

**Abscheidung von Nickel und anderen Schwermetallen
bei der Reinigung von Zinksulfatlösungen
durch Zementation mit Zinkstaub**

Von der Fakultät für Maschinenwesen der
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Oliver Groß

aus

Marl

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Michael Modigell

apl. Prof. Dr.-Ing. Ihsan Barin

Tag der mündlichen Prüfung: 30.01.2007

„Gott gibt Glück, aber der Mensch muss es ergreifen!“

Adolph Kolping

Für meine Familie

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als Produktionsleiter der Zinksulfatanlage der Grillo-Werke AG, Duisburg. Die experimentellen Untersuchungen wurden im Forschungs- und Entwicklungslabor sowie im großtechnischen Betrieb der Zinksulfatproduktion der Grillo-Werke AG durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Michael Modigell vom Institut für Verfahrenstechnik der RWTH Aachen für die freundliche Unterstützung der Arbeit, die vielen wertvollen Ratschläge und die Übernahme des Referates.

Herrn Professor Ihsan Barin danke ich für die intensive Betreuung der Arbeit und die Übernahme des Koreferates. Durch seine fachliche Unterstützung sowie die vielen wertvollen Diskussionen (auch an heißen Sommertagen) hat er mich, einen durch die betriebliche Praxis geprägten Ingenieur, immer wieder auf den „Pfad der Wissenschaft“ zurückgeführt und somit entscheidend zum Gelingen der Arbeit beigetragen. Sein mir entgegengebrachtes Vertrauen hat mich stets motiviert.

Herrn Professor Walter Michaeli danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Der Grillo-Werke AG danke ich in Person des Vorstandsvorsitzenden Herrn Ulrich Grillo für die Förderung und fortwährende Unterstützung der Arbeit. Ohne den Rückhalt im Unternehmen, wäre die Arbeit nur schwer zu realisieren gewesen.

Ein ganz besonderer Dank geht an das Mitglied des Vorstandes Herrn Klaus Driemel und den Leiter des Geschäftsbereichs Chemie Herrn Dr. Klaus Bunthoff, die mich menschlich geprägt, beruflich stets gefördert und zur Durchführung der Arbeit inspiriert haben.

Dem Leiter Forschung und Entwicklung Herrn Dr. Ingo Biertümpel gilt mein ganz großer Dank für die inhaltliche und experimentelle Betreuung der Arbeit. Mit seinem nimmermüden Engagement, als ginge es um die eigene Promotion, hat er am erfolgreichen Abschluss der Arbeit maßgeblichen Anteil. Danke Ingo!

Den Herren Hans-Dieter Kutta und Harald Hoffmann danke ich für ihre Unterstützung bei den Betriebs- und Laborversuchen sowie der CHEMAD GmbH für die Durchführung der Analysen.

Bei Herrn Frank Kostanowicz bedanke ich mich für die Erstellung der in dieser Arbeit enthaltenen CAD-Zeichnungen.

Frau Andrea Luy danke ich für die gewissenhafte Durchsicht der Arbeit und verleihe ihr nachträglich den Titel „Diplom-Chemikerin h. c.“.

Frau Anna Maria Rohe gilt mein Dank für ihre redaktionelle Unterstützung während dieser Arbeit.

Ein weiterer Dank geht an alle Mitarbeiter der Zinksulfatanlage sowie die vielen, vielen nicht namentlich genannten Kolleginnen und Kollegen der Grillo-Werke AG, die mir durch ihr entgegengebrachtes Interesse an der Arbeit ein ständiger Antrieb waren.

Im gleichen Sinne danke ich Herrn Dr. Josef Markett, der mir schon bei der Findung eines geeigneten Promotionsthemas behilflich war und im weiteren Verlauf der Arbeit mit so manch amüsanten Anekdote aus seiner eigenen Promotions(leidens)zeit geholfen hat, das ein oder andere Tief zu durchstehen.

Ein besonderer Dank gilt meinem Arbeitskollegen und „Leidensgenossen“ Jochen Schulte, der im Sommer 2003 gleichzeitig mit mir das „Projekt“ Promotion anging und ebenfalls kurz davor steht, dieses erfolgreich abzuschließen.

Danken möchte ich auch den Herren Günter Hofmann, Dr. Uwe Ranke, Dirk von den Berken, Erhard Freier, Dietmar Scholz und Hans Dieter Kutta von der Gea Messo GmbH, die in den vergangenen 11 ½ Jahren ständige Wegbegleiter meiner beruflichen Tätigkeit bei der Grillo-Werke AG waren. Im Verlauf der gemeinsamen Projekte habe ich dabei (insbesondere in den ersten Berufsjahren als junger, unerfahrener Ingenieur) nicht nur viel lernen können, sondern die Zusammenarbeit hat mir auch immer sehr viel Spaß gemacht, was mir ebenso wichtig ist.

Nicht zuletzt danke ich meinen Eltern, die mich auf meinem bisherigen Weg stets unterstützt haben und mir ein Vorbild sind, sowie meiner ganzen Familie, die mir viel bedeutet. Danke Sabine und Gaby, Thomas und Micha, Kati, Franzi, Laura und Tobi!

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Die Herstellung von Zinksulfat	5
2.1	Eigenschaften und Verwendung	5
2.2	Herstellungsverfahren für Zinksulfat.....	6
2.3	ZnSO ₄ -Gewinnung nach dem Grillo-Verfahren	7
3	Der Zementationprozess	15
3.1	Historie	15
3.2	Grundlagen der Zementation	16
4	Elektrochemie der Zementation	18
4.1	Thermodynamische Grundlagen	18
4.2	Elektrodenkinetik.....	30
5	Literaturmitteilungen zur Zementation	38
6	Experimenteller Teil	51
6.1	Allgemeines.....	51
6.2	Betriebsversuche	54
6.3	Laborversuche	58
7	Versuchsergebnisse	61
7.1	Versuchsparameter	61
7.2	Zeitlicher Verlauf der Zementation	69
7.3	Kinetik der Nickelabscheidung	76
7.3.1	<i>Einfluss von Pb, Cd und Cu auf die Ni-Zementation</i>	79
7.3.2	<i>Geschwindigkeit der Ni-Zementation</i>	82
7.3.3	<i>Temperaturabhängigkeit der Ni-Zementation</i>	87
7.3.4	<i>Einfluss des Zinkstaub/Metall-Mengenverhältnisses a°</i>	89
7.3.5	<i>H₂-Entwicklung</i>	94

7.3.6	<i>Zementatrückführung</i>	95
7.3.7	<i>Vergleich Labor-/Betriebsversuche</i>	98
7.3.8	<i>Bedeutung für die betriebliche Praxis</i>	100
8	Thermodynamische Rechnungen zur Zementation	101
8.1	Grundlagen und Voraussetzungen.....	101
8.2	Ergebnisse	103
9	Zusammenfassung	114
	Anhang	118
	Index der Bezeichnungen	127
	Literaturverzeichnis	131

1 Einleitung und Zielsetzung

Zum Schutz der Umwelt werden für die Schwermetallgehalte in Wirtschaftsgütern enge Grenzen gesetzt. Dies gilt insbesondere für die Schwermetalle Blei und Cadmium [1].

Die EU und die USA sind dabei, hierzu neue Richtlinien festzulegen. Damit verbunden sind Strategien zur Minderung von Schwermetalleinträgen notwendig, die an der Quelle ansetzen müssen. Untersuchungen haben gezeigt, dass ein bedeutender Eintragspfad für die Schwermetalle die in der Landwirtschaft in großen Mengen eingesetzten Dünge- und Futtermittel sowie deren Zusatzstoffe darstellen [2].

In der allgemeinen Diskussion über Umweltgifte wird häufig der Eindruck erweckt, dass Schwermetalle eine klar definierte und einheitliche Stoffklasse darstellen. Auch in der wissenschaftlichen Literatur wird der Begriff „Schwermetalle“ meist sehr pauschal verwendet. Oft werden Schwermetalle als die Metalle definiert, deren Dichte mehr als $4 - 5 \text{ g/cm}^3$ beträgt. Diese Definition ist jedoch wenig hilfreich, um Schwermetalle hinsichtlich ihrer biologischen Relevanz zu bewerten.

Zink z. B. ist neben den Grundbausteinen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor und Schwefel im lebenden Organismus das am meisten verbreitete Element, sowohl was die Konzentration in den verschiedensten Organen als auch was die Vielzahl der biologischen Funktionen betrifft. Als Bestandteil und Kofaktor von mehr als 300 Enzymen spielt Zink eine Schlüsselrolle für zahlreiche biochemische Vorgänge. So sind bis heute über 200 biochemische Prozesse bekannt, an denen Zink beteiligt ist. Die überragende Bedeutung des Zinks als essenzielles Spurenelement für den menschlichen und tierischen Organismus ist aber erst in den letzten Jahrzehnten erkannt worden.

Der Beginn der Zinktherapie und der regelmäßigen Zinksubstitution beim Tier begann 1955, als Tucker und Salmon erstmals das Krankheitsbild der Parakeratose beim Schwein beschrieben, welche durch Zinkmangel verursacht wird und durch Zinksubstitution geheilt werden kann [3]. 1963 machten Prasad et al. eine für den Zinkstoffwechsel beim Menschen wichtige Beobachtung. Sie konnten

bei Kindern und Jugendlichen der ärmeren Bevölkerungsschichten im Iran erstmalig einen Zinkmangel, verursacht durch Fehlernährung, diagnostizieren. Durch eine nachfolgende Zinksubstitution konnten alle Symptome innerhalb weniger Monate beseitigt werden [4]. Die steigende Nachfrage an Zinksulfat und die zunehmende Bedeutung von Zink als Spurenelement für die menschliche Gesundheit unterstreicht auch die Kernaussage „Die Hälfte der Weltbevölkerung leidet unter Zinkmangel“, die zum Abschluss der von der International Zinc Association im Juni 2000 in Stockholm veranstalteten Tagung „Zinc and Human Health“ getroffen wurde [5].

Bei der Herstellung von Zinksulfat, dem wichtigsten Zinksalz, durch Laugung von recycelten zinkhaltigen Sekundärmaterialien (weltweit werden heute etwa 80 % der Zinkprodukte nach Ablauf ihrer Lebensdauer recycelt [6]) muss man stets davon ausgehen, dass diese zinkhaltigen Vorstoffe häufig Blei und Cadmium sowie weitere Schwermetalle enthalten.

Ein entscheidender Prozess in der Herstellung von Zinksulfat ist daher die Abtrennung dieser Metalle. Das dabei am häufigsten angewendete Verfahren ist die Zementation der Schwermetalle aus ZnSO_4 -Lösungen mit Zinkstaub.

Das in den letzten Jahren zunehmende Interesse an der Zementation beruht auch auf den zunehmenden Qualitätsanforderungen in anderen Anwendungsgebieten von Zinksulfat. Beispielsweise dürfen in der Textilindustrie, wo Zinksulfat bei der Viskoseherstellung den Fällbädern zugesetzt wird, nur solche Fasern und Hilfsmittel verarbeitet werden, die im Sinne des Öko-Tex-Standards 100 und des derzeitigen Stands der Wissenschaft keine bedenklichen Schadstoffmengen enthalten. Bei empfindlichen Personen kann Nickel eine Allergie durch Hautkontakt mit Textilien auslösen. Man schätzt, dass rund 20 % der weiblichen Bevölkerung und 2 bis 4 Prozent der männlichen Bevölkerung dahin gehend sensibilisiert sind [7].

Aktuell diskutiert wird auch die Anwendung der Zinkzementation zur Entfernung von Arsen und Quecksilber aus Trink- und Prozesswasser [8].

Von großer technischer Bedeutung ist die Reinigung von Zinksulfatlösungen durch Zementation vor der Zinkelektrolyse. Dabei geht es nicht nur um die Herstellung

von reinem Zink, sondern auch um die Wirtschaftlichkeit des Elektrolyseprozesses. Es ist bekannt, dass die Anwesenheit bereits kleinster Mengen von Schwermetallen den Wirkungsgrad der elektrolytischen Zinkabscheidung herabsetzt, was wiederum eine Erhöhung der Energiekosten zur Folge hat.

Ziele der Arbeit

Die Grillo-Werke AG betreibt am Standort Duisburg-Hamborn mit einer genehmigten Produktionskapazität von 25.000 t/a die größte Produktionsanlage für Zinksulfat in Europa. Neben den technischen Qualitäten des Zinksulfats wird dabei im Verlauf spezieller Kampagnen auch hochreines Zinksulfat für die Pharmaindustrie hergestellt. Die Produktion von Zinksulfat für den pharmazeutischen Gebrauch erfolgt nach dem gleichen Verfahren wie es auch für die Produktion von technischer Ware angewandt wird, geht aber von reinem Zinkoxid als Rohstoff und infolgedessen auch von Zinksulfatlösungen mit wesentlich geringeren Gehalten an Schwermetallen aus (Pharmalösungen).

Dabei sind im Verlauf der Zementation Probleme wie eine unzureichende Ni-Fällung und in Kopplung damit ein hoher Zinkstaubbedarf zu beobachten.

Ausgehend von diesen betrieblichen Erfahrungen soll im Rahmen dieser Arbeit daher die Frage beantwortet werden, inwieweit der Verlauf der Ni-Zementation durch den Gehalt der leicht abscheidbaren Metalle Blei, Cadmium und Kupfer sowie deren Verhältnis zur Ni-Konzentration in der Ausgangslösung beeinflusst wird. Damit geht es in erster Linie um die Untersuchung des Einflusses von Metallen auf die Ni-Zementation, die bei der großtechnischen Produktion von Zinksulfat in aller Regel bereits in der Ausgangslösung enthalten sind. Darüber hinaus steht das Verhältnis der eingesetzten Zinkstaubmenge zur Gesamtmenge der abzuscheidenden Metalle im Blickpunkt.

Ziel ist es, Parameter zu finden, die die stöchiometrischen Verhältnisse in der Lösung eindeutig beschreiben, und diese letztendlich mit dem zeitlichen Ablauf der Nickelzementation zu verknüpfen.

Dazu erfolgen im Labor und im Betrieb zahlreiche Versuche sowohl mit technischen Zinksulfatlösungen (Betriebslösungen) als auch mit Zinksulfatlösungen, die einen wesentlich geringeren Gehalt an Schwermetallen aufweisen (Pharmalösungen). Bei einigen Versuchen wird dabei durch Zusatz verschiedener Reagen-

zien zur Lösung die Konzentrationen der Metalle Blei, Cadmium, Kupfer und Nickel als auch deren Verhältnis zueinander verändert.

Ausgehend von diesen Versuchen wird der Zementationsprozess insgesamt unter Heranziehung thermodynamischer und elektrochemischer Grundlagen einschließlich der Elektrodenkinetik sowie reaktionskinetischer und verfahrenstechnischer Prinzipien und Methoden im Hinblick auf die ZnSO_4 -Laugenreinigung analysiert.

2 Die Herstellung von Zinksulfat

2.1 Eigenschaften und Verwendung

Wasserfreies Zinksulfat entsteht z. B. durch die Reaktion von Zinksulfid mit Luft-sauerstoff (Rösten von Zinkblende) sowie durch die Reaktion von Zinkoxid mit Schwefeldioxid und Luftsauerstoff [9].

Zinksulfat bildet Hydrate mit 7, 6, 4, 2 und 1 Kristallwassern (s. Abb. 2-1), wobei das Hepta-, Hexa- und das Monohydrat im technischen Maßstab hergestellt werden.

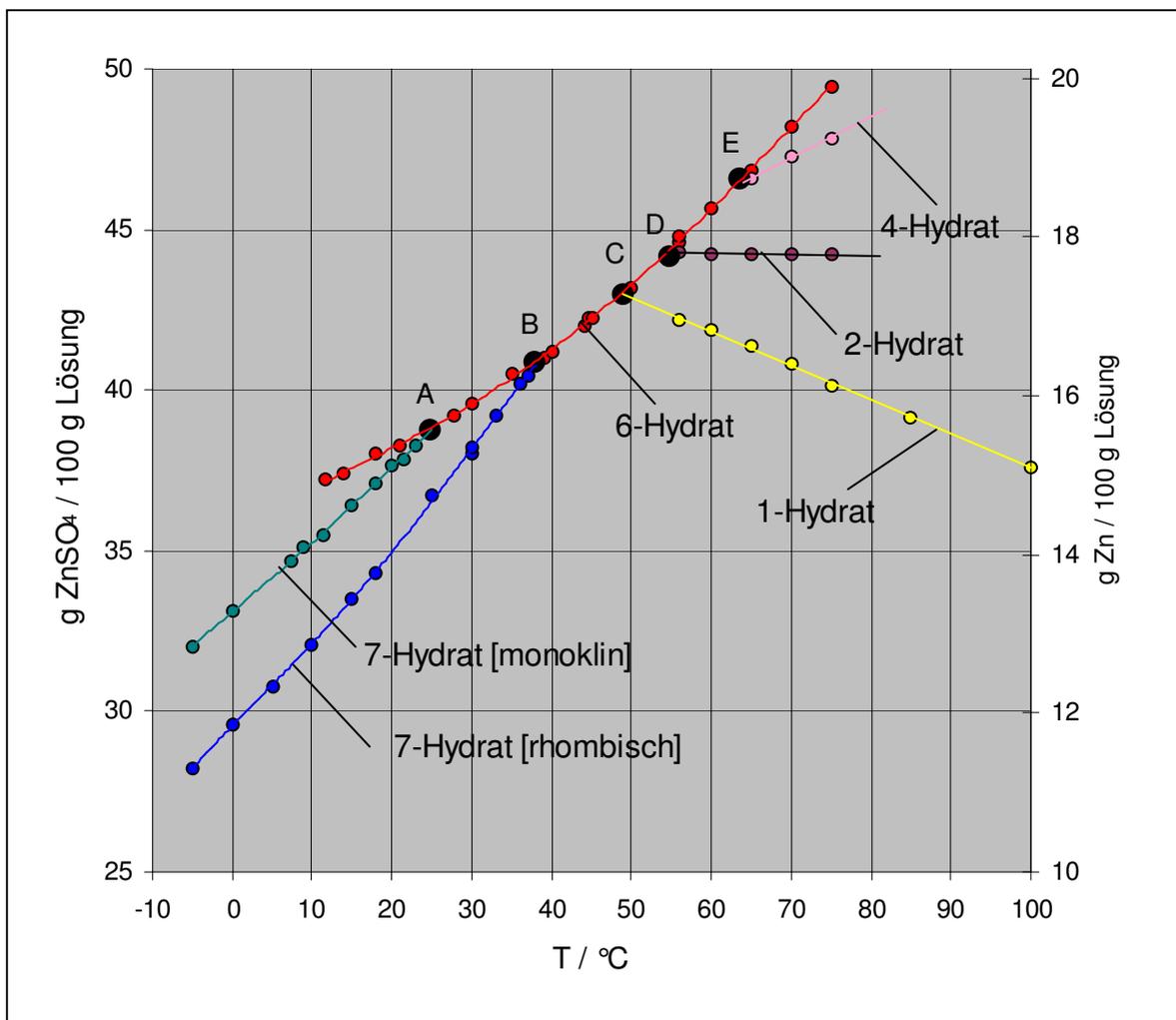


Abbildung 2-1: Löslichkeit von ZnSO₄ in Wasser und Stabilitätsgrenzen von ZnSO₄-Hydraten [10],

- A) 24,8 °C: Übergang 6-Hydrat/7-Hydrat [monoklin]
- B) 37,9 °C: Übergang 6-Hydrat/7-Hydrat [rhombisch]
- C) 48,8 °C: Übergang 6-Hydrat/1-Hydrat
- D) 54,6 °C: Übergang 6-Hydrat/2-Hydrat
- E) 63,4 °C: Übergang 6-Hydrat/4-Hydrat

Zinksulfat (ZnSO_4) ist das technisch wichtigste und am meisten verwendete Zinksalz. Es findet hauptsächlich Verwendung als Spurenelement in der Dünge- und Futtermittelindustrie, als Zusatz in Fällbädern bei der Viskoseherstellung, bei der Herstellung von Fungiziden zur Bekämpfung spezieller Pflanzenerkrankungen sowie als Flotationshilfsmittel bei der Erzgewinnung. Darüber hinaus kommt Zinksulfat in galvanischen Verzinkungsbädern, bei der Herstellung von Zinkfarben (z. B. Lithopone) und Zinksulfid-Pigmenten sowie in pharmazeutischen Produkten (z. B. Cremes, Salben) zum Einsatz [11 – 13].

Der jährliche Bedarf an Zinksulfat innerhalb der EU wird zz. auf ca. 28.000 t geschätzt [14].

2.2 Herstellungsverfahren für Zinksulfat

Bei der großtechnischen Produktion von Zinksulfat werden zinkhaltige Rohstoffe und Abfälle, wie z. B. oxidische Filterstäube, metallische Zinkstäube und -aschen mit Schwefelsäure gelaugt.

Dabei gehen nicht nur Zink, sondern auch andere Metalle, insbesondere Schwermetalle wie Blei, Eisen, Mangan, Cobalt, Nickel, Kupfer und Cadmium, in Lösung. Diese Metalle müssen zum Zwecke der Gewinnung eines reinen Zinksulfats aus der schwefelsauren Lösung entfernt werden. Dazu dient der Prozess der Zinklaugenreinigung, die in ähnlicher Weise auch bei der elektrolytischen Zinkgewinnung praktiziert wird. Die Laugenreinigung ist ein mehrstufiger Prozess, bei dem die Schwermetalle unter Einsatz von speziellen Reagenzien sukzessive gefällt und durch anschließende Filtration aus der Lösung entfernt werden.

Nach Abtrennung der schwerlöslichen Bestandteile, wie z. B. Bleisulfat, wird das in der Rohlösung vorliegende zweiwertige Eisen durch Zugabe eines geeigneten Oxidationsmittels wie NaClO_3 , H_2O_2 , KMnO_4 oder durch die Zufuhr von Luftsauerstoff entfernt, wobei das Eisen unter den herrschenden pH-Werten als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ausfällt [11]. Bei der Verwendung von KMnO_4 wird gleichzeitig Mangan durch die Bildung von MnO_2 (Braunstein) entfernt.

In der sich daran anschließenden Zementation werden die verbleibenden Schwermetalle, wie Kupfer, Cadmium, Nickel, Cobalt und Blei, durch die Zugabe von Zinkstaub abgeschieden. Je nach Konzentration der Schwermetalle (insbesondere

von Cobalt) und erforderlicher Reinheit der Zinksulfatlösung wird die Zementation dabei entweder ein-, zwei- oder dreistufig betrieben.

Bei der Zinkelektrolyse können bereits geringste Spuren an Verunreinigungen in der Zinksulfatlösung das abgeschiedene Kathodenzink verunreinigen, die Stromausbeute herabsetzen und zu Störungen an der Anode bzw. Kathode führen [11, 15 – 17]. Ein Hauptgrund hierfür ist, dass eine Vielzahl von Verunreinigungen die Wasserstoffüberspannung deutlich reduzieren und somit als Katalysator für die H₂-Entwicklung dienen. Dabei gilt Cobalt als eine der am meisten störenden Verunreinigungen, vor allem, da es sich im Vergleich zu den anderen Schwermetallen nur schwierig aus der Zinkelektrolytlösung entfernen lässt [15 – 17]. Aus diesem Grund arbeiten alle Laugenreinigungen in Zinkelektrolyse-Anlagen ausschließlich nach mehrstufigen Verfahren [18, 19].

Im Gegensatz zur hydrometallurgischen Zinkgewinnung, die in der Regel von zinkhaltigen Erzen als Vorstoff ausgeht, kommen bei der großtechnischen Produktion von Zinksulfat zinkhaltige Rohstoffe zum Einsatz, die entweder kein Cobalt oder Cobalt nur in Spuren enthalten. Im Rahmen der Zementation richtet sich der Fokus daher hier in erster Linie auf Schwermetalle wie Cadmium, Kupfer und Nickel.

Aus der gereinigten Zinksulfatlösung wird das Zinksulfat anschließend in Abhängigkeit der gewählten Prozesstemperatur entsprechend dem Löslichkeitsdiagramm in Abbildung 2-1 als Hepta- (< 39 °C), Hexa- (39 – 49 °C) oder Monohydrat (> 49 °C) kristallisiert. Das Monohydrat kann technisch auch durch thermische Entwässerung von Hepta- bzw. Hexahydrat oder im Sprühverfahren aus der Zinksulfatlösung gewonnen werden.

2.3 ZnSO₄-Gewinnung nach dem Grillo-Verfahren

Eine Genehmigung zur Produktion von Zinksulfat wurde der Grillo-Werke AG bereits im Jahre 1899 erteilt. Seitdem wurde die Zinksulfatanlage mehrmals verlagert, erweitert und modernisiert, sodass heute am Standort Duisburg-Hamborn mit einer genehmigten Produktionskapazität von 25.000 t/a die größte Produktions-

anlage für Zinksulfat in Europa und weltweit die einzige für Zinksulfat-Hexahydrat betrieben wird.

Bei der ab 1881 in Duisburg-Hamborn betriebenen Produktion von Zink nach dem Muffelverfahren fielen gewisse Mengen oxidischen Materials sowie Krätzen an, die gemeinsam mit der am Standort gewonnenen Schwefelsäure zur Herstellung von Zinksulfat genutzt wurden. Nachdem Grillo 1938 die eigene Zinkproduktion eingestellt hatte, änderte sich auch die Rohstoffbasis für die Zinksulfat-Produktion.

Grundsätzlich bietet der Markt folgende Rohstoffquellen: Röstblenden, Zinkschlacken, Zinkaschen, oxidische Filterstäube und Wälzoxide, Zinkschlämme sowie Zinkstäube.

Röstblenden enthalten zwischen 10 % und 20 % Eisen. Beim Auslaugen dieser Röstblenden muss daher durch geeignete Schwefelsäurekonzentrationen dafür gesorgt werden, dass möglichst wenig Eisen in Lösung geht. Da Grillo im Verlaufe der Laugenreinigung die Fällung von Eisen und Mangan mittels Kaliumpermanganat praktiziert, ist die Eisenkonzentration nach der Schwefelsäurelaugung von Röstblende dennoch zu hoch und es wird daher aus wirtschaftlicher Sicht auf Röstblende als Rohstoff verzichtet.

Damit verbleiben als mögliche Rohstoffe die sogenannten Sekundärmaterialien, wie z. B. Zinkschlacken und Zinkaschen, sowie zinkhaltige oxidische Filterstäube und Wälzoxide. Zinkschlacken und Zinkaschen enthalten teilweise in Schwefelsäure schwer lösliches Zink, z. B. in Form von Zinkferrit. Je nach Herkunft sind 10 %, teilweise sogar 20 % des Zinks als Ferrit gebunden. Bei der Laugung muss daher mit größeren Zinkverlusten gerechnet werden. Daneben stören die hohen Chloridkonzentrationen (bis zu 10 %), die bekanntlich Korrosion verursachen und die Kristallisation des Zinksulfats behindern. Außerdem haben Schlacken und Aschen die unangenehme Eigenschaft, nach einer bestimmten Zeit der Zwischenlagerung zu größeren Brocken zusammenzubacken. Da eine verminderte Reaktionsfläche die Schwefelsäurelaugung zeitlich hemmt, müssen zu Brocken zusammengebackene Rohstoffe vor dem Einsatz zerkleinert oder eventuell sogar gemahlen werden.

Zinkhaltige oxidische Filterstäube und Wälzoxide lassen sich hingegen problemlos mit Schwefelsäure laugen. Hauptverunreinigungen sind Verbindungen von Blei, Zinn, Eisen, Mangan, Kupfer, Cadmium, Nickel, Alkalien und Erdalkalien sowie Silikat und Chlorid [20].

Die Bedeutung der Sekundärmaterialien für die Produktion von Zinksulfat ist dabei in den letzten Jahren stetig gewachsen. Die Tatsache, dass heute jährlich etwa zwei Millionen Tonnen Zink recycelt werden, macht dies deutlich [6]. Die Recyclingrate liegt bei ca. 80 %.

Ein Charakteristikum des Sekundärmaterialmarktes ist die außerordentliche Vielfalt der möglichen Zusammensetzung, mit denen man sich auseinandersetzen hat, weil die Gesamtproduktion infolge der Verfügbarkeit bestimmter Rohstoffe nicht nur aus einigen wenigen Quellen alimentiert werden kann.

Für die Produktion von technischem Zinksulfat bei der Grillo-Werke AG werden insbesondere zinkoxidhaltige Sekundärmaterialien eingesetzt. Dabei handelt es sich größtenteils um Filterstäube (z. B. Herdofen-, Schachtofen- und Konverteroxide) aus der Messingverblasung von Kupferhütten sowie Wälzoxiden aus der Aufarbeitung von Stahlwerksstäuben. Darüber hinaus kommen metallische Zinkstäube und -aschen zum Einsatz. Der Zinkgehalt in der Trockenmasse der oxidischen Rohstoffe liegt in der Regel zwischen 40 % und 70 %. Es können jedoch auch Rohstoffe mit deutlich niedrigeren Zinkgehalten bei Bleigehalten von 20 % und mehr verarbeitet werden.

Generell kann gesagt werden, dass sich die Qualität der auf dem Markt verfügbaren zinkhaltigen Sekundärrohstoffe in den letzten Jahren deutlich verschlechtert hat und dies bei gleichzeitig gestiegenen und weiter steigenden Anforderungen an die Qualität des produzierten Zinksulfats. Der sich an die Laugung der zinkhaltigen Rohstoffe anschließende Prozess der Laugenreinigung unterliegt daher einem ständigen Optimierungsprozess, um den hohen Anforderungen, die die diversen Anwendungsgebiete an das Zinksulfat stellen, auch weiterhin zu genügen. Dies bezieht sich insbesondere auf die angewandte Fäll-, Trenn- und Messtechnik sowie den Einsatz von Online-Analytik im Betrieb.

Der Produktionsprozess der Zinksulfatherstellung lässt sich grundsätzlich in die Schritte Rohstoffauflösung/-laugung, Laugenreinigung (mit Eisen-/Mangan-Fällung und Zementation) sowie Eindampfung und Kristallisation unterteilen (s. Abb. 2-2).

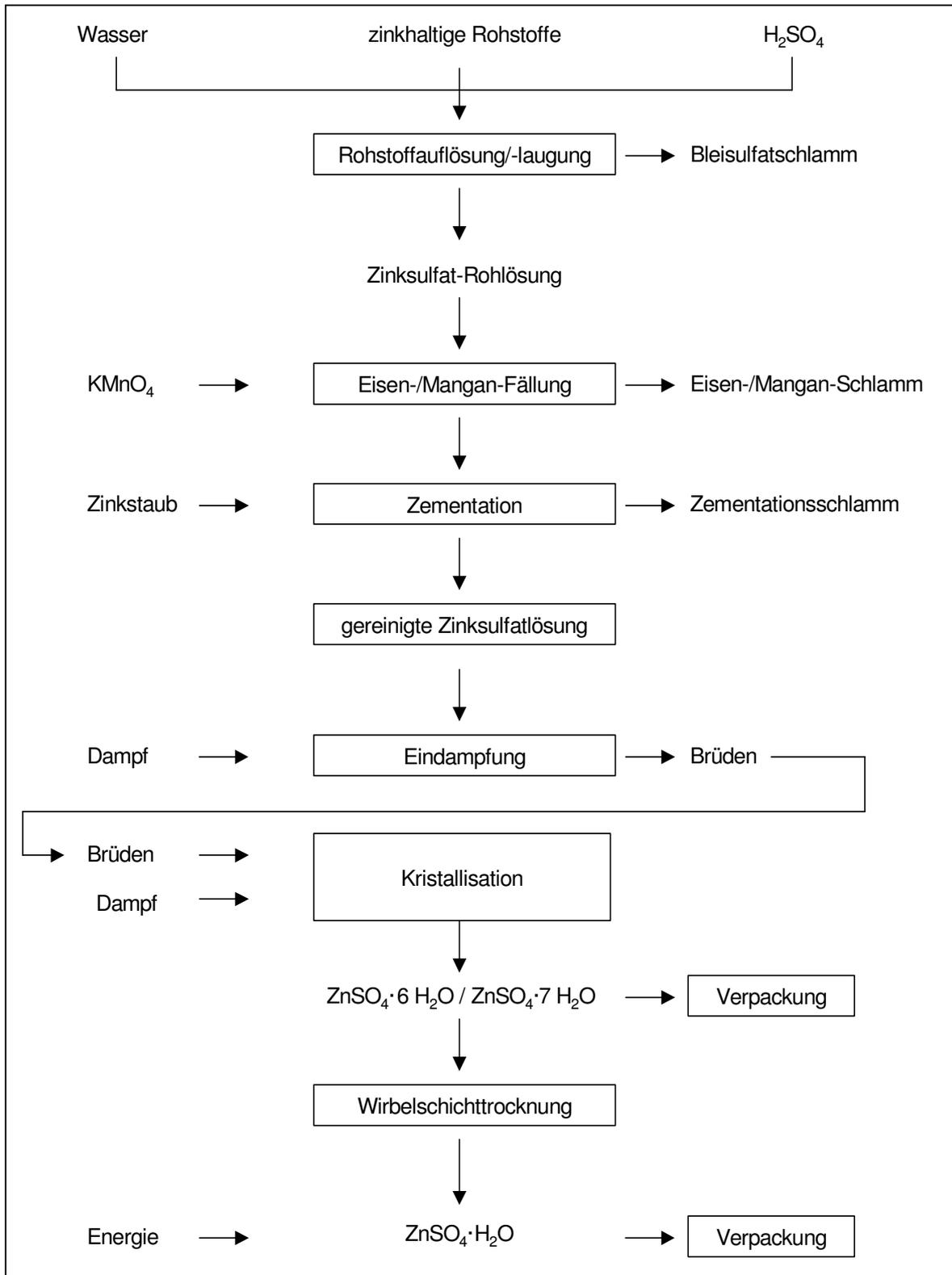
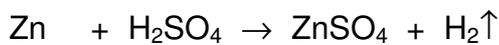
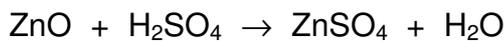


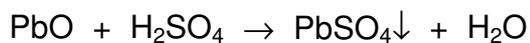
Abbildung 2-2: Prozessschritte zur $ZnSO_4$ -Herstellung bei der Grillo-Werke AG

Laugung

Die zinkhaltigen Rohstoffe werden in Schwefelsäure gelöst, wobei in Abhängigkeit von der Konzentration der eingesetzten Schwefelsäure jeweils unterschiedliche Mengen an Wasser vorgelegt werden. Mit Erreichen eines definierten pH-Wertes (4 – 5) bzw. einer definierten Dichte (1,5 – 1,6 kg/l) der Lösung wird die Zugabe der Rohstoffe beendet. Je nachdem, ob ausschließlich oxidische Materialien oder aber Rohstoffe mit metallischen Zinkanteilen eingesetzt werden, verläuft die Basisreaktion nach der Reaktionsgleichung:



Bei diesem Prozess gehen neben dem Zink auch Verunreinigungen wie Eisen, Mangan, Kupfer, Cadmium und Nickel sowie Alkalien, Erdalkalien und Chloride in Lösung. Bleiverbindungen werden größtenteils als Bleisulfat gemäß

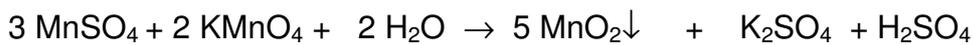
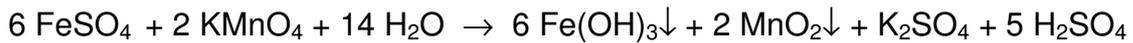


ausgefällt.

Die entstehende Zinksulfat-Rohlösung ist in Abhängigkeit der verwendeten Einsatzstoffe in unterschiedlichem Maß mit Schwermetallen verunreinigt und muss daher vor der eigentlichen Kristallisation einem aufwändigen Reinigungsprozess unterzogen werden, um die hohen Qualitätsanforderungen an das Endprodukt sicherstellen zu können.

Eisen-/Mangan-Fällung

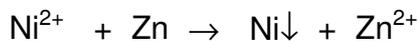
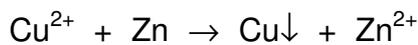
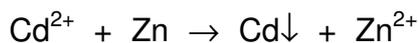
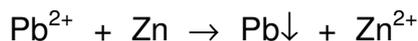
Die Reinigung der Zinksulfatlösung erfolgt in drei Schritten. Nach der Abtrennung schwerlöslicher Bestandteile, wie z. B. Bleisulfat, wird die Rohlösung der sogenannten Eisen-/Mangan-Fällung zugeführt. Hier wird durch die Zugabe von Kaliumpermanganat das zweiwertig vorliegende Eisen oxidiert und als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ausgefällt. Gleichzeitig wird Mangan durch die Bildung von MnO_2 (Braunstein) entfernt.



Der für eine vollständige Fällung von Eisen und Mangan erforderliche KMnO_4 -Bedarf wird dabei mittels potentiometrischer Titration über einen Online-Analysator ermittelt. Kaliumpermanganat hat den Vorteil guter Dosierbarkeit und quantitativer Oxidation auch von einer Vielzahl organischer Stoffe in der Lauge.

Zementation von Schwermetallen

Bei der sich anschließenden Zementation wird die Zinksulfatlösung von Schwermetallen, die eindeutig elektropositiver sind als Zink, unter Verwendung von Zinkstaub befreit. Insbesondere Blei, Cadmium, Kupfer und Nickel werden dabei elementar ausgefällt. Das zugesetzte Zink geht gleichzeitig in Lösung.



Im Gegensatz zu den Laugenreinigungen in Zinkelektrolyse-Anlagen, die ausschließlich zwei- oder gar dreistufig zementieren, wird die Zementation bei der Grillo-Werke AG einstufig betrieben. Die Bestimmung des Endpunktes der Zementation erfolgt polarographisch.

Im Verlauf der mehrstufigen Laugenreinigung fallen neben der gereinigten Zinksulfatlösung verschiedene, für den jeweiligen Trennschritt charakteristische Schlämme bzw. Filterkuchen an. Diese müssen zum Zwecke der sicheren Verwertung/Entsorgung unterschiedlich aufgearbeitet werden.

Eindampfung der ZnSO_4 -Lösung und Kristallisation von ZnSO_4 -Hydraten

Die gereinigte Zinksulfatlösung wird in eine zweistufige, im Gleichstrom betriebene Eindampfanlage eingespeist und bis nahe an die Sättigung aufkonzentriert. Die Energie hierfür wird der ersten Verdampferstufe über Frischdampf, der 2. Stufe über den Wasserdampfbrüden der 1. Stufe zugeführt. Die Ausspeisung aus der

zweiten Verdampferstufe erfolgt dichtegeregelt. Dadurch ist gewährleistet, dass unabhängig von Schwankungen des Frischdampfdruckes oder der Konzentration der in die Eindampfanlage eingespeisten Zinksulfatlösung eine gleichmäßige Aufkonzentrierung in der Eindampfanlage erreicht wird.

Die Zinksulfatlösung wird anschließend der eigentlichen Kristallisation zugeführt und dort unter weiterem Entzug von Wasser durch Vakuumverdampfung bei einer Betriebstemperatur von ca. 45 °C so weit aufkonzentriert bis Zinksulfat-Hexahydrat ausfällt und kontinuierlich kristallisiert. Die Betriebstemperatur ist dabei so gewählt, dass sie gemäß dem Phasendiagramm (s. Abb. 2-1) ungefähr der Mitte des Temperaturbereichs von ca. 39 – 49 °C entspricht, in dem Zinksulfat als Hexahydrat kristallisiert.

Die erforderliche Verdampfungswärme wird durch Kondensation der Wasserdampfbrüden der 2. Stufe der Eindampfanlage sowie durch Frischdampf zugeführt. Zur Vermeidung von Verkrustungen und zur sicheren Wärmeübertragung ist eine Zwangsumwälzung installiert. Die Salzbreikonzentration bzw. Dichte der Lösung im System wird durch eine fest eingestellte Austragsmenge konstant gehalten. Der Salzbrei wird direkt einem Hydrozyklon zugeführt, dort aufkonzentriert und auf eine Zentrifuge gegeben, wo die weitestgehende Trennung von Mutterlauge und Salz erfolgt. Zur Erzielung höherer Produktreinheiten, insbesondere zur Reduzierung des Chlorid-Gehaltes, wird der Feststoff auf der Zentrifuge mit Wasser gewaschen. Das zentrifugierte, gewaschene Salz wird getrocknet und ins Silo gefördert.

Darüber hinaus wird, um sicherzustellen, dass die für die garantierte Reinheit des Endproduktes maximal zulässigen Konzentrationen an löslichen Verunreinigungen (hauptsächlich ZnCl_2 , K_2SO_4 , Na_2SO_4) nicht überschritten werden, in regelmäßigen Zeitabständen ein Teilstrom der Mutterlauge, der sogenannte Abstoß, aus dem Kristallisationsprozess abgeführt. Na_2SO_4 und K_2SO_4 bilden nach Erreichen der Sättigung im System mit dem Zinksulfat Doppelsalze, was ein Absinken des Zinkgehaltes im Endprodukt zur Folge hat.

Aus einer Teilmenge des produzierten Zinksulfat-Hexahydrats wird über Dehydratisierung mittels Wirbelschichttrocknung Zinksulfat-Monohydrat hergestellt.

Neben den technischen Qualitäten des Zinksulfats in Form des Hexa- und Monohydrats werden im Verlauf spezieller Kampagnen außerdem hochreines Zinksulfat-Heptahydrat und -Monohydrat in DAB¹-/USP²-Qualität für die Pharmaindustrie hergestellt. Die Produktion von Zinksulfat für den pharmazeutischen Gebrauch erfolgt nach dem gleichen Verfahren, geht aber von reinem Zinkoxid als Rohstoff und infolgedessen auch von Zinksulfatlösungen reinerer Zusammensetzung, insbesondere hinsichtlich des Gehaltes an Schwermetallen, Alkalien und Chlorid, aus.

¹ Deutsches Arzneimittelbuch

² United States Pharmacy

3 Der Zementationsprozess

3.1 Historie

Die Zementation¹ als eine Methode zur Gewinnung von Metallen aus wässrigen Lösungen gehört zu den am längsten bekannten hydrometallurgischen Verfahren. Historisch gesehen stand insbesondere die Kupfer- und Edelmetallgewinnung im Vordergrund. Die früheste kommerzielle Anwendung in Europa lässt sich für das Ende des 13. Jahrhunderts in Böhmen und der Slowakei nachweisen. Genutzt wurde die Ausfällung von Kupfer durch Eisen aus Grubenwässern oder aus Lösungen, die durch Laugung von geröstetem sulfidischen Material erhalten wurden [21]. Auch viele Kunstgegenstände aus dieser Zeit wurden mit Hilfe der Zementation angefertigt. Die auf verkupferten Gefäßen (z. B. Herrengrunder² Gefäße) eingravierten Sprüche in Versform weisen darauf hin, dass diese ursprünglich aus Eisen bestanden haben („Eisen war ich, Kupfer bin ich, das Wasser hier in Herrengrund, macht mich zu Kupfer in wenig Stund“ [22]). In China setzte die kommerzielle Produktion von Kupfer über einen Zementationsprozess bereits im zehnten Jahrhundert ein. Historisch belegt ist, dass in Chiangshan bereits im Jahre 1096 190 t Kupfer jährlich produziert wurden [23, 24]. Seit dem 16. Jahrhundert wurde vor allem in Spanien die Kupfer-, Silber- und Goldgewinnung weiterentwickelt, sodass die Zementation zu den ersten industriell großtechnisch genutzten Verfahren gehört.

Ein technisch wichtiges Anwendungsgebiet der Zementation ist heutzutage neben der Kupfergewinnung (über Eisenschrott) das Merrill-Verfahren³, bei dem die Edelmetalle mit Zink aus Cyanidlaugen gefällt werden. Auch bei der Gewinnung von Cadmium, Indium, Germanium, Thallium oder Rhenium wird die Zementation angewandt. Aktuell diskutiert wird der Einsatz der Zinkzementation zur Entfernung von Arsen und Quecksilber aus Trink- und anfallenden Prozesswässern [8]. Gegenstand der Forschung sind neuerdings auch biochemische Zementationsverfahren zur Reinigung schwermetallhaltiger Abwässer [25].

¹ Der Ursprung des Namens leitet sich wahrscheinlich vom spanischen Wort cementacion (= Niederschlag) ab.

² Kupferbergwerk in der heutigen Slowakei

³ $2 [\text{Au}(\text{CN})_2]^-_{(\text{aq})} + \text{Zn}_{(\text{f})} \rightarrow 2 \text{Au}_{(\text{f})} + [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}_{(\text{aq})}$

3.2 Grundlagen der Zementation

Bereits im 19. Jahrhundert hat man erkannt, dass die Zementation als ein elektrochemischer Prozess beschrieben werden kann, bei dem ein Metall aus einer Lösung durch den Zusatz eines unedleren Metalls abgeschieden werden kann.

Wie oben erwähnt, wurden die ersten technischen Anwendungen der Zementation zur Fällung von Kupfer und Edelmetallen aus ihren wässrigen Lösungen durch das Einbringen von unedleren Metallen durchgeführt. Es ist zu beachten, dass gerade bei diesen Metallen der Zementationsprozess außerordentlich schnell und nahezu quantitativ verläuft.

1871 beschrieb Boisbaudran [26] erstmalig das Phänomen, dass Cobalt bei Zementationsversuchen mit Zink entweder überhaupt nicht oder nur sehr langsam ausgefällt wird, obwohl diese Reaktion vom thermodynamischen Standpunkt aus gesehen eigentlich sehr effizient verlaufen müsste. Überraschenderweise konnte Boisbaudran aber auch zeigen, dass die Geschwindigkeit der Cobaltzementation durch Zugabe von Kupfer erheblich gesteigert werden kann. Seit dieser Zeit sind eine Vielzahl von wissenschaftlichen Arbeiten und Patenten erschienen, die sich der Frage widmeten, wie die Zementationsgeschwindigkeit von Cobalt durch Zugabe von Metallen gesteigert werden kann [16 – 19, 24, 27 – 36]. Als besonders effiziente Additive erwiesen sich die Elementpaare Cu^{2+} und Sb^{3+} oder Cu^{2+} und As^{3+} . Obwohl sich die meisten der bisher veröffentlichten Untersuchungen vorzugsweise mit der Zementation von Cobalt beschäftigten, erweist sich auch die Zementation von Nickel als schwierig [18, 29, 37].

Ein weiterer Schwerpunkt der bisherigen Untersuchungen resultierte aus der Beobachtung, dass das Abscheidungsprodukt, oft als Zementat bezeichnet, nicht nur aus dem edleren Metall, wie theoretisch zu erwarten wäre, besteht, sondern auch Anteile an Zink und anderen Metallen enthält. Hinzu kommt, dass die Oberfläche des Zementates auch mit Oxiden, Hydroxiden und anderen basischen Salzen bedeckt ist [15, 24, 30, 33, 38 – 40].

Die Wiederauflösung der abgeschiedenen Metalle (insbesondere Cobalt, Nickel und Cadmium) ist ein ebenfalls häufig untersuchtes Phänomen.

Daüber hinaus ist die Zementation kein effizienter Prozess. Von dem eingesetzten Zinkstaub (normalerweise mit einer Körnung von ca. 20 – 200 μm) wird nur ein kleiner Teil (5 – 25 %) für die eigentliche Zementationsreaktion verbraucht. Der restliche Zinkstaub wird mit dem abgeschiedenen Metall aus dem Prozess ausgeschleust, was sowohl hohe Rohstoffkosten (Zinkstaub) als auch hohe Abfall-schlamm-mengen zur Folge hat.

Obwohl die Zementation und ihre Nutzung in der Hydrometallurgie seit dem Altertum bekannt ist und darüber bereits eine Vielzahl von Veröffentlichungen vorliegen, treten bei der Ausfällung von Schwermetallen durch Zinkpulver Phänomene auf, die bis heute nicht vollständig geklärt werden konnten. Schwierigkeiten bereitet dabei insbesondere die stoffliche Vielfalt in den untersuchten Lösungen, die z. B. neben Zink- und Sulfationen noch weitere Anionen und Kationen enthalten, deren Wechselwirkung komplexe Formen annimmt. Hinzu kommen die Auswirkungen von Temperatur, pH-Wert, Lufteintrag und reaktortechnischen Größen, wie Art und Geschwindigkeit der Rührung der Lösung sowie deren Verweilzeit im Zementationsreaktor.

4 Elektrochemie der Zementation

4.1 Thermodynamische Grundlagen

Der Zementationsprozess

Die Zementation ist wie die Korrosion von Metallen in Kontakt mit einem Elektrolyten ein elektrochemischer Prozess, der über die Bildung von Lokalelementen abläuft. Dabei werden an bestimmten Stellen der Metalloberfläche Metallionen (Kationen) unter Zurücklassung von Elektronen gebildet, während an anderen Stellen im Elektrolyten enthaltene Spezies durch Aufnahme von Elektronen reduziert werden. Auf der Metalloberfläche sind also anodische und kathodische Bereiche gleichzeitig wirksam, die durch die elektronenleitende Metallphase kurzgeschlossen und so in Gang gehalten werden. Danach kann die Zementation auch als die Summe vieler, einzelner Elektrodenreaktionen betrachtet werden, die an einer Vielzahl kleiner, lokaler anodischer und kathodischer Einheiten auf der Metalloberfläche ablaufen.

In Bezug auf die Zementation von Schwermetallen aus ZnSO_4 -Lösungen bei Verwendung von Zinkstaub lassen sich die Reaktionen an der Phasengrenze $\text{Zn(s)}/\text{Lösung(l)}$ und $\text{Zementat(s)}/\text{Lösung(l)}$ durch das in Abbildung 4-1 dargestellte Schema repräsentieren, wobei Cu^{2+} als Beispiel für ein abzuscheidendes Metall dient.

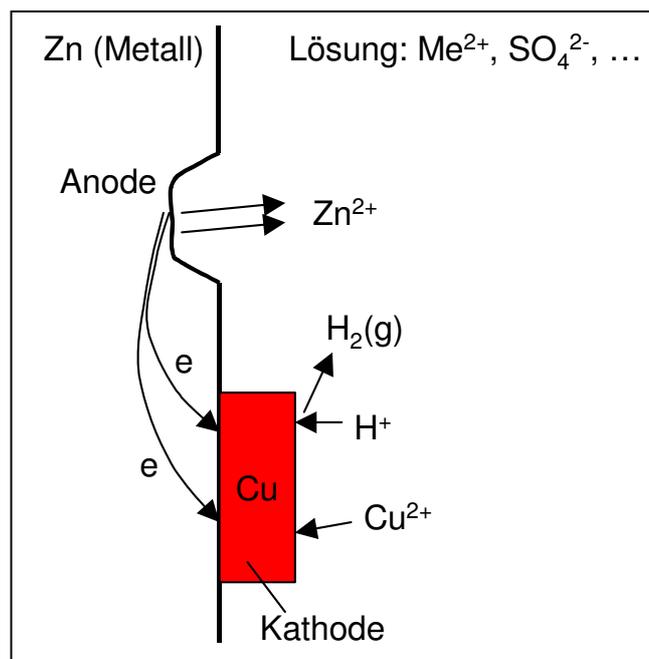
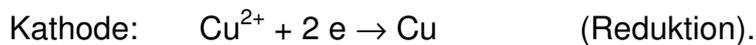
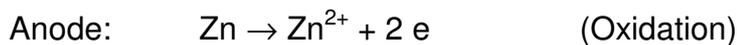


Abbildung 4-1: Reaktionen an der Phasengrenze $\text{Zn(s)}/\text{Lösung(l)}$ und $\text{Zementat(s)}/\text{Lösung(l)}$ bei der Zementation von Schwermetallen aus ZnSO_4 -Lösungen mit Zinkstaub am Beispiel von Cu^{2+} als abzuscheidendes Metall

Für die Kupferabscheidung lautet die Bruttoreaktion:



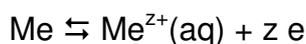
Damit verbunden sind die Halbzellenreaktionen an den Elektroden:



Wie oben erwähnt, laufen bei der Zementation mehrere miteinander gekoppelte Reaktionen ab. Eine dieser Reaktionen ist die mit der Zn-Auflösung verknüpfte H₂-Entwicklung, die aus kinetischen Gründen (auf Grund geringerer Überspannung) bevorzugt am Kupfer abläuft. Daher wurde in Abbildung 4-1 die H₂-Entwicklung an das am Zink abgeschiedene Kupfer verlegt.

Elektrochemisches Gleichgewicht

Taucht man ein Metall in einen Elektrolyten (z. B. eine wässrige Zinksulfatlösung) ein, so kommt es zu einem Austausch von Ionen und Elektronen zwischen der Metallphase und dem Elektrolyten. Dieser erreicht schließlich einen stationären Zustand, der konventionell durch das folgende elektrochemische Gleichgewicht in Form einer Halbzellenreaktion beschrieben wird:



mit z der Ladungszahl.

Der Ladungsträgeraustausch sowie dessen Begleiterscheinungen und Folgen sind Gegenstand des bekannten Modells der elektrischen Doppelschicht. Dieses Modell geht von einer positiv geladenen Schicht im Elektrolyten an der Phasengrenze zum Metall und einer negativ geladenen Schicht im Metall an der Phasengrenze zum Elektrolyten oder umgekehrt aus. Dies bedeutet zugleich eine Anreicherung an positiven oder negativen Ladungen in den gegenüber stehenden Randbereichen der beiden Phasen Metall (Elektrode) und Elektrolyt im Vergleich

zum Innern beider Phasen. Beim Übergang des Metalls in den Elektrolyten (Auflösung) unter Zurücklassung von Elektronen nimmt das Metall gegenüber dem Elektrolyten eine negative Ladung an. Im umgekehrten Fall (Abscheidung) wird das Metall positiv geladen.

Die Ladungs- oder Ladungsträgerverschiebung führt zu einer elektrischen Potenzialverschiebung an der Grenzfläche. Die potenzielle Energie eines Ladungsträgers i in einem Elektrolyten α mit dem inneren elektrischen Potenzial φ_α ist gegeben durch

$$E_i = Q_i \varphi_\alpha = z_i F \varphi_\alpha \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right] \quad (4.1)$$

mit E_i der potenziellen Energie des Ladungsträgers i , Q_i dessen Ladung, φ_α dem konstanten inneren elektrischen Potenzial des Elektrolyten α , z_i der Ladungszahl (elektrochemische Wertigkeit) und $F = 96487 \text{ J}/(\text{V}\cdot\text{mol})$.

Tauscht ein Elektrolyt mit seiner Umgebung n Ladungsträger aus, so ist die dabei geleistete Arbeit differentiell gegeben durch

$$dA = \varphi dQ = \varphi z F dn . \quad (4.2)$$

Die Arbeit, die für die Überführung eines geladenen oder neutralen Teilchens i aus dem Unendlichen ins Innere einer Phase α (Elektrolyt, Metall) zu leisten ist, wird durch das elektrochemische Potenzial η_i^α beschrieben:

$$\eta_i^\alpha = \mu_i + z_i F \varphi_\alpha \quad (4.3)$$

mit μ_i dem chemischen Potenzial von i . Das elektrochemische Potenzial ist also die Summe der potenziellen chemischen und elektrischen Energie in Bezug auf ein Mol i . Das chemische Potenzial μ_i ist definiert durch

$$\mu_i = \left(\frac{dG}{dn_i} \right)_{T, p, n(j \neq i)} . \quad (4.4)$$

Mit der Aufteilung des chemischen Potentials in ein Grund- und Relativpotential,

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (4.5)$$

wird das Gesamtpotential ausgedrückt durch

$$\eta_i^\alpha = \mu_i^\circ + z_i F \varphi_\alpha + RT \ln a_i . \quad (4.6)$$

Darin ist μ_i° das chemische Grundpotential, also die molare freie Enthalpie oder Gibbsenergie des reinen Stoffes und a_i seine Aktivität in der betrachteten Phase. Entsprechend der Gleichgewichtsbedingung

$$dG_{T,p} = \sum \eta_i dn_i = 0 \quad (4.7)$$

mit der stöchiometrischen Verknüpfung

$$dn_i = \nu_i d\lambda \quad (4.8)$$

und bei vollständiger Umsetzung, d. h. $d\lambda = 1$ lautet die Gleichgewichtsbeziehung

$$\sum \nu_i \eta_i = 0 \quad (\text{für } T, p = \text{konstant}). \quad (4.9)$$

Nach dieser Gleichung ergibt sich für die reversible Überführung eines geladenen Teilchens Me^z mit der Ladung z von Phase α (Metall) zu Phase β (Elektrolyt) folgende Beziehung:

$$\eta(\alpha) = \eta(\beta) ,$$

$$\mu^\circ(\text{Me}^z_\alpha) + RT \ln a(\text{Me}^z_\alpha) + z F \varphi_\alpha = \mu^\circ(\text{Me}^z_\beta) + RT \ln a(\text{Me}^z_\beta) + z F \varphi_\beta ,$$

$$\varphi_\beta - \varphi_\alpha = \frac{\mu(\text{Me}^z_\beta) - \mu(\text{Me}^z_\alpha)}{zF} = \frac{\mu^\circ(\text{Me}^z_\beta) - \mu^\circ(\text{Me}^z_\alpha)}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{Me}^z_\beta)}{a(\text{Me}^z_\alpha)} . \quad (4.10)$$

Im Folgenden wird der Ladungsaustausch auf die Kombination von zwei Metallen M_1 und M_2 bezogen, die in zwei materiell getrennten, aber über eine Salzbrücke elektrisch verbundenen Räumen (Halbzellen) jeweils mit wässrigen Lösungen ihrer Salze in Kontakt stehen. Dabei sollen beide Metalle nur Kationen mit der Wertigkeit z^+ bilden. Für diesen Fall lassen sich folgende Elektrodenreaktionen formulieren:



Nach der oben abgeleiteten Gleichgewichtsbeziehung ergibt sich:

$$\begin{aligned} \varphi_{\beta} - \varphi_{\alpha} &= \frac{[\mu(M_{\beta}^{z^+}) - \mu^{\circ}(M_{\beta})] - [\mu(M_{\alpha}^{z^+}) - \mu^{\circ}(M_{\alpha})]}{zF} \\ &= \frac{\Delta G^{\circ}(M_{\beta}^{z^+}) - \Delta G^{\circ}(M_{\alpha}^{z^+})}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{Me}^{z^+}_{\beta})}{a(\text{Me}^{z^+}_{\alpha})} \\ &= \frac{\Delta G^{\circ}_r}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{Me}^{z^+}_{\beta})}{a(\text{Me}^{z^+}_{\alpha})}, \\ \varphi_{\beta} - \varphi_{\alpha} = \varepsilon = \varepsilon^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{Me}^{z^+}_{\beta})}{a(\text{Me}^{z^+}_{\alpha})}. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Das ist die Nernstsche Gleichung, mit der die Zellspannung ε einer galvanischen Zelle berechnet werden kann, die hier mit der EMK (elektromotorische Kraft) der Zelle identisch ist. In den oben stehenden Beziehungen wurden die chemischen Potentiale der neutralen Metalle und deren Kationen durch Einführung von freien Standard-Bildungsenthalpien ($\Delta G^{\circ}(M_i^{z^+})$) umgeordnet und deren Differenz als freie Standard-Reaktionsenthalpie (ΔG°_r) erfasst. $\varepsilon^{\circ} = \Delta G^{\circ}_r/(zF)$ ist die Standard-EMK der Zelle und gilt dementsprechend nur für die definierten Standardbedingungen.

Die chemischen Potenziale der in Wasser gelösten Spezies werden stets in Bezug auf den Zustand einer unendlich verdünnten Lösung angegeben und sind damit stets Differenzgrößen. Sie sind in Bezug auf ihre neutralen Zustände nicht direkt messbar.

Bei der Angabe der thermochemischen Eigenschaften von geladenen Spezies in wässrigen Lösungen werden die thermochemischen Grundgrößen von H^+ -Ionen als Bezugssystem gewählt. In diesem Sinne werden für das H^+ -Ion für alle Temperaturen folgende Festlegungen getroffen:

$$\Delta H^f(H^+_{\infty}) \equiv 0, S(H^+_{\infty}) \equiv 0, C_p(H^+_{\infty}) \equiv 0 .$$

Auf dieser Basis werden thermochemische Grunddaten von in Wasser gelösten geladenen Spezies tabelliert [41, 42].

In wässrigen Lösungen wie in allen Elektrolyten gilt die Neutralitätsbedingung: Die Ionen treten in Kombinationen auf, bei denen die Ladungen sich aufheben.

Aktivität der Lösungskomponenten

Im Gegensatz zu neutral gelösten Atomen und Molekülen sind bei solvatisierten Ionen die Bedingungen des idealen Mischungsverhaltens auch bei starker Verdünnung nicht erfüllt. Die weitreichenden Coulombschen Kräfte zwischen den stabilisierten Ionen führen bei unendlicher Verdünnung zu einem bestimmten Grenzverhalten:

$$\gamma_i = \gamma_i^{\circ} \text{ bei } X_i \rightarrow 0 .$$

Dieses Grenzverhalten wird durch die Debye-Hückel-Theorie beschrieben. Der mittlere Aktivitätskoeffizient eines Elektrolyten ist gegeben durch

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{1/2} \tag{4.12}$$

mit γ_+ und γ_- den Aktivitätskoeffizienten der Kationen (Me^{2+}) und Anionen (SO_4^{2-}).

Nach dem Grenzesetz von Debye-Hückel gilt für den mittleren Aktivitätskoeffizienten folgende Beziehung:

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A I^{1/2}. \quad (4.13)$$

Darin ist $|z_+ z_-|$ der Betrag des Ladungsproduktes, A eine Konstante und I die Ionenstärke. Die Ionenstärke ist definiert durch

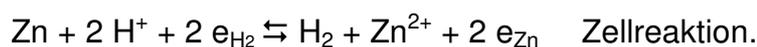
$$I = \frac{(m_+ z_+^2 + m_- z_-^2)}{2} \quad (4.14)$$

mit m_+ und m_- der Molalität des Kations und Anions. Die Konstante A ergibt sich nach der Theorie zu 0,509 für wässrige Lösungen bei 25 °C.

Die Aktivitäten von Metallsulfaten in der ZnSO₄-Lösung wurden nach diesen Beziehungen abgeschätzt.

Zellreaktion, Halbzellenreaktion

Die weiter oben aufgeführte Gleichgewichtsbeziehung Gl. (4.10) wird hier zur Auflösung von Zink in wässriger Lösung herangezogen, die in dieser Arbeit eine der Grundreaktionen ist. Dabei wird der Auflösungsprozess durch Kombination von zwei Halbzellenreaktionen beschrieben:



Nach der Gleichgewichtsbeziehung folgt:

$$\varphi_{\text{Zn}} - \varphi_{\text{H}_2} = \frac{[\mu(\text{Zn}^{2+}) - \mu^\circ(\text{Zn})] - [2\mu(\text{H}^+) - \mu^\circ(\text{H}_2)]}{2F}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\Delta G^\circ(\text{Zn}^{2+}) - 2\Delta G^\circ(\text{H}^+)}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Zn}^{2+}) \cdot p_{\text{H}_2}}{a^2(\text{H}^+)} \\
 &= \frac{\Delta G^\circ(\text{Zn}^{2+}) - 2\Delta G^\circ(\text{H}^+)}{2F} + \frac{RT}{2F} 2,3 \{ \log [a(\text{Zn}^{2+}) \cdot p_{\text{H}_2}] + 2 \text{pH} \} .
 \end{aligned}$$

Darin wurden bereits die freien Bildungsenthalpien von H^+ und Zn^{2+} in Bezug auf den Zustand der unendlich verdünnten Lösung sowie $\text{pH} = -\log a(\text{H}^+)$ eingeführt.

Mit den Werten $T = 298,15 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}$, $\Delta G^\circ(\text{H}^+) = 0$, $\Delta G^\circ(\text{Zn}^{2+}) = -147060 \text{ J/mol}$, $F = 96487 \text{ J/(V}\cdot\text{mol)}$ und $R = 8,31441 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$

erhält man

$$\varphi_{\text{Zn}} - \varphi_{\text{H}_2} = -0,762 + 0,0296 \{ \log [a(\text{Zn}^{2+}) \cdot p_{\text{H}_2}] + 2 \text{pH} \} .$$

In Bezug auf die Normalwasserstoffelektrode mit $a(\text{H}^+) = 1$ und $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$ ergibt sich damit

$$\varphi^\circ_{\text{Zn}} - \varphi^\circ_{\text{H}_2} = \varepsilon^\circ_{\text{Zn}} = -0,762 \text{ V} .$$

Darin sind φ_i° die absoluten Elektrodenpotenziale und $\varepsilon^\circ_{\text{Zn}}$ das Standard-Elektrodenpotenzial der Zn/Zn^{2+} -Elektrode. Das Standard-Elektrodenpotenzial wird in Bezug auf das Standard-Elektrodenpotenzial der Standard-Wasserstoffelektrode definiert, das konventionsgemäß zu null gesetzt wird. Die Standard-Elektrodenpotenziale einiger für diese Arbeit relevanten Metall/Kation-Paarungen sind nachfolgend in der Tabelle 4-1 in Form der bekannten Spannungsreihe aufgeführt.

Das Vorzeichen des Elektrodenpotenzials bezieht sich immer auf den Reduktionsprozess und somit auf die in Tabelle 4-1 angegebenen Vorgänge für den Reaktionsablauf von links nach rechts. Es zeigt die Richtung des Elektronenflusses unter den definierten Standardbedingungen ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, Ionenaktivität = 1 mol/l) an: Bei $\varepsilon^\circ < 0$ vom Metall zur Wasserstoffelektrode und bei $\varepsilon^\circ > 0$ von der Wasserstoffelektrode zum Metall.

Tabelle 4-1: Elektrochemische Spannungsreihe

(Standard-Elektrodenpotenziale bei 25 °C und einer Ionenaktivität von 1 mol/l)

Halbzellenreaktion		Standard-Elektrodenpotenzial / V
Na^+	$+ e \rightleftharpoons \text{Na}$	- 2,71
Mg^{2+}	$+ 2 e \rightleftharpoons \text{Mg}$	- 2,37
Al^{3+}	$+ 3 e \rightleftharpoons \text{Al}$	- 1,66
Mn^{2+}	$+ 2 e \rightleftharpoons \text{Mn}$	- 1,18
$2 \text{H}_2\text{O}$	$+ 2 e \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	- 0,83
Zn^{2+}	$+ 2 e \rightleftharpoons \text{Zn}$	- 0,7627
Fe^{2+}	$+ 2 e \rightleftharpoons \text{Fe}$	- 0,44
Cd^{2+}	$+ 2 e \rightleftharpoons \text{Cd}$	- 0,40
Co^{2+}	$+ 2 e \rightleftharpoons \text{Co}$	- 0,28
Ni^{2+}	$+ 2 e \rightleftharpoons \text{Ni}$	- 0,23
Pb^{2+}	$+ 2 e \rightleftharpoons \text{Pb}$	- 0,13
Fe^{3+}	$+ 3 e \rightleftharpoons \text{Fe}$	- 0,04
H^+	$+ e \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2$	$\pm 0,0000$
Cu^{2+}	$+ 2 e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+ 0,34
Fe^{3+}	$+ e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+ 0,77
Hg^{2+}	$+ 2 e \rightleftharpoons \text{Hg}$	+ 0,85
MnO_4^-	$+ e \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	+ 0,56
$\text{MnO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O}$	$+ 3 e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{OH}^-$	+ 0,60
$\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+$	$+ 2 e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+ 1,23
$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+$	$+ 5 e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	+ 1,51

Aus der oben aufgeführten Spannungsreihe geht des Weiteren hervor, dass unter den Standardbedingungen die Metalle mit $\varepsilon^\circ > 0$ wie Cu aus wässrigen Lösungen in Kontakt mit Metallen mit $\varepsilon^\circ < 0$ wie Zn in die metallische Phase überführt, d. h. metallisch abgeschieden oder zementiert werden können. Allerdings sind dabei die Aktivitäts- oder Konzentrationsverhältnisse zu berücksichtigen. Es kann auch zu Komplikationen durch Wechselwirkung aller im stofflichen System auftretenden neutralen und geladenen Spezies sowie intermediäres Auftreten von einwertigen Kupferionen (Cu^+) und deren katalytischen Wirkungen kommen [24].

Hier soll jedoch zunächst als einfaches Beispiel die Zementation von Kupfer durch Zugabe von Zinkstaub erörtert werden (s. Abb. 4-2).

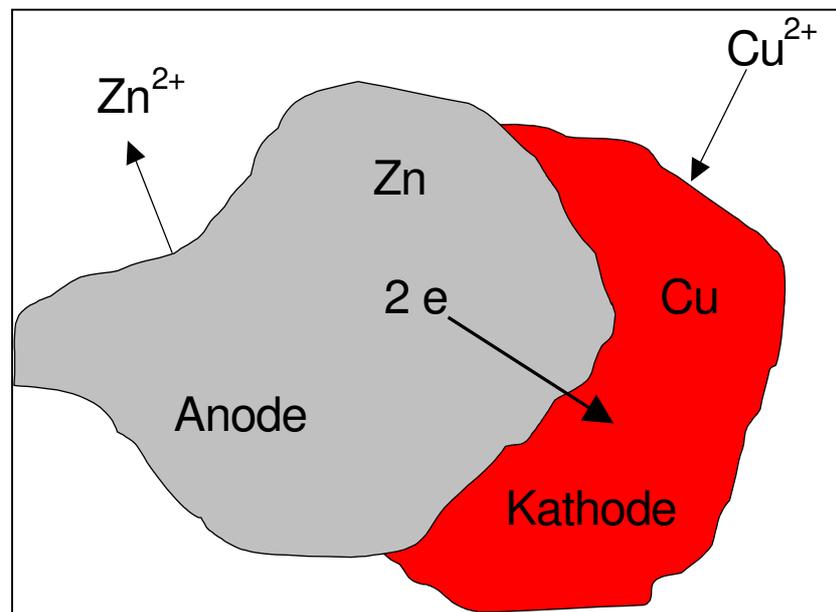
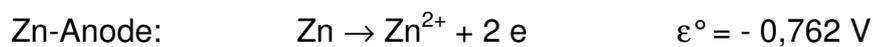
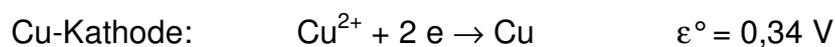


Abbildung 4-2: Schematische Darstellung des Zementationsprozesses am Beispiel von Kupfer als Kathode und Zink als Anode

Kombiniert man die Halbzellenreaktionen für die Auflösung von Zink und die Abscheidung von Kupfer, so liefert die berechnete Standard-Potenzialdifferenz die Standard-EMK (elektromotorische Kraft) der Zelle.

Dazu werden folgende Reaktionen in Betracht gezogen:



Die Standard-EMK der Zellreaktion errechnet sich demnach aus der Differenz der Standard-Elektrodenpotenziale der Halbzellenreaktionen zu $\varepsilon^{\circ}_{\text{Cu/Zn}} = 1,10 \text{ V}$. Für die EMK der Zelle gilt unter Anwendung der Nernstschen Gleichung Gl. (4.11):

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\text{Cu/Zn}} &= \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} \\ &= \varepsilon^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Cu}^{2+}) - \varepsilon^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Zn}^{2+}) \\ &= \varepsilon^{\circ}_{\text{Cu/Zn}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Zn}^{2+})}.\end{aligned}$$

Bei Zufuhr von Zink in die Lösung fungiert die Zn-Elektrode als Anode und die Cu-Elektrode als Kathode. Mit Zunahme der Zn^{2+} -Konzentration in der Lösung sinkt darin die Cu^{2+} -Konzentration infolge der Abscheidung. Damit verbunden ist die Abnahme der EMK der Zelle, die bei Erreichen des Gleichgewichtszustandes null wird.

Mit den Zahlenwerten $R = 8,31441 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, $T = 298,15 \text{ K}$ und $F = 96487 \text{ J/V}\cdot\text{mol}$ erhält man:

$$\varepsilon_{\text{Cu/Zn}} = 1,10 + 0,0128 \ln \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Zn}^{2+})}.$$

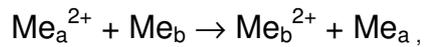
Daraus ergibt sich:

$$\varepsilon_{\text{Cu/Zn}} = 0 \text{ bei } \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Zn}^{2+})} = 4,76 \cdot 10^{-38}.$$

Das heißt vollständiger Abbau von Cu^{2+} -Ionen in der Lösung in Gegenwart von metallischem Zink. Dies erklärt die potenzielle Wirkung des Zinks zur Zementation von Kupfer aus kupferhaltigen Salzlösungen. Die Aktivitätsverhältnisse für die Paarungen Cd/Zn und Ni/Zn ergeben sich nach der gleichen Rechnung $5,2 \cdot 10^{-13}$ und $8,9 \cdot 10^{-19}$, sodass auch für diese Fälle eine vollständige Abscheidung zu erwarten wäre. Im Gegensatz zur theoretischen Erwartung und wie bereits in Kapitel 3.2 erwähnt, führt die Zementation von Nickel jedoch nicht immer zu einer vollständigen Abscheidung.

Die oben für das Cu-Zn-Paar erörterte Gleichgewichtsbetrachtung lässt sich generalisieren.

Betrachtet man eine Austauschreaktion (Zementation) nach



so ergibt sich als Bedingung der Zementation folgende Beziehung:

$$\varepsilon(\text{Me}_a^{2+}/\text{Me}_a) > \varepsilon(\text{Me}_b^{2+}/\text{Me}_b) \quad \text{oder}$$

$$\varepsilon^\circ(\text{Me}_a^{2+}/\text{Me}_a) + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Me}_a^{2+}) > \varepsilon^\circ(\text{Me}_b^{2+}/\text{Me}_b) + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Me}_b^{2+}).$$

Für eine nahezu vollständige Zementation von Me_a^{2+} durch Me_b , entsprechend

$$\frac{a(\text{Me}_a^{2+})}{a(\text{Me}_b^{2+})} < 10^{-6},$$

ergibt sich schließlich die Bedingung

$$\varepsilon^\circ(\text{Me}_a^{2+}/\text{Me}_a) - \varepsilon^\circ(\text{Me}_b^{2+}/\text{Me}_b) > 0,177 \text{ V}.$$

4.2 Elektrodenkinetik

Wie bereits beschrieben, entsteht eine Potenzialdifferenz an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt als Folge der Ladungsverschiebungen an der Grenzfläche. Zur Erklärung und Beschreibung der Zustände an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt dient das Doppelschichtmodell von Helmholtz und dessen Weiterentwicklung von Gouy-Chapman für verdünnte Lösungen.

Bei anodischer Auflösung wird die Metalloberfläche (Innere Helmholtz-Ebene) im Vergleich zur angrenzenden Elektrolytschicht in der Dicke eines Ionendurchmessers (Äußere Helmholtz-Ebene) negativ und bei kathodischer Abscheidung positiv geladen. Die Potenzialdifferenz an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt ist die Galvani-Potenzialdifferenz, die auch als Absolutpotenzial der Elektrode bezeichnet wird. Die Galvani-Potenzialdifferenz ($\Delta\varphi$) entspricht der Differenz der inneren elektrischen Potenziale der Elektrode (φ_1) und dem Elektrolyten (φ_2).

Bei der anfänglich einsetzenden anodischen Auflösung oder kathodischen Abscheidung an der Elektrode findet ein Ladungstransport statt, der die Geschwindigkeit der dabei dominierenden Reaktion direkt zur Geltung bringt.

Je nachdem welcher Prozess dominiert, findet der Ladungstransport als anodischer oder kathodischer Strom in entgegengesetzter Richtung statt. Das System kommt zu einem stationären Zustand (Gleichgewichtszustand), in dem die anodischen und kathodischen Ladungstransferströme pro Flächeneinheit der Elektrode gleich groß sind:

$$i_a = i_k = i^\circ.$$

Die Austauschstromdichte i° ist eine charakteristische Größe für eine Elektrode und ist abhängig von den Reaktionen, die im System ablaufen.

Taucht man ein Metall in eine wässrige Lösung, in der das Metall in Form von Ionen enthalten ist, so ist der anodische Auflösungsprozess stets mit anderen Reaktionen im System wie die H_2 -Entwicklung durch H^+ -Reduktion und die Reaktionen von O_2 und H_2O gekoppelt. In Bezug auf die anodische Auflösung wird an der Metallelektrode ein dem Gleichgewichtszustand entsprechendes reversibles

Potenzial eingestellt, wenn die anodische Austauschstromdichte i_a wesentlich größer ist als die Austauschstromdichte i_k jeder anderen Reaktion. In diesem Fall wird die Austauschstromdichte i° durch die anodische Auflösung des Metalls bestimmt.

Die Einstellung des reversiblen Elektrodenpotenzials der Elektrode ist also mit dem i° -Wert einer dominierenden Reaktion verbunden. Generell ist die Austauschstromdichte einer Elektrode die Summe aus anodischen und kathodischen Strömen, deren Wert mit der Potentialdifferenz ($\Delta\varphi = \varepsilon$) verknüpft ist:

$$i = i_a - i_k = f(\varepsilon),$$

wobei $i > 0$ Anodenstrom und $i < 0$ Kathodenstrom bedeutet.

Die Austauschstromdichten i_a und i_k repräsentieren auf die Elektrodenfläche bezogene Reaktionsgeschwindigkeiten, die nach dem in der Kinetik üblichen Konzept mit Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien verknüpft werden können:

$$i = i_a - i_k = F [k_a c_{\text{Red}} \exp\left(\frac{-\Delta G_a^*}{RT}\right) - k_k c_{\text{Ox}} \exp\left(\frac{-\Delta G_k^*}{RT}\right)] \quad (4.15)$$

mit k_i den Geschwindigkeitskonstanten, c_{Red} und c_{Ox} den Konzentrationen der reduzierten und oxidierten Komponente in der Lösung, ΔG_i^* den freien Aktivierungsenthalpien des Anoden(a)- bzw. Kathodenstroms(k) und F der Faraday-Konstanten. In dieser Gleichung wurden die Aktivierungsenergien durch freie Aktivierungsenthalpien ausgedrückt, wie es in der Theorie des aktivierten Komplexes abgeleitet worden ist.

Stellt sich an der Elektrode eine dem Gleichgewichtszustand entsprechende reversible Potentialdifferenz $\varepsilon_r = \Delta\varphi_{\text{Gl}}$ ein, so sind die Beträge der anodischen und kathodischen Austauschstromdichten gleich und der resultierende Strom gleich null:

$$\varepsilon = \varepsilon_r: \quad i_a - i_k = 0, \quad i = 0.$$

Für den Fall, dass sich ein stationärer Zustand einstellt, bei dem eine dominierende Reaktion zu einer bestimmten Austauschstromdichte führt, unterscheidet sich die Potenzialdifferenz vom Gleichgewichtswert. Der Unterschied in Bezug auf das reversible Elektrodenpotenzial wird als Überspannung (η) bezeichnet:

$$\eta = \varepsilon - \varepsilon_r \quad \text{Überspannung.} \quad (4.16)$$

Die Überspannung für die H_2 -Entwicklung an Zink beträgt etwa 0,72 V und an Kupfer etwa 0,48 V (bei $i = 1 \text{ mA/cm}^2$). Im Fall von Pt ist $\eta = 0$. Deshalb sollte bei der Zementation die H_2 -Entwicklung an Kupfer stattfinden.

Führt man η in die Beziehungen für die anodische und kathodische Stromdichte ein und berücksichtigt, dass die Stromdichten im Gleichgewicht gleich (i°) sind, so folgt dann:

$$i = i^\circ \left\{ \exp\left[\frac{(1 - \alpha) \eta F}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{\alpha \eta F}{RT}\right] \right\} \quad \text{Butler-Volmer-Gleichung.} \quad (4.17)$$

Darin ist i° die bereits beschriebene Austauschstromdichte, deren Wert von der Temperatur, Elektrolytzusammensetzung und von der Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche (Rauigkeit usw.) abhängig ist. Der Parameter α wird als Durchtrittsfaktor ($0 < \alpha < 1$) bezeichnet.

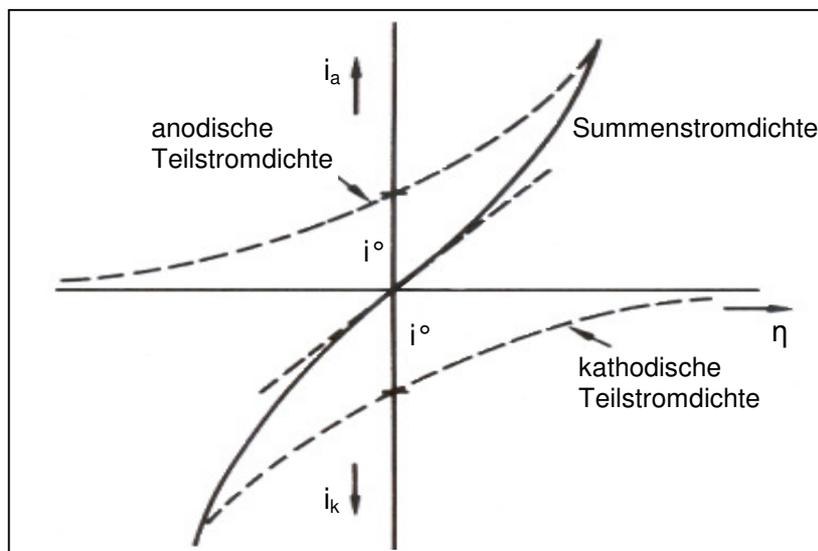


Abbildung 4-3: Graphische Darstellung der Stromdichte-Spannungskurve sowie der anodischen und kathodischen Teilstromdichte als Funktion von η

Die Butler-Volmer-Gleichung gibt die Stromdichte-Spannungskurve wieder. Sie ist zusammen mit der anodischen und kathodischen Teilstromdichte als Funktion von η in der Abbildung 4-3 schematisch dargestellt.

Die Bedeutung der Butler-Volmer-Gleichung wird deutlich, wenn man ihre Grenzformen untersucht. Für sehr kleine Überspannungen ($|\eta| < 0,01 \text{ V}$) vereinfacht sie sich zu

$$i = i^\circ \frac{\eta F}{RT} \quad \text{oder} \quad (4.18)$$

$$\eta = \frac{RT}{F} \frac{i}{i^\circ},$$

d. h. die Stromdichte ist proportional zur Überspannung und umgekehrt. Der Quotient RT/Fi° wird auch als Durchtritts- oder Polarisationswiderstand bezeichnet.

Für große Überspannungsbeträge ($|\eta| > 0,1 \text{ V}$) ergeben sich folgende Beziehungen:

Anodischer Prozess: $\ln i = \ln i^\circ + \frac{(1 - \alpha) \eta F}{RT}, \quad i > 0, \eta > 0 \quad (4.19)$

Kathodischer Prozess: $\ln (-i) = \ln i^\circ - \frac{\alpha \eta F}{RT}, \quad i < 0, \eta < 0. \quad (4.20)$

Stromdichte-Spannungs-Messungen lassen sich nach diesen Gleichungen durch die Auftragung von i über η (Tafel-Diagramm, s. Abb. 4-4) zur Bestimmung der Austauschstromdichte i° und des Symmetriefaktors α heranziehen.

Wie aus der Gleichung $\eta = (RT/F)(i/i^\circ)$ folgt, ändert sich das Potenzial von Elektroden mit hoher Austauschstromdichte bei geringem Stromfluss nur wenig. Solche Elektroden (wie z. B. die H_2/Pt -Elektrode und die Kalomel-Elektrode) werden als

„nicht-polarisierbare Elektroden“ bezeichnet und daher bei elektrochemischen Messungen häufig eingesetzt. Umgekehrt heißen Elektroden, deren Potenziale stark stromabhängig sind, „polarisierbare Elektroden“ [43, 44].

Wird eine Elektrode mit einer mehr anodisch oder mehr kathodisch reagierenden Elektrode aus einem unedleren oder edleren Metall galvanisch gekoppelt, so wird ihr Potenzial gegenüber dem Elektrolyten mehr negativ oder mehr positiv in Bezug auf den ursprünglichen Gleichgewichtszustand; die Elektrode wird polarisiert:

$$\eta_k = \varepsilon_{p,k} - \varepsilon_r$$

$$\eta_a = \varepsilon_{p,a} - \varepsilon_r.$$

Darin bedeuten die Indizes k Kathode, a Anode, p Polarisation und r reversibel.

Betrachtet man nun die Abscheidung eines Metalls oder die H₂-Entwicklung an einer Metallelektrode, so werden dabei folgende Prozessschritte durchlaufen:

- Diffusion der Ionen aus der Lösung zur Elektrodenoberfläche
- Durchtritt durch die Phasengrenzfläche und Adsorption der Ionen
- Elektronentransfer/Entladung der Ionen
- Umlagerung der entladenen Spezies, Bildung der Produktphase (H₂)
- Desorption (H₂) und Durchtritt (Me) durch die Phasengrenzfläche
- Diffusion/Abtransport der Produktphase.

Je nachdem welcher der genannten Schritte dabei geschwindigkeitsbestimmend ist, wird zwischen durchtritts- und diffusionskontrollierter Reaktion unterschieden.

Die Austauschstromdichte i° ist für die Korrosion von Metallen und Legierungen in Kontakt mit wässrigen Lösungen und anderen Medien eine wichtige Größe. Das gilt auch für die hier interessierende Zementation. Bei Kenntnis der Austauschstromdichte kann man die Geschwindigkeit von Elektrodenprozessen wie die H₂-Entwicklung an bestimmten Metallelektroden berechnen.

Für die Austauschstromdichten von Wasserstoffelektroden bei 25 °C werden folgende Werte angegeben:

Tabelle 4-2: Austauschstromdichten verschiedener Wasserstoffelektroden bei 25 °C

Elektrode	$i^{\circ} / \text{A/cm}^2$
H ₂ /Pt	$7,9 \cdot 10^{-4}$
H ₂ /Ni	$6,3 \cdot 10^{-8}$
H ₂ /Pb	$5,0 \cdot 10^{-12}$

Wie die H₂-Entwicklung an Metallelektroden durchlaufen die Elektrodenprozesse eine Serie von Übergangszuständen, in denen unterschiedlich große Energiebarrieren überwunden werden müssen, die je nach Metall oder dessen Einwirkungsmöglichkeiten unterschiedlich sind. Aus der oben aufgeführten Tabelle geht hervor, dass die H₂-Entwicklung am Pt wesentlich schneller erfolgt als bei Ni und Pb.

Eine auf die Aktivierung der Reaktion bezogene (durch i° bestimmte) Überspannung ist die Aktivierungsüberspannung η^A :

$$\eta^A = a + b \log i \quad \text{Tafel-Gleichung,} \quad (4.21)$$

wobei die Konstanten a und b bei anodischem und kathodischem Prozess unterschiedliche Vorzeichen haben.

Die folgende Abbildung 4-4 zeigt den durch die Tafelgleichung hergestellten Zusammenhang in schematischer Darstellung. Die Steigung der Geraden liefert den Durchtrittsfaktor α , der Achsenabschnitt bei $\eta = 0$ die Austauschstromdichte i° .

Bei der Herleitung der Butler-Volmer-Gleichung wurde vorausgesetzt, dass die Konzentrationen der an der Elektrodenreaktion teilnehmenden Stoffe in der Nähe der Elektrode konstant sind. Das bedeutet, dass die Geschwindigkeit der Transportvorgänge sowie eventuell vor- und nachgelagerter Reaktionen sehr viel größer ist als die Geschwindigkeit der elektrochemischen Durchtrittsreaktion und dass

das Volumen der Lösung so groß ist, dass sich die Konzentrationen trotz der Elektrodenreaktion praktisch nicht ändern [45].

Diese Annahme ist bei hohen Stromdichten nicht mehr zulässig, wenn die Diffusion aus dem Innern der Lösung in Richtung der Elektrode langsam ist und damit zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird. In diesem Fall erfordert die Aufrechterhaltung einer bestimmten Stromstärke eine Erhöhung der Überspannung. Man nennt diesen Effekt Konzentrationspolarisation. Die dadurch hervorgerufene Überspannung wird als Konzentrationsüberspannung (η^C) bezeichnet.

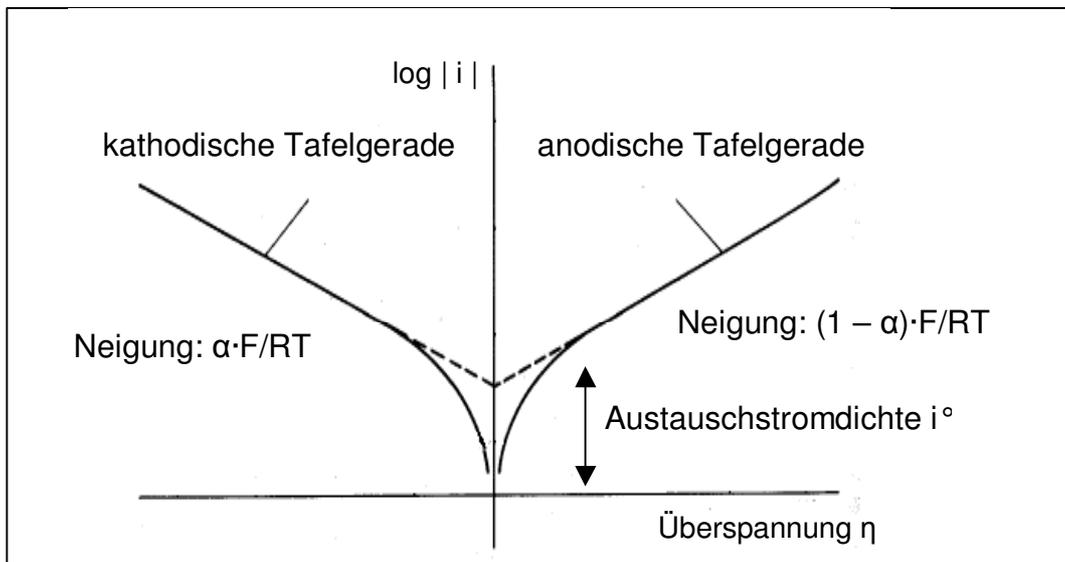


Abbildung 4-4: Tafel-Diagramm

Bildet sich an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt eine Schicht aus festen Produkten oder adsorbierten Teilchen, so wird dadurch der Ladungstransport erschwert. In diesem Fall spricht man von einer Überspannung durch Widerstandspolarisation (η^R).

Die Gesamtüberspannung ergibt sich aus der Wirkung aller Polarisierungseffekte:

$$\eta = \eta^A + \eta^C + \eta^R, \quad (4.22)$$

wobei die beiden zuletzt genannten Überspannungen in technischen Prozessen sowie bei der Zementation von größerer Bedeutung sind.

Für den Fall, dass die Konzentration der Ladungsträger im Innern des Elektrolyten konstant ist und deren Transport zur Elektrode oder von der Elektrode zum Elektrolyten über Diffusion durch eine dünne Schicht (Nernstsche Diffusionsgrenzschicht) an der Grenze zur äußeren Helmholtz-Ebene erfolgt, in der die Konzentration linear abfällt, so ist die Überspannung vom Stoffdurchgang durch diese Schicht bestimmt. Der Strom erreicht dabei je nach den herrschenden Stofftransportbedingungen einen Grenzwert, der als „Grenzstromdichte i_L “ bezeichnet wird. Maßgebend dafür sind der Diffusionskoeffizient D (Beweglichkeit der Teilchen) und der Konzentrationsgradient $\Delta c/\delta$. Die Dicke der Grenzschicht δ wird durch die Strömungsverhältnisse an der Elektrode (Rührgeschwindigkeit, laminare/turbulente Strömung, Viskosität) bestimmt.

Die Messung der Grenzstromdichte i_L ist die Grundlage der als Polarographie bezeichneten Methode zur Bestimmung der Art und Konzentrationen von Ionen in Lösungen. Wie bereits im Kapitel 2.3 erwähnt, wird die Polarographie in der Zinksulfatanlage der Grillo-Werke AG zur Bestimmung des Endpunktes der Zementation im Rahmen der Betriebsanalytik angewandt.

5 Literaturmitteilungen zur Zementation

Die meisten der bisher veröffentlichten wissenschaftlichen Arbeiten und Patente befassen sich mit der Zementation von Kobalt im Hinblick auf die Zinkelektrolyse. In einigen Arbeiten wird auch die Abscheidung von Kupfer und Cadmium abgehandelt. Die Zementation von Nickel hingegen findet in der Literatur weniger Beachtung.

Hier sollen jedoch zunächst die in der Fachliteratur oft zitierten Aussagen von Fischer-Bartelk et al. [29] sowie Power und Ritchie [24, 46, 47] über die Struktur und Zusammensetzung möglicher Zementationsprodukte erörtert werden. In diesen Arbeiten wurde häufig die Art der elektrolytisch abgeschiedenen Produkte als Ausgangspunkt von Überlegungen zur Beschreibung der Elektrodenkinetik gewählt.

Nach den Erläuterungen von Fischer-Bartelk et al. [29] lässt sich der thermodynamische Reaktionsablauf der Nickel- und Cobaltzementation mittels Zinkstaub nicht aus den Potenzialdifferenzen der Einzelreaktanten abschätzen, sondern wird durch die auftretenden Mischphasen im Zementationsprodukt entscheidend beeinflusst. Als Beleg für die Richtigkeit dieser Annahme führen die Autoren die Abscheidung von metallischem Zink aus einer verdünnten Zinksulfatlösung mit Nickelpulver unter Bildung der α -Nickel-Zinklegierung an, die sie experimentell bestätigten.

Darüber hinaus konnten sie bei der gleichzeitigen elektrolytischen Abscheidung von Zink und Nickel aus Lösungen in den Niederschlägen neben metallischem Zink die als γ -Phase bezeichnete intermetallische Verbindung $\text{Ni}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}$ (NiZn_3) röntgenographisch identifizieren. Ausgehend von diesem Befund haben die Autoren die Bildung von γ -Phasen bei der Zementation von Nickel aus der ZnSO_4 -Lösung erwartet. Die Autoren ermittelten weiterhin die Ruhepotenzialwerte des Zinks in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Nickel-Zink-Legierungen. Hierbei fanden sie, dass das Zink-Ruhepotenzial an Elektrolytniederschlägen mit 28 bis 75 Gew.-% Zink unter Anfall von Ni-Oxidhydraten etwa 0,38 V beträgt. Mit steigendem Zn-Anteil zeigen die Elektrolytniederschläge über dem Homogenitätsgebiet der γ -Phase (75 bis 85 Gew.-% Zink) einen Potenzialsprung von ca. 0,45 V.

Nach Überschreiten des γ -Bereichs nähern sich die Potenzialwerte dann sehr rasch dem Niveau des reinen Zinkpotenzials von 0,84 V an. Die Autoren schließen daraus, dass die elektrochemische Triebkraft (Freie Enthalpie \sim Ruhepotenzialdifferenz) für die Zementation von Nickel aus zinkreichen ZnSO_4 -Lösungen verschwindend gering oder nicht vorhanden ist. Zum gleichen Schluss kommen die Autoren auch im Falle von Cobalt.

Nach Fischer-Bartelk sind also die in der Praxis beobachteten Schwierigkeiten bei der Zementation von Nickel und Cobalt nicht kinetischer, sondern rein thermodynamischer Art. Bei der Zementation von Ni und Co aus ZnSO_4 -Lösungen werden hochzinkhaltige Nickelphasen gebildet, die im Vergleich zum Zink praktisch keine Potenzialdifferenz aufweisen. Deshalb muss man der Lösung Metalle wie Arsen, Antimon, Kupfer, Zinn usw. zusetzen, die zu einer Veredelung des Zementats im Vergleich zum Zink führen. Die Autoren konnten experimentell nachweisen, dass die besten Resultate im Hinblick auf die Entfernung von Nickel und Cobalt durch Zusatz von Kupfer, Zinn und Cadmium erzielt werden. Als Grund dafür wird die Bildung von intermetallischen Verbindungen und Legierungen angeführt, die zu der erwünschten Potenzialveredelung (Verschiebung des Potenzials zu positiveren Werten) führen. Es wird darauf hingewiesen, dass zum Beispiel im System Nickel-Zinn thermodynamisch stabile intermetallische Verbindungen gebildet werden, die die erwünschte Potenzialverschiebung ermöglichen. Dies wird auch für eine Cu-Cd-Zn-Verbindung geltend gemacht, die im Vergleich zu der in Abwesenheit von Cadmium auftretenden Messingphase ein wesentlich positiveres Potenzial aufweist.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten thermodynamischen Berechnungen (s. Kapitel 8) wurde die Bildung von intermetallischen Verbindungen wie Cu_2Cd , Cu_2Cd_3 , Cu_4Cd_3 , CuZn (β -Messing) sowie NiZn und NiZn_3 berücksichtigt. Nach diesen Rechnungen beginnt die Cd-Abscheidung nach Abschluss der Cu-Abscheidung zuerst in Form von Cu_2Cd und bei hohem Zn-Überschuss auch in Form von metallischem Cadmium. Auch im Hinblick auf Nickel bestätigen unsere thermodynamischen Rechnungen die Überlegungen von Fischer-Bartelk et al. [29].

Bei einer Reihe weiterer Testrechnungen wurden der Lösung 5 mol $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ bzw. 5 mol Sn zugesetzt. Nach diesen Rechnungen wird Nickel nur in Form von Ni_3Sn_2 abgeschieden, wobei die Bildung von SnO_2 und SnO gesperrt war. Bei Zulassung der Bildung von SnO und SnO_2 wurde Nickel als Ni_3Sn und Ni_3Sn_2 vollständig abgeschieden, das überschüssige Sn wurde in SnO_2 umgewandelt. NiZn_3 wurde nicht gebildet.

Die Bildung von binären und ternären Legierungsphasen aus Kupfer, Cadmium und Nickel bedeutet zugleich, dass die Zementation dieser Metalle durch eine starke Wechselwirkung beeinflusst wird, die thermodynamischer Natur ist.

Power und Ritchie [24, 46, 47] beschreiben die Grundlagen der Zementation von Metallen aus wässrigen Lösungen anhand von Stromdichte-Spannungs-Kurven (sog. Evans-Diagramme). Dabei wird gezeigt, dass die Zementation für den Fall nahezu gleich großer effektiver kathodischer und anodischer Flächen in der Regel diffusionskontrolliert ist, wenn die Differenz der Standard-Elektrodenpotenziale ε° der entsprechenden Halbzellenreaktionen von Oxidation und Reduktion mehr als 0,36 V beträgt. Von 18 durch Strickland und Lawson [48] untersuchten Systemen weisen lediglich zwei (Pd^{2+}/Cu , Pb^{2+}/Fe) einen $\Delta\varepsilon^\circ$ -Wert von unter 0,36 V auf. Neben diesen beiden Systemen ist lediglich noch das Cu^{2+}/Ni -System auf Grund der Bildung passivierender Nickeloxid-Schichten chemisch kontrolliert. Andererseits kann auch das Verhältnis der kathodischen zur anodischen Fläche für den Reaktionsmechanismus der Zementation von Bedeutung sein. Da die Bedingung $A_k \cdot i_k = A_a \cdot i_a$ (mit A_k der kathodischen Fläche, A_a der anodischen Fläche sowie i_k und i_a den entsprechenden Stromdichten) stets erfüllt, d. h. der kathodische gleich dem anodischen Gesamtstrom sein muss, ist es prinzipiell möglich, dass eine eigentlich diffusionskontrollierte Reaktion bei ausreichender Verkleinerung der anodischen Fläche letztendlich chemisch kontrolliert wird.

Eine chemisch kontrollierte Reaktion ist im Gegensatz zur diffusionskontrollierten Reaktion unabhängig von der Rührgeschwindigkeit und der Viskosität der Lösung und weist im Allgemeinen eine Aktivierungsenergie von über 25 kJ/mol auf. Die Aktivierungsenergie diffusionskontrollierter Reaktionen ist gewöhnlich kleiner als

25 kJ/mol¹. Nach den Autoren [24] hat zudem die Struktur der sich im Laufe der Zementation bildenden Abscheidungen einen Einfluss auf die Aktivierungsenergie. Wechseln z. B. die hydrodynamischen Bedingungen durch zunehmende Rauigkeit der Abscheidungen von laminar nach turbulent, ist es möglich, dass auch bei einer eigentlich diffusionskontrollierten Reaktion höhere Aktivierungsenergien auftreten können. Nach Untersuchungen von Fountoulakis [30] muss die Hydrodynamik der Lösung bei den Betrachtungen berücksichtigt werden. Mit Anstieg der Reynolds-Zahl verkleinert sich die Dicke der Diffusionsschicht und der die Zementation bestimmende Reaktionsmechanismus wechselt von diffusions- in chemisch kontrolliert. Bei Bøckman [15] sind die Aktivierungsenergien einiger Zementationsreaktionen zusammengetragen. Diese liegen in einem Bereich von 13 bis 86,6 kJ/mol.

Mit Hilfe der Stromdichte-Spannungs-Kurven erörtern Power und Ritchie [24, 46, 48] darüber hinaus die gleichzeitige Abscheidung von Metallen unter Bildung intermetallischer Phasen (Legierungen) am Beispiel des Systems Cu²⁺/Zn. Mit Bezug auf die Abscheidung von Kupfer und Zink unter Bildung von Messing zitieren sie Arbeiten von van Straten und Ehret [49] sowie Galecki und Tomaszewski [50], in denen eine Variation in der Zusammensetzung der Cu/Zn-Legierungen bei Änderung der Lösungszusammensetzung festgestellt worden ist. Die Autoren berichten über die Bildung von Cu-reichen Messingphasen bei Erhöhung der Cu²⁺-Konzentration sowie der Rührgeschwindigkeit. Letztere bewirkt eine Verstärkung der Cu²⁺-Diffusion zur Zementationsfläche.

Bøckman [15] sowie Bøckman und Østvold [51] untersuchten die Zementation von Cobalt aus 0,5 molaren ZnSO₄- bzw. K₂SO₄-Lösungen bei 71 – 73 °C und einem anfänglichen pH-Wert von 4 im Labormaßstab. Dabei wurde sowohl mit rotierender Zinkscheibe als auch mit Zinkstaub gearbeitet. Bei den Versuchen mit Zinkstaub kam ein Propellerrührer zum Einsatz. Den Ausgangslösungen wurden Cu²⁺- und Co²⁺-Ionen in Form von Sulfaten sowie Sb³⁺-Ionen als Antimontartrate in definierten Mengen zugesetzt. Die aus den Untersuchungen mit rotierender Zinkscheibe erhaltenen Zementationsprodukte, d. h. die Zementate, wiesen eine

¹ Siehe im Vergleich hierzu die Anmerkungen in Kapitel 7 (Seite 88) zur Aktivierungsenergie diffusionskontrollierter Reaktionen.

Dicke von etwa 300 bis 400 μm auf. Die Konzentrationen von Kupfer und Cobalt änderte sich über die Schichtdicke kaum. Die Gesamtkonzentration an Zink hingegen nahm mit der Schichtdicke etwas ab. Die Autoren vermuten, dass Zink im Zementat in unmittelbarer Nähe zur Zinkscheibe in Form von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ oder ZnO , was auf die lokale Erhöhung des pH-Wertes an dieser Stelle zurückzuführen ist, sowie als Legierung mit Kupfer vorliegt. Am äußeren Rand des Zementats, also an der Phasengrenze Zementat/Lösung, tritt Zink hauptsächlich in Form von ZnSO_4 auf. Die Autoren finden weiter, dass Cobalt sowohl in Form von Co-Legierungen oder festen Lösungen als auch in Form von basischen Co-Salzen abgeschieden wird. Die Bildung basischer Co-Salze wiederum ist eine Funktion des an der Zinkoberfläche durch die Wasserstoffentwicklung lokal erhöhten pH-Wertes sowie der Konzentration der Zn^{2+} -Ionen. Die Menge des als Legierung abgeschiedenen Cobalts steigt mit zunehmender Sb^{3+} - und Cu^{2+} -Konzentration in der Lösung an. Die Co-Legierungen erweisen sich dabei als stabil im Vergleich zu basischen Co-Salzen, die leicht löslich sind. Dies wird als Ursache der oft beobachteten Wiederauflösung von Cobalt aus Zementationsprodukten identifiziert. In anderen Arbeiten wird die Wiederauflösung von Cobalt z. B. auf die Oxidation durch gelösten Sauerstoff [52] oder auf die Reaktion mit noch in Lösung befindlichen Cu^{2+} -Ionen gemäß $\text{Co} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Cu}$ [53] zurückgeführt.

Kupfer wird überwiegend metallisch, d. h. elementar oder in Legierungen abgeschieden und bildet dabei große Dendriten auf der Zinkoberfläche. Die durch die einsetzende H_2 -Entwicklung bedingte Konvektion/Turbulenz ermöglicht eine Erhöhung des lokalen Stofftransports [24].

Bøckman und Østvold [51] gehen nun weiter davon aus, dass die H_2 -Entwicklung nach der Umschließung der Zinkstaubpartikel durch eine poröse Zementatschicht und den Verbrauch des Zinks im Kern der Partikel zum Stillstand kommt, wodurch die basischen Bedingungen an und im Zementat nicht mehr aufrechterhalten werden können. Damit verbunden ist ein Abfall des lokalen pH-Wertes und letztendlich die Wiederauflösung von basischen Co-Salzen.

Nach Bøckman [15] ist die Co-Zementation komplex und keine Reaktion 1. Ordnung. Eine nähere Begründung dafür wird allerdings nicht gegeben. Eine Reihe anderer Autoren schlagen für die Co-Zementation hingegen eine Reaktion 1. Ordnung vor [30, 54 – 62]. Bei der möglichen Erstellung eines kinetischen Modells für

die Co-Zementation sollte die Bildung basischer Co-Salze mit berücksichtigt werden, so Bøckman [15].

Aus der Tatsache, dass Cobalt einerseits bei der Zementation mit Zink entweder gar nicht oder nur sehr langsam abgeschieden wird, andererseits jedoch bereits geringste Spuren an Verunreinigungen in der Zinksulfatlösung massive Probleme bei der Zinkelektrolyse (Verunreinigung des Kathodenzinks, Herabsetzung der Stromausbeute, Störungen an der Anode und Kathode) hervorrufen [11, 15 – 17], ist zu erklären, dass sich eine Vielzahl von veröffentlichten wissenschaftlichen Arbeiten und Patenten mit der Frage beschäftigten, wie die Zementationsgeschwindigkeit von Cobalt durch die Zugabe anderer Metalle gesteigert werden kann [16 – 19, 26, 28 – 33, 39]. Als besonders effiziente Additive erwiesen sich die Elementpaare Cu^{2+} und Sb^{3+} oder Cu^{2+} und As^{3+} . Als Grund dafür wird die Bildung von intermetallischen Verbindungen und binären bzw. ternären Legierungen (z. B. CoAs , CoSb , CoSb_2 , Co-Cu-Sb -Legierungen) angeführt, die zur Potenzialveredelung und somit zu einer Erhöhung der treibenden Potenzialdifferenz im Co^{2+}/Zn -System führen [16, 29, 63].

Nach De Blander [64] sowie De Blander und Winand [65] erschweren ternäre Co-Cu-Sb -Legierungen auf Grund reduzierter Co-Aktivität die Wiederauflösung von Cobalt durch H_2 -Korrosion gemäß $\text{Co} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{H}_2$.

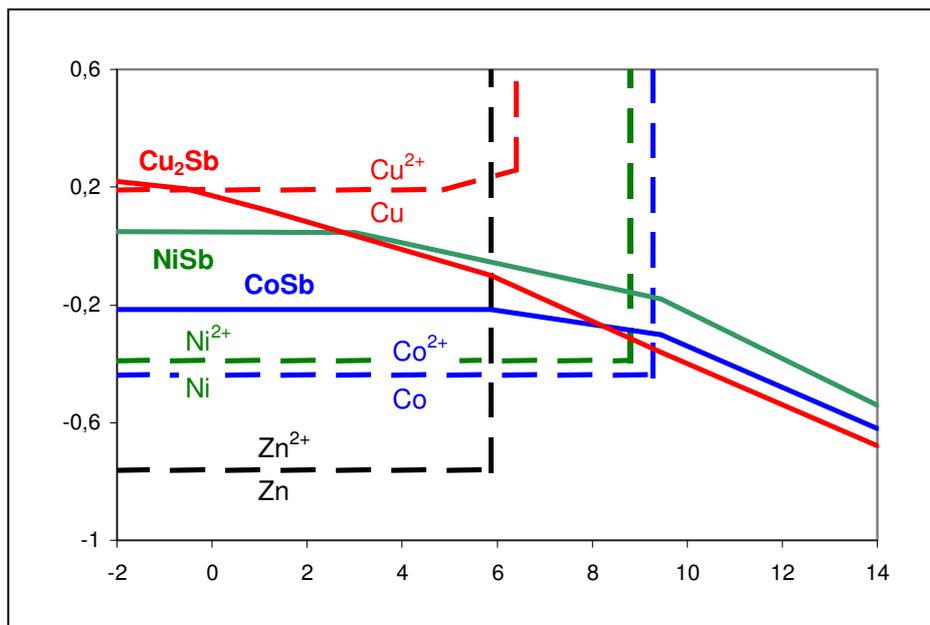


Abbildung 5-1: Potenzial-pH-Diagramm des Systems Me-Sb- H_2O nach Pourbaix [33],

$$[\text{Cu}] = [\text{Ni}] = [\text{Co}] = 10^{-5} \text{ mol}, [\text{Zn}] = 1 \text{ mol}$$

Tozawa et al. [17] zeigen unter Hinweis auf Potenzial-pH-Diagramme der Systeme Co-As-H₂O bzw. Co-Sb-H₂O, dass die Cobaltarsenate und -antimonate stabiler sind als das reine Cobalt (s. Abb. 5-1).

Darüber hinaus wird die Cobaltzementation durch Arsen in Kombination mit Kupfer besser beschleunigt als durch Antimon.

Lew et al. [55] haben beobachtet, dass zwar schon Antimon allein die Cobaltzementation aktiviert, diese jedoch bei der gleichzeitigen Anwesenheit von Kupfer noch deutlich schneller verläuft. Gleiches gilt umgekehrt für Kupfer in An- bzw. Abwesenheit von Antimon. Während Kupfer die kathodische Oberfläche für die Co-Abscheidung vergrößert, unterstützt Antimon gleichzeitig die Legierungsbildung von Cobalt und erhöht dadurch den Co-Anteil im Zementat. Der förderliche Effekt Antimons auf die Cobaltzementation mit Zinkstaub ist auf eine strukturelle Veränderung der elektrischen Doppelschicht zurückzuführen. Durch eine deutlich verringerte Adsorption von Zn²⁺-Ionen an der Antimonoberfläche wird den Co²⁺-Ionen die Annäherung an die Reaktionsoberfläche erleichtert [33]. Abbildung 5-2 zeigt eine schematische Darstellung des beschriebenen Mechanismus.

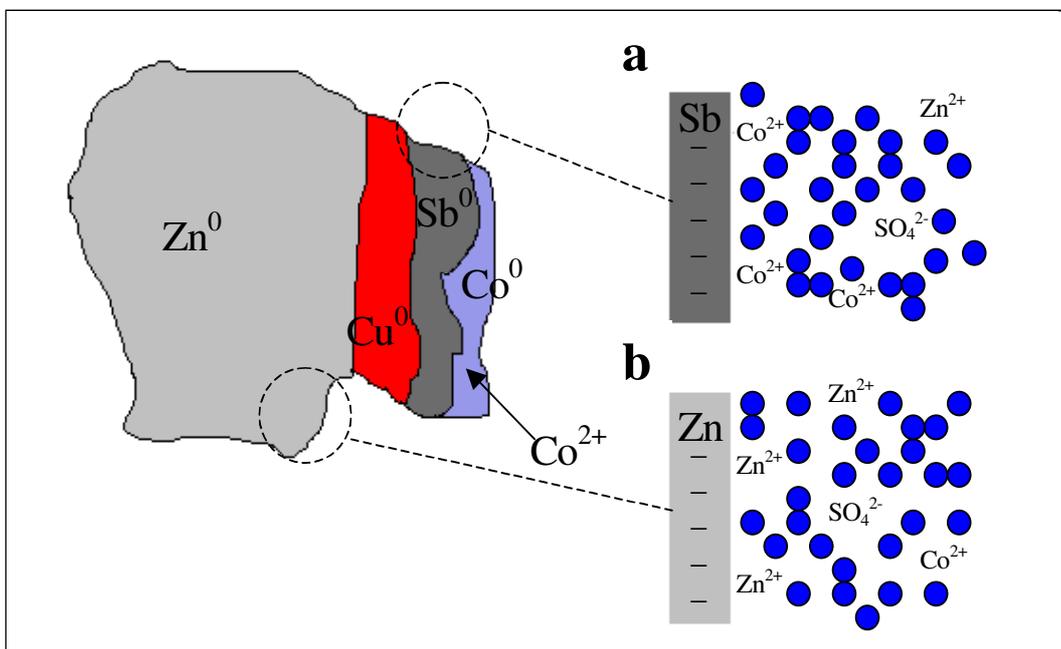


Abbildung 5-2: Schematische Darstellung des Mechanismus der durch Antimon aktivierten Cobaltzementation in wässriger Lösung,

- a: Eine verringerte Adsorption von Zn²⁺-Ionen an der Antimonoberfläche erleichtert den Co²⁺-Ionen die Annäherung an die Reaktionsoberfläche
- b: Zn²⁺-Adsorption an der Zinkoberfläche erschwert die Cobaltabscheidung

Pas und Dreisinger [66, 67] berichten, dass Cobalt nur auf durch Kupfer und Antimon „aktivierten“ Flächen als Co-Zn-Legierung zementiert. Der Co-Anteil in diesen Legierungen ist dabei 10-mal größer als in Legierungen, die sich ausschließlich auf Kupfer bilden.

Es ist bekannt, dass Ionen, wie z. B. Cu^{2+} , die zur Steigerung der Co-Zementationsrate beitragen, ebenso die Abscheidung von Nickel verbessern [68].

In vielen Arbeiten wird auch der Einfluss der Zn^{2+} -Ionen auf die Co-Zementation untersucht. Bei industriellen Zementationen werden in der Regel Lösungen mit einem Zn-Gehalt von 150 g/l verarbeitet. In zinkfreien Lösungen verläuft die Co-Zementation sehr schnell bei Aktivierungsenergien von 13 kJ/mol, was nach Fountoulakis [30] für einen diffusionskontrollierten Prozess spricht. Jedoch schon kleine Mengen an Zn^{2+} -Ionen beeinträchtigen die Zementationsrate erheblich [17]. Der dabei beobachtete Anstieg der Aktivierungsenergie deutet darauf hin, dass die Zinkionen bei der Zementationsreaktion mit dem Cobalt um einen Platz an der Oberfläche des Zinkstaubs konkurrieren. Hinzu kommt, dass die Zinkoberfläche mit Zinkhydroxiden und basischen Zinksalzen bedeckt sein kann, die die Zementation ebenfalls inhibieren [30, 33, 38 – 40].

So wird von verschiedenen Autoren [30, 54, 64, 65, 69, 70] berichtet, dass sich bei der Zementation von Co^{2+} , Cu^{2+} und Sb^{3+} an Zn auf Grund der H_2 -Entwicklung und der damit verbundenen Abnahme der H^+ -Konzentration der pH-Wert in der Nähe der Zinkoberfläche um 2 – 3 Einheiten erhöht und es so zur Bildung von basischen Zinksulfaten wie $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$, $3\text{Zn}(\text{OH}) \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $6\text{Zn}(\text{OH}) \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnSO}_4$ kommt.

Fountoulakis [30] weist in seiner Arbeit darauf hin, dass schon bei Zn^{2+} -Konzentrationen über 50 g/l eine deutliche Verringerung der Co-Zementation durch die Bildung basischer Zinksulfate auf der Zinkoberfläche beobachtet wird.

Akiyama et al. [39] beobachteten, dass der pH-Wert bei der Zn-Elektrolyse infolge der Wasserstoffentwicklung an der Kathode ansteigt, wodurch sich dort $\text{Zn}(\text{OH})_2$ bildet, das die aktiven Zentren der Kathode blockiert und damit die Abscheidung

von Fe, Co und Ni erschwert. Die Tatsache, dass sich die Metalle der Eisengruppe (Fe, Co und Ni) nur schwer, Cd hingegen leicht mit Zink zementieren lassen, führen Tanabe et al. [38] auf kinetische Inhibition zurück. Ihre Erkenntnisse gewannen sie aus Überspannungsmessungen an einer Cu-Kathode. Im Allgemeinen ist die Potenzialdifferenz zwischen der Kathode und der Anode die treibende Kraft für eine elektrochemische Reaktion, während die Reaktionsrate durch den Stromfluss bestimmt wird. Potenzialdifferenz und Stromfluss können jedoch durch eine Vielzahl von Faktoren reduziert werden. Ist eine Elektrode nicht im Gleichgewicht, so weicht ihr Potenzial vom Gleichgewichtspotenzial ab. Der Unterschied in Bezug auf das Gleichgewichtspotenzial wird als Überspannung η bezeichnet (s. Kapitel 4.2). Tanabe et al. [38] beobachteten, dass Fe, Co und Ni nun nicht bei ihren eigenen Gleichgewichtspotenzialen wie Cu und Cd, sondern beim Gleichgewichtspotenzial des Zinks abgeschieden wurden. Die Gleichgewichtspotenziale der Eisengruppe mussten folglich polarisiert worden sein. Tanabe et al. [38] schlugen daher vor, die Überspannung als eine Funktion der Temperatur sowie der Konzentration von Zn^{2+} und Cl^- in Form der Gleichung $\eta = \eta_T + \eta_{\text{inh}}$ zu betrachten. Darin ist η_T der temperaturabhängige Teil der Überspannung und η_{inh} die Überspannung infolge Inhibition durch Zinkhydroxid. Der Einfluss des Terms η_T sinkt mit steigender Temperatur und ist ab 100 °C vernachlässigbar, kann aber auch durch Zugabe katalytischer Mengen an Chlorid- oder Thiocyanat-Ionen verringert werden. Der Effekt von η_{inh} wiederum vermindert sich bei Reduktion der Zn^{2+} -Konzentration.

In Übereinstimmung zu den Aussagen von Tanabe et al. [38] berichten eine Reihe weiterer Autoren über eine Zunahme der Co-Zementationsrate mit steigender Temperatur. Bei Temperaturen unter 65 °C verläuft die Co-Zementation sehr langsam [15]. Hohe Zementationsraten werden im Gegensatz dazu bei Temperaturen von 80 – 90 °C erzielt [17, 54, 71]. Pas und Dreisinger [66, 67] fanden einen Anstieg des Cobalt-Gehaltes im Zementat mit steigender Temperatur. In der industriellen Praxis wird die Cobaltzementation in der Regel in einem Temperaturbereich von 70 – 95 °C durchgeführt [15].

Lew et al. [55] beobachteten ein Maximum der Co-Zementationsrate bei 80 °C. Sie erklärten dies damit, dass bei höheren Temperaturen die Rate der H_2 -Entwicklung

stärker zunimmt als die der Co-Zementation. Da sich die Cobaltabscheidung und die Wasserstoffentwicklung jedoch an den selben Stellen der Zinkoberfläche ereignen, stehen beide Reaktionen in Konkurrenz zueinander [24, 30]. Nach van der Pas und Dreisinger [67] ist bei 85 °C schon mehr als 50 %, bei 90 °C sogar mehr als 95 % des Zinkverbrauchs auf die H₂-Bildung (Reduktion von H⁺-Ionen) zurückzuführen. Darüber hinaus wird die Co-Zementation auch durch an der Zinkoberfläche adsorbierten Wasserstoff behindert [31, 40].

Im Widerspruch hierzu fand West-Sells [70], dass die Co-Abscheidung mit der Wasserstoffentwicklung verknüpft ist und gleichzeitig mit dem Strom der H₂-Entwicklung ihr Maximum erreicht. In Übereinstimmung mit West-Sells berichten Yunus et al. [72], dass sich während der Elektrolyse aus einer Co²⁺/Zn²⁺-Lösung das meiste Cobalt gerade in der Nähe solcher Stellen auf der Kathode abgeschieden hatte, an denen auch die Entwicklung von Wasserstoffblasen beobachtet wurde. Nach Bøckman [15] wiederum wird durch die Zugabe von Cd²⁺-Ionen zur Lösung die Wasserstoffentwicklung sowie der (lokale) pH-Wert gesteigert und somit die Bildung basischer Cobaltsalze an der Zinkoberfläche während der Zementation erleichtert. Auf Grund der Tatsache, dass auch über eine Vielzahl anderer Metallionen berichtet wird, die die Co-Zementationsrate verbessern, wie z. B. Cu, As, Sb, In, Te, Sn, Pb, Tl, Hg, Bi, Ti, Ag, Th und Se, ist es für Bøckman durchaus denkbar, dass diese Metallionen die Wasserstoffentwicklung in ähnlicher Weise beeinflussen wie das Cadmium und somit durch die Schaffung basischer Bedingungen in der Nähe der Zinkoberfläche die Abscheidung basischer Cobaltsalze begünstigen.

Nach Power und Ritchie [24] ist die Wasserstoffentwicklung abhängig von der Überspannung in Bezug auf Zink, die abgeschiedenen Metalle und die sich bildenden Legierungen. Bei der Zementation von Co²⁺- und Cu²⁺-Ionen z. B. ist die für Zink eigentlich hohe Wasserstoffüberspannung deutlich reduziert. Die zementierten Metalle fungieren als aktive Zentren für die H₂-Entwicklung. Auch aus der Elektrolyse ist bekannt, dass sowohl die Metalloberfläche hinsichtlich Typ, Reinheit und Struktur als auch die Zusammensetzung des Elektrolyten die Wasserstoffentwicklung beeinflussen. Beim Zink z. B. führen Verunreinigungen im Metall, wie Fe, Mn, Cu und Hg, zu einer Absenkung der Wasserstoffüberspannung [33].

Die Wasserstoffentwicklung selbst ist diffusionskontrolliert und pH-Wert-abhängig [30].

Grundsätzlich besteht bei der Co-Zementation eine gewisse pH-Wert-Abhängigkeit, allerdings ist der Einfluss wesentlich geringer als der der Temperatur oder der Lösungszusammensetzung [68]. Lawson und Nhan [54] berichten, dass es bei einem zu hohen pH-Wert der Lösung zur Bildung von basischen Zinksulfaten auf der Zinkstauboberfläche kommt, die die Zementationsrate des Cobalts reduzieren. Die Reaktion stoppt bei einem pH-Wert von 5,8. Bei einem pH-Wert von 2,6 hingegen verläuft die Co-Zementation wesentlich schneller als bei 4,4, jedoch führt die bei niedrigerem pH-Wert verstärkte Wasserstoffentwicklung zu einem Anstieg des Zinkstaubverbrauchs. Als Kompromiss zwischen der Abscheidung basischer Zinksulfate auf der Oberfläche des Zinkstaubs und der H₂-Bildung wird in der Literatur daher oftmals ein pH-Wert von 4,0 – 4,6 für die Zementation empfohlen [30, 55, 66]. Im Gegensatz zu Lawson und Nhan [54] vertreten van der Pas und Dreisinger [67] allerdings den Standpunkt, dass auch im Bereich erhöhter pH-Werte, bei denen basische Zinksalze gebildet werden, die Abscheidung von Cobalt nicht beeinträchtigt wird.

In den wissenschaftlichen Abhandlungen über die Zementationskinetik werden oft die Arbeiten von Strickland und Lawson [48, 73, 74] zitiert. Diese Autoren haben die Zementation von Kupfer mit Hilfe der rotierenden Zn-Scheibe untersucht und festgestellt, dass die Oberfläche des abgeschiedenen Kupfers einen signifikanten Einfluss auf die Geschwindigkeit der Kupferzementation hat. Das Kupfer zementiert danach bereits bei geringen Konzentrationen an Cu²⁺-Ionen in Form von Dendriten. Bei Abscheidungen bis 0,3 mg/cm² (in Bezug auf die Zn-Scheibenoberfläche) ist die Diffusion durch die Grenzschicht an der Phasengrenze Scheibe/Lösung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Bei Abscheidungen von 0,3 bis 5 mg/cm² wird der Stoffübergang mit zunehmender Bedeckung der Oberfläche beschleunigt. Dies gilt nach Strickland [75] auch für die Zementation von Cd, Pb und Ag.

Bei Abscheidungen von 5 bis 12 mg/cm² bleibt die Stoffübergangsgeschwindigkeit konstant und ist dabei um den Faktor 4 bis 7 größer als am Anfang. Als Grund dafür werden die Vergrößerung der effektiven Stoffaustauschfläche und die Verkleinerung der Diffusionsgrenzschichtdicke angeführt. Während des gesamten

Verlaufs der Zementation beträgt die Aktivierungsenergie $E_A = 12,5 \text{ kJ/mol}$ [75]. Auch bei Einsatz von Zn-Staub tritt eine Beschleunigung der Zementation nach Beginn der Cu-Abscheidung auf.

Strickland und Lawson [73] fanden außerdem, dass die Cu-Zementation in konzentrierten Zinksulfatlösungen wesentlich schlechter verläuft als in verdünnten und führten dies auf eine Herabsetzung des Diffusionskoeffizienten für Kupfer zurück. Nach Aussage der Autoren sind die meisten Zementationsreaktionen diffusionskontrolliert und daher abhängig von der Rührgeschwindigkeit sowie der Viskosität der Lösung. Verstärktes Rühren verringert einerseits die Diffusionsgrenzschichtdicke δ (bei starkem Rühren auf bis zu $10 \text{ }\mu\text{m}$ [76]) und führt andererseits zu einer Erhöhung des Stofftransportes durch den Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung. Beides hat eine Steigerung der Zementationsrate zur Folge. Darüber hinaus hat die Rührgeschwindigkeit einen Einfluss auf den Aufbau und die Struktur des Zementats. Wie bereits oben erwähnt, berichten Power und Ritchie [24] über die Bildung von Cu-reichen Messingphasen bei Erhöhung der Rührgeschwindigkeit.

Chauhury und Bhattacharya [77] untersuchten die Zementation von Cadmium aus Lösungen mit NH_4^+ -Ionen unter Verwendung einer Zinkscheibe. Dabei läuft die Zementation zunächst schnell, später dann langsamer ab. Der Zementationsprozess wird durch Diffusion kontrolliert. Anfangs ist die Geschwindigkeit der Zementation durch die Diffusion der Cd^{2+} -Ionen zur Zinkoberfläche bestimmt [58, 78]. Lee et al. beobachteten einen Anstieg der Zementationsrate mit der Bildung von Cd-Dendriten, die letztlich zu einer Vergrößerung der Reaktionsfläche führen [60].

Ingraham und Kerby [79] führten kinetische Studien über die Cd-Zementation an Zink in gepufferten Sulfatlösungen durch. Sie geben dabei die Geschwindigkeitsgleichung $\ln(n_o/n_t) = k \cdot (F/V_t) \cdot t$ an. Darin sind n_o und n_t die Cd-Konzentrationen zu Beginn bzw. zum Zeitpunkt t , V_t das Volumen zur Zeit t , k eine Konstante und F die pH-Wert-abhängige Reaktionsfläche.

Die Autoren stellten fest, dass Kupfer in der Lösung die Geschwindigkeit der Cd-Zementation erhöht. Die Ursache hierfür liegt darin, dass die Aktivität von Cadmium durch die Bildung der Legierung Cd_3Cu im Zementat stark herabgesetzt

wird. Die Triebkraft für die Abscheidung von Cd^{2+} als Cd_3Cu ist damit größer als bei Abscheidung in Form des elementaren Cadmiums. Die Autoren finden weiterhin, dass Co^{2+} in der Lösung die Cd-Abscheidung verlangsamt, während As^{3+} keinen Einfluss darauf ausübt. Bei gleichzeitigem Zusatz von Kupfer und Arsen wird die Zementationsrate von Cadmium bei pH-Werten über 9 verdoppelt.

Die zahlreichen Literaturmitteilungen zur Zementation lassen sich im Hinblick auf die Abscheidung von Nickel wie folgt zusammenfassen.

Obwohl sich die meisten der bisher veröffentlichten wissenschaftlichen Arbeiten mit der Zementation von Cobalt und einige auch mit der von Kupfer und Cadmium befassen, können aus den aufgeführten Untersuchungen dennoch indirekt Schlüsse auf mögliche Phänomene bei der Ni-Zementation gezogen werden.

Eine wichtige Aussage ist demnach die Feststellung, dass die Zementation von Nickel ähnlich wie die von Cobalt durch die Bildung von intermetallischen Phasen beeinflusst wird. Dabei treten erhebliche Potenzialverschiebungen an der Phasengrenze Zementat(s)/Lösung(l) auf. Der Zusatz von Elementen wie Antimon, Arsen und Kupfer als Zementationshilfsmittel bei der Zinklaugenreinigung zielt letztendlich auf solche Potenzialverschiebungen durch Veredelung der Zementatselektrode ab.

Die unter Einsatz einer rotierenden Zinkscheibe durchgeführten Zementationsversuche und Stromdichte-Spannungs-Messungen in Kombination mit Untersuchungen bei Verwendung von Zinkstaub führen zu Folgerungen hinsichtlich verschiedener Phänomene und deren Auswirkungen auf die Zementation, die in ähnlicher Weise auch bei Ni-Abscheidung beobachtet werden können.

Dazu gehören u. a. die H_2 -Entwicklung und die damit zusammenhängende pH-Verschiebung an der Phasengrenze Zementat(s)/Lösung(l), die Bildung von Metallhydroxid-Deckschichten am Zink, die Adsorption von Ionen an der Zinkanode sowie die Diffusion von Metallionen in der Lösung.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeines

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Versuche sowohl im Forschungs- und Entwicklungslabor als auch im großtechnischen Betrieb der Zinksulfatproduktion der Grillo-Werke AG durchgeführt. In Anlehnung an die betriebliche Praxis erfolgten alle Zementationsversuche einstufig. Um letztendlich Aussagen über den Mechanismus und die Kinetik der Zementation treffen zu können, wurden dabei sowohl der Einfluss von verfahrenstechnischen Prozessparametern, wie

- Temperatur
- Zeitpunkt der Zinkstaubzugabe
- Rückführung des Zementats
- Verweilzeit
- Rührgeschwindigkeit
- Luftzufuhr
- pH-Wert

und chemischen Parametern, wie

- Konzentrationsverhältnisse der Schwermetallionen in der Lösung
- Verhältnis der eingesetzten Zinkstaubmenge zum Gehalt der in der Lösung vorhandenen Schwermetallionen (Stoffaustauschfläche)
- H₂-Entwicklung
- Legierungsbildung, Potenzialverschiebung
- Zn²⁺-Konzentration in der Lösung

auf die Zementation untersucht.

Die hieraus abzuleitenden Erkenntnisse, z. B. hinsichtlich legierungsbildender Verunreinigungen im Zinkstaub oder der möglichen Rückführung abgeschiedenen Zementats in den Zementationsreaktor, sollen verfahrenstechnisch umgesetzt werden und so zu einer Optimierung des Zementationsprozesses im Betrieb beitragen.

Die Untersuchungen im Labor und im Betrieb wurden sowohl mit technischen Zinksulfatlösungen (Betriebslösungen) als auch mit Zinksulfatlösungen, die einen wesentlich geringeren Gehalt an Schwermetallen aufweisen (Pharmalösungen), durchgeführt.

Technische Zinksulfatlösungen entstammen dem Prozess der Auflösung zinkhaltiger Sekundärmaterialien und Abfällen in Schwefelsäure. Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, gehen dabei neben dem Zink auch Verunreinigungen wie Eisen, Mangan, Kupfer, Cadmium und Nickel sowie Alkalien, Erdalkalien und Chloride in Lösung.

Im Gegensatz dazu geht man bei den Pharmalösungen von reinem Zinkoxid als Rohstoff aus und erhält infolgedessen Zinksulfatlösungen sehr viel reinerer Qualität, insbesondere hinsichtlich der Gehalte an Schwermetallen, Alkalien und Chlorid.

Bei allen Versuchen kamen ausschließlich nahezu eisen- und manganfreie Lösungen (Fe, Mn < 10 ppm), d. h. Lösungen nach erfolgter Eisen-/Mangan-Fällung (s. Kapitel 2.3) zum Einsatz. Die Konzentrationen von Cobalt, Arsen und Antimon liegen unterhalb der Nachweisgrenzen (Co < 1 ppm, As, Sb < 0,1 ppm).

In Tabelle 6-1 sind die charakteristischen Gehalte in der Betriebs- und Pharmalösung gegenübergestellt.

Tabelle 6-1: Charakteristische Zusammensetzung der Betriebs- und Pharmalösung

	Zn	SO ₄ ²⁻	Pb	Cu	Ni	Cd	Na	K	Ca	Cl ⁻
	%		ppm							
Betriebslösung	14,3 ± 0,5	18,8 ± 0,7	61 ± 21	731 ± 114	75 ± 4	223 ± 15	3700 ± 900	3100 ± 1500	136 ± 35	2,1 ± 0,5 %
Pharmalösung	13,4 ± 0,2	17,9 ± 0,4	14 ± 3	31 ± 5	7 ± 1	3 ± 0,5	18 ± 3	23 ± 7	19 ± 6	100 ± 36 ppm

Die Schwankungsbreiten sind in erster Linie damit zu erklären, dass die durch den Betrieb zur Verfügung gestellten Lösungen zum Teil aus unterschiedlichen Produktionszeiträumen stammen. Hinzu kommen der analytische Messfehler und die Auskristallisation bzw. Wiederauflösung einzelner Elemente (insbesondere Pb und Cu) während der Zwischenlagerung im Labor.

Die analytischen Nachweisgrenzen für die untersuchten Schwermetalle, Alkalien und Erdalkalien liegen bei 1 ppm.

Sämtliche analytische Untersuchungen wurden mittels ICP (inductively coupled plasma) bei der CHEMAD GmbH (unabhängiges Prüflabor) durchgeführt.

Die Probenahme während der Versuche erfolgte jeweils in einer definierten zeitlichen Abfolge.

Der Endpunkt der einzelnen Zementationsversuche wurde mit Hilfe des sogenannten „Nickel-Tests“, einer Nickel-Nachweisreaktion mit Dimethylglyoxim [80], bestimmt.

Während der Betriebsversuche wurde der Endpunkt der Zementation, wie im Rahmen der betrieblichen Praxis üblich, zusätzlich mittels polarographischer Analyse auf Cd und Cu abgesichert.

Bei der Durchführung der Zementationsversuche kamen sowohl im Labor als auch im Betrieb zwei unterschiedliche industrielle Zinkstäube (Maxhütte, Halberg) zum Einsatz. Den Tabellen 6-2 und 6-3 sind die Zusammensetzung, Kornverteilung und das Schüttgewicht der verwendeten Zinkstäube zu entnehmen.

Tabelle 6-2: Zusammensetzung der verwendeten Zinkstäube

	Zn	Pb	Cd	Ni	Cu	Co	As	Sb	Ca	SO ₄ ²⁻	Cl-	Fe
	%	ppm										
Maxhütte	98,9	< 1	8	13	113	< 1	< 0,1	< 0,1	17	< 0,1	< 0,1	2200
Halberg	99,9	< 5	5	2	8	< 1	< 0,1	< 0,1	163	< 0,1	< 0,1	440

Tabelle 6-3: Kornverteilung und Schüttgewicht der verwendeten Zinkstäube

	Kornverteilung / mm								Schüttgewicht / kg/l
	> 1	> 0,500	> 0,250	> 0,200	> 0,100	> 0,050	< 0,050	Σ	
Maxhütte	-	0,5 %	1,4 %	1,0 %	2,3 %	7,9 %	86,9 %	100,0 %	3,6 – 3,8
Halberg	-	-	0,6 %	0,5 %	8,2 %	26,1 %	64,6 %	100,0 %	1,9 – 2,4

Die Zugabe des Zinkstaubs in die Lösung erfolgte entweder vollständig zu Beginn eines Versuches zum Zeitpunkt t° oder gestaffelt, d. h. verteilt über einen definierten Versuchszeitraum. Dabei wurden im Verhältnis zur molaren Gesamtmenge der

zu zementierenden Metalle Pb, Cd, Cu und Ni sowohl stöchiometrische ($a^\circ \approx 1$) als auch über- ($a^\circ > 1$) und unterstöchiometrische ($a^\circ < 1$) Zinkmengen zum Zeitpunkt t° zugesetzt. Der stöchiometrische Faktor a° ist definiert als $n^\circ_{\text{Zn}}/\Sigma n^\circ_{\text{Me}}$ mit n°_{Zn} der zugegebenen Zinkmenge in mol zum Zeitpunkt t° und $\Sigma n^\circ_{\text{Me}}$ der Summe der zu zementierenden Metalle Pb, Cd, Cu und Ni in mol in der Ausgangslösung zu Beginn der Zementation.

In einigen ausgewählten Betriebs- und Laborversuchen wurden der Lösung zudem verschiedene Metallionen in Form von Sulfaten (mit Ausnahme von Pb als PbCl_2) zugesetzt, um das Verhältnis der zu zementierenden Metalle zueinander zu verändern.

Die Versuchsparameter, wie z. B. die zugegebene Zinkstaubmenge zu Beginn der Zementation, die Anfangskonzentration der zu zementierenden Metalle, die Temperatur der Lösung, der Zeitpunkt der Zinkstaubzugabe, der Zusatz von Metallen zur Lösung und das molare Verhältnis von Zink zur Summe der zu zementierenden Metalle Pb, Cd, Cu und Ni (Zinkstaub/Metall-Mengenverhältnis a°) sind den Tabellen 7-1 und 7-2 (s. Kapitel 7.1) zu entnehmen.

6.2 Betriebsversuche

Die Versuche zur Zementation in der großtechnischen Zinksulfatproduktion wurden an zwei Rührwerksbehältern durchgeführt, die auch in der betrieblichen Praxis zum Einsatz kommen. Dabei stand im Wesentlichen folgende Ausrüstung zur Verfügung:

- 2 Zementationsbehälter (je 6 m³ Nutzvolumen) mit
 - Rührwerk und je zwei Rührorganen (60 U/min)
 - Wellenbrecher
 - Füll- und Entleerungsleitung mit automatischen Schaltarmaturen
 - Öffnung zur Zinkstaubzugabe und Probenahme
 - Entlüftung
 - Temperaturmessstelle

- Füllstandssonde
- Zuleitung für Frischdampf
- Speisepumpe zur Befüllung der Zementationsbehälter
- Durchflussmengenmessung in der Füllleitung
- Suspensionspumpe zur Entleerung
- Rahmenfilterpresse
- Laboreinheit mit Polarograph

Aufbau und Ausrüstung des Zementationsbehälters sowie des Prozessschrittes der Zementation sind den Abbildungen 6-1 und 6-2 zu entnehmen.

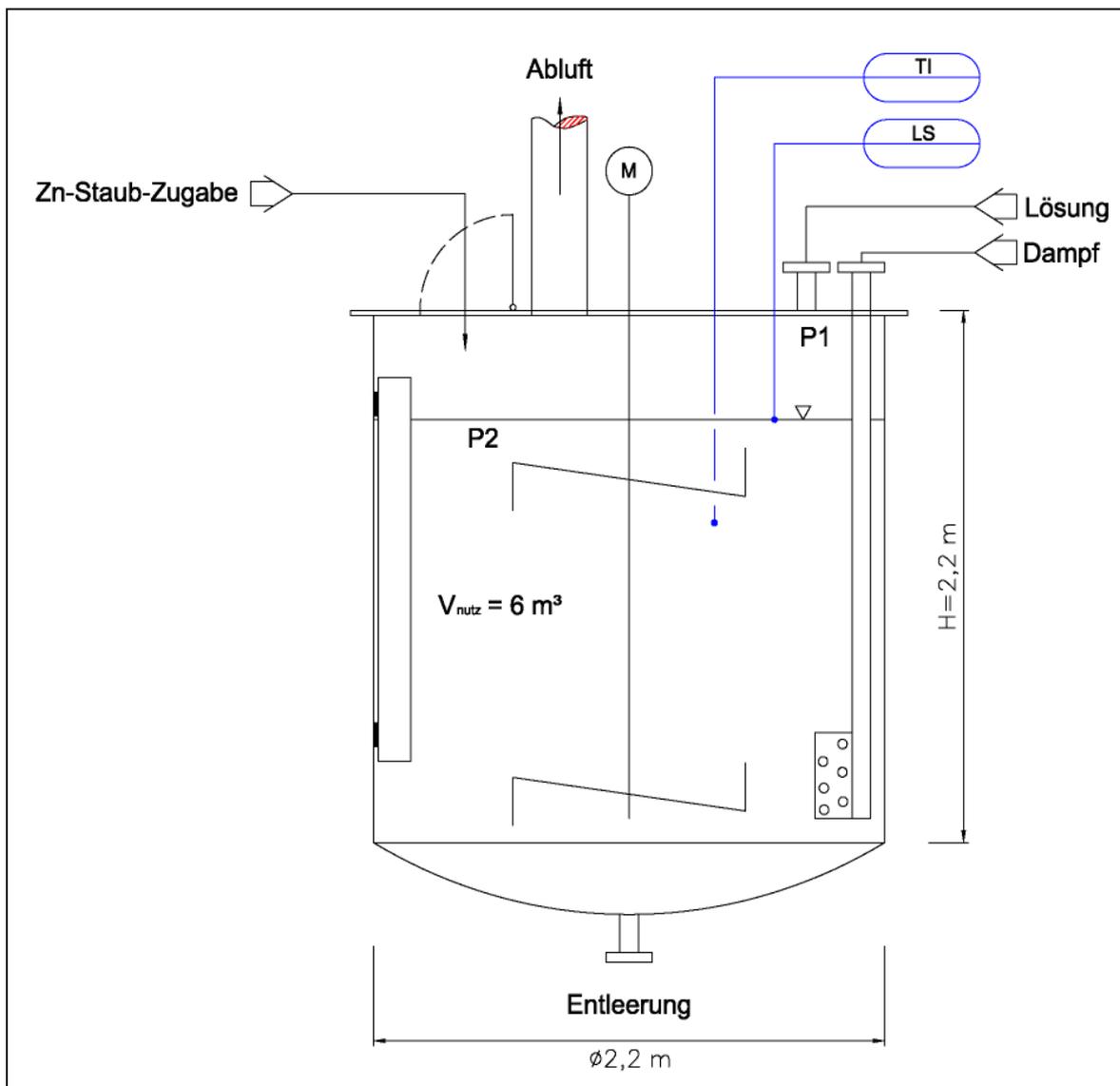


Abbildung 6-1: Aufbau und Ausrüstung des Zementationsbehälters im Betrieb

(P1, P2: Stellen der Probenahme, LS: Füllstandssonde, TI: Temperaturmessstelle)

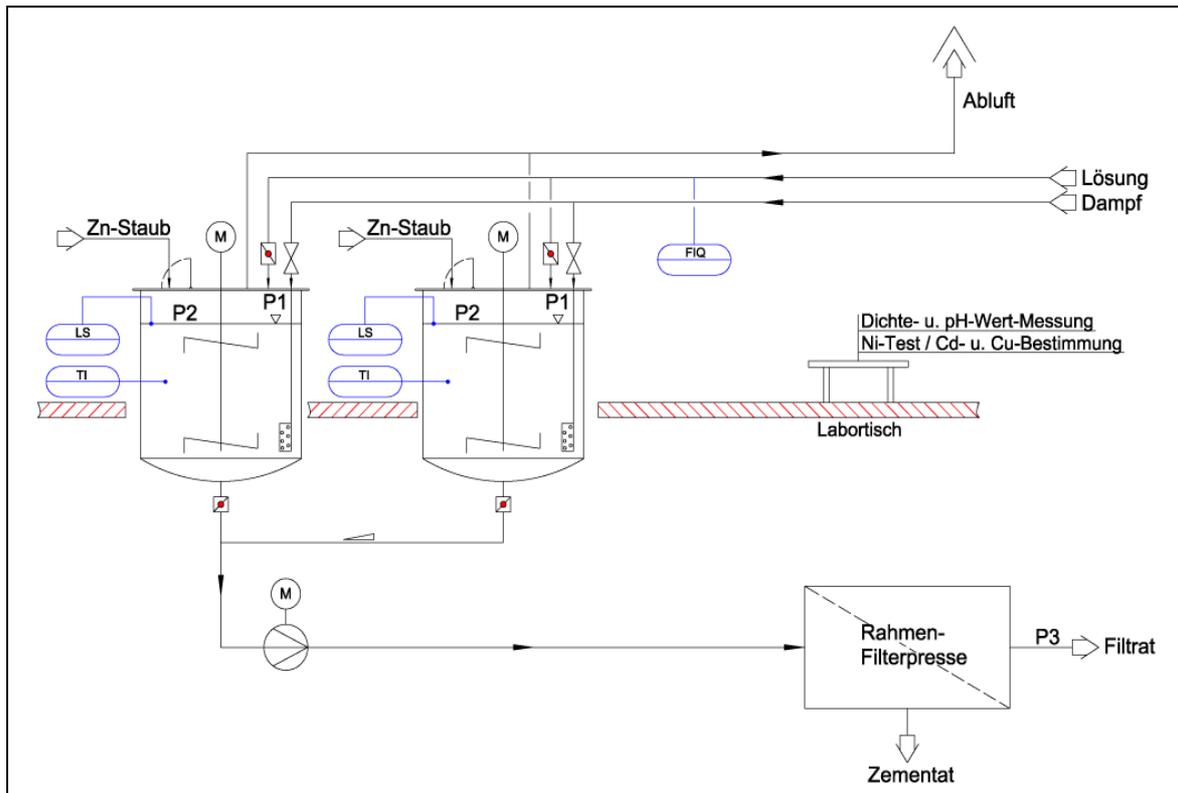


Abbildung 6-2: Aufbau und Ausrüstung des Prozessschrittes Zementation

(P1, P2, P3: Stellen der Probenahme,

FIQ: Durchflussmengenmesser, LS: Füllstandssonde, TI: Temperaturmessstelle)

Die einzelnen Zementationsversuche wurden in Anlehnung an die betriebliche Praxis wie folgt durchgeführt:

1. Arbeitsweise: diskontinuierlich, d. h. im Batch-Verfahren.
2. Befüllung des Zementationsbehälters über die Speisepumpe mit der zu verarbeitenden Zinksulfatlösung und Probenahme aus der Füllleitung am Eintritt in den Behälter (Probenahmestelle P1). Bei Kontakt der Lösung mit der installierten Füllstandssonde stoppt die Befüllung (durch Abschaltung der Pumpe) automatisch, sodass gewährleistet ist, dass der Behälter stets mit der gleichen Lösungsmenge befüllt wird. Zusätzlich wird das Lösungsvolumen über einen in der Füllleitung installierten Durchflussmengenmesser erfasst.
3. Einschalten des Rührers.
4. Soweit erforderlich, wird die Lösung durch die Zuführung von Frischdampf über sog. Dampfschnattern erwärmt.
5. Kontinuierliche Messung der Lösungstemperatur.

6. Probenahme aus dem Zementationsbehälter (Probenahmestelle P2) für die Laboranalyse.
7. Probenahme aus dem Behälter zur Bestimmung des pH-Wertes sowie der Dichte (mittels Aerometer und Auswiegen eines definierten Volumens).
8. Zugabe einer abgewogenen Menge an Zinkstaub in die Lösung. Die Zinkstaubzugabe erfolgt entweder vollständig zu Beginn eines Versuches zum Zeitpunkt t° oder gestaffelt, d. h. verteilt über einen definierten Versuchszeitraum.
9. Entnahme von Lösungsproben aus dem Zementationsbehälter für die Laboranalyse in definierter zeitlicher Abfolge.
10. Probenahme zur Bestimmung des Endpunkts der Zementation mit Hilfe des sog. „Nickel-Tests“ (s. Kapitel 6.1) sowie anschließender polarographischer Analyse auf Cd und Cu.
11. Abschließende Entnahme einer Lösungsprobe für die Laboranalyse nach Beendigung der Zementation.
12. Entleerung des Zementationsbehälters mittels Suspensionspumpe bei gleichzeitiger Filtration der zementierten Lösung über eine Rahmenfilterpresse.
13. Bei Bedarf wird vom Filtrat (Probenahmestelle P3) eine Probe genommen.

Zu Beginn der Versuchsreihen wurde festgestellt, dass das nach der Entleerung im Zementationsbehälter zurückgebliebene Restzementat (einschl. Restzink) zu einer „Vor-zementierung“ der eingefüllten Lösung führt. Vor der erneuten Befüllung wurde der Zementationsbehälter daher gereinigt.

Sämtliche im Verlauf der Betriebsversuche an den Entnahmestellen P1, P2 und P3 genommenen Lösungsproben wurden vor Ort direkt über Papierfaltenfilter filtriert, sodass dem Labor zur Analyse stets definierte und gleich vorbehandelte Proben zur Verfügung standen.

Bei einigen Versuchen wurden die Konzentrationen der zu zementierenden Metalle in der Zinksulfatlösung durch den Zusatz von Kupfersulfat-Pentahydrat $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (technische Qualität, Firma Manica) bzw. Nickelsulfat-Hexahydrat

$\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (reinst, Firma Merck) zu Beginn oder im Laufe der Zementation variiert und somit auch das Verhältnis der Metalle zueinander verändert.

Durch die mit der Zinkstaubzugabe in der Regel spontan einsetzende H_2 -Entwicklung wurden die Versuche in den Zementationsbehältern grundsätzlich unter einer Wasserstoffatmosphäre durchgeführt. Um darüber hinaus einen möglichen Eintrag von Sauerstoff mit der Luft in die Rührwerke zu vermeiden, wurden zusätzlich alle vorhandenen Öffnungen verschlossen.

6.3 Laborversuche

Die Laborversuche wurden in einem 2-Liter-Reaktionsgefäß durchgeführt, mit dem die Bedingungen der betrieblichen Zementationsreaktoren nachgestellt werden konnten. Abbildung 6-3 zeigt die verwendete Versuchsanordnung.



Abbildung 6-3: Versuchsanordnung für die Laborversuche

In das 2-Liter-Reaktionsgefäß mit einem Durchmesser von 15 cm waren ein KPG-Rührer (Typ RW 20, Janke & Kunkel, IKA-Werk) mit Propellerrührwerk und zwei Wellenbrecher eingebaut. Die Drehzahl des Rührers konnte im Bereich von 30 bis 300 U/min variiert werden. Größtenteils wurde jedoch analog zu den Bedingungen im Betrieb mit Rührgeschwindigkeiten von 60 U/min gearbeitet.

Während der Versuche wurden der pH-Wert und die Temperatur mit einem digitalen pH-/Temperatur-Messgerät (Typ GMH 3530, Greisinger electronic) im Reaktionsgefäß kontinuierlich gemessen. Zur Einstellung und Regulierung der Reaktionstemperatur diente ein temperiertes Wasserbad (Kryostat, Typ F18, Julabo Labortechnik GmbH). Damit konnten Lösungstemperaturen von bis zu 80 °C mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5$ °C eingestellt werden. Die meisten Laborversuche wurden bei einer Temperatur von 65 °C und einem pH-Wert von 4 bis 5 durchgeführt.

Jede Versuchslösung wurde volumetrisch abgemessen, ins Reaktionsgefäß gefüllt und anschließend auf die gewünschte Versuchstemperatur gebracht. Um eine Veränderung des Lösungsvolumens durch Wasserverdampfung auch bei höheren Versuchstemperaturen zu vermeiden, war oberhalb des Reaktionsgefäßes ein Luftkühler installiert.

Die Zugabe einer zuvor abgewogenen Menge an Zinkstaub erfolgte entweder vollständig zu Beginn des Versuches zum Zeitpunkt t° oder gestaffelt, d. h. verteilt über einen definierten Versuchszeitraum. Im Verlauf der Versuche wurden zu fest vorgegebenen Zeitpunkten 10-ml-Proben entnommen und sofort mittels eines 0,45- μ m-Filters (Typ Minisart, Sartorius) für die Analyse filtriert.

Analog zu den Betriebsversuchen kamen auch im Labor technische Zinksulfatlösungen (Betriebslösungen) und Zinksulfatlösungen mit wesentlich geringeren Gehalten an Schwermetallen (Pharmalösungen) zum Einsatz.

Durch den Zusatz verschiedener, in Tabelle 6-4 aufgeführter Reagenzien zur Lösung wurden in einigen Versuchen sowohl die Konzentrationen der Metalle Blei, Cadmium, Kupfer und Nickel als auch deren Verhältnis zueinander verändert.

Tabelle 6-4: Zugesezte Reagenzien

Reagenz	Qualitätsbezeichnung	Hersteller
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	zur Analyse	Merck
$\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	zur Analyse	Merck
PbCl_2	zur Synthese	Merck
$\text{CdSO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	zur Analyse	Merck

Im Unterschied zu den Betriebsversuchen konnten im Labor eine Vielzahl von Versuchsparametern systematisch variiert werden. Dazu gehören:

- Anfangskonzentrationen der zu zementierenden Metalle Pb, Cd, Cu und Ni
- Zinkstaub/Metall-Mengenverhältnis
- Zementatrückführung
- Temperatur
- Rührgeschwindigkeit
- Luftzufuhr
- pH-Wert.

7 Versuchsergebnisse

7.1 Versuchsparameter

In den Tabellen 7-1 und 7-2 sind die für die Versuchsauswertung relevanten Parameter von ausgewählten Versuchen zusammengefasst.

In der Tabelle 7-1 sind dies:

- Art der verwendeten Lösung
- Versuchstemperatur
- Zugesezte Zinkstaubmenge zu Beginn der Zementation
- Art der Zinkstaubzugabe: Vollständig zu Beginn eines Versuches zum Zeitpunkt t° oder gestaffelt, d. h. verteilt über einen definierten Versuchszeitraum
- Zusatz von Metallen zur Lösung
- Anfangskonzentrationen der zu zementierenden Metalle Pb, Cd, Cu und Ni.

Tabelle 7-2 enthält darüber hinaus Angaben zu im Rahmen der Versuchsauswertung ermittelten stöchiometrischen und kinetischen Größen. Dies sind im Einzelnen:

- Molares Verhältnis der zugegebenen Zinkmenge zur Summe der zu zementierenden Metalle in der Lösung zum Zeitpunkt t° (Zinkstaub/Metall-Mengenverhältnis a°)
- Gesamtkonzentration aller zu zementierenden Metalle zu Beginn der Zementation ($\sum c^\circ_{Me}$)
- Anfangskonzentration von Nickel (c°_{Ni})
- Molare Proportionen von Pb, Cd und Cu zu Ni in der Lösung zu Beginn der Zementation (Faktoren Y_1, Y_2, Y_3)
- Ergebnisse der Auswertung zum zeitlichen Verlauf der Ni-Konzentration (Konstanten A und B).

In diesen Tabellen werden die Konzentrationen in verschiedenen Einheiten (ppm, mol/l, mol/m³) angegeben. Die Angabe der Metallkonzentrationen in der ZnSO₄-Lösung erfolgt in der Praxis in ppm. Zur Vereinfachung der rechnerischen Verknüpfungen in Bezug auf das stöchiometrische Zn/Me-Mengenverhältnis (a°) sowie die molaren Proportionen der Metalle Pb, Cd, Cu zu Ni zu Beginn der Zementation werden die Gehalte der Metalle in der Lösung vorwiegend durch Molzahlen (-mengen) und Volumenkonzentrationen in mol/m³ bzw. mol/l ausgedrückt.

Die zeitlichen Konzentrationsverläufe von Pb, Cd, Cu und Ni aller für die Versuchsauswertung berücksichtigten Laborversuche sind im Anhang in Form von Tabellen aufgeführt.

Tabelle 7-1: Versuchsparameter ausgewählter Labor- und Betriebsversuche

Ausgewählte Laborversuche (Volumen: 2 l, Dichte: 1,41 kg/l, Masse: 2,82 kg)

Versuch Nr.	Lösung	T °C	Zinkeintrag Zn°/g	Zn-Zugabe	Zusatz	Anfangskonzentration c°/ ppm			
						Pb	Cd	Cu	Ni
10	Betrieb	55	5,0	gestaffelt	–	25	207	599	71
11	Betrieb	55	5,0	gestaffelt	–	42	203	616	71
12	Betrieb	55	21,0	t°	–	21	203	616	71
13	Betrieb	30	5,0	gestaffelt	–	42	203	616	71
14	Betrieb	30	5,0	gestaffelt	–	57	237	734	80
15	Betrieb	30	52,0	t°	–	57	223	749	75
16	Betrieb	65	5,0	gestaffelt	–	66	214	754	72
17	Betrieb	65	5,0	gestaffelt	–	74	214	757	73
18	Betrieb	65	11,0	t°	–	69	223	750	75
19	Betrieb	72	5,0	gestaffelt	–	90	242	887	82
20	Betrieb	72	7,0	t°	–	75	242	838	78
21	Betrieb	20	50,0	gestaffelt	–	103	236	991	78
22	Betrieb	65	8,0	t°	–	53	227	662	76
23	Betrieb	65	17,0	t°	–	59	234	681	78
24	Betrieb	65	4,0	t°	–	60	227	702	76
25	Betrieb	65	12,6	t°	Cu	64	226	1300	76
26	Betrieb	65	12,6	t°	Ni	63	220	627	590
27	Pharma	65	0,6	t°	–	18	3	27	7
28	Pharma	65	11,0	t°	–	14	3	27	7
29	Pharma	65	1,4	t°	Cu	15	3	296	7

Versuchsergebnisse

Versuch Nr.	Lösung	T °C	Zinkeintrag Zn° / g	Zn-Zugabe t°	Zusatz	Anfangskonzentration c° / ppm			
						Pb	Cd	Cu	Ni
30	Pharma	65	0,8	t°	Cu	13	3	98	7
31	Pharma	65	0,6	t°	–	12	3	35	8
32	Pharma	65	0,6	t°	–	13	3	35	7
33	Pharma	65	0,6	t°	Pb, Cd, Cu, Ni	8	560	550	56
34	Pharma	65	11,0	t°	Cu, Ni	10	12	570	56
35	Pharma	65	11,0	t°	Cd, Ni	11	170	34	58
36	Pharma	65	11,0	t°	Cu	10	4	561	7
37	Pharma	65	11,0	t°	Cu	2	1	365	7
40	Betrieb	65	15,0	t°	–	26	265	463	79
41	Betrieb	65	15,0	t°	Cu	60	281	1500	92
42	Betrieb	65	15,0	t°	Ni	43	258	568	1000
43	Betrieb	65	15,0	t°	Cd	53	890	580	99
44	Betrieb	65	15,0	t°	Ni	65	285	650	625
46	Betrieb	65	15,0	t°	Ni	69	279	604	205
47	Betrieb	65	15,0	t°	Cd, Cu	71	520	1500	89
49	Betrieb	65	0,0		Zementat	61	235	536	77
50	Betrieb	65	7,5	t°	Zementat	73	216	530	72
51	Betrieb	65	5,0	t°	Zementat	71	218	528	73
52	Betrieb	65	2,5	t°	Zementat	78	239	577	82
53	Betrieb	65	15,0	t°	Ni	75	224	586	183
54	Betrieb	65	0,0		Zementat	57	242	584	82
55	Betrieb	65	15,0	t°	–	44	232	488	78
56	Betrieb	65	7,5	t°	Zementat	43	232	481	78
57	Betrieb	65	5,0	t°	Zementat	38	227	446	75
58	Betrieb	65	2,5	t°	Zementat	43	233	452	78
59	Pharma	65	0,0		Zementat	6	4	25	7
60	Pharma	65	7,5	t°	Zementat	7	4	26	7
62	Wasser	65	15,0	t°	Pb, Cd, Cu, Ni	10	253	480	86
63	Wasser/ZnSO ₄	65	15,0	t°	Pb, Cd, Cu, Ni	9	227	386	75
64	Pharma	65	15,0	t°	Pb, Cd, Cu, Ni	10	253	480	75
65 ¹⁾	Betrieb	65	15,0	t°	–	57	225	549	77
66 ¹⁾	Pharma	65	15,0	t°	–	9	4	37	8
68 ¹⁾	Pharma	65	15,0	t°	–	7	3	37	7
69 ¹⁾	Pharma	65	15,0	t°	Cu	7	3	264	4
70 ²⁾	Betrieb	65	15,0	t°	–	48	235	300	81
71 ¹⁾²⁾	Betrieb	65	15,0	t°	–	41	235	524	79
72 ³⁾	Betrieb	65	15,0	t°	–	49	232	520	79
73	Betrieb	65	15,0	t°	–	40	371	474	62

Versuchsergebnisse

Versuch Nr.	Lösung	T °C	Zinkeintrag Zn° / g	Zn-Zugabe	Zusatz	Anfangskonzentration c° / ppm			
						Pb	Cd	Cu	Ni
74	Betrieb	65	15,0	t°	–	36	259	481	59
75	Betrieb	23,6	15,0	t°	–	38	392	511	62
76	Betrieb	35,3	15,0	t°	–	36	390	505	62
77	Betrieb	50,3	15,0	t°	–	38	402	503	62
78	Betrieb	60,2	15,0	t°	–	29	348	474	56
79	Betrieb	70,8	15,0	t°	–	32	356	492	57
80	Betrieb	65	18,0	t°	Cu	30	331	832	54
81	Betrieb	65	16,5	t°	Cu	34	399	618	65
82	Betrieb	65	17,8	t°	Ni	33	404	484	381
83	Betrieb	65	15,8	t°	Ni	28	371	494	145
84	Betrieb	65	15,9	t°	Cd	27	692	485	60
85	Betrieb/Pharma	65	15,0	t°	–	14	58	91	14
87	Pharma	65	15,0	t°	NaCl	6	3	34	6
89	Betrieb/Pharma	65	15,0	t°	–	14	144	175	27

1) mit Luftzufuhr, 2) Rührgeschwindigkeit 270 U/min, 3) Rührgeschwindigkeit 30 U/min

Ausgewählte Betriebsversuche (Volumen: 6 m³, Dichte: 1410 kg/m³, Masse: 8460 kg)

Versuch Nr.	Lösung	T °C	Zinkeintrag Zn° / kg	Zn-Zugabe	Zusatz	Anfangskonzentration c° / ppm			
						Pb	Cd	Cu	Ni
7B	Betrieb	51,5	5,0	gestaffelt	–	22	100	75	230
8B	Betrieb	51,5	5,0	gestaffelt	–	23	100	69	217
9B	Betrieb	53	5,0	gestaffelt	–	24	80	63	222
10B	Betrieb	55	5,0	gestaffelt	–	23	69	62	221
11B	Betrieb	60	7,6	gestaffelt	–	41	276	43	188
12B	Betrieb	60	7,6	gestaffelt	–	42	277	42	185
13B	Betrieb	75	1,3	gestaffelt	–	25	34	18	117
14B	Betrieb	75	1,3	gestaffelt	–	26	33	18	119
15B	Betrieb	60	6,6	gestaffelt	Cu	32	343	34	400
16B	Betrieb	60	6,6	gestaffelt	Cu	36	385	38	343
17B	Pharma	55	1,0	gestaffelt	–	14	39	8	3
18B	Pharma	55	1,0	gestaffelt	–	10	7	7	2
19B	Pharma	55	1,0	gestaffelt	–	23	47	6	23
20B	Pharma	58	8,0	t°	Cu	13	104	9	2
21B	Pharma	56	6,0	t°	Cu	1	59	11	0
22B	Pharma	55	2,0	t°	Cu	11	103	11	2

Tabelle 7-2: Stöchiometrische und kinetische Größen ausgewählter Labor- und Betriebsversuche
(Zinkeintrag bezogen auf 1 Liter Lösungs-/Reaktionsvolumen)

Ausgewählte Laborversuche

Versuch	Lösung	Zinkeintrag	a°	Σc° _{Me}		c° _{Ni}	Y ₁	Y ₂	Y ₃	A (Ni)	B (Ni)
		Zn° / g	n° _{Zn} /Σn° _{Me}	mol/l	mol/m ³	mol/m ³				mol	1/s
10	Betrieb	2,50	2,15	1,8E-02	17,76	1,706	7,79	9,31	9,41	4,0E-03	0,0850
11	Betrieb	2,50	2,10	1,8E-02	18,21	1,706	8,01	9,51	9,67	3,20E-03	0,0861
12	Betrieb	10,50	8,82	1,8E-02	18,21	1,706	8,01	9,51	9,67	3,4E-03	0,4159
13	Betrieb	2,50	2,10	1,8E-02	18,21	1,706	8,01	9,51	9,67	3,9E-03	0,0308
14	Betrieb	2,50	1,77	2,2E-02	21,57	1,922	8,47	10,02	10,22	4,0E-03	0,0209
15	Betrieb	26,00	18,40	2,2E-02	21,61	1,802	9,22	10,78	10,99	3,4E-03	0,0830
16	Betrieb	2,50	1,77	2,2E-02	21,59	1,730	9,67	11,22	11,48	3,5E-03	0,0166
17	Betrieb	2,50	1,76	2,2E-02	21,74	1,754	9,58	11,11	11,40	3,5E-03	0,0700
18	Betrieb	5,50	3,87	2,2E-02	21,71	1,802	9,24	10,79	11,05	3,4E-03	0,2902
19	Betrieb	2,50	1,51	2,5E-02	25,30	1,970	9,99	11,53	11,84	3,9E-03	0,1097
20	Betrieb	3,50	2,23	2,4E-02	24,01	1,874	9,92	11,54	11,81	3,5E-03	0,2966
21	Betrieb	25,00	13,89	2,8E-02	27,52	1,874	11,73	13,31	13,69	3,8E-03	0,0229
22	Betrieb	4,00	3,10	2,0E-02	19,72	1,826	8,05	9,60	9,80	2,8E-03	0,2098
23	Betrieb	8,50	6,40	2,0E-02	20,32	1,874	8,06	9,63	9,84	3,9E-03	0,4032
24	Betrieb	2,00	1,48	2,1E-02	20,66	1,826	8,53	10,09	10,31	3,7E-03	0,0508
25	Betrieb	6,30	2,84	3,4E-02	33,94	1,826	15,80	17,35	17,59	3,3E-03	0,2938
26	Betrieb	6,30	3,08	3,1E-02	31,27	14,174	0,98	1,18	1,21	1,5E-02	0,0445
27	Pharma	0,30	4,95	9,3E-04	0,93	0,168	3,56	3,79	4,51		
28	Pharma	5,50	93,44	9,0E-04	0,90	0,168	3,56	3,79	4,35		
29	Pharma	0,70	1,56	6,9E-03	6,88	0,168	39,05	39,28	39,89		
30	Pharma	0,40	2,48	2,5E-03	2,47	0,168	12,93	13,15	13,68		
31	Pharma	0,30	4,22	1,1E-03	1,09	0,192	4,04	4,24	4,66		
32	Pharma	0,30	4,28	1,1E-03	1,07	0,168	4,61	4,84	5,37		
33	Pharma	0,30	0,22	2,1E-02	20,63	1,345	9,07	14,29	14,33	2,7E-03	0,1081
34	Pharma	5,50	5,92	1,4E-02	14,21	1,345	9,40	9,51	9,56	3,1E-03	0,0790
35	Pharma	5,50	19,31	4,4E-03	4,36	1,393	0,54	2,07	2,13	2,7E-03	0,0335
36	Pharma	5,50	6,61	1,3E-02	12,73	0,168	74,02	74,32	74,72	4,0E-04	0,0478
37	Pharma	5,50	10,14	8,3E-03	8,29	0,168	48,16	48,23	48,31	3,0E-04	0,0457
40	Betrieb	7,50	7,32	1,6E-02	15,67	1,898	5,41	7,16	7,26	3,1E-03	0,2289
41	Betrieb	7,50	2,91	3,9E-02	39,43	2,210	15,06	16,65	16,84	3,1E-03	0,2990
42	Betrieb	7,50	2,86	4,0E-02	40,16	24,025	0,53	0,66	0,67	2,9E-02	0,0500
43	Betrieb	7,50	4,28	2,7E-02	26,77	2,378	5,41	10,10	10,26	4,0E-03	0,3586
44	Betrieb	7,50	3,43	3,4E-02	33,46	15,015	0,96	1,20	1,23	2,6E-02	0,2687
46	Betrieb	7,50	5,14	2,2E-02	22,30	4,925	2,72	3,43	3,53	8,2E-03	0,4332
47	Betrieb	7,50	2,70	4,2E-02	42,43	2,138	15,57	18,62	18,84	2,8E-03	0,4034
49	Betrieb			1,7E-02	17,11	1,850	6,43	8,02	8,25	3,8E-03	0,0289
50	Betrieb	3,75	3,43	1,7E-02	16,70	1,730	6,80	8,36	8,65	3,5E-03	0,3454
51	Betrieb	2,50	2,29	1,7E-02	16,69	1,754	6,68	8,24	8,51	4,0E-03	0,3078

Versuchsergebnisse

Versuch	Lösung	Zinkeintrag	a°	ΣC [°] _{Me}		c [°] _{Ni}	Y ₁	Y ₂	Y ₃	A (Ni)	B (Ni)
				Zn° / g	n [°] _{Zn} /Σn [°] _{Me}						
52	Betrieb	1,25	1,04	1,8E-02	18,30	1,970	6,50	8,02	8,29	3,9E-03	0,1554
53	Betrieb	7,50	5,54	2,1E-02	20,72	4,396	2,96	3,60	3,71	5,9E-03	0,2495
54	Betrieb			1,8E-02	18,35	1,970	6,58	8,12	8,32		
55	Betrieb	7,50	7,21	1,6E-02	15,91	1,874	5,78	7,33	7,49		0,3852
56	Betrieb	3,75	3,64	1,6E-02	15,75	1,874	5,70	7,25	7,4	4,0E-03	0,1505
57	Betrieb	2,50	2,58	1,5E-02	14,80	1,802	5,49	7,07	7,22	4,5E-03	0,0826
58	Betrieb	1,25	1,26	1,5E-02	15,12	1,874	5,35	6,91	7,07	3,8E-03	0,0407
59	Pharma			8,1E-04	0,81	0,168	3,30	3,60	3,84		
60	Pharma	3,75	68,04	8,4E-04	0,84	0,168	3,43	3,73	4,01		
62	Wasser	7,50	7,19	1,6E-02	15,96	2,066	5,16	6,69	6,72	3,9E-03	0,4179
63	Wasser/ZnSO ₄	7,50	8,64	1,3E-02	13,28	1,802	4,75	6,33	6,37	2,9E-03	0,0248
64	Pharma	7,50	7,31	1,6E-02	15,69	1,802	5,91	7,67	7,71	3,1E-03	0,0743
65 ¹⁾	Betrieb	7,50	6,65	1,7E-02	17,24	1,850	6,59	8,11	8,32	3,4E-03	0,5248
66 ¹⁾	Pharma	7,50	101,99	1,1E-03	1,12	0,192	4,27	4,53	4,85	2,0E-04	0,0690
68 ¹⁾	Pharma	7,50	106,75	1,1E-03	1,07	0,168	4,88	5,11	5,39		
69 ¹⁾	Pharma	7,50	18,99	6,0E-03	6,04	0,096	60,96	61,35	61,84		
70 ²⁾	Betrieb	7,50	9,66	1,2E-02	11,88	1,946	3,42	4,94	5,10	3,5E-03	0,4400
71 ¹⁾²⁾	Betrieb	7,50	6,85	1,7E-02	16,75	1,898	6,13	7,68	7,83	4,5E-03	0,9308
72 ³⁾	Betrieb	7,50	6,88	1,7E-02	16,68	1,898	6,08	7,61	7,79	3,4E-03	0,3661
73	Betrieb	7,50	6,77	1,7E-02	16,93	1,490	7,06	10,19	10,37	2,7E-03	0,2285
74	Betrieb	7,50	7,36	1,6E-02	15,58	1,417	7,53	9,82	9,99		
75	Betrieb	7,50	6,37	1,8E-02	18,00	1,490	7,61	10,91	11,09		
76	Betrieb	7,50	6,43	1,8E-02	17,83	1,490	7,52	10,81	10,97	2,8E-03	0,0308
77	Betrieb	7,50	6,39	1,8E-02	17,95	1,490	7,49	10,88	11,05	2,9E-03	0,0620
78	Betrieb	7,50	6,98	1,6E-02	16,43	1,345	7,82	11,06	11,21	2,7E-03	0,1679
79	Betrieb	7,50	6,76	1,7E-02	16,97	1,369	7,97	11,23	11,39	2,6E-03	0,27
80	Betrieb	9,00	5,71	2,4E-02	24,11	1,297	14,23	17,43	17,59	2,9E-03	0,35
81	Betrieb	8,27	6,17	2,1E-02	20,51	1,562	8,78	11,99	12,13	3,3E-03	0,26
82	Betrieb	8,91	5,41	2,5E-02	25,18	9,153	1,17	1,73	1,75	2,0E-02	0,40
83	Betrieb	7,90	6,26	1,9E-02	19,29	3,484	3,15	4,48	4,54	6,9E-03	0,28
84	Betrieb	7,95	5,77	2,1E-02	21,07	1,441	7,47	13,49	13,61	2,8E-03	0,20
85	Betrieb/Pharma	7,50	36,09	3,2E-03	3,18	0,336	6,00	8,17	8,45	6,0E-04	0,02
87	Pharma	7,50	117,39	9,8E-04	0,98	0,144	5,23	5,49	5,78		
89	Betrieb/Pharma	7,50	17,83	6,4E-03	6,43	0,649	5,99	8,77	8,92	1,1E-03	0,07

¹⁾ mit Luftzufuhr, ²⁾ Rührgeschwindigkeit 270 U/min, ³⁾ Rührgeschwindigkeit 30 U/min

Ausgewählte Betriebsversuche

Versuch	Lösung	Zinkeintrag	a°	Σc° _{Me}		c° _{Ni}	Y ₁	Y ₂	Y ₃	A (Ni)	B (Ni)
Nr.		Zn° / g	n° _{Zn} /Σn° _{Me}	mol/l	mol/m ³	mol/m ³				mol	1/s
7B	Betrieb	0,83	4,39	2,9E-03	2,91	0,510	1,33	4,40	4,69	1,1E-03	0,0424
8B	Betrieb	0,83	4,58	2,8E-03	2,78	0,470	1,45	4,59	4,93	1,0E-03	0,0480
9B	Betrieb	0,83	4,81	2,7E-03	2,65	0,429	1,27	4,79	5,17	8,0E-04	0,0518
10B	Betrieb	0,83	4,99	2,6E-03	2,55	0,422	1,11	4,68	5,05	8,0E-04	0,0485
11B	Betrieb	1,27	5,19	3,7E-03	3,73	0,293	6,42	10,79	11,74	4,0E-04	0,0380
12B	Betrieb	1,27	5,21	3,7E-03	3,72	0,286	6,60	11,00	12,00	5,0E-04	0,1001
13B	Betrieb	0,22	2,51	1,3E-03	1,32	0,122	1,89	8,39	9,78	1,0E-04	0,0739
14B	Betrieb	0,22	2,48	1,3E-03	1,33	0,122	1,83	8,44	9,89	2,0E-04	0,0081
15B	Betrieb	1,11	3,07	5,5E-03	5,51	0,231	10,09	21,85	22,79	4,0E-04	0,0102
16B	Betrieb	1,11	3,10	5,5E-03	5,46	0,259	10,13	19,16	20,11	4,0E-04	0,0229
17B	Pharma	0,17	5,85	4,4E-04	0,44	0,054	4,88	5,25	7,00	1,0E-04	0,0134
18B	Pharma	0,17	14,41	1,8E-04	0,18	0,048	1,00	1,29	2,71	1,0E-04	0,0154
19B	Pharma	0,17	3,78	6,7E-04	0,67	0,041	7,83	11,67	15,50		
20B	Pharma	1,33	23,41	8,7E-04	0,87	0,061	11,56	11,78	13,22	1,0E-04	0,0563
21B	Pharma	1,00	31,61	4,8E-04	0,48	0,075	5,36	5,37	5,46	2,0E-04	0,0316
22B	Pharma	0,33	5,90	8,6E-04	0,86	0,075	9,36	9,55	10,55	2,0E-04	0,0075

Anfangskonzentration von Nickel

Wie Abbildung 7-1a zeigt, wurde bei den Versuchen die Anfangskonzentration von Nickel in der ZnSO₄-Lösung variiert.

Zinkstaub/Metall-Mengenverhältnis a°

Das molare Verhältnis der zugegebenen Zinkstaubmenge zur Summe der abzuscheidenden Metalle in der Lösung zu Beginn der Zementation ist definiert als

$$a^\circ = \frac{n^\circ_{\text{Zn}}}{\Sigma n^\circ_{\text{Me}}} \quad (7.1)$$

Darin ist n°_{Zn} die eingesetzte Zinkmenge in mol und Σn°_{Me} die Molsumme der Metalle Pb, Cd, Cu und Ni zu Beginn der Zementation.

Wie Abbildung 7-1b verdeutlicht, wurde auch a° über einen weiten Bereich variiert. Danach lag das Zn/Me-Mengenverhältnis a° bei den meisten Versuchen um 2 oder deutlich darüber.

Experimentell konnte dabei kein Einfluss des jeweils verwendeten Zinkstaubs Maxhütte bzw. Halberg auf den Verlauf der Zementation festgestellt werden.

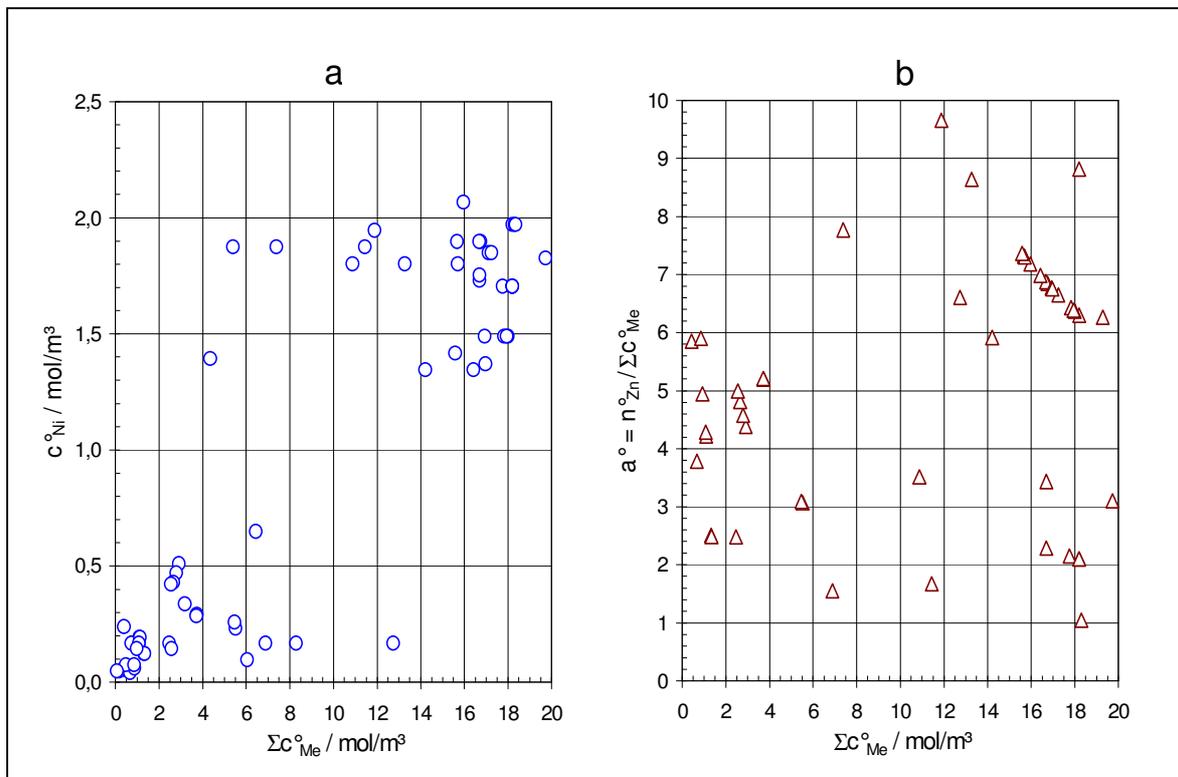


Abbildung 7-1: Anfangskonzentration von Nickel c°_{Ni} (a) und Zn/Me-Mengenverhältnis a° (b) in der Lösung in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration der abzuscheidenden Metalle c°_{Me}

Mengenverhältnis der Metalle Pb, Cd und Cu zu Ni

Wie weiter unten näher erläutert wird, ist das molare Verhältnis der Metalle Pb, Cd und Cu zu Ni in der Ausgangslösung eine wichtige Größe.

Abbildung 7-2 zeigt die Variation des Molverhältnisses der Metalle Pb, Cd und Cu zu Ni entsprechend der Beziehung

$$Y_3 = \frac{n^{\circ}_{Pb} + n^{\circ}_{Cd} + n^{\circ}_{Cu}}{n^{\circ}_{Ni}} \quad (7.2)$$

Danach wurde Y_3 über einen großen Wertebereich zwischen 0 und 80 variiert, wobei Y_3 bei den meisten Versuchen größer als 2 war.

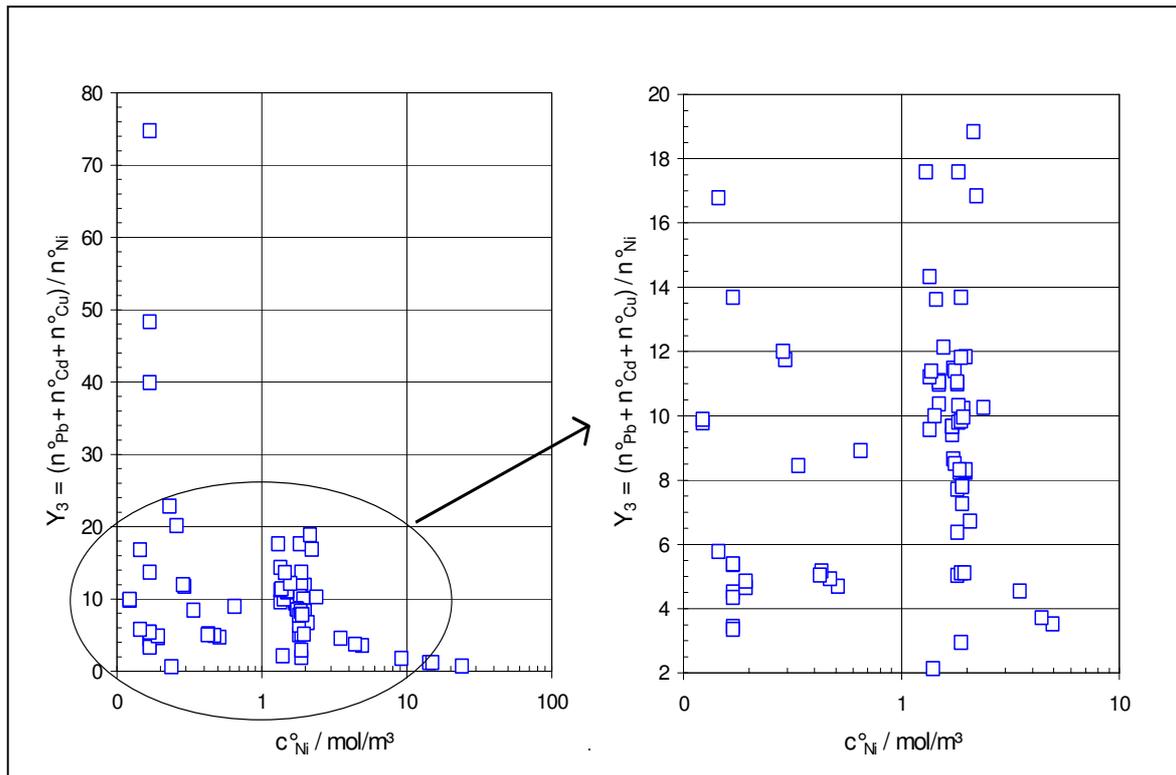


Abbildung 7-2: Molares Verhältnis der Metalle Pb, Cd und Cu zu Ni (Y_3) in der Ausgangslösung in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration von Nickel c_{Ni}°

7.2 Zeitlicher Verlauf der Zementation

Der typische Verlauf der Abscheidung von Blei, Cadmium, Kupfer und Nickel ist in den Abbildungen 7-3 bis 7-5 dargestellt. Abbildung 7-3 zeigt den zeitlichen Verlauf der Zementation bei einem Laborversuch mit Betriebslösung in zwei Darstellungen. Im linken Diagramm (Abb. 7-3a) sind die analytisch bestimmten Konzentrationen über der Zeit aufgetragen. Beim rechten Diagramm (Abb. 7-3b) wurde eine halblogarithmische Darstellung gewählt, die zeigen soll, dass die Ni-Abscheidung nach einer Reaktion 1. Ordnung verläuft. Dieser Sachverhalt wird in Kapitel 7.3 ausführlich abgehandelt. Deutlich ist zu erkennen, dass Nickel von allen betrachteten Metallen zuletzt abgeschieden wird.

Gleiches gilt für die beiden Darstellungen in Abbildung 7-4, die den Zementationsverlauf bei einem Betriebsversuch mit Pharmalösung zeigt, bei dem der Lösung zu Beginn des Versuches 5 kg Kupfersulfat zugesetzt wurde. Dabei ist die Ni-Abscheidung, verglichen mit der Zementation von Betriebslösungen, zwar nur recht langsam, führt jedoch letztendlich zu einer befriedigend niedrigen Endkonzentration.

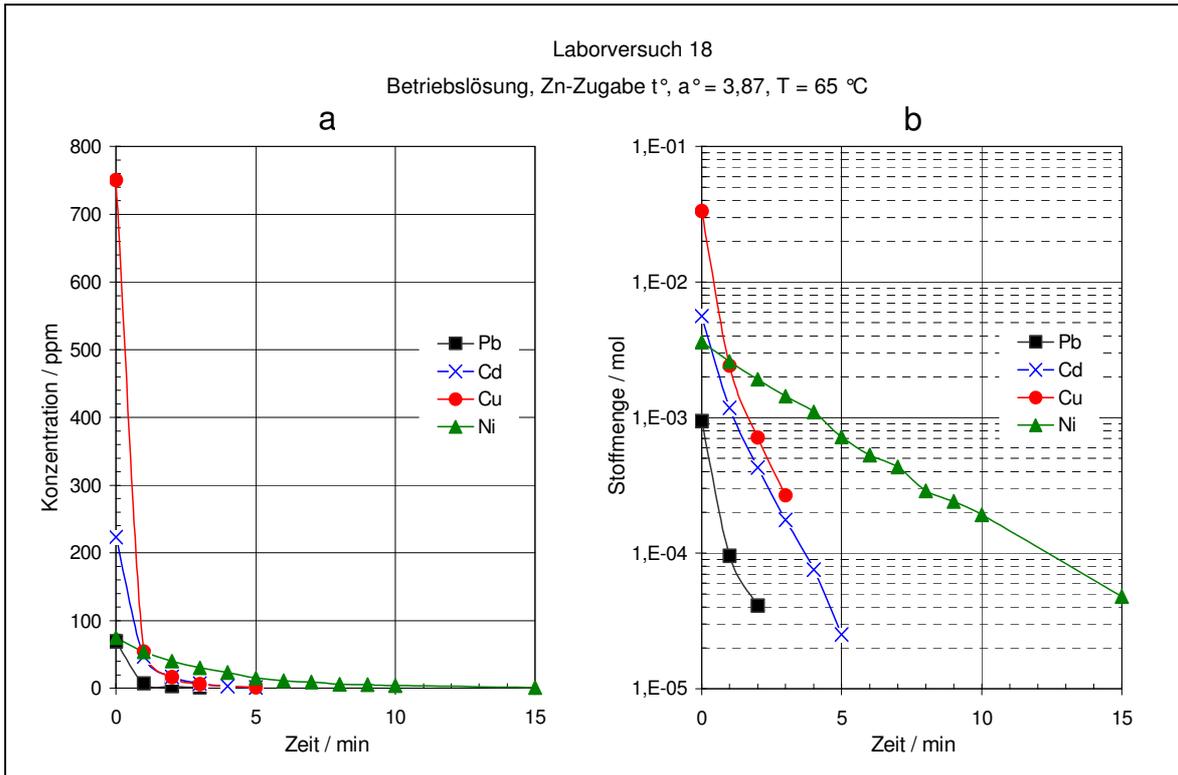


Abbildung 7-3: Zeitlicher Verlauf der Zementation von Pb, Cd, Cu und Ni bei einem Laborversuch mit Betriebslösung bei Zugabe von Zinkstaub am Anfang

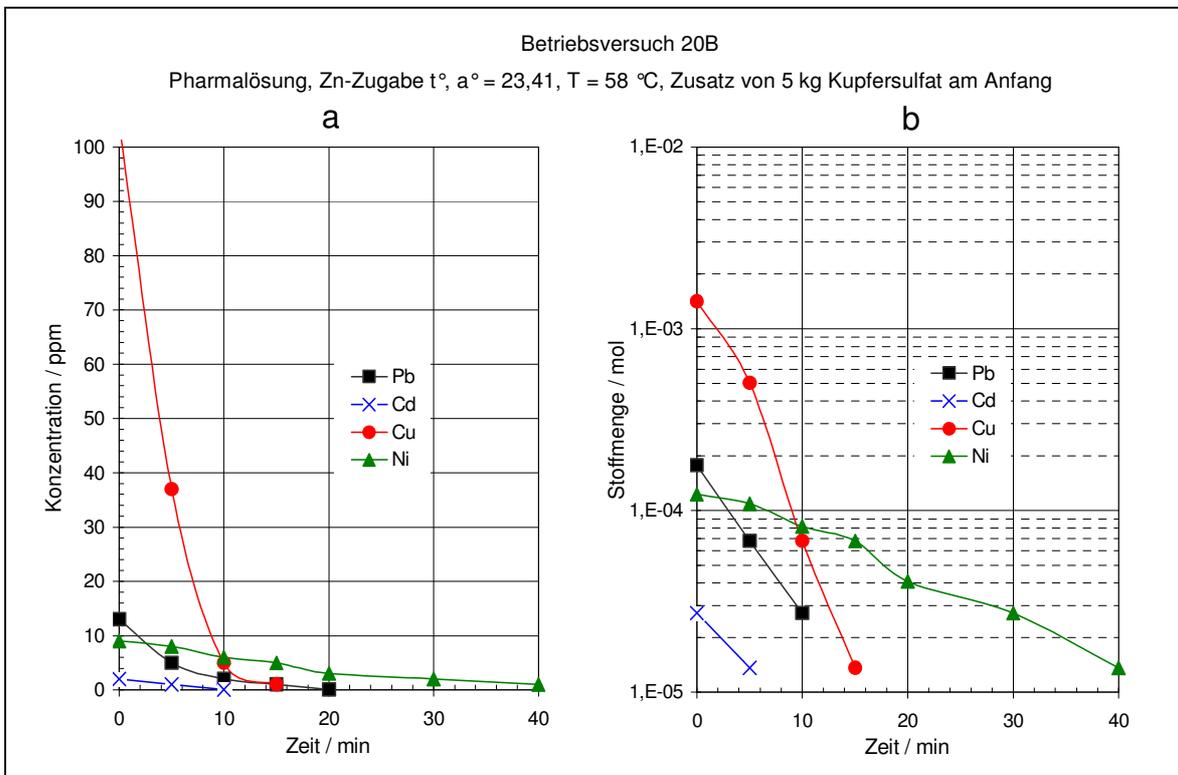


Abbildung 7-4: Zeitlicher Verlauf der Zementation von Pb, Cd, Cu und Ni bei einem Betriebsversuch mit Pharmalösung bei Zugabe von Zinkstaub und 5 kg Kupfersulfat am Anfang

Abbildung 7-5 zeigt den zeitlichen Verlauf der Zementation bei zwei Laborversuchen mit Pharmalösungen. Wie bereits mehrfach erläutert, unterscheiden sich die Betriebs- und Pharmalösungen grundlegend in ihren Konzentrationen an Blei, Cadmium, Kupfer und Nickel zu Beginn der Zementation. Die Versuche zeigen, dass die Abscheidung der Metalle aus der Betriebslösung schnell verläuft und dabei sehr niedrige Endkonzentrationen erreicht werden (s. Abb 7.3). Im Gegensatz dazu kommt die Zementation von Pharmalösungen in einem Fall (Abb. 7-5a) bei einer Zinkstaubzugabe entsprechend $a^\circ = 4,22$ für Ni nicht und bei Pb, Cd sowie Cu nur sehr schleppend in Gang. Im anderen Fall (Abb. 7-5b) läuft unter Verwendung großer Zinkstaubmengen ($a^\circ = 93,44$) die Zementation von Blei, Cadmium und Kupfer schnell ab, während Nickel weiterhin nicht abgeschieden wird.

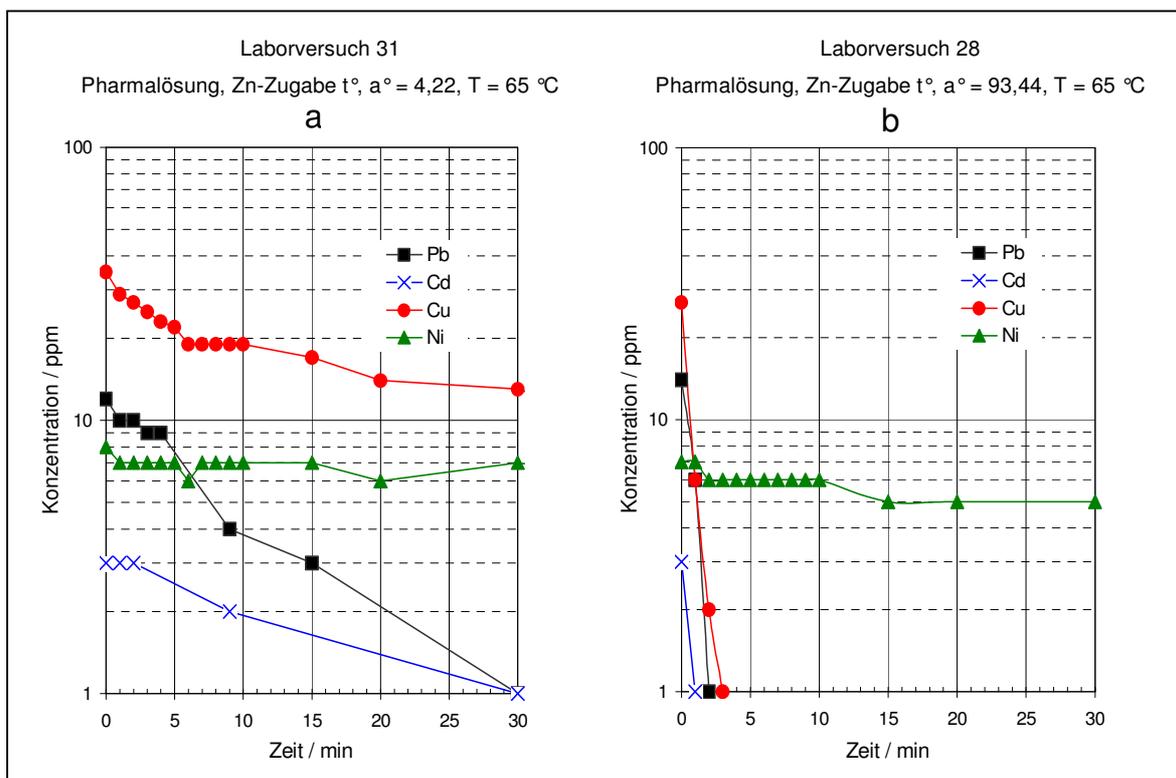


Abbildung 7-5: Zeitlicher Verlauf der Zementation von Pb, Cd, Cu und Ni bei zwei Laborversuchen mit Pharmalösung bei Zugabe unterschiedlicher Zinkstaubmengen am Anfang

Abscheideverhalten der Metalle

Wie zuvor gezeigt wurde, weisen die Metalle Blei, Cadmium, Kupfer und Nickel unterschiedliche Abscheideverhalten auf, die im Folgenden zusammenfassend beschrieben werden.

Kupfer

Bei allen Versuchen dominiert die Cu-Abscheidung, die auch im Fall höherer Cu-Gehalte schon bei geringen Zinkstaubzusätzen einsetzt und rasch vervollständigt wird.

Wie aus der Abbildung 7-6 ersichtlich ist beim Kupfer in der Anfangsphase ein schneller, nicht-exponentieller Abscheidungsverlauf und daran anschließend ein verlangsamer Prozess mit monoexponentiellem Charakter zu beobachten.

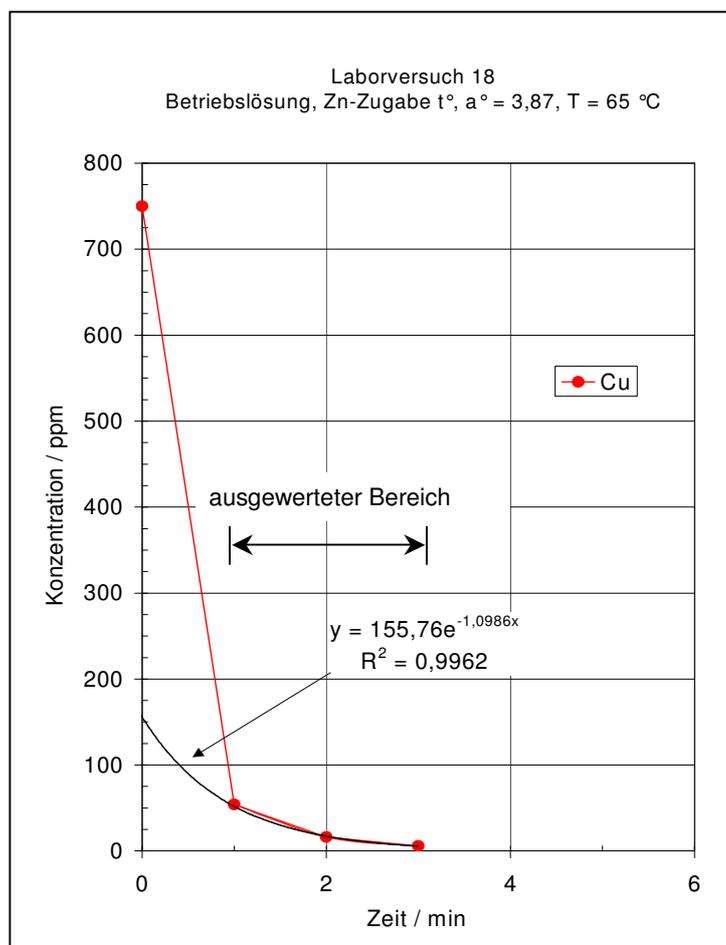


Abbildung 7-6: Zementation mit schnellem, nicht-exponentiellem Verlauf der Cu-Abscheidung in der Anfangsphase

Cadmium

In einigen Fällen (z. B. bei den Laborversuchen 14, 16, 64 sowie den Betriebsversuchen 7B, 22B) trat eine Beschleunigung der Cd-Abscheidung auf. Dies ist der Abbildung 7-7 zu entnehmen.

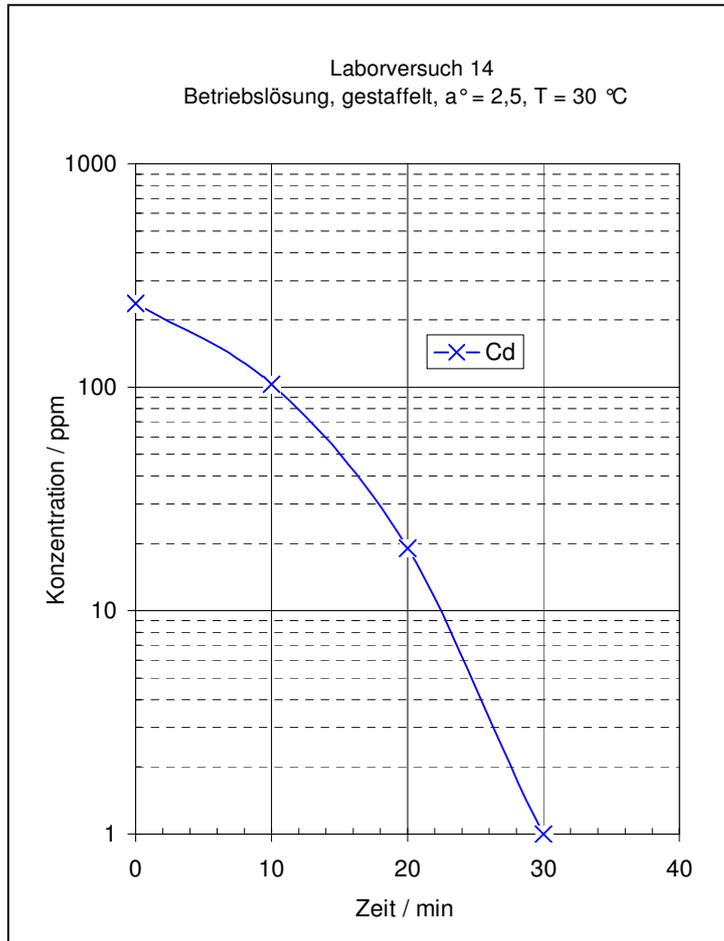


Abbildung 7-7: Zeitlicher Zementationsverlauf mit beschleunigter Cd-Abscheidung

(Anm.: Pb, Cu und Ni zeigten im Gegensatz zum Cd jeweils ein „normales“, d. h. ein für sie charakteristisches Abscheideverhalten.)

Lee et al. [58] haben bei der Abscheidung von Cadmium aus verdünnten wässrigen Lösungen an einer rotierenden Zn-Scheibe unter Inertgasatmosphäre (N_2) festgestellt, dass die Cd-Abscheidung nach der Bildung einer ersten Zementat-schicht schneller wird. Als Ursache dafür wird die Bildung von Dendriten ange-führt, die letztlich eine Vergrößerung der Reaktionsfläche zur Folge haben. Nach den Untersuchungen dieser Autoren wird die Abscheidegeschwindigkeit des Cadmiums sowohl in der Anlaufphase als auch nach Bildung der Cd-Dendriten durch die Diffusion der Cd-Ionen zur Zinkoberfläche bestimmt. Dies entspricht

formal einer Reaktion 1. Ordnung in Bezug auf die Cadmiumkonzentration in der Lösung.

Im Gegensatz dazu wurde bei allen anderen Versuchen (z. B. Laborversuch 18) auch beim Cadmium in der Anfangsphase ein schneller, nicht-exponentieller Abscheidungsverlauf beobachtet (s. Abb. 7-8). Dabei weist der präexponentielle Faktor der verlangsamten Abscheidephase beim Cadmium in der Regel niedrigere Werte auf als beim Kupfer.

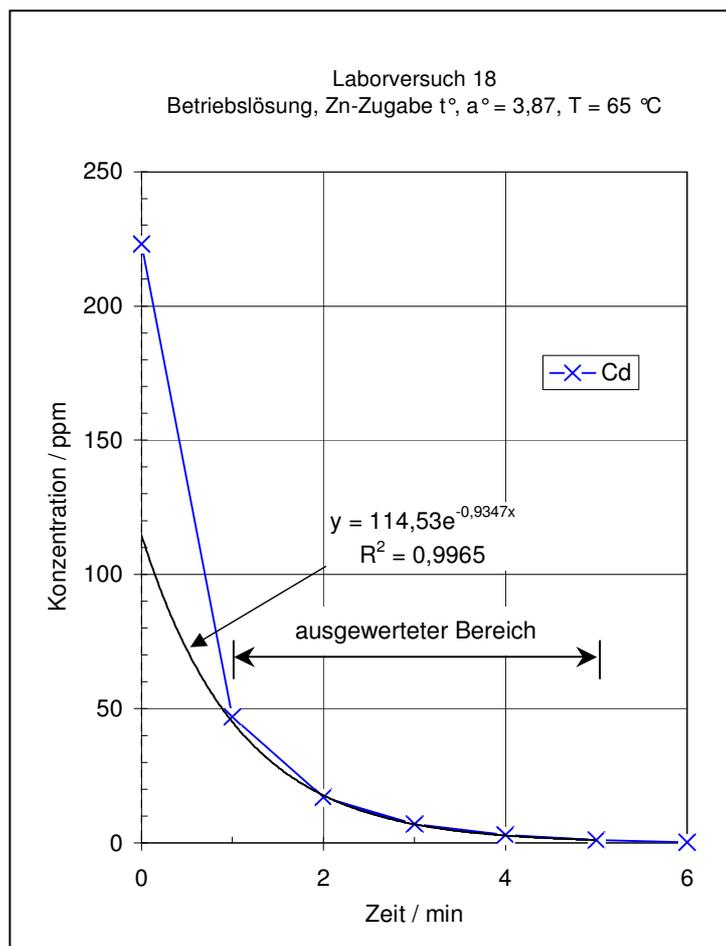


Abbildung 7-8: Zementation mit schnellem, nicht-exponentiellem Verlauf der Cd-Abscheidung in der Anfangsphase

Chauhury and Bhattacharya [77] untersuchten die Zementation von Cadmium aus Lösungen mit NH_4^+ -Ionen bei Verwendung einer Zinkscheibe. Dabei läuft die Zementation zunächst schnell, später dann langsamer ab.

Nach unseren Untersuchungen werden 50 bis 70 % des Cadmiums in der Ausgangslösung sehr schnell abgeschieden. Im Anschluss daran weist der Konzentrationsverlauf einen verlangsamten, monoexponentiellen Charakter auf.

Blei

Blei liegt meist in sehr geringer Konzentration vor und wird als erstes abgeschieden.

Nickel

Den Abbildungen 7-3 bis 7-5 ist zu entnehmen, dass die Zementation von Nickel nicht nur langsamer als die von Blei, Cadmium und Kupfer verläuft, sondern sich auch hinsichtlich ihrer Zeitabhängigkeit von diesen Metallen unterscheidet.

Während die Ni-Abscheidung in den meisten Fällen durch eine Exponentialfunktion mit einer befriedigenden Näherung beschrieben werden kann, ist das bei den anderen Metallen, abgesehen von einigen Fällen, nicht möglich. Die Kinetik der Ni-Abscheidung wird nachfolgend beschrieben.

7.3 Kinetik der Nickelabscheidung

Ein zusammenfassendes Ergebnis der Untersuchungen ist die Feststellung, dass die Zementation von Nickel bei der Auftragung der Ni-Konzentration über der Zeit einen exponentiellen Verlauf zeigt. In Verbindung damit bleibt die Rate der Ni-Abscheidung konstant und ist durch die Anfangsbedingungen des Zementationsprozesses bestimmt. Überraschenderweise findet man ein solches monoexponentielles Verhalten unabhängig davon, ob der gesamte Zinkstaub vollständig zu Beginn des Versuches zum Zeitpunkt t° oder gestaffelt, d. h. über den Versuchszeitraum verteilt, zugegeben wird¹.

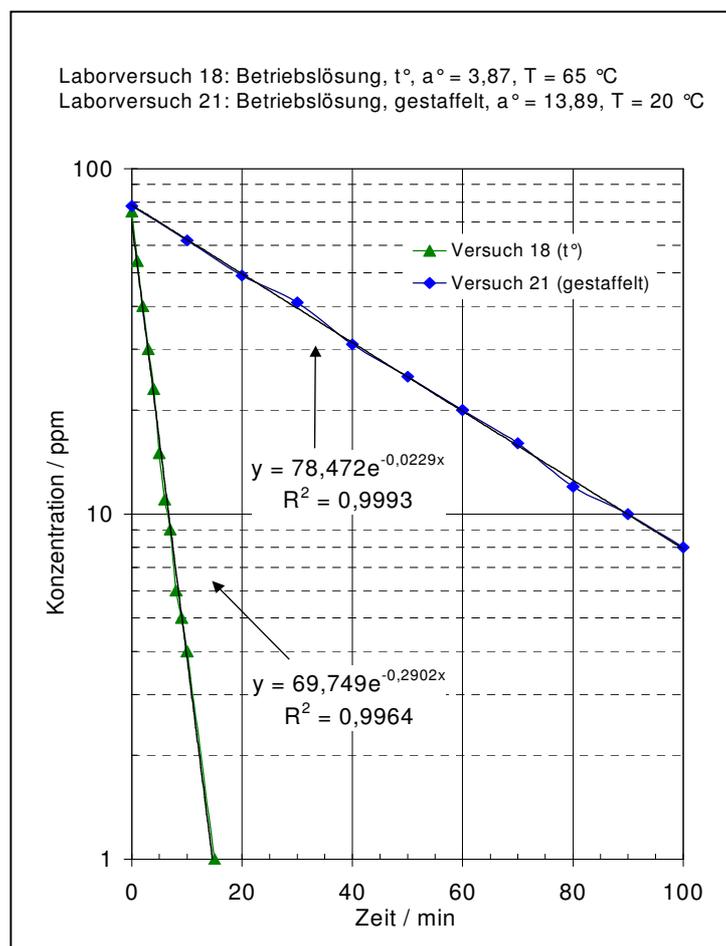


Abbildung 7-9: Zeitlicher Verlauf der Zementation von Nickel bei vollständiger Zugabe des Zinkstaubs am Anfang (t°) bzw. über den Versuchszeitraum verteilter Zinkstaubzugabe und Anpassung der Messwerte an einen monoexponentiellen Funktionsansatz

1 Verringert man den Zinkeintrag zum Zeitpunkt t° bezogen auf die zugegebene Gesamtzinkmenge, beobachtet man jedoch zumindest in der ersten Phase eine schlechtere Anpassung an eine monoexponentielle Funktion.

Die Abbildung 7-9 zeigt beispielhaft die Anpassung von Messwerten aus zwei Laborversuchen mit Betriebslösung an einen theoretischen monoexponentiellen Funktionsansatz. Die berechneten Werte für die Korrelationskoeffizienten von R^2 stellen dabei ein Maß für die Güte der Anpassung dar.

Bei Auswertung der Versuchsergebnisse durch Auftragung der Stoffmenge von Nickel in der Lösung über der Zeit hat sich folgende Beziehung in nahezu allen Fällen als gültig erwiesen:

$$\ln \left(\frac{n}{\text{mol}} \right) = \ln \left(\frac{A}{\text{mol}} \right) - B \cdot t . \quad (7.3)$$

Es ist nun zu untersuchen, inwieweit die empirischen Konstanten A und B mit der kinetischen Beziehung

$$\ln \frac{n}{n^\circ} = \ln \frac{c}{c^\circ} = - k^\# \cdot t \quad (7.4)$$

verknüpft sind. Darin sind n und n° die Stoffmengen bzw. c und c° die Konzentrationen von Nickel in der Lösung während bzw. zu Beginn der Zementation sowie $k^\#$ eine noch näher zu definierende Konstante.

Für die Abscheidung von Nickel nach einer Reaktion 1. Ordnung in Bezug auf die Ni-Konzentration in der Lösung gilt dann

$$n^\circ = A \quad \text{und}$$

$$k^\# = B .$$

Im Folgenden werden die empirischen Konstanten A und B hinsichtlich ihrer reaktionskinetischen Bedeutung näher analysiert.

Abbildung 7-10 zeigt die für alle Versuche durch Regression ermittelten Werte von A in Abhängigkeit von der analytisch bestimmten Ni-Stoffmenge in der ZnSO_4 -Lösung zu Beginn der Zementation. Die Darstellung bestätigt den kinetischen Ansatz und dient hier ausschließlich zur Kontrolle der Auswertung.

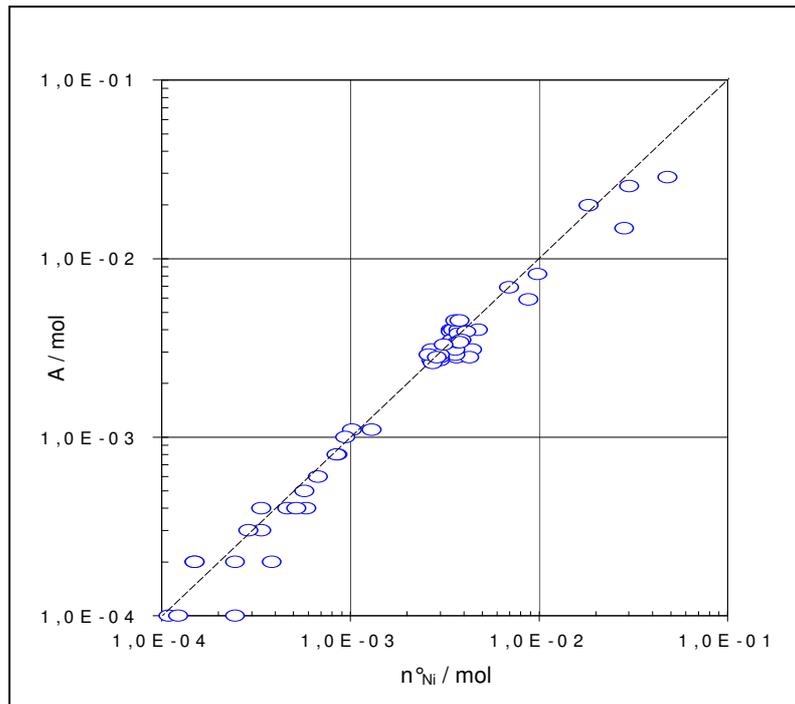


Abbildung 7-10: Für alle Versuche durch Regression ermittelte Werte der Konstanten A in Abhängigkeit von der analytisch bestimmten Ni-Stoffmenge n°_{Ni} in der Lösung zu Beginn der Zementation

Entsprechend dem kinetischen Ansatz wird die Konstante A der Stoffmenge bzw. der Konzentration von Nickel zu Beginn der Zementation zugeordnet. Bei Gültigkeit des kinetischen Ansatzes bedarf A keiner besonderen Bestimmung (entsprechend der gestrichelten Linie in Abb. 7-10). Allerdings kann nicht generell von einer Identität zwischen A und n° ausgegangen werden, da die Messwerte der Ni-Konzentration zu Beginn und im Verlauf der Zementation fehlerbehaftet sind.

7.3.1 Einfluss von Pb, Cd und Cu auf die Ni-Zementation

Bei der Auswertung der Versuchsreihen hat sich gezeigt, dass die Ni-Abscheidung durch die Anwesenheit anderer Metalle in der Lösung beeinflusst wird. Zur Beschreibung dieses Einflusses werden daher die nachfolgenden zwei Beziehungen untersucht:

$$1) \quad -\frac{dc}{dt} \sim X^*$$

Darin repräsentiert X^* das Konzentrationsverhältnis derjenigen Metalle, die die Ni-Zementation beeinflussen, zur Summe der abzuscheidenden Metalle zu Beginn der Zementation:

$$X^* = \frac{c^*}{\sum c_{Me}^{\circ}} \quad (7.5)$$

mit c^* der Gesamtkonzentration aller der die Ni-Zementation beeinflussenden Metalle und $\sum c_{Me}^{\circ}$ der Summe der Konzentrationen aller zu zementierenden Metalle einschließlich Ni zum Zeitpunkt t° .

Bei diesem Ansatz wird offen gelassen, ob die Ni-Zementation durch die Anfangskonzentration eines einzelnen Metalls oder das Zusammenwirken mehrerer Metalle beeinflusst wird. Auch in der Literatur zur Co-Zementation wird darüber berichtet, dass eine Vielzahl von Metallen wie z. B. Cu, As, Sb, Cd, In, Te, Sn, Pb, Tl, Hg, Bi, Ti, Ag, Th und Se die Abscheidung von Cobalt verbessern [15 – 19, 24, 27 – 36]. Damit soll betont werden, dass c^* die Konzentration von einem oder mehreren Metallen umfassen kann. Ein Spezialfall wäre $c^* = \sum c_{Me}^{\circ} - c_{Ni}^{\circ}$.

$$2) \quad -\frac{dc}{dt} \sim Y$$

Darin ist Y das Verhältnis der Gesamtkonzentration c^* aller der die Ni-Zementation beeinflussenden Metalle zur Konzentration von Nickel c_{Ni}° zu Beginn der Zementation:

$$Y = \frac{c^*}{c_{\text{Ni}}^{\circ}} = \frac{X^*}{X_{\text{Ni}}^{\circ}} \quad (7.6)$$

mit $X_{\text{Ni}}^{\circ} = c_{\text{Ni}}^{\circ} / \sum c_{\text{Me}}^{\circ}$.

Aus der betrieblichen Praxis ist bekannt, dass die Abscheidung von Nickel nur dann schnell und vollständig verläuft, wenn in der Zinksulfatlösung zu Beginn der Zementation Metalle wie Blei, Cadmium und Kupfer in relativ hoher Konzentration vorliegen und gleichzeitig deren Verhältnis zu Nickel genügend hoch ist. Bei der Herstellung von Zinksulfat für pharmazeutische Verwendungen werden sehr geringe Mengen an Verunreinigungen verlangt. Wie bereits in Kapitel 2.3 erwähnt, wird daher in diesem Fall von reinem Zinkoxid als Rohstoff und infolgedessen auch von ZnSO_4 -Rohlösungen mit sehr niedrigen Gehalten an Schwermetallen und Chlorid ausgegangen. Dabei läuft die Ni-Abscheidung sehr langsam ab und erfordert einen höheren Zinkstaubeinsatz als im Fall der mehr Kupfer und andere Metalle enthaltenden Rohlösungen. Um die Ni-Zementation bei der Erzeugung von pharmazeutischem Zinksulfat zu beschleunigen, wird den relativ reinen Rohlösungen daher in der Praxis Kupfer (in Form von Kupfersulfat) oder Zementationsschlamm zugesetzt.

Wie die Erfahrung zeigt, wird die Ni-Zementation also in Gegenwart von Kupfer und anderen Metallen in der ZnSO_4 -Lösung erleichtert bzw. beschleunigt. Dies entspricht auch den Beobachtungen von Blaser und O'Keefe [68]. Die Autoren berichten, dass Ionen wie z. B. Cu^{2+} , die zur Steigerung der Co-Zementationsrate beitragen, ebenso die Abscheidung von Nickel verbessern. Hierin liegt der empirische Hintergrund für die Einführung von X^* und Y .

Im Rahmen dieser Arbeit werden als stöchiometrische Proportionalitätsfaktoren folgende Größen in Betracht gezogen:

$$Y_1 = \frac{c_{\text{Cu}}^{\circ}}{c_{\text{Ni}}^{\circ}}, \quad (7.7)$$

$$Y_2 = \frac{c_{\text{Cd}}^{\circ} + c_{\text{Cu}}^{\circ}}{c_{\text{Ni}}^{\circ}}, \quad (7.8)$$

$$Y_3 = \frac{C^{\circ}_{\text{Pb}} + C^{\circ}_{\text{Cd}} + C^{\circ}_{\text{Cu}}}{C^{\circ}_{\text{Ni}}}. \quad (7.9)$$

In diesen Gleichungen können anstatt der Konzentrationen auch Molmengen oder Molenbrüche eingesetzt werden. Bei Einsatz von Massen bzw. Massenanteilen ergeben sich Differenzen zu X^* und Y auf Grund unterschiedlicher Molekulargewichte der Metalle.

Die zuvor auf Seite 79 aufgeführten Proportionalitätsbeziehungen sind gültig, sofern eine eindeutige Abhängigkeit zwischen der Geschwindigkeitskonstanten der Ni-Zementation und den Größen X^* und Y besteht. Dieser Zusammenhang wird nachfolgend näher analysiert.

7.3.2 Geschwindigkeit der Ni-Zementation

Auf der Grundlage der experimentellen Befunde wird hier für die Kinetik der Ni-Zementation von folgendem Ansatz ausgegangen:

$$\frac{dc}{dt} = -k \cdot X^* \cdot Y \cdot c \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right] \quad (7.10)$$

mit c [mol/m^3] der Konzentration von Nickel in der Lösung zur Zeit t und k [$1/\text{s}$] der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion. X^* und Y sind die oben eingeführten stöchiometrischen Faktoren, mit denen in unserem Fall die Gesamtkonzentration an Blei, Cadmium und Kupfer sowie deren Verhältnis zu Nickel in der Lösung zu Beginn der Zementation zur Geltung gebracht werden. Dabei wird Y gemäß den Beziehungen für Y_1 , Y_2 und Y_3 berechnet.

Mit der Annahme, dass k , X^* und Y zu Beginn der Zementation konstant sind, führt die Integration der oben genannten Gleichung zur folgenden Beziehung:

$$\ln \frac{n}{n^\circ} = -k \cdot X^* \cdot Y \cdot t \quad (7.11)$$

und mit $n^\circ = A$ und $k \cdot X^* \cdot Y = B$

$$\ln \left(\frac{n}{\text{mol}} \right) = \ln \left(\frac{A}{\text{mol}} \right) - B \cdot t \quad \text{bzw.} \quad (7.12)$$

$$\ln \frac{n}{A} = -B \cdot t .$$

Anhand der vorliegenden Versuchsergebnisse lassen sich die Faktoren X^* und Y aus der empirischen Geschwindigkeitskonstanten B eliminieren, sofern eine eindeutige Abhängigkeit zwischen B und den Größen X^* und Y besteht. Deshalb wird hier zunächst geprüft, ob die Auswertung der Versuchsergebnisse nach dem oben beschriebenen kinetischen Modell zu einer signifikanten Abhängigkeit zwischen B und den stöchiometrischen Proportionen in der Lösung führt.

Konstante B = f(X*, Y)

Sind die Gesamtkonzentration der abzuscheidenden Metalle Σc°_{Me} und die Konzentration von Nickel c°_{Ni} zu Beginn der Zementation in der Lösung in allen Fällen vergleichbar groß, so folgt nach Einsetzen der Definitionen für X^* und Y in den oben genannten Ansatz Gl. (7.10) für $c^* = c^{\circ}(Pb+Cd+Cu)$ und $Y = Y_3$

$$-\left(\frac{dc}{dt}\right)_{t=0} \sim c^{*2} .$$

Zur Kontrolle dieses Zusammenhangs wurde in Abbildung 7-11 die Geschwindigkeitskonstante B über c^{*2} aufgetragen. Bei Berücksichtigung aller Versuche für $T = 65 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Abb. 7-11a) lässt sich hier keine Korrelation zwischen B und c^{*2} herstellen.

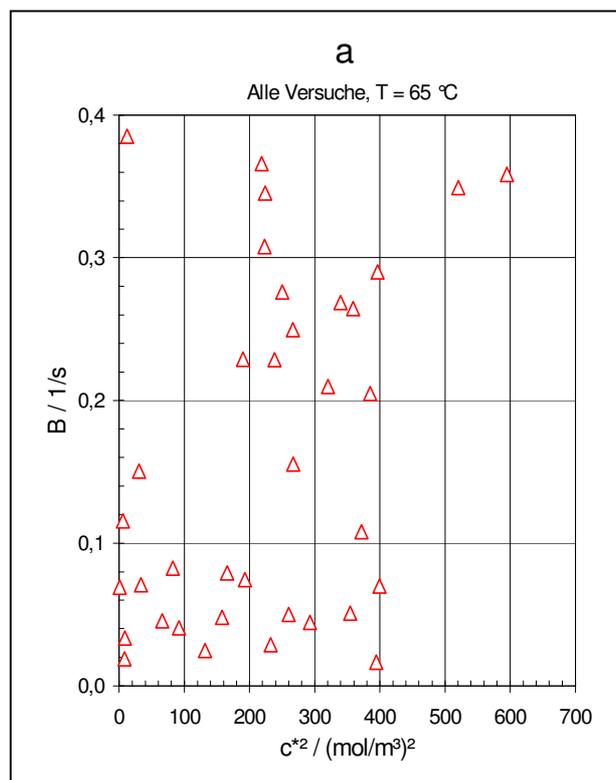


Abbildung 7-11: Geschwindigkeitskonstante B der Ni-Zementation in Abhängigkeit von der Summe der Anfangskonzentrationen von Pb, Cd und Cu (c^{*2}) durch Auswertung aller Versuche bei $T = 65 \text{ }^{\circ}\text{C}$

In den Abbildungen 7-12 und 7-13 ist die Geschwindigkeitskonstante B in Abhängigkeit von c^{*2} , $X^* \cdot Y_1$, $X^* \cdot Y_2$ und $X^* \cdot Y_3$ dargestellt. Diese Diagramme sind das Ergebnis einer Auswahl von Versuchen, bei denen die Versuchstemperatur (T), das Zn/Me-Mengenverhältnis zu Beginn (a°), die Art der Zinkstaubzugabe und die

Rührgeschwindigkeit in vergleichbaren Größenordnungen liegen (siehe hierzu die Tabellen 7.1 und 7.2). Für die Auswertung wurden die Laborversuche 18, 22, 26, 35, 42, 52, 57, 80, 81 und 84 berücksichtigt.

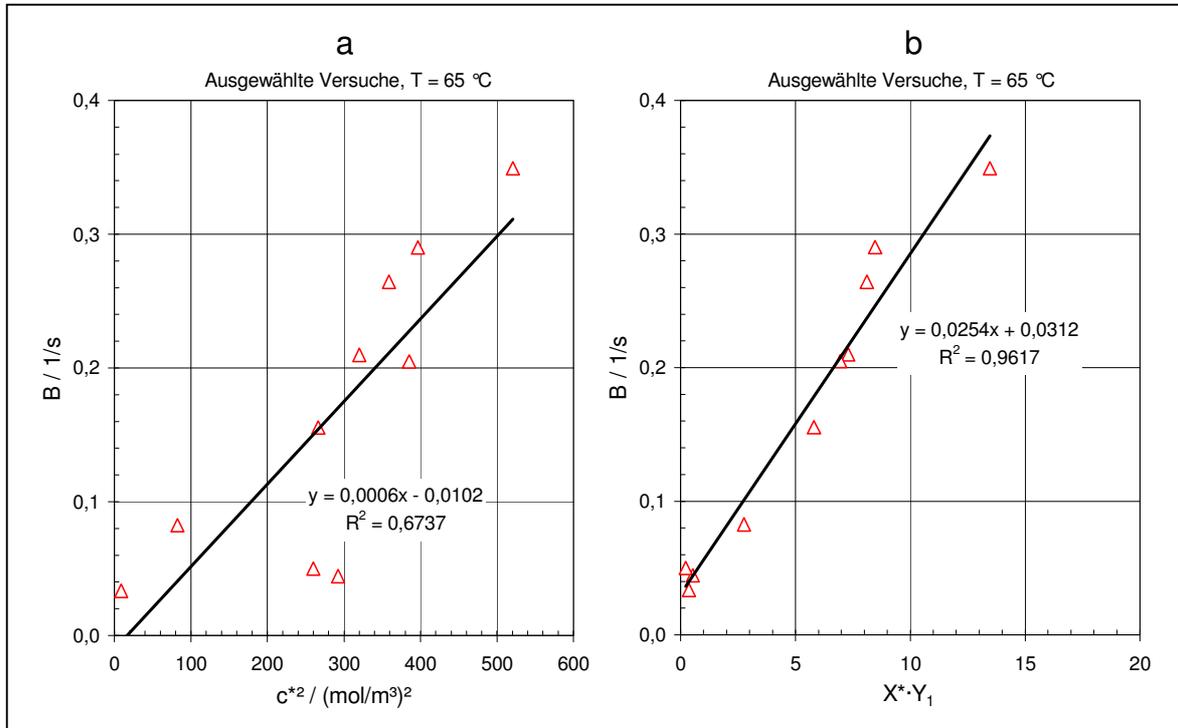


Abbildung 7-12: Geschwindigkeitskonstante B der Ni-Zementation in Abhängigkeit von c^{*2} und $X^* \cdot Y_1$ durch Auswertung ausgewählter Versuche

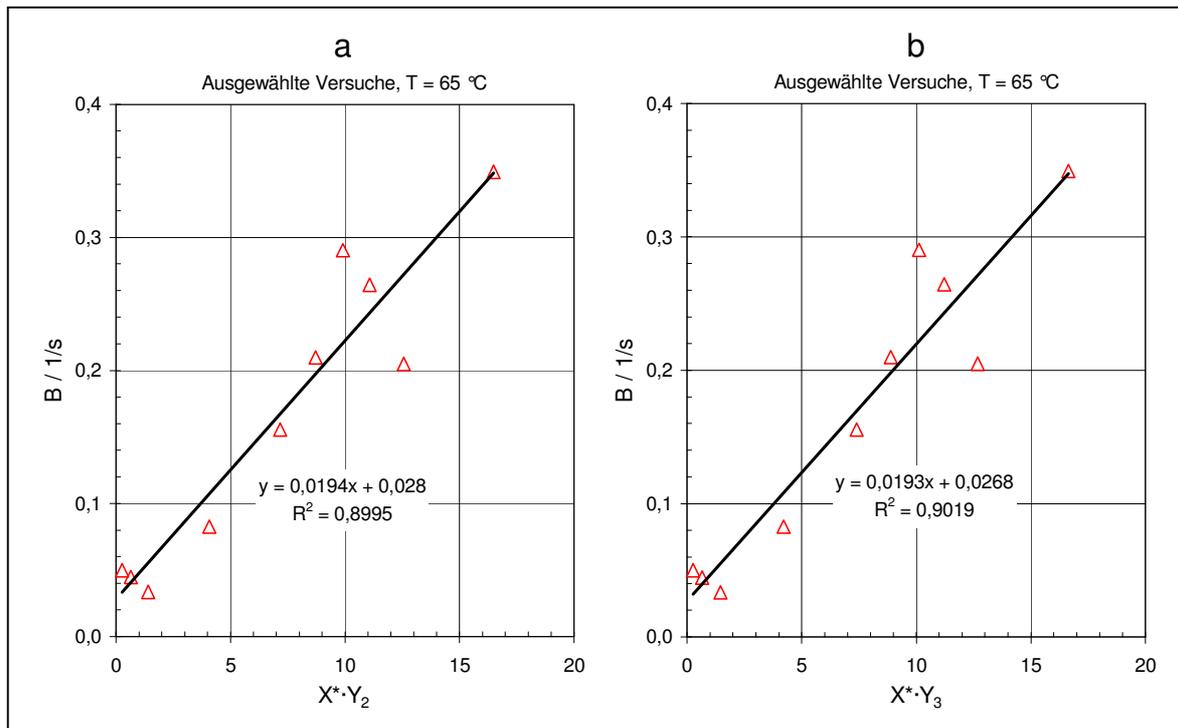


Abbildung 7-13: Geschwindigkeitskonstante B der Ni-Zementation in Abhängigkeit von $X^* \cdot Y_2$ und $X^* \cdot Y_3$ durch Auswertung ausgewählter Versuche

Bei einer derartigen Auswahl der Versuche lässt sich eine Tendenz in der Zunahme der Zementationsgeschwindigkeit erkennen, die der Größe B proportional ist.

Die zwei in Abbildung 7-12a deutlich unterhalb der Ausgleichsgeraden liegenden Punkte gehören zu Versuchen (Laborversuche 26 und 42), bei denen der Lösung zusätzlich Nickel zugesetzt wurde. Bei Nichtberücksichtigung dieser Werte ergibt sich der Korrelationskoeffizient zu $R^2 = 0,9351$. Die Zugabe von Nickel hat eine Veränderung des Konzentrationsverhältnisses c^*/c_{Ni}° in der Lösung zur Folge. Diesen Einfluß auf die Ni-Zementation erfasst der Parameter Y , nicht jedoch der Faktor c^* . Die Beziehung $B \sim c^{*2}$ gilt zudem nur für $Y = Y_3$ sowie $\Sigma c_{\text{Me}}^\circ = \text{konst.}$ und $c_{\text{Ni}}^\circ = \text{konst.}$. Sie stellt daher einen Spezialfall dar, der in der Praxis kaum vorkommt.

Aus den Abbildungen 7-12b und 7-13a/b geht hervor, dass die Abhängigkeit gemäß $B \sim X^* \cdot Y$ reaktionskinetisch relevant und im Vergleich zu $B \sim c^{*2}$ von allgemeingültigerer Bedeutung ist. In allen betrachteten Fällen, also für Y_1 , Y_2 , und Y_3 , führt die Beziehung $B \sim X^* \cdot Y$ zu besseren Korrelationen als bei alleiniger Beschränkung auf den Faktor c^* .

Auf Grund dieser Befunde lässt sich das Produkt $X^* \cdot Y$ entsprechend des gewählten Ansatzes Gl. (7.10) aus der empirischen Geschwindigkeitskonstanten B eliminieren. Der hier nicht näher bestimmte Einfluss des Zinkstaub/Metall-Mengenverhältnisses a° auf die Geschwindigkeitskonstante der Ni-Zementation im Bereich $0 < a^\circ < 2$ bleibt bestehen. Der Einfluss des stöchiometrischen Faktors a° auf die Abscheidung von Nickel wird weiter unten im Kapitel 7.3.4 ausführlicher diskutiert.

Trotz der besseren Korrelationskoeffizienten im Fall von $X^* \cdot Y_1$ und $X^* \cdot Y_3$ wird im Folgenden $X^* \cdot Y_2$ als der maßgebliche stöchiometrische Faktor gewählt. Der alleinige Bezug auf Kupfer (Y_1) kann für den Fall hoher Cd-Gehalte in der Lösung zu Fehlern führen. Blei liegt in der Lösung meist in sehr geringer Konzentration vor und wird größtenteils bereits bei der Rohstoffauflösung durch PbSO_4 -Bildung abgeschieden (s. Kapitel 2.3). Deshalb ist die praktische Relevanz von Y_3 nicht größer als die von Y_2 . Generell gilt aber der Geschwindigkeitsfaktor $X^* \cdot Y_3$.

Die Versuche zeigen damit, dass für den Verlauf der Ni-Zementation die Anfangsbedingungen in der Lösung von entscheidender Bedeutung sind. Betrachtet man vor diesem Hintergrund nochmals die Abbildungen 7-3 und 7-5 (s. Kapitel 7.2) in Verbindung mit den Tabellen 7.1 und 7.2 (s. Kapitel 7.1), verläuft die Ni-Abscheidung nur dann vollständig und genügend schnell, wenn in der Ausgangslösung, also schon zu Beginn des Zementationsprozesses, die Konzentrationen an Blei, Cadmium und Kupfer, also $c^\circ(\text{Pb}+\text{Cd}+\text{Cu})$, groß sind (mindestens $5 - 10 \text{ mol/m}^3$) und gleichzeitig deren Verhältnis zu Nickel (Y_3) genügend hoch (etwa 10) ist. Außerdem sollte das Zn/Me-Mengenverhältnis a° größer als 2 sein.

So wird Nickel im Laborversuch 18 mit Betriebslösung (Abb. 7-3) bei Werten von $c^\circ(\text{Pb}+\text{Cd}+\text{Cu}) = 21,71 \text{ mol/m}^3$, $Y_3 = 11,05$ und $a^\circ = 3,87$ zwar zuletzt, letztendlich jedoch vollständig abgeschieden.

Beim Laborversuch 28 mit Pharmalösung (Abb. 7-5b) hingegen beträgt der Wert für $c^\circ(\text{Pb}+\text{Cd}+\text{Cu})$ nur $0,9 \text{ mol/m}^3$ und für Y_3 lediglich 4,35, sodass Nickel trotz einer sehr hohen Zinkstaubzugabe ($a^\circ = 93,44$) nicht abgeschieden wird. In der Praxis wird der Lösung in solchen Fällen Kupfersulfat zugesetzt.

Da die Konzentrationen von Blei und Cadmium in den untersuchten sowie den täglich im Betrieb verarbeiteten Lösungen im Vergleich zu der von Kupfer in der Regel klein sind, ist die anfängliche Cu-Konzentration und deren Verhältnis zu der von Nickel in vielen Fällen der Praxis die maßgebende Größe für die Ni-Abscheidung. Jetzt wird verständlich, warum bei Pharmalösungen zwar die Schwermetalle Blei, Cadmium und Kupfer abgeschieden werden, Nickel jedoch erst nach Zusatz von Kupfersulfat. Durch die Zugabe von Kupfer wird zum einen die Gesamtkonzentration der Schwermetalle und zum anderen auch deren Verhältnis zur Ni-Konzentration erhöht.

Darüber hinaus wurde beobachtet, dass die Zementationsgeschwindigkeit von Nickel auch erhöht werden kann, wenn auf Grund einer Beschleunigung des Stofftransportes, z. B. durch verstärktes Rühren, vor allem die Abscheidung von Cd und Cu, die - wie in der Literatur mehrfach beschrieben - diffusionskontrolliert ist, begünstigt wird [17, 24, 38, 47, 74, 83]. Da die Abscheidegeschwindigkeit von Cadmium und Kupfer durch Stofftransport bestimmt wird und die vorlaufende Ze-

mentation dieser Metalle – insbesondere im Fall hoher Anfangskonzentrationen – die Ni-Abscheidung z. B. durch Legierungsbildung und damit verbundener Potenzialveredelung sowie eine Vergrößerung der Reaktionsfläche [15, 24, 29, 46, 47, 58] positiv beeinflusst, ist in Fällen verstärkter Diffusion auch eine Verbesserung der Ni-Zementation zu erwarten.

7.3.3 Temperaturabhängigkeit der Ni-Zementation

Zur Prüfung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Ni-Zementation wurden Versuche bei verschiedenen Temperaturen aber ansonsten ähnlichen Parametern ausgewählt. Zur Auswertung kamen letztendlich die Laborversuche 10, 11, 13, 14, 20, 22, 76, 77 und 78.

Die Abbildungen 7-14a bis 7-14d zeigen die experimentell bestimmten Größen B , $X^* \cdot Y_2$, $k = B/(X^* \cdot Y_2)$ und $\ln k$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

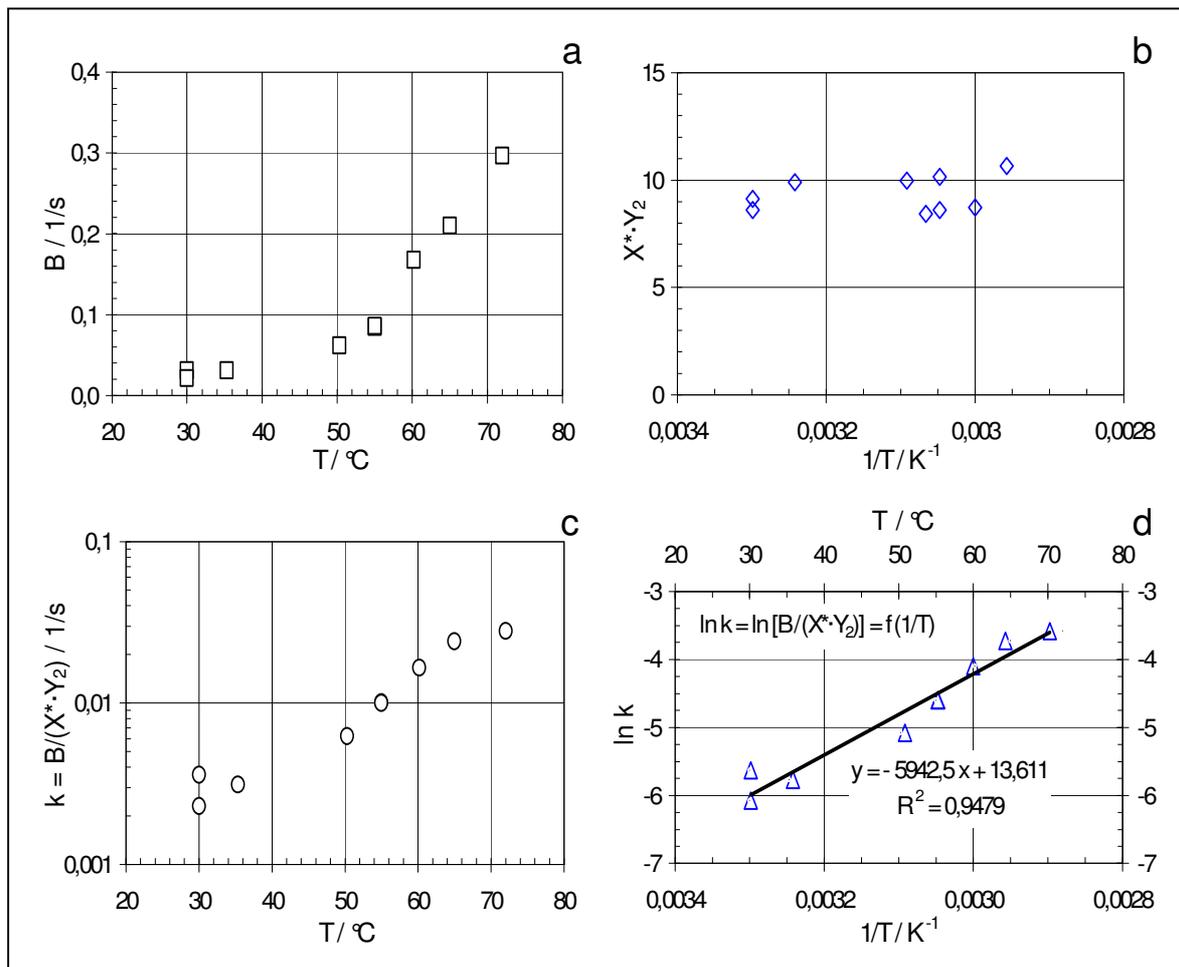


Abbildung 7-14: B , $X^* \cdot Y_2$, $k = B/(X^* \cdot Y_2)$ und $\ln k$ in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Größe B , die entsprechend des gewählten Ansatzes direkt proportional zur Geschwindigkeit der Ni-Zementation ist, nimmt mit der Temperatur zu. Dies gilt ebenso für die Größe $B/(X^* \cdot Y_2)$, die die Geschwindigkeitskonstante k darstellt. Hin-gegen ist das Produkt $X^* \cdot Y_2$ ein rein chemischer Konzentrationsfaktor und sollte bei den ausgewählten Versuchen nicht zu stark variieren. Diese Voraussetzung wird hier erfüllt.

Die Auftragung der Beziehung $\ln k = \ln [B/(X^* \cdot Y_2)]$ über dem Kehrwert der Temperatur (Abb. 7-14d) liefert nach der Arrhenius-Gleichung

$$k = k^\circ \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (7.13)$$

die Aktivierungsenergie E_A .

In dieser Gleichung sind k die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion, k° der Frequenz-/Häufigkeitsfaktor, E_A die Aktivierungsenergie, R die allgemeine Gas- konstante und T die Temperatur.

Die Auswertung nach der Arrhenius-Beziehung ergibt eine Aktivierungsenergie für die Ni-Zementation von 49,41 kJ/mol bei einem Korrelationskoeffizienten von 0,95. Die Aktivierungsenergie ist demnach größer als die für eine nur durch Diffusion bestimmte Reaktion. Die Diffusionskoeffizienten von Ionen in wässrigen Lösungen liegen in der Größenordnung von $1 \cdot 10^{-5}$ cm²/s. Bastug und Kuyucak [84] haben vor kurzem die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von Ionen in Was- ser durch molekulardynamische Simulationsrechnungen bestimmt. Danach lässt sich für die Diffusion von Ionen in Wasser eine scheinbare Aktivierungsenergie von 12,6 kJ/mol¹ abschätzen. Diese ist damit um den Faktor 4 kleiner als die aus den Versuchsergebnissen ermittelte Aktivierungsenergie von 49,41 kJ/mol, was dafür spricht, dass im technischen Zementationsprozess die Geschwindigkeit der Ni-Abscheidung aus Zinksulfatlösungen nicht durch Diffusion, sondern durch eine

¹ Im Gegensatz hierzu ist, wie bereits in Kapitel 5 erwähnt, nach Power und Ritchie [24] die Aktivierungsenergie diffusionskontrollierter Reaktionen gewöhnlich kleiner als 25 kJ/mol.

chemisch oder elektrochemisch kontrollierte Reaktion bzw. deren starken Einfluss bestimmt wird.

7.3.4 Einfluss des Zinkstaub/Metall-Mengenverhältnisses a°

Die Zementation findet an der Phasengrenze Zink(s)/Lösung(l) statt und ist dementsprechend von der Größe der dabei vorgelegten oder reaktionsrelevanten Stoffaustauschfläche abhängig. Bei Zementationsuntersuchungen mit einer rotierenden Zinkscheibe ist die maximale Stoffaustauschfläche eindeutig definiert.

Bei der im Rahmen dieser Arbeit betrachteten technischen Zementation unter Einsatz von Zinkstaub ist das nicht der Fall. Dabei werden etwa 5 – 10 kg Zinkstaub in einen mit 6 m³ ZnSO₄-Rohlösung gefüllten Zementationsbehälter eingetragen. Durch Rühren der Lösung werden die Zinkstaubpartikel in Bewegung versetzt und in Schwebelage gehalten. Hinzu kommt die mit der Wasserstoffentwicklung einsetzende Rührwirkung durch die H₂-Blasen.

Die reaktionsrelevante Stoffaustauschfläche für die Zementation ist bei vorgegebenen geometrischen und physikalischen Eigenschaften des Zinkstaubs (Form, Größe, Dichte usw.) in erster Näherung der zugesetzten Zinkstaubmenge und damit zu a° proportional:

$$F^\circ_{\text{reak}} \sim F^\circ_{\text{Zn}} \sim a^\circ.$$

Im Verlauf der Zementation wird die Zinkoberfläche dann zunehmend durch Zementationsprodukte (Metalle, Legierungen, Oxide, Hydroxide) belegt. Schon deshalb erfordert die Zementation den Einsatz überstöchiometrischer Zinkstaubmengen. Wie weiter unten erläutert wird, sollte das Zn/Me-Mengenverhältnis a° größer als 2 sein.

In der Vergangenheit wurden wiederholt Versuche unternommen, die Zementation durch Beseitigung der Deckschichten in einer Kugelschwingmühle zu beschleunigen [95].

In der folgenden Abbildung 7-15 ist die Geschwindigkeitskonstante B über dem Zink/Metall-Mengenverhältnis $a^\circ = n^\circ_{\text{Zn}} / \sum n^\circ_{\text{Me}}$ bzw. dem Produkt $a^\circ \cdot X^* \cdot Y_3$ aufgetragen. Im linken Diagramm (Abb. 7-15a) wurden alle Versuche berücksichtigt, die

bei 65 °C durchgeführt worden sind. Eine systematische Variation von a° bei sonst konstanten oder vergleichbaren Größen von X^* und Y_3 wurde nicht vorgenommen. Anhand der Versuche kann hier kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstanten B und dem Zn/Me-Mengenverhältnis a° abgeleitet werden.

Das rechte Diagramm (Abb. 7-15b) ist das Ergebnis der Auswertung einer Auswahl von Versuchen, bei denen, analog zu den Abbildungen 7-12 und 7-13 in Kapitel 7.3.2, die Versuchstemperatur (T), das Zn/Me-Mengenverhältnis zu Beginn (a°), die Art der Zinkstaubzugabe und die Rührgeschwindigkeit in vergleichbaren Größenordnungen liegen (siehe hierzu die Tabellen 7.1 und 7.2). Wie schon in den Abbildungen 7-12 und 7-13 kamen auch hier die Laborversuche 18, 22, 26, 35, 42, 52, 57, 80, 81 und 84 zur Auswertung.

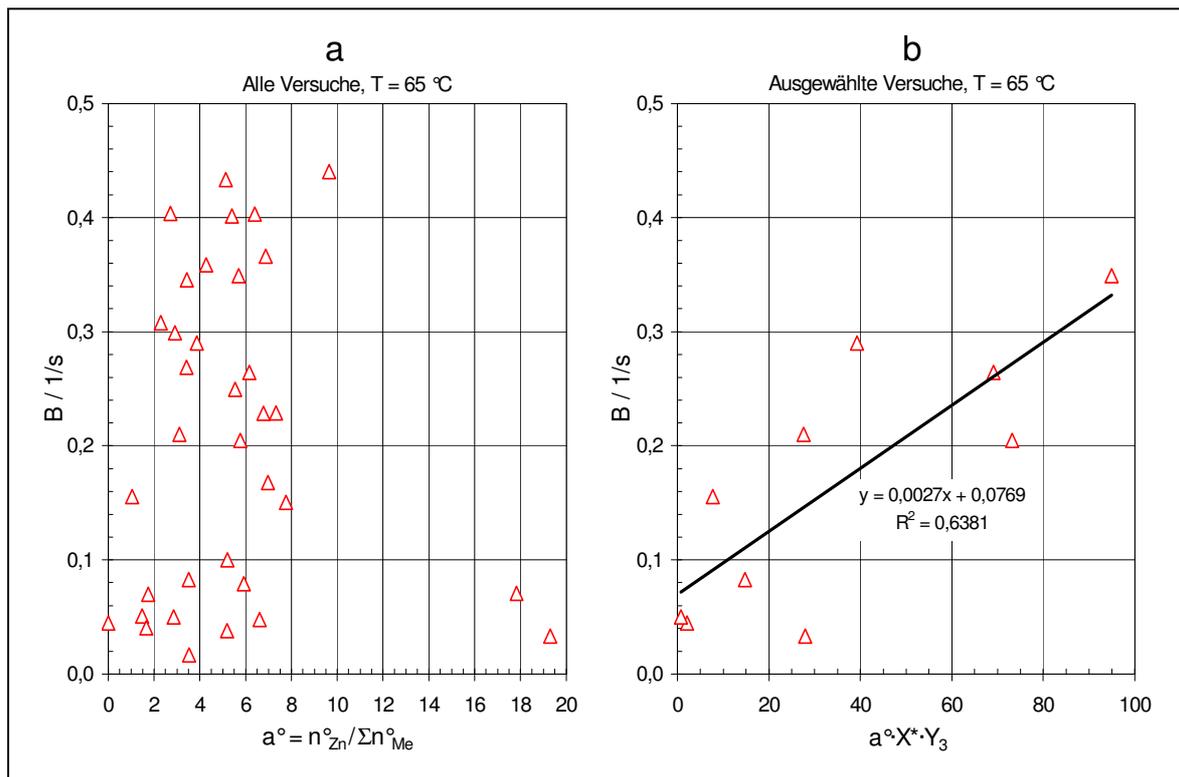


Abbildung 7-15: Geschwindigkeitskonstante B der Ni-Zementation in Abhängigkeit von a° und $a^\circ \cdot X^* \cdot Y_3$

In Abbildung 7-15b dominiert, wie bereits in Kapitel 7.3.2 erörtert, der Einfluss von X^* und Y_3 . Im Fall sehr niedriger Werte von X^* und Y_3 , d. h. bei Verhältnissen wie sie in Pharmalösungen vorliegen, läuft die Nickelzementation auch unter Verwen-

dung großer Zinkstaubmengen ($a^\circ \gg 1$) nicht ab (s. Abb. 7-5b in Kapitel 7.2). In solchen Fällen liegt der Zinkstaub sprichwörtlich „wie ein toter Hund“ am Boden des Reaktionsbehälters/-gefäßes, ohne dass eine intensive Wasserstoffentwicklung zu beobachten ist (s. Kapitel 7.3.5).

Wie bereits in Kapitel 7.3.2 erwähnt, verläuft die Ni-Abscheidung nur dann vollständig und genügend schnell, wenn in der Ausgangslösung, also schon zu Beginn des Zementationsprozesses, die Konzentrationen an Blei, Cadmium und Kupfer, also $c^\circ(\text{Pb}+\text{Cd}+\text{Cu})$, groß sind (mindestens $5 - 10 \text{ mol/m}^3$) und gleichzeitig deren Verhältnis zu Nickel (Y_3) genügend hoch (etwa 10) ist. Sind diese Bedingungen erfüllt, wird die Zementation bei sonst konstanten Parametern, wie z. B. der Temperatur, dem pH-Wert oder der Rührgeschwindigkeit, nur noch durch das Zinkstaub/Metall-Mengenverhältnis a° in der Ausgangslösung beeinflusst.

Zur Verdeutlichung des Einflusses des Zn/Me-Mengenverhältnisses a° auf die Ni-Zementation sind in Abbildung 7-16 die zeitlichen Verläufe der Ni-Konzentration bei den Laborversuchen 16, 17 und 18 dargestellt. Bei konstanten Versuchsbedingungen entsprechen die Konzentrationsverhältnisse der Schwermetalle in der Lösung ($c^\circ(\text{Pb}+\text{Cd}+\text{Cu})$ und Y_3) in allen Fällen den zuvor genannten Bedingungen (s. Tabelle 7-3).

Tabelle 7-3: Konzentrationsverhältnisse der Schwermetalle in der Lösung bei den Laborversuchen 16, 17 und 18

Laborversuch-Nr.	$c^\circ(\text{Pb}+\text{Cd}+\text{Cu}) \text{ [mol/m}^3\text{]}$	Y_3
16	19,86	11,48
17	19,98	11,40
18	19,91	11,05

Obwohl jedoch die Voraussetzungen für eine vollständige und hinreichend schnelle Ni-Abscheidung bei nahezu identischen Konzentrationsverhältnissen in der Lösung gegeben sind, zeigen die Laborversuche 16 und 17 einen vom Laborversuch 18 abweichenden, verzögerten Zementationsverlauf.

Die Ursache hierfür liegt in der unterschiedlichen Art der Zinkstaubzugabe. Während bei den Laborversuchen 16 und 17 die Zn-Zugabe gestaffelt, d. h. verteilt über den Versuchszeitraum, erfolgte, wurde der Zinkstaub beim Laborversuch 18 vollständig zu Beginn der Zementation zum Zeitpunkt t° zugesetzt. Darüber hinaus wurde bei den Laborversuchen 16 und 17 am Anfang nur etwa halb so viel Zinkstaub zugegeben wie im Laborversuch 18. Dadurch ergeben sich bei den Laborversuchen 16 und 17 für die Ni-Zementation ungenügende Zn/Me-Mengenverhältnisse ($a^{\circ} = 1,77$ bzw. $1,76$), was sich in Abbildung 7-16 in den im Vergleich zum Laborversuch 18 ($a^{\circ} = 3,87$) verzögerten Zementationsverläufen widerspiegelt.

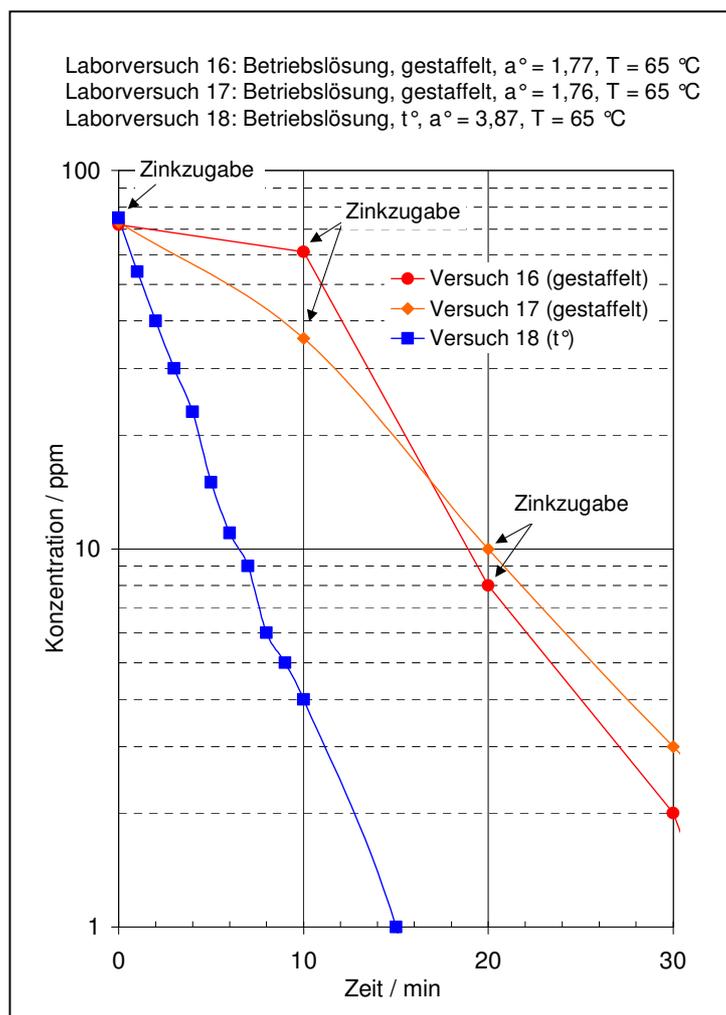


Abbildung 7-16: Zeitlicher Verlauf der Zementation von Nickel bei vollständiger Zugabe des Zinkstaubs am Anfang (t°) bzw. über den Versuchszeitraum verteilter Zinkstaubzugabe (gestaffelt)

Erst als nach 10 Minuten bei den Laborversuchen 16 und 17 der Lösung nochmals die gleichen Zinkstaubmengen wie zu Beginn zugegeben wurden, trat eine er-

kennbare Beschleunigung der Ni-Abscheidung ein, ohne das jedoch die Abscheidungsrate aus Laborversuch 18 erreicht wurde. Eine weitere Zugabe von Zinkstaub nach 20 Minuten zeigte schließlich keinen Einfluss mehr auf den Verlauf der Ni-Zementation.

Mit fortschreitender Zementation sinkt nicht nur die Gesamtkonzentration der leicht abscheidbaren Metalle Pb, Cd und Cu in der Lösung, sondern gleichzeitig auch deren Verhältnis zu Nickel. Besonders ausgeprägt ist dies im Laborversuch 17, bei dem nach 10 Minuten, zum Zeitpunkt der zweiten Zinkzugabe, bereits pharmähnliche Konzentrationsverhältnisse in der Lösung vorliegen (s. Tabelle A-1 des Anhangs). Damit gewinnen die stöchiometrischen Faktoren X^* und Y , ähnlich wie wir es bereits von den Pharmalösungen kennen, zunehmend an Dominanz, während der Einfluss von a° mehr und mehr abnimmt. Als Folge davon ist die Ni-Zementation bei gestaffelter Zinkzugabe verzögert und erfordert überproportional größere Zinkstaubmengen als in Fällen vollständiger Zinkstaubzugabe zu Beginn.

In der Tabelle 7-4 sind die in Summe zugegebenen Zinkstaubmengen mit den entsprechenden Zinkstaub/Metall-Mengenverhältnissen a° zu den unterschiedlichen Zeitpunkten im Verlauf der Laborversuche 16, 17 und 18 zusammengestellt.

Tabelle 7-4: Zugegebene Zinkstaubmengen Σm_{Zn} und Zinkstaub/Metall-Mengenverhältnisse a° bei den Laborversuchen 16, 17 und 18

(Anm.: Die Zinkstaubmengen wurden jeweils über die Zugabezeitpunkte aufsummiert. Die Werte von a° errechnen sich aus den zu den jeweiligen Zugabezeitpunkten in der Lösung vorliegenden Konzentrationen und den in Summe zugegebenen Zinkmengen.)

Laborversuch-Nr.	t [min]	0	10	20
16 (gestaffelt)	Σm_{Zn} [g]	5	10	11
	a°	1,77	11,09	197,63
17 (gestaffelt)	Σm_{Zn} [g]	5	10	15
	a°	1,76	40,01	36,83
18 (t°)	Σm_{Zn} [g]	11	-	-
	a°	3,87	-	-

Als Konsequenz der durchgeführten Labor- und Betriebsversuche sowie den Erkenntnissen aus der betrieblichen Praxis sollte das Zinkstaub/Metall-Mengenver-

hältnis a° für eine vollständige und genügend schnelle Ni-Zementation größer als 2 sein. Im Bereich $0 < a^\circ < 2$ nimmt der Einfluss der stöchiometrischen Faktoren X^* und Y mit sinkendem Wert von a° ab, während gleichzeitig die Geschwindigkeit der Ni-Abscheidung zunehmend durch die Menge an zugesetztem Zinkstaub bestimmt wird.

7.3.5 H₂-Entwicklung

Es ist die immerwährende Beobachtung in der Praxis, dass eine erfolgreiche Zementation stets von einer intensiven H₂-Entwicklung begleitet wird, die die Zinkstaubpartikel in der Schwebe hält und in weite Bereiche des Behälters (bis zur Oberfläche) trägt. Ist die H₂-Entwicklung intensiv, führt die Zementation nach der betrieblichen Erfahrung zum Ziel. Dies galt auch für die zahlreichen Laborversuche, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt worden sind.

Bei Einsatz von Zinksulfatlösungen mit niedrigen Gehalten an Blei, Cadmium und Kupfer (Pharmalösungen) kommt die H₂-Entwicklung ohne Zusatz von Kupfer nicht in Gang, die Ni-Abscheidung läuft nicht ab.

Die H₂-Entwicklung beschleunigt einerseits den Stofftransportprozess bei der Zementation und führt andererseits zu einem Zustand, in dem die Zinkstaubpartikel als Reaktionszentren quasi punktförmig im Zementationsbehälter verteilt werden.

Darüber hinaus verdrängt der sich bildende Wasserstoff den anfangs in Lösung befindlichen Luftsauerstoff aus dem Reaktionsbehälter/-gefäß. Dadurch kann nicht nur die in der Literatur oft beschriebene mögliche Wiederauflösung bereits abgeschiedener Metalle durch Oxidation mit Sauerstoff [24, 52], sondern auch der von verschiedenen Autoren [54, 81] vorgeschlagene hemmende Effekt von Sauerstoff auf die Zementation durch Bildung von Oxidschichten auf den Zinkstaubpartikeln unterbunden werden.

In Kopplung mit der H₂-Entwicklung findet die Ni-Abscheidung an den aktiven Zentren der Reaktionsfläche statt, die mit Produkten der vorlaufenden Zementation von Cu und anderen Metallen behaftet sind. Da es sich dabei aber nur um

einen Bruchteil der Gesamtoberfläche des eingesetzten Zinkstaubes handelt, ist hier eine direkte Verknüpfung der Geschwindigkeitskonstanten B mit dem Zinkstaub/Metall-Mengenverhältnis Faktor a° bei $a^\circ \gg 1$ nicht zu erwarten.

Ob es analog zu den Untersuchungen von Bøckman [15] bzw. Bøckman und Østvold [51], die die Zementation von Cobalt neben der Abscheidung in Form von Cobaltlegierungen mit der Bildung basischer Co-Salze infolge des durch die Wasserstoffentwicklung an der Zinkoberfläche lokal erhöhten pH-Wertes erklären, in gleicher Weise auch zur Bildung basischer Ni-Salze kommt, konnte im Rahmen dieser Arbeit weder bestätigt noch widerlegt werden.

Ebenso verhält es sich bei der Beantwortung der Frage einer möglichen Ni-Abscheidung durch Bildung von $\text{Ni}(\text{OH})_2$. In der Literatur wird dazu berichtet [82], dass es bei der elektrolytischen Ni-Abscheidung aus NiSO_4 -Lösungen durch eine Erhöhung des pH-Wertes in der Kathodengrenzschicht infolge der gleichzeitigen H_2 -Entwicklung zum Ausfall von kolloiden Ni-Hydroxid kommt, das die Stromausbeute der Ni-Abscheidung erniedrigt.

7.3.6 Zementatrückführung

Die Tatsache, dass das Zementat schon mit Legierungen und intermetallischen Verbindungen, die zu einer Potenzialveredelung und somit zu einer Erhöhung der treibenden Kraft für die Zementationsreaktion führen, bedeckt ist, legt die Vermutung nahe, dass es sinnvoll wäre, einen Teil des Zementats nach der Abtrennung in den Zementationsreaktor zurückzuführen. Die Rückführung von Teilen des Zementats ist auch bei der mehrstufigen Zementation im Rahmen der Laugereinigung von Zinkelektrolysen bekannt [19, 85 – 88]. Während der Betriebsversuche wurde zudem beobachtet, dass bei Befüllung eines zuvor nicht vollständig entleerten bzw. gesäuberten Zementationsreaktors auf Grund des zurückgebliebenen Restzementats bereits eine „Vor-zementierung“ der neu eingefüllten Lösung einsetzte.

Im Verlauf dieser Arbeit wurde daher auch eine Reihe von Laborversuchen durchgeführt, bei denen der Ausgangslösung in unterschiedlichem Verhältnis zum „frischen“ Zinkstaub aufbereitetes Zementat (bei 105°C getrocknet und anschließend im Mörser zermahlen) bzw. Zementat im Original zugesetzt wurde. Laut der

Literatur [86] liefert z. B. bei der Co-Zementation ein Verhältnis von 1:1 zwischen aufbereitetem Zementat und „frischem“ Zinkstaub die besten Ergebnisse hinsichtlich der Abscheidegeschwindigkeit und Endkonzentration von Cobalt.

Im Rahmen unserer Versuche konnte bei Einsatz des Zementats prinzipiell eine Beschleunigung des Zementationsverlaufs, vor allem in Bezug auf Nickel, im Vergleich zu Versuchen, bei denen ausschließlich Zinkstaub zugesetzt wurde, beobachtet werden. Gleichzeitig sank der Verbrauch an „frischem“ Zinkstaub. Beides galt insbesondere dann, wenn zuvor aufbereitetes Zementat eingesetzt wurde. Wie die Abbildung 7-17 zeigt, verläuft die Ni-Zementation am erfolgreichsten, wenn aufbereitetes Zementat und „frischer“ Zinkstaub in einem Verhältnis von 1:1 eingesetzt werden.

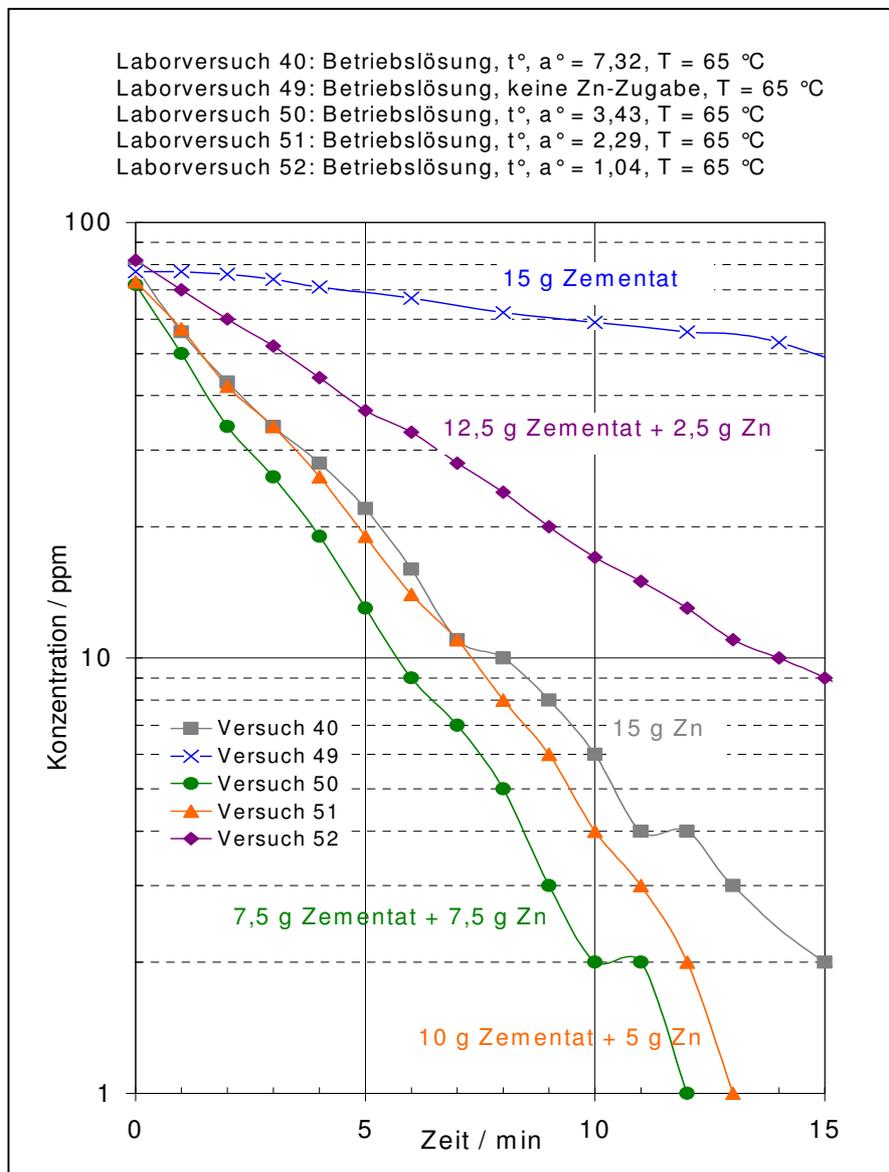


Abbildung 7-17: Zeitlicher Verlauf der Ni-Zementation bei Zugabe unterschiedlicher Mengen an Zementat und Zinkstaub zur Ausgangslösung

Allerdings ist die Art der Zementataufbereitung, wie sie im Verlauf der Versuche im Labor mit Trocknung bei 105 °C und anschließendem Zermahlen im Mörser praktiziert wurde, für eine Umsetzung im Betrieb zu aufwändig. Da sich darüber hinaus auf Grund starker Verklumpungs- bzw. Verkrustungsneigung eine Rückführung des Zementats im Original als weitaus weniger effizient für die Zementation erwiesen hat, kann die Zementatrückführung in der Praxis nur in Form einer Suspension erfolgen. Nach ersten Überlegungen ist dazu ein Teil des Zementations-schlammes unmittelbar nach der mittels Filtration erfolgten Abtrennung in einem Rührwerk zu suspendieren. Über eine nachgeschaltete Dosierstation kann die zementathaltige Suspension anschließend den Zementationsreaktoren in der gewünschten Menge zugeführt werden.

Außerdem sollte über den Einsatz eines mit zementationsaktivierenden Metallen (Aktivatoren) vordotierten Zinkstaubs nachgedacht werden. Das gilt insbesondere bei der Zementation von Pharmalösungen, da diese die für eine Verbesserung der Abscheidung maßgeblichen Metallionen nicht in ausreichenden Mengen enthalten und daher der Lösung zugesetzt werden müssen.

Bei Bøckman [15] wird dazu berichtet, dass die Vorbehandlung des Zinkstaubs mit zementationsaktivierenden Metallionen (z. B. Cu^{2+} und Sb^{3+}) die Co-Abscheidung in gleicher Weise verbessert wie bei Verwendung reinen Zinkstaubs und direkter Zugabe dieser Metallionen zur Lösung [55, 88]. Pas und Dreisinger [66, 67] behandelten den Zinkstaub vor, indem sie Kupfer und Antimon aus einem cobaltfreien Elektrolyten an Zink zementierten und den Zinkstaub anschließend mit destilliertem Wasser wuschen und trockneten. Bei Einsatz dieses vorbehandelten Zinkstaubs in einer kupfer- und antimonfreien Lösung verlief die Co-Zementation ähnlich schnell wie bei der Verwendung reinen Zinkstaubs in einer Co-, Cu- und Sb-Ionen enthaltenden Lösung.

7.3.7 Vergleich Labor-/Betriebsversuche

Wie bereits in Kapitel 6.2 beschrieben, wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Zementationsversuche in der großtechnischen Zinksulfatproduktion an zwei Rührwerksbehältern durchgeführt, die in der betrieblichen Praxis zum Einsatz kommen. Die Erfahrungen aus der Praxis und die bei den Betriebsversuchen gewonnenen Erkenntnisse bildeten letztendlich die Basis für die Durchführung der Versuche im Labormaßstab.

Da eine Störung des Produktionsprozesses vermieden werden musste, konnten im Unterschied zu den Laborversuchen im Betrieb einzelne Versuchsparameter wie z. B. die Anfangskonzentrationen der zu zementierenden Metalle Pb, Cd, Cu und Ni, das Zinkstaub/Metall-Mengenverhältnis, die Temperatur oder die Rührgeschwindigkeit nur bedingt oder gar nicht systematisch variiert werden.

Darüber hinaus war es im Betrieb nicht möglich, mehrere Versuche mit ein und derselben Lösung, d. h. bei gleichbleibender Lösungszusammensetzung durchzuführen, da hierfür jeweils nur die zu diesem Zeitpunkt in der Produktion verarbeiteten ZnSO_4 -Lösungen zur Verfügung standen. Diese entstammen bekanntlich dem batchweise betriebenen Prozess der Auflösung zinkhaltiger Sekundärmaterialien und Abfälle in Schwefelsäure und weisen daher schwankende Zusammensetzungen auf.

Trotz eingeschränkter Versuchsbedingungen werden die wichtigsten Ergebnisse der Laborversuche auch durch die Untersuchungen im Betrieb grundsätzlich bestätigt. Dies wird durch die nachfolgende Abbildung 7-18 verdeutlicht, die den zeitlichen Verlauf der Zementation bei zwei Betriebsversuchen mit Betriebs- und Pharmalösung zeigt.

In Übereinstimmung mit dem Laborversuch 18 (s. Abb. 7-3 in Kapitel 7.2) wird Nickel beim Betriebsversuch 12B mit Betriebslösung (Abb. 7-18a) zwar zuletzt von allen betrachteten Metallen, letztendlich jedoch vollständig abgeschieden. Die im Vergleich zum Laborversuch 18 verzögerte Ni-Abscheidung ist damit zu erklären, dass beim Betriebsversuch 12B die Gesamtkonzentration an Blei, Cadmium und Kupfer in der Ausgangslösung $c^\circ(\text{Pb}+\text{Cd}+\text{Cu})$ nur $3,43 \text{ mol/m}^3$ beträgt. Wie in Kapitel 7.3.2 erwähnt, verläuft die Ni-Abscheidung allerdings nur dann genügend schnell, wenn der Wert für $c^\circ(\text{Pb}+\text{Cd}+\text{Cu})$ mindestens bei $5 - 10 \text{ mol/m}^3$ liegt. An-

sonsten sind die weiteren Bedingungen für eine erfolgreich verlaufende Nickelzementation ($Y_3 \geq 10$ und $a^\circ > 2$) bei Werten von $Y_3 = 12,00$ und $a^\circ = 5,21$ erfüllt.

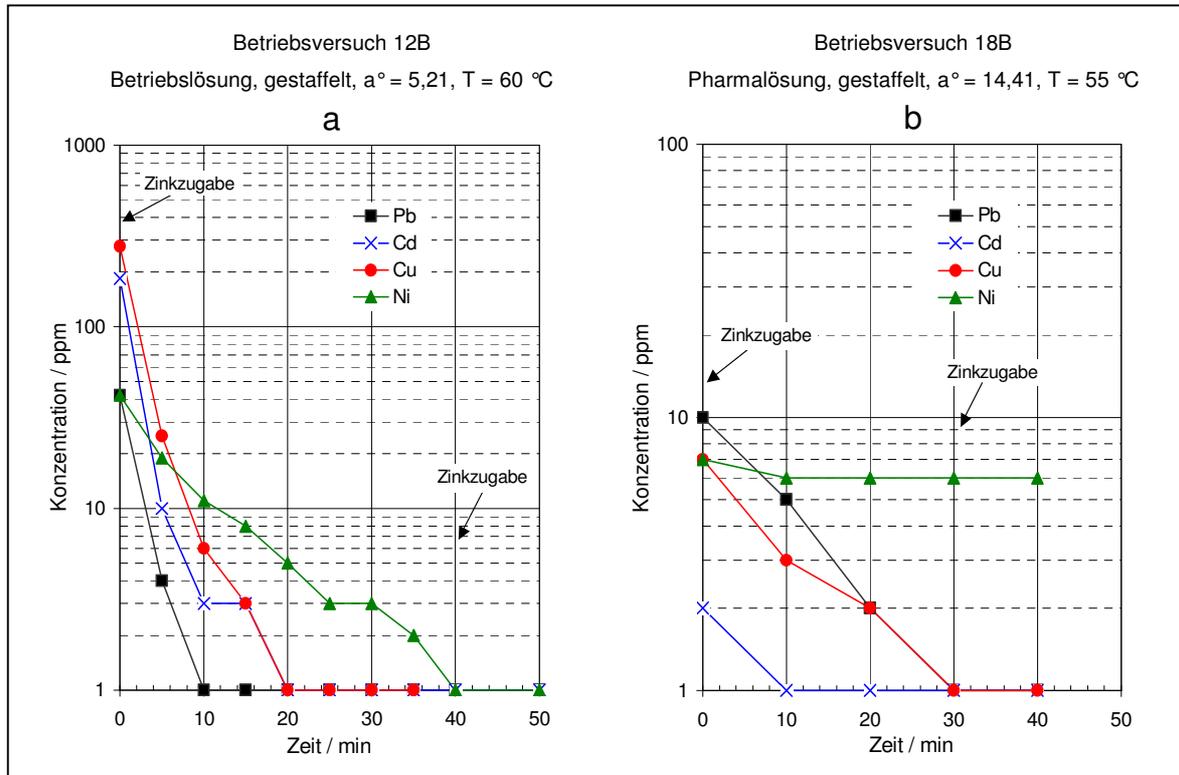


Abbildung 7-18: Zeitlicher Verlauf der Zementation von Pb, Cd, Cu und Ni bei zwei Betriebsversuchen mit Betriebs- und Pharmalösung

Im Betriebsversuch 18B mit Pharmalösung (Abb. 7-18b) wird Nickel hingegen trotz ausreichender Zinkstaubzugabe zu Beginn der Zementation ($a^\circ = 14,41$) nicht abgeschieden. Auch weiterer Zinkzusatz nach 30 Minuten führt nicht zum Erfolg. Die Zusammensetzung der Ausgangslösung ($c^\circ(\text{Pb}+\text{Cd}+\text{Cu}) = 0,13 \text{ mol/m}^3$, $Y_3 = 2,71$) entspricht nicht den für die Ni-Abscheidung notwendigen Voraussetzungen. Dies stimmt auch mit den Laborversuchen 28 und 31 (s. Abb. 7-5 in Kapitel 7.2) überein.

Wird der Pharmalösung allerdings wie im Betriebsversuch 20B (s. Abb. 7-4 in Kapitel 7.2) vor Beginn der Zementation Kupfersulfat zugesetzt, so kommt die Nickelabscheidung in Gang und führt letztendlich zu einer befriedigend niedrigen Endkonzentration. Wie in Kapitel 7.3.2 erläutert, erhöht die Zugabe von Kupfer zum einen die Gesamtkonzentration der Schwermetalle $c^\circ(\text{Pb}+\text{Cd}+\text{Cu})$ und zum anderen auch deren Verhältnis zur Ni-Konzentration (Y_3).

7.3.8 Bedeutung für die betriebliche Praxis

Aus den durchgeführten Untersuchungen ergeben sich für die Umsetzung im Betrieb folgende Schlussfolgerungen:

1. Sichere quantitative Entfernung von Nickel

Durch Einführung der Faktoren a° , X^* und Y werden die stöchiometrischen Verhältnisse in der Zinksulfatlösung eindeutig beschrieben und mit dem zeitlichen Verlauf der Nickelzementation verknüpft.

Sind die Konzentrationsverhältnisse der Metalle in der Lösung zu Beginn der Zementation bekannt, können nunmehr schon im Vorfeld konkrete Aussagen hinsichtlich des Erfolges der Ni-Abscheidung getroffen werden. Um Nickel gesichert quantitativ zu entfernen, müssen zunächst die Schwermetallgehalte in der Lösung analytisch bestimmt und anschließend die stöchiometrischen Faktoren berechnet werden. Bei Bedarf sind die Konzentrationen der Metalle sowie deren Verhältnis zueinander zu verändern.

2. Vermeidung einer Überdosierung von Zinkstaub

Nach Bestimmung der Gehalte aller zu zementierender Metalle in der Lösung lässt sich über das Zinkstaub/Metall-Mengenverhältnis a° für $a^\circ = 2$, die für die quantitative Abscheidung dieser Metalle notwendige Mindestmenge an Zinkstaub errechnen. Dadurch wird eine Überdosierung von Zink verhindert. Eine Überdosierung ist aus ökonomischen Gründen zu vermeiden. So sind die Rohstoffpreise verschiedener Metalle, wie auch für Zink, seit Mitte 2005 stark angestiegen (Juni 2005: 1.271 US\$/t Zn, August 2006: 3.390 US\$/t Zn [14]).

3. Vollständige Zinkstaubzugabe zu Beginn der Zementation

Um einerseits eine Überdosierung von Zinkstaub zu vermeiden und andererseits eine möglichst schnelle Ni-Abscheidung zu gewährleisten, muss die ermittelte Zinkstaubmenge vollständig zu Beginn der Zementation zugegeben werden.

4. Zinkstaubeinsparung durch Zementatrückführung

Die in Kapitel 7.3.6 beschriebene Rückführung von Zementat ist eine weitere Möglichkeit zur Reduzierung des Zinkstaubbedarfs.

8 Thermodynamische Rechnungen zur Zementation

8.1 Grundlagen und Voraussetzungen

Hydrometallurgische Prozesse wie die Laugung von NE-Metallerzen sowie die Zementation von Metallen aus wässrigen Lösungen lassen sich auf Grund der dabei wirksamen elektrochemischen Umwandlungen in Verbindung mit elektrodenkinetischen Phänomenen, die punktuell wirksam sind, nur bedingt thermodynamisch simulieren.

Dennoch ist es von Interesse, die Grundtendenzen im Prozessablauf der Zementation auf thermodynamischer Grundlage zu analysieren.

In diesem Sinn wird hier der Zementationsvorgang mit Hilfe eines einfachen Prozessmodells unter Berücksichtigung von neutralen Reaktionskomponenten untersucht. Dabei wird die Zementation als ein stationärer Fließprozess betrachtet, bei dem die Komponenten der ZnSO_4 -Lösung (nach der Abtrennung von Eisen und Mangan) mit dem Zinkstaub bis zur Einstellung eines relativen Gleichgewichtszustandes reagieren. Der Reaktionsablauf wird als Einstufenprozess betrachtet. Der dabei erreichte Endzustand entspricht nicht dem absoluten Gleichgewicht, sondern einem Zustand, bei dem die freie Enthalpie (Gibbs-Energie) des Systems ein relatives Minimum erreicht. Damit ist gemeint, dass die an der Reaktion beteiligten Stoffe auf Grund kinetischer Effekte und Stofftransportbedingungen im technischen Reaktor nicht uneingeschränkt miteinander reagieren können. So kann zum Beispiel die H_2 -Entwicklung gehemmt sein. Ebenso kann der eingesetzte Zinkstaub infolge der Bildung von Deckschichten nicht vollständig reagieren. In diesem Sinn war bei einigen Rechnungen die Bildung von ZnO und Zn(OH)_2 eingeschränkt.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Prozessberechnungen wurde das Softwaresystem „equiTherm“ mit Ergänzungen [89, 90] eingesetzt. Dabei wurden neue Stoffdaten für Cu_2Cd , Cu_2Cd_3 , Cu_4Cd_3 , Cd(OH)_2 , Cu(OH)_2 , Ni(OH)_2 , Ni(OH)_3 , Zn(OH)_2 , $\text{ZnO}\cdot 2\text{ZnSO}_4$, $\text{ZnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, CuZn , NiZn und NiZn_3 verwendet. Diese Stoffe gehören zur Gruppe der Zementationsprodukte. Die thermochemischen Daten der in der ZnSO_4 -Lösung gelösten Stoffe (PbSO_4 , CuSO_4 , CdSO_4 , NiSO_4 , CoSO_4 und H_2SO_4) wurden größtenteils den NBS Tables [41] entnommen und mit Abschätzungen nach Criss und Cobble [91, 92] ergänzt.

Die hier präsentierten Rechnungen sollen auch dazu dienen, die stofflichen Zustände, insbesondere die Art der Zementationsprodukte, zu erfassen, was im Rahmen der durchgeführten Versuche nicht möglich war.

Für die Berechnungen wurde die bei der Zementation im Betrieb verarbeitete ZnSO₄-Lösung von 8460 kg (bei einem Rührwerksvolumen von 6 m³ und einer Dichte der Lösung von 1410 kg/m³) mit folgenden Schwermetallkonzentrationen zugrunde gelegt:

Pb: 70 ppm, Cd: 200 ppm, Cu: 750 ppm, Ni: 75 ppm, Zn: 15 Gew.-%.

Darüber hinaus erfolgten zusätzliche Berechnungen für Lösungen mit geringeren Schwermetallgehalten, um neben der Zementation von Betriebslösungen auch die von Pharnalösungen zu simulieren. Außerdem wurde eine ZnSO₄-Lösung mit CoSO₄-Zusatz untersucht, mit dem Ziel, die Abscheidung von Cobalt mit der von Nickel zu vergleichen.

Der Zinkstaubeinsatz zu Beginn der Zementation wurde bei den Berechnungen über einen weiten Bereich variiert. Das Zn/Me-Mengenverhältnis $a^\circ = n^\circ_{\text{Zn}} / \sum n^\circ_{\text{Me}}$ lag dabei größtenteils zwischen 0,1 und 4.

Die Konzentrationen der Lösungskomponenten sind unterschiedlich. Die Konzentrationen von PbSO₄ und H₂SO₄ sind gering und liegen im Bereich von verdünnten Lösungen. Hingegen ist die Konzentration von ZnSO₄ mit 2,45 mol/kg relativ hoch. Die H₂SO₄-Konzentration wurde entsprechend einem pH-Wert von 4,6 zu 0,0005 mol/kg gesetzt. Die Aktivitätskoeffizienten der neutralen Lösungskomponenten in Form von MeSO₄(aq) wurden unter Berücksichtigung der zugehörigen Molalitäten nach dem Grenzgesetz von Debye-Hückel abgeschätzt. Bei den Berechnungen wurden folgende Aktivitätskoeffizienten verwendet:

CdSO₄(aq): 0,7 CoSO₄(aq): 0,7 CuSO₄(aq): 0,4 H₂SO₄(aq): 0,837

NiSO₄(aq): 0,7 PbSO₄(aq): 1 ZnSO₄(aq): 0,038.

8.2 Ergebnisse

Abbildung 8-1a zeigt die Schwermetallabscheidung in Abhängigkeit des Zn/Me-Mengenverhältnisses a° . Danach werden die Metalle mit steigendem a° in der Reihenfolge Pb, Cu, Cd, Ni abgeschieden. Eine nahezu vollständige Abscheidung von Nickel wird erst bei $a^\circ > 1,78$, also bei Zinkstaubzugaben ≥ 15 kg, erreicht.

Im Fall von Cadmium geht im Bereich von $1,2 < a^\circ < 2,5$ der Abscheidegrad zurück. Dieser Effekt steht in Analogie zur Wiederauflösung von Cadmium. Die Ursache dafür ist in einer Änderung der Reaktionsbedingungen in Verbindung mit der Art der dabei gebildeten Cd-Verbindungen zu sehen. Diese Änderungen betreffen den pH-Wert und die H_2 -Entwicklung.

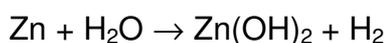
Die Art und die Stoffmengen der Zementationsprodukte sind in den Abbildungen 8-1b und 8-1c graphisch dargestellt.

Im Folgenden werden die Reaktionen der Schwermetalle zusammenfassend beschrieben.

Zink

Wie Abbildung 8-1b zeigt, nimmt der Anteil von Zink in den Zementationsprodukten mit steigendem Zinkstaubeinsatz zwar zu, bleibt aber in Relation zur Zn-Gesamtkonzentration in der Lösung gering, da die im Reaktionssystem verfügbare Zinkmenge in Form von $ZnSO_4$ und Zinkstaub sehr groß ist. Wie weiter unten berichtet wird, entstehen Me-Zn-Legierungsphasen als Zementationsprodukte, wenn Zink im Überschuss ($a^\circ > 2$) angeboten wird. Dabei nimmt auch die Stoffmenge von $Zn(OH)_2$ zu. Es ist anzunehmen, dass bei der Zementation auch für $a^\circ < 1$ an der Phasengrenze Lösung(s)/Zinkpartikel(l) zeitweilig ein Zn-Überschuss vorliegt, wenn die Zinkoberfläche noch nicht mit einer dichten Deckschicht belegt ist.

Die Reaktion von Zink in wässrigen Lösungen ist unter anderem abhängig vom pH-Wert der Lösung. Wie in den Lehrbüchern der anorganischen Chemie erläutert wird [93], ist die Reaktion von Zink mit reinem Wasser gemäß



gehemmt, da Zink durch die Zn(OH)_2 -Schicht bedeckt wird. Die Zn(OH)_2 -Deckschicht entfällt in sauren und basischen Lösungen, da Zn(OH)_2 darin löslich ist. In sauren Medien bilden sich lösliche Zinksalze und in basischen Zn(OH)_4^{2-} -Ionen (Zinkate). Bei Kontakt sehr reinen Zinks mit reinem Wasser bei Raumtemperatur wird fast kein Wasserstoff entwickelt, da die in Lösung gehenden Zn^{2+} -Kationen die Annäherung und Entladung der H^+ -Ionen an der Zinkelektrode erschweren. Diese Hemmung wird aufgehoben, wenn die Zinkelektrode edlere Metalle wie z. B. Kupfer (als Verunreinigung) enthält, wodurch die Elektronen zum Kupfer abfließen können. Dieser Effekt ist letztlich eine Folge der Lokalelementbildung und wird zur H_2 -Entwicklung genutzt, indem man anstelle von Zink kupferbeschichtete Zinkgranalien mit Säuren in Kontakt bringt. Solche Zn-Cu-Paare werden durch Eintauchen von Zinkgranalien in CuSO_4 -Lösungen (Cu-Zementation an Zn) hergestellt. Bringt man einen Kupferdraht in der Nähe einer Zinkelektrode in Kontakt mit sauren Lösungen, so wird H_2 nur am Kupferdraht entwickelt, da die Wasserstoffüberspannung am Kupfer wesentlich geringer ist als am Zink. In diesem Fall wird vereinfachend sogar von der katalytischen Wirkung von Kupfer gesprochen.

Wie bereits weiter oben berichtet, ist die heftige H_2 -Entwicklung während der Zementation ein Zeichen für eine effektive Metallabscheidung, die offensichtlich mit dem Beginn der Abscheidung von Kupfer zur Entfaltung kommt.

Kupfer

Nach der hier durchgeführten einfachen Rechnung wird Kupfer vorwiegend als Cu-Metall abgeschieden. Bei $a^\circ < 0,8$ erfolgt auch die Bildung von Cu_2O und Cu(OH)_2 . Im Bereich von $0,8 < a^\circ < 1,7$ wird die intermetallische Verbindung Cu_2Cd gebildet. Bei sehr großen Zinkzusätzen scheidet sich CuZn ab, d. h. die sich hier bildende Messinglegierung ist durch die Herabsetzung der Cu-Aktivität stabiler als das reine Kupfer.

Blei

Pb wird bei $a^\circ < 0,8$ als PbSO_4 und bei $a^\circ > 1$ vorwiegend als Pb-Metall abgeschieden.

Cadmium

In dem gewählten Beispiel wird Cd bei $a^\circ > 0,8$ in Form von Cu_2Cd abgeschieden, dessen Bildung vom Cu/Cd-Verhältnis in der Ausgangslösung abhängig ist. Die Cd-Abscheidung ist vollständig bei $a^\circ = 1$, wobei Cd fast vollständig in Form von Cu_2Cd vorliegt.

Bei hohem Zn-Überschuss ($a^\circ > 1,7$) erfolgt die Cd-Abscheidung zunehmend unter Bildung von metallischem Cadmium sowie CdO und Cd(OH).

Im Bereich von $1,2 < a^\circ < 3$ liefert die Rechnung eine leichte Abnahme der Cd-Abscheidung. Die Ursache dafür liegt wahrscheinlich in der Reaktion des Zinks, das teilweise, mit steigendem Zn-Zusatz zunehmend, zu ZnO und Zn(OH)_2 umgesetzt wird. Damit verbunden ist eine Zunahme der H_2 -Entwicklung in Kopplung mit der Erniedrigung des lokalen pH-Wertes.

Cadmium löst sich in verdünnten oxidierenden Säuren (HNO_3), weniger hingegen in verdünnten Lösungen von HCl und H_2SO_4 . Im Gegensatz zu Zink löst sich Cadmium nicht in basischen Lösungen, da keine, den Zinkaten entsprechenden, „Cadmate“ gebildet werden können.

Nickel

In Übereinstimmung mit der Praxis ist die Ni-Zementation im Vergleich zu der anderer Schwermetalle verzögert. Sie beginnt erst bei $a^\circ = 1$ und ist vollständig für $a^\circ \geq 1,8$. Nickel wird hauptsächlich als Ni-Metall abgeschieden. Bei sehr hohem Zn-Überschuss wird NiZn und in sehr geringer Menge NiO gebildet.

Im Cu-Ni-System sind keine intermetallischen Verbindungen bekannt. Das entsprechende Zustandsdiagramm [94] zeigt eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen im festen Zustand bei Temperaturen oberhalb von 350 °C. Darüber hinaus treten Mischkristallformen auch bei tieferen Temperaturen auf. Das System verhält sich ideal in Bezug auf Cu. Ob bei der Zementation eine Cu-Cd-Ni-Legierung gebildet wird, ist nicht gesichert. Bemerkenswert ist, dass bei sehr hohem Zn-Überschuss intermetallische Phasen im Legierungssystem Ni-Zn auftreten. Bei den Rechnungen wurden lediglich NiZn (β -Phase $\approx \text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}$) und NiZn_3 (γ_1 -Phase $\approx \text{Ni}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}$) berücksichtigt.

Auch im Cd-Ni-System treten intermetallische Phasen wie CdNi und Cd_5Ni auf. Grundsätzlich ist also eine Wechselwirkung zwischen Cu, Cd und Ni infolge der Bildung von ternären Phasen möglich. Nach den vorliegenden Phasendiagram-

men [94] für binäre Systeme ist eine Wechselwirkung zwischen Pb und anderen Metallen (Cd, Cu und Ni) durch Bildung von intermetallischen Phasen nicht zu erwarten.

Wie Kupfer ist auch Nickel in Kontakt mit Luft und Wasser als Folge der Deckschichtbildung passiviert und damit recht stabil. Nickel löst sich in nichtoxidierenden Säuren nur langsam und ist beständig auch in Kontakt mit alkalischen Salzschmelzen.

Im Hinblick auf Cadmium und Nickel bestätigen unsere thermodynamischen Rechnungen die Überlegungen von Fischer-Bartelk et al. [29] (s. Kapitel 5).

Die H_2 -Entwicklung beginnt erst bei $a^\circ = 1$ und nimmt mit der Erhöhung von a° nahezu linear zu. Offensichtlich wird die H_2 -Entwicklung durch die Abscheidung von Cu und Cd und der damit verbundenen Herabsetzung der Wasserstoffüberspannung verstärkt. Die H_2 -Entwicklung bei Zn-Überschuss ist mit der Bildung von ZnO und $Zn(OH)_2$ verbunden. Hier wurde zur Vereinfachung lediglich $Zn(OH)_2$ als oxidische Form von Zink im Zementat in Betracht gezogen. Wie aus der Abbildung 8-1b hervorgeht, sind die gebildeten molaren Mengen von H_2 und $Zn(OH)_2$ nahezu deckungsgleich. Die zunehmende ZnO- und $Zn(OH)_2$ -Bildung führt zur Bedeckung der Zinstaubpartikel. Elektrodenkinetisch bedeutet dies eine teilweise oder vollständige Blockierung der anodischen Reaktion (Auflösung von Zn unter Freisetzung von Elektronen). Dazu kann eine thermodynamische Rechnung nur qualitative Hinweise liefern.

Vergleich der Abscheidung von Nickel und Cobalt

Im Rahmen einer Testrechnung wurde der oben beschriebenen $ZnSO_4$ -Lösung Cobalt in Form von $CoSO_4$ in einer dem Ni-Gehalt entsprechenden Stoffmenge zugesetzt. Ziel war es, das Verhalten von Nickel und Cobalt zu vergleichen. Über die Co-Zementation liegen ausführliche Untersuchungen vor (s. Kapitel 5).

Wie aus Abbildung 8-2 hervorgeht, kommt die Co-Abscheidung in Form metallischen Cobalts nach der hier durchgeführten einfachen Rechnung erst bei $a^\circ > 1,7$ in Gang, während die Ni-Abscheidung hier schon vollständig abgelaufen ist.

Der Zusatz von CoSO_4 hat bei hohem Zinküberschuss ($a^\circ > 1,65$) eine geringfügige Herabsetzung der Cd-Zementation zur Folge. Bei $a^\circ = 3,57$ entfällt auch die CuZn-Bildung. Inwieweit das praxisrelevant ist, bedarf einer gesonderten Prüfung.

Im Gegensatz zu Nickel weisen die binären Systeme Co/Cd bzw. Co/Cu keine intermetallischen Verbindungen auf. Das mag einer der Gründe für die schwierige Entfernung von Cobalt aus ZnSO_4 -Lösungen sein.

Zementation bei geringen Schwermetallgehalten in der Lösung

In einer Serie weiterer Rechnungen wurde die Zementation aus ZnSO_4 -Lösungen mit geringeren Schwermetallkonzentrationen untersucht. Dies sollte zu einer annähernden Simulation der Zementation aus Pharmalösungen dienen. Die Ergebnisse dazu sind in den Abbildungen 8-3 und 8-4 dargestellt.

Ein Vergleich mit der Abbildung 8-1 macht deutlich, dass das Abscheideverhalten von Pb, Cd, Cu und Ni durch Änderung der Anfangskonzentrationen zwar nicht grundsätzlich verändert wird, jedoch beim Cadmium und Nickel für gleiche Abscheidegrade ein höherer Zinkstaubeinsatz erforderlich ist. Zieht man die Aussagen von Kapitel 7 heran, liegt der Grund hierfür in den im Vergleich zur Betriebslösung geringeren Gehalten an Blei, Cadmium und Kupfer. Die Anomalie in der Cd-Abscheidung ist bei der Pharmalösung stärker ausgeprägt. Bei $a^\circ > 3$ bildet sich NiZn und NiZn_3 (s. Abb. 8-3c).

Bei weiterer Reduzierung der Schwermetallkonzentrationen in der Ausgangslösung – entsprechend der Gehalte in Pharmalösungen – wird für die Abscheidung von Cadmium und Nickel noch mehr Zinkstaub benötigt (s. Abb. 8-4a). In solchen Fällen wird der Lösung in der Praxis Kupfersulfat zugesetzt, wodurch das Konzentrationsniveau von Cu angehoben und das molare Verhältnis zu Ni erhöht wird.

Bewertung der thermodynamischen Rechnungen

Die thermodynamische Berechnung des Zementationsprozesses wird dadurch erschwert, dass bei der Rechnung eine prompte Reaktion des gesamten Stoffsystems unterstellt wird. In Wirklichkeit herrschen im Zementationsreaktor örtlich unterschiedliche Bedingungen vor. Die Reaktionen laufen an Zinkstaubpartikeln

ab, die im Behälter nahezu punktförmig verteilt sind. Die eingesetzte Zinkmenge ist nicht im Ganzen für die Reaktionen unter gleichzeitiger Beteiligung der Phasen Zementat(s)/Lösung(l)/H₂(g) relevant. Daher ist der Rückgang der Cd-Abscheidung (in Analogie zur Wiederauflösung von Cd) bei Erhöhung des Zinkstaubzusatzes eine Folge der Änderung der Bedingungen an dem 3-Phasen-Kontakt (Anmerkung: Zementat wird hier als eine Phase bezeichnet. Dies betrifft allerdings nur die Oberfläche des Zementats in Kontakt mit der ZnSO₄-Lösung. Grundsätzlich ist das Zementat ein Mehrphasengemenge, bestehend aus verschiedenen metallischen Phasen sowie Metalloxiden und -hydroxiden).

Bei hohem Zn-Überschuss nimmt die H₂-Entwicklung am Reaktionsort zu mit der Folge, dass dabei der pH-Wert örtlich abnimmt, wodurch Cd²⁺ wieder an Stabilität gewinnt und damit teilweise in Lösung geht. Die pH-Wert-Messung im Zementationsbehälter erfasst jeweils nur den globalen Zustand der Lösung, nicht aber den am 3-Phasenkontakt an den einzelnen Zinkpartikeln.

Für den Fall der Zufuhr von Luft zur Lösung zeigen die Rechnungen, dass dabei Metalle als Oxide gefällt werden und der pH-Wert ansteigt.

Bei Änderung der Temperatur zeigt sich ein Einfluss auf den Abscheidegrad. Mit sinkender Temperatur nimmt der Abscheidegrad der Metalle, insbesondere der von Cadmium, unter sonst gleichen Bedingungen ab.

Folgerungen aus der thermodynamische Analyse der Zementation

Aus den thermodynamischen Untersuchungen können im Hinblick auf die Zementation bei der Reinigung von ZnSO₄-Lösungen folgende Schlüsse gezogen werden:

- Die Art der Zementationsprodukte beeinflusst den Zementationsprozess infolge des Aufbaus von unterschiedlichen Elektrodenpotenzialen am Zinkstaubpartikel.
- Spätestens nach der Bildung von Cu-Abscheidungen auf den Zinkstaubpartikeln ist die Zementation stets mit Wasserstoffentwicklung verbunden.

- Die H₂-Entwicklung wird durch einen Überschuss an Zinkstaub verstärkt.
- Die Bildung von Zn(OH)₂-Deckschichten am Zink schränkt den Nutzungsgrad der Zinkstaubpartikel ein.
- Die bei der Zementation ablaufenden Reaktionen an den Zinkstaubpartikeln, d. h. die anodische Zn-Auflösung und die kathodische Abscheidung von Me²⁺-Kationen und H⁺-Ionen, sind miteinander gekoppelte Elektrodenprozesse infolge der Lokalelementbildung. Das Reaktionssystem ist nicht homogen, sondern besteht aus einer Vielzahl kleiner Reaktionszentren.
- Die anodische Metallauflösung wird generell durch die Zufuhr von Luftsauerstoff verstärkt. Damit verbunden ist auch eine mögliche Änderung der Art der Zementationsprodukte.
- Die Zementationsprodukte sind nur unter den jeweils bei ihrer Bildung vorherrschenden Bedingungen am Zinkstaubkorn stabil. Bei Änderung dieser Bedingungen, indem das Zementat z. B. mit einer anderen wässrigen Lösung oder Luftsauerstoff in Kontakt kommt, kann die Stabilität der Zementate aufgehoben werden (Wiederauflösung).

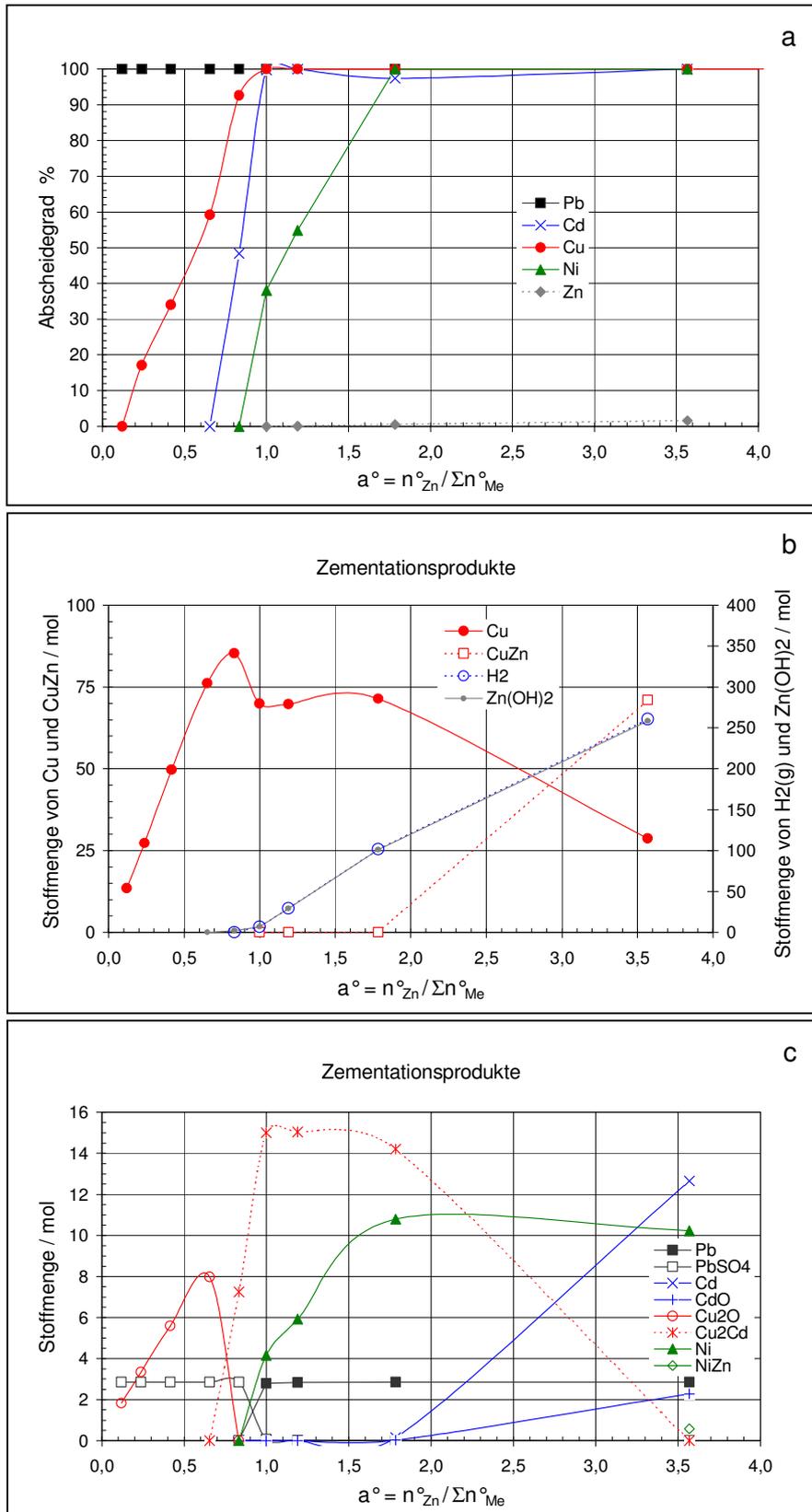


Abbildung 8-1: Thermodynamische Berechnungen zur Simulation des Zementationsprozesses, Abscheidung von Pb, Cd, Cu, Ni und Zn aus einer „typischen“ ZnSO₄-Betriebslösung bei 65 °C sowie die dabei gebildeten Zementationsprodukte bei Variation des Zn/Me-Mengenverhältnisses a°

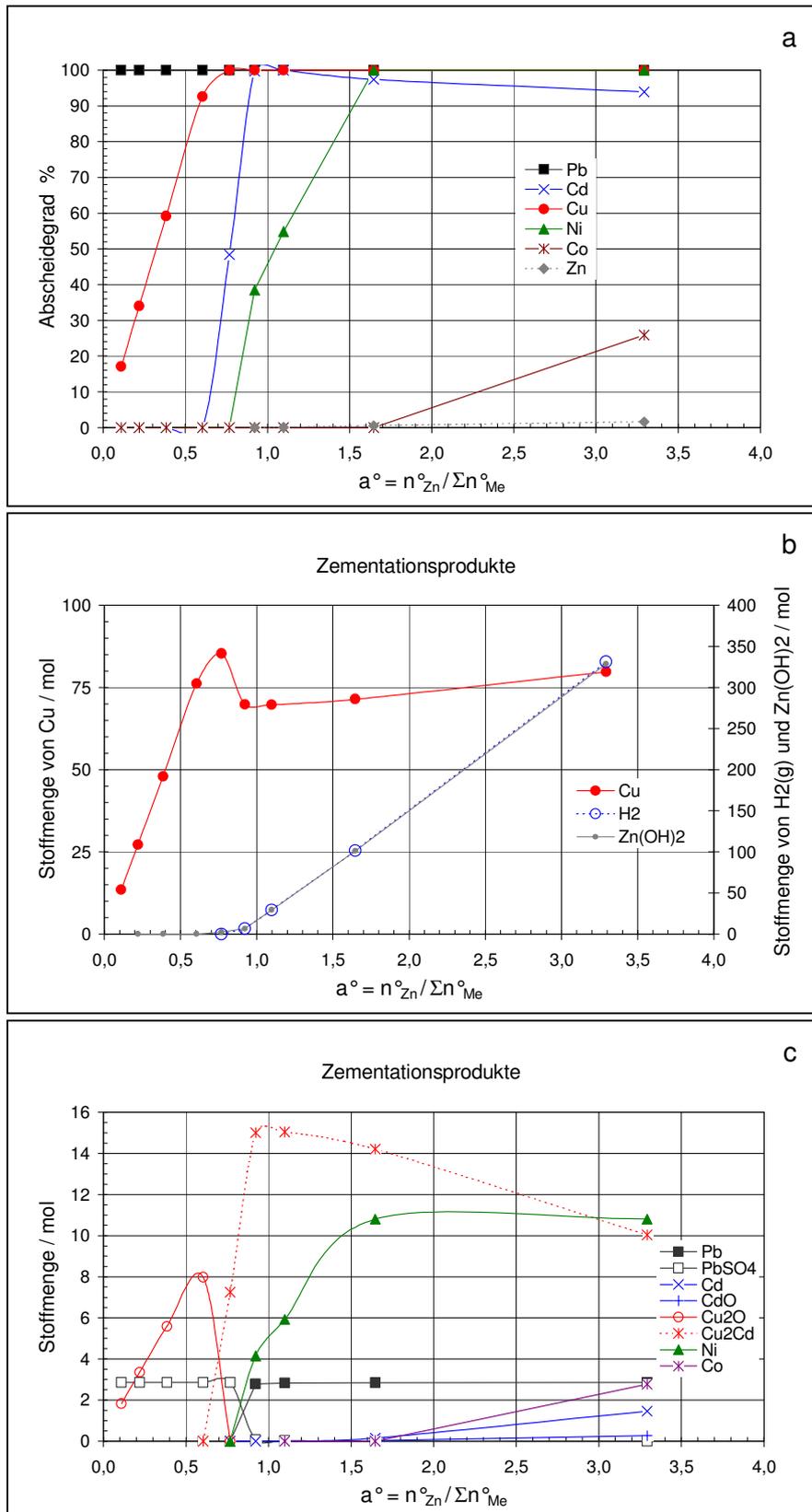


Abbildung 8-2: Thermodynamische Berechnungen zur Simulation des Zementationsprozesses, Abscheidung von Pb, Cd, Cu, Ni und Zn aus einer „typischen“ ZnSO₄-Betriebslösung mit CoSO₄-Zusatz bei 65 °C sowie die dabei gebildeten Zementationsprodukte bei Variation des Zn/Me-Mengenverhältnisses a°

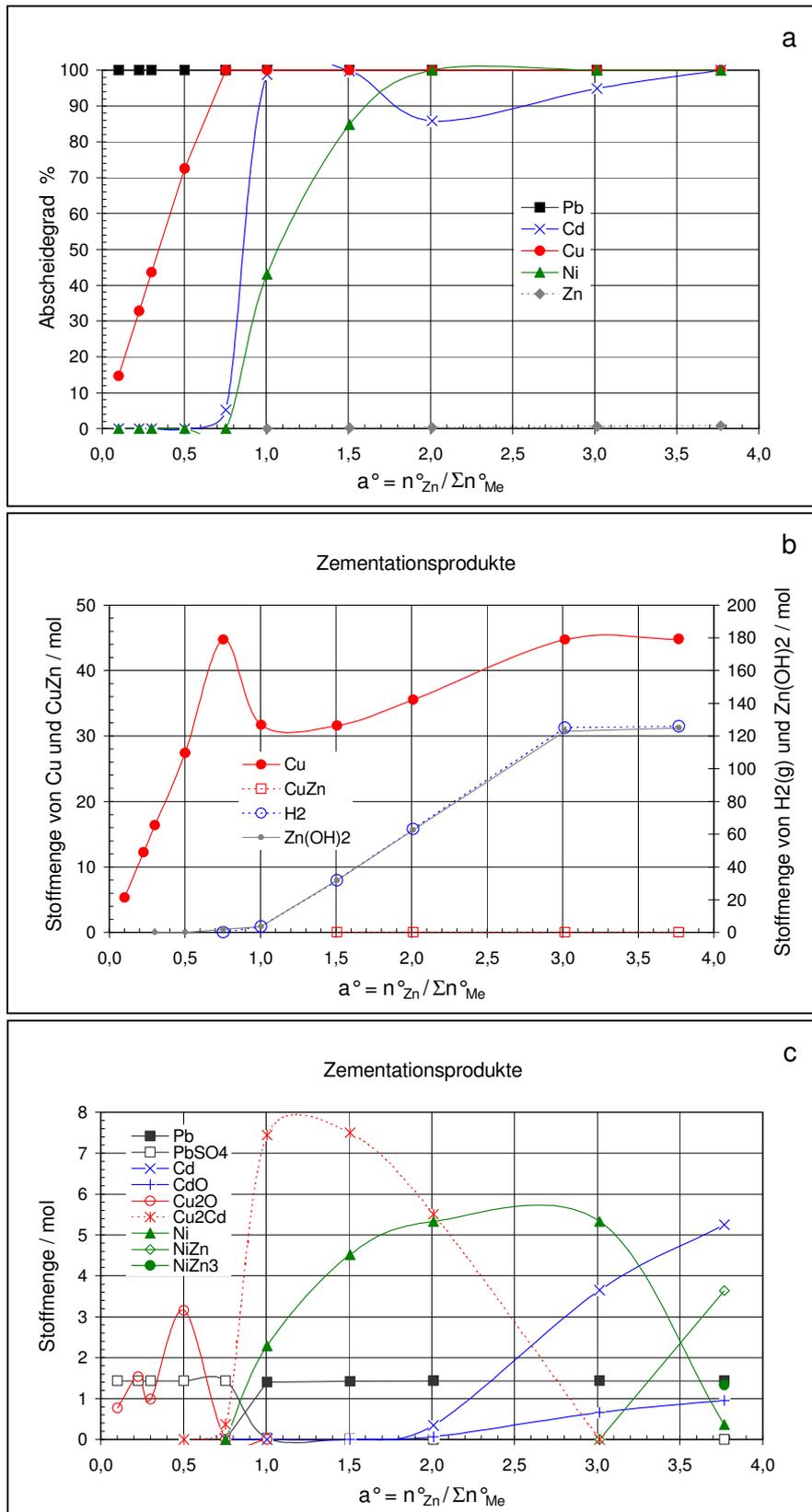


Abbildung 8-3: Thermodynamische Berechnungen zur Simulation des Zementationsprozesses, Abscheidung von Pb, Cd, Cu, Ni und Zn aus einer ZnSO₄-Lösung mit niedrigen Metallkonzentrationen bei 65 °C sowie die dabei gebildeten Zementationsprodukte bei Variation des Zn/Me-Mengenverhältnisses a°

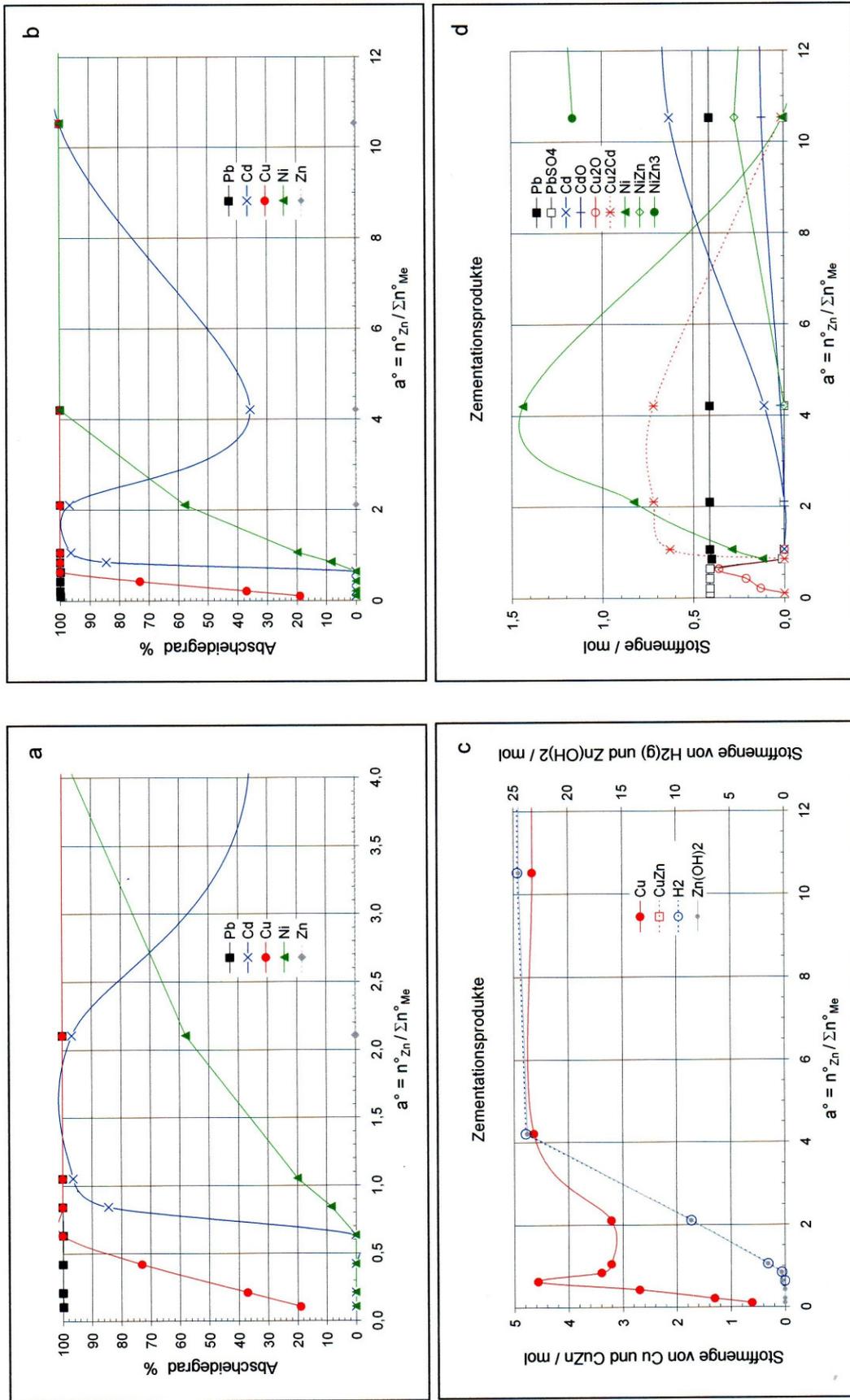


Abbildung 8-4: Thermodynamische Berechnungen zur Simulation des Zementationsprozesses, Abscheidung von Pb, Cd, Cu, Ni und Zn aus einer ZnSO₄-Lösung mit sehr niedrigen Metallkonzentrationen (Pharmalösung) bei 65 °C sowie die dabei gebildeten Zementationsprodukte bei Variation des Zn/Me-Mengenverhältnisses a°

9 Zusammenfassung

Bei der industriellen Herstellung von Zinksulfat werden wässrige ZnSO_4 -Lösungen eingesetzt, die der Laugung zinkhaltiger Sekundärmaterialien mit Schwefelsäure entstammen und daher mit erheblichen Mengen an Schwermetallen verunreinigt sind. Diese Metalle müssen zum Zwecke der Gewinnung eines reinen Zinksulfats aus der schwefelsauren Lösung entfernt werden. Dazu dient der Prozess der Zinklaugenreinigung, die in ähnlicher Weise auch bei der elektrolytischen Zinkgewinnung praktiziert wird. Im Verlauf der Zementation werden hierbei Schwermetalle, die edler sind als Zink, wie z. B. Blei, Cadmium, Cobalt, Kupfer und Nickel, mit Zinkstaub in Form von festen Phasen abgeschieden und durch nachfolgende Filtration von der Lösung getrennt.

Es ist bekannt, dass sich, genauso wie die Zementation von Cobalt, auch die Abscheidung von Nickel als schwierig erweist. Im Gegensatz zur Vielzahl der bisher erschienenen Veröffentlichungen, die sich vorrangig mit der Cobalt-Zementation befassen, stand im Rahmen dieser Arbeit die Abscheidung von Nickel im Fokus.

Zur Optimierung der Zementation im Hinblick auf die Zinksulfatherstellung wurden zahlreiche Versuche im Labor- und Betriebsmaßstab durchgeführt, bei denen die Auswirkungen verschiedener Randbedingungen, wie z. B. die Temperatur, die Art und die Konzentration der Verunreinigungen sowie die Menge des eingesetzten Zinkstaubs, erfasst werden konnten. Die Untersuchungen im Labor und im Betrieb erfolgten dabei sowohl mit technischen Zinksulfatlösungen (Betriebslösungen) als auch mit Zinksulfatlösungen, die einen wesentlich geringeren Gehalt an Schwermetallen aufweisen (Pharmalösungen).

Ausgehend von diesen Versuchen wurde der Zementationsprozess insgesamt unter Heranziehung thermodynamischer und elektrochemischer Grundlagen einschließlich der Elektrodenkinetik sowie reaktionskinetischer und verfahrenstechnischer Prinzipien und Methoden im Hinblick auf die ZnSO_4 -Laugenreinigung analysiert.

Anders als in einer Vielzahl von veröffentlichten wissenschaftlichen Arbeiten und Patenten, die sich mit der Frage beschäftigten, wie die Zementationsgeschwindigkeit von Cobalt durch die Zugabe anderer Metalle und Additive, wie z. B. Cd^{2+} , Cu^{2+} , Sb^{3+} und As^{3+} , gesteigert werden kann, ging es im Rahmen dieser Arbeit in erster Linie um die Untersuchung des Einflusses von Metallen auf die Ni-Zementation, die bei der großtechnischen Produktion von Zinksulfat in aller Regel bereits in der Ausgangslösung enthalten sind.

In Übereinstimmung mit der Literatur ergab die Auswertung der Versuchsergebnisse, dass die Zementation von Nickel durch eine Reaktion 1. Ordnung beschrieben werden kann. Auf Grund der darüber hinaus gefundenen signifikanten Abhängigkeit zwischen der Geschwindigkeitskonstanten der Ni-Zementation und den stöchiometrischen Proportionen in der Lösung, konnten erstmalig zwei stöchiometrische Faktoren, die mit X^* und Y bezeichnet werden, aus der Geschwindigkeitskonstanten eliminiert werden, was in Bezug auf die Kinetik der Ni-Abscheidung letztendlich zum Ansatz

$$\frac{dc}{dt} = -k^{\#} \cdot c = -k \cdot X^* \cdot Y \cdot c$$

führt. Darin wird mit X^* die Gesamtkonzentration an Blei, Cadmium und Kupfer und durch Y deren Verhältnis zu Nickel in der Lösung zu Beginn der Zementation zur Geltung gebracht.

Für die Praxis bedeutet dies, dass die Anfangsbedingungen in der Lösung für den Verlauf der Ni-Zementation von entscheidender Bedeutung sind. So verläuft die Ni-Abscheidung nur dann vollständig und genügend schnell, wenn in der Ausgangslösung, also schon zu Beginn des Zementationsprozesses, die Konzentrationen an Blei, Cadmium und Kupfer groß sind (mindestens $5 - 10 \text{ mol/m}^3$) und gleichzeitig deren Verhältnis zu Nickel genügend hoch (etwa 10) ist. Sind diese Bedingungen erfüllt, wird die Zementation bei sonst konstanten Parametern, wie z. B. der Temperatur, dem pH-Wert oder der Rührgeschwindigkeit, nur noch durch das Zinkstaub/Metall-Mengenverhältnis a° in der Ausgangslösung beeinflusst, das stets größer als 2 sein sollte.

Im Bereich $0 < a^\circ < 2$ nimmt der Einfluss der stöchiometrischen Faktoren X^* und Y mit sinkendem Wert von a° ab, während gleichzeitig die Geschwindigkeit der Ni-Abscheidung zunehmend durch die Menge an zugesetztem Zinkstaub bestimmt wird. Im Fall sehr niedriger Werte von X^* und Y , d. h. bei Verhältnissen, wie sie in Pharnalösungen vorliegen, läuft die Nickelzementation hingegen auch unter Verwendung großer Zinkstaubmengen ($a^\circ \gg 1$) nicht ab. Ebenso kommt die H_2 -Entwicklung nicht in Gang. Dies bestätigt unsere Beobachtung aus der Praxis, dass eine erfolgreiche Zementation stets von einer intensiven Wasserstoffbildung begleitet ist. Die H_2 -Entwicklung beschleunigt einerseits den Stofftransport bei der Zementation und führt andererseits zu einem Zustand, in dem die Zinkstaubpartikel als Reaktionszentren punktförmig im Zementationsbehälter verteilt werden.

Die reaktionsrelevante Stoffaustauschfläche für die Zementation ist bei vorgegebenen geometrischen und physikalischen Eigenschaften des Zinkstaubs (Form, Größe, Dichte usw.) in erster Näherung der zugesetzten Zinkstaubmenge und damit zu a° proportional. Im Verlauf der Zementation wird die Zinkoberfläche allerdings zunehmend durch Zementationsprodukte (Metalle, Legierungen, Oxide, Hydroxide) belegt wird. Schon deshalb erfordert die Zementation den Einsatz überstöchiometrischer Zinkstaubmengen ($a^\circ > 2$).

Die Auswertungen zur Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ergaben für die Nickelzementation eine Aktivierungsenergie von 49,41 kJ/mol. Dies spricht dafür, dass im technischen Zementationsprozess die Geschwindigkeit der Ni-Abscheidung aus Zinksulfatlösungen nicht durch Diffusion, sondern durch eine chemisch oder elektrochemisch kontrollierte Reaktion bzw. deren starken Einfluss bestimmt wird.

Des Weiteren wurden für die betriebliche Praxis Möglichkeiten aufgezeigt, die eine sichere quantitative Entfernung von Nickel gewährleisten und eine Überdosierung von Zinkstaub vermeiden.

Eine unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten anzustrebende Reduzierung des Zinkstaubbedarfs wird u. a. durch die Aufarbeitung und anschließende Rückführung eines Teils des Zementats in den Zementationsreaktor ermöglicht. Im Rahmen

dieser Arbeit war bei Einsatz von Zementat ein Rückgang des Zinkstaubbedarfs bei gleichzeitiger Beschleunigung des Zementationsverlaufs von Nickel zu beobachten. Die das Zementat bedeckenden Legierungen und intermetallischen Verbindungen führen zu einer Potenzialveredelung und somit zu einer Erhöhung der treibenden Kraft für die Zementationsreaktion.

Mit Hilfe thermodynamischer Berechnungen wurde abschließend versucht, den Prozessablauf der Zementation zu simulieren sowie die Grundtendenzen und stofflichen Umsetzungen über die Art der Zementationsprodukte zu erfassen, was im Rahmen der durchgeführten Versuche nicht möglich war. Dabei wurde die Bildung von Legierungen und intermetallischen Verbindungen wie Cu_2Cd , Cu_2Cd_3 , Cu_4Cd_3 , CuZn sowie NiZn und NiZn_3 berücksichtigt.

Nach den durchgeführten Berechnungen werden die Metalle entsprechend den Versuchsergebnissen mit steigendem Zinkstaub/Metall-Mengenverhältnis a° in der Reihenfolge Pb, Cu, Cd, Ni abgeschieden. Wird Zink im Überschuss angeboten ($a^\circ > 2$), entstehen Me-Zn-Legierungsphasen als Zementationsprodukte.

In Übereinstimmung mit der Praxis ist die Ni-Zementation im Vergleich zu der anderer Schwermetalle verzögert. Sie beginnt erst bei $a^\circ = 1$ und ist vollständig für $a^\circ \geq 1,8$. Bemerkenswert ist, dass bei sehr hohem Zn-Überschuss intermetallische Phasen (NiZn , NiZn_3) im Legierungssystem Ni-Zn auftreten.

Die Cd-Abscheidung beginnt nach Abschluss der Cu-Abscheidung zuerst in Form von Cu_2Cd . Bei hohem Zn-Überschuss ($a^\circ > 1,7$) erfolgt die Cd-Abscheidung zunehmend unter Bildung von metallischem Cadmium sowie CdO und Cd(OH) .

Im Hinblick auf Nickel und Cadmium bestätigen unsere thermodynamischen Rechnungen damit die Überlegungen verschiedener Autoren hinsichtlich der Bildung von intermetallischen Phasen und Legierungen im Zementationsverlauf.

Anhang

Tabelle A-1: Zeitlicher Konzentrationsverlauf von Pb, Cd, Cu und Ni (in ppm) aller für die Versuchsauswertung berücksichtigten Laborversuche

Versuch 16: Betriebslösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe gestaffelt, a° = 1,77																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	66										9						0,1	0,1	0,1	
Cd	214										63						1	0,1	0,1	
Cu	754										51						0,1	0,1	0,1	
Ni	72										61						8	2	0,1	
Versuch 17: Betriebslösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe gestaffelt, a° = 1,76																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	74										0,1						0,1	0,1	0,1	
Cd	214										7						0,1	0,1	0,1	
Cu	757										0,1						0,1	0,1	0,1	
Ni	73										36						10	3	1	
Versuch 18: Betriebslösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 3,87																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	69	7	3	1																
Cd	223	47	17	7	3	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1									
Cu	750	54	16	6																
Ni	75	54	40	30	23	15	11	9	6	5	4					1	0,1			
Versuch 20: Betriebslösung, T = 72 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 2,23																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	75	7	0,1	0,1																
Cd	242	46	23	9	3	1	1	0,1	0,1	0,1										
Cu	838	51	21	7																
Ni	78	55	42	30	20	15	13	10	7	6	5					2	0,1			
Versuch 22: Betriebslösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 3,10																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	53	0,1	0,1	0,1																
Cd	227	34	18	9	5	2	1	0,1	0,1											
Cu	662	48	23	10																
Ni	76	52	40	29	22	18	14	11	10	9	7					3	1	0,1	0,1	
Versuch 23: Betriebslösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 6,40																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	59	6	1	1																
Cd	234	37	15	7	3	1	1	0,1	0,1	0,1	0,1									
Cu	681	53	18	7																
Ni	78	52	35	25	17	11	8	5	3	2	1					0,1	0,1			
Versuch 24: Betriebslösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 1,48																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	60	28	21	17	14	10														
Cd	227	178	165	161	136	117	111	92	65	54	45					23	20	16	16	14
Cu	702	225	151	111	78	42			7	4	2									
Ni	76	73	67	67	61	59	55	56	51	46	48					35	30	23	18	16

Versuch 25: Betriebslösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 2,84																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	64	6	1	1	1															
Cd	226	35	14	5	2	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1					0,1	0,1			
Cu	1300	90	32	9	4	2		0,1	0,1	0,1	0,1									
Ni	76	50	36	26	19	14	9	7	6	4	3					1	0,1			
Versuch 26: Betriebslösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 3,08, Zusatz von Ni																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	63	1	1	1	1															
Cd	220	28	12	4	1															
Cu	627	28	12	4	1															
Ni	590	371	331	279	207	225	206	198	175	171	163					137	111		49	
Versuch 27: Pharmalösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 4,95																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	18	13	13	9	12	11														
Cd	3	3	3	2	2	2	2	2	2	2	2					2	2			
Cu	27	24	20	16	15	18														
Ni	7	7	7	7	6	6	6	6	7	7	7					7	7			
Versuch 28: Pharmalösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 93,44																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	14	6	1	1	1	1														
Cd	3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1					0,1	0,1	0,1		
Cu	27	6	2	1	1	0,1														
Ni	7	7	6	6	6	6	6	6	6	6	6					5	5	5		
Versuch 29: Pharmalösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 1,56, Zusatz von Cu																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	15	10	10	9	10															
Cd	3	3	2	3	3															
Cu	296	215	158	88	157	111	68	126	90	112	87					76	52	34	23	
Ni	7	6	7	7	7	7	7	6	7	6	6					6	5	6	6	
Versuch 30: Pharmalösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 2,48, Zusatz von Cu																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	13	12	11	11	10	10														1
Cd	3	3	3	3	3	2														1
Cu	98	76	67	62	60	59	58	56	53	52	50					42	29	20	12	
Ni	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	6					6	6	5	5	
Versuch 31: Pharmalösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 4,22																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	12	10	10	9	9															1
Cd	3	3	3																	1
Cu	35	29	27	25	23	22	19	21	19	19	19					17	14	13	9	
Ni	8	7	7	7	7	7	6	7	7	7	7					7	6	7	6	
Versuch 32: Pharmalösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 4,28																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	13	12	9	9	8															5
Cd	3	3	3	3	3	2	2	2	2	2	2					2	2	2	2	
Cu	35	29	28	24	23															14
Ni	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7					7	7	7	6	

Versuch 33: Pharmalösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 0,22, Zusatz von Pb, Cd, Cu, Ni																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	8	5	5	3	4															0,1
Cd	560	280	190	160	120															0,1
Cu	550	140	98	72	53	46	33	24	18	12	8					1	0,1	0,1	0,1	0,1
Ni	56	45	44	39	38	35	32	28	25	23	20					11	6	2	0,1	0,1
Versuch 34: Pharmalösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 5,92, Zusatz von Cu, Ni																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	10																			
Cd	12																			
Cu	570	77	51	34	26	17	11	10	7	5	3					0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Ni	56	54	51	49	48	43	41	40	37	35	32					21	14	7	3	1
Versuch 35: Pharmalösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 19,31, Zusatz von Cd, Ni																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	11	1																		
Cd	170	27	12	7	5	3	3	2	2	1	1					1	0,1	0,1	0,1	0,1
Cu	34	5	2																	0,1
Ni	58	55	52	52	51	48	48	47	47	47	47					46	44	41	38	35
Versuch 36: Pharmalösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 6,61, Zusatz von Cu																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	10	4																		
Cd	4	2																		
Cu	561	133	64	43	39	28	19	17	10	8	6					1	0,1	0,1	0,1	0,1
Ni	7	7	7	6	6	6	6	5	5	5	5					3	3	2	1	0,1
Versuch 37: Pharmalösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 10,14, Zusatz von Cu																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	2	2																		0,1
Cd	1	1																		0,1
Cu	365	26	23	19	15	11	9	7	5	4	3					1	0,1	0,1	0,1	0,1
Ni	7	6	6	6	6	6	5	5	5	5	5					3	3	2	1	1
Versuch 38: Pharmalösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 26,93, Zusatz von Cu																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	2	2	2																	0,1
Cd	1	1	1																	0,1
Cu	132	20	15	14	9		8	6	5	4	4					1	0,1	0,1	0,1	0,1
Ni	7	7	6	6	6		6	5	5	5	5					4	3	2	1	0,1
Versuch 39: Pharmalösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 65,63, Zusatz von Cu																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	12	2																		0,1
Cd	1	0,1																		0,1
Cu	49	8	4	4	3		2	2	2	2	1	1				1	0,1	0,1	0,1	0,1
Ni	7	6	6	6	6		6	5	5	5	5	4				4	4	3	2	1
Versuch 40: Betriebslösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 7,32																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	26	6	6	2	1	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		0,1	0,1	0,1		
Cd	265	69	35	17	12	6	3	1	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		0,1	0,1	0,1		
Cu	463	79	32	13	9	4	2	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		0,1	0,1	0,1		
Ni	79	56	43	34	28	22	16	11	10	8	6	5	4	3		2	1	0,1		

Versuch 41: Betriebslösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 2,91, Zusatz von Cu																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	60	3	2	1	1	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		0,1	0,1	0,1		
Cd	281	20	10	4	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		0,1	0,1	0,1		
Cu	1500	66	25	10	4	2	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		0,1	0,1	0,1		
Ni	92	42	31	23	17	13	10	7	6	4	3	3	2	2		1	0,1	0,1		
Versuch 42: Betriebslösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 2,86, Zusatz von Ni																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	43	48	2	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Cd	258	18	10	3	2	2	1	1	1	1	0,1	0,1	0,1	0,1		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Cu	568	21	10	3	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Ni	1000	680	590	511	490	460	442	419	399	400	380	372	370	348		326	300	182	138	110
Versuch 43: Betriebslösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 4,28, Zusatz von Cd																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	53	5	2	1	1	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		0,1				
Cd	890	102	43	24	13	6	3	1	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		0,1				
Cu	580	42	16	8	4	2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		0,1				
Ni	99	51	35	27	20	14	10	7	5	3	2	2	1	1		0,1				
Versuch 44: Betriebslösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 3,43, Zusatz von Ni																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	65	3	1	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		0,1	0,1	0,1		
Cd	285	19	5	2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		0,1	0,1	0,1		
Cu	650	25	6	3	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		0,1	0,1	0,1		
Ni	625	392	252	225	191	150	127	121	110	108	96	87	84	78		69	50	15		
Versuch 46: Betriebslösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 5,14, Zusatz von Ni																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	69	3	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1			
Cd	279	18	6	3	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1			
Cu	604	24	8	4	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1			
Ni	205	107	68	48	30	19	12	7	5	3	2	2	1	1	0,1	0,1	0,1			
Versuch 47: Betriebslösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 2,70, Zusatz von Cd, Cu																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	71	3	1	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		0,1	0,1			
Cd	520	30	10	3	2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		0,1	0,1			
Cu	1500	47	15	5	3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		0,1	0,1			
Ni	89	39	20	14	10	8	6	3	3	2	1	1	1	1		0,1	0,1			
Versuch 48: Betriebslösung, T = 65 °C, keine Zn-Zugabe, Zusatz des Zementats aus Versuch 47																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	78	49	50	48	48														42	
Cd	290	395	450	430	440		450		465		460		472			480		530		
Cu	675	687	794	765	779		800		815		805		820			835		890		
Ni	80	100	102	100	104		107		112		107		108			107		115		
Versuch 49: Betriebslösung, T = 65 °C, keine Zn-Zugabe, Zusatz von 15 g Zementat (aufbereitet)																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	61	35	27	23	18														0,1	
Cd	235	270	264	240	233		212		182		169		144		137				86	
Cu	536	192	111	81	58		28		13		7		4		2				0,1	
Ni	77	77	76	74	71		67		62		59		56		53				32	

Versuch 50: Betriebslösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 3,43, Zusatz von 7,5 g Zementat (aufbereitet)																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	73	5	2	1	0,1	1												1		
Cd	216	42	16	6	3	1												0,1		
Cu	530	41	13	4	2	1	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		0,1	0,1	0,1		
Ni	72	50	34	26	19	13	9	7	5	3	2	2	1	1		0,1	0,1	0,1		
Versuch 51: Betriebslösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 2,29, Zusatz von 10 g Zementat (aufbereitet)																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	71	7	3	2	1													0,1		
Cd	218	49	18	10	5													0,1		
Cu	528	31	9	4	2	1	1	1	1	1	0,1	0,1	0,1	1	0,1	0,1	0,1	0,1		
Ni	73	57	42	34	26	19	14	11	8	6	4	3	2	1	1	1	0,1	0,1		
Versuch 52: Betriebslösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 1,04, Zusatz von 12,5 g Zementat (aufbereitet)																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	78	12	7	5	3															0,1
Cd	239	94	58	36	22															3
Cu	577	52	26	12	6	4	3	2	2	1	1	1	1	1	1	1	0,1	0,1	0,1	0,1
Ni	82	70	60	52	44	37	33	28	24	20	17	15	13	11	10	9	5	2	1	1
Versuch 53: Betriebslösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 5,54, Zusatz von Ni																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	75	4	2	1	1													1		0,1
Cd	224	22	7	2	1													0,1		3
Cu	586	26	8	3	1													0,1	0,1	0,1
Ni	183	116	77	55	37	30	23	18	15	12	9	8	6	5	4	3	1	0,1	1	1
Versuch 54: Betriebslösung, T = 65 °C, keine Zn-Zugabe, Zusatz von Zementat (original)																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	57		39	40	38														0,1	
Cd	242		236	236	227														1	
Cu	584		324	320	300	285	268	232	192	174	134	128	111	78	65	55	6	3	2	
Ni	82		82	80	77	78	78	77	77	75	70	66	66	61	62	58	32	21	11	
Versuch 55: Betriebslösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 7,21																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	44	2	1	1												1		0,1		0,1
Cd	232	18	11	5												0,1		0,1		0,1
Cu	488	23	14	6	3	1	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Ni	78	42	29	22	16	12	8	5	3	2	2	1	1	1	0,1	0,1	1	0,1	1	0,1
Versuch 56: Betriebslösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 7,77, Zusatz von 9 g Zementat (original)																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	43	18	12	8	6													0,1		0,1
Cd	232	123	77	54	40													0,1		0,1
Cu	481	163	104	73	52	34	23	7	5	3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Ni	78	72	63	53	46	39	32	22	18	14	7	6	4	4	3	2	1	0,1	1	0,1
Versuch 57: Betriebslösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 3,52, Zusatz von 12 g Zementat (original)																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	38	29	28	23	20														0,1	0,1
Cd	227	181	186	169	135														0,1	0,1
Cu	446	272	269	223	170	135	116	76	63	44	21	15	9			1	0,1	0,1	0,1	0,1
Ni	75	68	72	73	65	64	54	53	45	40	35	28	22			10	2	0,1	0,1	0,1

Versuch 58: Betriebslösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 1,67, Zusatz von 12 g Zementat (original)																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	43	33	30	26	20															0,1
Cd	233	206	204	182	145															0,1
Cu	452	313	286	245	183	155	132	140	56	37	31	16	9	6	3	2	0,1	0,1	0,1	0,1
Ni	78	74	75	73	64	64	61	61	54	40	37	31	27	25	21	18	9	2	1	0,1
Versuch 59: Pharmalösung, T = 65 °C, keine Zn-Zugabe, Zusatz von 18 g Zementat (original)																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	6	6	5	5	5															2
Cd	4	4	4	4	4															2
Cu	25	24	22	20	19	17	16	15	14	14	13	13	12	10	10	10	8	5	3	
Ni	7	7	7	7	7	6	7	6	7	7	6	7	7	6	7	6	6	6	6	6
Versuch 60: Pharmalösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 78,35, Zusatz von 9 g Zementat (original)																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	7	7	6	6	5						5		4		4		3		1	0,1
Cd	4	3	3	3	3						2		2		2		2		1	0,1
Cu	26	21	21	19	16	15	15	14	13	13	12		11		10		7		1	1
Ni	7	6	7	7	6	6	6	6	6	7	6		6		6		6		5	5
Versuch 62: Wasser, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 7,19, Zusatz von Pb, Cd, Cu, Ni																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	10	1	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1											
Cd	253	35	26	13	5	2	0,1	0,1	0,1											
Cu	480	28	16	7	3	1	0,1	0,1	0,1											
Ni	86	40	35	25	16	10	7	4	3											
Versuch 63: Wasser/ZnSO ₄ , T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 8,64, Zusatz von Pb, Cd, Cu, Ni																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	9	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		0,1		0,1		0,1		0,1		0,1			0,1	
Cd	227	27	24	22	20	18		16		13		11		9		7			0,1	
Cu	386	22	15	12	10	9	8	7	6	6	4	5	4	4	3	3	1	1	0,1	
Ni	75	60	57	55	55	53	53	51	50	49	47	46	45	44	43	42	36	29	24	
Versuch 64: Pharmalösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 7,31, Zusatz von Pb, Cd, Cu, Ni																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	10	3	2	2	2	2		2		1		0,1		0,1		0,1		0,1	0,1	
Cd	253	38	37	34	28	22		14		9		5		3		1		0,1	0,1	
Cu	480	40	33	28	21	16	13	9	8	6	4	3	2	2	1	1	0,1	0,1	0,1	
Ni	75	52	51	49	46	44	41	39	36	35	31	30	27	26	25	23	16	7	3	
Versuch 65: Betriebslösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 6,65, Luftzufuhr																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	57	41	25	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1									
Cd	225	11	4	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1									
Cu	549	14	5	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1									
Ni	77	41	25	15	8	5	3	2	1	0,1	0,1									
Versuch 66: Pharmalösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 101,99, Luftzufuhr																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	9	1	0,1	0,1	0,1		0,1		0,1		0,1		0,1		0,1		0,1			
Cd	4	0,1	0,1	0,1	0,1		0,1		0,1		0,1		0,1		0,1		0,1			
Cu	37	3	2	1	1	0,1	0,1	2	2	2	2		2		2		2			
Ni	8	7	7	6	6	5	6	7	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6

Versuch 68: Pharmalösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 106,75, Luftzufuhr																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	7																0,1			
Cd	3																0,1			
Cu	37	4	2	2	1	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1			
Ni	7	7	6	7	6	6	7	7	7	6	6	6	6	6	5	6	5			
Versuch 69: Pharmalösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 18,99, Zusatz von Cu, Luftzufuhr																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	7																			
Cd	3																			
Cu	264					35					4						0,1			
Ni	4					3					2						0,1			
Versuch 70: Betriebslösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 9,66, starkes Rühren																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	48	2			0,1			0,1			0,1			0,1						
Cd	235	5			0,1			0,1			0,1			0,1						
Cu	300	2			0,1			0,1			0,1			0,1						
Ni	81	46			11			3			1			0,1						
Versuch 71: Betriebslösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 6,85, Luftzufuhr und starkes Rühren																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	41	1			0,1			0,1			0,1									
Cd	235	5			0,1			0,1			0,1									
Cu	524	6			0,1			0,1			0,1									
Ni	79	33			4			0,1			0,1									
Versuch 72: Betriebslösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 6,88, schwaches Rühren																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	49	4			0,1			0,1			0,1			0,1			0,1			
Cd	232	20			1			0,1			0,1			0,1			0,1			
Cu	520	23			1			0,1			0,1			0,1			2			
Ni	79	47			15			5			2			0,1			0,1			
Versuch 73: Betriebslösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 6,77																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	40	7	5	4	3	2													0,1	
Cd	371	98	68	43	24	15													0,1	
Cu	474	108	63	33	17	10	5	3	2	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	
Ni	62	40	34	28	22	19	14	12	9	8	6	5	3	3	2	2	0,1	0,1		
Versuch 74: Betriebslösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 7,36																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	36	14	12	12		9													1	
Cd	359	226	190	177		130													0,1	
Cu	481	222	200	185		123		49	25	18	9	6	4	2	2	1	1	0,1		
Ni	59	51	46	46		39		29	21	19	14	12	10	7	6	4	1	0,1		
Versuch 75: Betriebslösung, T = 23,6 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 6,37																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	38	4		2	1	1	1	1	1	1		1	1	1	1	1	0,1	0,1		
Cd	392	77		27	19	15	13	10	8	8		5	5	5	5	4	3	2		
Cu	511	38		10	7	4	4	3	2	2		2	2	2	2	2	2	2		
Ni	62	60		56	55	54	53	52	52	52		48	48	48	48	48	46	42		

Versuch 76: Betriebslösung, T = 35,3 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 6,43																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	36	3	2	2	1	1	1		1	1	1		1	1	1	1	1	1		
Cd	390	54	33	28	24	21	20		19	17	178		14	14	14	13	6	2		
Cu	505	27	14	13	12	13	14		18	19	21		21	24	23	23	20	17		
Ni	62	54	50	50	47	47	46		46	46	44		41	42	41	39	29	21		
Versuch 77: Betriebslösung, T = 50,3 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 6,39																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	38	5	5	5	5	5	5	4	4	4	4	3	3	3	2	2	1	1		
Cd	402	71	66	62	57	54	50	45	42	32	29	24	22	18	15	12	3	4		
Cu	503	210	145	151	146	142	133	122	119	99	93	80	76	67	60	54	24	6		
Ni	62	47	44	44	43	43	41	39	39	35	35	33	31	30	28	27	17	7		
Versuch 78: Betriebslösung, T = 60,2 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 6,98																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	29	5	4	3	2	2	2	1	1	1	1	1	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		
Cd	348	78	65	50	35	23	15	9	5	4	2	1	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		
Cu	474	135	111	80	54	34	22	12	7	5	3	2	1	1	0,1	0,1	0,1	0,1		
Ni	56	40	37	34	30	25	22	18	16	14	11	9	7	6	5	4	2	0,1		
Versuch 79: Betriebslösung, T = 70,8 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 6,76																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	32	8	6	3	2	1	1	1	1	1	1	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		
Cd	356	119	79	44	21	12	7	3	2	1	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		
Cu	492	127	69	31	13	7	4	2	1	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		
Ni	57	39	33	27	18	13	11	8	6	5	4	2	2	1	1	0,1	0,1	0,1		
Versuch 80: Betriebslösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 5,71, Zusatz von Cu																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	30	8	6	3	2	2	1	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1						
Cd	331	102	65	34	18	9	3	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1						
Cu	832	232	137	67	31	15	5	2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1						
Ni	54	38	30	22	16	13	8	6	3	3	2	1	1	1						
Versuch 81: Betriebslösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 6,17, Zusatz von Cu																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	34	8	6	6	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1				
Cd	399	130	98	56	25	20	12	4	2	1	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1				
Cu	618	190	132	67	27	20	16	11	8	6	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1				
Ni	65	45	40	32	23	20	16	11	8	6	5	4	3	2	2	1				
Versuch 82: Betriebslösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 5,41, Zusatz von Ni																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	33	4	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			
Cd	404	68	34	15	5	2	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1			
Cu	484	76	32	13	4	2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1			
Ni	381	243	174	123	82	60	40	25	17	12	8	5	4	2	2	1	0,1			
Versuch 83: Betriebslösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 6,26, Zusatz von Ni																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	28	7	4	3	2	1	1	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1			
Cd	371	122	72	45	24	11	5	2	1	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1			
Cu	494	150	85	50	24	11	4	2	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1			
Ni	145	98	83	66	51	37	28	19	17	12	9	7	5	4	3	3	1			

Versuch 84: Betriebslösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 5,77, Zusatz von Cd																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	27	7	5	4	3	2	2	1	1	1	1	1	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		
Cd	692	255	175	124	79	49	30	16	13	7	4	3	2	1	1	0,1	0,1	0,1		
Cu	485	158	90	54	29	15	9	4	3	2	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		
Ni	60	44	37	30	27	22	17	13	12	10	8	6	5	4	3	3	1	0,1		
Versuch 85: Betriebs-/Pharmalösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 36,09																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	14	3	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,1	0,1		
Cd	58	10	7	6	6	5	5	4	4	3	3	3	2	2	1	2	0,1	0,1		
Cu	91	14	9	7	6	5	5	4	4	3	2	2	2	2	2	1	1	0,1		
Ni	14	11	11	11	11	10	11	10	10	10	10	10	9	9	9	9	8	7		
Versuch 87: Pharmalösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 117,39, Zusatz von NaCl																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	6	6									5					5	4	4		
Cd	3	0,1									0,1					0,1	0,1	0,1		
Cu	34	4									0,1					0,1	0,1	0,1		
Ni	6	6									5					5	4	4		
Versuch 89: Betriebs-/Pharmalösung, T = 65 °C, Zn-Zugabe t°, a° = 17,83																				
t / min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50
Pb	14	3	2	2	2	1	1	1	1	1	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Cd	144	33	27	20	15	10	7	4	4	3	2	1	1	1	1	1	0,1	0,1	0,1	
Cu	175	31	22	15	10	6	4	2	2	1	1	1	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	
Ni	27	21	20	19	18	16	16	13	13	13	12	11	10	10	9	8	2	2	1	

Index der Bezeichnungen

Bezeichnung Dimension Erläuterung

Bezeichnung	Dimension	Erläuterung
A	J	Arbeit
A	m ²	Fläche
a		Chemische/Thermodynamische Aktivität
a [°]		Zinkstaub/Metall-Mengenverhältnis, Molares Verhältnis der zugegebenen Zinkstaubmenge zur Summe der zu zementierenden Metalle Pb, Cd, Cu und Ni in der Lösung zu Beginn der Zementation, $a^{\circ} = n^{\circ}_{\text{Zn}} / \sum n^{\circ}_{\text{Me}}$
C _p	J/(mol·K)	Molare Wärmekapazität
c	mol/m ³	Konzentration
	ppm	
c [°]	mol/m ³	Konzentration zu Beginn der Zementation
	ppm	
Δc	mol/m ³	Konzentrationsdifferenz
c*	mol/m ³	Gesamtkonzentration aller der die Ni-Zementation beeinflussenden Metalle zu Beginn der Zementation Beginn der Zementation, $c^* = c^{\circ}(\text{Pb}+\text{Cd}+\text{Cu})$
Σc [°] _{Me}	mol/m ³	Gesamtkonzentration aller zu zementierenden Metalle
	mol/l	zu Beginn der Zementation, $\Sigma c^{\circ}_{\text{Me}} = c^{\circ}(\text{Pb}+\text{Cd}+\text{Cu}+\text{Ni})$
D	m ² /s	Diffusionskoeffizient
E	J/mol	Potentielle Energie
E _A	kJ/mol	Aktivierungsenergie
F	J/(V·mol)	Faraday-Konstante, $F = 96487 \text{ J}/(\text{V}\cdot\text{mol})$
F [°] _{reak}	m ²	Reaktionsrelevante Stoffaustauschfläche zu Beginn der Zementation
F [°] _{Zn}	m ²	Oberfläche des eingesetzten Zinkstaubs zu Beginn der Zementation
G	J/mol	Freie Enthalpie (Gibbs-Energie)
ΔG [°]	J/mol	Freie Standard-Bildungsenthalpie

Bezeichnung	Dimension	Erläuterung
ΔG^*	J/mol	Freie Aktivierungsenthalpie
ΔG_r°	kJ/mol	Freie Standard-Reaktionsenthalpie
H	kJ/mol	Enthalpie
ΔH	kJ/mol	Reaktionsenthalpie
I		Ionenstärke
i	A/cm ²	Stromdichte
i°	A/cm ²	Austauschstromdichte
i_a	A/cm ²	Anodische Stromdichte
i_k	A/cm ²	Kathodische Stromdichte
i_L	A/cm ²	Grenzstromdichte
k	1/s	Geschwindigkeitskonstante
k°	1/s	Frequenz-/Häufigkeitsfaktor
$k^\#$	1/s	Geschwindigkeitskonstante
M	mol/kg	Molalität
M	g/mol	Molmasse
Me		Metall
Σm_{Zn}	g	Summe der zugegebenen Zinkstaubmenge
n	mol	Stoffmenge
n°	mol	Stoffmenge zu Beginn der Zementation
n_{Zn}°	mol	Zugegebene Zinkstaubmenge zu Beginn der Zementation
Σn_{Me}°	mol	Summe der zu zementierenden Metalle Pb, Cd, Cu und Ni in der Lösung zu Beginn der Zementation, $\Sigma n_{Me}^\circ = n^\circ(\text{Pb}+\text{Cd}+\text{Cu}+\text{Ni})$
p	bar	Druck, Gaspartialdruck
Q	C	Ladung
R	J/(K·mol)	Allgemeine Gaskonstante, R = 8.31441 J/(K·mol)
S	J/(mol·K)	Molare Entropie
T	K, °C	Temperatur
t	s, min	Zeit

Bezeichnung	Dimension	Erläuterung
t°		Gesamte Zinkstaubzugabe zu Beginn der Zementation zum Zeitpunkt $t = 0$
V	m^3	Volumen
X		Molenbruch
X^*		Konzentrationsverhältnis aller der die Ni-Zementation beeinflussenden Metalle zur Summe der zu zementierenden Metalle zu Beginn der Zementation, $X^* = c^*/\sum c^\circ_{Me}$
X°_{Ni}		Konzentration von Ni im Verhältnis zur Gesamtkonzentration aller zu zementierenden Metalle zu Beginn der Zementation, $X^\circ_{Ni} = c^\circ_{Ni}/\sum c^\circ_{Me}$
Y		Verhältnis der Gesamtkonzentration aller der die Ni-Zementation beeinflussenden Metalle zur Konzentration von Nickel zu Beginn der Zementation, $Y = c^*/c^\circ_{Ni}$
Y_1		Konzentrationsverhältnis von Kupfer zu Nickel zu Beginn der Zementation, $Y_1 = c^\circ_{Cu}/c^\circ_{Ni}$
Y_2		Konzentrationsverhältnis der Summe von Cadmium und Kupfer zu Nickel zu Beginn der Zementation, $Y_2 = (c^\circ_{Cd} + c^\circ_{Cu})/c^\circ_{Ni}$
Y_3		Konzentrationsverhältnis der Summe von Blei, Cadmium und Kupfer zu Nickel zu Beginn der Zementation, $Y_3 = (c^\circ_{Pb} + c^\circ_{Cd} + c^\circ_{Cu})/c^\circ_{Ni}$
Zn°	g, kg	Zugegebene Zinkstaubmenge zu Beginn der Zementation
z		Ladungszahl
α		Durchtritts-/Symmetriefaktor (Übergangskoeffizient) in der Butler-Volmer-Gleichung, $0 < \alpha < 1$
γ		Aktivitätskoeffizient
γ°		Aktivitätskoeffizient in ideal verdünnter Lösung
δ	m	Dicke der Nernstschen Diffusionsgrenzschicht

Bezeichnung	Dimension	Erläuterung
ε	V	Zellspannung, Potenzialdifferenz an der Elektrode
ε°	V	Standard-Potenzialdifferenz, Standard-EMK
ε°	V	Standard-Elektrodenpotenzial
ε_r	V	Reversible Potenzialdifferenz (Gleichgewichtsspannung)
η	J/mol	Elektrochemisches Potenzial der Spezies i
η	V	Überspannung
η^A	V	Aktivierungsüberspannung
η^C	V	Konzentrationsüberspannung
η_{inh}	V	Überspannung infolge von Inhibition
η^R	V	Diffusionsüberspannung
η_T	V	Temperaturabhängiger Teil der Überspannung
λ	mol	Reaktionslaufzahl
μ	J/mol	Chemisches Potenzial
μ°	J/mol	Chemisches Grundpotenzial
ν	m ² /s	Kinematische Viskosität
ν		Stöchiometrischer Koeffizient in der Reaktionsgleichung
ρ	kg/m ³	Dichte
φ	V	Potenzial (Galvani-Potenzial, Inneres elektrisches Potenzial)
φ°	V	Absolutes Elektrodenpotenzial
$\Delta\varphi$	V	Galvani-Potenzialdifferenz, Relatives Elektrodenpotenzial, Zellspannung ($\Delta\varphi = \varepsilon$)
$\Delta\varphi_{Gl}$	V	Gleichgewichtswert der Galvani-Potenzialdifferenz ($\Delta\varphi_{Gl} = \varepsilon_r$)

Literaturverzeichnis

- [1] Hapke, H-J: *Schadstoffwirkungen auf Nutztiere*, In: Guderian, R. (Hrsg): Handbuch der Umweltveränderungen und Ökotoxikologie, Springer Verlag, Bd. 2 B, 407 – 457, 2001
- [2] KTBL und UBA: *Fütterungsstrategien zur Verminderung von Spurenelementen/Schwermetallen in Wirtschaftsdüngern*, KTBL-Workshop 23./24.04.2002, Göttingen, KTBL-Schrift 410, KTBL, Darmstadt, 2002
- [3] Grüngreif, K.; Reinhold, D: *Zink, Bedeutung in der ärztlichen Praxis*, In: Reihe "Medizin im Blickpunkt", Innovations-Verl.-Ges., Seeheim, 2001
- [4] Prasad, A.S.; Miale, A.; Farid, Z.; Sandstead, H.; Schulert, A.: *Zinc metabolism in patients with syndrome of iron deficiency anemia, hepatosplenomyaly, dwarfism and hypogonadism*, In: J. Lab. Clin. Med., 61 (1963), 537 – 549
- [5] Zinc and Human Health Conference, June 12 – 14, 2000, Stockholm, Sweden
- [6] Initiative Zink: *Zink der Sekundärrohstoff – beste Recyclingrate*, In:<http://www.initiative-zink.de/93.htm> (Zugriff am 23.08.2005);
mailto: informationen@initiative-zink.de
- [7] Umweltbundesamt: *Hintergrundinformation Nickel*, In:http://www.umweltbundesamt.de/luft/emissionen/situation_de/schadstoffe/schwermetalle/nickel.htm (Zugriff am 11.08.2005);
mailto: info@umweltbundesamt.de
- [8] Robins, R. G.; Nishimura, T.; Singh, P.: *Removal of arsenic from drinking water by precipitation, adsorption or cementation*, In: Ahmed MF, Ali MA, Adeel Z. (Hrsg.): Technologies for Arsenic Removal from Drinking Water, The United Nations University, Tokyo; Bangladesh University of Engineering and Technology, Dhaka, 31 – 42, 2001
- [9] Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, *Zink*, 32 (Erg.), 936ff
- [10] Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, *Zink*, 32 (Erg.), S. 942
- [11] Ullmann: *Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, Bd. 20, S. 634 – 637, 1979
- [12] Römpp-Lexikon, *Chemie*, 7. Auflage, Thieme-Verlag, Bd. 6, S. 3992, 1977

-
- [13] Krüger, J.; Gerke, M.; Jessen, S.; Kiehne, C.; Köneke, M.; Manthey, J.; Neumann, E.; Rombach, E.; Schlimbach, J.; Winkler, P.: *Sachbilanz Zink*, Hrsg. von Verlag Mainz, Aachen, 2001
- [14] Fuchs, A.; Grillo-Werke Aktiengesellschaft; persönliche Mitteilung
- [15] Bøckman, O.: *Cobalt cementation in zinc electrowinning*, Dissertation, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 1999
- [16] Goubot, M.; Libert, M.; Barbay, G.; Caullet, C.: *Etude voltamperometrique de la cemenation du cobalt par le zinc*, In: C. R. Acad. Sci. Paris Serie C, 282 (18), 1976, 883 – 886
- [17] Rozawa, K. ; Nishimura, T.; Akahahori, M.; Malaga, M. A.: *Comparison between purification process for zinc leach solutions with arsenic and antimony trioxides*, In: Hydrometallurgy, 30 (1992), 445 – 461
- [18] Bodson, F.: *Method of purifying zinc sulphate solutions*, Patent Nr. US 3826648, Veröffentlichungsdatum 30.07.1974
- [19] Ghatas, N. E.: *Purification of zinc sulphate solutions by cementation*, Patent Nr. GB 2034754, Veröffentlichungsdatum 11.06.1980
- [20] Driemel, K.: Vortrag vor dem Hüttenausschuss Zink, der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute „Zinksulfat, Herstellung aus Sekundärmaterialien“ am 22.05.1985 in Harlingerode
- [21] Ullmann: *Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, Bd. 15, S. 521, 1979
- [22] Huber, P.: *Das Wunder der Herrengrunder Kupfergefäße: Eisen war ich, Kupfer bin ich ...*, In: Offizieller Katalog der 34. Mineralientage München, 21. – 23. Nov. 1997, Bode-Verlag, S. 24 – 27
- [23] Dipartimento di Ingegneria Chimica (University Bologna): *History of bioleaching*, In: <http://web.tiscali.it/biomining/history.htm> (Zugriff am 23.08.2005); [mailto: maxmatrix@libero.it](mailto:maxmatrix@libero.it)
- [24] Power, G. P.; Ritchie, I. M.: *Metal Displacement Reactions*, In: Modern Aspects of Electrochemistry, 11 (1975), 199 – 250
- [25] Jüsche, M.; Schlender, O.; Hanken, O. Rübiger, N.: *Kupferrückgewinnung aus Industrieabwasser*, In: wwt-Spezial (2003), 45 – 48
- [26] Lecocq de Boisbaudran, P. E.: In: Compt. Rend. 73 (1871), 1322 (zit. nach [15], S. 23 – 25)

-
- [27] Meulemans, J. W.: *Verfahren zur Reinigung einer wäßrigen Zinksulfat-Lösung*, Patent Nr. DE 2624762, Veröffentlichungsdatum 31.05.1979
- [28] Alkatsev, M. I.; Alkatsev, V. M.: *A study of the activation action of antimony compounds on the cementation of cobalt by zinc*, In: Izv. V. U. Z. Tsetvn. Metall, 5 (1981), 33 – 35
- [29] Fischer-Bartelk, C.; Lange, A.; Schwabe, K.: *Klärung der Ursachen für die Schwierigkeiten der Kobalt- und Nickelentfernung aus Zinksulfatelektrolyten durch Zinkstaubzementation*, In: Electrochimica Acta, 14 (1969), 829 – 844
- [30] Fountoulakis, S. G.: *Studies on the cementation of cobalt with zinc in the presence of copper and antimony additives*, Dissertation, Columbia University, New York, 1983
- [31] Kerby, R. C.: *Application of polarization measurements to the control of zinc electrolyte quality for electrowinning*, In: Int. conf. on the application of polar measurements in the control of metal deposition, University of Victoria, British Columbia Canada, 1982, 84 – 132
- [32] Xiong, J.; Ritchie, I. M.: *An electrochemical study of the cobalt(II)/zinc metal displacement (cementation) reaction*, In: Proceedings of the 7th Australian Electrochemistry Conference, Ed. T. Tran and M. Skyllas-Kazacos, 1988, 145 – 148
- [33] Nelson, A.; Wang, W.; Demopoulos, G. P.; Houlachi, G.: *The removal of cobalt from zinc electrolyte by cementation: a critical review*, In: Min. Pro. Ext. Met. Rev., 20 (2000), 325 – 356
- [34] Dreher, T. M.; Nelson, A.; Demopoulos, G. P.; Filippou, D.: *The kinetics of cobalt removal by zinc electrolyte in the presence of Cu, Cd, Pb, Sb and Sn additives*, In: Hydrometallurgy, 60 (1992), 105 – 116
- [35] Houlachi, G.; Leroux, G.; Saint-Onge, J. P.: *Process for the removal of cobalt impurities from zinc sulphate solutions*, Patent Nr. EP 0641741, Veröffentlichungsdatum 08.03.1995
- [36] Kerby, R. C.: *Zinc dust purification of zinc sulphate solution*, Patent Nr. CA 1133229, Veröffentlichungsdatum 12.10.1982
- [37] Boyanov, B. S.; Konareva; V. V.; Kolev, N. K.: *Purification of zinc sulfate solutions from cobalt and nickel through activated cementation*, In: Hydro-metallurgy, 73 (2004), 163 – 168

- [38] K. Tanabe, K.; Ohgai, T.; Akiyama, T.; Fukushima, H.: *Characteristic behaviour of iron group metals in the purification process using zinc dust*, In: Azakami, T. (Hrsg.): Proceedings of the International Symposium on the Extraction and Application of Zinc and Lead (ZINC and LEAD '95), MMIJ, Sendai, Japan, Mai 1995, 303 – 309, ISBN 4-9900143-2-4
- [39] Akiyama, T. H.; Fukushima, H.; Higashi, K.: *Characteristic behaviour of iron group metals in zinc hydrometallurgy*, In: Proceedings of the International Symposium on Extractive Metallurgy of Zinc (Zinc '85), Tokyo, Oktober 1985, 141 – 153
- [40] Xiong, J.; Ritchie, I. M.: *An electrochemical study of the inhibition of the Co(II)/Zn cementation reaction*, In: Zheng, Y.; Xu, J. (Hrsg.): Proceedings of first International Conference on Hydrometallurgy (ICHM '88), Beijing, China, Intern. Academy Publishers, 1988, 632 – 636
- [41] Wagmann, D. D.; Evans, W. H. et al.: *The NBS Tables of chemical thermodynamic properties*, In: American Chemical Society and American Institute of Physics ; The National Bureau of Standards Journal of Physical and Chemical Reference Data, Vol. 11, 1982, Supplement No. 2
- [42] Medvedev, V. A.; Bergman, G. A.; Gurvich, L. V. et al.: *Termicheskie Konstanty Veschestv, Thermodynamic Properties of Individual Substances*, Vol. 1 to 10, 1965 – 1981, Akad. Nauk USSR, Viniti, Moscow
- [43] Hamann, C. H.; Vielstich, W : *Elektrochemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, ISBN 3-527-27894X
- [44] Atkins, P. W.; Höpfner, A.: *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, ISBN 3-527-302360
- [45] Kortüm, G.: *Lehrbuch der Elektrochemie*, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1966
- [46] Power, G. P.; Ritchie, I. M.: *The electrochemistry of metal displacement (cementation) reactions*, In: Proc. of the Royal Australian Chemical Institute, 1975, 39 – 43
- [47] Power, G. P.; Ritchie, I. M.: *A contribution to the theory of cementation (metal displacement) reactions*, In: Aust. J. Chem., 29 (1976), 699 – 709
- [48] Strickland, P. H.; Lawson, F.: *The cementation of metals from dilute aqueous solution*, In: Proc. Aust. Inst. of Min. and Met., 237 (1971), 71 – 79

-
- [49] Straten van, F. W.; Ehret, W. F.: J. Am. Chem. Soc., 61 (1939), 1798 (zit. nach [25], S. 205ff)
- [50] Galecki, A.; Tomaszewski, J.: Roczniki Chem., 10 (1930). 601 (zit. nach [25], S. 212)
- [51] Bøckman, O.; Østwald, T.: *Products formed during cobalt cementation on zinc in zinc sulphate electrolytes*, In: Hydrometallurgy, 54 (2000), 65 – 78
- [52] Alkatsev, M. I.; Alkatseva, V. M.; Tsoraev, A. A.: *Effect of oxygen on the removal of impurities from zinc sulfate solutions by cementation*, In: Izv. V. U. Z. Tsvetn. Metall, 4 (1987), 32 – 35
- [53] Salin, A. A.: *On the thorough purification of zinc electrolyte*, In: Tsvetn. Metall., 37 (7), 1964, 46 – 51
- [54] Lawson, F.; Nhan, L. T.: *Kinetics of removal of cobalt from zinc sulphate electrolytes by cementation*, In: Proceedings Hydrometallurgical '81, Manchester, 30. Juni – 3. Juli 1981, G4/1 – G4/10
- [55] Lew, R. W.; Dreisinger, D. B.; Gonzales-Dominguez, J. A.: *The removal of cobalt from zinc silphate electrolyte using the copper-antimony process: kinetics, mechanism and morphological characterisation*, In: World Zinc '93 Conference, Hobart, Australia, 1993, 227 – 240, 0-94910-692-5
- [56] Chizhikov, D. M.; Kreingauz, B. P.: *Cementation of cobalt from aqueous solutions by metallic zinc*, In: Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R. Otdel. Tekh. Nauk., 1950, 394 – 400 (in russisch)
- [57] Fugleberg, S.; Jarvinen, A.; Yllø, E.: *Recent development in solution purification at Outokumpu zinc plant, Kokkola*. In: World Zinc '93 Conference, Hobart, Australia, 1993, 241 – 247, ISBN 0-94910-692-5
- [58] Lee, E. C.; Lawson, F.; Han, K. N.: *Precipitation of cadmium with zinc from dilute aqueous solution: 1-under an inert atmosphere*, In: Trans. Instn. Min. Metall (sect C), 84 (1975), C87 – C91
- [59] MacKinnon, D. J.: *Kinetic of cobalt cementation on zinc*, In: Canada Department of Mines, Mines Branch Report, R259 (1973)
- [60] MacKinnon, D. J.: *Removal of cobalt from synthetic zinc sulfate electrolytes by cementation with zinc dust*, In: Canada Department of Mines, Mines Branch Report, R264 (1973)
- [61] MacKinnon, D. J.; Ingraham, T. R.; Kerby, R.: *Copper zementation on nickel discs*, In: Canadian Metallurgical Quartely, 10 (1971), 165 – 169

- [62] Zeng, Q.; Chou, S.: *A new-type zinc powder for cobalt elimination in depth purification of ZnSO₄ solutions*, In: Proceedings of the International Symposium on Extractive Metallurgy of Zinc (Zinc '85), Tokyo, Oktober 1985, 127 – 140
- [63] Xiong, J.; Ritchie, I. M.: *The displacement of cobalt from aqueous solution by zinc*, In: Richardson, P. E.; Woods, R. (Hrsg), Proceedings of International Symposium of Electrochemistry in Mineral and Metal Processing II, Pennington (NJ), 1988, 383 – 392
- [64] Blander de, F.: *Influence de certaines impurities sur la cementation du cobalt par le zinc*, Dissertation, Universite Libre, Brüssel, 1973
- [65] Blander de, F.; Winand, R.: *Influence de l'antimonie et du cuivre sur la cementation du cobalt par le zinc*, In: Electrochimica Acta, 20 (1975), 839 – 852
- [66] Pas van de, V.; Dreisinger, D. B.: *The role of copper and antimony removal of cobalt from zinc sulfate solutions*, In: A collection of papers from the 1997 TMS Annual Meeting, Orlando, Florida, Februar 1997, 189 – 204, ISBN 0-87339-356-2
- [67] Pas van de, V.; Dreisinger, D. B.: *A fundamental study of cobalt cementation by zinc dust in the presence of copper and antimony additives*, In: Hydrometallurgy, 43 (1996), 187 – 205
- [68] Blaser, M. S.; O'Keefe, T. J.: *Screening design test for cobalt cementation from zinc electrolyte*, In: Metallurgical Transactions B, 14B (1983), 495 – 497
- [69] Higashi, K.; Fukushima, H.; Urakawa, T.; Adaniya, T.; Matsudo, K.: *Mechanism of the electrodeposition of zinc alloys containing a small amount of cobalt*, In: J. Electrochem. Soc., 128 (1981), 2081 – 2085
- [70] West-Sells, P. G.: *Fundamental study of the deposition of cobalt from electrolytes containing zinc*, Dissertation, University of British Columbia, Vancouver, 1996
- [71] Børve, K.; Østwald, T.: *The Norzinc cementation process for removal of impurities from the zinc sulphate electrolyte*, In: Institution of Mining And Metallurgy and the Society of Chemical Industry (Hrsg.), International Symposium – Hydrometallurgy '94, Cambridge, England, Juli 1994, ISBN 0412-59780-2

-
- [72] Yunus, M.; Downes, J.; Boden, P. J.; Harris, S. J.: *Inhibition effect of zinc on the cathodic deposition of cobalt I. Electrochemical and structural observations in sulphate solutions*, In *Electrochimica acta*, 10 (1965), 885 – 900
- [73] Strickland, P. H.; Lawson, F.: *Cementation of copper with zinc from dilute aqueous solution*, In: *Proc. Aust. Inst. of Min. and Met.*, 236 (1970), 25 – 34
- [74] Strickland, P. H.; Lawson, F.: *Deposits effects on the kinetics of cementation of copper with zinc from dilute solution*, In: *Proc. Aust. Inst. of Min. and Met.*, 246 (1973), 1 – 6
- [75] Strickland, P. H.: *The cementation of metals from dilute aqueous solution*, Dissertation, Monash University, Australia, 1971
- [76] Wadsworth, M. E.: *Reduction of metals in solution*, In: *Trans. Met. Soc. AIME*, 245 (1969), 1381 – 1394
- [77] Chauhury, G. R.; Bhattacharya, I. N.: *Cementation of cobalt, nickel and cadmium in ammoniacal medium using zinc metal*, In: *Metallurgical Transactions*, 20B (1989), 547 – 550
- [78] Hahn, E. A.; Ingraham, T. R.: *Kinetics of silver cementation on copper in perchloric acid and alkaline cyanide solutions*, In: *Trans. Met. Soc. of AIME*, 239 (1967), 1895 – 1900
- [79] Ingraham, T. R.; Kerby, R.: *Kinetics of cadmium cementation on zinc in buffered sulfate solutions*, In: *Trans. Met. Soc. of AIME*, 245 (1969), 17 – 21
- [80] CD Römpp Chemie Lexikon, Version 1.0, Thieme Verlag, 1995
- [81] Margulis, E. V.; Rodin, I. V.; Kuznetsov, O. K.; Zhiguryanova, S. A.: *Kinetics of cementator oxidation and cementation precipitation of cobalt on zinc dust*, In: *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 57 (1984), 2253 – 2258, English edition: 1985, 2078 – 2081
- [82] Gmelin, Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, *Nickel*, 57 (A II), S. 619
- [83] Theurich, E.: *Characteristic behaviour of iron group metals in the purification process using dust*, In: *Freiberger Forschungsh.*, B90 (1963), 39 – 55
- [84] Bastug, T.; Kuyucak, S.: *Temperature dependence of the transport coefficients of ions*, In: *Chemical Physics Letter*, 408 (2005), 84 – 88

-
- [85] Houlachi, G.; Belanger, F.; Principe, F.: In: Claessens, P. L.; Harris, B (Hrsg.): Proceedings of the International Symposium on Electrometallurgical Plant Practice, Montreal, Canada, 21. – 24. Oktober, 1990, S. 177, ISBN 0-080-404308
- [86] Singh, V.: *Technological innovation in the zinc electrolyte purification process of a hydrometallurgical zinc plant through reduction in zinc dust consumption*, In: Hydrometallurgiy, 40 (1996), 247 – 262
- [87] Rodier, D. R.: *The canadian electrolytic sulphate solution purification process and operating practice. A case study*, In: The Met. Soc. of AIME, 1979, 144 – 156
- [88] Enzfelder van, H.: *Die Reinigung von technischen Zinksulfatlösungen durch Zementation*, In: Berg und Hüttenmännische Monatshefte, 98 (1953), 227 – 236
- [89] Barin, I.; Schmidt, W.; Eriksson, G.: *EQUITHERM, Database and Software Package for Thermodynamic Calculations Scienceware*, VCH Software, Münster, 1995
- [90] Barin, I.: *Thermochemical Data of Pure Substances*, 3. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH (Wiley-VCH), Weinheim, 1995, Revised and extended edition with solution data to be published at Wiley-VCH
- [91] Criss, C. M.; Cobble, J. W.: *The thermodynamic Properties of High Temperature Aqueous Solutions, IV. Entropies of the Ions up to 200 °C and the Correspondence Principle*, In: J. Am. Chem. Soc., 86 (1964), 5385 – 5390
- [92] Criss, C. M.; Cobble, J. W.: *The thermodynamic Properties of High Temperature Aqueous Solutions, V. The Calculation of Ionic Heat Capacities up to 200 °C, Entropies and Heat Capacities above 200 °C*, In: J. Am. Chem. Soc., 86 (1964), 5390 – 5393
- [93] Hollemann, A.F. und Wiberg, Nils: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91. – 100. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, 1985, ISBN 3-11-007511-3
- [94] Okamoto, H.: *Phase Diagrams of Dilute Binary Alloys*, ASM International, The Material Information Society, 2002
- [95] U.S. Environmental Protection Agency: *Copper*, In: <http://www.epa.gov/epaoswer/other/mining/minedock/id/id4-copp.pdf> (Zugriff am 02.08.2006)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Oliver Groß
Geburtsdatum 8. August 1968
Geburtsort Marl
Familienstand ledig

Schulbildung

1974 - 1978 Dr. Karl Sonnenschein-Grundschule, Marl/Westf.
1978 - 1987 St. Ursula-Gymnasium, Dorsten
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst

07/1987 – 09/1988 Grundwehrdienst im 2./Instandsetzungsbataillon 11,
Delmenhorst

Hochschulausbildung

10/1988 – 12/1994 Studium der Chemietechnik an der Universität Dortmund
02/1991 Vordiplom
06/1994 – 12/1994 Diplomarbeit am Lehrstuhl für Thermodynamik
bei Prof. Dr.-Ing. Siegfried Schulz
Thema: „Messung der Exzessvolumina binärer
Systeme unter hohen Drücken“
Abschluss: Diplom-Ingenieur

Beruflicher Werdegang

06/1995 – 06/1998 Betriebsassistent in der Zinksulfatanlage der
Grillo-Werke AG
seit 07/1998 Produktionsleiter Zinksulfat, Grillo-Werke AG

Promotion

08/2003 – 01/2007 Anfertigung der Dissertation zum Thema „Abscheidung
von Nickel und anderen Schwermetallen bei der Rei-
nigung von Zinksulfatlösungen durch Zementation mit
Zinkstaub“
Betreuung durch Prof. Dr.-Ing. Michael Modigell, Prof.
Dr.-Ing. Ihsan Barin und Dr. Ingo Biertümpel

Veröffentlichungen

Ulbig, P., Geyer, H., Groß, O., Schulz, S.: Excess Volumes for Diisopropyl Ether +
Butanoic Acid and + Butyl Formate from 298.15 K at Pressures up to 60 MPa,
In: Journal of Chemical and Engineering Data, 43 (1998), 175 – 177