

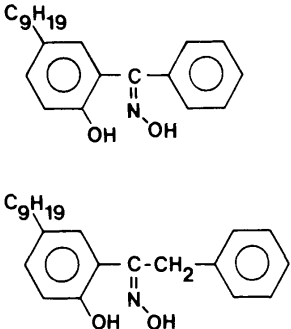
## 5.2. Flüssigmembranen

Reaktivextraktionen verdünnter wässriger Metallsalzlösungen mit Flüssigmembranemulsionen, die Chelatkomplexbildner als "Carrier" enthalten, sind typische Grenzflächenreaktionen. In dieser Hinsicht wurden die kinetischen Grundlagen bereits in Abschnitt 3.2.4. diskutiert. Die Herstellung und der Einsatz der Flüssigmembranemulsionen als Aufnehmerphase in Extraktionsprozessen wird auch als Flüssigmembrantechnik (FMT) bezeichnet.

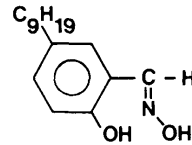
Dieses neuartige, seit 1968 bekannte Extraktionsverfahren wurde von Li bei Exxon entwickelt (17). Das Extraktionsverfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Aufnehmerphase, in der die Rückextraktion stattfindet, in einer organischen Phase unter Verwendung geeigneter Tenside emulgiert wird und die erhaltende Emulsion nachfolgend in der zu behandelnden wässrigen Raffinatphase, die die zu extrahierenden Komponenten enthält, dispergiert wird. Die organische Phase arbeitet somit als Trennphase und verhindert die Vermischung von Raffinat und Extrakt. Es wird eine "Multiemulsion" gebildet.

Die Flüssigmembran und in ihr enthaltene zusätzliche Reaktionskomponenten kontrollieren den Stoffübergang vom Raffinat in den Extrakt. Öartige Flüssigmembranen arbeiten gewöhnlich als Ionenbarriere aufgrund der verschwindend geringen Löslichkeit der meisten Ionen in organischen Lösungsmitteln. Die Ionenlöslichkeit kann jedoch ganz entscheidend erhöht werden durch Lösen geeigneter "Carrier" in der Membranphase, die mit den Übergangskomponenten reagieren, diese somit in einen membranlöslichen Komplex überführen und in dieser Form durch die Membran transportieren. Die chemischen Reaktionsbedingungen müssen folglich so beschaffen sein, daß an der raffinatseitigen Phasengrenze eine Komplexbildung ermöglicht wird, während an der extraktseitigen Phasengrenze eine Zerstörung des Komplexes stattfindet. Der Carrier arbeitet somit nur als Transportmedium, die Gleichgewichtslage wird bestimmt von den chemischen Randbedingungen in Extrakt und Raffinat.

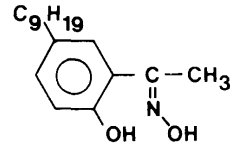
Hier wird die Extraktion von Kupferionen aus verdünnter wässriger Lösung mit Hilfe der FMT diskutiert. Hierfür eignen sich eine Reihe von Chelatkomplexbildnern, die in der nachfolgenden Tabelle zusammen mit den Herstellern aufgeführt sind.

Chelating Extractant	Structure
LIX 63 (General Mills)	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}} - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \underset{\text{N}=\text{OH}}{\text{C}} - \overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}} - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_3$
LIX 64 N / Mixture of 63 and 65N (General Mills)	
LIX 65N (anti form) (General Mills)	
P 17 (Acorga)	

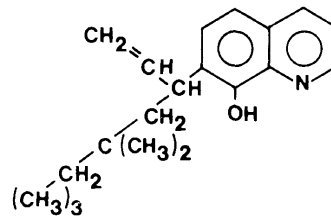
P 50  
(Acorga)



SME 529  
(Shell)



Kelex 100  
(Ashland)



Tab.5.6.: Kommerziell erhältliche Substanzen für die Kupferextraktion

Bis auf Kelex 100 gehören alle auf gelisteten Verbindungen zur Substanzklasse der  $\beta$ -Hydroxioxime, die hervorragende Reagenzien für die Kupferextraktion darstellen. Bei den hier diskutierten Untersuchungen (18) wurde LIX 64N verwendet. Der Carrier vermittelte Kupfertransport aus der verdünnten wässrigen Lösung durch die Flüssigmembran in die Extraktphase wird ermöglicht durch einen Protonengradienten, da als disperse Extraktphase, in der die Rückextraktion stattfindet, eine wässrige Schwefelsäurelösung herangezogen wird. Für jedes in die Extraktphase gelangte Kupferion werden zwei Protonen in die kontinuierliche Raffinatphase transportiert, deren pH dadurch sinkt (vgl. Abb.5.7.).

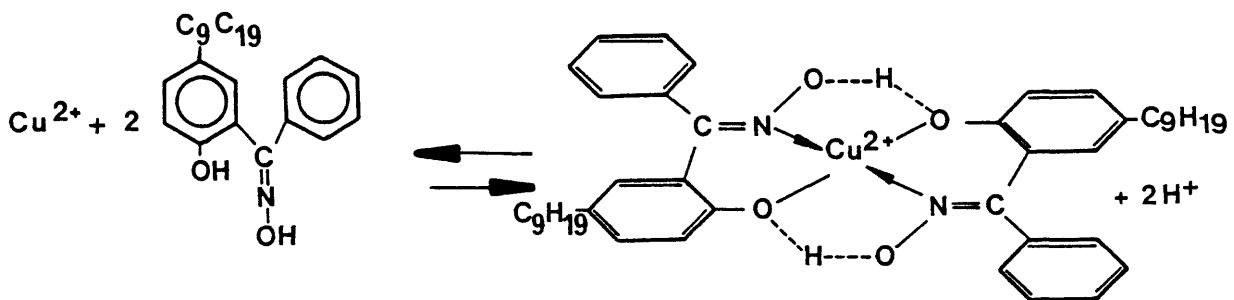


Abb.5.7.: Komplexbildungsreaktion von Kupfer mit LIX 64N

Protonen werden in diesem System in Richtung ihres Gradienten, Kupferionen entgegen ihrem Gradienten transportiert. Der anfängliche aufgebaute Protonengradient erbringt die Energie für den Kupfertransport.

Im Gegensatz zur konventionellen Solventextraktion stellt die FMT einen simultanen Extraktions-Rückextraktionsprozeß dar, so daß prinzipiell Extraktionen bis zu sehr hohen Extraktionsgraden in einer Stufe möglich sind. Unter Verwendung von Flüssigmembranemulsionen, die sehr hohe Oberflächen pro Extraktor-volumeneinheit zur Verfügung stellen, können hohe Permeationsraten

erreicht werden. Diese Technik kann somit als eine Alternative zur konventionellen Solventextraktion heranwachsen, insbesondere im Bereich geringer Konzentrationen, wo die Solventextraktion aus wirtschaftlichen Gründen nicht geeignet ist. Hier wurde die Kupferaufkonzentrierung mittels Flüssigmembranemulsionen als Batch-Prozess durchgeführt. Ein Schema zeigt Abb.5.8.

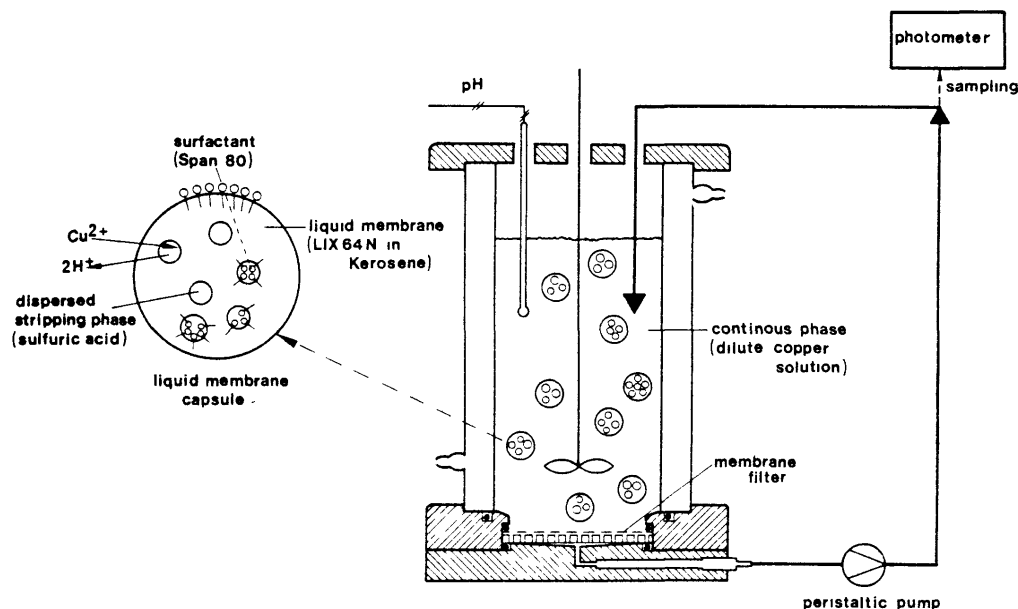


Abb.5.8. : Batch-Experimente zur Extraktion von Kupfer mit Flüssigmembranemulsionen

Der Extraktorinhalt betrug 200 ml, als Flüssigmembran wurde eine Emulsion aus 15 ml 5-20 % LIX 64N in Kerosin und 15 ml 0,25-2,3 mol/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingesetzt. Die Anfangskupferkonzentrationen lagen im Bereich von 100-1000 ppm. Aus der Rührzelle können über ein Membranfilter, das Emulsionströpfchen zurückhält, mittels einer Schlauchpumpe Proben gezogen werden. Analysiert wird Kupfer als Natriumdiäthylthiocarbaminat-Komplex bei 436 nm. Der Verlauf der Extraktion kann ebenfalls mittels einer pH-Elektrode verfolgt werden.

Die Herstellung der Emulsion erfolgt durch Eintragen der Raffinatphase (verd.Schwefelsäure) in die organische Phase unter Anwendung hoher Scherkräfte mit einem Hochgeschwindigkeitsrührer bei 10 000-20 000 rpm. Zur Stabilisierung der Wasser-in-Öl-Emulsion wird 3 Gew.-% SPAN 80 (Sorbitanmonooleat) als Emulgator eingesetzt. Die Entwicklung eines Flüssigmembransystems zur Abtrennung oder Aufkonzentrierung eines Permeanden erfolgt im allgemeinen gemäß folgenden Teilschritten:

1. Auswahl des membranlöslichen Carriers.  
Er sollte unlöslich sowohl in der dispersen als auch in der Solventphase sein; die Stabilitätskonstante des Carrier-Permeant-Komplexes muß in Abhängigkeit der chemischen Gegebenheiten in Raffinat und Extrakt unterschiedlich sein. Wünschenswert im Sinne einer vollständigen Entfernung der gewünschten Komponente ist eine größere Stabilitätskonstante an der raffinatseitigen Phasengrenze. Die erfolgreiche Wahl eines Membrancarriersystems erfordert zu gleichen Teilen Sachverstand und Intuition.
2. Auswahl einer geeigneten Membranflüssigkeit.  
Sie kann in Analogie zu bestehenden Solventextraktions-verfahren gewählt werden. Ist eine ausreichende Grundviskosität zur Herstellung flüssiger Membranen nicht vorhanden, müssen Viskositätsverbesserer hinzugefügt werden (Öle, Polymere).

3. Die Optimierung des Membrancarriersystems kann in Form einer zweifachen Extraktion unter den Bedingungen der äußeren und inneren Phasengrenze durchgeführt werden.
4. Nach Auswahl eines geeigneten Membransystems werden die einzukapselnde Phase und das Carriermembransystem unter Anwendung hoher Scherkräfte (Homogenisator oder Ultraschall) emulgiert. Die Stabilität der Emulsion wird gewährleistet durch ein Tensid mit geeignetem HLB-Wert (3-7) sowie ausreichender chemischer Beständigkeit gegenüber der äußeren und inneren Phase.
5. Eintragen der Emulsion in die Raffinatphase unter Anwendung geringer Scherkräfte (s.hierzu auch Abb.5.9.). In vielen Fällen bereitet die Entwicklung eines Flüssigmembransystems weniger Schwierigkeiten als deren Koaleszenz. Zwecks weitergehender Information zum Thema Flüssigmembrantechnik bediene man sich einschlägiger Publikationen (19-23).

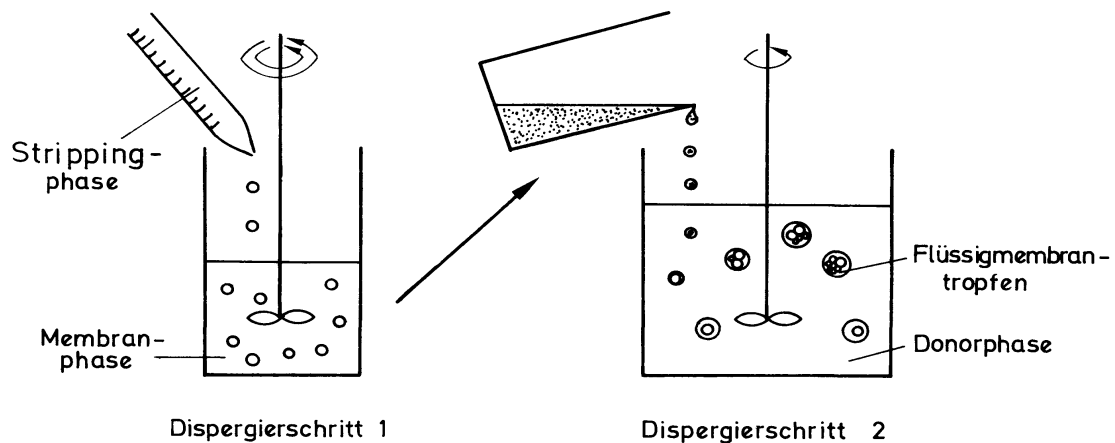


Abb.5.9.: Herstellung einer Flüssigmembran-Multiemulsion für Batch-Reaktivextraktionsprozesse