration größer, was den Stofftransport erhöht (Abbildung 23). Andererseits wird der Diffusionskoeffizient des Zink-DEHPA-Komplexes niedriger, da die Viskosität der organischen Phase mit ansteigender Ionentauscherkonzentration ansteigt, wie in Abbildung 24 dargestellt ist.

Ergebnisse, Diskussion und Modellierung

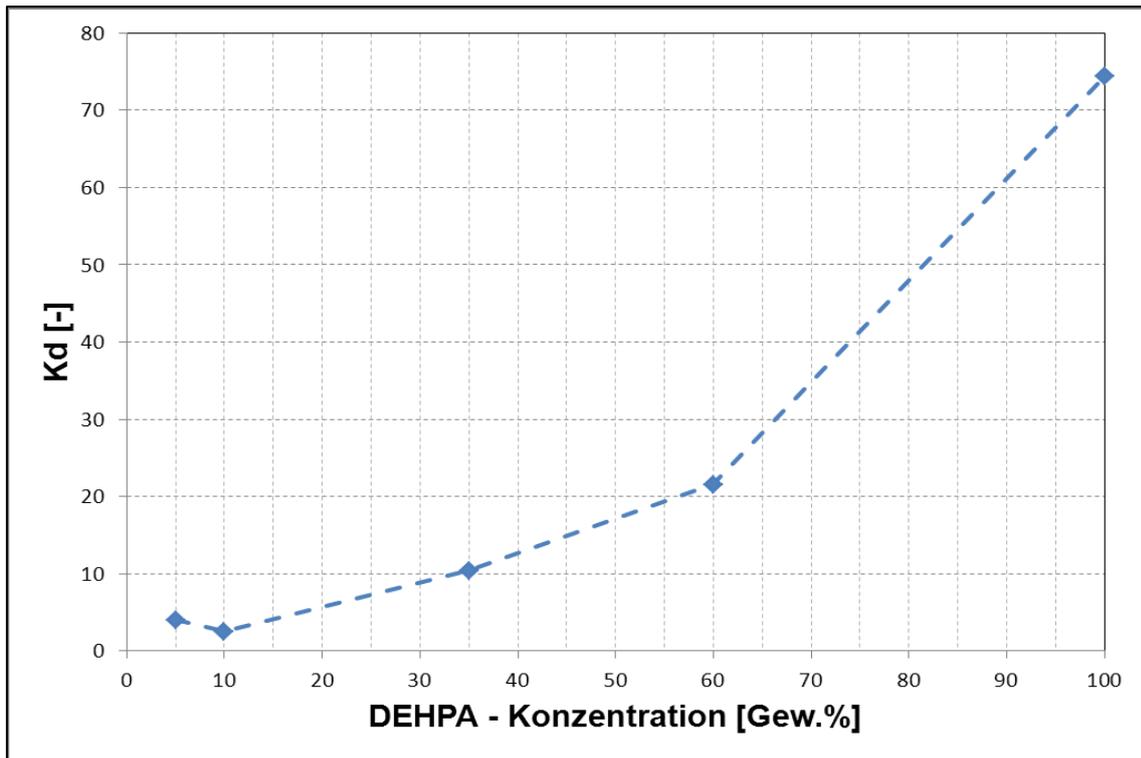


Abbildung 23: Einfluss der DEHPA – Konzentration in der organischen Phase auf den Verteilungskoeffizienten von Zink; $c_{\text{Zink,wässrig}} = 2 \text{ [g/L]}$; $T = 20 \text{ [}^\circ\text{C]}$

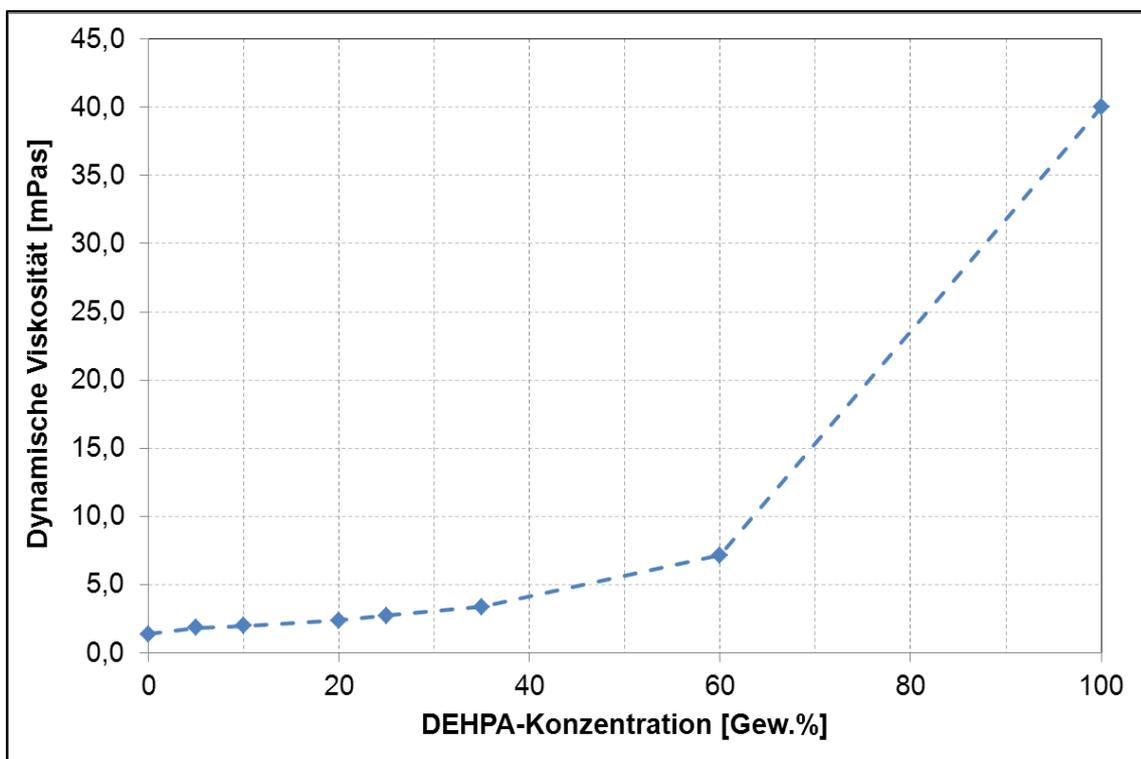


Abbildung 24: dynamische Viskosität vs. DEHPA-Konzentration bei $20 \text{ [}^\circ\text{C]}$

Ergebnisse, Diskussion und Modellierung

In einer Versuchsreihe, in der die Ionentauscherkonzentration in der Flüssigmembran geändert wurde, sollte das optimale Verhältnis zwischen Verteilungskoeffizient und Diffusionskoeffizient in der Membranphase gefunden werden. In allen Experimenten wurde eine hydrophobe Membran mit der Dicke 2 [mm] und der Porengrößenverteilung 7-12 [μm] verwendet. Die Versuchsreihe wurde ausschließlich in der Laboranlage durchgeführt.

4.7.2 Durchführung

Die Versuchsmatrix kann Tabelle 8 entnommen werden.

Tabelle 8: Versuchsmatrix für die Bestimmung der optimalen DEHPA Konzentration in der Membran

DEHPA Konzentration [w/w%]	pH-Wert Abgeberphase [-]
5	5,85
10	5,85
25	5,85
35	5,85
60	5,85
100	5,85

4.7.3 Ergebnisse und Diskussion

Als charakteristische Größe zur Quantifizierung des Einflusses der DEHPA-Konzentration in der Membranphase wurde die Stoffstromdichte in der schwefelsauren Aufnehmerphase aus dem Konzentrationsanstieg berechnet. In der Abgeberphase können die Auswirkungen der unterschiedlichen DEHPA-Konzentration auf den Stofftransport nicht beobachtet werden, da der Stofftransport am Anfang des Experimentes, unabhängig von der Konzentration des Extraktionsmittels in der Membran, durch die Diffusion durch die laminare Grenzschicht zwischen Abgeber- und Membranphase kontrolliert wird (4.10).

Zudem kann der Einfluss der DEHPA-Konzentration in der Membranphase nicht ermittelt werden, da der niedrigere Diffusionskoeffizient des Zink-DEHPA-Komplexes in der Membranphase durch einen größeren Verteilungskoeffizienten vom Zink zwischen Abgeber- und Membranphase ausgeglichen wird, wodurch der Stofftransportkoeffizient, der aus der Konzentrationsabnahme in der Abgeberphase berechnet wird, für unterschiedliche DEHPA-Konzentrationen in der organischen Phase annähernd konstant bleibt. In der Aufnehmerphase ist der Verteilungskoeffizient konstant niedrig und hat keinen Einfluss mehr auf den Konzentrationsverlauf, weshalb dieser isoliert betrachtet werden kann. Nur diese Information darf zur Auswertung herangezogen werden (Abbildung 25).

Ergebnisse, Diskussion und Modellierung

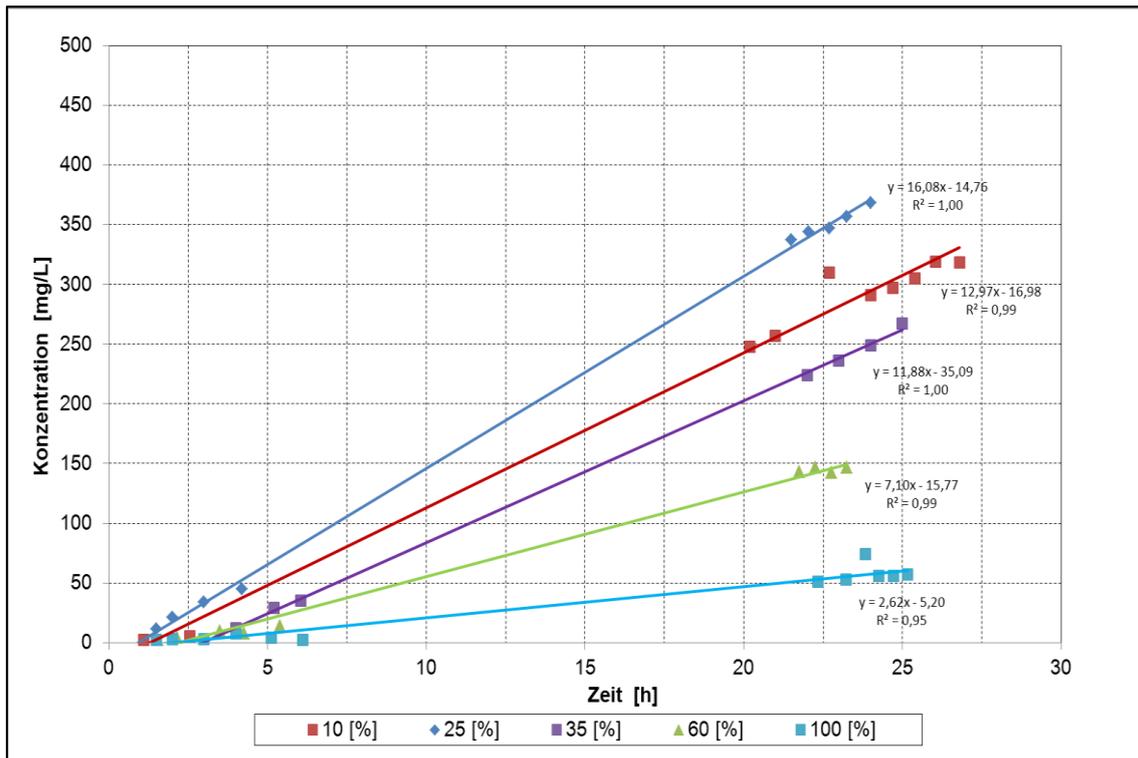


Abbildung 25: Zunahme der Zinkkonzentration in der Aufnehmerphase vs. Zeit bei verschiedenen DEHPA Konzentrationen; Phase III: 800 [mg/L] Zn^{2+} ; Phase I: 1 [M] H_2SO_4

Bei allen Versuchen wurde Zink mit einer Konzentration von 800 [mg/L] in der Abgeberphase vorgelegt. Bei dieser Konzentration wird die Stoffstromdichte für alle DEHPA-Konzentrationen durch die Membran maximal (Abbildung 19). Aus dem Konzentrationsanstieg in der Aufnehmerphase kann für unterschiedliche Ionentauscherkonzentrationen der Diffusionskoeffizient des Zink-DEHPA-Komplexes berechnet werden (4.10.4). In Abbildung 26 ist das Ergebnis der Versuchsreihe abgebildet. Aus den Ergebnissen ist zu erkennen, dass das Optimum der untersuchten Konzentrationen bei 25 Gewichtsprozent liegt. Die größte Stoffstromdichte von allen untersuchten Punkten wurde mit einem Wert von $1,16 \cdot 10^{-5}$ [mol/s*m²] ermittelt. Die Stoffstromdichte in der Aufnehmerphase wurde nach Gleichung 12 berechnet.

$$J = \frac{c_{Zn} \cdot V_{aq}}{M_{Zn} \cdot A \cdot \varepsilon \cdot t}$$

Gleichung 12

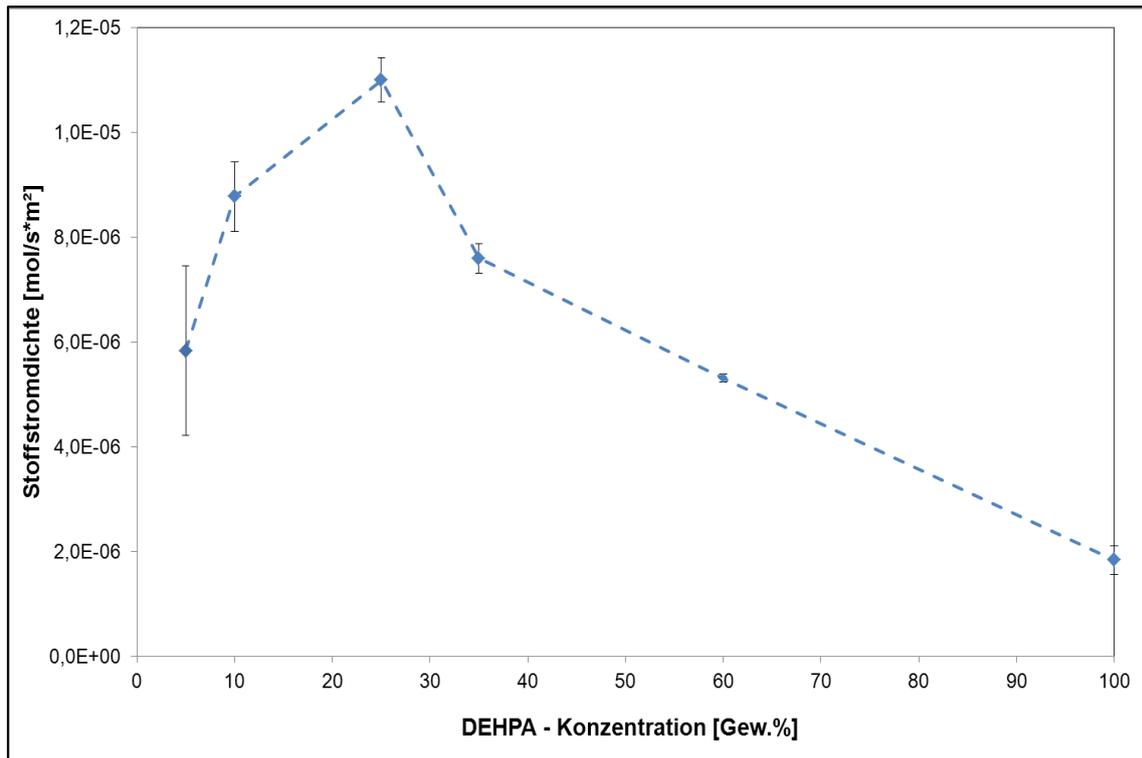


Abbildung 26: Einfluss der DEHPA – Konzentration in Phase II auf die Stoffstromdichte; Phase I: 1 [M] H₂SO₄; Phase III: 800 [mg/L] Zn²⁺

4.8 Lösungsvermittler in der organischen Phase

4.8.1 Grundlagen

Bei der Flüssig-Flüssig Extraktion werden Modifier oder Lösungsvermittler eingesetzt, um die Extraktion zu verbessern bzw. die Bildung einer dritten Phase zu vermeiden [9].

4.8.2 Durchführung

In einer Versuchsreihe wurde untersucht, ob durch die Zugabe des Modifiers 1-Decanol eine Verbesserung des Stofftransportes bei der Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen erreicht werden kann. Die DEHPA – Konzentration in der Membranphase wurde mit 25 [%] gewählt und die Stoffstromdichte bei zwei verschiedenen Modifikerkonzentrationen (5 und 20 Gewichtsprozent) gemessen. Als Stützmembran wurde eine hydrophobe Membran ($d = 2$ [mm]; $d_p = 7-12$ [μm]) verwendet.

4.8.3 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 27 erkennt man, dass durch die Zugabe des Modifiers keine Verbesserung des Stofftransportes erreicht werden kann. Wie unter 3.1 angeführt, hat 1-Decanol eine größere Viskosität als SST, was die Diffusion des Zink-DEHPA-Komplexes verlangsamt.

Ergebnisse, Diskussion und Modellierung

Verbesserungen der Extraktion von Zink in die organische Phase bzw. eine Verbesserung des Stofftransportes wurden bei diesen Versuchsreihen nicht beobachtet.

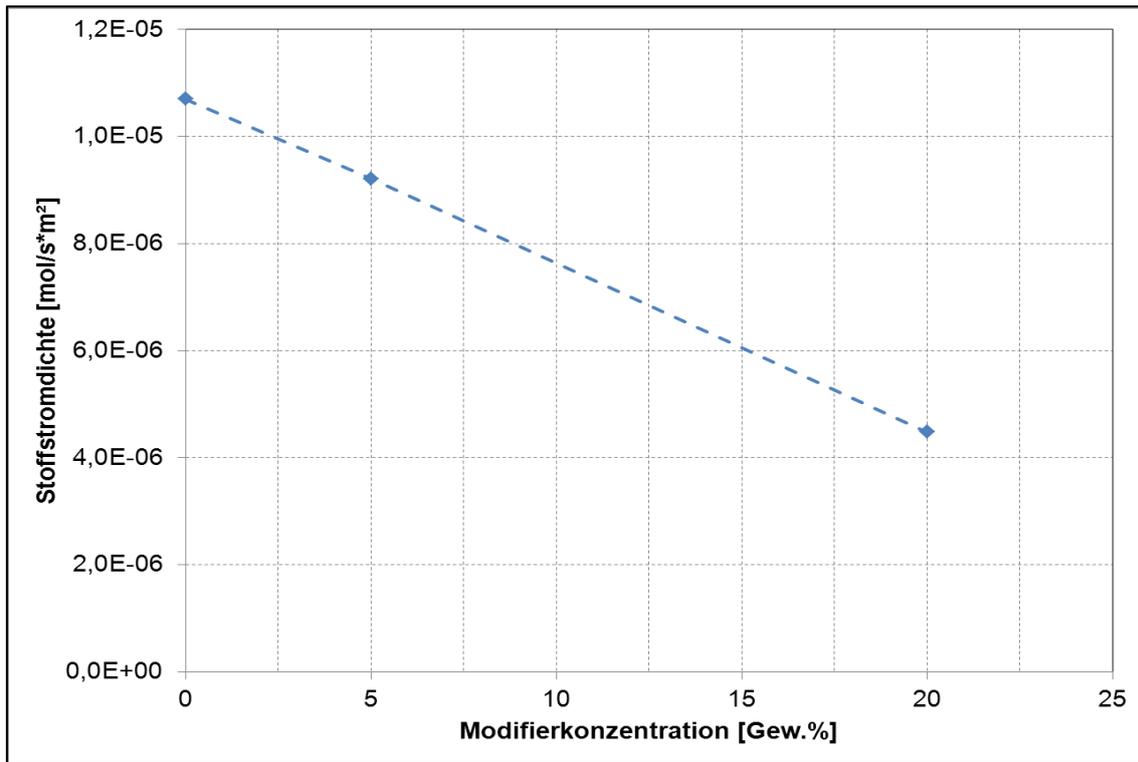


Abbildung 27: Stoffstromdichte in Phase I vs. Modifizierkonzentration in der organischen Phase; Phase III 0,8 [g/L] Zn^{2+} ; Phase II: 25 [Gew.-%] DEHPA; Phase I 1 [M] H_2SO_4

4.9 Stabilität der Flüssigmembran

4.9.1 Durchführung

Für die Bestimmung der Langzeitstabilität wurde in der Abgeberphase eine Konzentration von 65,37 Zn^{2+} [g/L] eingewogen. Der pH-Wert in der Abgeberphase wurde mit dem Essigsäure/Natriumacetat Puffersystem konstant bei einem Wert von 4 gehalten (Tabelle 9), um den Verteilungskoeffizienten konstant zu halten und so den maximalen Fluss durch die Membran zu gewährleisten. Als Stabilitätskriterium wurde die Stoffstromdichte in der Aufnehmerphase herangezogen. Die Aufnehmerphase wurde periodisch ausgewechselt, da der Analysenfehler auf Grund der hohen Verdünnungsfaktoren zu groß ist. Für Zink kann das Atomabsorptionsspektrometer in einem Bereich zwischen 0 und 0,7 [ppm] kalibriert werden. Als maximaler Verdünnungsfaktor wurde 10000 gewählt. Als Stützmembran wurde eine hydrophobe Membran ($d = 2$ [mm], $d_p = 7-12$ [μm]) eingesetzt. Die Eckdaten des Versuches sind in Tabelle 9 angeführt.

Tabelle 9: Versuchsbedingungen für die Bestimmung der Langzeitstabilität der Flüssigmembran

C_{ZinkFeed} [mg/L]	pH-Wert _{Feed} [-]	$C_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{Stripp}}$ [mol/L]
65370	4	1

4.9.2 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 35 ist zu erkennen, dass die Stoffstromdichte über einen Zeitraum von 4750 Stunden konstant zwischen $1,4 \cdot 10^{-5}$ [mol/s*m²] und $1,5 \cdot 10^{-5}$ [mol/s*m²] bleibt und die Membran über den untersuchten Zeitraum stabil bleibt.

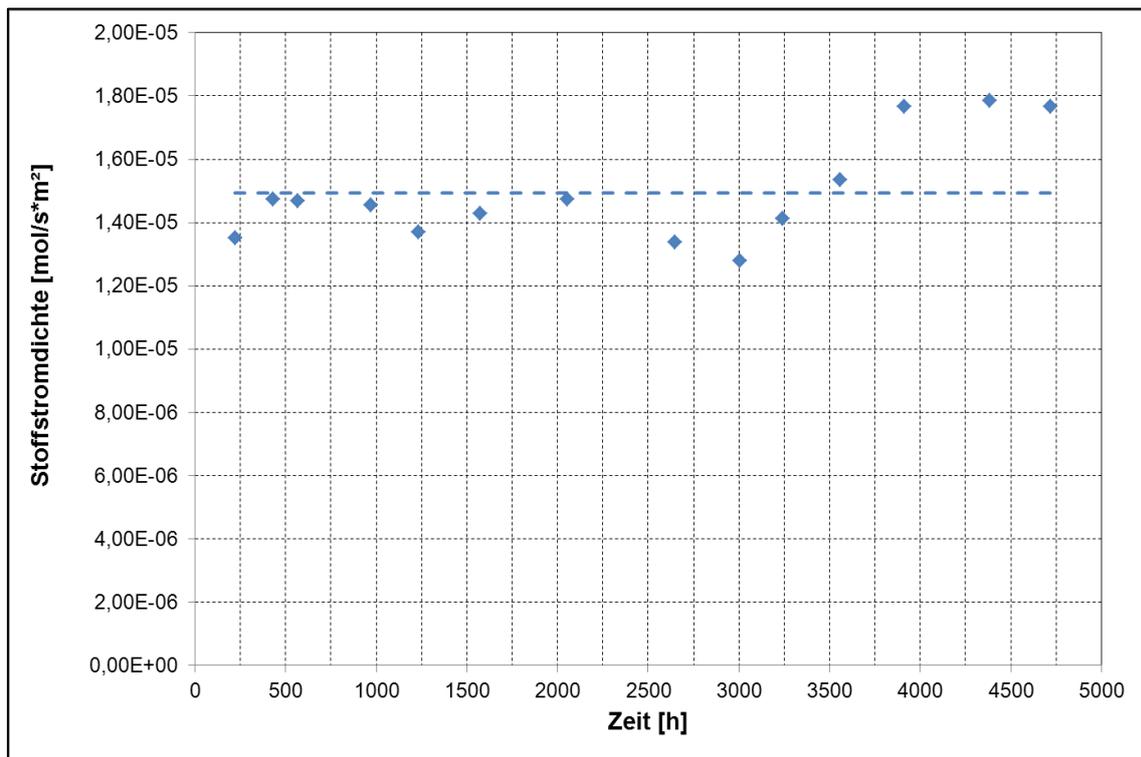


Abbildung 28: Stoffstromdichte in der Aufnehmerphase vs. Versuchszeit; Phase III: 65370 mg/L Zn²⁺|pH4; Phase II: 25 [Gew.%) DEHPA in SST; Phase I: 1 [M] H₂SO₄

4.9.3 Einfluss des pH- Wertes auf die Stabilität

Um den Einfluss des pH-Wertes auf die Stabilität der Flüssigmembran zu quantifizieren, wurde die Löslichkeit der Membranphase in Abhängigkeit des pH-Wertes bestimmt. Die gelöste Menge an Solvent wurde mit einer TOC – Messung bestimmt.

4.9.4 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 29 ist zu sehen, dass die Löslichkeit des Solvents mit einer Konzentration von 35 Gewichtsprozent DEHPA mit ansteigendem pH-Wert größer wird. Die maximal gemessene

Ergebnisse, Diskussion und Modellierung

Löslichkeit beträgt 70 [mg/L]. Das unpolare organische Lösungsmittel SST zeigt nur geringe Löslichkeiten bis zu 6 [mg/L] in Wasser.

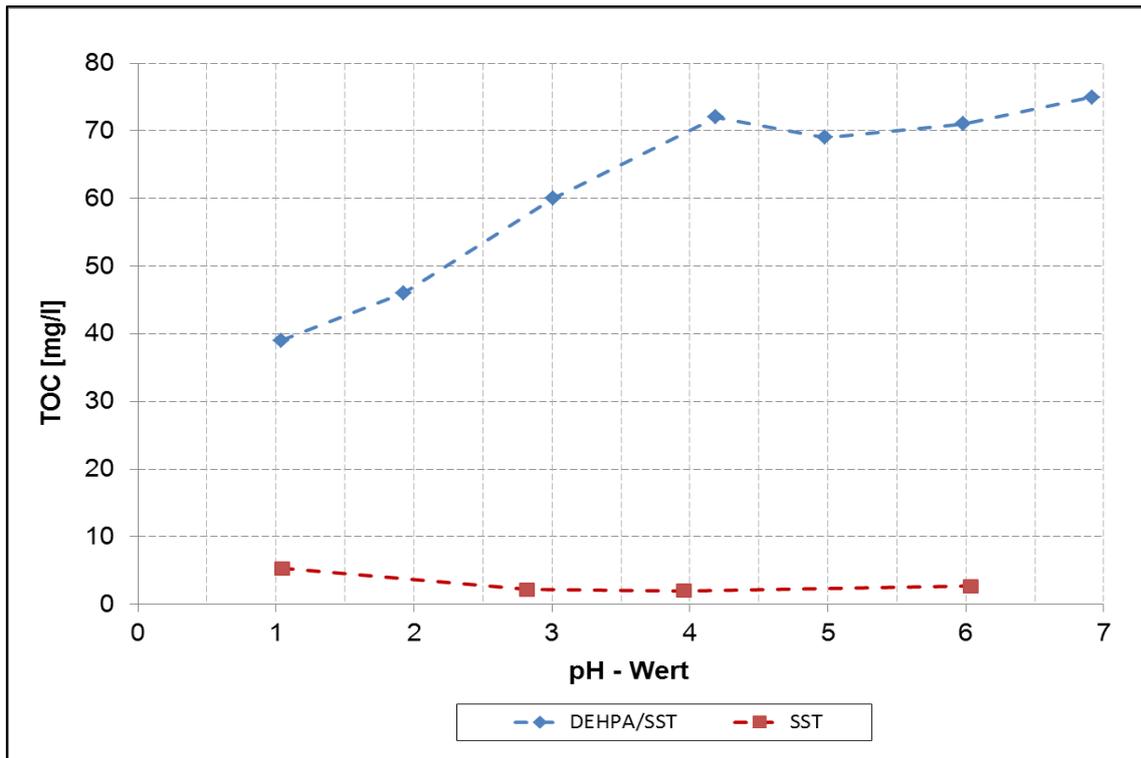


Abbildung 29: Löslichkeit des Membranfluides bzw. SST in Wasser in Abhängigkeit vom pH – Wert

4.10 Stofftransport

4.10.1 Grundlagen

Beim Transport eines Ions durch eine Flüssigmembran sind folgende Schritte zu berücksichtigen [38]:

1. Diffusion des Metallions vom Bulk zur laminaren Grenzschicht
2. Solvatisierung und Desolvatisierung des Metallions an der Feed–Membran Grenzfläche und an der Membran–Stripper Grenzfläche
3. Reaktion zwischen Extraktionsmittel und Metallion
4. Diffusion des H^+ Ions von der Grenzfläche Feed – Membran in den wässrigen Bulk
5. Diffusion der Extraktionsmittel-Verbindung durch die Membran
6. Diffusion der H^+ Ionen vom Bulk der Strippphase bis zur Grenzfläche Membran–Strippphase
7. Reaktion der Metall-Extraktionsmittel-Verbindung mit den H^+ Ionen
8. Diffusion des regenerierten Extraktionsmittels zurück zur Grenzfläche Feed – Membran

Ergebnisse, Diskussion und Modellierung

9. Diffusion des Metallions von der Grenzfläche Membran–Strippphase in den Bulk der Strippphase

Die Diffusion der H^+ -Ionen, die Reaktionen an den Grenzflächen, die Solvatisierung bzw. Desolvatisierung des Metallions an den Grenzflächen und die Diffusion des regenerierten Extraktionsmittels können auf Grund der in weiterer Folge geführten Diskussion vernachlässigt werden. Wenn der Verteilungskoeffizient des Wertstoffes an der Phasengrenze zwischen Aufnehmerphase und Membranphase deutlich kleiner ist als der Verteilungskoeffizient an der Phasengrenze zwischen Abgeberphase und Membranphase, wird der Stofftransport einer Komponente durch die Flüssigmembran durch die Diffusion durch die Grenzschicht zwischen Abgeber- und Membranphase (Gleichung 14) und durch die Diffusion durch die Membran (Gleichung 16) kontrolliert [37]. Die Reaktion des Wertstoffes mit dem Extraktionsmittel und die Diffusion der zur Regeneration des Ionentauschers benötigten Protonen können vernachlässigt werden [63]. Der Stofftransport durch die konvektiven Grenzschichten zwischen der Abgeber-/Aufnehmer- und der Membranphase und durch die Membran selbst kann mit Hilfe des ersten Fick'schen Gesetzes (Gleichung 13) mathematisch beschrieben werden (Gleichung 14, Gleichung 16, Gleichung 18). Der Parameter dx wird bei der Beschreibung des Transportes des Wertstoffes durch die Membran gleich der Dicke der Flüssigmembran d_0 , beim konvektiven Transport des Wertstoffes vom Bulk der Abgeberphase an die Membran wird er gleich der Dicke der konvektiven Grenzschicht an der Membran δ .

$$j = -D \cdot \frac{dc}{dx}$$

Gleichung 13

$$j_a = \frac{D_a}{\delta_a} \cdot ([Zn^{2+}]_{III,B} - [Zn^{2+}]_{III/II,G})$$

Gleichung 14

Die beiden Konzentrationen $[Zn^{2+}]_{III/II,G}$ und $[ZnR_2RH]_{III/II}$ an der Phasengrenze zwischen Abgeber und Membranphase sind über den Verteilungskoeffizienten K_d verknüpft (Gleichung 19).

$$K_d = \frac{[ZnR_2RH]_{III/II}}{[Zn^{2+}]_{III/II,G}}$$

Gleichung 15

$$j_o = \frac{D_o}{d_o} \cdot (\overline{ZnR_2RH_{III/II}} - \overline{ZnR_2RH_{II/I}})$$

Gleichung 16

Auf Grund des niedrigen Verteilungskoeffizienten (siehe Abbildung 15) an der Phasengrenze zwischen Aufnehmer- und Membranphase kann die Konzentration $ZnR_2RH_{II/I}$ gleich 0 gesetzt werden.

An der Phasengrenzfläche zwischen Aufnehmer- und Membranphase sind die Konzentrationen des Zink-DEHPA-Komplexes an der Grenzfläche so wie die Konzentration an der Phasengrenze über den Verteilungskoeffizienten verknüpft:

$$K_d = \frac{[\overline{ZnR_2RH}]_{II/I}}{[Zn^{2+}]_{II/I,G}}$$

Gleichung 17

Für den konvektiven Abtransport durch die Grenzschicht an der Phasengrenze II/I gilt folgende Beziehung:

$$j_a = \frac{D_a}{\delta_a} \cdot ([Zn^{2+}]_{II/I,G} - [Zn^{2+}]_{I,G})$$

Gleichung 18

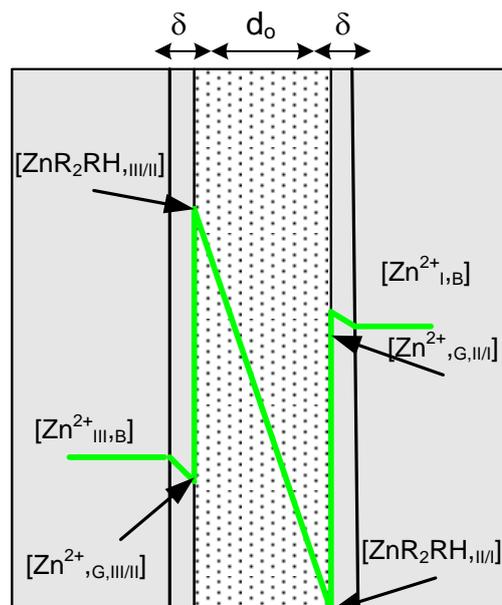


Abbildung 30: Detaillierte Beschreibung des Zinktransportes durch die gestützte Flüssigmembran

Ergebnisse, Diskussion und Modellierung

Für die genaue Beschreibung des Stofftransportes müssen 2 Parameter betrachtet werden. Der Stofftransport kann durch den Stoffübergang des Wertstoffes durch die Grenzschicht an der Membran oder durch die Diffusion der Verbindung aus Extraktionsmittel und Wertstoff (siehe Gleichung 5) durch die Membran limitiert werden. Je nach Regime können charakteristische Koeffizienten wie der Diffusionskoeffizient des Wertstoffes in der organischen Phase oder die Dicke der laminaren Grenzschicht an der Membran berechnet werden. In Gleichung 19 ist die Beziehung für den Gesamtwiderstand des Stofftransportes durch die Membran angeführt. Der konvektive Transport von der Phasengrenze in die Aufnehmerphase kann auf Grund des hohen Diffusionskoeffizienten von H^+ -Ionen in Wasser von $9,31 \cdot 10^{-9} \text{ [m}^2/\text{s]}$ vernachlässigt werden. Der Diffusionskoeffizient von Zn^{2+} in Wasser ist im Vergleich dazu eine Größenordnung niedriger ($0,71 \cdot 10^{-9} \text{ [m}^2/\text{s]}$) [64].

$$k_{ges} = \frac{1}{\left(\frac{\delta_{a,III/II}}{D_a}\right) + \left(\frac{d_o}{D_o \cdot K_d}\right) + \left(\frac{\delta_{II/I}}{D_a}\right)}$$

Gleichung 19

Die einzelnen Stofftransportregime sollen im Folgenden genauer erklärt bzw. anhand experimenteller Daten dargestellt werden.

4.10.2 Stofftransportlimitierung durch den Stoffübergang in der Abgeberphase

In Abbildung 31 ist ersichtlich, dass die Zink-Konzentration in der Abgeberphase am Beginn des Versuches exponentiell abnimmt. Die Konzentration in der Membranphase, die aus einer Bilanzierung ermittelt und auf das Volumen der Abgeberphase bezogen wurde, nimmt exponentiell zu. Zu Beginn des Versuches befanden sich keine Zinkionen in der Membranphase. In der Aufnehmerphase kann erst ab einer Versuchsdauer von 3 Stunden Zink gemessen werden. Zink wird nur von der Abgeberphase in die Membranphase extrahiert. Aus der Abnahme der Konzentration in der Abgeberphase kann der Stofftransportwiderstand aus der konvektiven Diffusion der Zn^{2+} Ionen durch die laminare Grenzschicht berechnet werden. Der Term für die Diffusion in der organischen Phase muss in diesem Fall nicht berücksichtigt werden. Der Parameter k_{III} wird mit Hilfe von Gleichung 20 und Gleichung 21 ermittelt und erlaubt die Bestimmung der Dicke der Grenzschicht an der Membran.

$$j = -\frac{V}{A \cdot \varepsilon} \cdot \frac{dc}{dt}$$

Gleichung 20

Des Weiteren gilt:

Ergebnisse, Diskussion und Modellierung

$$j = k_{III} \cdot [Zn^{2+}_{III,B}] - [Zn^{2+}_{III/II,G}]$$

Gleichung 21

Unter der Annahme, dass das Zink, sobald es die laminare Grenzschicht passiert hat, unmittelbar in die organische Phase extrahiert wird, kann die Konzentration von Zink am Interface $[Zn^{2+}_{III/II,G}] = 0$ gesetzt werden.

Durch Einsetzen von Gleichung 21 in Gleichung 20 mit anschließender Integration erhält man:

$$k_{III} = -\ln \frac{c_0}{c_t} \cdot \frac{V}{A \cdot t \cdot \varepsilon}$$

Gleichung 22

Setzt man alle erforderlichen Parameter in die Gleichung 22 ein [37], kann man den Widerstand für den Stoffübergang durch die Grenzschicht und mit Literaturwerten für den Diffusionskoeffizienten von Zn^{2+} in Wasser die Grenzschichtdicke berechnen.

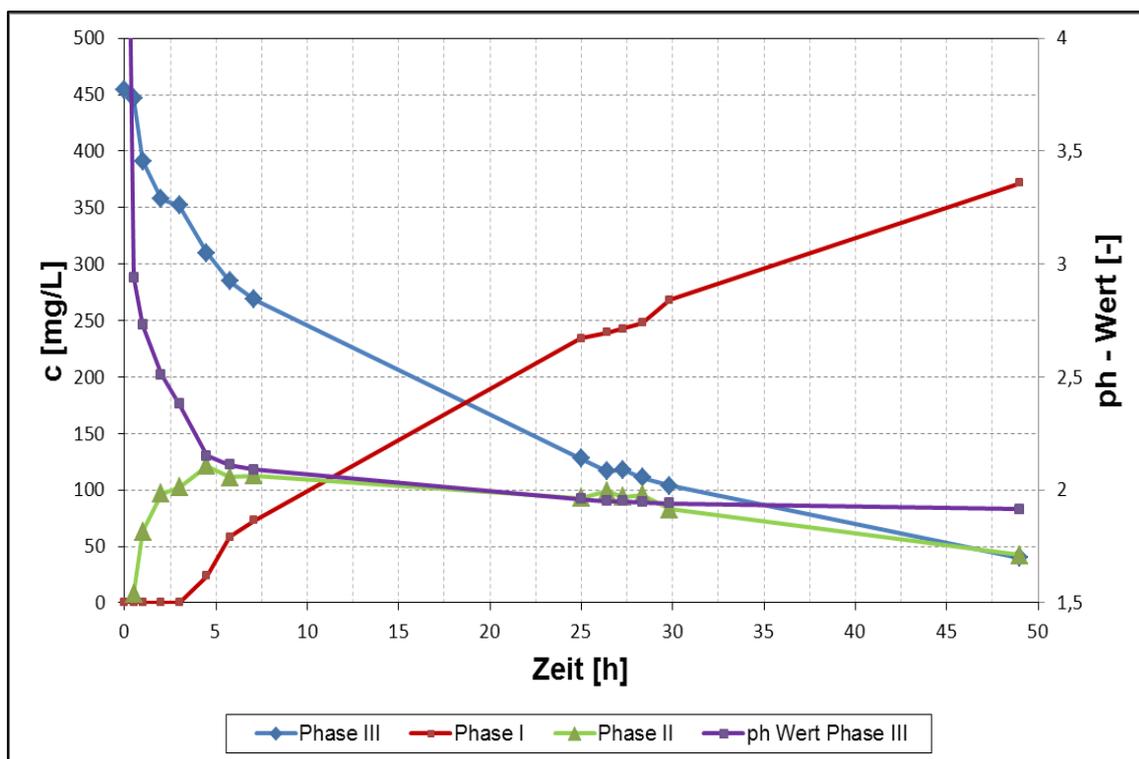


Abbildung 31: Zink-Konzentration vs. Versuchszeit; pH-Wert in der Abgeberphase; Phase III: 400 [mg/L] Zn^{2+} ; Phase II: 10 [Gew.%) DEHPA; Phase I: 1 [M] H_2SO_4

Der Stofftransportkoeffizient durch die Grenzschicht an der Membran (k_{III}) beträgt $5,40 \cdot 10^{-6}$ m/s. Mit dem Literaturwert für die Diffusion von Zinkionen in wässriger Lösung von $0,7 \cdot 10^{-9}$ [64] [m^2/s] lässt sich daraus die Grenzschichtdicke zu einem Wert von 129 [μm] errechnet.

Ergebnisse, Diskussion und Modellierung

Stofftransportlimitierung durch den Stoffübergang durch die laminare Grenzschicht an der Phasengrenze zwischen Abgeber und Membranphase tritt nicht nur am Anfang eines Versuches, sondern auch bei sehr geringen Konzentrationen an Wertstoff in der Abgeberphase auf. Nach Gleichung 19 wird der Widerstand für den Transport durch die organische Phase mit steigendem Verteilungskoeffizienten also sinkender Zinkkonzentration in der Abgeberphase kleiner. Ein Beweis dafür, dass der Stoffübergang durch die wässrige Grenzschicht bei niedrigen Wertstoffkonzentrationen in der Abgeberphase limitierend ist, ist in Abbildung 32 zu sehen. Bei dieser Versuchsreihe wurde eine Konzentration von 20 [mg/L] gewählt. Bei dieser vergleichsweise niedrigen Zinkkonzentration ist kein Einfluss der DEHPA-Konzentration in der Membranphase auf den aus Gleichung 22 berechneten Stofftransportkoeffizienten erkennbar, da der Stoffübergang durch die Grenzschicht an der Phasengrenze der limitierende Schritt ist.

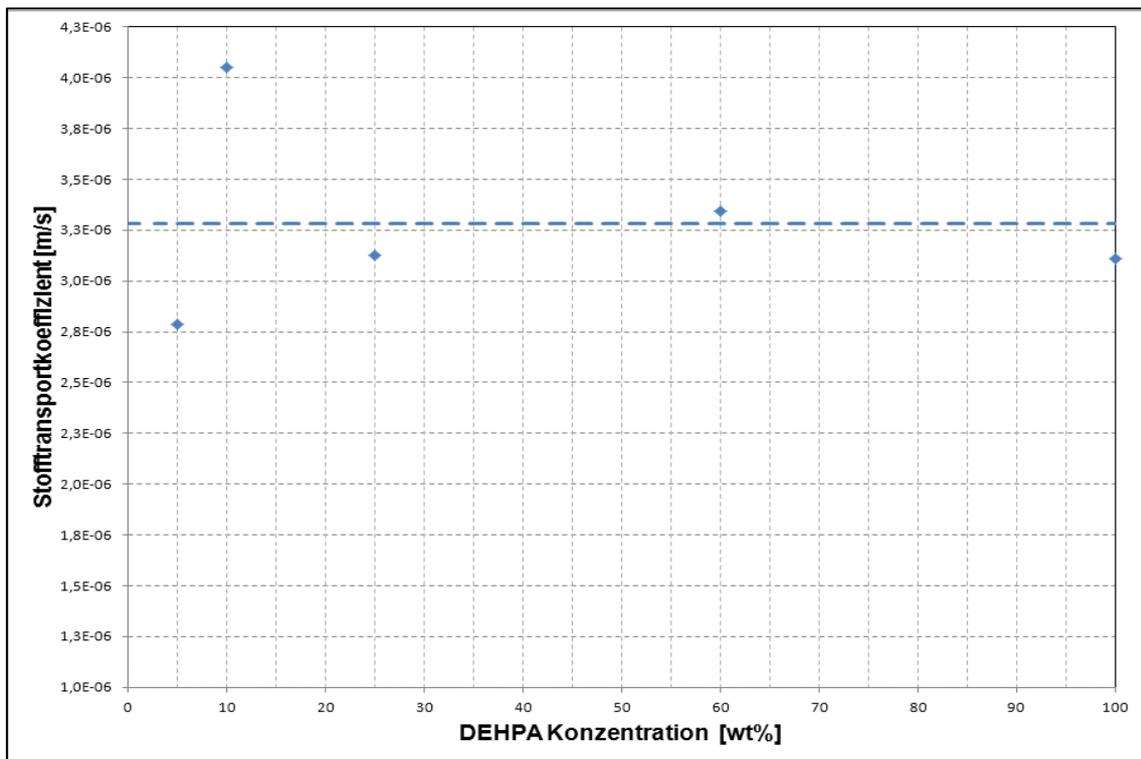


Abbildung 32: Stofftransportkoeffizient bei unterschiedlichen DEHPA Konzentrationen; Phase III: 20 [mg/L] Zn^{2+} ; Phase I: 1 [M] H_2SO_4

4.10.3 Stofftransportlimitierung durch die Diffusion in der Membran

Wenn sich ein quasistationärer Zustand, das heißt, die Konzentration in der organischen Membranphase bleibt konstant, einstellt, ist nicht mehr die Diffusion durch die Grenzschicht, sondern die Diffusion des Zink-DEHPA-Komplexes durch die Membran limitierend.

Eine Möglichkeit diesen Sachverhalt experimentell zu bestätigen, wird in Abbildung 33 dargestellt. In diesem Experiment wurde die Membranphase bereits mit Zink vorbeladen. Im

Ergebnisse, Diskussion und Modellierung

Gegensatz zu dem Experiment mit der unbeladenen organischen Phase fällt der exponentielle Abfall der Zinkkonzentration in der Abgeberphase am Beginn des Experimentes weg. Da zu Beginn des Experimentes die Konzentration von Zink in der Membran maximal und an beiden Phasengrenzen konstant ist herrscht noch kein Konzentrationsgradient in der Membran vor. In der Anfangsphase des Experimentes bleibt die Konzentration von Zink in der Abgeberphase konstant und erst nachdem sich ein Konzentrationsgradient in der Membran eingestellt hat, wird Zink in die Membranphase extrahiert und ein linearer Verlauf der Abnahme der Zinkkonzentration kann beobachtet werden.

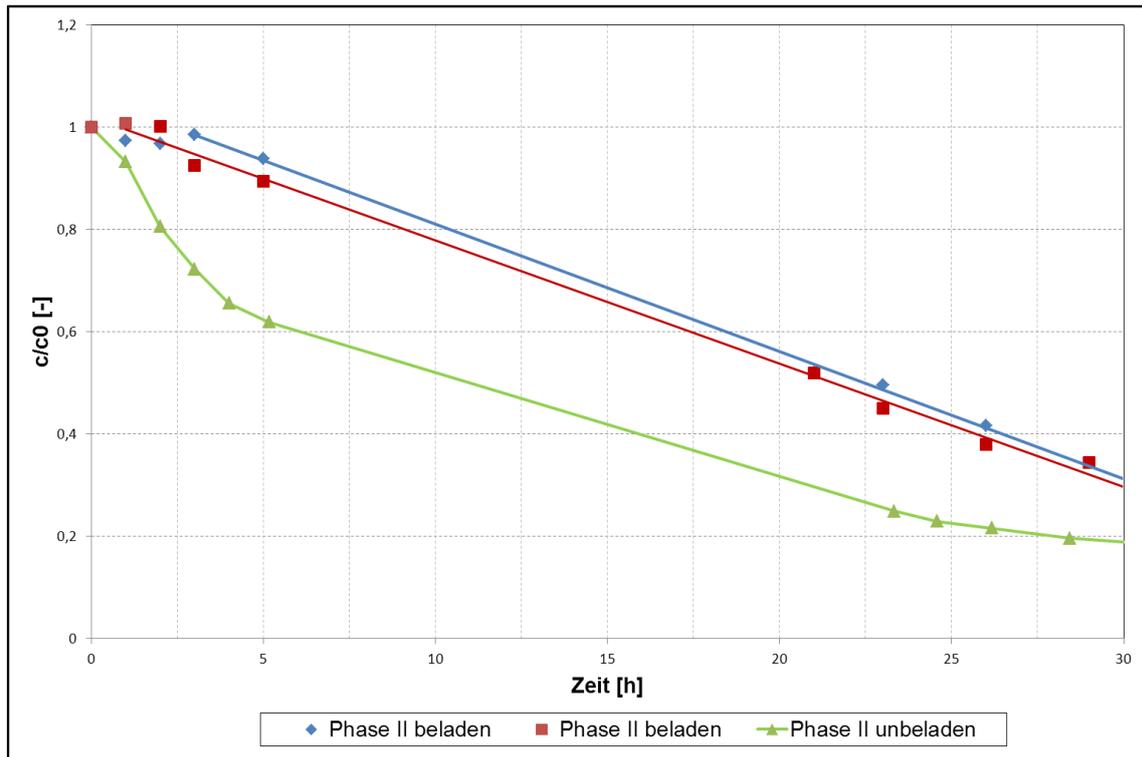


Abbildung 33: Normierte Abnahme der Zinkkonzentration in Phase III bei mit Zink gesättigter organischer Phase sowie unbeladener organischer Phase; Phase III: 400 [mg/L] Zn^{2+} ; Phase II; 35 [Gew.%) DEHPA; Phase I 1 [M] H_2SO_4

4.10.4 Berechnung des Diffusionskoeffizienten

Der Diffusionskoeffizient für den Zink-DEHPA-Komplex durch die Membran kann aus dem Anstieg der Zinkkonzentration in der Aufnehmerphase berechnet werden. In der Aufnehmerphase wird ein linearer Anstieg der Zinkkonzentration über die Zeit beobachtet (Abbildung 34). Unter der vereinfachenden Annahme, dass der Ionentauscher zu 100 [%] zum Zink-DEHPA-Komplex umgewandelt wird, kann der Parameter j in Gleichung 20 durch folgenden Ausdruck ersetzt werden [65].

Ergebnisse, Diskussion und Modellierung

$$\frac{[R_2H_2]_{tot}}{1,5 \cdot \frac{d_o}{D_o}} = j$$

Gleichung 23

Diese Bedingung ergibt sich aus der folgenden Herleitung:

Die Gesamtkonzentration an dimerem DEHPA in der organischen Phase ergibt sich aus Gleichung 24:

$$[\overline{R_2H_2}]_{tot} = [\overline{R_2H_2}] + 1,5 \cdot [\overline{ZnR_2RH}]$$

Gleichung 24

Reagiert das dimere DEHPA, wie oben erwähnt vollständig, dann fällt der Term $[\overline{R_2H_2}]$ in Gleichung 24 weg. In Gleichung 14 kann der Term $[\overline{ZnR_2RH}]$ durch $\frac{[\overline{R_2H_2}]_{tot}}{1,5}$ ersetzt werden.

Mit dieser Vereinfachung wird Gleichung 20 analytisch lösbar (Gleichung 25)

$$\frac{[\overline{R_2H_2}]_{tot} \cdot A \cdot \varepsilon}{1,5 \cdot d_o \cdot V} \int_0^t dt = - \int_{c_0}^c dc$$

Gleichung 25

und nach erfolgter Integration zu einer Geradengleichung.

$$[c_0] - [c] = \frac{[\overline{R_2H_2}]_{tot}}{1,5 \cdot d_o} \cdot \frac{A \cdot \varepsilon}{V} \cdot t$$

Gleichung 26

Aus der Steigung der Geraden in Abbildung 34 kann der Diffusionskoeffizient für die Zink-DEHPA-Verbindung berechnet werden bzw. kann der Faktor $\frac{[\overline{R_2H_2}]_{tot}}{1,5 \cdot d_o}$, der der

Stoffstromdichte in der organischen Phase j_o entspricht, zu einem Koeffizienten zusammengefasst werden, der für die Modellierung von Transportraten verwendet werden kann. Um diesen Zustand zu gewährleisten, muss Zink in molarem Überschuss gegenüber dem Ionentauscher vorgelegt werden und der Verteilungskoeffizient in der Abgeberphase groß sein.

Ergebnisse, Diskussion und Modellierung

So kann garantiert en, dass das dimere DEHPA vollständig in den Zink-DEHPA-Komplex umgewandelt wird.

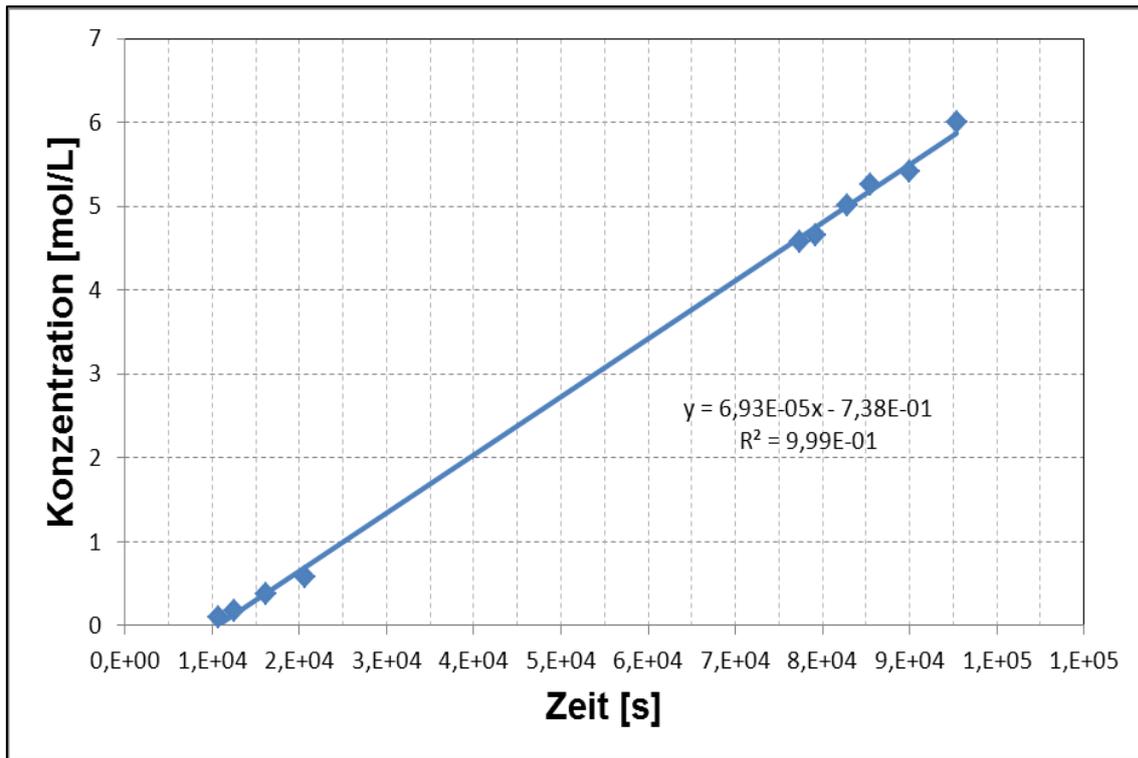


Abbildung 34: Zunahme der Zinkkonzentration in der Aufnehmerphase vs. Zeit; Phase III 800 [mg/L] Zn^{2+} ; Phase II: 25 Gew.% DEHPA; Phase I 1 [M] H_2SO_4

Setzt man die Parameter für den in Abbildung 34 dargestellten Versuch in Gleichung 26 ein, so wird ein Diffusionskoeffizient von $1,18 \cdot 10^{-10}$ [m^2/s] errechnet. Wenn der Ionentauscher nicht vollständig zum Zink-DEHPA-Komplex umgewandelt wird, nimmt die Konzentration des Wertstoffes in der Abgeberphase nach Gleichung 22 ab und die Konzentration des Wertstoffes in der Aufnehmerphase nach Gleichung 27 zu. Nach Gleichung 27 ist die Zunahme des Wertstoffes in der Aufnehmerphase eine Funktion der Konzentration des Wertstoffes in der Membranphase und des Diffusionskoeffizienten. Wenn die beiden Stoffströme j_a und j_o gleich groß werden, stellt sich ein quasistationärer Zustand in der Membran ein und die Konzentration von Zink in der organischen Phase bleibt konstant.

$$j_o = k_f = \frac{\overline{(ZnR_2RH)}_{III/II}}{D_o}$$

Gleichung 27

Wie zuvor beschrieben kann aus dem Anstieg der Zinkkonzentration in der Aufnehmerphase (Abbildung 25) der Diffusionskoeffizient der Zink-DEHPA-Verbindung berechnet werden. Um die Diffusionskoeffizienten zu vergleichen, wurden diese für die einzelnen DEHPA-

Ergebnisse, Diskussion und Modellierung

Konzentrationen errechnet. Zum Vergleich mit den experimentellen Daten wurde der Diffusionskoeffizient nach Wilke Chang ermittelt [66]. Der Index A in Gleichung 28 bezieht sich auf die gelöste Substanz der Index B auf das Lösungsmittel. Nach diesem Modell ist der Diffusionskoeffizient abhängig vom Molekulargewicht des Lösungsmittels, der Viskosität des Gemisches und dem molaren Volumen der diffundierenden Substanz. Das Molvolumen des Zink-DEHPA-Komplexes beträgt 1191 [cm³/mol][2]. Der Assoziationsfaktor φ kann in diesem Fall gleich 1 gesetzt werden.

$$D_{AB} = \frac{7.4 \cdot 10^{-8} (\varphi \cdot M_B)^{0.5} \cdot T}{\eta \cdot V_A^{0.6}}$$

Gleichung 28

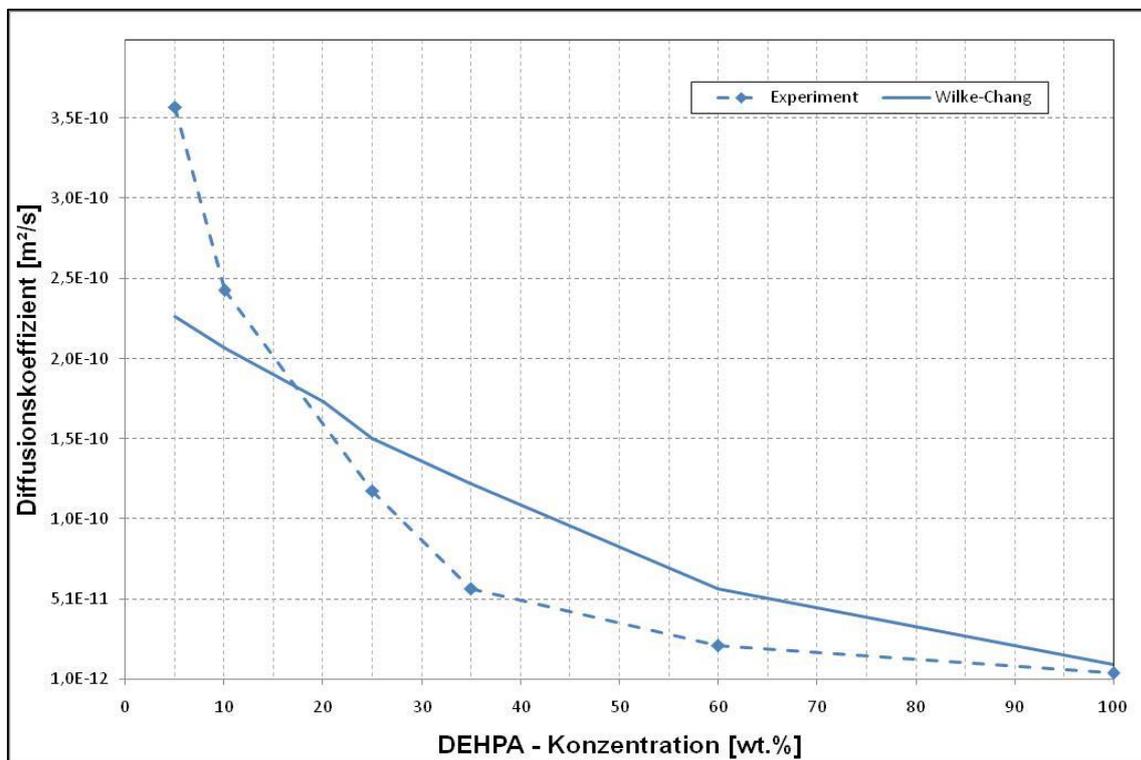


Abbildung 35: Diffusionskoeffizient vs. DEHPA – Konzentration in Gew.%

In Abbildung 35 ist ersichtlich, dass der Diffusionskoeffizient nicht der einzige Parameter ist, der Einfluss auf die Stoffstromdichte ausübt, da bei 5 Gew.% DEHPA in der organischen Phase zwar der größte Diffusionskoeffizient von $3,5 \cdot 10^{-10}$ [m²/s] berechnet, aber nicht die größte Stoffstromdichte in der Aufnehmerphase beobachtet wurde (Abbildung 26). Auf Grund des niedrigen Verteilungskoeffizienten, der bei einer DEHPA Konzentration von 5 [Gew.%] vorliegt, wird trotz höherem Diffusionskoeffizienten des Zink-DEHPA-Komplexes weniger Zink durch die Membran transportiert. Im Vergleich mit dem Modell von Wilke-Chang kann festgestellt werden, dass der Trend mit diesem Modell vorhergesagt werden kann, obwohl das Modell nur für verdünnte Systeme gilt und hier nur als Näherung verwendet wurde.

4.10.5 Beschreibung der Konzentrationsabnahme in der Abgeberphase

Der in Gleichung 22 berechnete Koeffizient kann drei Bedeutungen haben. Ist der Stoffübergang durch die laminare Grenzschicht limitierend, kann der Transportkoeffizient in der wässrigen Abgeberphase berechnet werden. Ist der Ionentauscher völlig zum Zink-DEHPA-Komplex umgewandelt, kann der diffusive Widerstand durch die Membran mit Gleichung 22 berechnet werden. Die beide Widerstände können als seriell geschaltet betrachtet werden und mit Gleichung 22 ein Koeffizient berechnet werden, der beide Widerstände beinhaltet. Welches Regime vorherrscht hängt von der Konzentration des Wertstoffes in der Abgeberphase ab. Qualitativ gesehen wird bei geringer Wertstoffkonzentration in der Abgeberphase der Verteilungskoeffizient groß und der Widerstand der Diffusion durch die organische Phase vernachlässigbar. Bei großer Konzentration an Wertstoff in der wässrigen Phase wird der Verteilungskoeffizient klein und die Diffusion durch die Membran limitierend. Zur genauen Quantifizierung der Abhängigkeit ist diese in Abbildung 36 zu sehen.

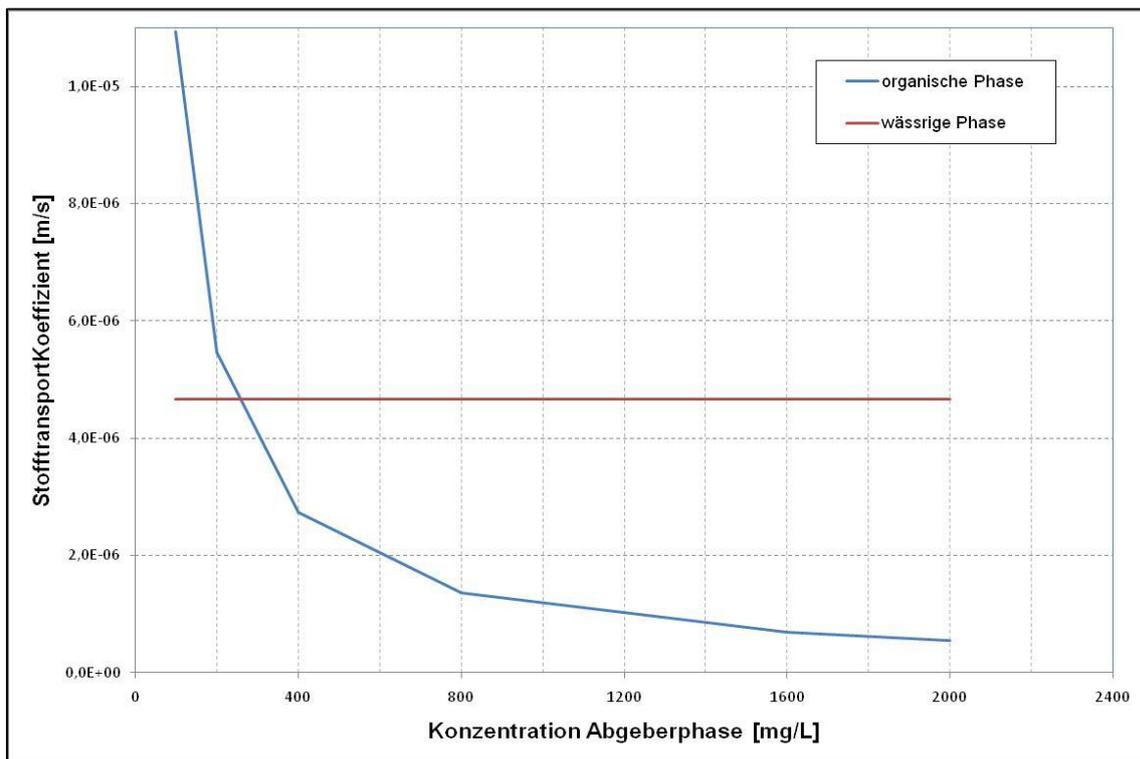


Abbildung 36: Abhängigkeit Stofftransportkoeffizienten in der wässrigen und in der organischen Phase von der Zn^{2+} Konzentration in der Abgeberphase(Laboranlage); Phase II: 25 [Gew.%) DEHPA; Phase I 1 [M] H_2SO_4

4.10.6 Bestimmung der Stofftransportkoeffizienten

4.10.6.1 Berechnung des Stofftransportkoeffizienten für die Abgeberphase

Der Stofftransportkoeffizient, der die Konzentrationsabnahme in der Abgeberphase beschreibt, ist nach Gleichung 15 eine Funktion der Zinkkonzentration in der Abgeberphase bzw. des Verteilungskoeffizienten. Mit ansteigender Zinkkonzentration in der Abgeberphase werden der theoretisch erreichbare maximale Verteilungskoeffizient und der Stofftransportkoeffizient kleiner. Die absolut durch die Membran transportierte Menge bleibt konstant. Im quasistationären Zustand (ab einer Membranbelastung von 1 [mol/m²]) zeigt der Stofftransportkoeffizient bei variierender DEHPA Konzentration qualitativ analoges Verhalten wie die Stoffstromdichte in der Aufnehmerphase (Abbildung 26).

4.10.6.2 Stofftransportlimitierung durch Diffusion durch die Membran

Wird das Extraktionsmittel in der Membran vollständig umgesetzt, ist die Stoffstromdichte in allen Phasen konstant und die Diffusion durch die Membran ist limitierend. In diesem Fall nimmt die Konzentration des Wertstoffes in der Abgeberphase in den ersten Stunden des Experiments exponentiell ab, sobald das Extraktionsmittel vollständig als Zink-DEHPA-Komplex vorliegt, aber linear ab. Die Konzentration des Wertstoffes in der Aufnehmerphase nimmt in diesem Fall linear zu, solange das Extraktionsmittel vollständig als Zink-DEHPA-Komplex vorliegt.

Grundsätzlich ist darauf zu achten, dass die Geometrie eines Apparates so gewählt wird, dass dieses Regime vorherrscht, da ein maximaler Fluss des Wertstoffes durch die Membran gewährleistet wird. Die entscheidenden Größen sind die Stoffmenge des Wertstoffes pro [m²] Stoffaustauschfläche und der pH-Wert in der Abgeberphase. Der Stofftransportkoeffizient kann nach Gleichung 29 berechnet werden.

$$k_{III} = \frac{K_d}{\frac{d_o}{D_o}}$$

Gleichung 29

4.10.6.3 Stofftransportlimitierung durch den Stoffübergang durch die wässrige Grenzschicht

Eine Limitierung durch den Stoffübergang in der Grenzschicht zwischen Abgeberphase und Membranphase tritt auf, wenn die organische Phase völlig unbeladen mit dem Wertstoff in dem Stützkörper vorhanden ist bzw. die Konzentration in der Abgeberphase so gering ist, dass nur

Ergebnisse, Diskussion und Modellierung

geringe Anteile des Extraktionsmittels mit dem Wertstoff reagieren. Die DEHPA-Konzentration in der Membran hat keinen Einfluss auf den Stofftransportkoeffizienten, der die Konzentrationsabnahme in der Abgeberphase beschreibt. In diesem Fall steigt die Konzentration in der organischen Phase an, bis der Parameter j_o , der dem Abtransport des Wertstoffes aus der Membran entspricht, gleich j_a wird. Die Konzentration in der Abgeberphase nimmt exponentiell ab, die Konzentration in der Aufnehmerphase linear zu. Der Stofftransportkoeffizient kann nach Gleichung 30 berechnet werden.

$$k_{III} = \frac{D_a}{\delta_a}$$

Gleichung 30

4.10.6.4 Mischregime

Bei Konzentrationen im Bereich zwischen 0,05 und 1 [mol/m³] liegt ein Regime vor, in dem beide Widerstände berücksichtigt werden müssen. Der Stofftransportkoeffizient kann nach Gleichung 31 berechnet werden.

$$k_{III} = \frac{1}{\left(\frac{\delta_{a,III/II}}{D_a}\right) + \left(\frac{d_o}{D_o \cdot K_d}\right) + \left(\frac{\delta_{aII/I}}{D_a}\right)}$$

Gleichung 31

4.10.6.5 Berechnung des Stofftransportkoeffizienten für die Zunahme des Wertstoffes in der Aufnehmerphase

Nach Gleichung 22 kann der Stofftransportkoeffizienten bzw. die Konzentrationsabnahme beziehungsweise j_a in der Abgeberphase berechnet werden. Aus j_a kann $\overline{ZnR_2RH}$ berechnet werden, aus $\overline{ZnR_2RH}$ kann nach Gleichung 27 j_o berechnet werden. Diese Koeffizienten (Tabelle 10) sind abhängig von der Konzentration von Zn^{2+} in der Abgeberphase und vom Diffusionskoeffizienten des Zink-DEHPA-Komplexes in der organischen Phase und werden für den Fall der vollständigen Umsetzung des Extraktionsmittels zum Zink-DEHPA-Komplex exemplarisch aufgelistet.

Tabelle 10: Stofftransportkoeffizient für die Aufnehmerphase bei unterschiedlichen DEHPA-Konzentrationen

DEHPA-Konzentration [Gew.%]	j_o [mol/s*m ²]
5	7,4E-06
10	1,0E-05
25	1,2E-05
35	7,8E-06
60	5,1E-06
100	2,0E-06

4.11 Kontinuierlicher Betrieb der Technikumsanlage

4.11.1 Verweilzeitverteilung des Apparates

4.11.1.1 Grundlagen

Für die hydrodynamische Charakterisierung des Apparates wurde die Verweilzeitverteilung für drei unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten aufgezeichnet. Über die Berechnung der Reynolds Zahl kann festgestellt werden, ob im Apparat laminare oder turbulente Strömungsbedingungen herrschen. Als charakteristische Länge wird bei diesem Apparat der hydraulische Durchmesser herangezogen.

$$d_h = \frac{4 \cdot A}{U}$$

Gleichung 32

Der hydraulische Durchmesser der Anlage beträgt $4,08 \cdot 10^{-5}$ [m]

$$Re = \frac{v \cdot d_h}{\nu_l}$$

Gleichung 33

Die Bodensteinzahl wurde aus der Verweilzeitverteilung mit Hilfe der nachfolgenden Gleichungen (Gleichung 34 - Gleichung 37) berechnet [67].

$$\bar{t} = \frac{\sum_{i=1}^N t_i \cdot \Delta c_i}{\Delta c_{\max}}$$

Gleichung 34

$$\Delta c_i = (c_i - c_{i-1})$$

Gleichung 35

$$\sigma_t^2 = \frac{\sum_{i=1}^N t_i^2 \cdot \Delta c_i}{\Delta c_{\max}} - \bar{t}^2$$

Gleichung 36

$$Bo = \frac{2 \cdot \bar{t}^2}{\sigma_t^2}$$

Gleichung 37

4.11.1.2 Versuchsdurchführung

Die Versuchsbedingungen für die Versuche sind in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11: Versuchsbedingungen für die Bestimmung der Verweilzeitverteilung

Volumsstrom [ml/min]	Strömungsgeschwindigkeit [mm/s]	Reynoldszahl
5,5	3,68E-03	1,50E-07
72,9	4,92E-02	2,00E-06
78	5,26E-02	2,14E-06

4.11.1.3 Ergebnisse und Diskussion

Die in Tabelle 11 errechneten Werte für die Reynoldszahl zeigen, dass die Strömungsbedingungen in der Anlage bei allen Bedingungen streng laminar sind. In der Literatur [67] wird für den laminaren Bereich eine Erhöhung der axialen Rückvermischung mit steigender Reynoldszahl angegeben. So kann die Erhöhung der Bodensteinzahl mit ansteigendem Durchfluss und daher ansteigender Reynoldszahlen in Abbildung 40 erklärt werden.

Ergebnisse, Diskussion und Modellierung

Die Stege aus PVC, die zur mechanischen Stabilisierung der Membran eingebaut wurden, tragen zur Erhöhung der Bodensteinzahl bei höheren Durchflüssen bei. Am Rande der Bohrungen durch die die wässrige Phase durchgefördert wird, entstehen Verwirbelungen die zur axialen Rückvermischung beitragen (Abbildung 37b). Bei dem geringen Durchfluss von 5,46 [mL/min] ist zu sehen, dass die Flüssigkeitsfront die Einbauten passieren kann, ohne dass Wirbel entstehen (Abbildung 37a).

Die Einströmung der wässrigen Phasen in die Anlage ist ein weiterer Faktor der das Verweilzeitverhalten des Apparates erklärt (Abbildung 38). Bei der höheren Einströmgeschwindigkeit von 72,9 [mL/min] entstehen beim Einströmen deutlich mehr Verwirbelungen, die zur Verbreiterung der Verweilzeitverteilung beitragen.

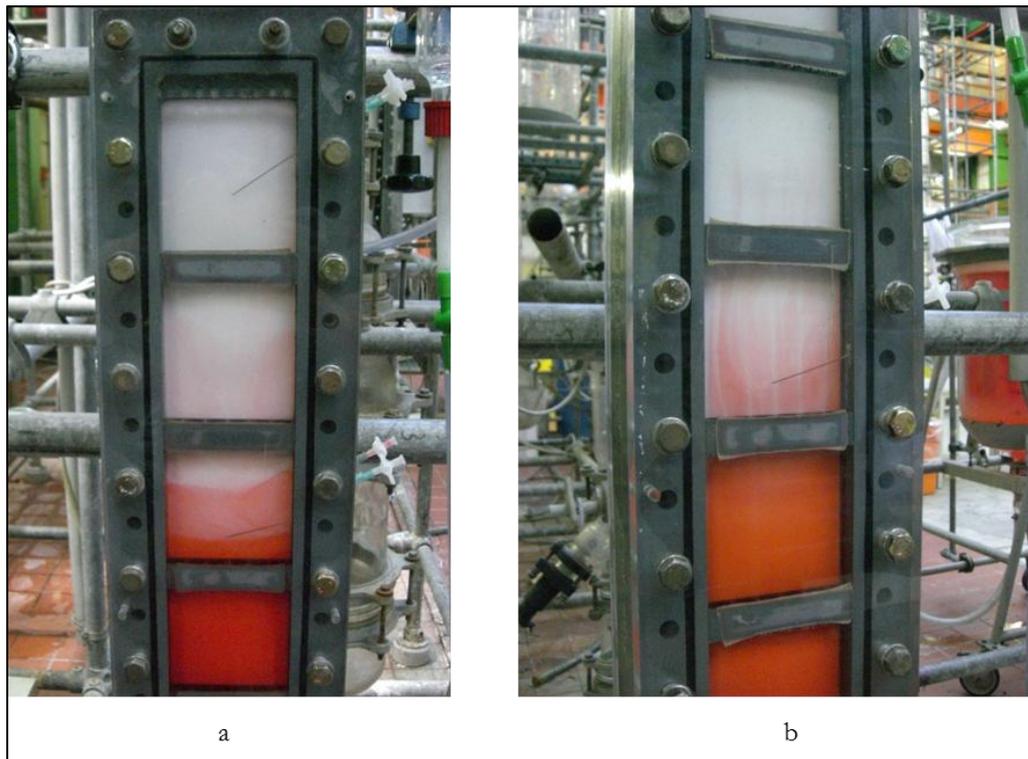


Abbildung 37: Vergleich des Strömungsbildes bei unterschiedlichen Durchflussvolumina (a $\dot{V}= 5,46$ mL/min, b $\dot{V}= 72,85$ mL/min)

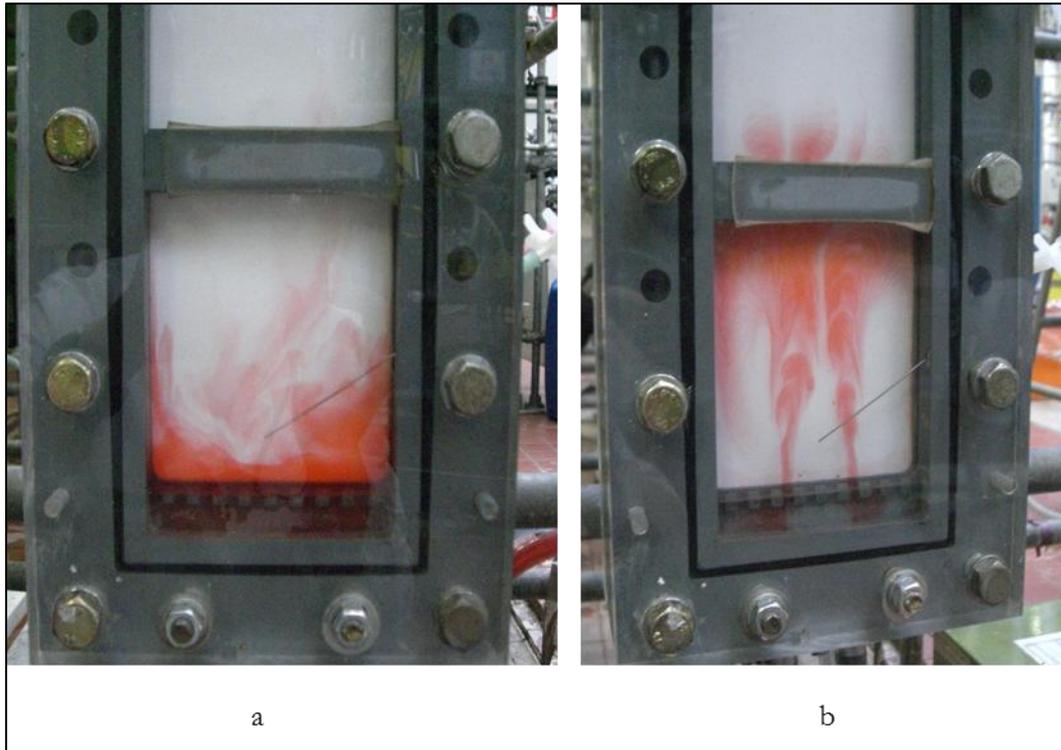


Abbildung 38: Einströmung in den Reaktor, Technikumsanlage
(a $\dot{V} = 5,46$ [ml/min], b $\dot{V} = 72,85$ [ml/min])

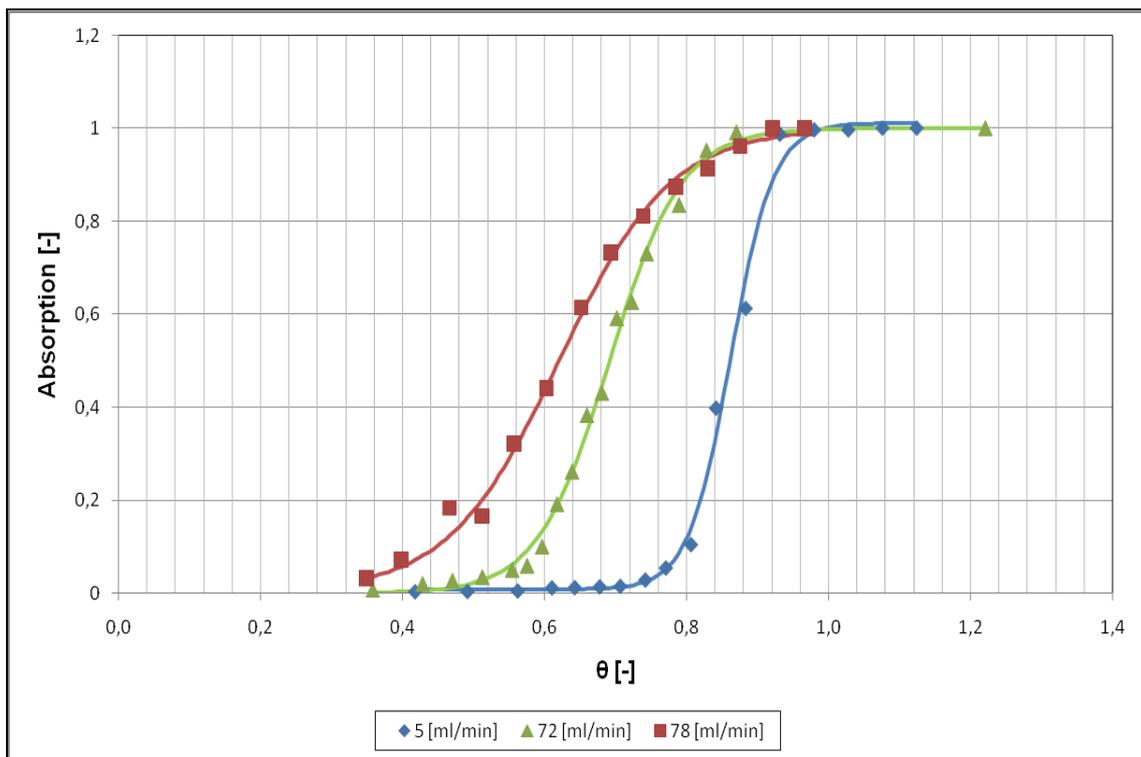


Abbildung 39: Verweilzeitverteilung der Technikumsanlage bei 3 unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten

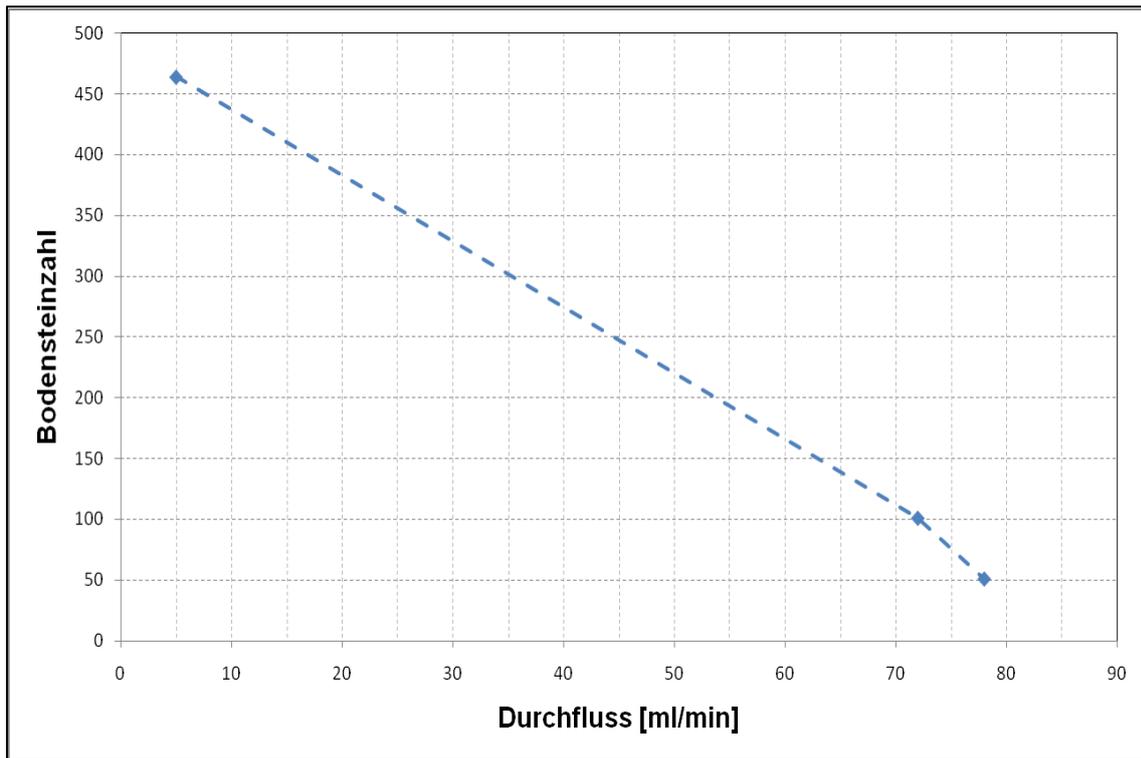


Abbildung 40: Durchfluss vs. Bodensteinzahl

4.11.2 Stofftransport im kontinuierlichen Betrieb

Eines der Ziele dieser Arbeit war es, die unter 3.2.3 beschriebene Versuchsanlage kontinuierlich zu betreiben, die Stabilität der Flüssigmembran und den Stofftransport zu untersuchen.

4.11.2.1 Durchführung

Die Technikumsanlage wurde bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten betrieben und die Änderung der Zinkkonzentration über die Länge des Reaktors beobachtet. Der Versuchsaufbau für den kontinuierlichen Betrieb ist in Abbildung 44 abgebildet. Der Stofftransport wurde gleichzeitig mit dem Stofftransportkoeffizienten, berechnet unter 4.10.3, und unter Berücksichtigung der Verweilzeitverteilung des Stoffaustauschapparates modelliert. Als Stofftransportkoeffizient wurde für eine DEHPA-Konzentration von 35 [Gew.%], die bei diesen Versuchen vorlag ein Wert von $1,59 \cdot 10^{-6}$ [m/s] errechnet. Dieser Koeffizient berücksichtigt die Diffusion durch die laminare Grenzschicht an der Phasengrenze zwischen Abgeber und Membranphase und die Diffusion durch die Membran und wurde nach Gleichung 31 berechnet.

Als Förderraten wurden 7 [ml/min], 28 [ml/min] und 48 [ml/min] gewählt. Als Stützkörper wurde eine hydrophobe Membran ($d = 2$ [mm], $d_p = 7-12$ [μm]) verwendet.

4.11.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Die räumliche Komponente des Stoffaustauschapparates wurde über die Geometrie der Anlage und die Durchflussmenge in eine zeitliche Komponente umgerechnet.

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}}$$

Gleichung 38

Mit Gleichung 22 kann die Konzentration zum Zeitpunkt t berechnet werden. In den nachfolgenden Abbildungen kann man erkennen, dass der Stofftransport, der experimentell beobachtet wurde, mit der Modellierung gut übereinstimmt. Der Stofftransport kann unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit in der Abgeberphase modelliert werden.

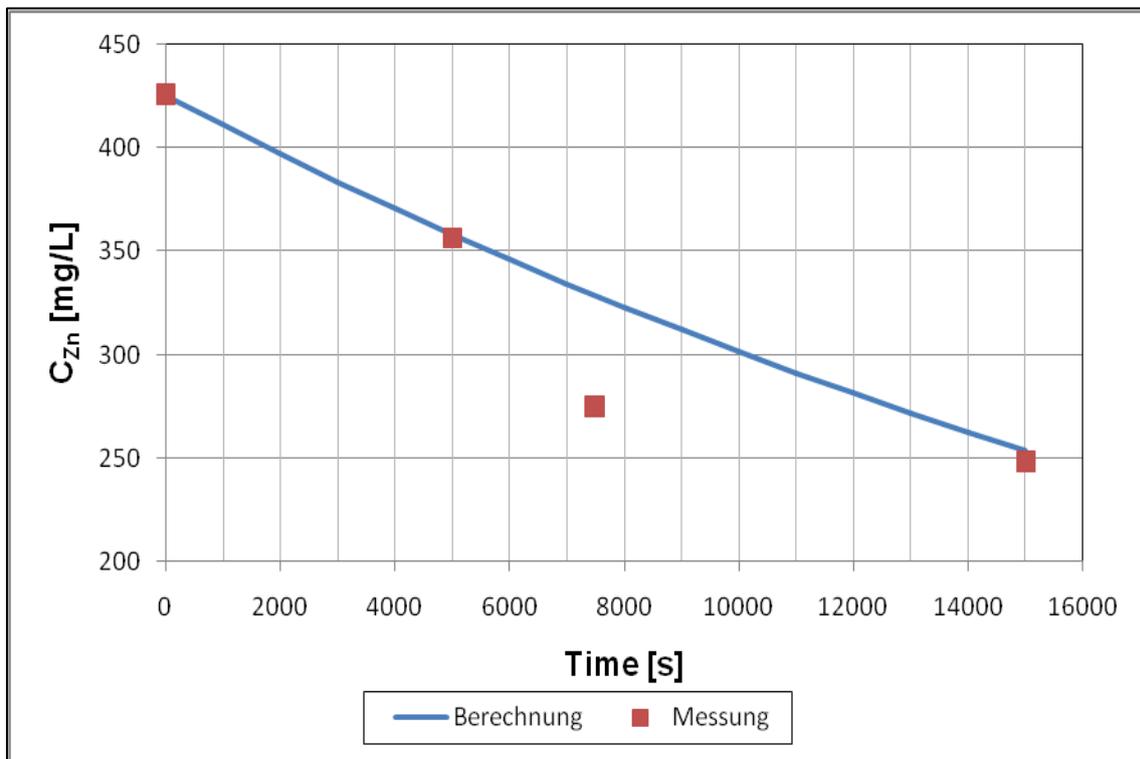


Abbildung 41: Modell vs. Messung bei einem Fördervolumen von 6,8 [ml/min]; Abgeberphase: 400 [mg/L] Zn^{2+} ; Membranphase: 35 [Gew.%) DEHPA; Aufnehmerphase 1 [M] H_2SO_4

Ergebnisse, Diskussion und Modellierung

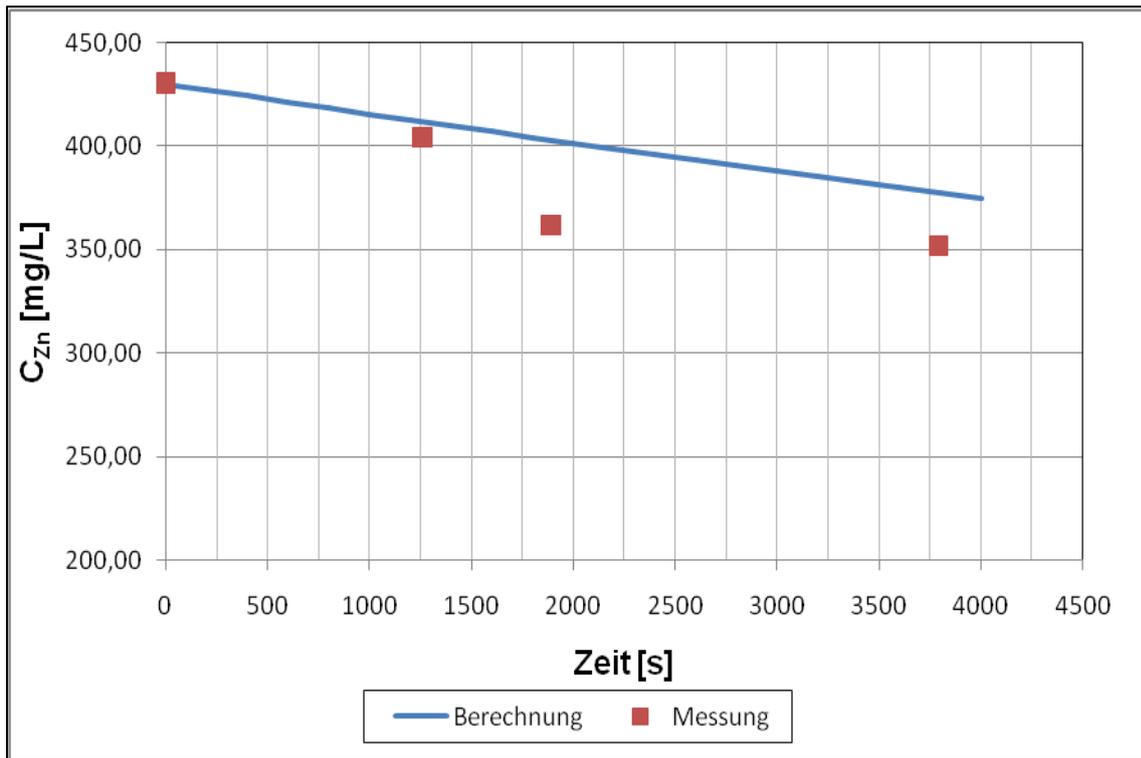


Abbildung 42: Modell vs. Messung bei einem Fördervolumen von 28 [ml/min]; Abgeberphase: 400 [mg/L] Zn²⁺; Membranphase: 35 [Gew.%) DEHPA; Aufnehmerphase 1 [M] H₂SO₄

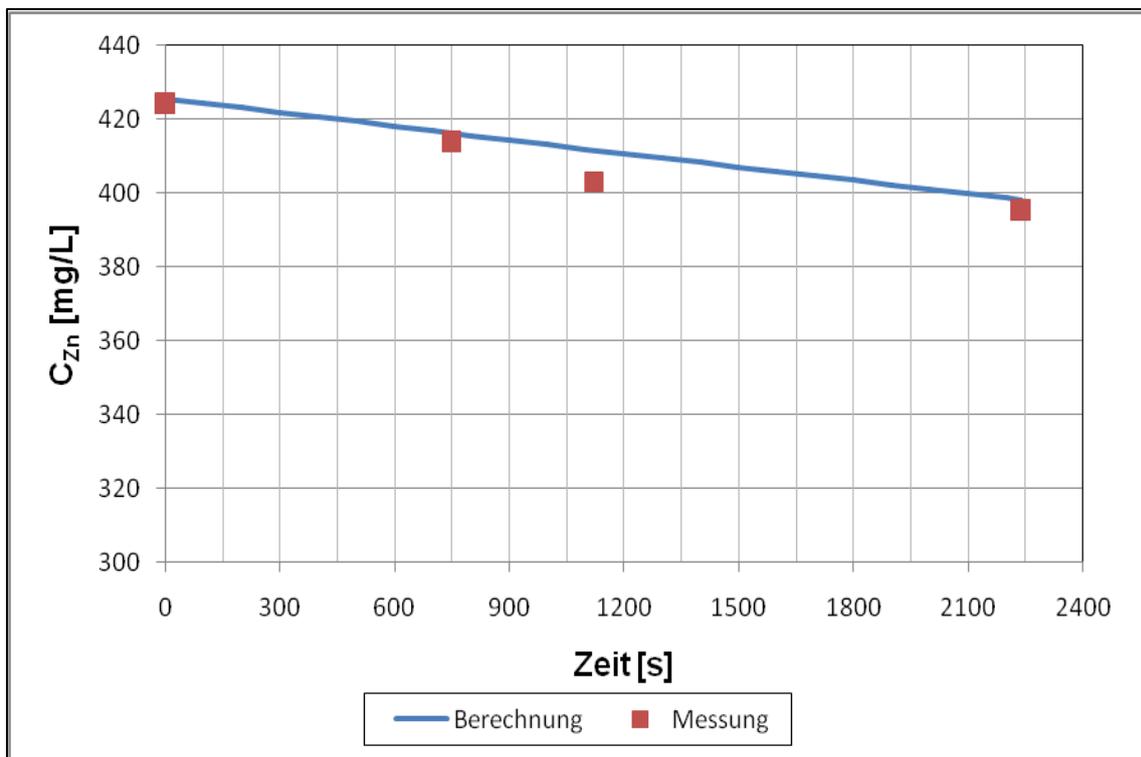


Abbildung 43: Modell vs. Messung bei einem Fördervolumen von 48 [ml/min]; Abgeberphase: 400 [mg/L] Zn²⁺; Membranphase: 35 [Gew.%) DEHPA; Aufnehmerphase: 1 [M] H₂SO₄



Abbildung 44: Kontinuierlicher Betrieb der Technikumsanlage

4.11.3 Auslegungsgleichung für den kontinuierlichen Betrieb

Aus Gleichung 22 kann bei gegebenem Stofftransportkoeffizienten die benötigte Stoffaustauschfläche für ein Trennproblem berechnet werden (Gleichung 39).

$$k_{III} = -\ln \frac{c_0}{c_t} \cdot \frac{V}{A \cdot t \cdot \varepsilon}$$

Gleichung 22

$$h \cdot b = -\ln \frac{c_0}{c_t} \cdot \frac{\dot{V}}{\varepsilon \cdot k_{III}}$$

Gleichung 39

4.11.4 Stabilität der Flüssigmembran im kontinuierlichen Betrieb

4.11.4.1 Durchführung

Um die Stabilität der Flüssigmembran prüfen zu können, wurde der Testreaktor im Dauerbetrieb untersucht. Dazu wurden jeweils 100 [L] der Abgeber- und Aufnehmerphase in einem Vorlagebehälter bereitgestellt. Die Lösungen wurden durch die Anlage gepumpt, danach wieder gesammelt und erneut in den Reaktor gepumpt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 45

dargestellt. Dies diente der Simulation einer mehrstufigen Anlage. Insgesamt wurden 14 Stufen simuliert. Die Flüssigmembran wurde vor dem Versuch einmal imprägniert. Während der gesamten Versuchsdauer blieb die Membran stabil. Die Eckdaten dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

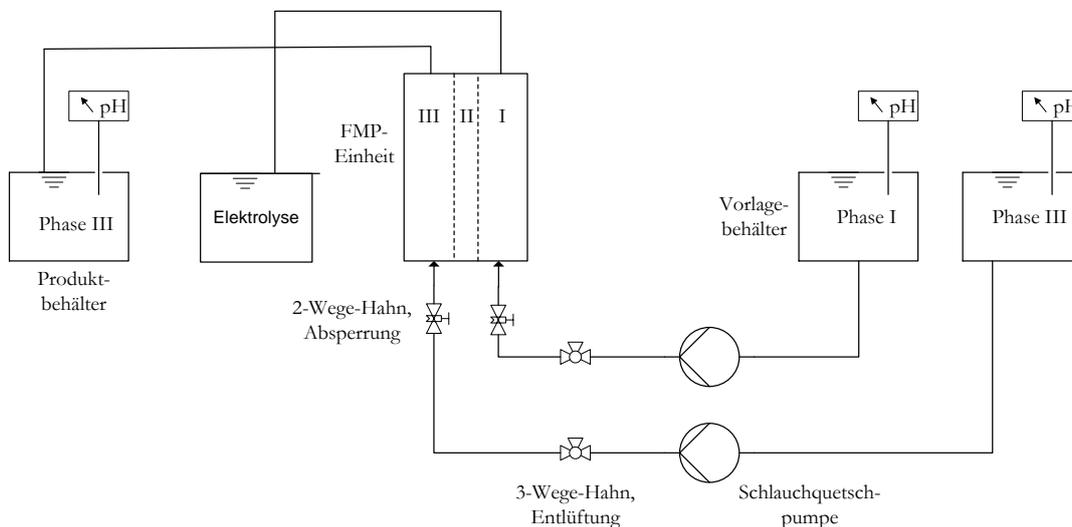


Abbildung 45: Versuchsaufbau für die Simulation eines mehrstufigen kontinuierlichen Betriebes.

Tabelle 12: Eckdaten für den stationären Langzeitversuch

Gesamtversuchsdauer	915 [h]
stationäre Betriebsdauer	412 [h]
mittlere Verweilzeit je Stufe (Phase III)	1,14 [h]
effektive Verweilzeit im Reaktor (Phase III)	15,9 [h]

4.11.4.2 Ergebnisse und Diskussion

Nachdem bei jeder einzelnen Stufe ein stationärer Betrieb erreicht wurde, wurde die Zinkkonzentration am Austritt des Reaktors in der Abgeber- und in der Aufnehmerphase gemessen (Abbildung 46).

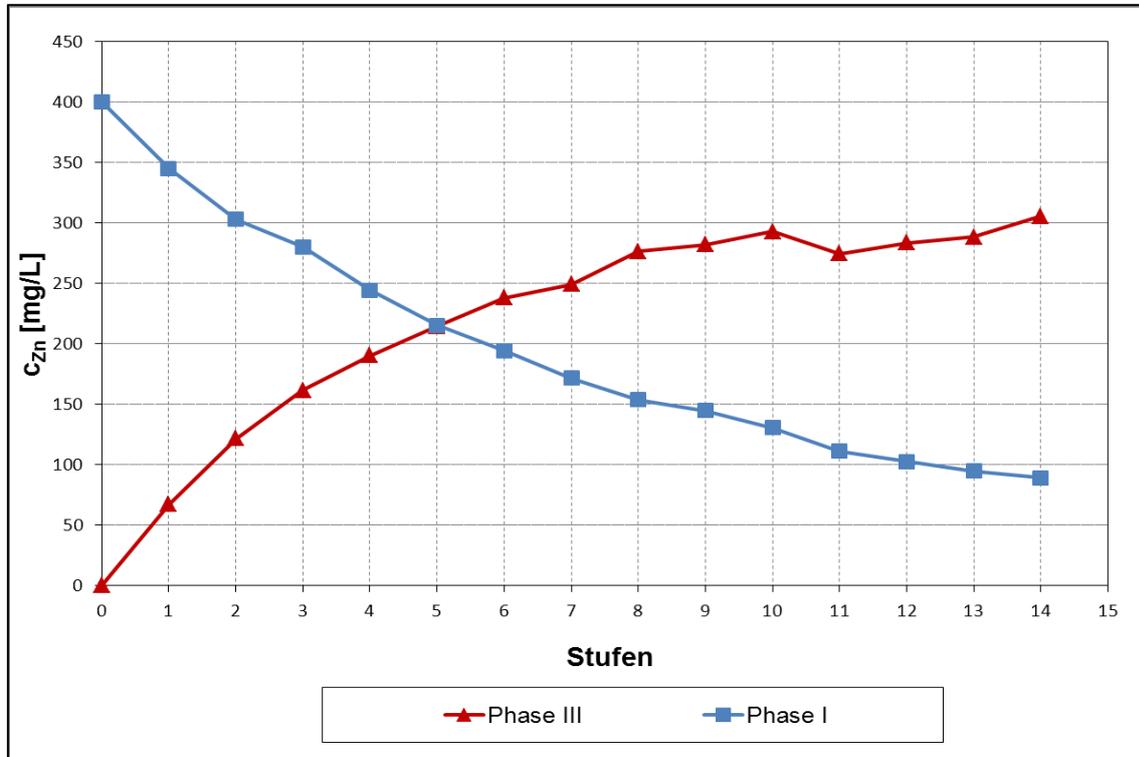


Abbildung 46: Konzentrationsverlauf von Zink, stationärer Betrieb, $c_{0,Zn,III} = 0,4$ [g/l], $\dot{V}_{III} = 26,3$ [ml/min], $c_{0,H_2SO_4,I} = 98,08$ [g/l], $\dot{V}_I = 25,9$ [ml/min], $T = 20$ [°C], Umgebungsdruck, Technikumsanlage

Als weiterer Indikator, vor allem für einen Membrandurchbruch, wurde der pH-Wert in den beiden wässrigen Phasen aufgezeichnet. Der pH – Wert soll an dieser Stelle als Indikator für die Stabilität der Flüssigmembran dienen. Das Ergebnis dieser Überprüfung ist in Abbildung 47 abgebildet. Da die Membran [56] insgesamt nur einmal imprägniert wurde, kann die Betriebsdauer ohne Membrandurchbruch mit 2369 Stunden angegeben werden (Tabelle 13). Die Betriebsdauer im kontinuierlichen Betrieb betrug 915 Stunden.

Tabelle 13: Stabilität der Flüssigmembran

Gesamtdauer des stabilen Betriebes	2369 [h]
davon durchströmt	915 [h]
davon stehend	1454 [h]

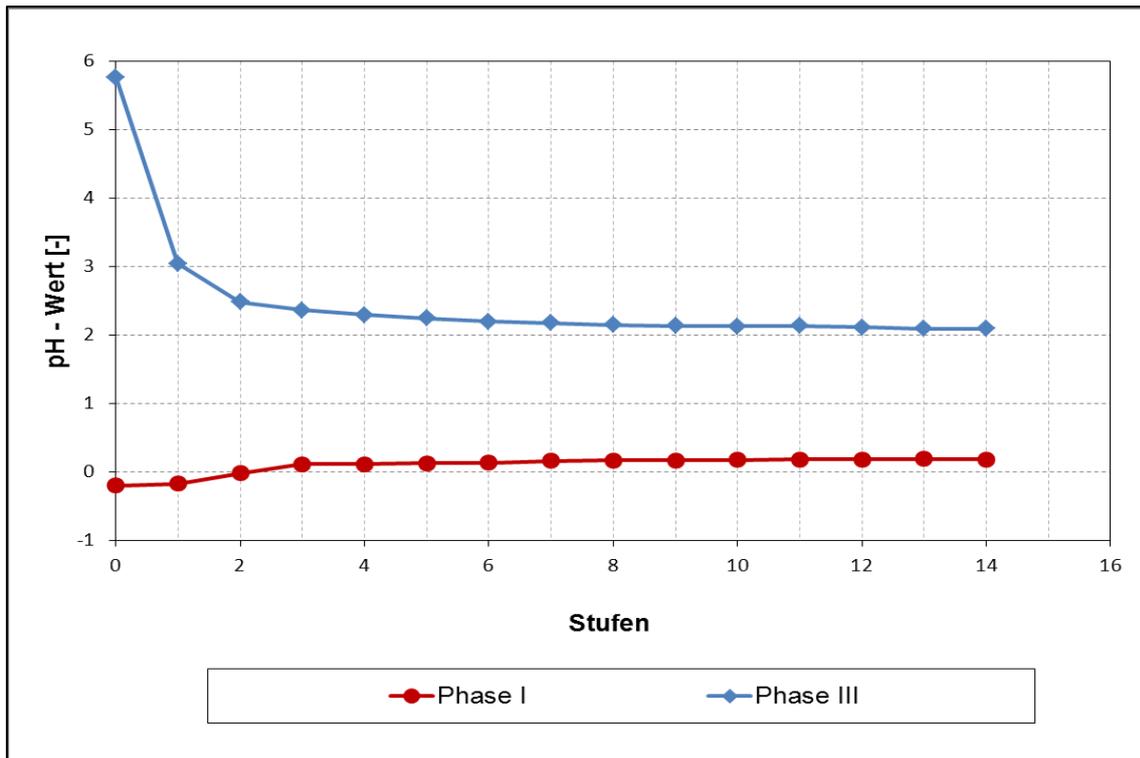


Abbildung 47: Verlauf des pH-Wertes vs. Stufen; Phase III: 400 [mg/L] Zn²⁺; Phase II: 35 [Gew.%) DEHPA; Phase I: 1 [M] H₂SO₄

4.11.5 Betriebsweise für den kontinuierlichen Betrieb

Für die industrielle Umsetzung sollte die wässrige Abgeberphase kontinuierlich geführt werden, während Aufnehmerphase diskontinuierlich bleiben sollte, bis eine Konzentration erreicht wird, bei der eine Rückgewinnung des Zinks, beispielsweise durch Elektrolyse, möglich ist. Als Vorschlag ist das Verfahrensfliessbild in Abbildung 48 zu sehen. Die schwefelsaure Aufnehmerphase zirkuliert und das angereicherte Zink wird anschließend durch Elektrolyse wiedergewonnen.

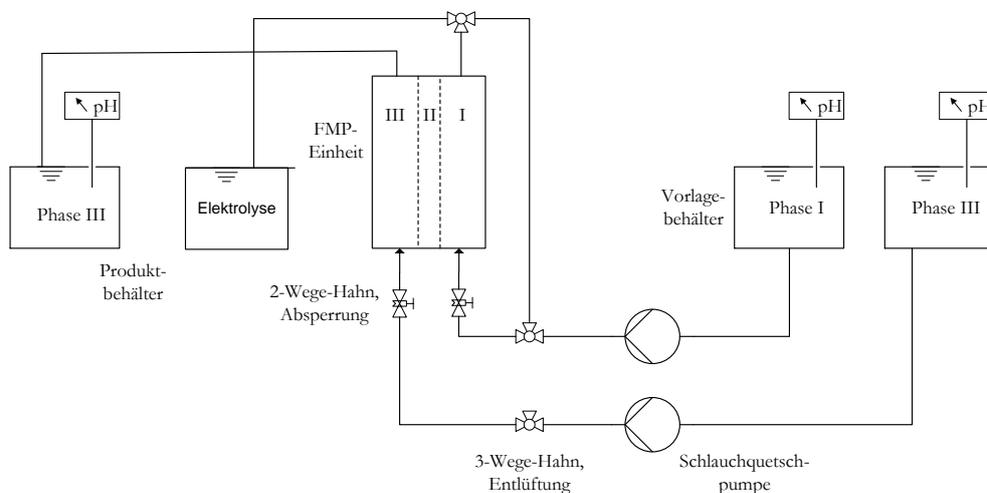


Abbildung 48: Versuchsaufbau für die kontinuierliche Abtrennung von Zink

4.12 Zusammenfassung

Ziel des ersten Teiles der Arbeit war es, den Transport von Zinkionen durch eine gestützte Flüssigmembran zu untersuchen, die Teilwiderstände zu quantifizieren und zu optimieren. Als Stützmaterial dienten hydrophobe und hydrophile Polyethylen Filterplatten. Die Filterplatten waren zwischen 1 und 5 [mm] dick, hatten eine Porosität von 0,36 und eine Porengrößen von 7-12 oder 20-60 [μm]. Als Stoffsystem für die Charakterisierung der Stützkörper wurde das EFCE Testsystem für die Reaktivextraktion $\text{Zn}^{2+}|\text{DEHPA}|\text{H}^+$ verwendet. Als Extraktionsmittel wurde DEHPA und als Verdünnungsmittel wurde das Lösungsmittel Shellsol T eingesetzt.

Als erstes wurde das Phasengleichgewicht des Stoffsystems vermessen. Für die Berechnung der Gleichgewichtskonstante wurden unterschiedliche Zinkkonzentrationen in der Feedphase untersucht. In eine temperierte Gleichgewichtsapparatur wurden wässrige und organische Phase im Phasenverhältnis 1 kontaktiert und aus dem Verteilungsverhältnis bzw. aus dem pH-Wert der wässrigen Feedphase die thermodynamische Gleichgewichtskonstante berechnet. Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten in der wässrigen Phase erfolgte mit Hilfe eines Shortcut für die Methode nach Pitzer, für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten von DEHPA in der organischen Phase wurde ein Shortcut für das Modell von Hildebrand und Scott verwendet. Für die Gleichgewichtskonstante wurde ein Wert von $0,075 \pm 0,013$ errechnet.

In Stofftransportversuchen wurde der Transport von Zinkionen durch die Flüssigmembran untersucht und optimiert. Die Optimierungsversuche wurden in der Anlage im Labormaßstab durchgeführt. Betreffend der Konzentration des Extraktionsmittels DEHPA in der Flüssigmembran wurde das Optimum für den Stofftransport bei einer Konzentration von 25 Gewichtsprozent gefunden. Die Stoffstromdichte bei dieser Konfiguration betrug $1,2 \cdot 10^{-5}$ [$\text{mol/s} \cdot \text{m}^2$]. Aus dem Anstieg der Zinkkonzentration in der Aufnehmerphase konnte der Diffusionskoeffizient des Zink-DEHPA Komplexes in der organischen Phase bestimmt werden. Je nach DEHPA Konzentration liegt der Diffusionskoeffizient zwischen $3,5 \cdot 10^{-10}$ [m^2/s] und $0,7 \cdot 10^{-11}$ [m^2/s] (Abbildung 35).

Ab pH-Werten < 2 in der Abgeberphase wurde ein Einfluss auf die Stoffstromdichte in der Aufnehmerphase festgestellt. Nur ab pH-Werten > 2 , hat der pH-Wert in der Abgeberphase keinen Einfluss mehr auf den Zinktransport durch die Membran.

Die Änderung der Zinkkonzentration in der Abgeberphase zeigte, dass bis zu einem Wert von 400 [mg/L] (Laboranlage) ein linearer Zusammenhang zwischen Zinkkonzentration und Stoffstromdichte besteht. Wird die Konzentration in der Abgeberphase weiter erhöht bleibt die Stoffstromdichte konstant, da die Membran unter Vollast steht.

Bei niedrigen Konzentrationen (20 [mg/L] (Laboranlage)) ist der Transport durch die Grenzschicht zwischen Abgeber- und Membranphase, bei hohen Konzentrationen (> 400 [mg/L])

Ergebnisse, Diskussion und Modellierung

(Laboranlage)) die Diffusion durch die Membran der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für den Stofftransportes.

Die Oberflächeneigenschaften der Stützkörper (hydrophil oder hydrophob) hat keinen quantifizierbaren Einfluss auf den Zinktransport durch die Membran. Bei niedrigerer Porengrößenverteilung (7-12 [μm]) wurde nach 24 [h] mehr Zink abgetrennt als bei größerer Porengrößenverteilung (20-60 [μm]).

Die Dicke des Stützkörpers korreliert linear mit der Transportrate durch die Membran.

In Langzeitversuchen konnte gezeigt werden, dass die Membran über einen Zeitraum von 4719 Stunden stabil war. Die Stoffstromdichte durch die Membran blieb über diesen Zeitraum konstant in einem Bereich von $1,3 \cdot 10^{-5}$ [$\text{mol/s} \cdot \text{m}^2$].

Eine maßstabsvergrößerte Anlage mit einem Volumen von 1,7 [L] für die beiden wässrigen Phasen und einer Stoffaustauschfläche von 665 [cm^2] wurde zuerst hydrodynamisch charakterisiert. Auf Grund der niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten von 10^{-5} - 10^{-6} [m/s] im laminaren Bereich wurde ein umgekehrt proportionales Verhältnis zwischen Bodensteinzahl und Strömungsgeschwindigkeit festgestellt.

Der Stofftransport im kontinuierlichen Betrieb wurde unter Berücksichtigung der hydrodynamischen Nichtidealitäten modelliert und zeigte Übereinstimmung mit den Messungen. Die Langzeitstabilität im kontinuierlichen Betrieb wurde bis zu einem Zeitpunkt von 915 Stunden untersucht und bestätigt.

5 Technologieanwendung

Als Technologieanwendung wurde im dritten Teil der Arbeit die Implementierung der Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen in einen Recyclingprozess für wertvolle Metalle aus Lithiumionenbatterien geprüft. Die Technologie soll eingesetzt werden, um die Wertmetalle, die während des Prozesses als Ionen in wässriger Lösung anfallen, möglichst selektiv aufzutrennen.

5.1 Einleitung

Lithiumionenbatterien dienen als Energiequellen in Mobiltelefonen, Laptops und anderen elektronischen Geräten [68]. Die Produktion von Lithiumionenbatterien ist in den letzten Jahren stark angestiegen und wird auch in der Zukunft weiter wachsen (Abbildung 49). 1998 betrug der weltweite Verbrauch von Lithiumionenbatterien 250 Millionen und 2007 wurden 2044 Millionen Lithiumionenbatterien verbraucht [69].

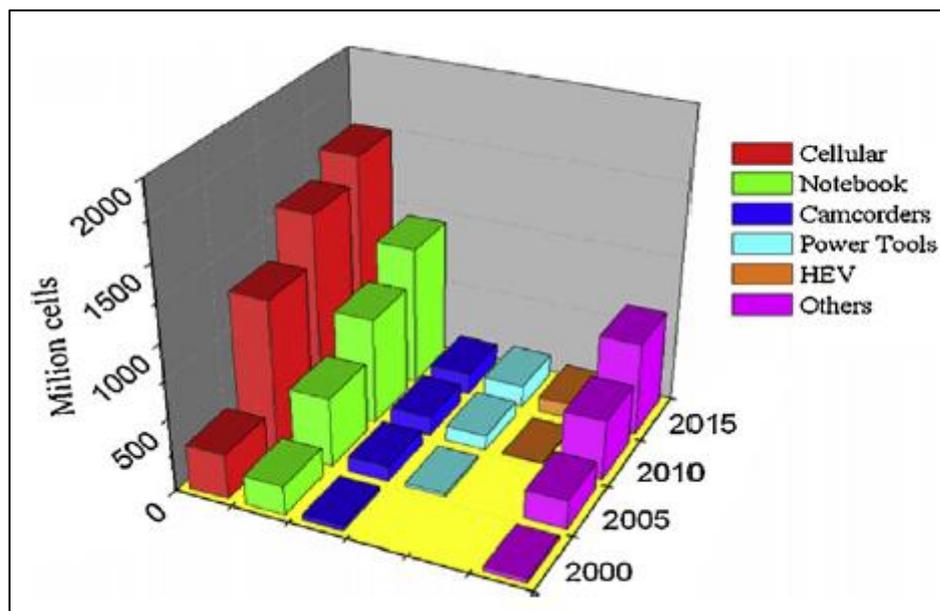


Abbildung 49: Entwicklung der Produktion von Lithiumionenbatterien von 2000 – 2015 [70]

Im Batterieschrott aus Lithiumionenbatterien befinden sich 5-15 Gewichtsprozent Cobalt, 2-7 Gewichtsprozent Lithium und 14,5 Gewichtsprozent Kupfer [70]. Nimmt man die aktuellen Preise für die Metalle Kupfer und Kobalt am Weltmarkt (April 2012) [71], so hat eine Tonne Lithiumionenbatterieschrott einen Wert von ca. 6500 Dollar. Sollte der Kobaltpreis sein Maximum von 110000 \$/Tonne (2008) erreichen, liegt der Wert einer Tonne Batterieschrott bei ca. 18000 \$. In Anbetracht dieser Zahlen soll unter Anwendung der Reaktivextraktion und der Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen ein Recyclingprozess für wertvolle Metallionen aus Batterieschrott entwickelt werden.

5.1.1 Hydrometallurgischer Recyclingprozess für Batterieschrott aus Lithiumionenbatterien

Lithiumionenbatterien bestehen aus den folgenden Komponenten [68]:

Tabelle 14: Zusammensetzung von Lithiumionenbatterien

Komponente	Massenanteil [%]
LiMe ¹ O ₂	27,5
Stahl/Ni	24,5
Cu/Al	14,5
Kohlenstoff	16
Elektrolyt	3,5
Polymer	14

Der schematische Aufbau einer Lithiumionenbatterie (Elektroden inklusive Stromabnehmer) ist in Abbildung 50 zu sehen.

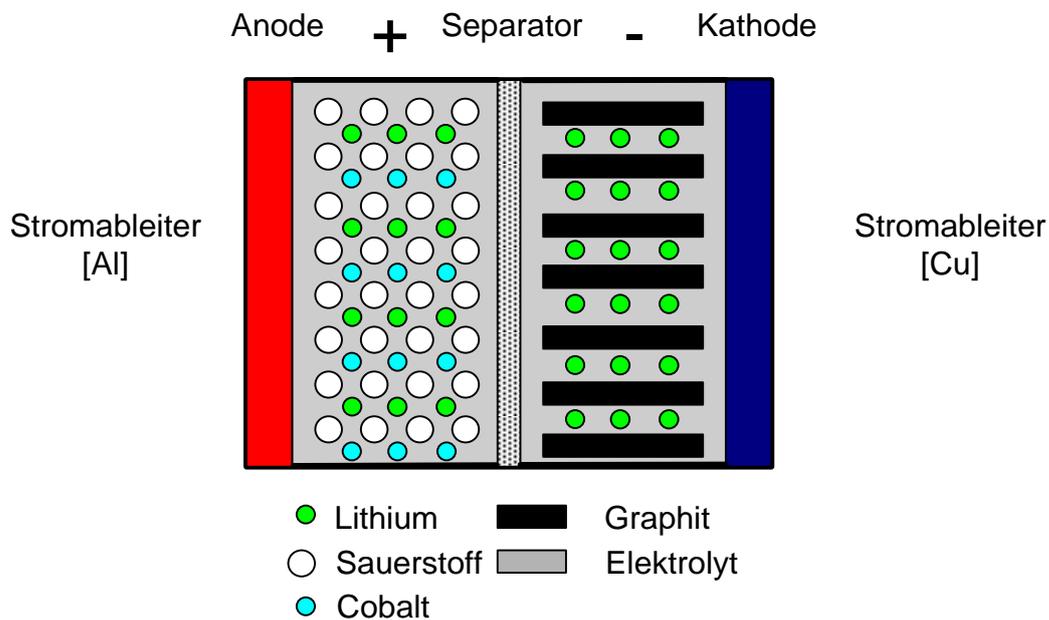


Abbildung 50: Aufbau einer Lithiumionenbatterie

Das Recycling von Batterieschrott könnte nach dem folgenden Schema ablaufen:

¹ Me = Co, Ni oder Mn

Technologieanwendung

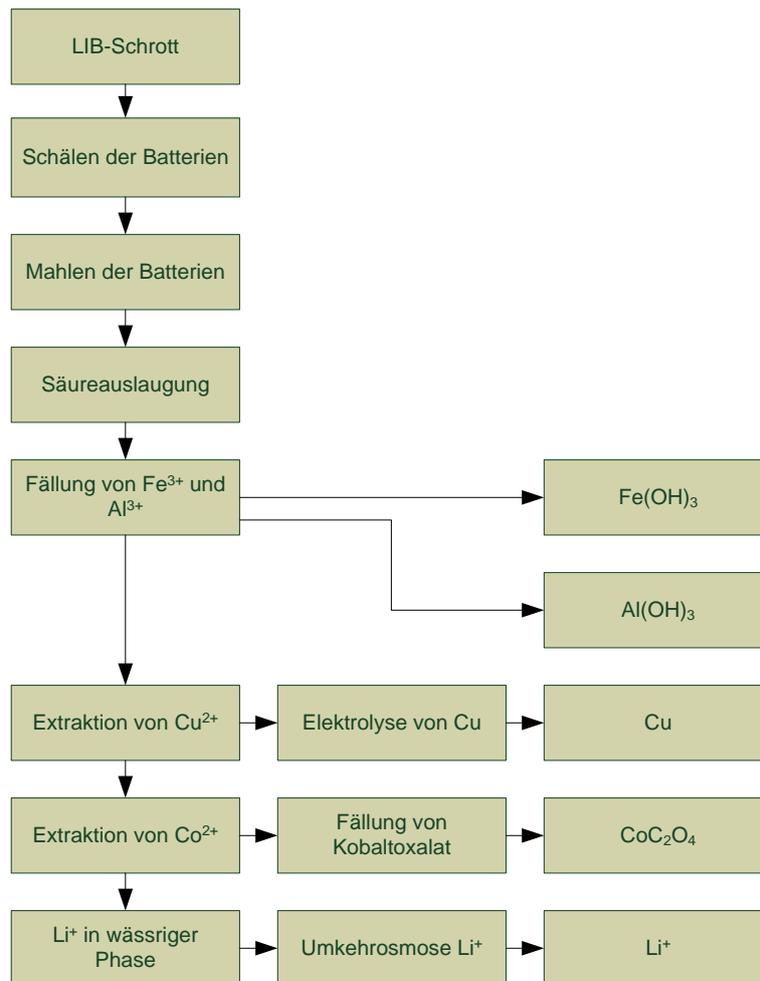


Abbildung 51: Vorschlag für den Gesamtprozess zum Recycling wertvoller Metallionen aus Batterieschrott

Hauptsächlich sind in Lithiumionenbatterien die Metalle Kobalt, Lithium, Kupfer und Aluminium [69] vorhanden (Tabelle 14). Die Experimente konzentrieren sich darauf, die Elemente Kobalt, Kupfer und Lithium in möglichst hohen Reinheiten zurückzugewinnen.

Tabelle 15: Zusammensetzung von Lithiumionenbatterien

Element	Gewichtsprozent
Cobalt	15
Lithium	2,7
Kupfer	12,2
Eisen	1,9
Mangan	0,04
Nickel	1,4
Aluminium	13,1

Ein Blockschema zur Auftrennung der Metalle ist in Abbildung 52 zu sehen. Die trivalenten Metalle Aluminium und Eisen können von Kupfer, Kobalt und Lithium durch Hydroxidfällung

Technologieanwendung

abgetrennt werden. Der Fällungs-pH-Wert von Eisen(III) liegt bei 2,8, der Fällungs-pH-Wert von Al(III) bei 4,3, während die Fällungs-pH-Werte von Kobalt und Kupfer deutlich weiter im alkalischen Milieu bei 7,7 und 5,8 liegen. In weiterer Folge sollen die beiden divalenten Metallionen Kupfer und Kobalt gemeinsam in einem Trennschritt vom monovalenten Li^+ abgetrennt werden. In einer weiteren FMP – Einheit erfolgt die Auftrennung von Kupfer und Kobalt.

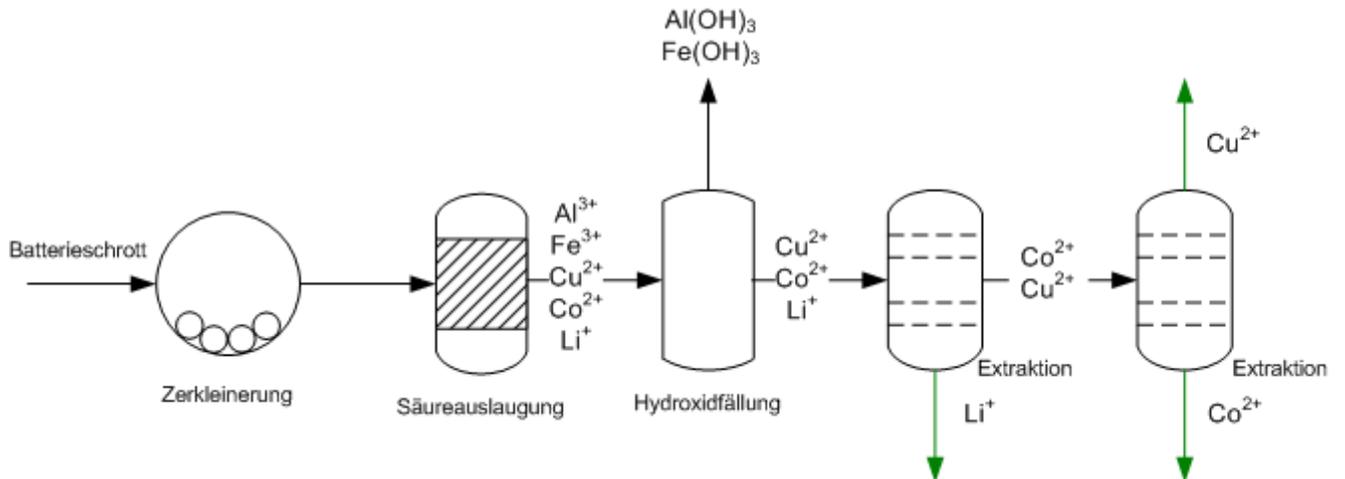


Abbildung 52: Verfahrensfließbild zur Auftrennung der Metalle

Als weitere Option kann nach der Hydroxidfällung zuerst Kupfer aus dem Ionengemisch mit dem Extraktionsmittel LIX 84 entfernt werden und in einer weiteren Extraktions/Flüssigmembran Einheit Kobalt und Lithium aufgetrennt werden. Diese Prozessvariante wird ebenfalls geprüft.

5.2 Experimentelle Methodik

5.2.1 Chemikalien

Cyanex 272 [72]

Bei Cyanex 272 handelt es sich um eine Phosphinsäure, deren chemische Struktur in Abbildung 53 dargestellt ist.

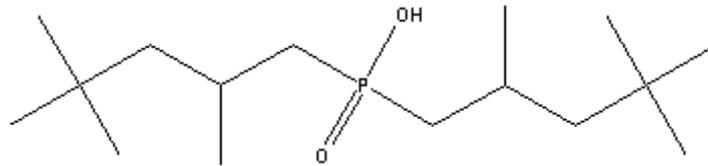


Abbildung 53: Chemische Struktur von Cyanex 272 (bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinisäure)

Molare Masse	289,97 [g/mol]
Siedepunkt/Siedebereich	>300 [°C]
Flammpunkt	108 [°C]
Stockpunkt	-52 [°C]
Dynamische Viskosität	147 [mPas] bei 25 [°C]
Dichte	0,92 [g/cm ³] bei 20 [°C]
Löslichkeit in Wasser	16 [µg/ml] bei pH 2,6

LIX 84

Bei LIX 84 handelt es sich um eine Hydroxyoxim, dessen chemische Struktur in Abbildung 54 dargestellt ist.

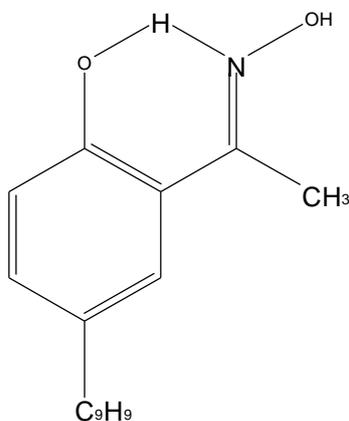


Abbildung 54: Struktur von LIX 84 (2-hydroxy-5-nonylacetoxyphenoxime)

Technologieanwendung

Molare Masse	277,4[g/mol]
Flammpunkt	>71 [°C]
Dynamische Viskosität	50 [mPas] bei 20 [°C]
Dichte	0,90 – 0,92 [g/cm ³] bei 25 [°C]

Das Produkt wurde von Cognis zur Verfügung gestellt. Die aktive Komponente liegt in einem Gemisch mit einer Kohlenwasserstoffverbindung mit hohem Flammpunkt vor [73]. Die Konzentration der aktiven Komponente wurde von Cognis nicht bekannt gegeben, wird aber in der Literatur [74] mit 48 % angegeben. Für alle Berechnungen wurde dieser Wert verwendet.

Essigsäure (CH₃COOH)

Molare Masse	60,05 [g/mol]
Dichte	1,0492 [g/cm ³]
Siedepunkt	117 [°C] bei 1 atm

Kobaltsulfat Heptahydrat (CoSO₄*7H₂O)

Molare Masse	154,99 [g/mol]
Schmelzpunkt	97 [°C]
Dichte	1,948[g/cm ³]
Löslichkeit in Wasser	383 [g/l] bei 25 [°C]

Lithiumacetatdihydrat (C₂H₃LiO₂*2H₂O)

Molare Masse	102,02 [g/mol]
Schmelzpunkt	58 [°C]
Dichte	1,3 [g/cm ³]
Löslichkeit in Wasser	408 [g/L]

Lithiumsulfat (Li₂SO₄)

Molare Masse	109,94 [g/mol]
Schmelzpunkt	845 [°C]
Dichte	2,22 [g/cm ³]
Löslichkeit in Wasser	350 [g/l] bei 20 [°C]

Technologieanwendung

Mangansulfattetrahydrat ($\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Molare Masse	223,06 [g/mol]
Schmelzpunkt	27 [°C]
Dichte	2,11 [g/cm ³]
Löslichkeit in Wasser	gut in Wasser

Natriumacetat (CH_3COONa) (wasserfrei)

Molare Masse	82,03 [g/mol]
Dichte	1,52 [g/cm ³]
Löslichkeit in Wasser	365 [g/L] bei 20 [°C]

Nickelsulfathexahydrat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Molare Masse	262,84 [g/mol]
Schmelzpunkt	53 [°C]
Dichte	2,03 [g/cm ³]
Löslichkeit in Wasser	650 [g/l] bei 20 [°C]

Natriumsulfat (Na_2SO_4)

Molare Masse	142,04[g/mol]
Schmelzpunkt	888 [°C]
Dichte	2,70 [g/cm ³]
Löslichkeit in Wasser	170 [g/l] bei 20 [°C]

Kupfersulfatpentahydrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Molare Masse	249,69 [g/mol]
Dichte	2,284[g/cm ³]
Löslichkeit in Wasser	423 [g/l] bei 20 [°C]

5.2.2 Membran

Für die Permeationsversuche wurden ausschließlich 2 [mm] Stützmembranen mit hydrophober Oberfläche und einer Porengrößenverteilung von 7-12 [µm] verwendet.

5.2.3 Apparaturen

Die Phasengleichgewichtsmessungen wurden mit der unter 4.1.2 beschriebenen Apparatur durchgeführt, für die Permeationsversuche wurde die unter 3.2.1 beschriebene Anlage genutzt.

5.3 Phasengleichgewichte

Zu Beginn werden die Flüssig-Flüssiggleichgewichte von Ionen, die in Waschlaugen für das Batterierecycling enthalten sind, wie zum Beispiel Li^+ , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} und Cu^{2+} [68], [69], mit unterschiedlichen Extraktionsmitteln untersucht. Aus den Phasengleichgewichten kann abgeschätzt werden ob eine selektive Trennung der Ionen durchführbar ist.

Die Phasengleichgewichtsmessungen wurden analog der unter 3.2.1 beschriebenen Vorgehensweise durchgeführt. Sofern nicht anders angegeben, wurde bei allen Extraktionsversuchen ausschließlich das Phasenverhältnis 1 gewählt.

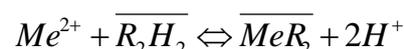
5.3.1 Extraktion von Lithium

Für die Extraktion von Li^+ Ionen wurden die Extraktionsmittel DEHPA (bis 2-ethylhexyl Phosphorsäure), Versatic 9-11 (Mischung aus langkettigen Carbonsäuren mit 9-11 Kohlenstoff Atomen), ein Gemisch aus LIX 54 (1-phenyldecanone-1,3-dion) und Cyanex 272 (bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinsäure) untersucht. In Vorversuchen stellte sich heraus, dass das Li^+ Ion nur mit dem Extraktionsmittel DEHPA messbare Verteilungskoeffizienten aufweist.

5.3.2 DEHPA

5.3.2.1 Grundlagen

Divalente Ionen reagieren mit DEHPA wie in Gleichung 40 angeführt.



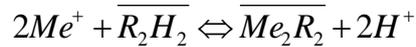
Gleichung 40

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion wird nach Gleichung 41 berechnet:

$$K = \frac{[\overline{MeR_2}] \cdot [H^+]^2}{[Me^{2+}] \cdot [R_2H_2]}$$

Gleichung 41

Monovalente Ionen reagieren wie in Gleichung 42 beschrieben.



Gleichung 42

Die Gleichgewichtskonstante für die Extraktion monovalenter Ionen wird nach Gleichung 43 berechnet.

$$K = \frac{[\overline{Me_2R_2}] \cdot [H^+]^2}{[Me^{2+}]^2 \cdot [R_2H_2]}$$

Gleichung 43

5.3.2.2 Durchführung

Die Phasengleichgewichte wurden für die Elemente Kobalt, Kupfer, Mangan, Nickel, Natrium und Lithium vermessen. Die Konzentration der Metallionen wurde variiert. Repräsentative Ergebnisse sind in Tabelle 16 angeführt. Als Referenz wurden die Daten für die Extraktion von Zn^{2+} mit DEHPA angegeben. Die Extraktion wurde beim jeweiligen Lösungs-pH-Wert durchgeführt. Die Extraktionseffizienz wurde mit Hilfe von Gleichung 44 berechnet.

$$E = \left[1 - \frac{c_{Feed}}{c_{Extrakt}} \right] \cdot 100[\%]$$

Gleichung 44

5.3.2.3 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 16: Extraktion unterschiedlicher monovalenter und divalenter Ionen mit DEHPA ($c_{Feed} = 1$ (g/L))

Element	Effizienz [%]	Gleichgewichts - pH-Wert gemessen
Na	8,9	2,32
Li	10,3	2,00
Co	18,7	2,17
Ni	21,1	2,15
Cu	55,3	1,67

Zn	97	1,68
----	----	------

Die Verteilungsgleichgewichte für die unterschiedlichen Elemente sind in Abbildung 55 dargestellt.

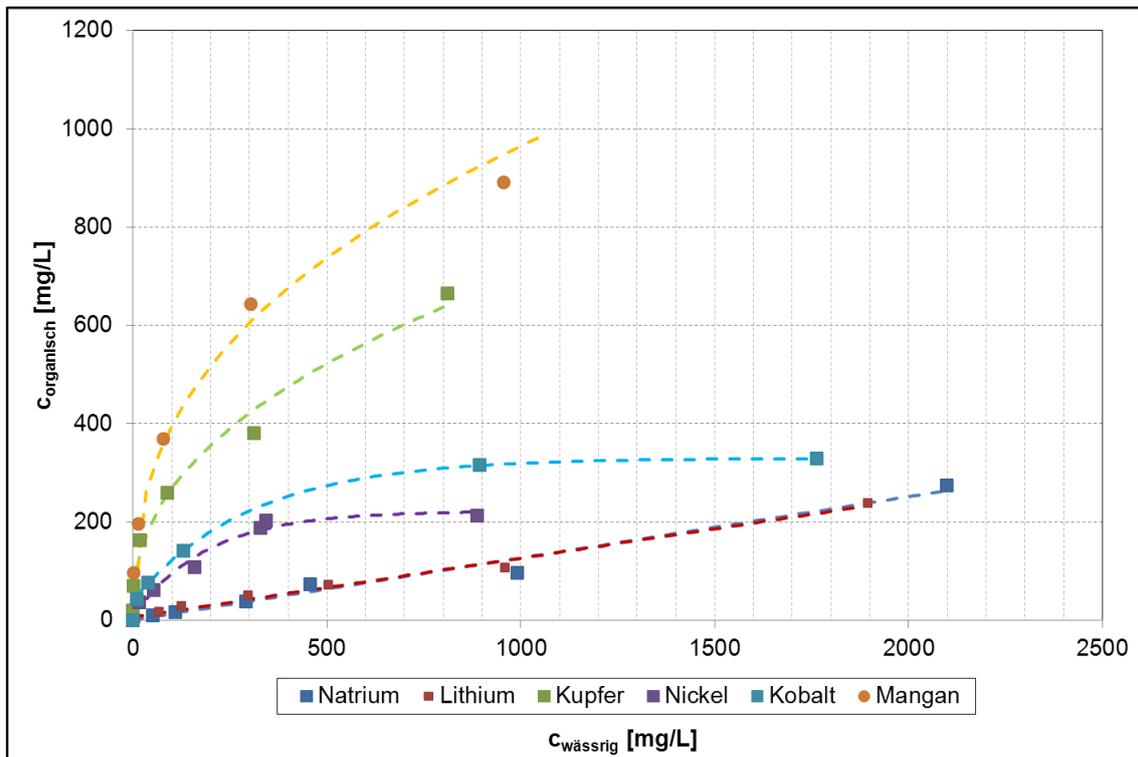


Abbildung 55: Phasengleichgewichte für Natrium, Lithium, Kupfer, Nickel, Kobalt und Mangan; $c_{\text{DEHPA}} = 35$ [Gew.%], $0,9$ [M], $c_{\text{Feed}}=1$ [g/L] $T = 20$ [°C]

In Abbildung 55 ist zu erkennen, dass Mangan, qualitativ gesehen, die höchste Löslichkeit in DEHPA aufweist. Die divalenten Metallionen Kobalt und Nickel haben eine ähnliche Löslichkeit in der organischen Phase. Die monovalenten Ionen Lithium und Natrium zeigen die geringsten Verteilungskoeffizienten.

5.3.3 Cyanex 272

5.3.3.1 Grundlagen

In der Literatur [75], [69], [76] wird für die Abtrennung von Kobalt hauptsächlich das Extraktionsmittel Cyanex 272 angegeben.

Die Viskosität von Cyanex 272 ist in Abbildung 56 dargestellt.

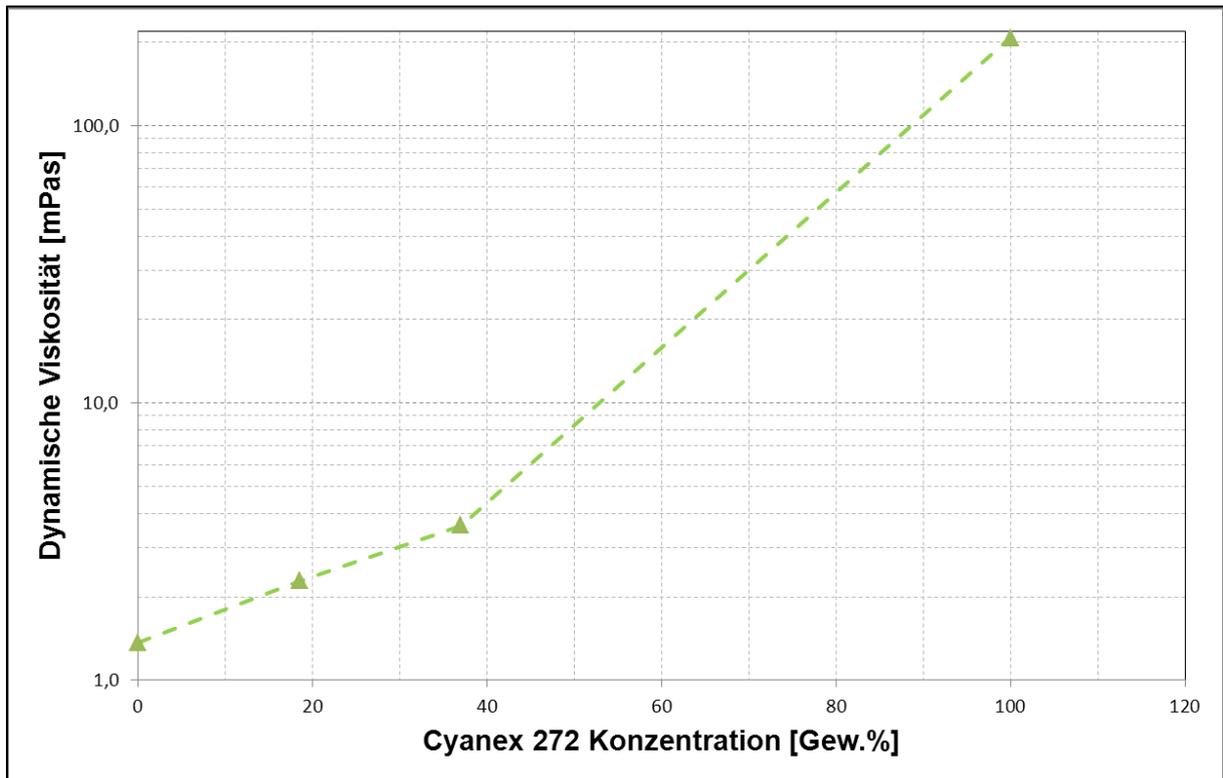
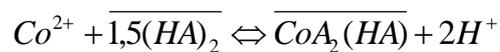


Abbildung 56: dynamische Viskosität von Cyanex 272 in SST bei 20 [°C]

Kobalt reagiert mit Cyanex 272 nach folgender Reaktionsgleichung [77]:



Gleichung 45

Die Reaktion hat die Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{[\overline{CoA_2(HA)}] \cdot [H^+]^2}{[Co^{2+}] \cdot [(HA)_2]^{1,5}}$$

Gleichung 46

5.3.3.2 Durchführung

In einer Versuchsreihe wurde die Extraktion von Cobalt mit Cyanex 272 untersucht und mit der Extraktion durch DEHPA verglichen. In einer ersten Versuchsreihe wurde der pH-Wert der Feedphase unverändert belassen.

5.3.3.3 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 57 erkennt man, dass bei 0,9 [M] DEHPA und 0,5 [M] Cyanex 272 mehr Kobalt in DEHPA löslich ist als in Cyanex 272.

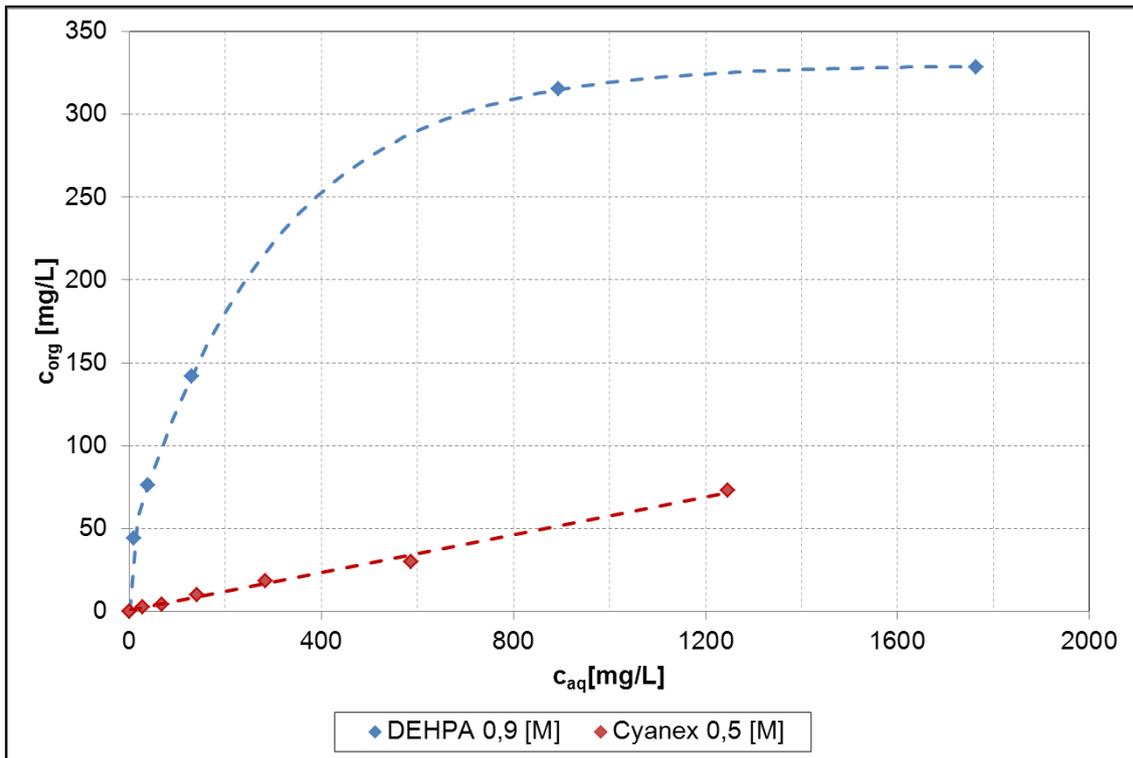


Abbildung 57: Verteilungsgleichgewicht von Kobalt für Cyanex 272 und DEHPA; T = 20 [°C]

Erst bei höheren pH-Werten können größere Verteilungskoeffizienten erreicht werden (Abbildung 58).

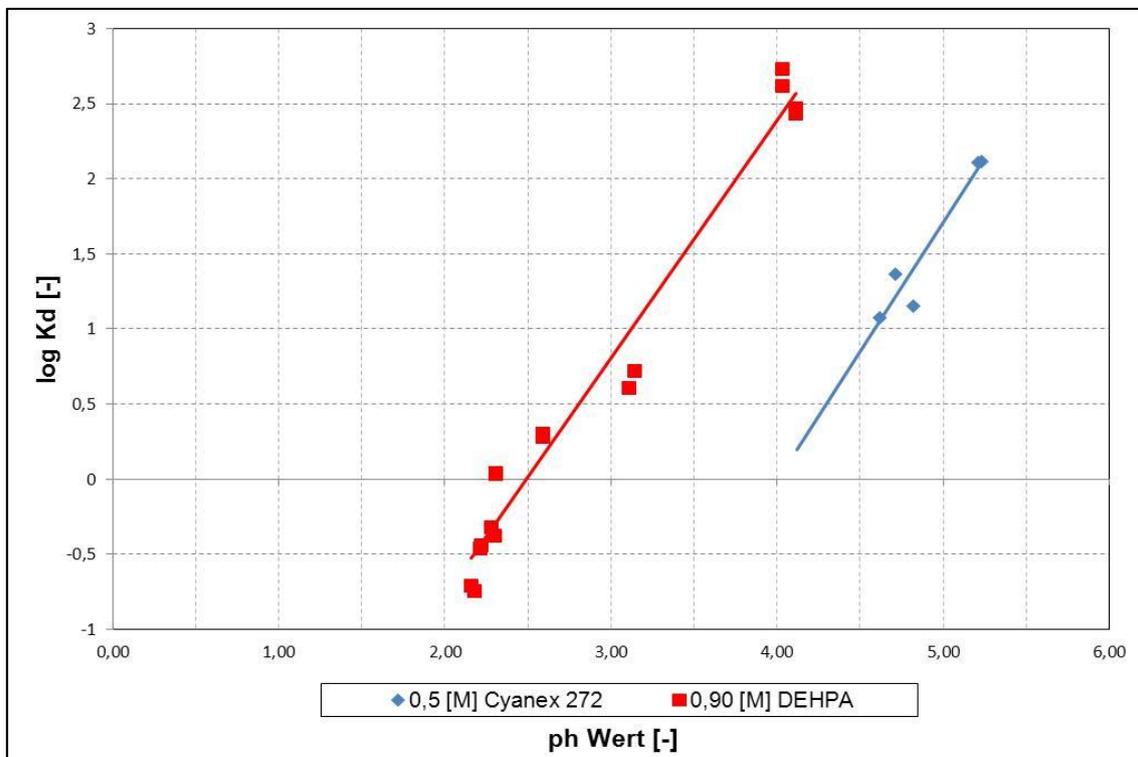


Abbildung 58: Einfluss des pH-Wertes auf den Verteilungskoeffizient von Kobalt; T = 20 [°C]

Für das System $\text{Co}^{2+}|\text{DEHPA}|\text{H}^+$ wurde eine thermodynamische Gleichgewichtskonstante von $3,26 \cdot 10^{-5} \pm 1,43 \cdot 10^{-5}$ errechnet und für das System $\text{Cyanex 272}|\text{Cobalt}|\text{H}^+$ wurde ein Wert von $1,66 \cdot 10^{-5} \pm 3,68 \cdot 10^{-6}$.

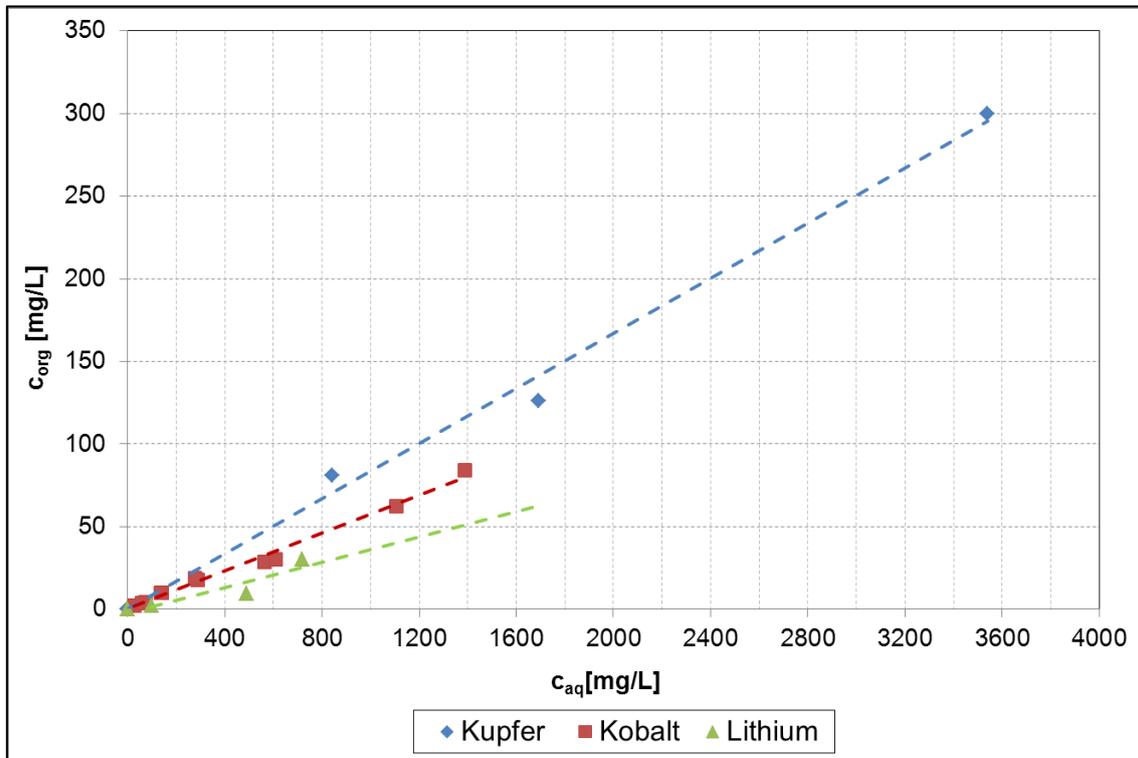


Abbildung 59: Phasengleichgewicht von Kupfer, Kobalt und Lithium mit $c_{\text{Cyanex}}: 0,5 \text{ [M]}$; $T = 20 \text{ [}^\circ\text{C]}$

In Abbildung 59 ist zu erkennen, dass Kupfer in Cyanex 272 besser löslich ist als Kobalt. Lithium ist qualitativ gesehen am schlechtesten in der organischen Phase löslich. Eine selektive Auftrennung von Kupfer und Kobalt ist am besten mit LIX 84 durchführbar.

5.3.4 LIX

5.3.4.1 Grundlagen

In der Literatur [78], [79] wird für die Extraktion bzw. Permeation von Cu^{2+} die Verwendung des Chelatbildners LIX (Liquid Ion Exchanger) angeführt. Für die Extraktion von Kupfer wurden die Ionentauscher LIX 54, LIX 84 und LIX 622 eingesetzt. Die Extraktion von Kupfer mit den LIX Produkten erfolgt nach dem Muster von Gleichung 47 [80].



Gleichung 47

Die aktiven Komponenten von drei LIX Produkten sind in Abbildung 60 dargestellt

Technologieanwendung

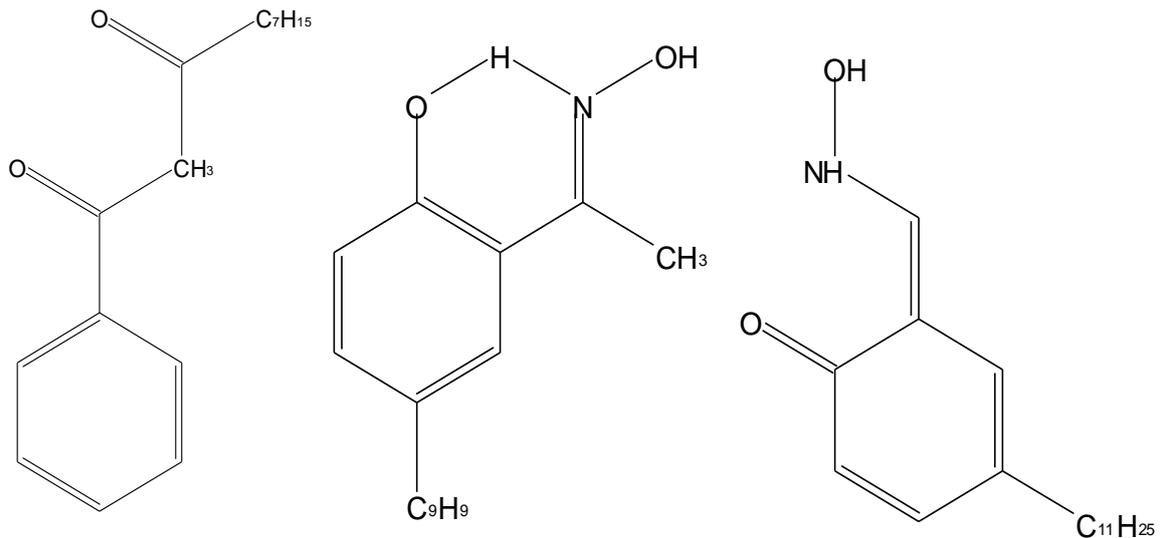


Abbildung 60: Strukturformeln von LIX 54, LIX 84 und LIX 622 (v.l.n.r.)

Bei der aktiven Komponente von LIX 54 handelt es sich um 1-phenyldecanon-1,3-dion, bei LIX 84 um 2-hydroxy-5-nonylacetophenonoxime und bei LIX 622 um 5-dodecylsalicylaldoxime.

5.3.4.2 Durchführung

Um das optimale Extraktionsmittel zu ermitteln, wurde die Extraktion von Cu²⁺ durch LIX 54, LIX 84 und LIX 622 untersucht. Dazu wurde die Kupferkonzentration mit 1 [g/L] gewählt.

5.3.4.3 Ergebnisse und Diskussion

In einer Vorversuchsreihe wurde ermittelt welches Produkt der LIX-Serie optimal für die Extraktion von Cu²⁺ ist. In Abbildung 61 ist zu erkennen, dass mit LIX 84 die besten Ergebnisse bei der Extraktion und Reextraktion von Kupfer erzielt wurden. Insgesamt konnten 86,5 [%] des in der Feedphase eingewogenen Kupfers in der Stripphase wiedergefunden werden.

Das Verteilungsgleichgewicht von Kupfer in LIX 84 ist in Abbildung 62 dargestellt. Im Vergleich zum ebenfalls abgebildeten Gleichgewicht Cu²⁺|DEHPA|H⁺ ist zu erkennen, dass Kupfer in LIX 84 besser löslich ist als in DEHPA.

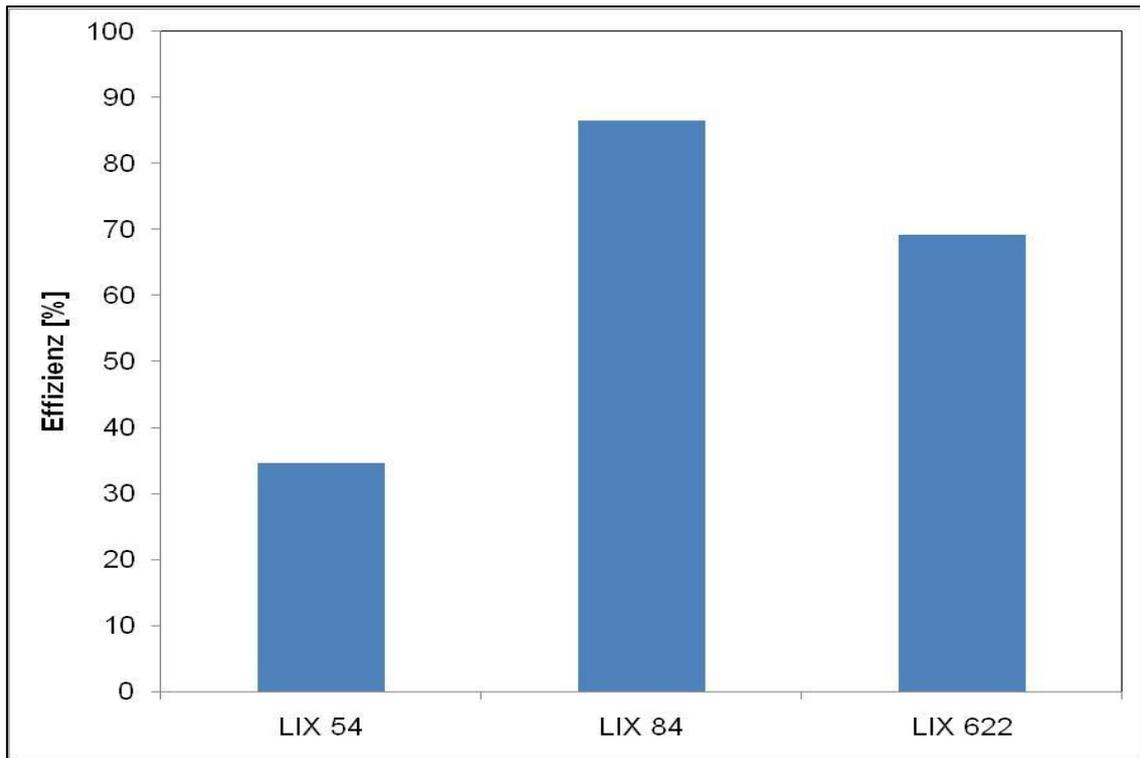


Abbildung 61: Vergleich der Effizienz der Ionentauscher LIX 54, LIX 84 und LIX 622; $c_{\text{Feed}} = 1$ [g/L] Cu^{2+} ; $c_{\text{LIX}} = 35$ [Gew.%]; $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1$ [mol/L]; $T = 20$ [°C]

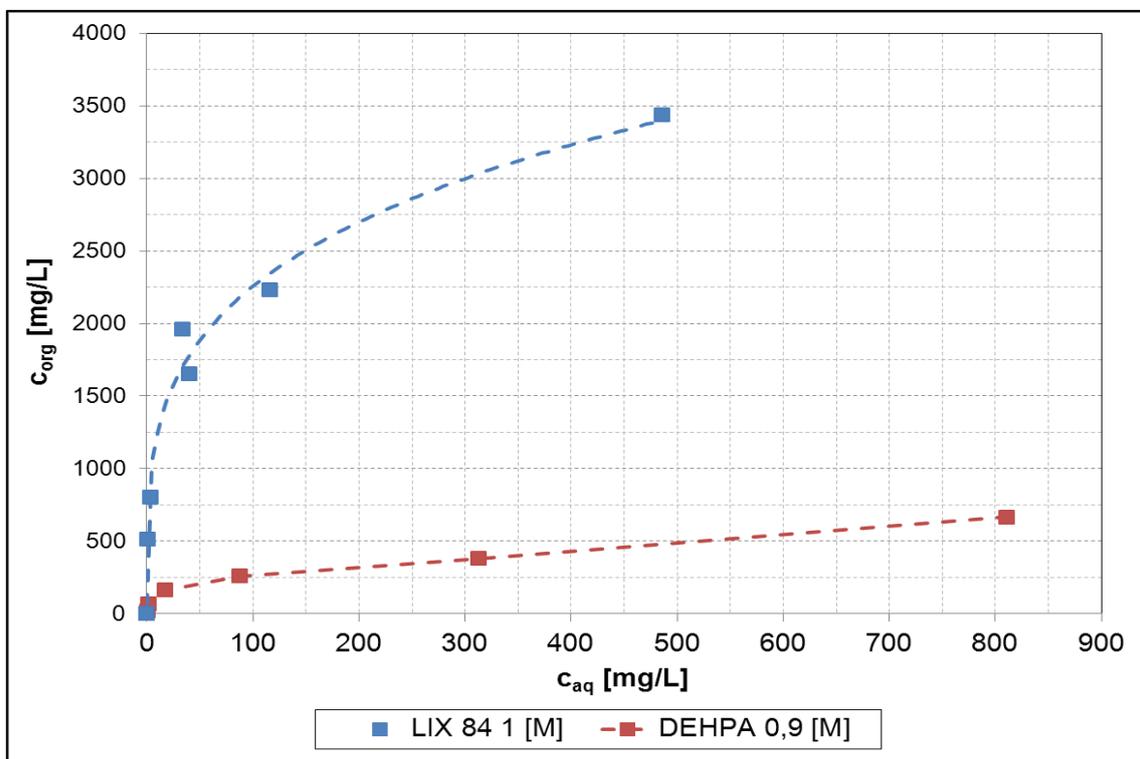


Abbildung 62: Kupferkonzentration in der organischen vs. Kupferkonzentration in der wässrigen Phase; $T = 20$ [°C] für LIX 84 und DEHPA

Aus den Phasengleichgewichtsmessungen wurde die Gleichgewichtskonstante nach Gleichung 48 berechnet [62].

$$\log K = \log K_d - 2 \cdot pH - 2 \cdot \log[\overline{RH}]$$

Gleichung 48

Für das System $\text{Cu}^{2+}|\text{LIX 84}|\text{H}^+$ beträgt die Gleichgewichtskonstante $K = 0,22 \pm 0,05$, für das System $\text{Cu}^{2+}|\text{DEHPA}|\text{H}^+$ beträgt $K = 1,46 \cdot 10^{-3} \pm 0,3 \cdot 10^{-3}$. Die pH- Abhängigkeit der beiden Systeme ist in Abbildung 63 zu sehen. Die Steigung der linearen Fitfunktionen beträgt ca. 2, da 2 Protonen bei der Reaktion des Metallions mit dem Ionentaucher freigesetzt werden. Qualitativ gesehen, ist die Extraktion von Kupfer mit LIX 84 im Vergleich zur Extraktion mit DEHPA bei niedrigeren pH-Werten möglich.

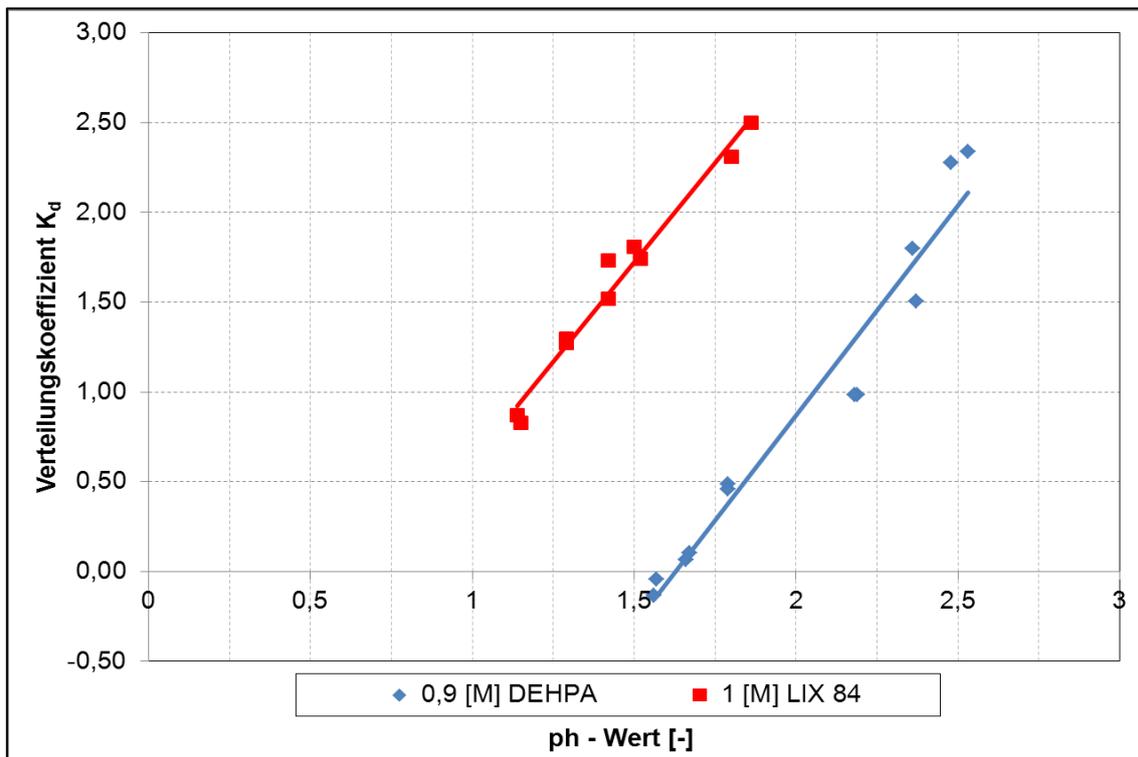


Abbildung 63: Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von Kupfer vom pH-Wert der wässrigen Phase für LIX 84 und DEHPA; T = 20 [°C]

Eine selektive Abtrennung des Kupferions von Kobalt ist auf Grund des Phasengleichgewichtes der beiden Ionen mit dem Extraktionsmittel LIX 84 möglich (Abbildung 64).

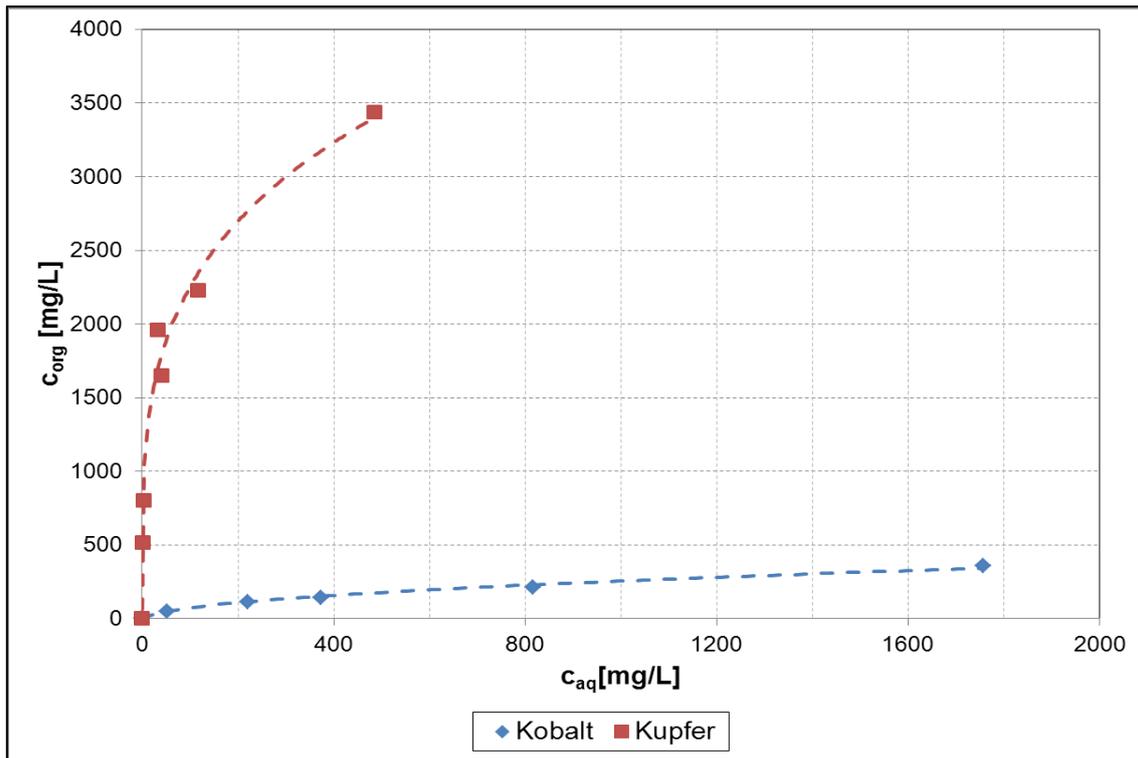


Abbildung 64: Phasengleichgewichte für Kobalt und Kupfer, $c_{LIX} = 35$ [Gew.%]/0,5 [M]; $T = 20$ [°C]

5.4 Permeation von Lithium

5.4.1 Grundlagen

Zu Beginn wurde die Permeation von Li^+ mit DEHPA vermessen und unter der Annahme, dass die Diffusion durch die Membran der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, modelliert. Die Konzentration von Lithium und der pH-Wert in der Abgeberphase wurden so gewählt, dass die maximal mögliche Menge an Lithium durch die Membran transportiert wird. Für die Modellierung des Stofftransportes wurde der Diffusionskoeffizient, der aus der Beziehung von Wilke und Chang nach Gleichung 28 berechnet wurde, und der unter 4.10.4 berechnete Diffusionskoeffizient verwendet.

5.4.2 Durchführung

Um die optimale DEHPA-Konzentration für den Transport von Lithiumionen zu ermitteln, wurde die Konzentration des Extraktionsmittels, wie in Tabelle 17 aufgelistet, geändert. Der pH-Wert in der Abgeberphase wurde mit dem Puffersystem Essigsäure und Lithiumacetat konstant bei einem Wert von 5,5 gehalten.

Tabelle 17: Versuchsmatrix zur Bestimmung der optimalen DEHPA-Konzentration für den Lithiumtransport

DEHPA Konzentration [Gew.%]	c_{Li} Abgeberphase [mg/L]
10	1700
25	1700
35	1700
60	1700

5.4.3 Ergebnisse und Diskussion

Wie unter 4.2 beschrieben, wurde der Einfluss der DEHPA Konzentration in der organischen Phase untersucht. In Abbildung 65 ist zu erkennen, dass das Optimum für den Transport von Lithium durch die Flüssigmembran bei 35 [Gew.%] DEHPA liegt. Im Vergleich mit Zink liegt die Stoffstromdichte um den Faktor 2 höher. Pro DEHPA Molekül können nach Gleichung 40 und Gleichung 42 insgesamt doppelt so viele monovalente Lithiumionen in die Membranphase extrahiert werden wie divalente Ionen. Nach Gleichung 27 muss auch die Stoffstromdichte einen höheren Wert annehmen. In Abbildung 65 ist zu erkennen, dass die Stoffstromdichte in der Aufnehmerphase mit dem Modell von Wilke Chang qualitativ richtig modelliert werden kann. Das Optimum wird den Versuchsergebnissen entsprechend bei einer DEHPA Konzentration von 35 [%] vorausgesagt. Werden die unter 4.10.4 berechneten Diffusionskoeffizienten zur Modellierung des Stofftransportes verwendet (Linie „Berechnung Noll“), erhält man bei geringen DEHPA-Konzentrationen bis 25 [Gew.%] zu große berechnete Stoffstromdichten, bei großen DEHPA – Konzentrationen ab 35 [Gew.%] zu kleine Stoffstromdichten.

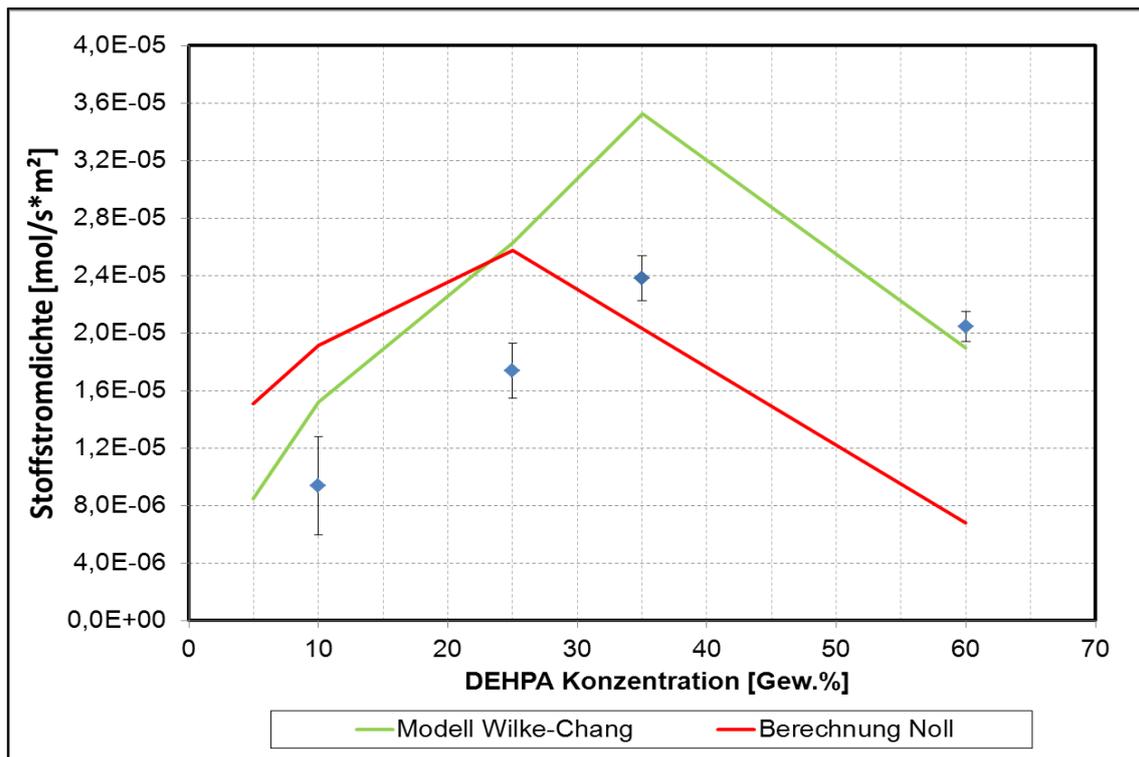


Abbildung 65: Einfluss der DEHPA – Konzentration in Phase II auf die Stoffstromdichte; Phase I: 1 [M] H₂SO₄; Phase III: 1700 [mg/L] Li⁺

5.5 Permeation von Kobalt

5.5.1 Grundlagen

Für die Abtrennung von Co²⁺ wurden die Extraktionsmittel DEHPA und Cyanex 272 untersucht. Die Konzentration von Kobalt in der Abgeberphase war bei allen Experimenten 1000 [mg/L]. Im Vergleich zu Kupfer oder Zink weist Kobalt eine geringere Löslichkeit in dem Extraktionsmittel DEHPA auf (Abbildung 55). Auf Grund der niedrigeren Gleichgewichtskonstante der Extraktionsreaktion, muss der pH-Wert in der Abgeberphase im Bereich um 5 gehalten werden, damit es möglich ist nach der Gleichung 48 den Verteilungskoeffizienten zu erhöhen.

5.5.2 DEHPA

5.5.2.1 Einfluss des pH-Wertes in der Abgeberphase

5.5.2.1.1 Durchführung

Um den pH-Wert in der Abgeberphase konstant zu halten wurde die Feed – Lösung mit dem Puffersystem Essigsäure/Natriumacetat gepuffert und der pH-Wert konstant bei 5,5 bzw. 4,2 gehalten. So kann das unter 4.8 beschriebene Regime eingestellt werden und der Stoffstrom von Kobalt durch die Membran maximiert werden.

5.5.2.1.2 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 66 ist zu erkennen, dass bei den Versuchen mit den pH-Werten 4,2 und 5,5 Stoffstromdichten von $8,3 \cdot 10^{-6}$ bzw. $8,89 \cdot 10^{-6}$ [mol/s*m²] erreicht wurden.

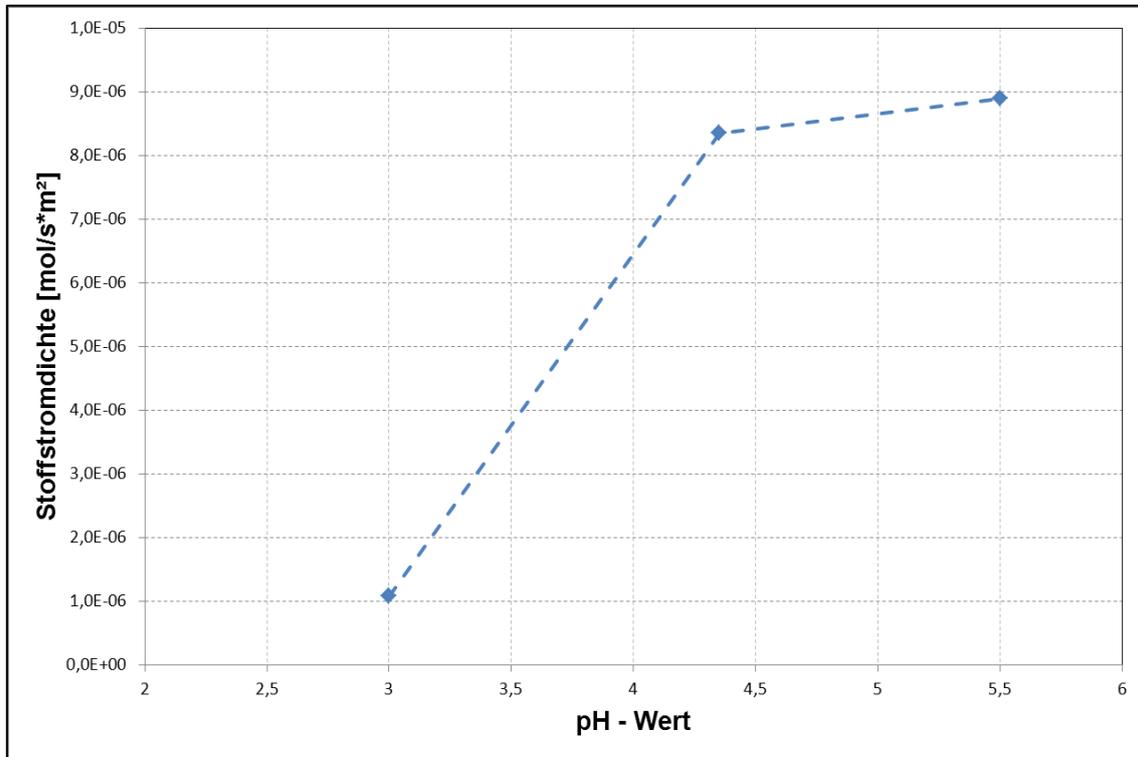


Abbildung 66: Stoffstromdichte in Phase I vs. pH-Wert in der Abgeberphase; Phase III: 0,5 [g/L] Co²⁺; Phase II: 25 [Gew.%]/0,62 [M] DEHPA; Phase I: 1 [M] H₂SO₄

Für das Erreichen der maximalen Stoffstromdichte muss ein pH-Wert von >4 in der Abgeberphase vorliegen.

5.5.2.2 Einfluss der DEHPA Konzentration

5.5.2.2.1 Durchführung

Die DEHPA-Konzentration wurde, wie in Tabelle 18 aufgelistet, geändert um das Optimum für den Kobalt Transport zu ermitteln. Die Aufnehmerphase war in allen Versuchen 1 [M] Schwefelsäure.

Tabelle 18: Versuchsmatrix für die Optimierung der DEHPA - Konzentration

DEHPA Konzentration [w/w%]	C _{Co} Abgeberphase [mg/L]	pH-Wert Abgeberphase
10	1000	5,5
25	1000	5,5
35	1000	5,5
60	1000	5,5

5.5.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse in Abbildung 67 zeigen, dass das Optimum bei 35 Gewichtsprozent DEHPA in der organischen Phase liegt. Die Stoffstromdichte in der organischen Phase beträgt $1,16 \cdot 10^{-5}$ [mol/s*m²]

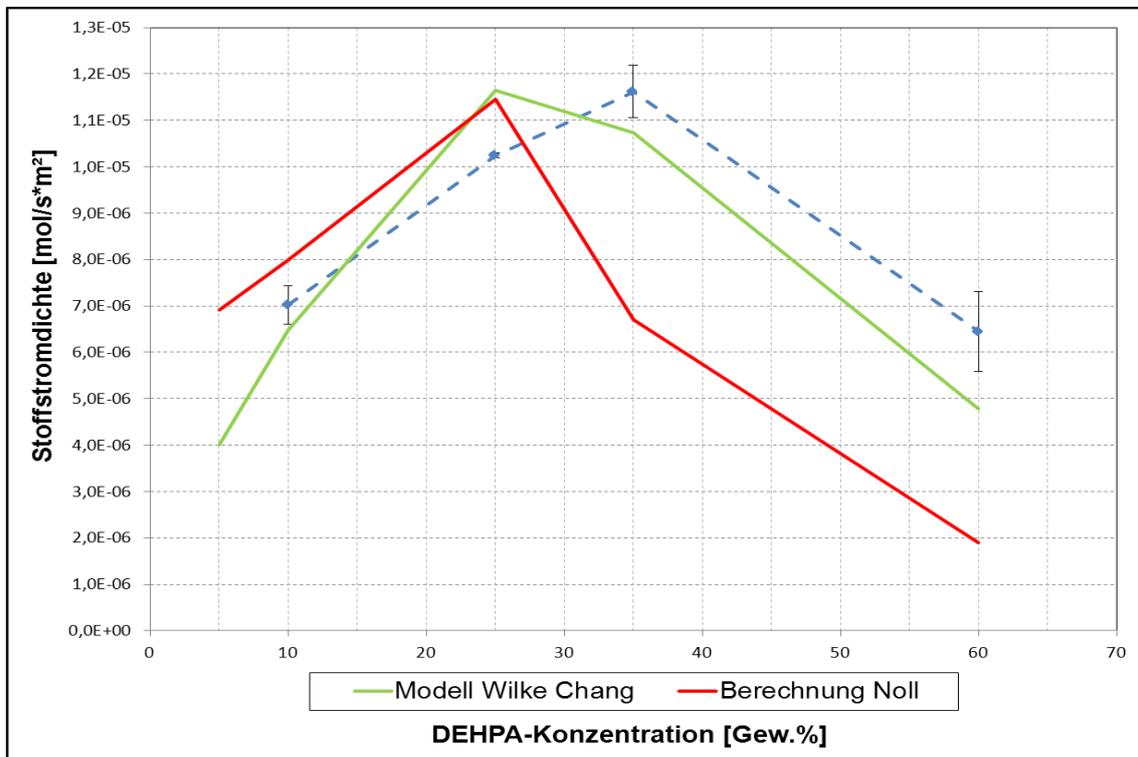


Abbildung 67: Einfluss der DEHPA – Konzentration in Phase II auf die Stoffstromdichte; Phase I: 1 [M] H₂SO₄; Phase III: 1000 [mg/L] Co²⁺

Der Kobalttransport durch die Membran wurde mit Hilfe der aus dem Wilke Chang Modell berechneten Diffusionskoeffizienten bzw. mit den experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten (Linie „Berechnung Noll“) modelliert und zum Vergleich in Abbildung 67 dargestellt.

5.5.3 Cyanex 272

5.5.3.1 Einfluss des pH-Wertes

5.5.3.1.1 Durchführung

Mit Cyanex 272 konnten ohne Anpassung des pH-Wertes nur sehr geringe Mengen von 4 – 18 mg/L an Kobalt (nach einer Versuchszeit von 24 [h]) in der Aufnehmerphase detektiert werden. Auch in der Literatur [81], [82] wird für die Abtrennung von Kobalt durch die Extraktionsmittel der Cyanex Serie ein pH-Wert >5 vorgegeben.

5.5.3.1.2 Ergebnisse

Wird der pH-Wert in der Abgeberphase über 5 gehalten, können Stoffstromdichten im Bereich von $5 \cdot 10^{-6}$ [mol/s*m²] realisiert werden.

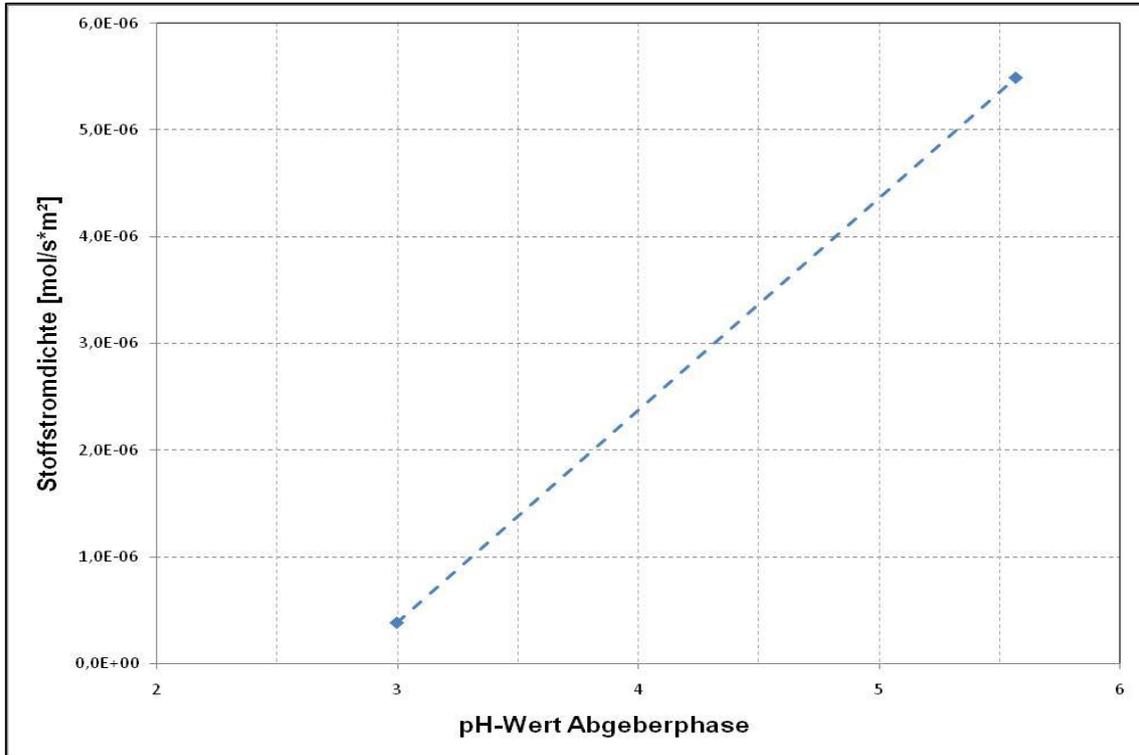


Abbildung 68: Stoffstromdichte in Phase I vs. pH-Wert in der Abgeberphase; Phase III: 0,5 [g/L] Co²⁺; Phase II: 0,5 [M] Cyanex 272; Phase I: 1 [M] H₂SO₄

5.5.3.2 Einfluss der Cyanex Konzentration

5.5.3.2.1 Durchführung

Die Versuchsmatrix ist in Tabelle 19 dargestellt.

Tabelle 19: Versuchsmatrix zur Bestimmung des Einflusses der Cyanex 272 Konzentration

C _{Cyanex 272} [mol/L]	pH-Wert Abgeberphase
0,25	5,5
0,5	5,5
1	5,5

5.5.3.2.2 Ergebnisse

In der Abbildung 69 ist zu erkennen, dass die maximale Stoffstromdichte von $6,8 \cdot 10^{-6}$ [mol/s*m²] bei einer Cyanex Konzentration von 1 mol/L erreicht wird.

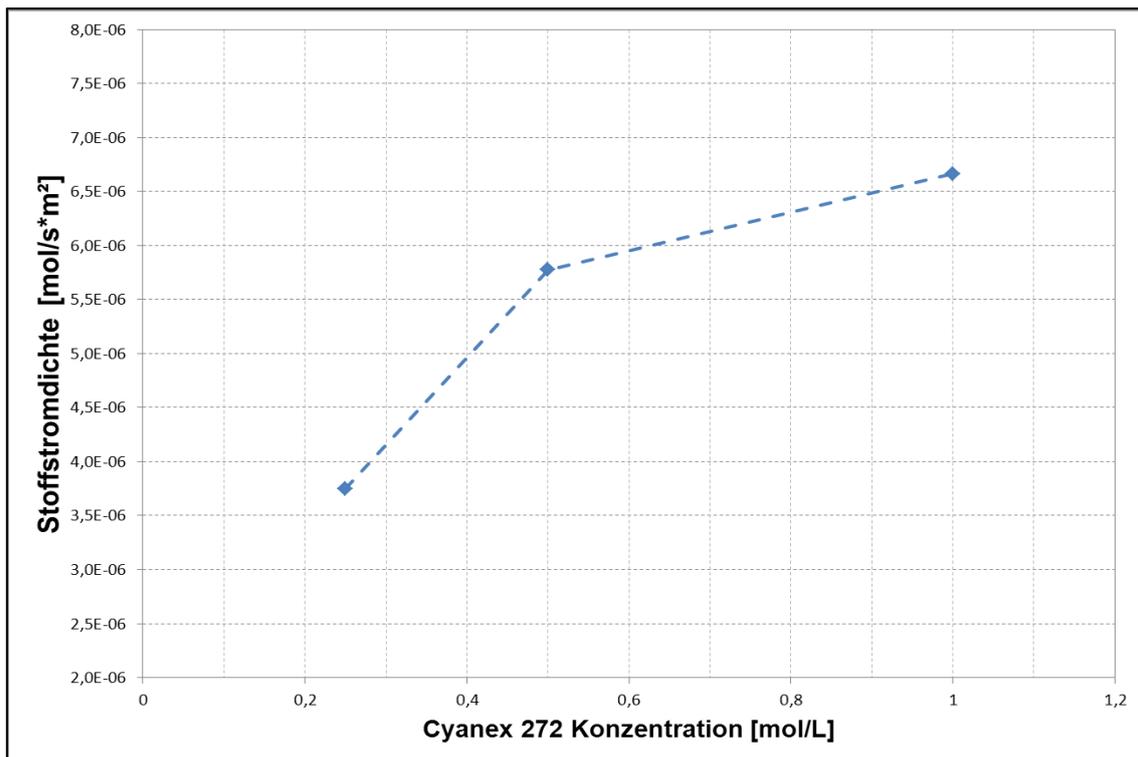


Abbildung 69: Einfluss der Cyanex 272 – Konzentration in der Membranphase auf die Stoffstromdichte; Phase I: 1 [M] H₂SO₄; Phase III: 500 [mg/L] Co²⁺

Aus den unterschiedlichen Stoffstromdichten in der Aufnehmerphase konnte mit Gleichung 26 der Diffusionskoeffizient der Verbindung aus Cyanex und Kobalt berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 20 zusammengefasst.

Tabelle 20: Diffusionskoeffizient der Cyanex-Kobalt Verbindung in der Membranphase bei unterschiedlichen Cyanex Konzentrationen

Konzentration Cyanex [mol/L]	D [m ² /s]
0,25	9,88E-11
0,5	7,19E-11
1	4,44E-11

5.6 Permeation von Kupfer

Für die Permeation von Kupfer wurden die Extraktionsmittel LIX 84 und DEHPA untersucht.

5.6.1 Durchführung

Die Konzentration von Cu²⁺ in der Abgeberphase wurde mit 1000 [mg/L] gewählt. Bei dieser Konzentration wird die maximal mögliche Menge an Kupfer durch die Membran transportiert.

Die Abtrennung von Kupfer ist auf Grund der höheren Gleichgewichtskonstante des Systems $\text{Cu}^{2+}|\text{LIX84}|\text{H}^+$ bei niedrigeren pH-Werten möglich als mit dem System $\text{Cu}^{2+}|\text{DEHPA}|\text{H}^+$.

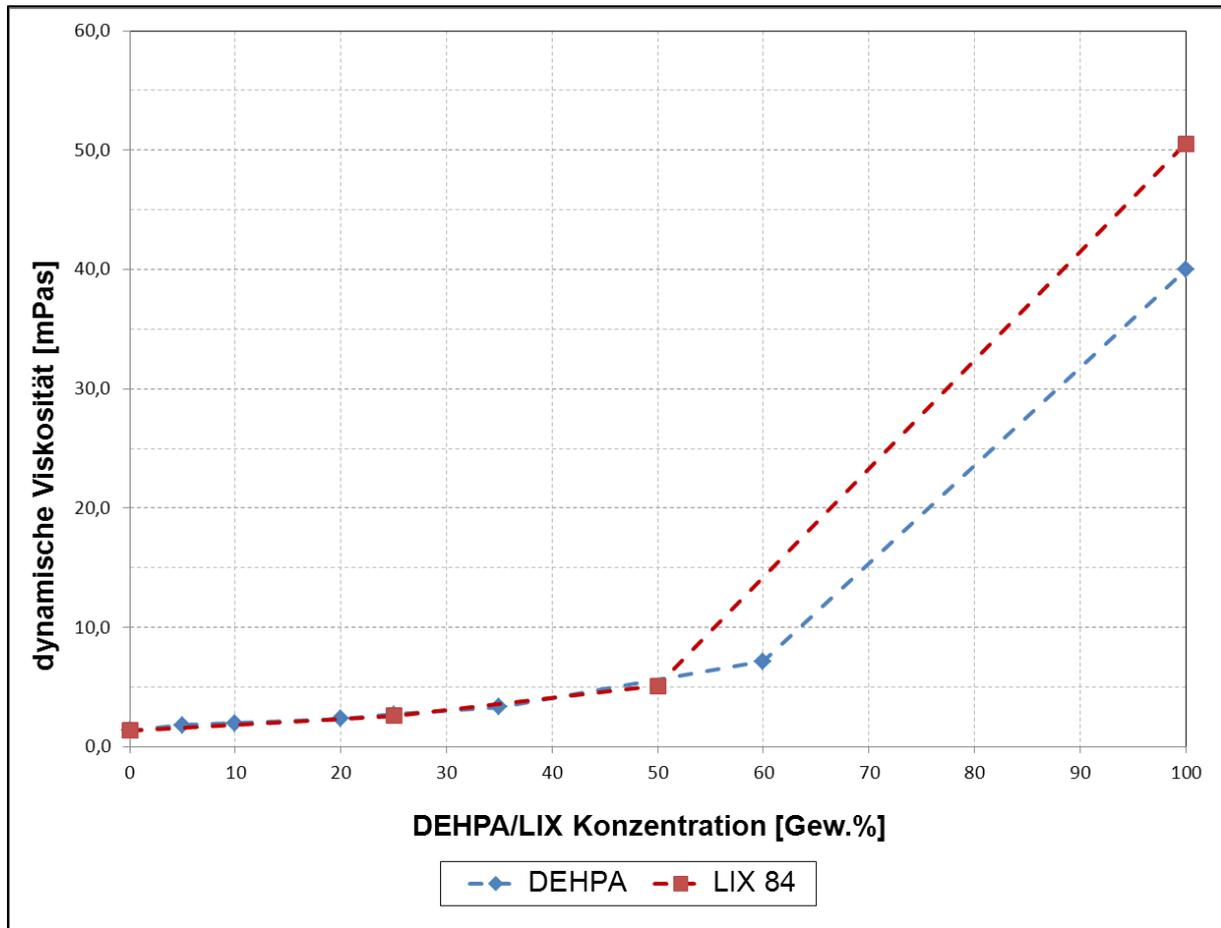


Abbildung 70: dynamische Viskosität vs. DEHPA und LIX 84 Konzentration bei 20 [°C]

Der pH-Wert in der Abgeberphase wurde mit Hilfe des Puffersystems Natriumacetat/Essigsäure konstant gehalten. Als Aufnehmerphase wurde in allen Versuchen 1 [M] Schwefelsäure verwendet. Die beiden Extraktionsmittel haben ähnliche Viskositäten (Abbildung 70).

5.6.2 LIX 84

5.6.2.1 Durchführung

Der Einfluss der LIX 84 Konzentration auf den Kupfertransport durch die Membran wurde nach dem Schema von Tabelle 21 untersucht.

Tabelle 21: Versuchsmatrix zur Bestimmung der optimalen LIX 84 - Konzentration für den Kupfertransport

LIX 84 Konzentration [Gew.%]	c_{Cu} Abgeberphase [mg/L]
10	1000
25	1000
35	1000
50	1000

5.6.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 71 zeigt, dass das Optimum für den Kupfertransport durch die Flüssigmembran bei 10 [Gew.%] LIX 84 in SST liegt. Aus den linearen Konzentrationsverläufen in der Aufnehmerphase kann nach Gleichung 26 der Diffusionskoeffizient der Verbindung CuR_2 berechnet werden.

Der Diffusionskoeffizient der Verbindung CuR_2 wurde mit Hilfe der Gleichung 26 aus den Stoffstromdichten in der Aufnehmerphase experimentell bestimmt. Im Vergleich mit dem Diffusionskoeffizient des Zink-DEHPA Komplexes weist die Verbindung aus Kupfer und LIX 84 einen ähnlichen Diffusionskoeffizienten auf (Tabelle 22). Die Diffusionskoeffizienten der Kupferverbindung stimmen gut mit den Literaturwerten überein [83].

Tabelle 22: Diffusionskoeffizient der Verbindung aus Kupfer und LIX 84 in der organischen Phase

c LIX 84 [Gew.%]	D [m ² /s]
10	2,93E-10
25	1,02E-10
35	6,41E-11
50	3,84E-11

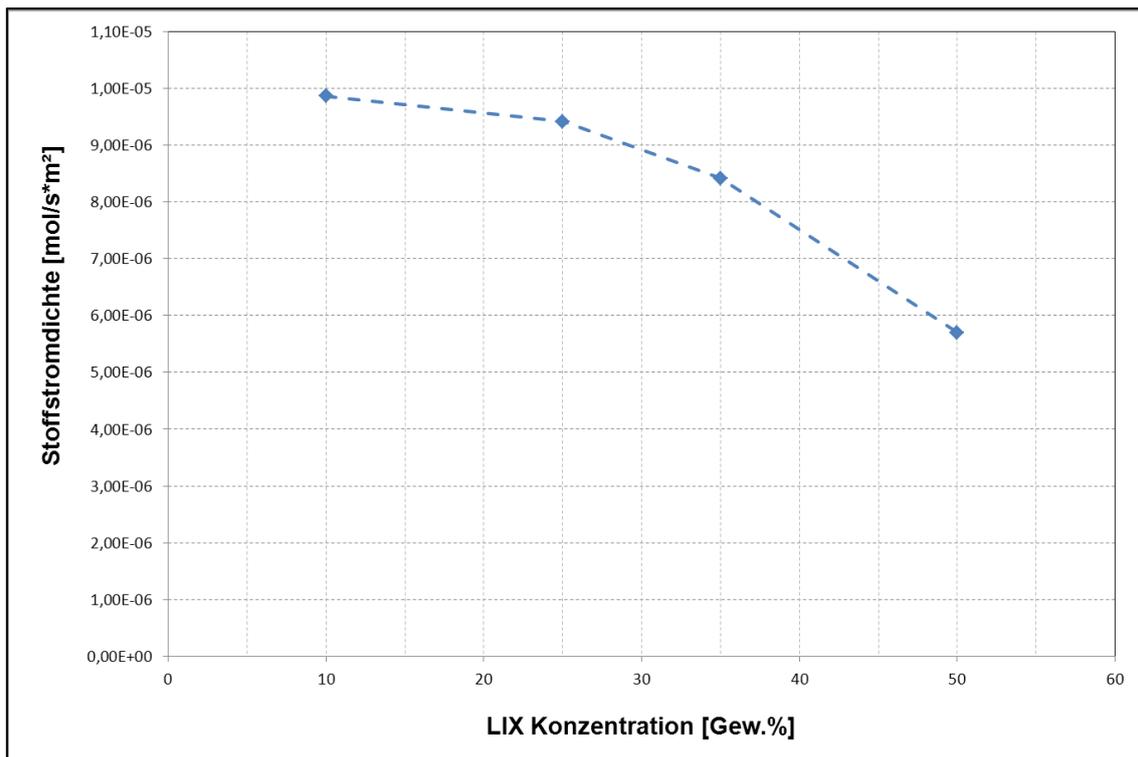


Abbildung 71: Einfluss der LIX 84 – Konzentration in Phase II auf die Stoffstromdichte; Phase I: 1 [M] H₂SO₄; Phase III: 1000 [mg/L] Cu²⁺; T = 20 [°C]

5.6.3 DEHPA

5.6.3.1 Durchführung

Tabelle 23: Versuchsmatrix zur Bestimmung der optimalen DEHPA - Konzentration für den Kupfertransport

DEHPA Konzentration [Gew.%]	C _{cu} Abgeberphase [mg/L]
10	1000
25	1000
35	1000
60	1000

5.6.3.2 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 72 ist zu sehen, dass das Optimum für den Kupfertransport bei einer DEHPA - Konzentration von 25 Gewichtsprozent in der Membran liegt. Für die Stoffstromdichte wurde ein mittlerer Wert von $1,49 \cdot 10^{-5} \pm 1,46 \cdot 10^{-7}$ berechnet. Als Vergleich zu den experimentellen Daten wurde die Stoffstromdichte mit Hilfe der unter 4.10.4 experimentell (Linie „Berechnung

Noll“) und mit der Methode von Wilke und Chang berechneten Diffusionskoeffizienten modelliert.

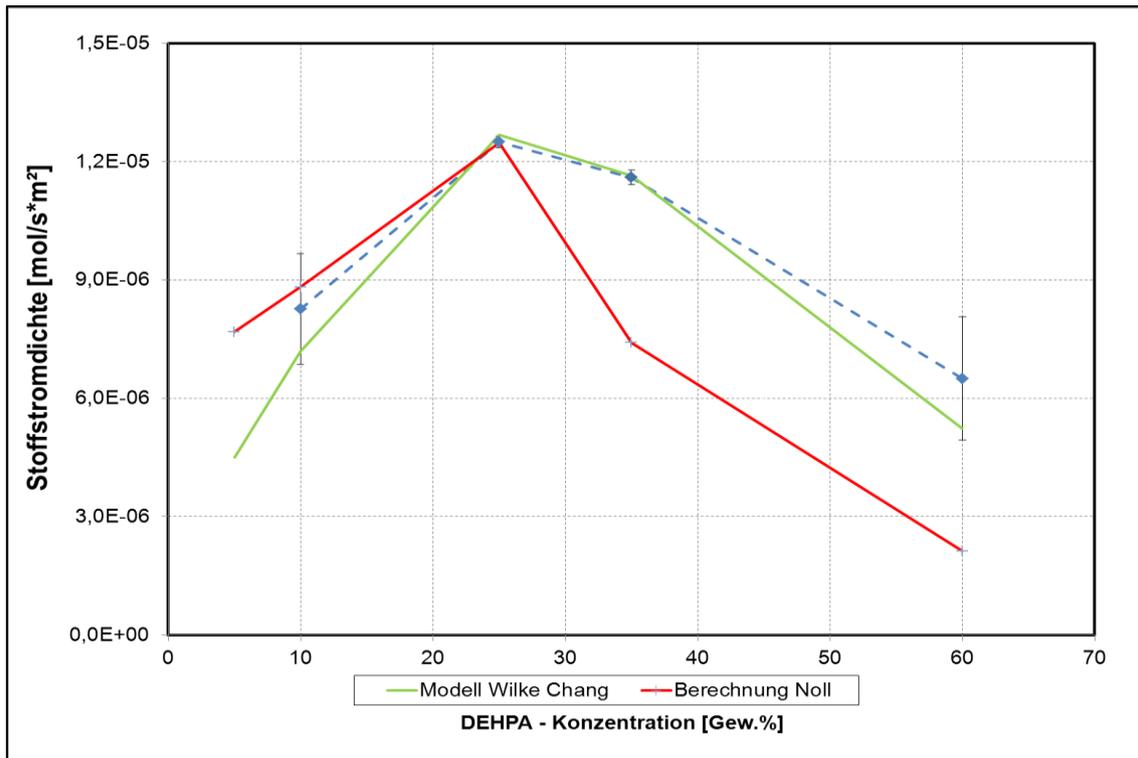


Abbildung 72: Einfluss der DEHPA – Konzentration in Phase II auf die Stoffstromdichte; Phase I: 1 [M] H₂SO₄; Phase III: 1000 [mg/L] Cu²⁺

5.7 Abtrennung von Kobalt und Kupfer

Aus synthetischen Lösungen bestehend aus den Ionen Li⁺, Cu²⁺ und Co²⁺ sollen sowohl mit Hilfe der Flüssigmembranpermeation als auch mit der flüssig-flüssig Extraktion die einzelnen Ionen selektiv aufgetrennt werden, beziehungsweise die Selektivitäten der Auftrennung bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen ermittelt werden.

Auf Grund der höheren Löslichkeit von Kupfer gegenüber Kobalt in Cyanex 272 und DEHPA bietet sich an, die beiden Ionen gemeinsam abzutrennen und anschließend das Kupferion mit Hilfe von LIX 84 von Kobalt abzutrennen. Eine selektive Trennung des Kupferions ist auf Grund des Phasengleichgewichtes der beiden Ionen mit LIX 84 (Abbildung 64) möglich.

5.7.1 Durchführung

Für die Auftrennung des Ionengemisches wurde ein synthetisches Gemisch der Ionen mit einer Konzentration von jeweils 500 [mg/L] hergestellt (Tabelle 24). Der pH-Wert des Ausgangsgemisches wurde mit Hilfe des Puffersystems Essigsäure/Natriumacetat auf 5,57 eingestellt. Zum Vergleich mit der Permeation wurde versucht, das Ionengemisch durch Flüssig-Flüssig Extraktion zu trennen.

Tabelle 24: Zusammensetzung der Feedphase

Ion	c_{Feed} [mg/L]	c_{Feed} [mol/m ³]
Kobalt	481	8,24
Kupfer	425	6,69
Lithium	512	73,78

5.7.2 Ergebnis und Diskussion

5.7.2.1 Extraktion

5.7.2.1.1 Cyanex 272

Die Ergebnisse der Extraktion sind in Tabelle 25 zusammengefasst. Aus der Feed-Phase konnten Kobalt und Kupfer bei einem Gleichgewichts pH-Wert von 5,12 zu 98 bzw. 98,8 [%] extrahiert werden. Eine Abnahme der Lithium-Konzentration konnte analytisch nicht festgestellt werden. In der Strippphase konnten neben 99 % des eingewogenen Kobalts und 98 [%] des eingewogenen Kupfers auch 2,85 [mol/m³] Lithium detektiert werden. Daraus ergeben sich nur geringe Selektivitäten von 25,8 (Cobalt vs. Lithium) und 25,3 (Kupfer vs. Lithium). Die Selektivität wurde nach der Gleichung 49 berechnet.

$$\text{Selektivität} = S = \frac{\frac{c_{\text{Stripp}}}{c_{\text{Li, Stripp}}}}{\frac{c_{\text{Feed}}}{c_{\text{Li, Stripp}}}}$$

Gleichung 49

Tabelle 25: Ergebnisse der Extraktion

Ion	c_{Feed} [mol/m ³]	c_{Raffinat} [mol/m ³]	c_{Stripp} [mol/m ³]	Selektivität	pH-Wert [-]
Kobalt	8,24	0,16	8,22	25,8	5,12
Kupfer	6,69	0,08	6,54	25,3	5,12
Lithium	73,78	76,51	2,85		5,12

5.7.2.1.2 DEHPA

Die Ergebnisse in Tabelle 26 zeigen, dass Kobalt und Kupfer zu über 99 % aus der Feedphase extrahiert werden. Auch 77 [%] des in der Feedphase eingewogen Lithiums wurden bei dem Gleichgewichts- pH-Wert von 4,04 extrahiert. Die Selektivität nimmt geringere Werte an als bei 0,5 [M] Cyanex 272.

Tabelle 26: Ergebnisse der Extraktion mit DEHPA

Ion	c_{Feed} [mol/m ³]	c_{Raffinat} [mol/m ³]	c_{Stripp} [mol/m ³]	Selektivität	pH-Wert [-]
Kobalt	8,98	0,06	8,59	0,71	4,04
Kupfer	6,89	0,01	6,40	0,73	4,04
Lithium	66,43	14,91	44,81		4,04

5.7.2.2 Permeation

Für die Auftrennung des Ionengemisches mittels Permeation wurde in der Abgeberphase die Zusammensetzung aus Tabelle 24 gewählt. Der pH-Wert in der Abgeberphase wurde bei allen Experimenten mit Hilfe des Essigsäure/Natriumacetat Puffersystems auf 5,57 eingestellt. Die Aufnehmerphase war 1 [M] Schwefelsäure.

Für die Berechnung der Selektivität wurde das Verhältnis der Stoffstromdichten in der schwefelsauren Aufnehmerphase herangezogen.

$$Selektivität = S = \frac{J_{\text{Stripp}}}{J_{\text{Li, Stripp}}}$$

Gleichung 50

5.7.2.2.1 Cyanex 272

Abbildung 73 zeigt, dass die Konzentration von Kupfer sowohl schneller in der Abgeberphase abnimmt als auch schneller in der Aufnehmerphase zunimmt als die Konzentration von Kobalt.

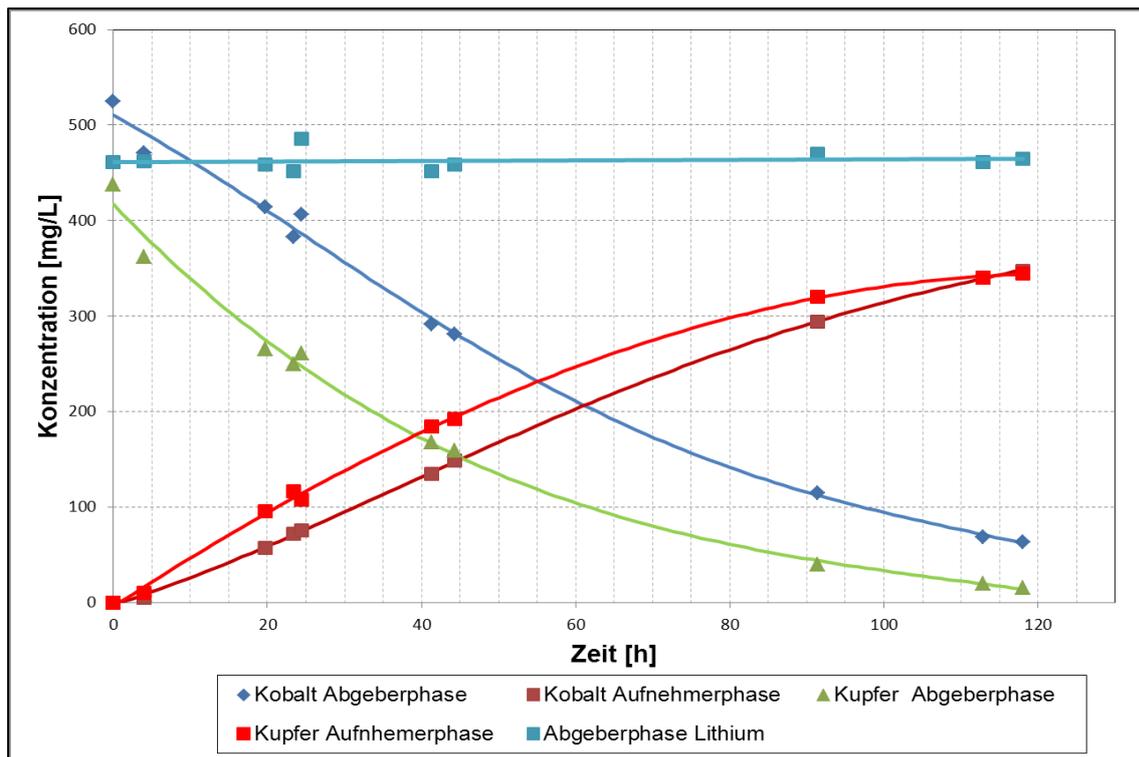


Abbildung 73: Konzentrationsverläufe der Ionen Li^+ , Cu^{2+} und Co^{2+} vs. Versuchszeit; Membranphase: 0,5 [M] Cyanex 272; Aufnehmerphase 1 [M] Schwefelsäure

Die Konzentration von Lithium bleibt über den beobachteten Versuchszeitraum von 120 Stunden konstant, bzw. konnte in der Aufnehmerphase kein Lithium detektiert werden. Die Konzentrationen von Kobalt und Kupfer steigen bis zu einer Versuchsdauer von 40 bzw 91 Stunden linear an. Ab diesen Zeitpunkten wird, begründet durch die verminderte Belastung (siehe 4.8) der Membran, die Stoffstromdichte geringer.

Aus diesem Experiment konnten für die einzelnen Ionen die charakteristischen Transportkoeffizienten in Tabelle 27 berechnet werden. Für die Berechnung der Stoffstromdichte wurde für jedes Ion ein Wert aus dem linearen Bereich gewählt. Die Selektivität gegenüber Lithium konnte nicht berechnet werden beziehungsweise nimmt nach Gleichung 50 den Wert unendlich an. Summiert man die Stoffstromdichten von Kobalt und Kupfer erhält man einen Wert von 5,86 [mol/s*m²]. Dieser Wert entspricht der maximalen Stoffstromdichte die unter 5.5.3 für Kobalt ermittelt wurde.

Tabelle 27: Stofftransportkoeffizient bzw. Stoffstromdichte für Co^{2+} , Cu^{2+} und Li^+

Ion	k_{III} [m/s]	j [mol/s*m ²]
Kobalt	7,73E-07	2,51E-06
Kupfer	1,34E-06	3,35E-06
Lithium	-	-

5.7.2.2.1 Einfluss der Konzentrationsverhältnisse in der Abgeberphase

Um zu quantifizieren wie sich die Selektivität mit unterschiedlichen Konzentrationen der einzelnen Ionen in der Abgeberphase verändert, wurden die Konzentrationen von Co^{2+} , Cu^{2+} und Li^+ verändert. Unter anderem wurde die Zusammensetzung aus Tabelle 15 untersucht, die den tatsächlichen, relativen Konzentrationsverhältnissen in Lithiumionenbatterien entspricht. Die Ergebnisse in Tabelle 28 zeigen, dass Lithium erst bei großem molaren Überschuss durch die Membran transportiert wird. Das Verhältnis der Stoffstromdichte $j_{\text{Cu}}/j_{\text{Li}}$ erreichte einen Wert von 30,5, das Verhältnis der Stoffstromdichten $j_{\text{Co}}/j_{\text{Li}}$ einen Wert von 43,2. Bei allen anderen Konzentrationsverhältnissen konnte kein Lithium in der Aufnehmerphase detektiert werden.

Tabelle 28: Selektivitäten für den Transport von Kobalt und Kupfer gegenüber Lithium bei unterschiedlichen Zusammensetzungen der Abgeberphase

Ion	Konzentration [mol/m ³]	j [mol/s*m ²]	Selektivität	Konzentration [mol/m ³]	j [mol/s*m ²]	Selektivität
Kobalt	1,0	5,31E-07	43,2	9,42	2,76E-06	-
Kupfer	0,7	3,76E-07	30,5	3,68	1,14E-06	-
Lithium	68,2	1,23E-08		8,48	0	

5.7.2.2.2 DEHPA

Bei der Auftrennung des Ionengemisches mit 0,61 [M] DEHPA konnte die schnellere Abnahme des Elementes mit der besseren Löslichkeit (Kupfer) im Extraktionsmittel bestätigt werden (Abbildung 74). Für Kupfer wurde ein Stofftransportkoeffizient von $3,66 \cdot 10^{-6}$ [m/s], für Kobalt $1,77 \cdot 10^{-6}$ [m/s] berechnet. Kupfer wird nach 70 Stunden vollständig aus der Abgeberphase abgetrennt, Kobalt nach 118 Stunden. Beim letzten Messpunkt nach 118 Stunden konnte auch eine Abnahme der Lithiumkonzentration in der Abgeberphase bzw. eine Lithiumkonzentration von 13,2 [mg/L] in der Aufnehmerphase detektiert werden. Lithium wird erst durch die Membran transportiert, wenn die Konzentrationen der beiden anderen Elemente niedrige Werte als 50 [mg/L] annehmen oder wenn sie schon vollständig aus der Abgeberphase entfernt wurden.

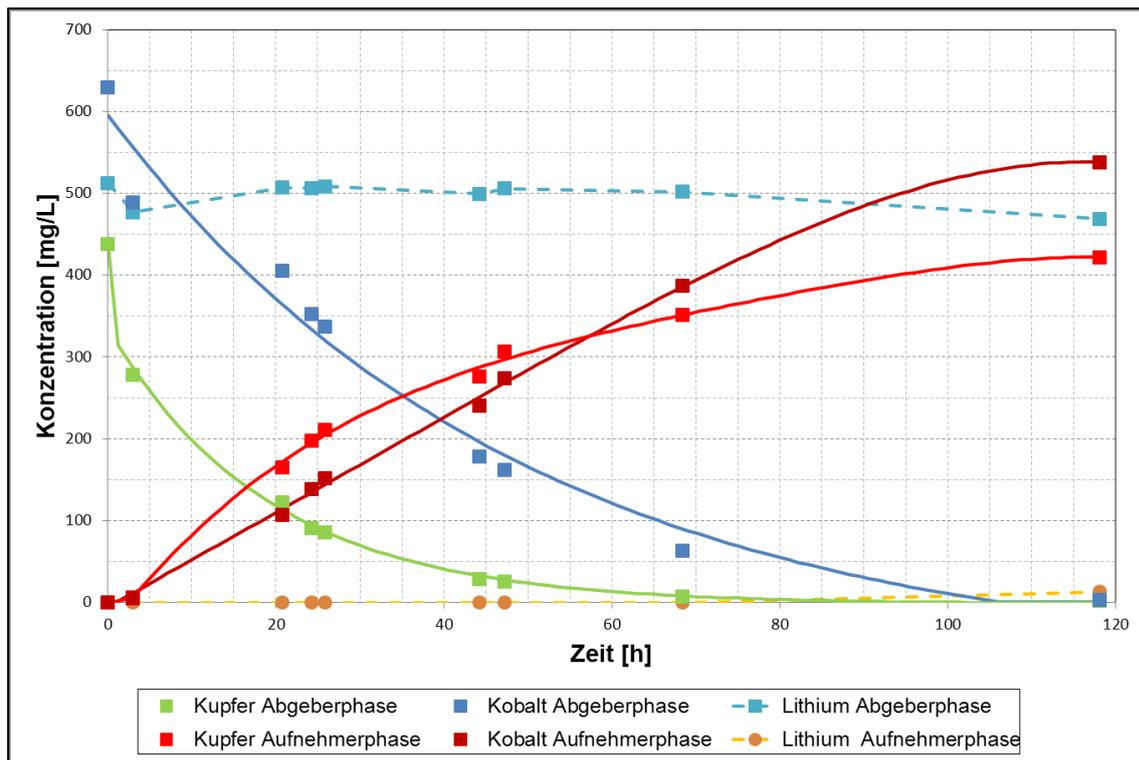


Abbildung 74: Konzentrationsverläufe der Ionen Li^+ , Cu^{2+} und Co^{2+} vs. Versuchszeit; Membranphase: 25 [Gew. %]/0,61 [M] DEHPA; Aufnehmerphase 1 [M] Schwefelsäure

In Tabelle 29 sind die Stofftransportkoeffizienten, die Stoffstromdichte und die Selektivität gegenüber Lithium aufgelistet. Die Selektivität entspricht dem Quotienten der Stoffstromdichten zu dem Zeitpunkt an dem die Konzentration der Elemente Kupfer oder Kobalt den Wert 0 annimmt.

Tabelle 29: Stofftransportkoeffizient bzw. Stoffstromdichte und Selektivität für Co^{2+} , Cu^{2+} und Li^+ bei 20 [°C]

Ion	k [m/s]	j [mol/s*m ²]	Selektivität
Kobalt	2,08E-06	6,37E-06	5,74
Kupfer	3,27E-06	3,87E-06	3,48
Lithium	6,31E-08	1,11E-06	

Addiert man die Stoffstromdichten von Kupfer und Kobalt erhält man einen Wert von 1,10 [mol/s*m²]. Für die maximale Stoffstromdichte von Zink wurde unter 4.7.3 ein Wert von $1,15 \cdot 10^{-5}$ [mol/s*m²] ermittelt. Dieser Wert repräsentiert die maximal durch die Membran transportierbare Stoffmenge, wobei die Art des Ions keine Rolle spielt.

5.7.2.2.1 Einfluss der Konzentrationsverhältnisse in der Abgeberphase

In Tabelle 30 ist zu erkennen, dass die Selektivität mit größer werdendem Verhältnis von $\text{Li}^+/\text{Cu}^{2+}$ bzw. $\text{Li}^+/\text{Co}^{2+}$ geringer wird. Bei einem molaren Überschuss von 103 gegenüber Kupfer und 66 gegenüber Kobalt ist die Stoffstromdichte von Lithium eine Größenordnung

Technologieanwendung

höher als die Stoffstromdichte von Kupfer und Kobalt. Liegt die Konzentration der drei Ionen in der gleichen Größenordnung (Tabelle 30 rechter Teil), können Kupfer und Kobalt mit hoher Selektivität von Lithium abgetrennt werden.

Tabelle 30: Selektivitäten für den Transport von Kobalt und Kupfer gegenüber Lithium

Ion	Konzentration [mol/L]	j [mol/s*m ²]	Selektivität	Konzentration [mol/L]	j [mol/s*m ²]	Selektivität
Kobalt	1,11	6,48E-07	0,10	10,7	6,37E-06	254,6
Kupfer	0,71	6,32E-07	0,07	3,90	2,54E-06	101,4
Lithium	73,3	6,50E-06		8,36	2,50E-08	

Vergleicht man die beiden zur Abtrennung von Kupfer und Kobalt von Lithium verwendeten Extraktionsmittel DEHPA und Cyanex 272, wird deutlich, dass mit DEHPA zwar eine schnellere Abtrennung der Ionen Kupfer und Kobalt von Lithium möglich ist, die Auftrennung bei der Verwendung von Cyanex 272 aber selektiver ist.

5.8 Abtrennung von Kupfer

5.8.1 Durchführung

5.8.1.1 Extraktion

Für die extraktive Abtrennung von Kupfer von Kobalt und Lithium mit LIX 84 wurde die Zusammensetzung in Tabelle 31 gewählt. Für die Extraktion wurde die Konzentration von LIX 84 mit 25 Gewichtsprozent gewählt. Die Versuche wurden bei Umgebungstemperatur durchgeführt.

Tabelle 31: Zusammensetzung der Feedphase

Ion	c _{Feed} [mg/L]	c _{Feed} [mol/m ³]
Kobalt	2135	36,2
Kupfer	791	12,4
Lithium	2656	383

5.8.1.2 Permeation

Für die Abtrennung von Kupfer von Kobalt und Lithium durch Permeation wurde die Zusammensetzung in Tabelle 32 gewählt. Der pH – Wert in der Abgeberphase wurde mit Hilfe des Puffersystems Essigsäure/Natriumacetat konstant gehalten.

Tabelle 32: Zusammensetzung der Feedphase

Ion	C _{Feed} [mg/L]	C _{Feed} [mol/m ³]
Kobalt	439	7,51
Kupfer	703	11,06
Lithium	1474	212,39

5.8.2 Ergebnis und Diskussion

5.8.2.1 Extraktion

Tabelle 33 fasst die Ergebnisse der Extraktion mit LIX 84 zusammen. Kupfer wird vollständig aus der Feedphase extrahiert, während nur kleine Anteile von Kobalt (1,1 [%]) und Lithium (6 [%]) extrahiert werden können. Absolut gesehen werden die gleichen Stoffmengen an Kupfer und Lithium extrahiert. Die Selektivität von Kupfer gegenüber Lithium beträgt 31,50 und die Selektivität von Kupfer gegenüber Kobalt beträgt 27,18.

Tabelle 33: Ergebnisse der Extraktion von Kupfer mit LIX 84, T = 20 [°C]

Ion	C _{Feed} [mol/m ³]	C _{Raffinat} [mol/m ³]	C _{Stripp} [mol/m ³]	Selektivität	pH-Wert [-]
Kobalt	36,2	35,8	1,06	27,18	2,25
Kupfer	12,4	0,002	9,83		2,25
Lithium	383	360	9,61	31,50	2,25

5.8.2.2 Permeation

Die Ergebnisse in Abbildung 75 zeigen, dass eine selektive Abtrennung von Kupfer von Lithium und Kobalt mit Hilfe der Flüssigmembranpermeation möglich ist. Kupfer wird mit Selektivitäten von 12,3 gegenüber Kobalt und 47 gegenüber Lithium in der Aufnehmerphase angereichert. Die charakteristischen Größen sind in Tabelle 34 aufgelistet.

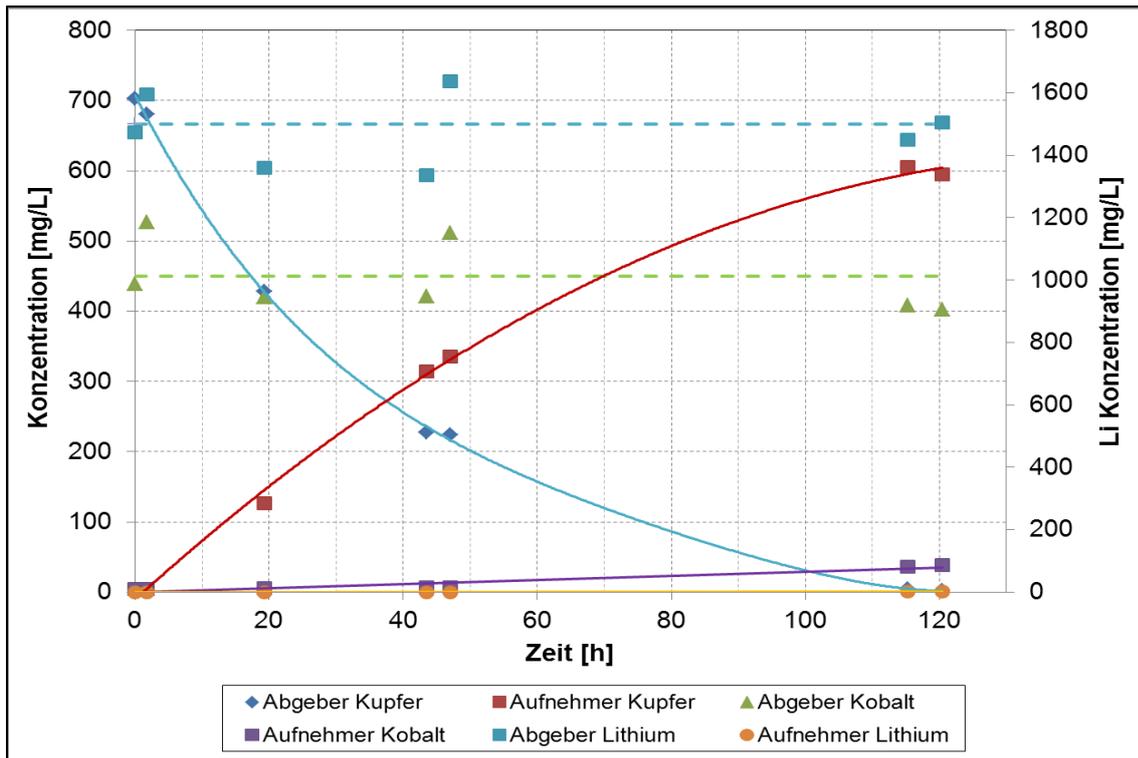


Abbildung 75: Konzentrationsverläufe der Ionen Li^+ , Cu^{2+} und Co^{2+} vs. Versuchszeit; pH-Wert Abgeberphase: 5,61; Membranphase: 10 [Gew.]/0,5 [M] LIX 84; Aufnehmerphase: 1 [M] Schwefelsäure

Tabelle 34: Ergebnis der Permeation bei pH 5,61 in der Abgeberphase

Ion	k [m/s]	j [mol/s*m ²]	Selektivität
Kobalt	5,87E-08	2,91E-07	12,32
Kupfer	1,77E-06	3,58E-06	
Lithium	-	7,62E-08	47,02

Wird der pH-Wert in der Abgeberphase von 5,61 auf 4,51 abgesenkt (Tabelle 35), wird bei gleicher Zusammensetzung der Abgeberphase, die Selektivität gegenüber Kobalt bei gleicher Stoffstromdichte des Kupfers größer beziehungsweise zeigt die Membran bei diesem pH – Wert in der Abgeberphase eine Sperrwirkung gegenüber Lithiumionen.

Tabelle 35: Ergebnis der Permeation bei pH 4,51 in der Abgeberphase

Ion	k [m/s]	J [mol/s*m ²]	Selektivität
Kobalt	8,03E-08	2,17E-07	18,55
Kupfer	1,72E-06	4,03E-06	
Lithium	-	-	-

5.9 Trennung von Kupfer und Kobalt

5.9.1 Durchführung

5.9.1.1 Extraktion

Für die Auftrennung von Kobalt und Kupfer mit LIX 84 durch Extraktion wurden zwei verschiedene Ausgangslösungen mit den in Tabelle 36 aufgelisteten Konzentrationen verwendet. Die Konzentration des Ionentauschers in der organischen Phase wurde mit 25 [Gew.%) gewählt.

Tabelle 36: Zusammensetzung der Feedphase

Ion	c_{Feed} [mg/L]	c_{Feed} [mol/m ³]
Kobalt	682,5	11,35
Kupfer	494	7,77
Kobalt	2582	44,22
Kupfer	1928	30,34

5.9.1.2 Permeation

Für die Auftrennung von Kobalt und Kupfer durch Permeation wurden die Extraktionsmittel LIX 84 und DEHPA untersucht. Aus Abbildung 70 geht hervor, dass die optimale Konzentration von LIX 84 für den Transport von Kupferionen durch die Membran bei 10 Gewichtsprozent liegt. Der Ionentauscher DEHPA hat das Optimum für den Stofftransport bei einer Konzentration von 25 [Gew.%)]. Für die Auftrennungsversuche wurden ausschließlich diese Konzentrationen verwendet.

Für die Auftrennung von Kobalt und Kupfer wurde in der Abgeberphase die in Tabelle 37 angeführte Zusammensetzung gewählt. Der pH-Wert in der Abgeberphase wurde mit Hilfe des Natriumacetat/Essigsäure Puffersystems eingestellt. Die Versuchsdauer betrug 48 Stunden. Als Selektivitätsparameter wurde der Quotient der Stoffstromdichten nach dieser Versuchsdauer herangezogen. Um den optimalen pH-Wert für diesen Prozessschritt zu finden wurde der pH-Wert in der Abgeberphase variiert.

Tabelle 37: Zusammensetzung der Feedphase

Ion	c_{Feed} [mg/L]	c_{Feed} [mol/m ³]
Kobalt	1000	17,12
Kupfer	1000	15,73

5.9.2 Ergebnis und Diskussion

5.9.2.1 Extraktion

In Tabelle 38 sind die Ergebnisse der Extraktion zu sehen. Kupfer wird zu 99 bzw. zu 98 Prozent aus der Feedphase extrahiert, während Kobalt nur zu maximal 3 Prozent extrahiert wird. Die in Tabelle 38 nach der Gleichung 49 berechneten Selektivitäten nehmen Werte von 15,21 und 15,20 an. Die Auftrennung von Kupfer und Kobalt durch LIX 84 zeigt im Vergleich höhere Selektivitäten als die Abtrennung von Kobalt und Kupfer von Lithium mit Cyanex 272 und DEHPA (Tabelle 25, Tabelle 26)

Tabelle 38: Ergebnisse der Extraktion mit LIX 84

Ion	C_{Feed} [mol/m ³]	C_{Raffinat} [mol/m ³]	C_{Stripp} [mol/m ³]	Selektivität	pH-Wert [-]
Kobalt	11,69	11,35	0,80	15,21	1,93
Kupfer	7,77	0,01	8,11		1,93
Kobalt	44,22	44,63	2,96	15,20	1,52
Kupfer	30,34	0,52	30,85		1,52

5.9.2.2 Permeation

In Abbildung 75 ist der Einfluss des pH-Wertes in der Abgeberphase auf die Stoffstromdichte und die Selektivität für das Extraktionsmittel LIX 84 abgebildet. Es ist zu erkennen, dass mit steigendem pH-Wert die Selektivität sinkt, während gegenläufig dazu die Stoffstromdichte in der Aufnehmerphase steigt. Das Optimum für die Auftrennung von Cu^{2+} und Co^{2+} liegt bei einem pH-Wert von 4. In Abbildung 76 ist zu sehen, dass bei der Verwendung des Extraktionsmittels DEHPA für die Stoffstromdichte die gleiche Abhängigkeit vom pH-Wert in der Abgeberphase beobachtet werden konnte. Die Selektivität nimmt bei allen pH - Werten in der Abgeberphase Werte um 20 an.

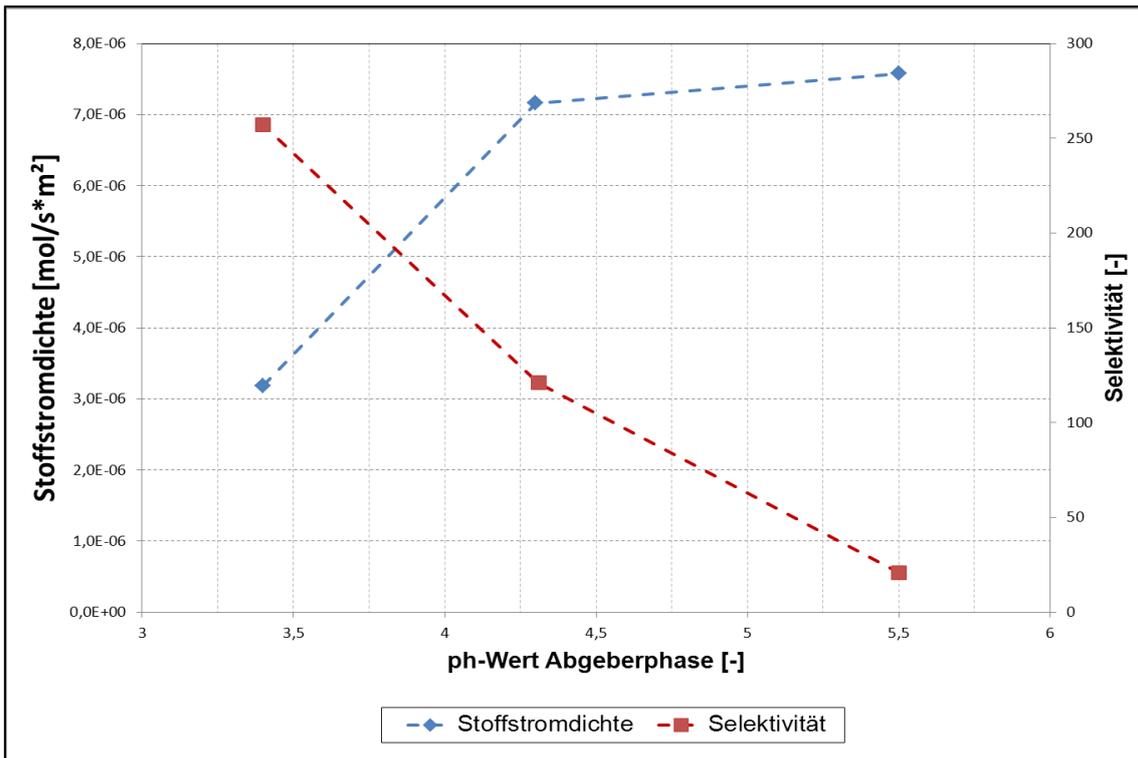


Abbildung 76: Einfluss des pH-Wertes in der Abgeberphase auf die Selektivität; Phase III: 1000 [mg/L] Cu²⁺/Co²⁺; Phase II: 10 [Gew.%) LIX 84, Phase I: 1 [M] Schwefelsäure

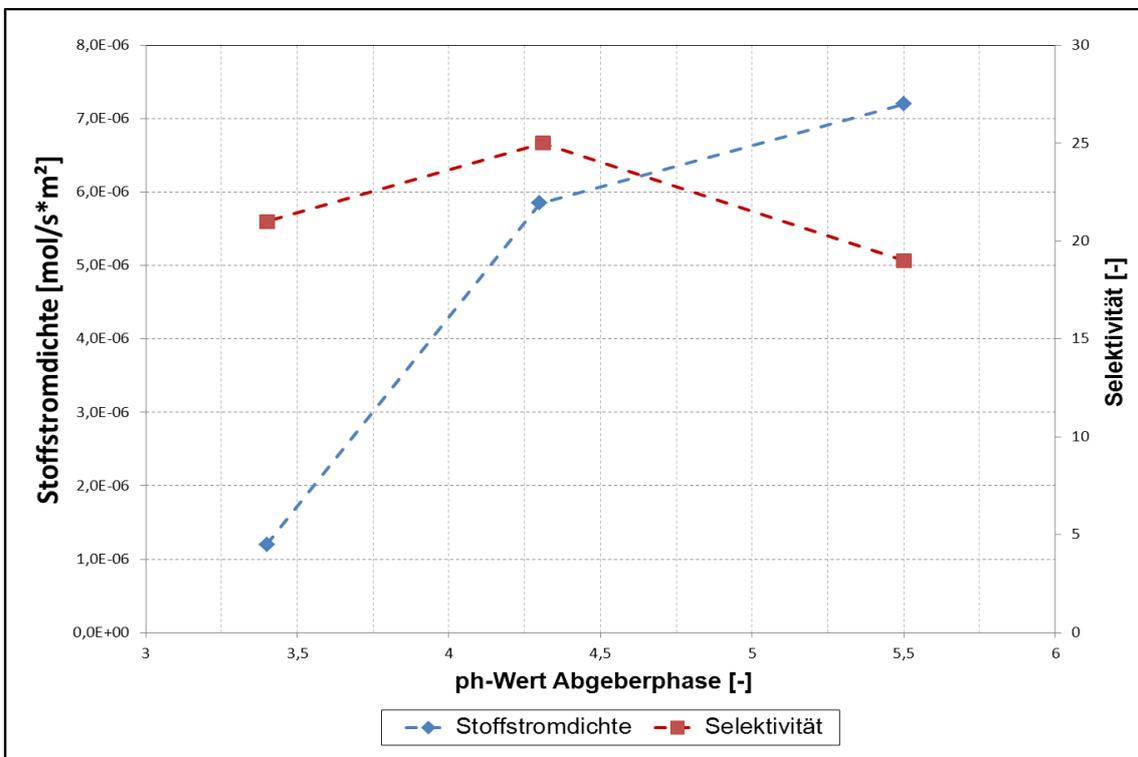


Abbildung 77: Einfluss des pH-Wertes in der Abgeberphase auf die Selektivität; Phase III: 1000 [mg/L] Cu²⁺/Co²⁺; Phase II: 25 [Gew.%) DEHPA, Phase I: 1 [M] Schwefelsäure

5.10 Zusammenfassung

Ein Konzept wurde entwickelt, wie Metalle aus Lithiumionenbatterien mit Hilfe der Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen beziehungsweise durch Reaktivextraktion recycelt werden können. Die wertvollen Metalle sollen mit Hilfe einer Säureauslaugung aufgelöst. Neben Kobalt, Kupfer, Lithium, und Spuren von Mangan und Nickel befinden sich Aluminium und Eisen in den Lithiumionenbatterien. Die trivalenten Metalle Eisen und Aluminium können durch Hydroxidfällung abgetrennt werden, während Lithium, Kobalt und Kupfer in Lösung bleiben. Im nächsten Schritt werden Kobalt und Kupfer von Lithium mit der Flüssigmembranpermeation beziehungsweise der Reaktivextraktion abgetrennt. Als Extraktionsmittel für diesen Prozessschritt wurden DEHPA und Cyanex 272 untersucht. Für die Auftrennung von Kobalt und Kupfer wurden die Extraktionsmittel LIX 84 und DEHPA verwendet. Als Alternative wurde die Abtrennung von Kupfer von Kobalt und Lithium mit dem Extraktionsmittel LIX 84 untersucht.

Extraktion

Phasengleichgewichte

Als erstes wurden die Phasengleichgewichte der Wertmetallionen Mangan, Kobalt, Kupfer Nickel und Lithium, die in Lithiumionenbatterien vorkommen, wie mit dem Extraktionsmittel DEHPA vermessen. Mangan zeigte die größte Löslichkeit vor Kupfer, Kobalt, Nickel und Lithium.

Für das Extraktionsmittel Cyanex 272 wurden die Phasengleichgewichte für Kupfer, Kobalt und Lithium ermittelt. Kupfer zeigte eine höhere Löslichkeit in dem Extraktionsmittel als Kobalt. Lithium zeigte die geringste Löslichkeit.

Für die Extraktion von Kupfer wurden drei Extraktionsmittel der LIX Serie untersucht. In Vorversuchen wurde ermittelt, dass LIX 84 gegenüber LIX 54 und LIX 622 die beste Extraktionseffizienz bei gleichen Versuchsbedingungen zeigte.

Auftrennung:

Für die Abtrennung von Kobalt und Kupfer von Lithium konnten mit dem Extraktionsmittel Cyanex 272 Selektivitäten von 25,8 (Kobalt) bzw. 25,3 (Kupfer) bei einem pH-Wert von 5,12 erreicht werden.

Mit dem Extraktionsmittel DEHPA wurden bei einem pH- Wert von 4,04 in der Raffinatphase Selektivitäten von 0,71 (Kobalt) und 0,73 (Kupfer) erreicht.

Die Extraktion von Kupfer aus dem Ionengemisch mit LIX 84 zeigte eine Selektivität von 27,18 gegenüber Kobalt und 31,5 gegenüber Lithium.

Technologieanwendung

Die Auftrennung von Kupfer und Kobalt mit dem Extraktionsmittel LIX 84 ergab bei zwei unterschiedlichen Zusammensetzungen in der Feedphase eine Selektivität von 25.

Permeation:

Transport der Ionen isoliert voneinander

Der Transport der Ionen Lithium, Kobalt und Kupfer wurde getrennt gemessen. Die Membran wurde bei allen Versuchen unter Maximallast betrieben.

Die Permeation von Lithium wurde mit dem Extraktionsmittel DEHPA betrachtet. Die Abänderung der Ionenaustauscherkonzentration in der Membran zeigte, dass bei 35 Gewichtsprozent die maximale Menge an Lithium durch die Membran transportiert wird.

Die Permeation von Kobalt wurde mit den Extraktionsmitteln DEHPA und Cyanex 272 durchgeführt. In Vorversuchen wurde ermittelt, dass für den Transport von Kobaltionen durch die Flüssigmembran in der Abgeberphase pH-Werte >4 benötigt werden. Für DEHPA liegt die optimale Konzentration für den Kobalttransport zwischen 25 und 35 Gewichtsprozent, für Cyanex 272 bei 0,5 – 1 [mol/L].

Für die Permeation von Kupfer wurden die Extraktionsmittel DEHPA und LIX 84 verwendet. Bei Konzentrationen von 25 Gewichtsprozent DEHPA und 10 Gewichtsprozent LIX 84 wurden die optimalen Stoffstromdichte durch die Membran ermittelt.

Auftrennung der Ionen

Bei der Auftrennung des Ionengemisches mit der Flüssigmembranpermeation konnte festgestellt werden, dass mit dem Extraktionsmittel Cyanex 272 zwar geringere Mengen an Kupfer und Kobalt durch die Membran transportiert werden können, jedoch die Selektivität von Kobalt und Kupfer gegenüber Lithium größer ist als mit dem Extraktionsmittel DEHPA.

Kupfer kann mit dem Extraktionsmittel LIX 84 in einem Permeationsschritt selektiv von Kobalt und Lithium abgetrennt werden.

Die Auftrennung von Kupfer und Kobalt durch LIX 84 zeigte hohe Selektivitäten.

Im Rahmen, der in diesem Teil der Arbeit durchgeführten Versuche, konnte bestätigt werden, dass eine Auftrennung von wertvollen Metallionen, die in Lithiumionenbatterien vorkommen, mit Hilfe der Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen möglich ist

Literaturverzeichnis

- [1] Yang XJ, Fane AG, Soldenhoff K. Comparison of Liquid Membrane Processes for Metal Separations: Permeability, Stability, and Selectivity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2003 Jan;42(2):392–403.
- [2] Bart HJ. *Reactive Extraction*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York; 2001.
- [3] Li N. *Separating Hydrocarbons with Liquid Membranes*. 3410794; 1968.
- [4] San Roman MF, Bringas E, Ibanez R, Ortiz I. Liquid membrane technology: fundamentals and review of its applications. *J Chem Technol Biotechnol*. 2010;85(1):2–10.
- [5] Draxler J. *Flüssige Membranen für die Abwasserreinigung*. dbv-Verlag; 1992.
- [6] Draxler. Emulsion Liquid Membranes Part I: Phenomenon and Industrial Application. *Chem Eng Process*. 1986: 319–329.
- [7] Balchen M, Gjelstad A, Rasmussen KE, Pedersen-Bjergaard S. Electrokinetic migration of acidic drugs across a supported liquid membrane. *Journal of Chromatography A*. 2007;1152(1-2):220 – 225. *Advances in Sample Preparation - Part I*.
- [8] Uribe IO, Wongswan S, Perez de Ortiz ES. A systematic method for the study of the rate-controlling mechanisms in liquid membrane permeation processes. Extraction of zinc by bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1988;27(9):1696–1701.
- [9] Kocherginsky NM, Yang Q, Seelam L. Recent advances in supported liquid membrane technology. *Separation and Purification Technology*. 2007;53(2):171 – 177. *Biological & Pharmaceutical Products Development Symposium, Recent Advances in Separation & Purification Techniques for Biological & Pharmaceutical Products Development Symposium*.
- [10] Loiacono O, Drioli E, Molinari R. Metal ion separation and concentration with supported liquid membranes. *Journal of Membrane Science*. 1986;28(2):123 – 138.
- [11] Kentish SE, Stevens GW. Innovations in separations technology for the recycling and re-use of liquid waste streams. *Chemical Engineering Journal*. 2001;84(2):149 – 159.
- [12] Gabelman A, Hwang ST. Hollow fiber membrane contactors. *Journal of Membrane Science*. 1999;159(1-2):61 – 106.
- [13] Thomas Melin RR. *Membranverfahren*. Springer Berlin / Heidelberg; 2007.
- [14] Danesi PR, Reichley-Yinger L, Rickert PG. Lifetime of supported liquid membranes: the influence of interfacial properties, chemical composition and water transport on the long-term stability of the membranes. *Journal of Membrane Science*. 1987;31(2-3):117 – 145.

Literaturverzeichnis

- [15] Chiarizia R. Stability of supported liquid membranes containing longchain aliphatic amines as carriers. *Journal of Membrane Science*. 1991;55(1-2):65 – 77.
- [16] Takeuchi H, Takahashi K, Goto W. Some observations on the stability of supported liquid membranes. *Journal of Membrane Science*. 1987;34(1):19 – 31.
- [17] Zha FF, Fane AG, Fell CJD, Schofield RW. Critical displacement pressure of a supported liquid membrane. *Journal of Membrane Science*. 1992;75(1-2):69 – 80.
- [18] Dozol JF, Casas J, Sastre A. Stability of flat sheet supported liquid membranes in the transport of radionuclides from reprocessing concentrate solutions. *Journal of Membrane Science*. 1993;82(3):237 – 246.
- [19] Neplenbroek AM, Bargeman D, Smolders CA. Mechanism of supported liquid membrane degradation: emulsion formation. *Journal of Membrane Science*. 1992;67(2-3):133 – 148.
- [20] Zha FF, Fane AG, Fell CJD. Effect of surface tension gradients on stability of supported liquid membranes. *Journal of Membrane Science*. 1995;107(1-2):75 – 86.
- [21] Dzygiel P, Wieczorek PP. Chapter 3 - Supported Liquid Membranes and Their Modifications: Definition, Classification, Theory, Stability, Application and Perspectives. In: Kislik VS, editor. *Liquid Membranes*. Amsterdam: Elsevier; 2010. p. 73 – 140.
- [22] Dzygiel P, Wieczorek P, Mathiasson L, Jonsson J. Enrichment of Amino Acids by Supported Liquid Membrane Extraction Using Aliquat 336 as a Carrier. *Analytical Letters*. 1998;31(7):1261–1274.
- [23] Takeuchi TKNM H. Separation of heavy metals from aqueous solutions by hollow-fiber type supported liquid membranes in a continuous regenerating mode. *Water Treatment*, 5,. 1990: 222-236.
- [24] Kocherginsky NM, Yang Q. Big Carrousel mechanism of copper removal from ammoniacal wastewater through supported liquid membrane. *Separation and Purification Technology*. 2007;54(1):104 – 116.
- [25] Wijers MC, Jin M, Wessling M, Strathmann H. Supported liquid membranes modification with sulphonated poly(ether ether ketone): Permeability, selectivity and stability. *Journal of Membrane Science*. 1998;147(1):117 – 130.
- [26] Wang Y, Thio YS, Doyle FM. Formation of semi-permeable polyamide skin layers on the surface of supported liquid membranes. *Journal of Membrane Science*. 1998;147(1):109 – 116.
- [27] Wang Y, Doyle FM. Formation of epoxy skin layers on the surface of supported liquid membranes containing polyamines. *Journal of Membrane Science*. 1999;159(1-2):167 – 175.

Literaturverzeichnis

- [28] Yang XJ, Fane AG, Bi J, Griesser HJ. Stabilization of supported liquid membranes by plasma polymerization surface coating. *Journal of Membrane Science*. 2000;168(1-2):29 – 37.
- [29] Dastgir MG, Peeva LG, Livingston AG, Morley TA, Steinke JHG. The synthesis of polypropylene glycol based polyethers and their use in membranes for the membrane aromatic recovery system (MARS). *Journal of Membrane Science*. 2005;261(1-2):87 – 97.
- [30] Dastgir MG, Peeva LG, Livingston AG. The performance of composite supported polymeric liquid membranes in the Membrane Aromatic Recovery System (MARS). *Chemical Engineering Science*. 2005;60(24):7034 – 7044.
- [31] Neplenbroek AM, Bargeman D, Smolders CA. Supported liquid membranes: stabilization by gelation. *Journal of Membrane Science*. 1992;67(2-3):149 – 165.
- [32] Kolev SD, Baba Y, Cattrall RW, Tasaki T, Pereira N, Perera JM, et al. Solid phase extraction of zinc(II) using a PVC-based polymer inclusion membrane with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) as the carrier. *Talanta*. 2009;78(3):795 – 799.
- [33] Kim JS, Kim SK, Ko JW, Kim ET, Yu SH, Cho MH, et al. Selective transport of cesium ion in polymeric CTA membrane containing calixcrown ethers. *Talanta*. 2000;52(6):1143 – 1148.
- [34] Ho WSW, Wang B, Neumuller TE, Roller J. Supported liquid membranes for removal and recovery of metals from waste waters and process streams. *Environmental Progress*. 2001;20(2):117–121.
- [35] Arous O, Kerdjoudj H, Seta P. Comparison of carrier-facilitated silver (i) and copper (ii) ions transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane. *Journal of Membrane Science*. 2004;241(2):177 – 185.
- [36] Adebayo AO, Sarangi K. Separation of copper from chalcopyrite leach liquor containing copper, iron, zinc and magnesium by supported liquid membrane. *Separation and Purification Technology*. 2008;63(2):392 – 399.
- [37] Huang TC, Juang RS. Transport of zinc through a supported liquid membrane using di(2-ethylhexyl) phosphoric acid as a mobile carrier. *Journal of Membrane Science*. 1987;31(2-3):209 – 226.
- [38] Osman Nuri Ata SCBDAC Ayse Vildan Bese. Effect of parameters on the transport of zinc ion through supported liquid membrane. *Chemical Engineering and Processing*. 2004;43:895–903.
- [39] Tarditi AM, Marchese J, Campderrós ME. Modelling of zinc (II) transport through a PC-88A supported liquid membrane. *Desalination*. 2008;228(1-3):226 – 236.

Literaturverzeichnis

- [40] Bukhari N, Chaudry MA, Mazhar M. Cobalt(II) transport through triethanolamine-cyclohexanone supported liquid membranes. *Journal of Membrane Science*. 2004;234(1-2):157 – 165.
- [41] León G, Guzmán MA. Facilitated transport of cobalt through bulk liquid membranes containing diethylhexyl phosphoric acid. *Desalination*. 2004;162:211 – 215.
- [42] Singh SK, Misra SK, Tripathi SC, Singh DK. Studies on permeation of uranium (VI) from phosphoric acid medium through supported liquid membrane comprising a binary mixture of PC88A and Cyanex 923 in n-dodecane as carrier. *Desalination*. 2010;250:19–25.
- [43] Ho SV, Sheridan PW, Krupetsky E. Supported polymeric liquid membranes for removing organics from aqueous solutions I. Transport characteristics of polyglycol liquid membranes. *Journal of Membrane Science*. 1996;112(1):13 – 27.
- [44] Kujawski W, Warszawski A, Ratajczak W, Porełbski T, Capała W, Ostrowska I. Removal of phenol from wastewater by different separation techniques. *Desalination*. 2004;163(1-3):287 – 296.
- [45] Venkateswaran P, Palanivelu K. Recovery of phenol from aqueous solution by supported liquid membrane using vegetable oils as liquid membrane. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;131(1-3):146 – 152.
- [46] Hajarabeevi N, Bilal IM, Easwaramoorthy D, Palanivelu K. Facilitated transport of cationic dyes through a supported liquid membrane with D2EHPA as carrier. *Desalination*. 2009;245(1-3):19 – 27.
- [47] Kawasaki J, Egashira R, Kawai T, Hara H, Boyadzhiev L. Recovery of erythromycin by a liquid membrane. *Journal of Membrane Science*. 1996;112(2):209 – 217.
- [48] Kertész R, Schlosser S, Simo M. Mass-transfer characteristics of a spiral-channel SLM module in pertraction of phenylalanine. *Desalination*. 2004;163(1-3):103 – 117.
- [49] Ren Z, Zhang W, Lv Y, Li J. Simultaneous extraction and concentration of penicillin G by hollow fiber renewal liquid membrane. *Biotechnology Progress*. 2009;25(2):468–475.
- [50] Krull FF, Fritzmann C, Melin T. Liquid membranes for gas/vapor separations. *Journal of Membrane Science*. 2008;325(2):509 – 519.
- [51] Parthasarathy N, Pelletier M, Buffle J. Hollow fiber based supported liquid membrane: a novel analytical system for trace metal analysis. *Analytica Chimica Acta*. 1997;350(1-2):183 – 195.
- [52] Basheer C, Alnedhary AA, Rao BSM, Balasubramanian R, Lee HK. Ionic liquid supported three-phase liquid-liquid-liquid microextraction as a sample preparation technique for aliphatic and aromatic hydrocarbons prior to gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 2008;1210(1):19 – 24.

Literaturverzeichnis

- [53] Fritz M. Grundlagen für die industrielle Anwendung der Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen. Interner Bericht. Technische Universität Graz, Graz; 2009.
- [54] Christian H. Mass transfer and osmosis through liquid membranes. Interner Bericht. Technische Universität Graz; 2006.
- [55] Noll H. Konstruktion, Bau und Inbetriebnahme einer membrangestützten Laboranlage. Interner Bericht. Technische Universität Graz; 2008.
- [56] Retschitzegger S. Kontinuierlicher Betrieb einer Versuchsanlage für die Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen. Interner Bericht. Technische Universität Graz; 2010.
- [57] Available from: www.roempp.com.
- [58] Morters M, Bart HJ. Extraction Equilibria of Zinc with Bis(2-ethylhexyl)phosphoric Acid. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2000 Jan;45(1):82–85.
- [59] Sainz-Diaz CI, Klocker H, Marr R, Bart HJ. New approach in the modelling of the extraction equilibrium of zinc with bis-(2-ethylhexyl) phosphoric acid. *Hydrometallurgy*. 1996;42(1):1 – 11.
- [60] Hildebrand JH, Scott RL. *The Solubility of Nonelectrolytes*. Dover Publications, INC., New York; 1964.
- [61] Alguacil FJ, Alonso M. Separation of zinc(II) from cobalt(II) solutions using supported liquid membrane with DP-8R (di(2-ethylhexyl) phosphoric acid) as a carrier. *Separation and Purification Technology*. 2005;41(2):179 – 184.
- [62] Parhi PK, Sarangi K. Separation of copper, zinc, cobalt and nickel ions by supported liquid membrane technique using LIX 84I, TOPS-99 and Cyanex 272. *Separation and Purification Technology*. 2007;59(2):169 – 174.
- [63] Juang RS. Permeation and separation of zinc and copper by supported liquid membranes using bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid as a mobile carrier. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1993;32(5):911–916.
- [64] Rankin DWH. *CRC handbook of chemistry and physics*, 89th edition, edited by David R. Lide. *Crystallography Reviews*. 2009;15(3):223–224.
- [65] Danesi PR, Horwitz EP, Rickert PG. Rate and mechanism of facilitated americium(III) transport through a supported liquid membrane containing a bifunctional organophosphorous mobile carrier. *The Journal of Physical Chemistry*. 1983 Nov;87(23):4708–4715.
- [66] Wilke CR, Chang P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal*. 1955;1(2):264–270.

Literaturverzeichnis

- [67] Levenspiel O. Chemical Reaction Engineering. John Wiley & Sons, Ltd.; 1999.
- [68] Xu J, Thomas HR, Francis RW, Lum KR, Wang J, Liang B. A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries. *Journal of Power Sources*. 2008;177(2):512 – 527.
- [69] Kang J, Senanayake G, Sohn J, Shin SM. Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272. *Hydrometallurgy*. 2010;100(3-4):168 – 171.
- [70] Lee CK, Rhee KI. Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes. *Hydrometallurgy*. 2003;68(1-3):5 – 10.
- [71] Available from: www.lme.com.
- [72] Available from: <https://www.cytotec.com/specialty-chemicals/PDFs/-TransformationalSynthetic/CYANEX%20272%20Extractant.pdf>.
- [73] Available from: <http://www.cognis.com/company/Businesses/Mining+Chemicals/-Product+Catalog/>.
- [74] Hu SYB, Wiencek JM. Copper-LIX 84 Extraction Equilibrium. *Separation Science and Technology*. 2000;35(4):469–481.
- [75] Tsakiridis AL. Process for the recovery of cobalt and nickel in the presence of magnesium from sulphate solutions by Cyanex 272 and Cyanex 302. *Minerals engineering*. 2004;17:913–923.
- [76] Swain B, Jeong J, Yoo K, chun Lee J. Synergistic separation of Co(II)/Li(I) for the recycling of LIB industry wastes by supported liquid membrane using Cyanex 272 and DR-8R. *Hydrometallurgy*. 2010;101(1-2):20 – 27.
- [77] Reddy BR, Sarma PVRB. Extractive spectrophotometric determination of cobalt using Cyanex-272. *Talanta*. 1994;41(8):1335 – 1339.
- [78] Kyuchoukov G, Bogacki MB, Szymanowski J. Copper Extraction from Ammoniacal Solutions with LIX 84 and LIX 54. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1998;37(10):4084–4089.
- [79] Yang XJ, Fane AG. Performance and stability of supported liquid membranes using LIX 984N for copper transport. *Journal of Membrane Science*. 1999;156(2):251 – 263.
- [80] Sengupta B, Sengupta R, Subrahmanyam N. Copper extraction into emulsion liquid membranes using LIX 984N. *Hydrometallurgy*. 2006;81(1):67 – 73.
- [81] Ribeiro CP, Costa AOS, Lopes IPB, Campos FF, Ferreira AA, Salum A. Cobalt extraction and cobalt-nickel separation from a simulated industrial leaching liquor by liquid

Literaturverzeichnis

surfactant membranes using Cyanex 302 as carrier. *Journal of Membrane Science*. 2004;241(1):45 – 54.

[82] Sarangi K, Reddy BR, Das RP. Extraction studies of cobalt (II) and nickel (II) from chloride solutions using Na-Cyanex 272.: Separation of Co(II)/Ni(II) by the sodium salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex 272 and their mixtures. *Hydrometallurgy*. 1999;52(3):253 – 265.

[83] Alguacil FJ. Mechanistic study of active transport of copper(II) from ammoniacal/ammonium carbonate medium using LIX 973N as a carrier across a liquid membrane. *Hydrometallurgy*. 2001;61(3):177 – 183.

6 Anhang

6.1 Berechnungen

6.1.1 Berechnung der Gleichgewichtskonstante des Systems $Zn^{2+}|DEHPA|H^+$

- Aktivitätskoeffizient von Zink in der wässrigen Phase

$$\gamma_{Zn^{2+}} = -(0,124 \cdot \ln[SO_4]_{tot} - 0,095)$$

- Aktivitätskoeffizient von H^+ in der wässrigen Phase

$$\gamma_{H^+} = -(0,055 \cdot \ln[SO_4]_{tot} - 0,597)$$

$SO_{4,tot}$ wurde aus der eingewogenen Konzentration an Zinksulfat berechnet (Zn_{ein} [mol/L])

- Aktivitätskoeffizient von DEHPA in der organischen Phase

$$\gamma_{R_2H_2} = -(0,972 \cdot [DEHPA]_{tot} - 0,993)$$

Der Aktivitätskoeffizient wurde für die Datenreihe mit 35 Gewichtsprozent DEHPA mit 0,8 berechnet und für die Datenreihe mit 10 Gewichtsprozent mit 0,93.

Der Verteilungskoeffizient wurde nach Gleichung 7 berechnet und die thermodynamische Gleichgewichtskonstante nach Gleichung 6.

Als Mittelwert für die Gleichgewichtskonstante (letzte Spalte Tabelle 39) ergibt sich $0,075 \pm 0,013$

Anhang

Tabelle 39: Berechnung der Gleichgewichtskonstante

35%															
Zn _{ein} [mg/L]	Zn _{ein} [mol/L]	γ ⁺ _{Zn2+ Bart}	ph _{ein}	H ⁺ _{ein} [mol/L]	ph _{aus}	H ⁺ _{aus} [mol/L]	γ ⁺ _{H+ Bart}	[Zn] _{aq} [mg/L]	Zn _{org} [mg/L]	Zn _{org} [mol/L]	K _d	log K _d	log K	K	K (Aktivität)
600	9,18E-03	0,68	6,10	7,94E-07	1,83	1,48E-02	0,85	7,4	592,6	9,07E-03	80,08	1,90	-1,229	0,059	0,080
600	9,18E-03	0,68	6,10	7,94E-07	1,83	1,48E-02	0,85	8,2	591,8	9,05E-03	72,17	1,86	-1,274	0,053	0,072
739,2	1,13E-02	0,65	6,10	7,94E-07	1,72	1,91E-02	0,84	14,90	724,3	1,11E-02	48,61	1,69	-1,226	0,059	0,081
739,2	1,13E-02	0,65	6,10	7,94E-07	1,72	1,91E-02	0,84	14,20	725	1,11E-02	51,06	1,71	-1,204	0,062	0,085
954	1,46E-02	0,62	6,00	1,00E-06	1,68	2,09E-02	0,83	26,6	927,4	1,42E-02	34,86	1,54	-1,290	0,051	0,071
954	1,46E-02	0,62	6,00	1,00E-06	1,66	2,19E-02	0,83	29,8	924,2	1,41E-02	31,01	1,49	-1,301	0,050	0,069
1250	1,91E-02	0,59	5,88	1,32E-06	1,58	2,63E-02	0,81	41,5	1208,5	1,85E-02	29,12	1,46	-1,168	0,068	0,096
1250	1,91E-02	0,59	5,88	1,32E-06	1,57	2,69E-02	0,81	43,9	1206,1	1,85E-02	27,47	1,44	-1,174	0,067	0,095
1448	2,22E-02	0,57	5,93	1,17E-06	1,52	3,02E-02	0,81	69,8	1378,2	2,11E-02	19,74	1,30	-1,217	0,061	0,087
1448	2,22E-02	0,57	5,93	1,17E-06	1,51	3,09E-02	0,81	71,4	1376,6	2,11E-02	19,28	1,29	-1,207	0,048	0,069
1616	2,47E-02	0,55	5,59	2,57E-06	1,49	3,24E-02	0,80	95,8	1520,2	2,33E-02	15,87	1,20	-1,252	0,056	0,082
1616	2,47E-02	0,55	5,59	2,57E-06	1,48	3,31E-02	0,80	94,4	1521,6	2,33E-02	16,12	1,21	-1,225	0,060	0,087
1868	2,86E-02	0,54	5,67	2,14E-06	1,43	3,72E-02	0,79	142,8	1725,2	2,64E-02	12,08	1,08	-1,250	0,056	0,083
1868	2,86E-02	0,54	5,67	2,14E-06	1,43	3,72E-02	0,79	126	1742	2,66E-02	13,83	1,14	-1,192	0,064	0,095
1948	2,98E-02	0,53	5,85	1,41E-06	1,41	3,89E-02	0,79	171,6	1776,4	2,72E-02	10,35	1,02	-1,277	0,053	0,078
1948	2,98E-02	0,53	5,85	1,41E-06	1,40	3,98E-02	0,79	169,6	1778,4	2,72E-02	10,49	1,02	-1,252	0,056	0,083
3120	4,77E-02	0,47	5,67	2,14E-06	1,28	5,25E-02	0,76	426,4	2693,6	4,12E-02	6,32	0,80	-1,232	0,059	0,092
3120	4,77E-02	0,47	5,67	2,14E-06	1,28	5,25E-02	0,76	469,6	2650,4	4,05E-02	5,64	0,75	-1,281	0,052	0,082
3064	4,69E-02	0,47	5,77	1,70E-06	1,31	4,90E-02	0,77	421,60	2642,4	4,04E-02	6,27	0,80	-1,295	0,051	0,079
3064	4,69E-02	0,47	5,77	1,70E-06	1,28	5,25E-02	0,77	414,40	2649,6	4,05E-02	6,39	0,81	-1,227	0,059	0,092
3104	4,75E-02	0,47	5,77	1,70E-06	1,28	5,25E-02	0,76	508	2596	3,97E-02	5,11	0,71	-1,324	0,047	0,074
3104	4,75E-02	0,47	5,77	1,70E-06	1,28	5,25E-02	0,76	500	2604	3,98E-02	5,21	0,72	-1,316	0,048	0,075
10%															
Zn _{ein} [mg/L]	Zn _{ein} [mol/L]	γ ⁺ _{Zn2+ Bart}	ph _{ein}	H ⁺ _{ein} [mol/L]	ph _{aus}	H ⁺ _{aus} [mol/L]	γ ⁺ _{H+ Bart}	[Zn] _{aq} [mg/L]	Zn _{org} [mg/L]	Zn _{org} [mol/L]	K _d	log K _d	log K	K	K (Aktivität)
740,8	1,13E-02	0,65	6,10	7,94E-07	1,67	2,14E-02	0,84	104	637	9,74E-03	6,12	0,79	-1,199	0,063	0,074
740,8	1,13E-02	0,65	6,10	7,94E-07	1,70	2,00E-02	0,84	90,8	650	9,94E-03	7,16	0,85	-1,191	0,064	0,075
1250	1,91E-02	0,59	5,88	1,32E-06	1,68	2,09E-02	0,81	216	1034	1,58E-02	4,79	0,68	-1,326	0,047	0,057
1250	1,91E-02	0,59	5,88	1,32E-06	1,68	2,09E-02	0,81	202	1048	1,60E-02	5,18	0,71	-1,292	0,051	0,062
1826	2,79E-02	0,54	5,59	2,57E-06	1,62	2,40E-02	0,79	458	1368	2,09E-02	2,99	0,48	-1,411	0,039	0,048
1814	2,77E-02	0,54	5,59	2,57E-06	1,61	2,45E-02	0,79	426	1388	2,12E-02	3,26	0,51	-1,353	0,044	0,055
2288	3,50E-02	0,51	5,85	1,41E-06	1,54	2,88E-02	0,78	628	1660	2,54E-02	2,64	0,42	-1,304	0,050	0,063
2296	3,51E-02	0,51	5,85	1,41E-06	1,55	2,82E-02	0,78	676	1620	2,48E-02	2,40	0,38	-1,366	0,043	0,055
2816	4,31E-02	0,48	5,77	1,70E-06	1,50	3,16E-02	0,77	1008	1808	2,77E-02	1,79	0,25	-1,392	0,041	0,053
2816	4,31E-02	0,48	5,77	1,70E-06	1,50	3,16E-02	0,77	1000	1816	2,78E-02	1,82	0,26	-1,387	0,041	0,054

6.1.2 Berechnung der Diffusionskoeffizienten des Zink-DEHPA-Komplexes nach Wilke-Chang

Die Diffusionskoeffizienten für den Zink-DEHPA-Komplex wurden nach Gleichung 28 berechnet. Die Viskositäten der jeweiligen Gemische wurden bestimmt. Der Assoziationsfaktor kann bei diesem System gleich 1 gesetzt werden. Die molare Masse des Lösungsmittels Shellsol T beträgt 172 [kg/kmol]. Die Ergebnisse der Berechnung sind in Tabelle 40 dargestellt.

Tabelle 40: Berechnung des Diffusionskoeffizienten des Zink-DEHPA-Komplexes nach dem Modell von Wilke-Chang

D [m ² /s]	DEHPA (Gew.%)	Viskosität [mPas]
1,74E-10	5	2,37
1,61E-10	10	2,57
1,21E-10	25	3,40
1,01E-10	35	4,08
5,05E-11	60	8,17
9,91E-12	100	41,67

6.2 Messdaten

Die normierte Konzentration wurde nach Gleichung 51 berechnet

$$C_{normiert} = \frac{C_t}{C_{0,PhaseIII}}$$

Gleichung 51

Tabelle 41: Einfluss der Hydrodynamik (keine Turbulenz)

Zeit [h]	Phase III [mg/l]	Phase I [mg/L]	pH - Wert in Phase III	Phase III normiert	Phase I normiert
0,0	432	0	6,01	1	0,00
1,0	402,4	1,02	2,94	0,93	0,00
2,0	348	0	2,73	0,81	0,00
3,0	312	0	2,51	0,72	0,00
4,0	283,2	10,2	2,38	0,66	0,02
5,2	267,2	28,65	2,15	0,62	0,07
23,3	107,6	280,8	2,11	0,25	0,65
24,6	99,2	271,2	2,09	0,23	0,63
26,2	93,2	284,8	2,08	0,22	0,66
28,4	84,8	270,4	1,95	0,20	0,63
30,6	80,4	298,4	1,949	0,19	0,69
31,2	78,4	300,8	1,946	0,18	0,70
47,6	38	384,8	1,94	0,09	0,89

Anhang

Tabelle 42: Einfluss der Hydrodynamik (700 rpm)

Zeit [h]	Phase III [mg/l]	Phase I [mg/L]	pH - Wert in Phase III [-]	Phase III normiert	Phase I normiert
0	393,6	0	6,01	1	0,00
0,08	336	0	3,00	0,85	0,00
0,17	360,8	0	2,84	0,92	0,00
0,25	343,2	0	2,75	0,87	0,00
0,50	300	0	2,59	0,76	0,00
1,00	311,2	1,25	2,44	0,79	0,00
1,50	297,6	2,3	2,36	0,76	0,01
3,05	241,6	8,95	2,2	0,61	0,02
19,50	91,2	217,6	1,79	0,23	0,55
20,60	84	228	1,78	0,21	0,58
21,25	78,4	233,6	1,78	0,20	0,59
22,00	73,6	236,8	1,77	0,19	0,60
23,25	67,2	247,2	1,77	0,17	0,63
25,15	54,4	256,8	1,76	0,14	0,65

Tabelle 43: Einfluss der Hydrodynamik (1100 rpm)

Zeit [h]	Phase III [mg/l]	Phase I [mg/L]	pH - Wert in Phase III	Phase III normiert	Phase I normiert
0,00	489,87	0,00	1,50	1,00	-
0,50	402,26	0,00	1,50	0,82	-
1,00	395,17	0,00	1,48	0,81	-
1,50	343,93	5,63	1,47	0,70	0,01
2,17	347,63	10,41	1,46	0,71	0,02
3,08	330,29	14,29	1,46	0,67	0,03
3,92	323,88	21,10	1,45	0,66	0,04
5,00	291,24	25,14	1,44	0,59	0,05
5,50	291,91	3,63	1,43	0,60	0,01
22,00	90,63	330,96	1,34	0,19	0,68
22,50	84,67	311,76	1,34	0,17	0,64
23,00	82,84	335,68	1,34	0,17	0,69
23,50	83,52	343,51	1,34	0,17	0,70
24,00	74,61	349,84	1,34	0,15	0,71

Tabelle 44: Einfluss der Zinkkonzentration in der Abgeberphase

Belastung [mol/m ²]	J [mol/s*m ²]
0,05	4,95E-07
0,50	3,22E-06
0,51	2,87E-06
0,79	5,06E-06
1,17	7,24E-06
3,59	7,02E-06
14,12	6,73E-06

Anhang

Tabelle 45: Einfluss des pH-Wertes in der Abgeberphase

25 [Gew.%]		10 [Gew.%]	
pH-Wert Phase III [-]	Stoffstromdichte [mol/s*m ²]	ph Wert Phase III [-]	Stoffstromdichte [mol/s*m ²]
4	1,19E-05	4	7,42E-06
2	1,15E-05	2	7,96E-06
1,5	6,88E-06	1,5	3,67E-06
1	1,87E-06	1	6,56E-07

Tabelle 46: Einfluss von Porengröße und Oberfläche (hydrophobe Membran)

hydrophob 20 - 60 [µm]				hydrophob 7 - 12 [µm]			
Zeit [h]	Phase I normiert	Phase I normiert		Zeit	Phase I normiert	Phase I normiert	
0				0	-		
1	0,00	0,00		1	0,00	0,04	
2	0,00	0,01		2	0,01	0,05	
3	0,02	0,01		3	0,02	0,06	
4	0,03	0,04		4	0,03	0,07	
21	0,47	0,08		22	0,44	0,50	
22	0,46	-		23	0,47	0,51	
23	0,47	0,51	Mittelwert	24	0,49	0,52	Mittelwert
24	0,44	0,52	48,2				50,41

Tabelle 47: Einfluss von Porengröße und Oberfläche (hydrophobe Membran)

hydrophil 20 - 60 [µm]				hydrophil 7 - 12 [µm]			
Zeit [h]	Phase I normiert	Phase I normiert		Zeit	Phase I normiert	Phase I normiert	
0				0	-		
1	0,01	0,01		1	0,01	0,02	
2	0,11	0,02		2	0,01	0,03	
3	0,27	0,03		3,5	0,03	0,05	
4	0,12	0,03		4,5	0,05	0,06	
5	0,26	0,05		21,25	0,44	0,45	
22	-	0,39		22,25	0,46	0,49	
23	0,42	0,41	Mittelwert	23,25	0,52	0,50	Mittelwert
24	0,43	0,43	42,7	24	0,53	0,51	52,00

Anhang

Tabelle 48: Einfluss der Membrandicke

d [mm]	J [mol/s*m ²]
1	8,89E-06
2	7,02E-06
3	5,48E-06
5	2,22E-06

Tabelle 49: Einfluss der DEHPA-Konzentration auf den Verteilungskoeffizienten/Viskosität

DEHPA Konzentration [Gew.%]	K _d [-]	DEHPA Konzentration [Gew.%]	Viskosität [mPas]
5	4,00	0	1,4
10	2,52	5	1,8
35	10,42	10	2
60	21,57	20	2,4
100	74,35	25	2,7
		35	3,3
		60	7,2
		100	40

Tabelle 50: Einfluss der DEHPA Konzentration auf die Konzentrationszunahme in der Aufnehmerphase

10 [Gew.%]		25 [Gew.%]		35 [Gew.%]		60 [Gew.%]		100 [Gew.%]	
Zeit [h]	c [mg/L]	Zeit [h]	c [mg/L]						
0		0		0		0		0	
1,1	2,3	0,5		0,5	-	0,083		0,5	
2,55	5,6	1,06		1	-	0,16		1	
20,2	248	1,5	11,35	1,7	-	0,25		1,5	2,6
21	256,8	2	21,5	2	-	0,5		2	3,05
22,7	309,6	3	33,8	3	-	1,55	2,4	3	3,15
24	291,2	4,2	44,75	4	12,3	2,15	4,3	4	8
24,7	296,8	21,5	337	5,2	29,15	3,5	9,6	5,12	4,35
25,4	304,8	22,05	344	6,05	35,05	4,25	7,95	6,1	2,45
26,05	319,2	22,7	347	22	224	5,4	13,95	22,33	51
26,8	318,4	23,25	357	23	236	21,75	143,2	23,216	53
		24	368	24	248,8	22,25	146,4	23,83	74
				25	267,2	22,75	142,4	24,25	56
						23,25	146,4	24,716	56
								25,16	57

Anhang

Tabelle 51: Einfluss der DEHPA-Konzentration auf die Stoffstromdichte in der Aufnehmerphase

DEHPA Konzentration [Gew.%]	Stoffstromdichte [mol/s*m ²]	Standardabweichung [-]
5	5,83E-06	1,62E-06
10	8,77E-06	6,64E-07
25	1,10E-05	4,21E-07
35	7,59E-06	2,86E-07
60	5,31E-06	7,36E-08
100	1,84E-06	2,77E-07

Tabelle 52: Einfluss der Modifier-Konzentration

Modifier-Konzentration [Gew.%]	Stoffstromdichte [mol/s*m ²]
0	1,07E-05
5	9,21E-06
20	4,48E-06

Tabelle 53: Langzeitstabilität

Zeit [h]	Stoffstromdichte [mol/s*m ²]
220	1,35E-05
432	1,47E-05
565	1,47E-05
972	1,45E-05
1234	1,37E-05
1571	1,43E-05
2053	1,47E-05
2649	1,34E-05
3005	1,28E-05
3242	1,41E-05
3558	1,53E-05
3912	1,77E-05
4384	1,79E-05
4719	1,77E-05

Anhang

Tabelle 54: Löslichkeit von SST/DEHPA und SST in Wasser

SST/DEHPA 35 Gew.% DEHPA		SST	
pH-Wert [-]	TOC [mg/l]	pH	TOC [mg/l]
1,04	39	1,04	5,3
1,93	46	2,82	2,2
3,01	60	3,95	2,0
4,19	72	6,04	2,7
4,98	69		
5,98	71		
6,92	75		

Tabelle 55: Versuchsergebnis:Phase III: 400 [mg/L] Zn²⁺;Phase II:10 [Gew.%) DEHPA;
Phase I: 1 [M] H₂SO₄

Zeit [h]	Phase III [mg/l]	Phase II [mg/l] berechnet	Phase I [mg/L]	pH - Wert in Phase III
0	454,4		0	6,01
1	446,4	8	0	2,94
1	391,2	63,2	0	2,73
2	357,6	96,8	0	2,51
3	352	102,4	0	2,38
4,5	309,6	121,1	23,7	2,15
6	284,8	111,3	58,3	2,11
7	268,8	112,8	72,8	2,09
25	127,6	92,8	234	-
26	116,4	98,8	239,2	1,95
27	118	93,6	242,8	1,949
28	110,8	95,6	248	1,946
30	103,6	82,8	268	1,94
49	40	42,4	372	1,915

Tabelle 56: Stofftransportkoeffizient in Phase III bei c_{Zn}= 20 [mg/L]

DEHPA - Konzentration [Gew.%)	k [m/s]
5	2,785E-06
10	4,052E-06
25	3,127E-06
60	3,342E-06
100	3,107E-06

Anhang

Tabelle 57: Beladene vs. Unbeladene organische Phase

hydrophil 20 - 60 [µm]				
Zeit [h]	Phase III normiert (Phase II beladen)	Phase III normiert (Phase II beladen)	Zeit [h]	Phase III normiert
0	1	1	0	1
1	0,97	1,01	1	0,93
2	0,97	1,00	2	0,81
3	0,98	0,92	3	0,72
5	0,94	0,89	4	0,66
21	0,52	0,52	5,17	0,62
23	0,50	0,45	23,33	0,25
26	0,42	0,38	24,58	0,23
			26,17	0,22
			28,43	0,20

Tabelle 58: Beispieldiagramm zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten

Konzentration [mol/m ³]	Zeit [s]
-	0
-	1800
-	3780
-	6480
0,10	10800
0,18	12600
0,38	16200
0,58	20700
4,58	77400
4,65	79200
5,01	82800
5,26	85500
5,41	90000
6,01	95400

Tabelle 59: Diffusionskoeffizient des Zink-DEHPA-Komplexes bei unterschiedlichen DEHPA Konzentrationen

DEHPA-Konzentration [Gew.%]	Diffusionskoeffizient [m ² /s]
5	2,80E-10
10	1,92E-10
25	1,19E-10
35	5,74E-11
60	1,77E-11
100	4,76E-12

Anhang

Tabelle 60: Stofftransportkoeffizienten für die wässrige und die organische Phase in Abhängigkeit der Konzentration in der Abgeberphase

Konzentration Phase III [mg/L]	k_a [m/s]	k_o [m/s]
20	5,40E-06	5,47E-05
200	5,40E-06	5,47E-06
800	5,40E-06	1,37E-06
1500	5,40E-06	6,32E-07
2000	5,40E-06	5,47E-07
5000	5,40E-06	2,19E-07

Tabelle 61: Verweilzeitverteilung

V: 78,64 [ml/min]		V: 72,85 [ml/min]		V: 5,46 [ml/min]	
t [s]	Abs/Absmax [-]	t [s]	Abs/Absmax [-]	t [s]	Abs/Absmax [-]
460	0,03	509	0,01	7080	0,00
525	0,07	609	0,02	8460	0,00
615	0,18	669	0,03	9780	0,00
675	0,17	729	0,03	10680	0,01
735	0,32	789	0,05	11280	0,01
795	0,44	819	0,06	11940	0,01
860	0,61	849	0,10	12480	0,01
915	0,73	879	0,19	13140	0,03
975	0,81	909	0,26	13680	0,05
1035	0,87	939	0,38	14340	0,10
1095	0,91	969	0,43	15000	0,40
1155	0,96	999	0,59	15780	0,61
1215	1,00	1029	0,63	16680	0,99
1275	1,00	1059	0,73	17580	1,00
		1124	0,83	18480	1,00
		1179	0,95	19380	1,00
		1239	0,99	20280	1,00
		1479	1,00		
		1609	1,00		
		1739	1,00		

Tabelle 62: Reynoldszahl vs. Bodensteinzahl

Durchfluss [ml/min]	Bodensteinzahl [-]
5	464
72	101
78	51

Anhang

Tabelle 63: Stofftransport bei kontinuierliche Betriebsweise

V = 7 [ml/min]		V = 28 [ml/min]		V = 48 [ml/min]	
Konzentration Phase III [mg/L]	Zeit [s]	Konzentration Phase III [mg/L]	Zeit [s]	Konzentration Phase III [mg/L]	Zeit [s]
425,6	0	430,0	0	424,0	0
356,8	5000	404,4	1263	413,6	747
274,4	7500	362,0	1895	403,2	1120
248	15000	352,0	3790	395,2	2240

Tabelle 64: Konzentration und pH-Wert im Stufenbetrieb

Stufe	Konzentration Phase III [mg/L]	Konzentration Phase III [mg/L]	pH-Wert Phase I [-]	pH-Wert Phase III [-]
0	0,0	400,0	-0,20	5,76
1	67,1	344,7	-0,18	3,04
2	121,7	302,9	-0,02	2,48
3	161,4	280,1	0,11	2,37
4	190,1	244,3	0,11	2,29
5	214,6	215,3	0,13	2,25
6	237,8	194,1	0,14	2,20
7	249,3	171,6	0,16	2,18
8	276,2	153,8	0,17	2,15
9	282,0	144,9	0,17	2,14
10	292,8	130,4	0,18	2,13
11	274,4	111,3	0,18	2,13
12	283,2	102,5	0,18	2,12
13	288,4	94,8	0,19	2,10
14	305,2	89,1	0,18	2,09

Tabelle 65: Verteilungsgleichgewichte mit DEHPA

Natrium		Lithium		Kobalt		Kupfer		Nickel		Mangan	
C _{aq} [mg/L]	C _{org} [mg/L]										
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
50,6	9,9	7,3	3,4	9,6	44,1	0,1	20,3	15,5	37,4	2,3	97,3
109,5	16,4	68,4	16,7	39,0	76,3	1,7	69,5	53,2	62,2	14,5	195,7
290,8	38,4	125,5	28,0	130,4	141,8	17,0	163,5	158,7	108,6	77,5	368,8
457,0	73,7	298,3	50,6	894,0	315,5	87,5	259,0	328,0	188,1	304,0	643,0
991,0	96,6	504,5	72,0	1763,5	328,6	312,5	380,0	344,0	203,5	955,0	891,0
2098,0	274,0	959,0	107,1			811,0	664,5	888,0	212,5	3355,0	1567,5
		1896,0	237,8								

Anhang

Tabelle 66: Viskosität von Cyanex 272 in SST bei 20 [°C]

c_{Cyanex} [mol/L]	η [mPaS]	ν [mm ² /s]	ρ [kg/L]
0	1,37	1,80	0,76
0,25	2,28	2,91	0,78
0,5	3,61	4,47	0,81
1,3	207,36	225,39	0,92

Tabelle 67: Gleichgewichtsdaten für die Extraktion von Kobalt bei 20 [°C]

Cyanex 272				DEHPA			
c_{aqu} [mg/L]	c_{org} [mg/L]	K_d	pH-Wert	c_{aqu} [mg/L]	c_{org} [mg/L]		pH-Wert
0,0	0,0			0,0	0,0		
27,9	2,5	0,09	3,1	9,6	44,1	4,66	3,1
66,8	4,1	0,06	2,9	39,0	76,3	1,96	2,6
140,0	10,1	0,07	2,9	130,4	141,8	1,09	2,3
283,8	18,4	0,06	2,3	894,0	315,5	0,35	2,3
586,5	29,7	0,05	2,2	1763,5	328,6	0,19	2,2
1247,0	73,1	0,06	2,2				

Tabelle 68: Extraktionsmittelscreening für Kupfer

Extraktionsmittel	c_{Feed} [mg/L]	c_{Stripp} [mg/L]	Effizienz [%]
LIX 54	928	321,5	34,6
LIX 84	928	802,5	86,5
LIX 622	928	642,5	69,2

Tabelle 69: Gleichgewichtsdaten für die Extraktion von Kupfer bei 20 [°C]

DEHPA				LIX 84			
c_{aqu} [mg/L]	c_{org} [mg/L]	pH-Wert [-]	K_d	c_{aq} [mg/L]	c_{org} [mg/L]	pH-Wert [-]	K_d
0	0		0	0	0		
0,1	20,3	2,48	203,3	0,1	515,5	1,93	-
1,65	69,5	2,45	47,3	3,3	802,5	1,83	259,9
17	163,5	2,28	9,6	40,0	1653	1,42	43,4
87,5	259,0	1,99	3,0	33,0	1960	1,51	59,6
312,5	380,0	1,73	1,2	116,0	2230	1,29	19,2
811	664,5	1,62	0,8	485,5	3440	1,15	7,1

Anhang

Tabelle 70: Permeation von Lithium

DEHPA Konzentration [Gew. %]	Stoffstromdichte [mol/s*m ²]	Stabw [mol/s*m ²]
10	9,38E-06	3,42E-06
25	1,74E-05	1,93E-06
35	2,38E-05	1,56E-06
60	2,04E-05	1,06E-06

Tabelle 71: Permeation von Kobalt mit DEHPA

ph-Phase III	J [mol/s*m ²]	c _{DEHPA} [Gew. %]	J [mol/s*m ²]
3	1,08E-06	10	7,02E-06
4,35	1,00E-05	25	1,02E-05
5,5	1,05E-05	35	1,16E-05
		60	6,45E-06

Tabelle 72: Permeation Kobalt mit Cyanex 272

c _{Cyanex 272} [mol/L]	Stoffstromdichte [mol/s*m ²]	pH-Wert Phase III	Stoffstromdichte [mol/s*m ²]
0,25	3,75E-06	3	3,80E-07
0,5	5,78E-06	5,57	5,49E-06
1	6,67E-06		

Tabelle 73: Permeation von Kupfer mit DEHPA und LIX 84

DEHPA Konzentration [Gew. %]	Stoffstromdichte [mol/s*m ²]	LIX 84 Konzentration [Gew. %]	Stoffstromdichte [mol/s*m ²]
10	8,26E-06	10	9,87E-06
25	1,25E-05	25	9,42E-06
35	1,16E-05	35	8,42E-06
60	6,50E-06	50	5,70E-06

Anhang

Tabelle 74: Auftrennung des Ionengemisches mit Cyanex 272

Zeit [h]	Kobalt		Kupfer		Lithium
	Konzentration Phase III [mg/L]	Konzentration Phase I [mg/L]	Konzentration Phase III [mg/L]	Konzentration Phase I [mg/L]	Konzentration Phase III [mg/L]
0,0	524,5	0,0	437,5	0,0	461,0
4,0	471,0	5,0	361,5	9,9	462,0
19,8	414,0	57,5	265,0	95,2	458,5
23,4	383,0	72,3	249,5	116,0	451,5
24,4	406,0	75,1	261,0	108,0	486,0
41,3	291,0	134,3	167,5	184,0	452,0
44,4	281,0	148,3	159,0	192,0	458,5
91,4	114,5	294,0	40,0	320,0	469,5
112,9	68,5	340,5	19,5	340,0	461,5
118,0	63,5	347,5	15,5	344,5	465,0

Tabelle 75: Auftrennung des Ionengemisches mit DEHPA

Zeit [h]	Kobalt		Kupfer		Lithium	Konzentration Phase I [mg/L]
	Konzentration Phase III [mg/L]	Konzentration Phase I [mg/L]	Konzentration Phase III [mg/L]	Konzentration Phase I [mg/L]	Konzentration Phase III [mg/L]	
0	629	0	437,5		512,5	-
3	489	4,8	278,5	6	477	-
20,75	405	107	122	165	507	-
24,25	352	139	90,5	198	506,5	-
25,83	337	151,8	86	211	508,5	-
44,25	178,5	240,5	28,5	275,5	499,5	-
47,25	162	274	25,5	306,5	506	-
68,42	63,5	386,5	7,5	351	502	-
118,09	3	538	2,5	422	468,5	13,2

Tabelle 76: Abtrennung von Kupfer von Kobalt und Lithium mit LIX 84

Zeit [h]	Kupfer		Kobalt		Lithium	Konzentration Phase I [mg/L]
	Konzentration Phase III [mg/L]	Konzentration Phase I [mg/L]	Konzentration Phase III [mg/L]	Konzentration Phase I [mg/L]	Konzentration Phase III [mg/L]	
0,0	703	-0,7	439	4,65	1474	0,3
1,8	681	4,65	527	4,9	1594	0,5
19,3	428	127	420	5,25	1360	0,4
43,5	228	314,5	421	6,4	1336	0,55
47,0	224	335	512	6,5	1638	0,5
115,3	4,15	605	408	35,65	1450	1,25
120,5	2,35	595	402	38,2	1504	1,4
122,8	2,65	615	380	40,65	1446	1,4
139,5	0,4	605	380	52,3	1430	1,3
163,5	1	600	342	67,7	1528	1,75

Anhang

Tabelle 77: Auftrennung von Kupfer und Kobalt mit DEHPA und LIX 84

LIX 84			DEHPA		
pH-Wert	Stoffstromdichte [mol/s*m ²]	Selektivität	pH-Wert	Stoffstromdichte [mol/s*m ²]	Selektivität
3,4	3,19E-06	257	3,4	1,20E-06	21
4,3	7,16E-06	121	4,3	5,85E-06	25
5,5	7,58E-06	21	5,5	7,20E-06	19