

Ressourceneffiziente Abwasserbeseitigung NRW II

Förderbereich 6 „Forschungs- und Entwicklungsprojekte zur Abwasserbeseitigung“

Wertstoffrückgewinnung und industrielle Prozesswasseraufbereitung (WIPA)

Az.: 17-04.02.01-10/2018

Projektabschluss – Kurzbericht

Zuwendungsempfänger:



HELMUT SCHMIDT
UNIVERSITÄT

Universität der Bundeswehr Hamburg

**Helmut-Schmidt-Universität /
Universität der Bundeswehr Hamburg**

Gerichtet an das

**Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft,
Natur- und Verbraucherschutz
des Landes Nordrhein-Westfalen**



Mai 2022

Durchführende
Institution: Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr
Hamburg

Projektorganisation: Herr F. Lüdemann
Tel.: 040 6541 – 2790
Mail: Frank.Luedemann@hsu-hh.de

Projektleitung: Herr Prof. Dr.-Ing. B. Niemeyer
Professur für Verfahrenstechnik, insbesondere
Stofftrennung
Tel.: 040 6541 – 3500
Mail: Niemeyer@hsu-hh.de

Projektdurchführung: Herr B. Robeck, M. Sc.
Professur für Verfahrenstechnik, insbesondere
Stofftrennung
Tel.: 040 6541 – 2512
Mail: robeckb@hsu-hh.de

Förderung: Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur und
Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen

Fachliche Begleitung: Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz
Nordrhein-Westfalen

Autoren: Frau M. Sc. F. Kriese, Herren M. Sc. B. Robeck, Prof. Dr.-Ing. B. Niemeyer,
Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg, Professur für
Verfahrenstechnik, insbesondere Stofftrennung

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis.....	IV
1 Motivation	1
1.1 Projektziel.....	2
1.2 Vorgehensweise.....	2
2 Material und Methoden.....	2
2.1 Adsorbentien	2
2.2 Versuchsdurchführung	2
2.2.1 Gleichgewichtsuntersuchungen, zur Bestimmung der (maximalen) Beladungsfähigkeit der Adsorbentien.....	2
2.2.2 Kinetische Untersuchungen, zur Ermittlung der Beladungsgeschwindigkeit.....	3
2.2.3 Dynamische Untersuchungen, in Festbettschüttungen, zur Abbildung praxisnaher Anwendungen.....	3
2.2.4 Desorption zur Wertstoffrückgewinnung und Regeneration der Adsorbentien	4
3 Ergebnisse und Diskussion	4
3.1 Charakterisierung der Adsorbentien.....	4
3.1.1 Screening 2 – HSU 331 und HSU 332.....	5
3.1.2 Regeneration	8
3.2 Dynamische Betriebsweise	9
3.2.1 Einzelkomponenten-System	9
3.2.2 Zweikomponenten-System.....	10
3.2.3 Mehrkomponenten-System.....	12
3.3 Prozessgestaltung (Basic Design).....	13
3.3.1 Prozessvariante 1	13
3.3.2 Betriebsweisen.....	14
4 Zusammenfassung.....	15
Literaturverzeichnis.....	XIII

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

DBK	Durchbruchskurven
HSU	Helmut-Schmidt-Universität

Symbolverzeichnis

c_0	Anfangskonzentration	$\mu\text{mol/L} / \text{g/L}$
c^*	Gleichgewichtskonzentration	$\mu\text{mol/L}$
F	Funktionalisierungsgrad	$\mu\text{mol/g}$
$\log(K_i)$	Komplexstabilität	-
K_L	Affinität	$\text{L}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$
$m_{\text{Adsorbens}}$	Adsorbensmasse	g
pH_0	Anfangs-pH-Wert	-
$\text{pH}_{24\text{h}}$	Gleichgewichts-pH-Wert	-
q_{max}	Maximale Beladung	$\mu\text{mol}_{\text{Me}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$
q^*	Gleichgewichtsbeladung	$\mu\text{mol}_{\text{Me}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$
t	Zeit	s, min, h
T	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$

1 Motivation

Die Galvanikindustrie umfasst chemische und elektrochemische Verfahren zur Beschichtung von Oberflächen. In beiden Fällen erfolgt die Abscheidung von Metallionen aus wässrige Elektrolytlösungen auf der Oberfläche eines Werkstücks. In chemischen Verfahren stellen in der Elektrolytlösung enthaltene Reduktionsmittel die zur Entladung der Metallionen benötigten Elektronen bereit [1, S. 12]. Dies hat zur Folge, dass der Abscheidungsprozess nach Verbrauch der Reduktionsmittel endet. Dagegen bewirkt in elektrochemischen Verfahren eine von außen angelegte Spannung die Abscheidung der Metallionen auf dem Werkstück. Obwohl aufgrund der äußeren Spannung genügend Elektronen vorhanden sind, um den Prozess beliebig lange zu betreiben, verhindern Veränderungen der Elektrolytlösungen während der metallischen Abscheidung einen dauerhaften Betrieb. Besonders in sauer arbeitenden Elektrolyten können sich Metallionen aus dem Grundmaterial des zu bearbeitenden Werkstücks herauslösen und somit die Prozesslösung verunreinigen, oder störende Metallionen werden aus vorangegangenen Prozess- bzw. Spülbädern in den Elektrolyten eingebracht [2]. Diese metallischen Verunreinigungen wirken sich negativ auf die Abscheidung des eigentlichen Beschichtungsmetalls aus und können die Eigenschaften der abgeschiedenen Metallschicht auf dem Werkstück negativ beeinflussen [3, S. 179]. Ein Beispiel hierfür ist Nickel, das in zahlreichen Oberflächenbeschichtungen als Zwischenschicht eingesetzt wird, wie etwa beim Vergolden eines Werkstücks, um das Basismetall oder die Basisschicht, die meistens aus Kupfer besteht, vor Korrosion zu schützen [4, S. 513; 5, S. 561 f.]. Typischerweise liegen die Konzentrationen hierfür im Bereich von 1,8 – 2,2 g/L für Gold ($[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$), 0,06 g/L für Kobalt (Co^{2+}) und 0 – 1 g/L für Nickel (Ni^{2+}) als Störkomponente. Wird die Konzentration an unerwünschten Metallionen in den Prozess- und Spülbädern zu hoch, ist ein Austausch der Elektrolytlösungen bei Erreichen eines Grenzwertes, in diesem Fall von 200 mg/L Ni^{2+} (Umicore Electroplating, Gespräch 2020), erforderlich, wodurch erhebliche Mengen Abwasser entstehen.

Es gibt zahlreiche Methoden und Verfahren in verschiedenen Variationen zur Entfernung von gelösten Schwermetallen aus Abwässern. Im industriellen Umfeld haben sich vor allem Fällungs- bzw. Flockungs- und Ionenaustausch-Verfahren etabliert. Weitere Methoden sind Adsorptions-, Membranfiltrations-, Flotations- und elektrochemische Verfahren [6, S. 407].

Als Alternative zu den etablierten Verfahren der Abwasserbehandlung eignet sich im Hinblick auf die Ressourceneffizienz ein adsorptives Verfahren zur Aufbereitung des Prozesswassers im kontinuierlichen Bypass-Betrieb mittels selektiver Adsorbentien. Aufgrund der schleichenden Verunreinigung der Elektrolytlösung werden bereits niedrig konzentrierte, störende Metallionen (z.B. Ni^{2+}) im laufenden Beschichtungsprozess aus der Prozesslösung entfernt, während notwendige Komponenten des Elektrolyten nicht abgetrennt werden. Somit kann nicht nur der Grenzwert für Ni^{2+} in Abwasser ohne nachträgliche Aufbereitung eingehalten, sondern die Abwassermenge um mindestens 80 % minimiert werden. Hierzu ist es notwendig, den Stofftrennprozess unter entsprechenden Prozessbedingungen zu entwickeln und insbesondere ein

selektiv wirkendes Adsorbens für die (nahezu) ausschließliche Anlagerung der Störkomponente (z.B. Ni^{2+}) zu entwickeln.

1.1 Projektziel

Das Ziel des Forschungsprojekts ist die Minimierung der Menge an entstehendem schwermetallhaltigem Abwasser aus industriellen Prozessen am Beispiel eines galvanischen Beschichtungsprozesses. Durch die selektive Abtrennung von Schwermetallen (besonders Ni^{2+}) aus dem Prozesswasser kann gleichzeitig die Beschichtung kosteneffizienter gestaltet werden, da dadurch die aufzubringende Goldschichtdicke vermindert werden kann. Darüber hinaus sollen die abgetrennten Schwermetallionen als Wertstoff zurückgewonnen werden.

1.2 Vorgehensweise

Zur Erreichung des Projektziels wird ein adsorptives Verfahren entwickelt. Mithilfe selektiver Adsorbentien werden die störenden Ni^{2+} während des Galvanisierungsprozesses kontinuierlich aus der Elektrolytlösung entfernt, wodurch sich die Standzeit der Prozess- und Spülwässer verlängert. Zudem wird dadurch die Einlagerung von Ni^{2+} in die aufzubringende Goldschicht vermieden, was zu einer qualitativ besseren Vergoldung führt und somit die Dicke der Goldschicht vermindert werden kann. Dies führt zu Kosteneinsparungen im Gesamtprozess. Durch die Regeneration der Adsorbentien lassen sich die Metallionen zurückgewinnen und diese stehen anschließend für die Wiederverwendung bereit. Dazu ist ein für Ni^{2+} selektiv wirkendes Adsorbens zu entwickeln sowie deren selektive Beladungsfähigkeit und Anlagerungskinetik unter verschiedenen Prozessbedingungen zu charakterisieren sowie der Gesamtprozess, z.B. im Rahmen eines Festbett-Adsorptionsverfahrens zu untersuchen.

2 Material und Methoden

2.1 Adsorbentien

Das aussichtsreichste Adsorbens HSU331 war ein mit einem Amino-Polycarbonsäure-Derivat-funktionalisiertem Silikagel. Dieses hatte eine Partikelgröße von 40-63 μm , eine Porengröße von 60 Å , eine massespezifische Oberfläche von 510 m^2/g , eine massebezogene Ligandbelegung von 524 $\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}/\text{g}$ und eine Oberflächen-spezifische Ligandbelegung von 1,03 $\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}/\text{m}^2$.

2.2 Versuchsdurchführung

2.2.1 Gleichgewichtsuntersuchungen, zur Bestimmung der (maximalen) Beladungsfähigkeit der Adsorbentien

Für die Bestimmung der Isothermen wurden Adsorptionsgleichgewichte und die dazugehörigen maximalen Beladungskapazitäten für die Adsorbentien ermittelt. Zur Durchführung der Versuche wurde ein Verhältnis von 10 g Adsorbens pro Liter Versuchslösung gewählt. Dafür wurden jeweils 50 mg eines Adsorbens in eine Reagenzröhre aus Polypropylen eingewogen und 5 mL einer vorbereiteten Schwermetalllösung zugegeben. Es wurden jeweils Lösungen verwendet, bei denen die Anfangskonzentrationen der Schwermetalle zwischen 0,3 und 15.000 $\mu\text{mol}/\text{L}$ (0,02 bzw. 880 mg/L) betrugen. Jeder Versuch fand in dreifacher Ausführung statt. Die einzelnen Proben

wurden 24 Stunden auf einem Rotator geschüttelt, bei einem Anfangs-pH-Wert von 3,5 (angesäuert mit HNO_3). Die Versuchsdurchführung erfolgte bei einer Temperatur von 20 bzw. 50 °C.

2.2.2 Kinetische Untersuchungen, zur Ermittlung der Beladungsgeschwindigkeit

Die Untersuchung des zeitlichen Adsorptionsverlaufes fanden mit jeweils 0,5 g Adsorbens und einer vorbereiteten Schwermetalllösung von 50 mL statt. Die Versuche erfolgten mit 200 mL Spritzen aus Polypropylen mit einem Filter aus Polyethersulfon. Die Filter wurden im Vorfeld auf die Eigenadsorption getestet. Die Konzentrationen der Schwermetalle und alle weiteren Versuchsbedingungen entsprachen denen aus der Gleichgewichtsuntersuchung. Zur Bestimmung des zeitlichen Verlaufes der Zielstoffanlagerung an das Adsorbens erfolgten Probennahmen nach 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 120, 180, 240, 300 und 600 s sowie nach 0,5, 1,0, 1,5 und 2,0 h. Die Versuche wurden fünffach durchgeführt.

2.2.3 Dynamische Untersuchungen, in Festbettschüttungen, zur Abbildung praxisnaher Anwendungen

Die Aufnahme der Durchbruchkurven (DBK) fand an einer Versuchsanlage bei unterschiedlichen Temperaturen von $T = 20\text{ °C}$ und $T = 50\text{ °C}$ statt. Für die Versuche wurde eigens für das Projekt eine Versuchsanlage CE 583 (G.U.N.T. Gerätebau, Barsbüttel, Deutschland) angeschafft. Abbildung 2.2-1 zeigt ein Fließbild der Anlage.

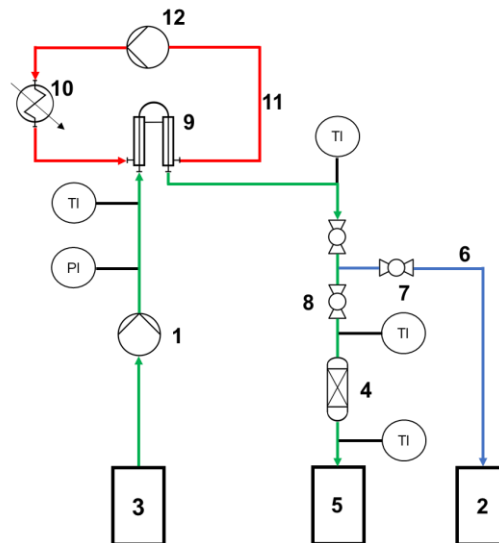


Abbildung 2.2-1: Fließbild der Versuchsanlage: Dosierpumpe (1), Abfallbehälter (2), Vorlagebehälter (3), Adsorptionskolonne (4), Probennahme (5), Bypass-Leitung (6), Absperrventil Bypass (7), Absperrventil Kolonne (8), Mantelwärmetauscher (9), Heizer (10), Ringheizung (11) und Pumpe Ringheizung (12)

Die Magnet-Membradosierpumpe Gamma/X (1) (ProMinent, Heidelberg, Deutschland) fördert die Schwermetalllösung (grün) aus dem Vorlagebehälter (3) in die Adsorptionskolonne (4). Die Probennahme erfolgt in die darunter liegenden Eppendorf Safe-Lock Tubes (5) (Eppendorf, Hamburg, Deutschland).

In dem parallelgeschalteten Heizkreislauf (rot) wird Wasser mit einem Heizer (10) erhitzt und im Kreis gepumpt (12), um in dem Mantelwärmetauscher (9) die Schwermetall- bzw. Prozesslösung auf die gewünschte Temperatur zu erwärmen. Vor und nach der Kolonne (4) findet jeweils die Temperaturmessung statt.

Tabelle 2.2-1: Zusammensetzung der Schwermetallkonzentrationen

System	Ni ²⁺	Co ²⁺	[Au(CN) ₂] ⁻
Einzelkomponenten pH ₀ = 3,5	10.000 µmol/L	-	-
Zweikomponenten pH ₀ = 3,5	10.000 µmol/L	10.000 µmol/L	-
Zweikomponenten pH ₀ = 3,5	3.333 µmol/L	1.000 µmol/L	-
Mehrkomponenten (Galvaniklösung) pH ₀ = 4,0	3.333 µmol/L	1.000 µmol/L	1.522 µmol/L

Die Versuche fanden mit vier verschiedenen Schwermetallkonzentrationen statt, deren Zusammensetzungen in Tabelle 2.2-1 aufgeführt sind.

2.2.4 Desorption zur Wertstoffrückgewinnung und Regeneration der Adsorbentien

Für die Desorptionsversuche erfolgte zunächst die Beladung der Adsorbentien im Batchversuch mit folgenden Parametern: $c_0 = 2800 \mu\text{mol}_{\text{Me}^{2+}}/\text{L}$ (Ni²⁺ bzw. Co²⁺), $m_{\text{Adsorbens}} = 0,05 \text{ g}$, $V = 5 \text{ mL}$, $t = 24 \text{ h}$, $T = 20 \text{ °C}$ und $\text{pH} = 3,5$. Anschließend wurde eine Probe genommen und der Überstand über dem Adsorbens abpipettiert, um die Adsorbenspartikel von der Adsorptivlösung zu trennen. Die Desorption erfolgte analog zur Adsorption, jedoch mit einer HNO₃-Lösung als Versuchslösung. Der pH-Wert wurde auf 1,0; 0,5; 0,0 und -0,3 eingestellt, um die optimalen Desorptionsbedingungen zu finden. Nach 24 h fand eine Probenahme und wieder das Abpipettieren des Überstands statt. Vor der erneuten Adsorption wurden zwei Waschschriffe mit 10 mL Wasser für 15 min auf dem Rotator mit 40 rpm durchgeführt.

3 Ergebnisse und Diskussion

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Einzelkomponenten-Systeme für die Ni²⁺- und Co²⁺-Adsorption sowie die Konkurrenzadsorption von Zwei- und Mehrkomponenten-Systemen zwischen Ni²⁺, Co²⁺ und der komplexen [Au(CN)₂]⁻-Matrix an ausgewählten Adsorbentien vorgestellt und diskutiert. Die Systeme werden nach den Gleichgewichtsbeladungen (Isothermen), der Kinetik und Anlagerung in dynamischen Untersuchungen (Durchbruchverhalten im Festbett der Adsorptionskolonne) sowie der Regeneration vorgestellt. Anschließend wird die Prozessgestaltung für den entwickelten Adsorptionsprozess in der galvanischen Industrie dargelegt.

3.1 Charakterisierung der Adsorbentien

Im ersten Screening-Prozess wurden aminofunktionalisierten Adsorbentien favorisiert, die auch in der Literatur für die Ni²⁺ und Co²⁺-Adsorption als geeignet beschrieben sind. Starke pH-Wert-Verschiebungen in das basische Milieu, die bis zu diesem Zeitpunkt in diesem Zusammenhang in der Literatur nicht bekannt waren, schränkten die adsorptive Wirkung stark ein, eine intensive Diskussion dieser Phänomene erfolgte im Abschlussbericht sowie in der Publikation von Kriese et al. [7]. Folglich wurde ein erneutes Screening notwendig (Screening 2). Anschließend an das erfolgreiche Screening und die Charakterisierung fand die Untersuchung zur Regeneration der Adsorbentien statt.

3.1.1 Screening 2 – HSU 331 und HSU 332

Da das erneute Screening zu einem späten Zeitpunkt im Projektverlauf stattfand und im Projekt nicht die Entwicklung von neuen Synthesewegen von neuen Liganden eingeplant war, wurden die gescreenten Liganden eingekauft.

Einzelkomponenten-System

Das erste Kriterium im Screening-Prozess ist nach den in Abschnitt 4.1.2 (Langform des Abschlussberichtes) gemachten Erkenntnissen die Veränderung des pH-Wertes der Prozesslösung durch das Adsorbens. Dabei sollte eine pH-Wert Verschiebung minimiert werden und wenn doch, dann ausschließlich in Richtung niedrigerer pH-Werte erfolgen.

Tabelle 3.1-1: Gleichgewichts-pH-Wert in Abhängigkeit der Adsorptivkonzentration (Ni^{2+} bzw. Co^{2+}) und der Adsorbentien HSU 331/332 bei $T = 20\text{ °C}$ und $pH_0 = 3,5$

pH_{24h}	$pH_0 = 3,5; T = 20\text{ °C}$				
		Ni^{2+}		Co^{2+}	
$c_{Ni^{2+}}$ [$\mu\text{mol/L}$]	0	30	1000	30	1000
HSU 331	2,7	2,6	2,3	2,6	2,3
HSU 332	5,1	5,3	3,4	5,3	3,3

Das erste Screening Kriterium erfüllen die Adsorbentien HSU 331 und HSU 332. In den Tabellen 3.1-1 und 3.1-2 sind die pH-Werte im Gleichgewichtszustand bei Variation der Adsorptivlösungskonzentration von Ni^{2+} bzw. Co^{2+} für die Adsorbentien HSU 331 und HSU 332 mit einem Start-pH-Wert von 3,5 bei $T = 20$ bzw. 50 °C dargestellt.

Tabelle 3.1-2: Gleichgewichts-pH-Wert in Abhängigkeit der Adsorptivkonzentration (Ni^{2+} bzw. Co^{2+}) und der Adsorbentien HSU 331/332 bei $T = 50\text{ °C}$ und $pH_0 = 3,5$

pH_{24h}	$pH_0 = 3,5; T = 50\text{ °C}$				
		Ni^{2+}		Co^{2+}	
$c_{Ni^{2+}}$ [$\mu\text{mol/L}$]	0	30	1000	30	1000
HSU 331	2,8	2,8	2,4	2,7	2,4
HSU 332	5,7	5,8	4,3	5,8	4,2

Das Adsorbens HSU 331 verursacht einen pH-Wert-Abfall bis 2,7 im Gleichgewichtszustand. Mit Zunahme der Adsorptivkonzentration von Ni^{2+} bzw. Co^{2+} nimmt der pH-Wert noch stärker bis $pH = 2,3$ ab, was auf eine adsorptive Anbindung und hohe Trennleistung hindeutet und eine Hydroxidfällung ausschließt (Tabelle 3.1-3, Zeile 4).

Tabelle 3.1-3: Trennleistung in Abhängigkeit der Adsorptivkonzentration (Ni^{2+} / Co^{2+}) bei $T = 20\text{ °C}$ und $pH_0 = 3,5$

Trennleistung [%]	$pH_0 = 3,5$			
	Ni^{2+}		Co^{2+}	
$c_{Ni^{2+}}$ [$\mu\text{mol/L}$]	30	1000	30	1000
HSU 331	95,6	99,4	98,6	96,0
HSU 332	57,6	89,4	76,9	96,8

Mit den besonderen Eigenschaften der Liganden kann vermieden werden, dass ein einseitiger pH-Sprung auftritt. Für das Adsorbens HSU 331 bleiben die hohen Trennleistungen auch für hohe Anfangskonzentrationen ($1000 \mu\text{mol}_{\text{Me}^{2+}}/\text{L}$) und hohen Temperaturen ($T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$) erhalten (Tabelle 3.1-4, Zeile 4). Insgesamt sind somit beide Adsorbentien zur Ni^{2+} und Co^{2+} adsorptiven Abtrennung geeignet. Das Adsorbens HSU 331 trennt dabei am effektivsten im Beisein einer hohen Adsorptivkonzentration ab.

Eine Selektivität zwischen Ni^{2+} und Co^{2+} gegenüber beiden Adsorbentien konnte mittels der Screening-Ergebnisse im Einzelkomponenten-System nicht gezeigt werden.

Tabelle 3.1-4: Trennleistung in Abhängigkeit der Adsorptivkonzentration (Ni^{2+} / Co^{2+}) bei $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\text{pH}_0 = 3,5$

Trennleistung [%]	$\text{pH}_0 = 3,5$			
	Ni^{2+}		Co^{2+}	
$C_{\text{Ni}^{2+}} [\mu\text{mol}/\text{L}]$	30	1000	30	1000
HSU 331	90,6	95,7	96,0	93,9
HSU 332	30,2	66,9	57,1	85,2

Nach dem erfolgreichen Screening wurden vertiefend Isothermen-Versuche gemacht. In Tabelle 3.1-5 sind die Ergebnisse der charakteristischen Kenngrößen der Isothermen für die Einzelkomponenten-Systeme Ni^{2+} bzw. Co^{2+} für die Adsorbentien HSU 331 und HSU 332 bei den Temperaturen 20 und $50 \text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt. Gegenüber dem Adsorbens HSU 331 weist Ni^{2+} bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ die höchste Affinität und maximale Beladung von $0,72 \mu\text{mol}_{\text{Me}^{2+}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$ auf. Bei $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ sinkt die Affinität um eine Größenordnung und die maximale Beladung nimmt um 20 % ab. Die Affinität von Co^{2+} gegenüber HSU 331 ist bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ eine Größenordnung und die maximale Beladung um ein Drittel geringer als bei Ni^{2+} . Hingegen verschlechtert sich die Adsorptionsleistung bei der Erhöhung der Temperatur auf $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ für Co^{2+} nicht.

Tabelle 3.1-5: Charakterisierung der Einzelkomponenten-Adsorption von Ni^{2+} - bzw. Co^{2+} an den Adsorbentien HSU 331 und 332 bei $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$

Adsorbens	Me^{2+}	Affinität K_L [L/ $\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$]	Maximale Beladung q_{max} [$\mu\text{mol}_{\text{Me}^{2+}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$]	Affinität K_L [L/ $\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$]	Maximale Beladung q_{max} [$\mu\text{mol}_{\text{Me}^{2+}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$]
		$T = 20^\circ\text{C}$		$T = 50^\circ\text{C}$	
HSU 331	Ni^{2+}	$3,0 \cdot 10^{-2}$	0,72	$5,8 \cdot 10^{-3}$	0,59
	Co^{2+}	$4,7 \cdot 10^{-3}$	0,49	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,52
HSU 332	Ni^{2+}	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,30	$4,2 \cdot 10^{-4}$	0,23
	Co^{2+}	$7,2 \cdot 10^{-4}$	0,41	$5,7 \cdot 10^{-4}$	0,38

Für das Adsorbens HSU 332 werden im direkten Vergleich zu HSU 331 etwa jeweils eine Größenordnung geringere Affinitäten sowie maximale Beladungen hervorgerufen, die zusätzlich für Co^{2+} höher ausfallen als für Ni^{2+} , sodass das Adsorbens nicht für weitere Untersuchungen qualifiziert ist. Die Nichteignung konnte im kontinuierlichen Prozess (siehe Abschnitt 3.2.1) bestätigt werden.

Mehrkomponenten-System

Die direkte Konkurrenz von Ni^{2+} und Co^{2+} wurde im Folgenden mit Isothermen-Versuchen mit dem molaren Adsorptivverhältnis von 1:1 untersucht. Die charakteristischen Kennwerte sind in Tabelle 3.1-6 zusammengefasst. Die Affinität von Ni^{2+} bei $T = 20\text{ °C}$ wird etwa halbiert, die Affinität von Co^{2+} entspricht nur noch einem Zehntel im Vergleich zu den jeweiligen Einzel-Komponenten-Systemen. Dies deutet bereits auf eine Selektivität des Adsorbens HSU 331 gegenüber Ni^{2+} hin. Die maximalen Beladungen für Co^{2+} sind mit $0,09\ \mu\text{mol}_{\text{Me}^{2+}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$ sowohl bei $T = 20\text{ °C}$ als auch bei $T = 50\text{ °C}$ im Vergleich zum Einzelkomponenten-System stark vermindert. Hingegen wird bei $T = 20\text{ °C}$ für Ni^{2+} eine maximale Beladung von $0,85\ \mu\text{mol}_{\text{Me}^{2+}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$ hervorgerufen, die die maximale Beladung im Einzelkomponenten-System sogar um 18 % übersteigt.

Tabelle 3.1-6: Charakterisierung der Mehrkomponenten-Adsorption von Ni^{2+} - und Co^{2+} im molaren Verhältnis 1:1 an dem Adsorbens HSU 331 bei $T = 20\text{ °C}$ sowie $T = 50\text{ °C}$ ($\text{pH}_0 = 3,5$)

Adsorbens	Me^{2+}	Affinität K_L [L/ $\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$]	Maximale Beladung q_{max} [$\mu\text{mol}_{\text{Me}^{2+}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$]	Affinität K_L [L/ $\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$]	Maximale Beladung q_{max} [$\mu\text{mol}_{\text{Me}^{2+}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$]
	1:1	$T = 20\text{ °C}$		$T = 50\text{ °C}$	
HSU 331	Ni^{2+}	$1,6 \cdot 10^{-2}$	0,85	$9,9 \cdot 10^{-3}$	0,64
	Co^{2+}	$4,8 \cdot 10^{-4}$	0,09	$7,8 \cdot 10^{-4}$	0,09

Um die Isothermen-Versuche weiter an die reale Prozessmatrix anzupassen, wurde im weiteren eine Galvaniklösung mit den festen Konzentrationen $0,06\ \text{g}_{\text{Co}^{2+}}/\text{L}$, welches der realen Co^{2+} -Konzentration entspricht, und $0,3\ \text{g}_{\text{Au}^{+}}/\text{L}$ verwendet. Ausschließlich wurde die Ni^{2+} -Konzentration für die Isothermen variiert. In Tabelle 3.1-7 sind die Gleichgewichts-pH-Werte, die mit der Prozessmatrix erzeugt wurden, denen gegenübergestellt, die im Einzelkomponenten-System mit Ni^{2+} beobachtet werden konnten. Bei $T = 20\text{ °C}$ bzw. $T = 50\text{ °C}$ werden in der Galvaniklösung im Gleichgewicht pH-Werte von 3,6 bis 4,1 gemessen. Dies stellt eine geringfügige Schwankung zum Anfangs-pH-Wert dar. Die veränderte Matrix erzeugt eine Pufferwirkung und verhindert, dass die Lösung in einem eher stark saurem Milieu vorliegt, wie in den Systemen mit ungepufferter wässriger Lösung in den Versuchen vorher. Auf diese Weise ist ein Betrieb im Bypassstrom (vgl. Abschnitt 3.3.1) uneingeschränkt möglich, da der eigentliche Prozess-pH-Wert nicht verändert wird.

Tabelle 3.1-7: Gleichgewichts-pH-Werte im Vergleich zwischen dem Einzelkomponenten- (Ni) zum Dreikomponenten-System ($\text{Ni}:\text{Co}:\text{Au}$, Galvaniklösung) mit Adsorbens HSU 331 bei $T = 20\text{ °C}$ bzw. $T = 50\text{ °C}$

	Ni^{2+}	$\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	Ni^{2+}	$\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$
	$T = 20\text{ °C}$		$T = 50\text{ °C}$	
$\text{pH}_{24\text{h}}$	1,8 – 2,0	3,6 – 4,1	1,6 – 1,8	3,6 – 4,1

In Tabelle 3.1-8 sind die charakteristischen Werte der Isothermen-Untersuchung mit der Galvaniklösung bei $T = 20\text{ °C}$ bzw. 50 °C zusammengefasst. Die Affinität von Ni^{2+} gegenüber dem Adsorbens HSU 331 und die max. Beladung sind ähnlich groß wie im Einzelkomponenten-System (vgl. Tabelle 3.1-5). Bei $T = 50\text{ °C}$ wird eine vergleichbar große Adsorptionsleistung wie bei 20 °C erzeugt. Dies weist einen Unterschied zum

Einzel-Komponentensystem bei $T = 50\text{ °C}$ auf, wo eine Abnahme der charakteristischen Größen beobachtet wurde.

Tabelle 3.1-8: Charakterisierung der Mehrkomponenten-Adsorption von Ni^{2+} , Co^{2+} und $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (Galvaniklösung) an dem Adsorbens HSU 331 bei $T = 20\text{ °C}$ sowie $T = 50\text{ °C}$ ($\text{pH}_0 = 3,5$)

Adsorbens	Adsorptiv	T = 20°C		T = 50°C	
		Affinität K_L [L/ $\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$]	Maximale Beladung q_{max} [$\mu\text{mol}_{\text{Me}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$]	Affinität K_L [L/ $\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$]	Maximale Beladung q_{max} [$\mu\text{mol}_{\text{Me}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$]
HSU 331	Ni^{2+}	$1,9 \cdot 10^{-2}$	0,68	$2,1 \cdot 10^{-2}$	0,70
	Co^{2+}	$1,6 \cdot 10^{-2}$	0,038	$1,7 \cdot 10^{-2}$	0,044
	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	0,015	$2,3 \cdot 10^{-6}$	0,018

Die Parameterkombination von einem schwach sauren pH-Wert und einer erhöhten Temperatur von 50 °C scheint temperaturstabilere Komplexe als bei einem stärker sauren pH-Wert und $T = 50\text{ °C}$ zu erzeugen, was für den Einsatz im Galvanikprozess von Vorteil ist.

3.1.2 Regeneration

Für eine effiziente Wertstoffrückgewinnung ist neben der eigentlichen selektiven Adsorption der Regenerationsprozess der Adsorbentien essentiell. In der Abbildung 3.1-1 ist die Desorptionseffizienz für Ni^{2+} bzw. Co^{2+} für Desorptionslösungen mit unterschiedlichen pH-Werten für zwei Adsorptions-/Desorptions-Zyklen für eine Anfangskonzentration der Adsorption von $0,15\text{ g}_{\text{Me}^{2+}}/\text{L}$ gegenübergestellt. Ni^{2+} wird über beide Zyklen für die pH-Werte 0,5 bis $-0,3$ ($0,32$ bis 2 M HNO_3) vollständig von dem Adsorbens HSU 331 desorbiert. Die H_3O^+ -Konzentration muss somit mindestens $0,32\text{ mol/L}$ (respektive $\text{pH} = 0,5$) entsprechen, um die gebildeten Ni^{2+} -Ligand-Komplexe zu destabilisieren. Co^{2+} wird hingegen bereits bei einem pH-Wert von 1,0 nahezu vollständig (95 bis 98 %) abgetrennt.

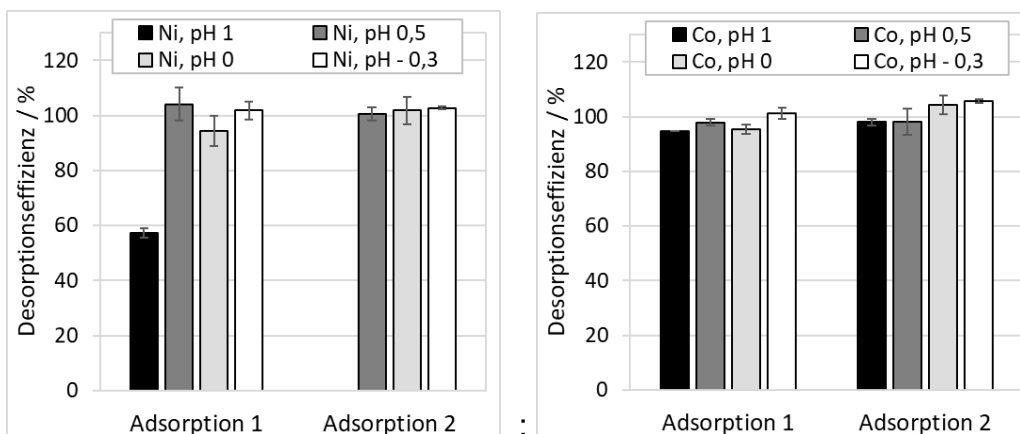


Abbildung 3.1-1: Desorptionseffizienz für Ni^{2+} (links) und Co^{2+} (rechts) von HSU 331 in Abhängigkeit verschiedener HNO_3 -konzentrierter Desorptionslösungen und Adsorption/Desorption-Zyklen bei $T = 20\text{ °C}$

Innerhalb der Fehlergrenzen können im 2. Adsorptionszyklus ähnliche Gleichgewichtsbeladungen wie nach der 1. Adsorption für Ni^{2+} bzw. Co^{2+} erreicht werden. Damit wird gezeigt, dass durch die Behandlung der Adsorbentien mit sehr sauren Lösungen (pH

1,0 bis -0,3) die Adsorbens-Stabilität erhalten bleibt und die Adsorbentien zur mehrmaligen Adsorption geeignet sind.

3.2 Dynamische Betriebsweise

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Einzelkomponenten-Systeme sowie der Einfluss der Konkurrenzadsorption von Zwei- und Mehrkomponenten-Systemen zwischen Ni^{2+} -, Co^{2+} - und der komplexen $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Matrix an den in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen charakterisierten Adsorbentien HSU 331 und HSU 332 in der dynamischen Betriebsweise vorgestellt und diskutiert.

3.2.1 Einzelkomponenten-System

Im Einzelkomponenten-System wird die DBK von Ni^{2+} mit der Anfangskonzentrationen von $10.000 \mu\text{mol}_{\text{Ni}^{2+}}/\text{L}$ an den Adsorbentien HSU 331 und HSU 332 untersucht. Die Experimente für die Einzelkomponenten-Systeme erfolgen bei $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ und unterstützen die Auswahl eines geeigneten Adsorbens und die Validierung der Ergebnisse aus den diskontinuierlichen Versuchen (Abschnitt 3.1.1).

Die ermittelten Kurvenverläufe zum Verweilzeitverhalten und dem Durchbruch von HSU 331 und HSU 332 bei einer Temperatur von $20 \text{ }^\circ\text{C}$ sind in Abbildung 3.2-1 dargestellt. Die relative Konzentration der DBK für die adsorptive Schwermetall-Abtrennung an HSU 331 zeigt nach 20 min Versuchszeit einen steilen Anstieg. Der Anstieg der DBK flacht mit zunehmender Versuchszeit ab und nach einer Versuchszeit von 60 min erreicht die Ablaufkonzentration den Wert von 90 % der Zulaufkonzentration. Bei der DBK von HSU 332 ist deutlich zu erkennen, dass der Durchbruch wesentlich früher beginnt. Bereits nach 2 min steigt die DBK steil an. Nach 18 min erreicht die Ablaufkonzentration den Wert von 90 % der Zulaufkonzentration.

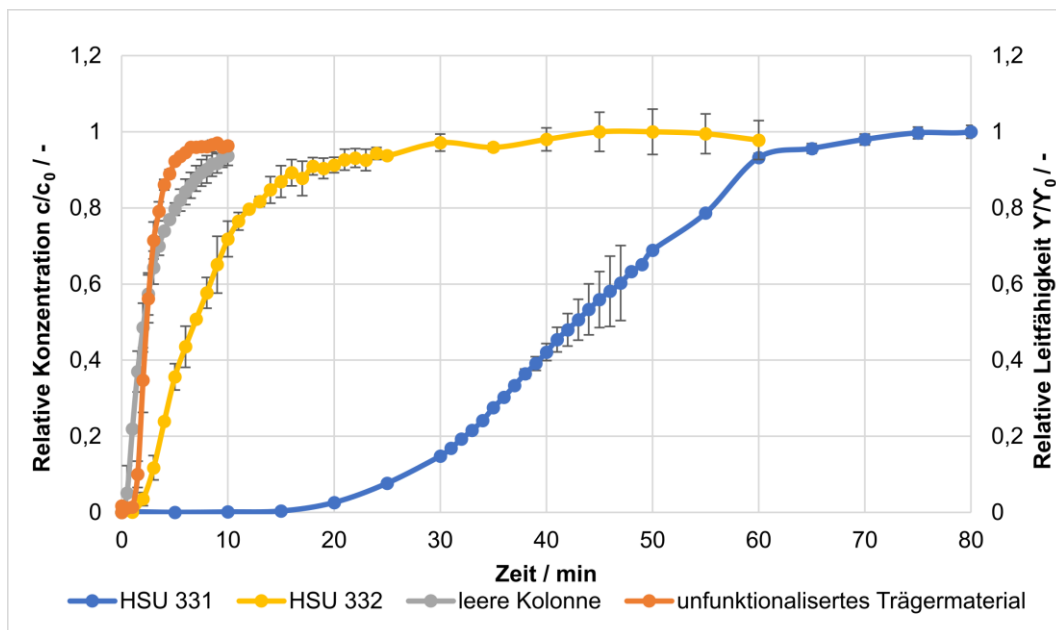


Abbildung 3.2-1: Ergebnis Verweilzeit und Durchbruchskurve Ni^{2+} -Lösung $10.000 \mu\text{mol}_{\text{Ni}^{2+}}/\text{L}$ an HSU 331 und HSU 332 bei $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Die gesamten adsorbierten Stoffmengen ergeben sich zu $249 \mu\text{mol Ni}^{2+}$ auf HSU 331 und zu $78,9 \mu\text{mol Ni}^{2+}$ auf HSU 332. Daraus resultiert eine Beladung für HSU 331 von $0,83 \mu\text{mol}_{\text{Ni}^{2+}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$ und für HSU 332 auf $0,33 \mu\text{mol}_{\text{Ni}^{2+}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$.

Der Vergleich der für HSU 331 und HSU 332 ermittelten DBK zeigt, dass bei gleichen Rahmenbedingungen der Beginn des Durchbruches der Schwermetalle Ni^{2+} beim Adsorbens HSU 332 deutlich früher erfolgt und dementsprechend die Beladung über die Zeit deutlich geringer ausfällt im Vergleich zu dem Adsorbens HSU 331. Aufgrund dieser Ergebnisse kann die Erkenntnis aus dem Abschnitt 3.1.1 bestätigt werden, dass Adsorbens HSU 331 für einen späteren industriellen Einsatz das deutlich geeignetere ist. Deshalb werden die weiterführenden Versuche ausschließlich mit dem Adsorbens HSU 331 durchgeführt.

3.2.2 Zweikomponenten-System

Um einen zeitnahen Durchbruch im Zweikomponenten-System zu realisieren, erfolgten die ersten Versuche mit einer salpetersauren Lösung mit pH 3,5 mit Ni^{2+} und Co^{2+} mit einer Konzentration von jeweils $10.000 \mu\text{molMe}_2/\text{L}$ an der in Abschnitt 2.2.3 aufgeführten Versuchsanlage.

Zuerst wurde die DBK bei einer Temperatur von $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. Abbildung 3.2-2 zeigt einen Ausschnitt der Messwerte bis zum vollständigen Durchbruch des Adsorbens HSU 331. Zu erkennen sind zwei Retentionszeiten von Ni^{2+} und Co^{2+} . Zunächst werden Ni^{2+} und Co^{2+} gleich stark adsorbiert und der erste Durchbruch findet zeitgleich bei 7 min statt. Jedoch ist der Durchbruch von Co^{2+} deutlich steiler als der von Ni^{2+} . Zu diesem Zeitpunkt sind knapp 50 % der Liganden des Adsorbens HSU 331 belegt. Nachfolgend sinkt die adsorbierte Stoffmenge von Co^{2+} und die von Ni^{2+} steigt an. Nach 26 min sind etwa 90 % der Liganden des Adsorbens HSU 331 belegt und es kommt zu einer Verdrängungsdesorption des schwächer adsorbierten Co^{2+} . Die Ablaufkonzentration von Co^{2+} ist größer als die Zulaufkonzentration. Die $\text{Co}^{2+}/\text{HSU 331}$ -Ligand-Komplexe werden zu Gunsten der Bildung von stabileren $\text{Ni}^{2+}/\text{HSU 331}$ -Ligand-Komplexen aufgelöst. Aufgrund der Verdrängung von Co^{2+} ist eine Selektivität gegenüber Ni^{2+} erkennbar.

Nach 50 min erreicht die Ablaufkonzentration von Ni^{2+} den Wert von 90 % der Zulaufkonzentration. Über die einzelnen Fraktionen ergibt sich eine adsorbierte Stoffmenge von $285 \mu\text{mol Ni}^{2+}$ und $144 \mu\text{mol Co}^{2+}$. Daraus resultiert eine Beladung von $0,95 \mu\text{mol}_{\text{Ni}^{2+}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$ und von $0,48 \mu\text{mol}_{\text{Co}^{2+}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$ am Adsorbens HSU 331 bei einer Temperatur von $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. Eine Beladung $> 1 \mu\text{mol}_{\text{Me}^{2+}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$ lässt vermuten, dass Ni^{2+} neben den stabilen 6-fach koordinierten Chelat-Komplexen auch schwächere weniger hoch koordinierte Komplexe mit den Liganden von HSU 331 ausbilden kann, sodass pro Ligand mehr als ein Adsorptiv koordinieren kann. Weiter sind höhere Beladungen in der dynamischen Betriebsweise als im Batch Versuch möglich, da stetig Versuchslösung mit der Eingangskonzentration dem Adsorbens zugegeben wird und damit der Konzentrationsgradienten stets sehr hoch ist. Folglich ist das Adsorptiv- zu Ligandverhältnis höher als im Gleichgewichtsversuch.

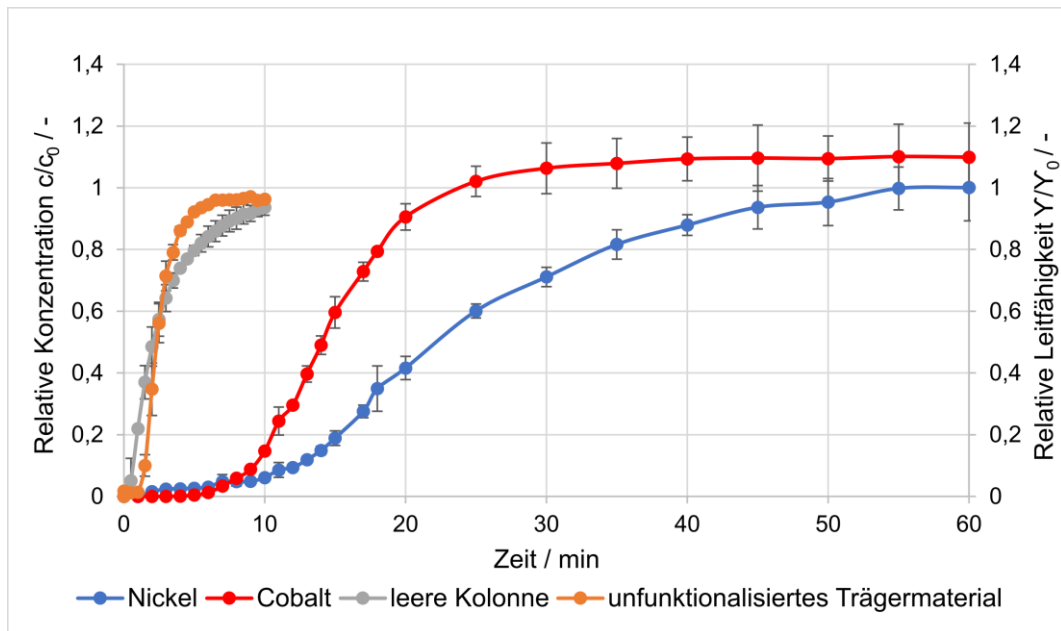


Abbildung 3.2-2: Ergebnis Verweilzeit und Durchbruchskurve Versuchslösung $10.000 \mu\text{mol}_{\text{Ni}^{2+}}/\text{L}$ und $10.000 \mu\text{mol}_{\text{Co}^{2+}}/\text{L}$ an HSU 331 $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Abbildung 3.2-3 zeigt einen Ausschnitt der Messwerte bis zum vollständigen Durchbruch des Adsorbens HSU 331 bei $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$. Hier bilden sich, wie auch bei $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, zwei Retentionszeiten zwischen Ni^{2+} und Co^{2+} aus. Es ist zu erkennen, dass der Durchbruch von Co^{2+} wie auch bei einer $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ nach 7 min stattfindet, dafür aber deutlich steiler verläuft. Auch hier waren zu diesem Zeitpunkt knapp 50 % der Liganden des Adsorbens HSU 331 belegt. Nach 14 min sind knapp 90 % der Plätze am Adsorbens HSU 331 belegt und es findet, analog zu den Ergebnissen bei den Versuchen bei $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, aufgrund der Selektivität zwischen Ni^{2+} und Co^{2+} eine Verdrängungs-desorption des schwächer adsorbierten Co^{2+} statt.

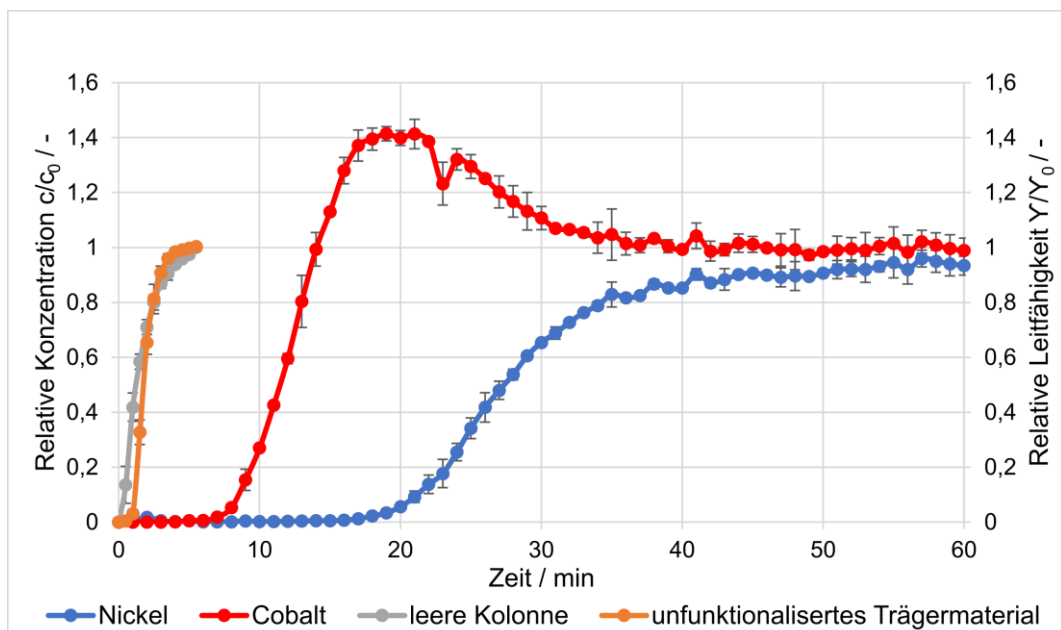


Abbildung 3.2-3: Ergebnis Verweilzeit und Durchbruchskurve Versuchslösung $10.000 \mu\text{mol}_{\text{Ni}^{2+}}/\text{L}$ und $10.000 \mu\text{mol}_{\text{Co}^{2+}}/\text{L}$ an HSU 331 $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$

Nach 36 min erreicht die Ablaufkonzentration von Co^{2+} die Ausgangskonzentration. Ni^{2+} kann aufgrund der aufgelösten Co^{2+} /HSU 331-Ligand-Komplexe weiter ange-bunden werden. Erst nach 20 min findet ein steiler Anstieg der DBK von Ni^{2+} statt. Nach 50 min erreicht die Ablaufkonzentration von Ni^{2+} den Wert von 90 % der Zulaufkonzentration. Bei einer Temperatur von $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ ergibt sich eine adsorbierte Stoffmenge von $306\text{ }\mu\text{mol Ni}^{2+}$ und $51,7\text{ }\mu\text{mol Co}^{2+}$, die im Vergleich zu den Versuchen bei $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ zu ähnlicher Beladung von Ni^{2+} in Höhe von $1,02\text{ }\mu\text{mol}_{\text{Ni}^{2+}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$, jedoch zu einer geringeren Beladung von Co^{2+} in Höhe von $0,17\text{ }\mu\text{mol}_{\text{Co}^{2+}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$ an HSU 331 führt.

3.2.3 Mehrkomponenten-System

Im Mehrkomponenten-System wurde neben dem Einfluss der Konkurrenzadsorption zwischen Ni^{2+} , Co^{2+} und $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ die dynamische Adsorption in einer realen Galvaniklösung untersucht.

Der Verlauf in Abbildung 3.2-4 der DBK von $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ zeigt bereits kurz nach Versuchsbeginn einen starken Anstieg. Nach 5 min entspricht die Ausgangs- der Eintrittskonzentration. Wie im Abschnitt 3.1.1 erläutert, ist die Affinität von $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ an HSU 331 sehr gering und es liegt keine nennenswerte Adsorption von $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ vor. Die adsorbierte Stoffmenge beträgt $11,2\text{ }\mu\text{mol } [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ von insgesamt $323,0\text{ }\mu\text{mol}$ aufgebrachtem $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Die max. Beladung beträgt $0,037\text{ }\mu\text{mol}_{\text{Au}^+}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$.

Die Konzentration von Co^{2+} beginnt nach 47 min durchzubrechen, nach 65 min kommt es zu einer Verdrängungsdesorption, die bis zum Ende des Versuches anhält. Nach 73 min erreicht die Co^{2+} -Konzentration einen Höchstwert, der dem 2,5-fachen der Eingangskonzentration entspricht. Die DBK von Ni^{2+} beginnt nach 50 min zu steigen. Nach 100 min entspricht die Austrittskonzentration am Adsorberausgang 90 % der Eingangskonzentration.

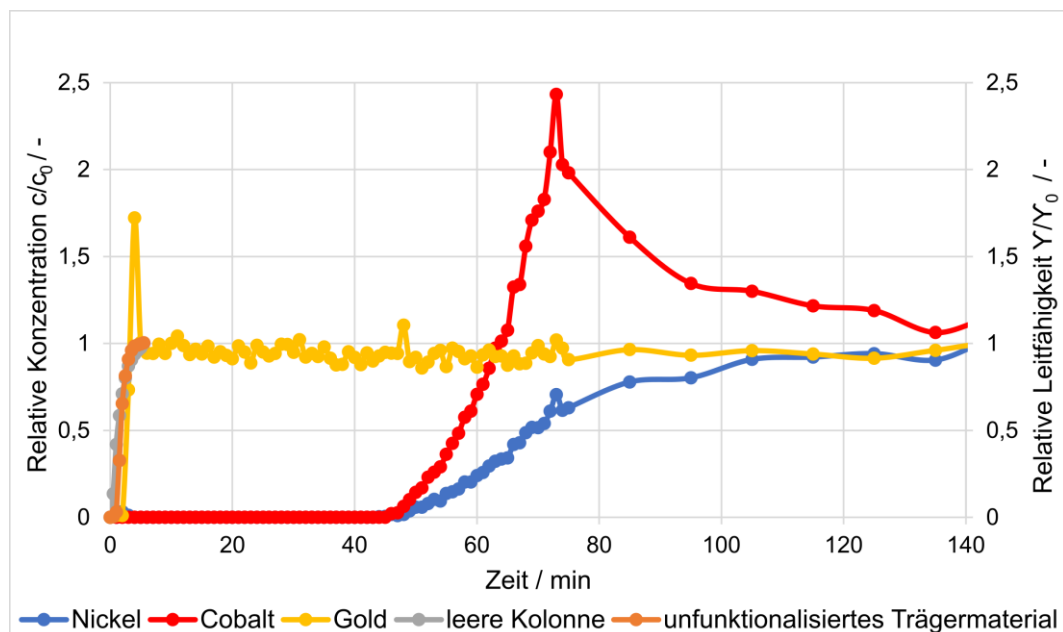


Abbildung 3.2-4: Ergebnis Durchbruchkurve reale Galvaniklösung $3.333\text{ }\mu\text{mol}_{\text{Ni}^{2+}}/\text{L}$ und $1.000\text{ }\mu\text{mol}_{\text{Co}^{2+}}/\text{L}$ an HSU 331 $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$

Die DBK von Ni^{2+} und Co^{2+} verhalten sich ähnlich wie in den Versuchen zu dem Zweikomponenten System. Das schwächer adsorbierende Co^{2+} wird wieder von den stabileren Ni^{2+} -Komplexen verdrängt. Die Kombination aus einem stabilen pH-Wert von 4,0, aufgrund der in der industriellen Galvaniklösung enthaltenen Pufferkomponenten, und einer Temperatur von $T = 50\text{ °C}$ erzeugen einen stabileren Co^{2+} /HSU 331-Ligand-Komplex. Co^{2+} kann demnach länger zurückgehalten werden. Aufgrund des stabileren Co^{2+} -Komplexes können weniger aktive Zentren freigegeben werden, was zu einer geringeren Beladung von Ni^{2+} führt. Eine Selektivität zwischen Ni^{2+} und Co^{2+} liegt dennoch vor. Insgesamt kann bei dem Mehrkomponenten-Versuch eine Stoffmenge von $220\text{ }\mu\text{mol Ni}^{2+}$ und $40,5\text{ }\mu\text{mol Co}^{2+}$ adsorbiert werden. Daraus resultierte eine Beladung von $0,73\text{ }\mu\text{molNi}^{2+}/\mu\text{molLigand}$ und von Co^{2+} von $0,14\text{ }\mu\text{molCo}^{2+}/\mu\text{molLigand}$ an HSU 331.

Aufgrund der hohen Beladung in den kontinuierlichen Versuchen sind lange Standzeiten und hohe Ausnutzungsgrade zu erkennen. Im Zweikomponenten-System kommt es aufgrund der Selektivität zwischen Ni^{2+} und Co^{2+} am Adsorbens HSU 331 zu einer Verdrängungsdesorption. Die Temperatur hat keinen Einfluss auf die Beladungshöhe, jedoch auf die Beladungsgeschwindigkeit, die bei $T = 50\text{ °C}$ deutlich ansteigt. Im Mehrkomponentensystem in einer industriellen Galvaniklösung kann ein ähnlicher Durchbruchkurvenverlauf von Ni^{2+} und Co^{2+} erreicht werden. Das $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ bricht bereits kurz nach Versuchsbeginn durch, was zu einer sehr geringen Beladung mit $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ am Adsorbens HSU 331 führt. Aufgrund der sehr geringen Beladung mit $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ und der Verdrängungsdesorption aufgrund der Selektivität zwischen Ni^{2+} und Co^{2+} sind die Prozessbedingungen optimal für den kontinuierlichen Einsatz des Adsorbens HSU 331.

3.3 Prozessgestaltung (Basic Design)

3.3.1 Prozessvariante 1

Als Prozessvariante zur klassischen Prozessführung in der Goldbeschichtung (vergleiche Abschnitt 4.3 im Abschlussbericht) wird hier eine mögliche Prozessgestaltung vorgestellt, die in Abbildung 3.3-1 dargestellt ist. In diesem Prozesswasseraufarbeitungsprozess wird am Ende jedes Elektrolytbades in einem kontinuierlichen Bypassstrom die Elektrolyt-Lösung über einen Adsorber (A) geleitet, um Ni^{2+} daraus zu entfernen. Anschließend wird diese Galvanisier-Lösung dem Bad wieder zugeführt. Dabei erfolgt ggf. eine zusätzliche Aufgabe der industriellen Galvaniklösung, um die Prozesskonzentrationen der auf das Werkstück aufzubringenden Analyte im Bad aufrechtzuerhalten. Da, wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, dass Adsorbensmaterial den pH-Wert in Anwesenheit der Prozesslösung durch die Pufferwirkung kaum beeinflusst, ist nur eine geringe pH-Wert-Justierung erforderlich. Der Adsorber trennt Ni^{2+} aus der Elektrolytlösung ab, sodass die Standzeit des Prozesswassers deutlich verlängert werden kann.

Variante 1: Prozessführung mit selektiver Adsorption

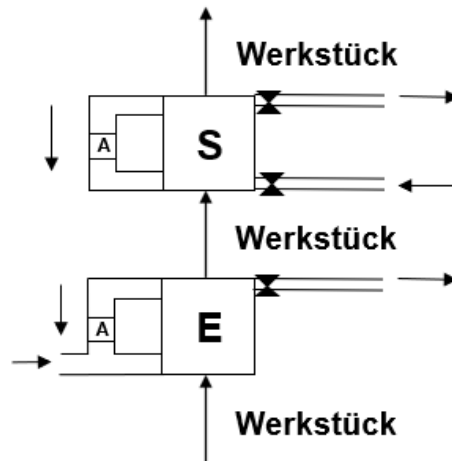


Abbildung 3.3-1 Eine alternative innovative Prozessführung im Goldbeschichtungsprozess

Durch die vollständige Eliminierung von Ni^{2+} werden weniger Gold-Ionen benötigt, um qualitativ hochwertige Goldschichten zu erzielen, was Produktionskosten einsparen kann. Gleichzeitig erfolgt durch die Regeneration des Adsorbers die Rückgewinnung des Wertstoffes Ni^{2+} in hochreiner Form. Optional sieht die mögliche Prozessgestaltung vor, im kontinuierlichen Bypassstrom einen Adsorber am Spülbecken zu betreiben. Dadurch kann im Spülbecken ebenfalls Ni^{2+} durch einen Adsorber abgetrennt werden. Hierdurch erfolgt ausschließlich eine Wertstoffrückgewinnung und keine Spülwasserverringerung. Der Austausch des beladenen Adsorberfestbettes durch ein frisch regeneriertes Bett sollte kurz vor dessen Durchbruch der zulässigen Grenzkonzentration erfolgen.

3.3.2 Betriebsweisen

Insgesamt sind zwei Betriebsweisen der vorgestellten Prozessgestaltung möglich. Im Rahmen der ersten Betriebsweise wird der Adsorber ständig betrieben, unabhängig von der Ni^{2+} -Konzentration im Elektrolyt-/Galvanikbad. Dies ist möglich, da die erzielten Ergebnisse aus den Abschnitten 4.1.3 und Abschnitt 4.2.3 im ausführlichen Abschlussbericht zeigen, dass Ni^{2+} sowohl im Unterschuss, als auch im Überschuss im Verhältnis zur Co^{2+} -Konzentration selektiv an das Adsorbens HSU 331 angebunden werden kann. Eine weitere Betriebsweise wäre, dass der Adsorber erst kurz bevor der angegebene Grenzwert im Elektrolyt- bzw. Spül-Bad erreicht wird, betrieben wird. Das hat zur Folge, dass das Adsorptiv- zu Ligandverhältnis im Vergleich zu der ersten Betriebsweise höher ist und somit eine größere Beladung an das Adsorbens erzielt werden kann, was zu einem hohen Ausnutzungsgrad des Adsorbens HSU 331 führt. Für diese Prozessführung ist eine sichere Steuerungstechnik erforderlich.

4 Zusammenfassung

In einem durchgeführten Screening qualifizierten sich die Adsorbentien HSU 331 und 332 für weitere Untersuchungen zur Prozessentwicklung. Diese weisen sowohl bei $T = 20\text{ °C}$ als auch bei $T = 50\text{ °C}$ und einem pH-Wert von 3,5 eine hohe adsorptive Trennleistungen auf und bewirken eine pH-Wert-Verschiebung ins saurere Milieu (Adsorbens HSU 332 erst bei Konzentrationen von etwa $1000\text{ }\mu\text{mol/L}$), sodass Fällungsreaktionen vermieden werden und eine adsorptive Anbindung zur Stofftrennung gewährleistet ist. Gleichgewichtsuntersuchungen bringen eine Selektivität zwischen HSU 331 und Ni^{2+} entgegen Co^{2+} hervor, was für HSU 332 nicht zutrifft, sodass ausschließlich HSU 331 weiter analysiert wurde. Desorptionsuntersuchungen zeigen, dass das Adsorbens HSU 331 vollständig bei einem pH-Wert von 0,5 desorbiert werden kann und somit eine vollständige Wertstoffrückgewinnung und die Regeneration des Adsorbens garantiert wird.

Durchbruchskurven mit dem Adsorbens HSU 331 ($\text{pH} = 3,5$; $T = 20\text{ °C}$) bestätigen die hohen Trennleistungen aus den diskontinuierlichen Untersuchungen. Zudem zeigt die große erzielte Beladung einen hohen Ausnutzungsgrad sowie eine lange Standzeit des Adsorberfestbetts. In den kontinuierlichen Zweikomponenten-Versuchen kann gezeigt werden, dass es am Adsorbens HSU 331, aufgrund der Selektivität zwischen Ni^{2+} und Co^{2+} zu einer Verdrängungsdesorption des schlechter adsorbierende Co^{2+} kommt. Die Temperatur hat keinen Einfluss auf die Beladungshöhe, jedoch auf die Beladungsgeschwindigkeit, die bei $T = 50\text{ °C}$ deutlich ansteigt.

Die Versuche mit einer industriellen Prozesslösung bringen hervor, dass die Durchbruchskurven von Ni^{2+} und Co^{2+} einen ähnlichen Verlauf wie im Zweikomponentensystem aufweisen, sodass die veränderte Elektrolyt-Matrix das Adsorptionsverhalten nicht merklich beeinflusst. Im Labormaßstab und der dort verwendeten Auslegung des Adsorbers konnte gezeigt werden, dass bis zum Erreichen des Grenzwertes von $200\text{ mg}_{\text{Ni}}$ im System 1:1 ($10.000\text{ }\mu\text{mol/L}$ Nickel: $10.000\text{ }\mu\text{mol/L}$ Cobalt) bei $T = 50\text{ °C}$ eine Trennleistung von 100 % der Stoffmenge von Nickel zurückgehalten werden kann, sodass kein Austausch des Prozesswassers nötig ist.

Folglich sind die Prozessbedingungen optimal für den kontinuierlichen Einsatz des Adsorbens HSU 331. Durch die hohe Trennleistung und die erzielte Selektivität gegenüber Ni^{2+} ist eine Standzeitverlängerung der Galvanikbäder und eine Minimierung der Prozessabwässer je nach vorgestellter Betriebsweise im Labormaßstab von mindestens 72 % gewährleistet. Bei optimaler Auslegung des Adsorbers im realen Betrieb sind höhere Rückhaltungen möglich. Zusätzlich kann die Einlagerung von Nickel in die aufzubringende Goldschicht durch Verwendung einer Galvanikprozess begleitenden adsorptiven Ni^{2+} -Entfernung vermieden werden, wodurch dünnere qualitativ hochwertigere Goldschichten produziert werden, was Produktionskosten einspart.

Literaturverzeichnis

1. N. Kanani, *Galvanotechnik: Grundlagen, Verfahren und Praxis einer Schlüsseltechnologie*. Carl Hanser Verlag, München, 2020.
2. *Galvanische Oberflächenbeschichtung*, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, 2013.
3. L. J. Durney, *Electrochemical and Chemical Deposition*. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
4. M. Reid, J. Punch, G. Grace, L. F. Garfias, S. Belochapkin, *Corrosion Resistance of Copper-Coated Contacts*. Journal of the Electrochemical Society, 2006, 153, p. 513-517.
5. R. Martens, M.G. Pecht, *An Investigation of the Electrical Contact Resistance of Corroded Pore Sites on Gold Plated Surfaces*. IEEE Transactions on Advanced Packaging, 2000, 23, p. 561-567.
6. F. Fu, Q. Wang, *Removal of Heavy Metallions from Wastewaters: A Review*. Journal of Environmental Management, 2011, 92, p. 407-418.
7. F. Kriese, H. Horn, S. Lassen, *A Pitfall in Heavy Metal Separation with Amino-modified Silica Adsorbents*. ChemistryOpen, 2022, 11, DOI: 10.1002/open.202200034.