

CHARAKTERISIERUNG DES SELEKTIVEN EXTRAKTIONSVERHALTENS VON TITAN

Von der Fakultät für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg
genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

Dr.-Ing.

vorgelegt von Dipl.-Ing. Alexander Matthies
geboren am 22.11.1990 in Buchholz (in der Nordheide)

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. rer. nat. habil. David Rafaja

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Michael Stelter

Prof. Dr.-Ing. habil. Christos Aneziris

Tag und Ort der Verleihung: Freiberg, den 22.01.2021

Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	IV
Eidesstattliche Erklärung.....	VII
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	VIII
Abbildungsverzeichnis.....	X
Tabellenverzeichnis.....	XIII
1 Einleitung.....	1
2 Grundlagen und Literaturlauswertung	3
2.1 Vorkommen in der Natur, Lagerstätten und Anwendungsgebiete	3
2.2 Gewinnung von Titan – das Sulfatverfahren	5
2.3 Grundlagen der Solventextraktion	11
2.3.1 Charakterisierung von DEHPA	14
2.3.2 Chemische Eigenschaften von Titan	17
2.3.3 Solventextraktion von Titan.....	21
3 Präzisierung der Aufgabenstellung	27
4 Charakterisierung des verwendeten Einsatzmaterials	28
5 Titanrückgewinnung aus Rückständen der TiO ₂ -Produktion	31
5.1 Teil I: Löse- und Fällungsverfahren.....	31
5.2 Teil II: Solventextraktion.....	35
6 Auswertung und Diskussion	41
6.1 Vorbereitung und Diskussion der synthetischen Lösungen für die Solventextraktion	41
6.2 Solventextraktion an synthetischen Lösungen	44
6.2.1 Die Einstoffsysteme Titan, Vanadium und Eisen	44
6.2.2 Die Zweistoffsysteme Titan-Vanadium, Titan-Eisen und Vanadium- Eisen	52
6.2.3 Das Dreistoffsystem Titan-Vanadium-Eisen	66
6.2.4 Untersuchungen an zirkonhaltigen Lösungen	69
6.3 Spektroskopische Untersuchungen an synthetischen Lösungen.....	73
6.3.1 NMR am Ein-, Zwei- und Dreistoffsystem.....	73
6.3.2 GALDI-MS am Ein-, Zwei- und Dreistoffsystem	81
6.4 Vorliegen von Titan in organischen DEHPA-Lösungen.....	97
7 Zusammenfassung	99

8 Literaturverzeichnis.....	101
9 Anhang	108

Danksagung

Zunächst einmal möchte ich festhalten, dass ein solches Werk nicht ohne die Unterstützung zahlreicher Mitarbeiter der Universität möglich gewesen wäre. Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Michael Stelter für die Betreuung der Arbeit, aber auch insbesondere für die anregenden und motivierenden Diskussionen und Gespräche. Weiterhin danke ich Prof. Dr.-Ing. habil. Christos Aneziris, der sich meiner Arbeit als Zweitgutachter angenommen hat. Für Untersuchungen an Analysegeräten, die mir selbst nicht zugänglich gewesen wären, gilt mein großer Dank Dr. rer. nat. Jan Zuber, der mir stets mit Rat und Tat bezüglich GALDI-MS-Messungen zur Verfügung stand. Ebenso bedanke ich mich bei Dr. Christian Schimpf für durchgeführte PXRD Messungen. Für den Zugang externer Analysemöglichkeiten am HZDR möchte ich mich bei Dr. Peter Kaden für die Möglichkeit zur Durchführung von NMR-Messungen und seine Expertise bedanken.

Ganz herzlich möchte ich mich bei unserem technischen Personal bedanken. Ohne die Mühen, die Ralf Dost in den Aufbau und die Wartung der Laborausstattung investierte, wäre mir so manch schneller Versuchsaufbau versagt geblieben. Ebenso bedanke ich mich herzlichst bei Claudia Scheel, durch deren überaus eifrige Abwicklung der ICP-OES-Analytik weitere Ergebnisinterpretationen nicht lange auf sich warten lassen mussten. All dies ist nicht selbstverständlich und gebührt meinem außerordentlichen Dank.

Zusätzlich bedanke ich mich für konstruktive Gespräche mit Dr. Maurits van den Berg und für die Bereitstellung des zu untersuchenden Materials. Ebenso möchte ich mich bei Dr. Jochen Nühlen vom Fraunhofer Institut UMSICHT für eine hervorragende koordinative Leistung bezüglich des Projektes VAFLOW, aber auch für anregende Gespräche und ein offenes Ohr für das ein oder andere auftretende Problem während meiner Arbeiten, bedanken.

Zu guter Letzt und von ganzem Herzen bedanke ich mich für die moralische Unterstützung meiner lieben Eltern, die mir immer Mut gemacht haben und mir den Rücken freigehalten haben, auch in der Zeit, wo ich beinahe aufgegeben hätte.

Gewünscht hätte ich mir, dass mein hoch geschätzter Opa Karl-Heinz Graff die Fertigstellung meiner Arbeit noch erleben durfte. Ich bedaure sehr, dass Ihm dies nicht mehr vergönnt war. Abschließend danke ich meiner geliebten Verlobten Liesbeth Kaiser, die mir jeden Tag aufmunternde Worte zu sagen vermochte und überdies meine Launen aushalten musste. Ohne Euch alle hätte ich diese Arbeit wohl nicht beenden können – ich danke Euch von ganzem Herzen!

Für Karl-Henß

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig angefertigt habe. Es wurden nur die in der Arbeit ausdrücklich benannten Quellen und Hilfsmittel benutzt. Wörtlich oder sinngemäß übernommenes Gedankengut habe ich als solches kenntlich gemacht.

Freiberg, 09. Oktober 2020.

Alexander Matthies

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

aq.	wässrig
D	Formelschreibweise für DEHPA = Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure
DEHPA	Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure
E	Extraktionsgrad
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. <i>energy dispersive x-ray spectroscopy</i>)
E ₀	Standardelektrodenpotential
GALDI-MS	Graphit-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation Massenspektrometrie (engl. <i>matrix assisted laser desorption/ionisation mass spectrometry</i>)
HD	Formelschreibweise für ein DEHPA-Monomer (D) mit anhängigem Proton (H). DEHPA = Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure
(HD) ₂	Formelschreibweise für ein DEHPA-Dimer (D) mit beiden anhängigen Protonen (H). DEHPA = Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure
ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. <i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>)
K	Komplexbildungskonstante
K _{Dim}	Dimerisierungskonstante
K _s	Säurekonstante
MALDI-MS	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation Massenspektrometrie (engl. <i>matrix assisted laser desorption/ionisation mass spectrometry</i>)
Me	Metall
MEHPA	2-Ethylhexylphosphorsäure
NMR-Spektroskopie	Kernspinresonanzspektroskopie (engl. <i>nuclear magnetic resonance spectroscopy</i>)
PXRD	Röntgenpulverdiffraktometrie (engl. <i>powder x-ray diffraction</i>)

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Org	Organik
org.	organisch
R	organischer Molekülrest (Alkylkette)
RFA	Röntgenfluoreszenzanalytik (engl. <i>x-ray fluorescence spectroscopy</i>)
TEHPA	Tri-(2-ethylhexyl)phosphat
1D-Spektrum	Eindimensionales Spektrum

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Prozessschema des Sulfatverfahrens	5
Abbildung 2: Schematische Darstellung der molekularen Struktur von DEHPA	14
Abbildung 3: Schematische Darstellung der molekularen Struktur von DEHPA als Dimer	15
Abbildung 4: Schematische Darstellung des Komplexes eines zweiwertigen Kations mit DEHPA des Typs $MeD_2(HD)_2$ (nach [26])	16
Abbildung 5: Schematische Darstellung der Struktur von MEHPA; links mit Alkylkette und rechts als verkürzte Darstellung	16
Abbildung 6: Potentialdiagramm von Titan bezüglich der Oxidationsstufen +4, +3, +2 und 0 bei einem pH-Wert von 0 (nach [4]).....	17
Abbildung 7: Potential-pH-Gleichgewichtsdiagramm für das System Titan- Wasser bei 25°C [35]	18
Abbildung 8: Sechsfach koordinierter Titan-MEHPA-Komplex (nach [59]).....	24
Abbildung 9: Sechsfach koordinierter Titan-DEHPA-Komplex (nach [59]).....	26
Abbildung 10: Titan- und vanadiumhaltiges Einsatzmaterial aus der Pigmentindustrie	28
Abbildung 11: PXRD-Spektrum des Einsatzmaterials sowie der enthaltenen Eisensulfate.....	30
Abbildung 12: Prozentual gelöster Anteil der im Einsatzmaterial enthaltenen Elemente in Abhängigkeit von der Zeit	30
Abbildung 13: Filtrerrückstand der unlöslichen Bestandteile von Sulfafer	32
Abbildung 14: Tiefgrüne klare Lösung nach der Filtration.....	32
Abbildung 15: Abfiltrierter titan-, vanadium- und eisenhaltiger Niederschlag nach Anheben des pH-Wertes.....	33
Abbildung 16: Darstellung des Zweiphasengemisches vor (1), während (2) und nach dem Experiment (3). Oben befindet sich die organische, unten die wässrige Phase.	37
Abbildung 17: Prozessschema zum Ausbringen von Titan aus der beladenen organischen Phase.....	38
Abbildung 18: Prozessschaubild des entwickelten Aufbereitungsprozesses (nach [67])	40
Abbildung 19: Extraktionsgrad von Titan in Abhängigkeit von der DEHPA- Konzentration im pH-Wertbereich von -0,2 bis 0,8	45

Abbildung 20: Extraktionsgrad von Titan in Abhängigkeit vom pH-Wert.....	46
Abbildung 21: Extraktionsgrad von Titan in Abhängigkeit vom Molverhältnis von DEHPA zu Titan	48
Abbildung 22: Extraktionsgrad von Vanadium in Abhängigkeit vom pH-Wert bei verschiedenen DEHPA-Konzentrationen.....	49
Abbildung 23: Extraktionsverhalten von Vanadium in Abhängigkeit vom pH- Wert bei einem DEHPA-Anteil von 10 %	49
Abbildung 24: Extraktionsgrad von Eisen in Abhängigkeit vom pH-Wert bei verschiedenen DEHPA-Konzentrationen.....	50
Abbildung 25: Extraktionsverhalten von Eisen in Abhängigkeit vom pH-Wert bei einem DEHPA-Anteil von 20 %	51
Abbildung 26: Extraktionskurven von Titan, Vanadium und Eisen bei einem Anteil von 20 % DEHPA in der organischen Phase	52
Abbildung 27: Extraktionsgrad von Titan in Abhängigkeit vom pH-Wert bei unterschiedlichen DEHPA-Anteilen in der organischen Phase	53
Abbildung 28: Vergleich einer klaren organischen Phase (rechts oben) gegen eine milchig-trübe organische Phase (links oben)	54
Abbildung 29: Extraktionskurven des Zweistoffsystems Titan-Vanadium und der Einstoffsysteme Titan und Vanadium (20 % DEHPA, t = 30 min).....	56
Abbildung 30: Entwicklung des Extraktionsgrades des Zweistoffsystems Titan- Vanadium in Abhängigkeit von der Zeit (pH-Wert: 0,6; Anteil DEHPA: 20 % und 30 %).....	57
Abbildung 31: Extraktionskurven des Zweistoffsystems Titan-Eisen und der Einstoffsysteme Titan und Eisen (20 % DEHPA, 30 min)	59
Abbildung 32: Entwicklung des Extraktionsgrades des Zweistoffsystems Titan- Eisen in Abhängigkeit von der Zeit (pH-Wert: 0,6; Anteil DEHPA: 20 % und 30 %)	60
Abbildung 33: Extraktionsverhalten von Vanadium und Eisen in Abhängigkeit von der Zeit bei einem pH-Wert von 0,9 und einem Anteil von 15 % DEHPA in der organischen Phase.....	62
Abbildung 34: Extraktionsgrad der Zweistoffsysteme Titan-Eisen und Titan- Vanadium in Abhängigkeit vom Molverhältnis Metall zu DEHPA.....	64
Abbildung 35: Extraktionsgrad von Zirkon in Abhängigkeit vom pH-Wert bei einem Anteil von 10% und 20 % DEHPA in der organischen Phase	69

Abbildung 36: Extraktionsverhalten von Zirkon und Vanadium sowie Zirkon und Eisen in Abhängigkeit von der Zeit bei einem pH-Wert von 0,6 und einem Anteil von 10 % DEHPA in der organischen Phase.....	70
Abbildung 37: Extraktionsverhalten von Zirkon und Titan in Abhängigkeit von der Zeit bei einem pH-Wert von 0,6 und einem Anteil von 10 % DEHPA in der organischen Phase	72
Abbildung 38: ^{31}P -Referenzspektrum (20 % DEHPA in Kerosin)	76
Abbildung 39: ^{31}P -NMR-Spektrum der Titan(IV)-Lösung (0,08 mol/L Ti und 0,62 mol/L DEHPA; Verhältnis DEHPA zu Titan 8:1) gegen die Referenzprobe.	77
Abbildung 40: ^{31}P -NMR-Spektrum der TiV-Lösung (0,09 mol/L Ti, $2,55 \cdot 10^{-3}$ mol/L V und 0,62 mol/L DEHPA) gegen die Referenzprobe.....	79
Abbildung 41: ^{31}P -NMR-Spektrum der TiVFe-Lösung (0,10 mol/L Ti, $2,16 \cdot 10^{-3}$ mol/L V, $1,79 \cdot 10^{-4}$ mol/L Fe und 0,62 mol/L DEHPA) gegen die Referenzprobe	80
Abbildung 42: GALDI-MS-Spektrum einer 20%igen DEHPA Lösung	82
Abbildung 43: Blindwertkorrigiertes GALDI-MS-Spektrum einer Titan-DEHPA-Lösung.....	85
Abbildung 44: Blindwertkorrigiertes GALDI-MS-Spektrum einer Vanadium-DEHPA-Lösung	87
Abbildung 45: Blindwertkorrigiertes GALDI-MS-Spektrum einer Eisen-DEHPA-Lösung.....	88
Abbildung 46: Blindwertkorrigiertes GALDI-MS Spektrum des Systems Titan-Vanadium-DEHPA	89
Abbildung 47: Blindwertkorrigiertes GALDI-MS Spektrum des Systems Titan-Eisen-DEHPA	91
Abbildung 48: Blindwertkorrigiertes GALDI-MS Spektrum des Systems Vanadium-Eisen-DEHPA	92
Abbildung 49: Blindwertkorrigiertes GALDI-MS Spektrum des Systems Titan-Vanadium-Eisen-DEHPA	93
Abbildung 50: Vergleich der GALDI-MS-Spektren der Systeme Titan-Vanadium-Eisen-DEHPA (oben) und Titan-Vanadium-DEHPA (unten).....	94
Abbildung 51: Blindwertkorrigiertes GALDI-MS-Spektrum einer Zirkon-DEHPA-Lösung.....	96
Abbildung 52: Schematische Darstellung eines Titan-DEHPA-Komplexes $\text{Ti}(\text{DEHPA})_8$	98

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Quantitative chemische Zusammensetzung des Einsatzmaterials	28
Tabelle 2:	Konzentration der in Lösung enthaltenen Elemente vor und nach der Fällung	34
Tabelle 3:	Konzentration der in der schwefelsauren Lösung enthaltenen Elemente.....	35
Tabelle 4:	Umrechnung der DEHPA-Konzentration in der organischen Phase zum stöchiometrischen Verhältnis von DEHPA zu Titan	47
Tabelle 5:	Extraktionsgrad von Vanadium in Abhängigkeit vom pH-Wert bei einem Anteil von 13,8 %, 20,7 % und 27,6 % DEHPA in der organischen Phase.....	55
Tabelle 6:	Extraktionsgrad von Vanadium und Eisen in Abhängigkeit vom pH-Wert bei einem Anteil von 5, 10, 15 und 20 % DEHPA in der organischen Phase.....	61
Tabelle 7:	Extraktionsgrad von Titan, Vanadium und Eisen in Abhängigkeit vom pH-Wert bei einem Anteil von 10, 20 und 30% DEHPA in der organischen Phase	67
Tabelle 8:	Extraktionsgrad von Titan, Vanadium und Eisen im ersten und zweiten Trennschritt.....	68
Tabelle 9:	Metallkonzentrationen in der organischen Phase nach der Extraktion	73
Tabelle 10:	Mittels GALDI-MS detektierte Titan-Organik-Spezies.....	84
Tabelle 11:	Überblick der hauptsächlich vorliegenden Kation-DEHPA-Spezies	88
Tabelle 12:	Vornehmlich und in allen Systemen auftretende Spezies von Titan, Vanadium und Eisen mit DEHPA	95

1 Einleitung

Im Zuge fortschreitender Ressourcenknappheit und stetig sinkender Metallgehalte in geförderten Erzen ist es von immer größerer Bedeutung, die in der Industrie anfallenden Abfall- und Reststoffe dahingehend weiter zu verarbeiten, dass die enthaltenen Wertmetalle genutzt werden können. Verstärkt wird dies durch den steigenden Verbrauch sämtlicher Wertmetalle bedingt durch das immer größer werdende Bestreben nach Wohlstand. Da das Einleiten von belasteten Abwässern heutzutage im europäischen Raum in der Regel verboten und das Deponieren unter Einhaltung strenger Umweltauflagen oftmals teuer ist, gebietet es sich, Alternativen zur „konventionellen“ Abfallentsorgung in Betracht zu ziehen. Daher sind weiterführende Verarbeitungsrouten für anfallende Reststoffe zumeist unausweichlich. Durch Recycling kann die Verschwendung von potenziell nützlichen Materialien verhindert und der Verbrauch von Rohstoffen reduziert werden. Das Recycling ist damit eine Schlüsselkomponente der modernen Abfallreduzierung [1, 2]. So zielt Recycling auf ökologische Nachhaltigkeit ab, indem es den Rohstoffeinsatz in das Wirtschaftssystem in Teilen ersetzt und den Abfallausstoß aus dem Wirtschaftssystem reduziert [3]. Eine spezielle Form des Recyclings ist die Rückgewinnung bestimmter Materialien aus komplexen Produkten, beispielsweise aufgrund ihrer Menge oder ihres Wertes. So auch in der Pigmentindustrie zur Erzeugung von Titandioxid. Ein erheblicher Anteil an Titan wird derzeit prozessbedingt als Bestandteil eines anfallenden Reststoffes nicht weiterverarbeitet. Der anfallende Reststoff, der unter dem Handelsnamen *Sulfafer* bekannt ist, wird nach einem weiteren Aufbereitungsschritt zum Großteil deponiert.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, ein Verfahren zur Aufbereitung dieses bisher nicht weiterverarbeiteten Materials zu entwickeln. Dies soll unter ökonomisch günstigen Bedingungen, d. h. in wenigen Prozessschritten, mit geringem Chemikalieneinsatz und ohne Zuführung großer Energiemengen erfolgen. Auf der Grundlage dessen soll das Extraktionsverhalten von Titan näher mit einem dafür geeigneten Extraktionsmittel untersucht werden. Dabei ist von besonderer Bedeutung, dass die Extraktion aus schwefelsauren Lösungen erfolgt, in denen die Konzentration von Titan als auch

den anderen enthaltenen Elementen denen der industriell vorliegenden Prozesslösungen entspricht. Diese Arbeit liefert nicht nur einen Mehrwert für das Verständnis des Extraktionsverhaltens von Titan, sondern zugleich eine Vorstellung vom Verhalten in real anfallenden Prozesslösungen.

2 Grundlagen und Literaturlauswertung

In diesem Kapitel soll ein Überblick bezüglich des Elementes Titan gegeben werden. Beginnend von den wichtigsten Lagerstätten über die großtechnische Erzeugung bis hin zu den chemischen Eigenschaften von Titan. Zusätzlich wird der Prozess der Solventextraktion grundlegend erklärt. Der Schwerpunkt richtet sich auf das Extraktionsverhalten von Titan und soll den aktuellen Stand des Wissens wiedergeben.

2.1 Vorkommen in der Natur, Lagerstätten und Anwendungsgebiete

Titan zählt nicht zu den seltenen Elementen und steht mit 0,42 Gew.-% des Aufbaus der Erdhülle in der Reihenfolge der Häufigkeit an zehnter Stelle [4]. Dem aktuellen rohstoffwirtschaftlichen Steckbrief der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) zufolge beträgt die Bergwerksförderung, berechnet auf Titandioxid, 5.142.300 t/a. Die Länder mit dem höchsten Förderanteil sind Australien (22,3 %), Kanada (18,5 %) und Südafrika (17,1 %). Insgesamt beträgt die Förderung der Top-10-Länder zusammen 92,7 %. Die ermittelten Reserven betragen 692.580.000 t. Davon liegt mit Abstand der größte Anteil in China (28,9 %), gefolgt von Australien (17,0 %) und Indien (13,3). [5]

Als bedeutende Lagerstättentypen für Titan wird grundlegend in zwei Arten unterschieden. Zum einen in liquidmagmatische Lagerstätten. Diese sind entweder durch schicht-, stockförmige oder linsenartige Vererzungen aufgebaut. In den dort vorliegenden anorthositischen Intrusionen finden sich hauptsächlich Anreicherungen der titanreichen Minerale Ilmenit ($\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$) oder Titanomagnetit ($\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+},\text{Ti})_2\text{O}_4$). Als bedeutende Lagerstätten dieses Typs zählen Tellnes in Südnorwegen, der Bushveld-Komplex in Südafrika oder Otanmäki in Finnland. Der zweite Lagerstättentyp sind Seifen. Diese Lagerstätten zeichnen sich durch eine hohe Anreicherung von Rutil (TiO_2) aus. Weiterhin sind ebenfalls Ilmenit, Titanomagnetit sowie andere Schwerminerale anzutreffen. Größere Lagerstätten finden sich in Südafrika, Indien, Australien sowie auf der Nordinsel von Neuseeland. [6]

Titan kommt in der Natur aufgrund seiner starken Affinität zu Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff nicht als reines Metall vor [7]. Von den aktuell 665 bekannten titanhaltigen Mineralien [8] stellen vor allem Ilmenit und Titanomagnetit den Rohstoff für die Gewinnung von Titanprodukten, hauptsächlich als Farbpigment in Form von Titandioxid (TiO_2), dar. TiO_2 kommt in der Natur ebenfalls vor. [4] Dabei ist das Auftreten in fünf verschiedenen Modifikationen als Rutil, Anatas, Brookit, Akaogiit und Riesit möglich. Akaogiit und Riesit spielen aufgrund ihrer Seltenheit keine besondere Rolle. [8] Ein gehäuftes Auftreten zeigt hingegen der tetragonale Rutil, der ebenfalls tetragonale Anatas und der rhombische Brookit [4, 8].

Rutil und Anatas finden aufgrund ihrer besonders hohen Lichtbrechungsindizes von 2,80 und 2,55 als sogenanntes Weißpigment in den meisten weißen Farben und Lacken Anwendung. [4, 9] Zusätzlich wird TiO_2 auch in Papier als Weißpigment und in Kunststoffen zur Einfärbung eingesetzt. Weißpigmente sind in geringen Mengen in zahlreichen farbigen Produkten enthalten, da diese für ein besonders hohes Deckvermögen sorgen. TiO_2 wird ebenso in einer Vielzahl an Kosmetika verwendet, so wirkt es zum Beispiel als UV-Blocker in Sonnencremes [10]. Auf die Verarbeitung als Metall oder in Legierungen entfallen nur etwa 4 bis 5 % der als Pigment erzeugten Menge [11]. Anwendungsgebiete von Titan als Metall sind als Legierungselement in Superlegierungen, in Dampfturbinen von Gas- und Dampf-Kraftwerken, als medizinische Implantate, im chemischen Apparatebau, der Petrochemie, der Leichtbauindustrie in Luft- und Raumfahrt sowie der Automobilindustrie [5].

2.2 Gewinnung von Titan – das Sulfatverfahren

Titandioxidpigmente werden aus einer Vielzahl von Erzen durch zwei verschiedene Verfahren hergestellt. Zum einen durch das Sulfatverfahren (etwa 40 % der gesamten TiO_2 -Produktion) unter Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure und zum anderen durch das Chloridverfahren (etwa 60 %) unter Verwendung von Chlorgas. Beide Verfahren unterscheiden sich in ihrer Chemie und ihren Rohstoffanforderungen. Da im Rahmen dieser Arbeit ein Nebenprodukt aus dem Sulfatverfahren verarbeitet wird, wird dieses im Folgenden näher erläutert. Dieses Verfahren war die erste kommerziell genutzte Technologie zur Gewinnung des Titandioxidpigments und wird im Chargenbetrieb gefahren. [12, 13] Das Prozessschaubild ist in Abbildung 1 dargestellt.

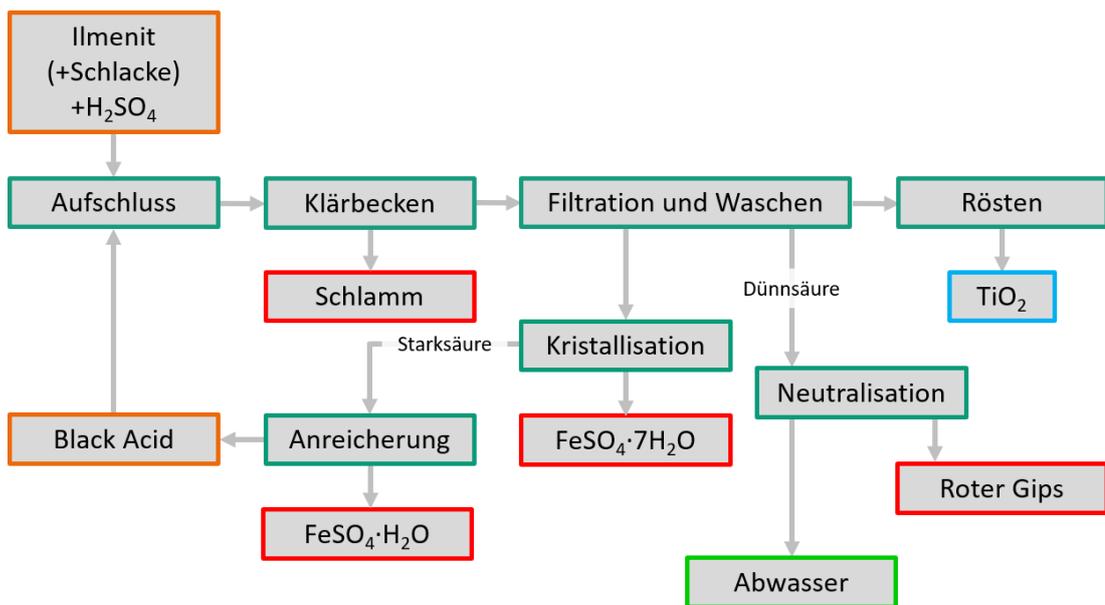


Abbildung 1: Prozessschema des Sulfatverfahrens

Bei diesem Verfahren wird hauptsächlich Ilmenit (40 % bis 60 % TiO_2) oder Titanschlacke (72 % bis 85 % TiO_2) oder eine Mischung beider mit konzentrierter Schwefelsäure (98 %ig) aufgeschlossen. Dabei wird eine stark exotherme Reaktion durch die Zugabe von Dampf, Wasser und verdünnter Schwefelsäure eingeleitet. [12] Vorab wird das Ausgangsmaterial gemahlen und getrocknet, um den Aufschluss zu erleichtern [14]. Die Aufschlussreaktion erfolgt nach Gleichung 1 [12].



Die entstehende Lösung enthält hauptsächlich Titanylsulfat (TiOSO_4) und Eisensulfat (FeSO_4 und $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), die in Schwefelsäure gelöst sind. Damit das gelöste Eisen zu einem späteren Teil des Prozesses abgetrennt werden kann, ist ein Reduktionsschritt erforderlich. Dies erfolgt durch Kontakt der Lösung mit metallischem Eisen. Dazu wird die Lösung über ein Bett aus Eisenschrott geleitet. Dadurch werden Fe^{3+} -Ionen zu Fe^{2+} -Ionen reduziert.

Nachfolgend gelangt die Lösung in einen Klärbehälter, in dem sich das ungelöste Erz und weitere enthaltene Feststoffe absetzen können. Der gebildete Schlamm wird über Filterpressen von der Lösung befreit und muss deponiert werden. Die Titanlauge wird anschließend zu Titandioxid hydratisiert. Dazu wird Wasserdampf in die Lösung eingeblasen, um das gelöste Titan gemäß Gleichung 2 auszufällen. Durch die Zugabe einer korrekten Menge titanhaltiger Keime kann bereits in diesem Schritt erheblicher Einfluss auf die endgültige Größe und Form der Titandioxidkristalle genommen werden. [12]



Der gebildete hydratisierte Titandioxidniederschlag wird durch Vakuumfiltration von der sogenannten Mutterlauge abgetrennt. Diese eisensulfatreiche, stark schwefelsaure Lösung (Starksäure) ist selbst ein Nebenprodukt und dient im weiteren Prozess zur Erzeugung zweier fester Nebenprodukte: Eisen(II)-sulfat-mono- und -heptahydrat. Das Monohydrat stellt das in dieser Arbeit verwendete Einsatzmaterial dar. Auf die Erzeugung wird im nachfolgenden Kapitel näher eingegangen.

Nach der Filtration wird der hydratisierte Titandioxidschlamm mit Wasser gewaschen, um restliche Säureanhaftungen und letzte Verunreinigungen zu entfernen. Die entstehende Waschlösung ist schwach sauer und wird als Dünnsäure bezeichnet. Der TiO_2 -Brei wird dann zur Entfernung des Wassergehalts und letzter Spuren von Schwefel in einem Drehrohrofen, auch Kalzinator genannt, getrocknet. Zusätzlich werden dort die Titandioxidkristalle zu ihrer endgültigen Kristallgröße nach Gleichung 3 herangezogen. [12]



Der resultierende Feststoff wird gekühlt und in der Regel fein gemahlen, bevor er für den kommerziellen Vertrieb verpackt wird. Ein optionaler Veredelungsschritt ist eine chemische Behandlung, in dem das Pigment zum Beispiel durch eine Oberflächenbeschichtung mit Siliziumdioxid oder Aluminiumoxid behandelt wird. [12]

Abschließend kann festgehalten werden, dass das Sulfatverfahren eine beständige Technologie ist, mit der preisgünstige als auch minderwertige Titanerze verarbeitet werden können, um die begehrte Pigmentform namens Anatas herzustellen. Das erzeugte Pigment wird aufgrund hoher Produktstandards gegenüber dem Pigment aus dem Chloridverfahren bevorzugt in Papieren, Keramiken und Farben eingesetzt. Rund eine Tonne Rohmaterial (Ilmenit oder Ilmenit mit Schlacke) wird benötigt, um 0,5 Tonnen Titandioxidpigment herzustellen [12]. Hinsichtlich des Sulfatverfahrens fallen große Mengen an Nebenprodukten an. Dabei handelt es sich hauptsächlich um Eisensulfat, da der verwendete Ilmenit hohe Konzentration an Eisen enthält.

Die Nebenprodukte

Bis Anfang der 90er Jahre gab es formal keine anfallenden Abfallprodukte, da die Dünn- als auch Starksäure direkt ins Meer eingeleitet wurde. Mit Inkrafttreten der Richtlinie 92/112/EWG am 15. Dezember 1992 [15] wurde festgelegt, dass das Einleiten von stark sauren Abfällen in flüssiger als auch fester Form mit Wirkung zum 15. Juni 1993 untersagt ist. Weiterhin müssen aus den sauren Lösungen entstehende Feststoffe bezüglich ihrer Beschaffenheit klassifiziert werden. [12]

Ein besonderes Augenmerk soll sich auf die anfallenden Eisen(II)-sulfate richten. Zuerst wird die Starksäure, die aus der Trennstufe für hydratisiertes TiO_2 stammt, zu Kristallisatoren gepumpt, wo der Großteil des Eisensulfats als festes **Eisen(II)-sulfat-heptahydrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)**, auch Grünsalz genannt, entfernt wird. Dies stellt das erste Nebenprodukt des TiO_2 -Prozesses dar. Abschließend kann das Salz in einer Zentrifuge von Feuchtigkeit befreit oder mit verdünnter Säure gewaschen werden, um die gewünschte Qualität des Produkts zu erzeugen.

In einem zweiten Schritt wird die verbleibende Starksäure konzentriert. Diese Aufkonzentrierung der Säure wird durch eine mehrstufige Verdampfung erreicht.

Durch Anheben der Temperatur und das Aufkonzentrieren der Säure fällt das verbleibende Eisensulfat als **Eisen(II)-sulfat-monohydrat ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)** aus. Die Abtrennung von der verbleibenden Lösung geschieht durch Filterpressen. Dies stellt das zweite Nebenprodukt dar. Der Handelsname ist *Sulfafer*. Die hochkonzentrierte Schwefelsäure, auch Black-Acid genannt, kann erneut zum Lösen der Titanerze verwendet werden. [12]

Schließlich wird das dritte Nebenprodukt aus der Dünnsäure gebildet, die aus dem Prozess des TiO_2 -Waschens entsteht. Dazu wird die Lösung einer Neutralisationsanlage zugeführt. Der Neutralisationsschritt besteht aus Hinzufügen von Kalk oder Kalkstein. Dadurch kommt es zur Bildung von sogenanntem „**rotem Gips**“, [12, 13] welcher das dritte Nebenprodukt darstellt. Die rötliche Farbe ist im Wesentlichen durch die Bildung verschiedener Eisenhydroxide bedingt. Abschließend wird der rote Gips durch Filtration abgetrennt, während das entstehende Wasser entweder erneut zum Waschen des TiO_2 genutzt oder in angrenzende Gewässer eingeleitet werden kann.

Das vierte Nebenprodukt ist der **Sedimentationsschlamm**, der während des Aufschlusses des Erzes entsteht und aus unlöslichen Bestandteilen als auch ungelösten Erzpartikeln besteht. Der Schlamm muss deponiert werden, da diesem keine weitere wirtschaftliche Nutzung zugrunde liegt.

Verwendung der Nebenprodukte

Für das Eisen(II)-sulfat-heptahydrat gibt es eine Vielzahl von Anwendungsgebieten, die jedoch oftmals stark begrenzt sind. Die klassische Anwendung war im Bereich der Landwirtschaft als Lieferant von Eisen zur Verhinderung von Chlorose in Pflanzen, insbesondere in Zitrusfrüchten. Das Vorhandensein von Eisen fördert zusätzlich die Bildung von Chlorophyll, was ein besseres Pflanzenwachstum ermöglicht. Darüber hinaus wird es auch als Mittel zur Bekämpfung der Schneckenplagen verwendet, die Plantagen schädigen. [16] Andererseits wird Eisensulfat bei der Herstellung von Zement als Reduktionsmittel für gefährliches und gut wasserlösliches Chrom(VI) verwendet [17]. Darüber hinaus wird das Heptahydrat für die Reinigung von Wasser

durch Flockung und zur Phosphatentfernung eingesetzt. Aus dem Heptahydrat kann durch Weiterverarbeitung Eisen(III)-sulfat für die chemische Industrie oder Eisen(III)-oxid, welches als Rohmaterial von Eisenpigment zur Herstellung von Tinte und Tonern dient, erzeugt werden. Die Erzeugung von Eisen(III)-sulfat findet durch direkte Oxidation von Eisensulfat bei erhöhter Temperatur und Druck unter Verwendung von Sauerstoff und Schwefelsäure statt. [12]

Auf der anderen Seite steht das Eisen(II)-sulfat-monohydrat (*Sulfafer*). Es ist eine Mischung aus monohydratiertem Eisensulfat mit verschiedenen Minderheitsmetallsulfaten und erheblichen Anhaftungen von Schwefelsäure. Es handelt sich um ein Produkt, das aus dem Abwasser der Eisen(II)-sulfat-heptahydratherstellung resultiert, welches ursprünglich ins Meer eingeleitet wurde. Eine Möglichkeit zur Verwertung ist die Herstellung von Schwefelsäure. Durch Mischen mit Pyrit kann das Material in Röstanlagen verarbeitet werden. Dieser Prozess ist jedoch aufgrund des hohen Energiebedarfs teuer und daher nicht die beste Option für eine Weiterverarbeitung. [12]

Da das Monohydrat unter anderem 1,8 Ma.-% Titan und 0,25 Ma.-% Vanadium enthält, befasst sich diese Arbeit mit der unter wirtschaftlichen Aspekten sinnvollen Verarbeitung dieses Materials zur Wiedergewinnung der enthaltenen Wertmetalle. Die Verarbeitung und die gezielte Abtrennung geschehen dabei auf hydrometallurgischem Wege mittels Solventextraktion, was den Schwerpunkt dieser Arbeit darstellt.

Ein Teil des Monohydrats findet jedoch Anwendung in der Landwirtschaft. Das enthaltene Eisen kann von den Pflanzen direkt assimiliert werden. Durch die Schwefelsäure ist eine Solubilisierung anderer Kationen wie Magnesium oder Phosphor möglich. Dies fördert die Pflanzenentwicklung. Der Einsatz ist vornehmlich in alkalischen Böden, die landwirtschaftlich genutzt werden sollen, möglich. Um einer Übersäuerung der Böden vorzubeugen, erfolgt das Ausbringen jedoch nur in verhältnismäßig kleinen Mengen bezogen auf die industriell anfallende Menge. [12]

Für den roten Gips zeigt die Literatur, dass die Nutzung recht begrenzt ist. In diesem Zusammenhang kann auf die Verwendung des roten Gipses zusammen mit anderen

Abfällen hingewiesen werden. Dabei kann dieser in Teilen Bestandteile des Bindemittels in Zement ersetzen oder bei der Herstellung von Pflastersteinen dienen [18]. Ebenfalls ist die Nutzung bei der Herstellung von Materialien mit geringem Widerstand für bestimmte Anwendungen, beispielsweise der Abdeckung von Gräben oder der Verfüllung von Minen möglich [19]. Darüber hinaus gibt es Untersuchungen zur Anwendbarkeit des roten Gipses als Inhibitor bei der Bodenerosion [20] und zur Immobilisierung von Schwermetallen in Böden [21]. Zusätzlich wird unter Berücksichtigung der Zusammensetzung des roten Gipses untersucht, ob dieser den bisher verwendeten Naturgips in Zementen gänzlich ersetzen kann [22].

2.3 Grundlagen der Solventextraktion

Der Prozess der Lösungsmittelextraktion, wie er in der metallurgischen Verarbeitung angewandt wird, ist ein Gleichgewichtsprozess, der vereinfacht durch Gleichung 4 beschrieben werden kann.



Im ersten Schritt wird das Metall (Me) von einer wässrigen Phase in eine organische Phase ($\overline{\text{Org}}$) als ein Komplex ($\overline{\text{MeOrg}}$) überführt. In diesem Fall erfordert der Prozess, dass das Gleichgewicht in Gleichung 4 nach rechts verschoben wird (Extraktion). Der zweite Schritt ist die Umkehrung des ersten Schritts, d. h. das Metall wird von der organischen Phase in eine wässrige Phase überführt (Strippen), wobei in diesem Fall das Gleichgewicht in Gleichung 4 nach links verschoben werden muss. Eine Grundvoraussetzung für den Prozess ist, dass die wässrige und die organische Phase nicht oder nur sehr geringfügig ineinander löslich sind. Die Lösungsmittelextraktion von Metallen ist also im Grunde genommen ein einfacher Vorgang, der nur eine Verschiebung des Gleichgewichts zwischen dem Extraktions- und dem Strippenprozess erfordert. Die Mechanismen von Metallextraktionssystemen werden jedoch oftmals komplex, da sie von weiteren Faktoren abhängen. Von besonderer Bedeutung sind die Art des Extraktionsmittels und die Zusammensetzung der wässrigen Phase.

Durch Schütteln oder Verrühren der metallhaltigen wässrigen Phase mit einer organischen Phase, in die das Metall extrahiert werden soll, kommt es zu einer Verteilung zwischen den beiden Phasen. Dabei ist es möglich, dass keine chemischen Wechselwirkungen zwischen der Metallspezies und der organischen Phase stattfinden, d. h. der gelöste Stoff ist in beiden Phasen von identischer chemischer Form. In der Regel sind chemische Reaktionen jedoch an der Extraktion von Metallen beteiligt und finden zwischen den in der wässrigen Phase vorhandenen Metallspezies und einem oder mehreren Bestandteilen der organischen oder der Lösungsmittelphase statt.

Normalerweise liegt ein Metallion in wässriger Lösung als hydratisiertes Ion vor, mit geringer oder keiner Neigung zur Übertragung in eine organische Phase. Um die

erforderliche Übertragung zu erreichen, muss das Metallion daher in irgendeiner Weise modifiziert werden. Um ein Metallion in eine extrahierbare Spezies umzuwandeln, muss seine Ladung neutralisiert werden und ein Teil oder das gesamte Hydratationswasser durch ein anderes Molekül oder Ion ersetzt werden. Diese Hauptanforderung kann durch nachfolgende Extraktionsweisen erfolgen [23].

- I) Durch Komplexierung des Metallions mit einem Ion entgegengesetzter Ladung zur Bildung einer neutralen Spezies, die gleichzeitig einen Teil oder das gesamte Hydratwasser um das Metallion herum ersetzt;
- II) durch Bildung von Ionenassoziationskomplexen, die auch die Bildung einer neutralen Spezies mit dem Extraktionsmittel ermöglichen;
- III) durch Ersetzen des Hydratationswassers durch Moleküle eines Lösungsmittels (Solvatation).

Der Gesamtprozess ist demnach ein Prozess der Umwandlung einer hydrophilen Spezies in eine hydrophobe Spezies. Die Komplexierung eines Metallions kann als ein Prozess betrachtet werden, bei dem die hydratisierenden Wassermoleküle durch andere komplexere Moleküle, sogenannte Liganden, ersetzt werden. Alle Komplexbildungsreaktionen sind streng genommen Substitutionsreaktionen. Die Art der extrahierbaren Metallspezies ist daher in Metallgewinnungssystemen von grundlegender Bedeutung. Daher erfolgt die Klassifizierung der Extraktionssysteme auf dieser Grundlage. Diese Klassifizierungsmethode soll jedoch nicht implizieren, dass diese Systeme sich gegenseitig ausschließen. In der Tat können einige Extraktionsmittel zu mehr als einer Klasse gehören, was in hohem Maße von den Versuchsbedingungen abhängt. Bezüglich dieser Arbeit wird das Prinzip aus dem Punkt römisch eins (siehe oben) näher charakterisiert. Durch Gleichung 5 kann die Extraktion eines Metallions (Me) durch ein Extraktionsmittel (Org) veranschaulicht werden. Systeme, die chelatbildende und/oder saure Extraktionsmittel verwenden, können als Kationenaustauschsysteme bezeichnet werden.



Nach Gleichung 5 ist die Extraktion eines Metalls stark vom Gleichgewicht der wässrigen Phase abhängig. Wenn beispielsweise der pH-Wert sinkt (die Aktivität der Wasserstoffionen also steigt), wird die Metallextraktion abnehmen, da sich das Gleichgewicht nach links verschiebt. Umgekehrt wird die Metallextraktion bei Erhöhung des pH-Wertes zunehmen. Natürlich wird dieser Gesetzmäßigkeit durch den pH-Wert, bei dem das Metall hydrolysiert, eine Grenze gesetzt.

Sofern die Konzentrationen des Metalls niedrig sind ($\ll 0,1 \text{ M}$), können Aktivität und Konzentration als gleich angesehen werden. Bei praktischen Anwendungen, bei denen die Salzkonzentrationen hoch sind ($\geq 0,1 \text{ M}$), werden jedoch erhebliche Unterschiede zwischen Aktivität und Konzentration auftreten. [23] Das Wissen über die Variation der Aktivität mit der Konzentration in solchen Prozesslösungen ist bezüglich des Standes der Literatur stark begrenzt. Das Problem der Aktivität und der Konzentration tritt immer dann auf, wenn Daten aus Studien mit sehr niedrigen Metallkonzentrationswerten verwendet werden, um das Verhalten in praktischen Prozessen vorherzusagen. *Die hier vorliegende Arbeit orientiert sich streng an den vergleichsweise hohen Salzkonzentrationen der Prozesslösungen und liefert damit neue praxisorientierte Erkenntnisse bezüglich des Extraktionsverhaltens bei hohen Konzentrationen und damit Aktivitäten, insbesondere von Titan.*

Der Extraktionsgrad E ist ein Maß dafür, wie gut ein Extraktionsmittel ein Metall extrahiert, d. h. ein Maß für die Gesamtantriebskraft des Lösungsmittelextraktionssystems. Die Berechnung erfolgt nach Gleichung 6.

$$E (\%) = \left(\frac{c_{\text{Me}} (\text{org. Phase})}{c_{\text{Me}} (\text{wässr. Startlösung})} \right) \cdot 100 \quad 6$$

Der in einem wässrigen System zu erreichende Wert von E hängt von vielen Faktoren ab, wie z. B. dem Phasenverhältnis, der Extraktionsmittelkonzentration, der Temperatur, dem pH-Wert, der Komplexbildungskonstanten und der Metallkonzentration in der wässrigen Phase.

2.3.1 Charakterisierung von DEHPA

Durch Extraktionsversuche mit verschiedenen Extraktionsmitteln hat sich gezeigt, dass Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure (im Folgenden als DEHPA bezeichnet) besonders geeignet für die Extraktion von Titan ist. Daher wird DEHPA als Extraktionsmittel verwendet. Bei DEHPA handelt es sich um eine organische Verbindung der Gruppe der Phosphorsäureester mit der Summenformel $C_{16}H_{35}O_4P$. Die molare Masse beträgt $322,43 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Bei Raumtemperatur ist DEHPA eine zähflüssige, blassgelbe Flüssigkeit. Die Dichte beträgt $0,97 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. [24] DEHPA besitzt zwei Alkylgruppen (zwei 2-Ethylhexyl-Gruppen), welche jeweils an ein Sauerstoffatom gebunden sind. Dieser besitzt jeweils eine Einfachbindung zum zentralen Phosphoratom. Weiterhin geht vom Phosphoratom formal zum einen eine Doppelbindung zu einem weiteren Sauerstoffatom und zum anderen eine Einfachbindung zu einer Hydroxylgruppe aus. Explizit ist der Wasserstoff mittig zwischen den beiden Sauerstoffatomen lokalisiert. Dieser Teil stellt maßgeblich das aktive Zentrum für die Komplexbildung eines Kations dar. Die Struktur von DEHPA ist in Abbildung 2 dargestellt.

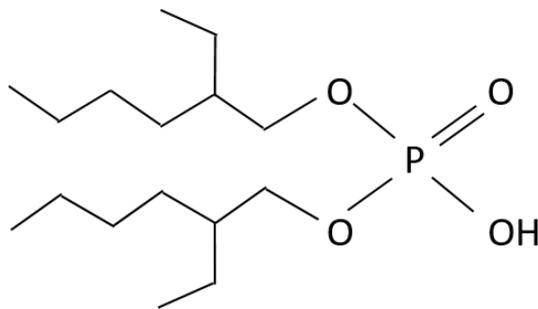


Abbildung 2: Schematische Darstellung der molekularen Struktur von DEHPA

Die Darstellung in Abbildung 2 zeigt DEHPA als Monomer. Darüber hinaus besitzen DEHPA-Moleküle die Fähigkeit, miteinander zu interagieren und unterschiedlich assoziierte Moleküle zu bilden [25]. Demnach kommen saure phosphororganische Extraktionsmittel in Lösungsmitteln, die für die Extraktion von Metallionen verwendet werden, gemäß Gleichung 7 in einer dimeren Form vor. Dazu zählt auch DEHPA [26, 27]. Das DEHPA-Monomer mit anhängendem Proton wird im Folgenden als HD dargestellt, das DEHPA-Dimer analog als $(HD)_2$.

$$2 \text{ HD}_{\text{org}} = (\text{HD})_{2,\text{org}}, \quad K_{\text{Dim}} = \frac{[(\text{HD})_{2,\text{org}}]}{[\text{HD}_{\text{org}}]^2} \quad 7$$

Die Dimerisierungskonstante (K_{dim}) variiert je nach verwendetem Lösungsmittel, beträgt jedoch für DEHPA Werte zwischen 3,95 und 4,89 [27]. Unter Berücksichtigung solch hoher Werte der Dimerisierungskonstante kann davon ausgegangen werden, dass in der organischen Phase etwa 98 % des Extraktionsmittels als Dimer vorliegen, wobei zwei starke Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet werden [26]. Die Wasserstoffbrückenbindungen befinden sich zwischen dem Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe und dem doppelt gebundenen Sauerstoffatom. Die Darstellung von DEHPA als Dimer ((DEHPA)₂) ist in Abbildung 3 dargestellt, wobei die Alkylgruppen verkürzt als Rest (R) bezeichnet werden. Zusätzlich ist nicht auszuschließen, dass DEHPA in kleinen Mengen auch als Tri- oder Tetramer vorliegt. Hinweise hierauf liefert neben dieser Arbeit auch die Arbeit von SCHARF [28].

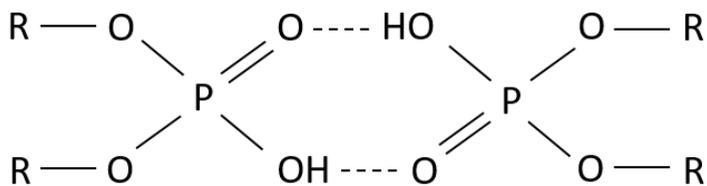
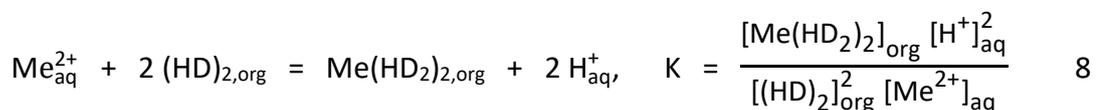


Abbildung 3: Schematische Darstellung der molekularen Struktur von DEHPA als Dimer

Aufgrund der Dimerisierung von sauren phosphororganischen Extraktionsmitteln wird angenommen, dass bei der Komplexbildung selbst das Extraktionsmittel nicht in dimerer, sondern in monomerer Form beteiligt ist [29, 30]. Als Beispiel bezieht sich nachstehende Gleichung 8 nach [26] auf zweifach positiv geladene Metallkationen. Nach der Extraktion befinden sich jedoch wiederum zwei Dimere am extrahierten Metallion.



Der bei einer solchen Reaktion gebildete Komplex hat die Struktur eines Addukts, bei dem bestimmte Plätze in der Koordinationssphäre eines zweiwertigen Kations von insgesamt vier Molekülen des Extraktionsmittels besetzt sind. Gleichzeitig bilden zwei von ihnen als Säureanionen polarisierte Kovalenzbindungen und die anderen beiden als nicht dissoziierte Moleküle koordinierte Bindungen über das Phosphoryl-Sauerstoffatom aus (siehe Abbildung 4) [25]. Nach [31] und [32] haben Komplexe von

zweiwertigen Kationen je nach Beladung eine tetraedrische oder oktaedrische Struktur. Es ist festzuhalten, dass phosphororganische Extraktionsmittel, die funktionelle Gruppen mit stark elektronenspendenden Sauerstoffatomen aufweisen, in der Lage sind, Komplexe unterschiedlicher Struktur zu bilden [33].

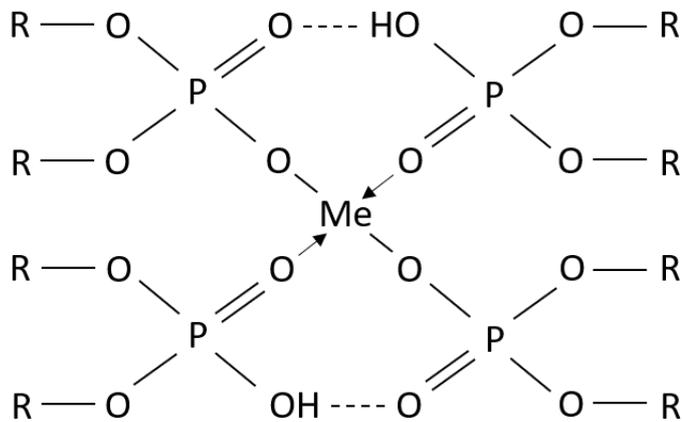


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Komplexes eines zweiwertigen Kations mit DEHPA des Typs $\text{MeD}_2(\text{HD})_2$ (nach [26])

Während der Extraktion wird der an der Hydroxylgruppe befindliche Wasserstoff abgegeben und an dieser Stelle ein zu extrahierendes Kation angelagert. Da DEHPA auch nach der Komplexierung als Dimer vorliegt, werden entsprechend der Ladung des Kations doppelt so viele DEHPA-Moleküle benötigt.

Die im DEHPA hauptsächlich enthaltene Verunreinigung ist 2-Ethylhexylphosphorsäure (im Folgenden als MEHPA bezeichnet). Bei MEHPA handelt es sich ebenfalls um eine organische Verbindung der Gruppe der Phosphorsäureester. Die Summenformel lautet $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{O}_4\text{P}$ und die molare Masse beträgt $210,21 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. [34] MEHPA besitzt im Gegensatz zu DEHPA nur eine Alkylkette (siehe Abbildung 5, links). Anstelle der Alkylkette befindet sich ein Wasserstoffatom. Damit besitzt MEHPA zwei Hydroxylgruppen. Die restliche Struktur gleicht der von DEHPA.

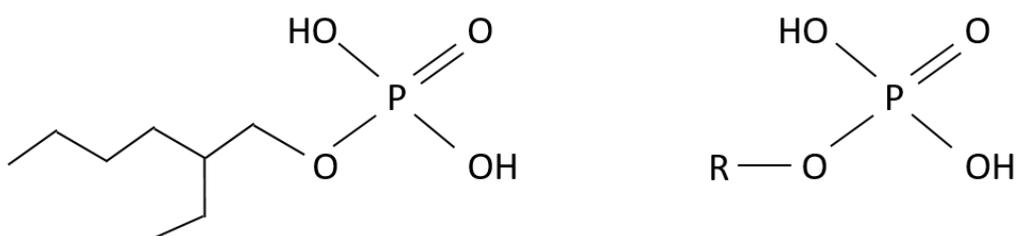


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Struktur von MEHPA; links mit Alkylkette und rechts als verkürzte Darstellung

2.3.2 Chemische Eigenschaften von Titan

Die am häufigsten eingenommene Oxidationsstufe von Titan in Verbindungen ist +4, seltener auch +3 und +2. Weiterhin sind auch Verbindungen bekannt, in denen Titan die Oxidationsstufe +1, 0, -1 oder -2 annimmt. Aufgrund der Verbindungen, in denen Titan eine der zuletzt genannten Oxidationsstufen einnimmt, haben diese keine Relevanz bezüglich dieser Arbeit. Dies gilt ebenso für das in saurer Lösung nicht stabile Titan der Oxidationsstufe +2. [4] Auch die Oxidationsstufe +6, in der Titan als Per-titanylion TiO_2^{2+} vorliegt, hat keine Bedeutung [35]. Das Hauptaugenmerk wird sich auf Titan der Oxidationsstufe +4 und ferner +3 richten. [4] Das Potentialdiagramm von Titan ist in Abbildung 6 dargestellt.

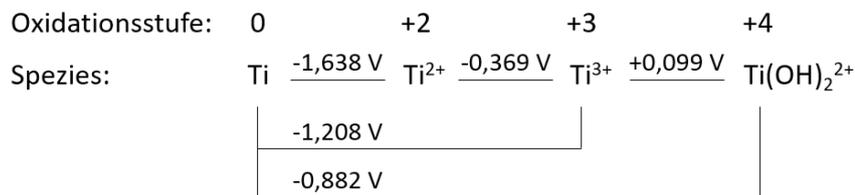


Abbildung 6: Potentialdiagramm von Titan bezüglich der Oxidationsstufen +4, +3, +2 und 0 bei einem pH-Wert von 0 (nach [4])

Dreiwertiges Titan liegt in saurer Lösung als violettes Hexahydrat $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (kurz Ti^{3+}) vor. Derartige Lösungen wirken schwach sauer gemäß Gleichung 9. [4]



Titan(III)-Lösungen können daher leicht zum vierwertigen Titan oxidiert werden und wirken selbst reduzierend, z. B. auf gelöst vorliegenden Sauerstoff (Gleichung 10). [4] Ebenso kann durch das molare Äquivalent von Fe(III) zu Ti(III) eine Oxidation zum vierwertigen Titan nach Gleichung 11 stattfinden. [36]



Die Instabilität von Ti(III) wird auch durch den Existenzbereich im POURBAIX-Diagramm (siehe Abbildung 7 auf der nachfolgenden Seite) deutlich. Demnach ist dreiwertiges Titan nur im stark sauren und unter reduzierenden Bedingungen stabil. Nach [35]

verläuft die Oxidation vom drei- zum vierwertigen Titan durch die alleinige Anwesenheit von Wasser gemäß Gleichung 12.



Es ist auffällig, dass [4] und [35] die Oxidation von Ti(III) zu unterschiedlich formulierten Ti(IV)-Spezies beschreiben (siehe Gleichung 10 und 12).

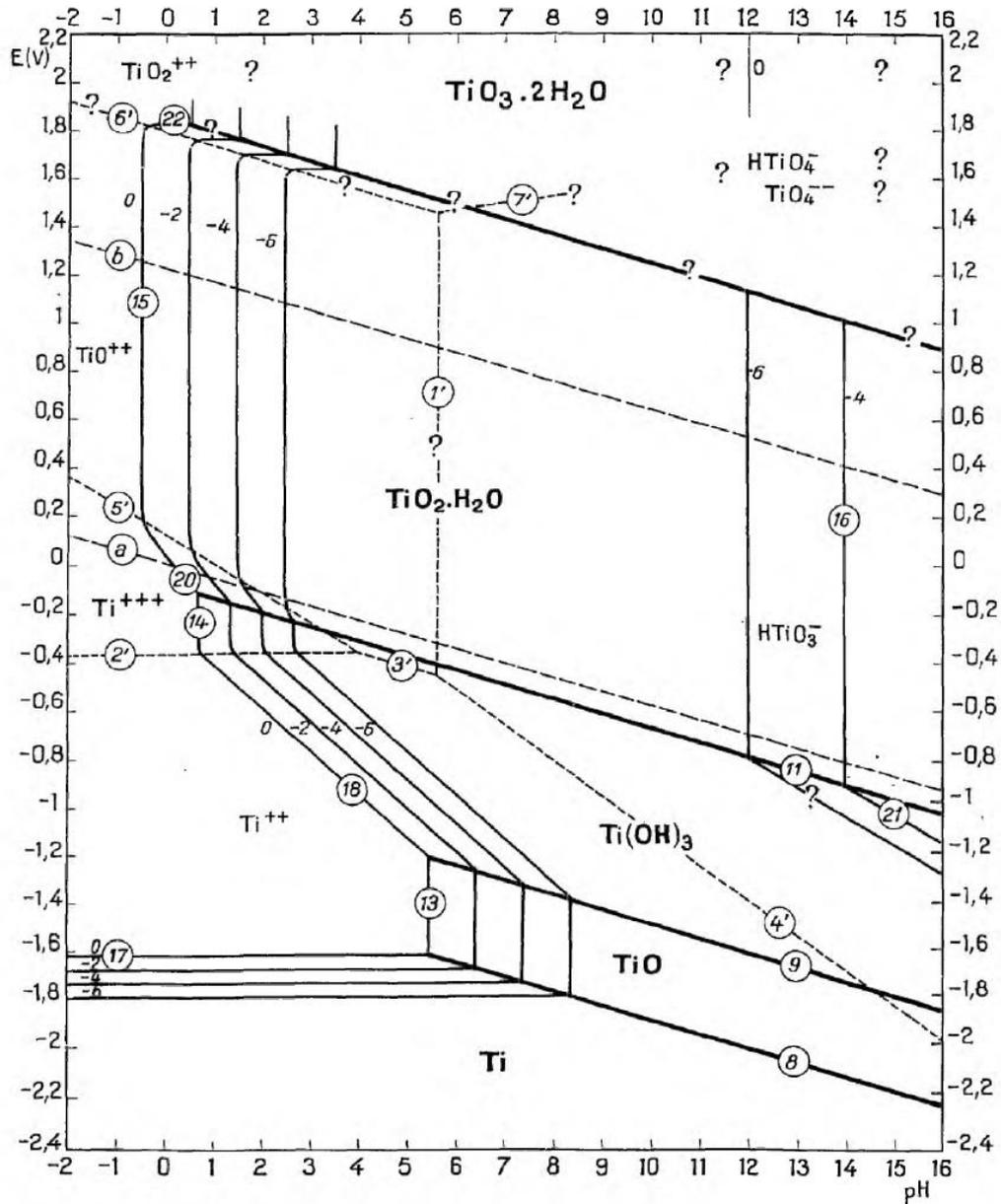


Abbildung 7: Potential-pH-Gleichgewichtsdiagramm für das System Titan-Wasser bei 25°C [35]

Vierwertiges Titan hingegen stellt die stabilste Oxidationsstufe dar [4]. Titan besitzt ein hohes Verhältnis von Ionenradius zu Ladung. Das bedeutet, dass die Ladung, bezogen auf den relativ kleinen Ionenradius von vierwertigem Titan sehr hoch ist. In Abhängigkeit der Koordinationszahl kann der Ionenradius bei gleicher Ionenladung von plus vier zwischen 56 bis 88 pm variieren [37]. Aufgrund dieser hohen Ladungsdichte können bevorzugt entgegengesetzt geladene Teilchen oder Moleküle ange-lagert und gleichzeitig schwächer gebundene Teilchen oder Moleküle verdrängt werden. Dies gilt auch für die Bildung von Komplexen.

Hinsichtlich des extrem hohen Ladungs-zu-Radius-Verhältnisses existiert kein freies Titan(IV)-Ion (kurz Ti^{4+}), auch nicht hydratisiert [9, 36, 38, 39]. Es liegt ausschließlich in Titan-Sauerstoff-Verbindungen vor. [9] Nach [35, 40-43] wird vierwertiges Titan als Titanylion TiO^{2+} beschrieben (siehe Abbildung 7 auf der vorhergehenden Seite). Dies wird durch [9] bestätigt und zusätzlich das hydratisierte Ion $TiO(OH)^+$ angeführt. Weiterhin wird das Vorliegen von vierwertigem Titan in saurer Lösung in Form der farblosen und hydratisierten Ionen $[Ti(OH)_2]^{2+}$ und $[Ti(OH)_3]^+$ genannt [4, 9]. Das direkte Vorliegen von TiO^{2+} -Ionen wird von [4] nicht erwähnt. Hingegen be-schreibt [9], dass TiO^{2+} -Ionen in pH-abhängigen Gleichgewichten mit den Ionen $[Ti(OH)_2]^{2+}$, $[Ti(OH)_3]^+$ und $TiO(OH)^+$ vorliegen. Das diskrete Vorliegen von Titanyl-ionen wird in der Literatur kontrovers diskutiert und ist demnach fraglich. Das im stark schwefelsauren vorliegende Gleichgewicht zwischen TiO^{2+} -Ionen und $[Ti(OH)_2]^{2+}$ -Ionen wird durch [38] nach Gleichung 13 beschrieben.



Weiterhin neigen nach [38] TiO^{2+} -Ionen und nach [44] $[Ti(OH)_2]^{2+}$ -Ionen bei pH-Werten $> 0,7$ nach Gleichung 14 und 15 zur Hydrolyse.



In sulfatsauren Lösungen können verschiedene Titankomplexe mit SO_4^{2-} - und HSO_4^- -Ionen zur Bildung einer Reihe von neutralen und anionischen Komplexen, abhängig

von der Sulfatkonzentration, führen. Die wichtigsten Spezies von Titan in sulfathaltigen Lösungen sind TiOSO_4 , $[\text{TiO}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$, $[\text{TiO}(\text{SO}_4)_4]^{6-}$, $\text{Ti}(\text{OH})_3\text{HSO}_4$ und $[\text{Ti}(\text{OH})_2\text{HSO}_4]^+$. [38, 41-43, 45] Über die Existenz von polymerisierten Titanspezies in wässrigen Sulfatmedien wird durch [46] und [47] berichtet. Die Polymerisation in sulfathaltigen Lösungen findet demnach nach Gleichung 16 und 17 statt.



Dabei ist die wahrscheinlichste Struktur der Dimere eine zyklische Zickzackanordnung, bei der die Titanatome durch Sauerstoffbrücken verbunden sind. [46, 47]

Titan(IV) bevorzugt im festen, aber auch gelösten Zustand die Koordinationszahl sechs [4, 36]. Damit ist die Anordnung oktaedrisch. Das bedeutet, dass ein Titanatom von beispielsweise sechs Sauerstoffatomen umgeben ist. Dies ist im TiO_2 der Fall. Im Titanylsulfat ($\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) liegen -Ti-O-Ti-O-Zickzackketten vor. Dabei vervollständigen SO_4^{2-} - und H_2O -Moleküle auch hier die Koordinationszahl sechs [4, 36].

Weiterhin ist die Koordinationszahl vier, das heißt eine tetraedrische Anordnung bekannt. Seltener sind auch die Koordinationszahlen fünf (trigonal-bipyramidaler Bau oder überlappt-trigonal-prismatischer Bau), sieben (pentagonal-bipyramidaler Bau) oder acht (dodekaedrischer Bau) bekannt. [4] Zum Erreichen der Koordinationszahl sind drei Mechanismen anzuführen. Durch Koordination mit anionischen organischen Liganden, durch Wechselwirkung mit Lewis-basischen Donormolekülen oder durch verbrückende Gruppen zwischen Titanatomen [9].

Bezüglich Verbindungen, an denen langkettige organische Moleküle beteiligt sind, werden hauptsächlich Tetraorganyle der allgemeinen Formel TiR_4 beobachtet [9, 4]. Demnach beträgt die Koordinationszahl vier und nicht sechs, was durch sterische Aspekte bedingt ist. Die in der Regel bestehende Titan-Sauerstoff-Bindung kann als Konkurrenzreaktion zur Koordination von organischen Molekülen und der Verbrückung durch OR-Gruppen angesehen werden [9].

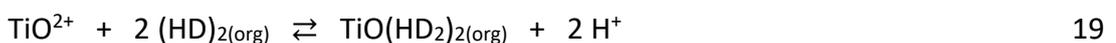
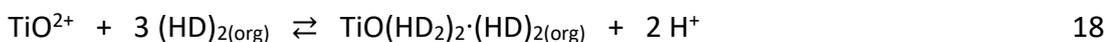
2.3.3 Solventextraktion von Titan

Extraktion aus schwefelsaurem Medium

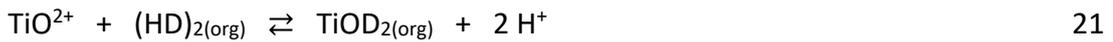
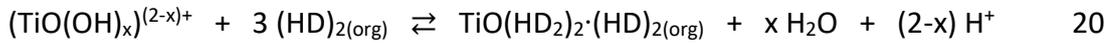
Untersuchungen an Titan(IV)-Lösungen mittels organischen Extraktionsmitteln sind bis dato rar. Explizit soll ein Überblick über den Stand der Wissenschaft bezüglich der Extraktion von Titan(IV) aus schwefelsauren Lösungen mittels Di-(2ethylhexyl)-phosphorsäure (kurz DEHPA) gegeben werden. Das DEHPA als Extraktionsmittel für kationisch vorliegende Ionen geeignet ist, konnte bereits durch [48-50] festgestellt werden. Zu den ersten Untersuchungen an Ti(IV)-Lösungen mittels DEHPA gehört die Arbeit von LONG et al. [51]. In fortführenden Arbeiten durch [52] wurde beschrieben, dass der Extraktionsgrad von Titan(IV) mit steigender Konzentration in wässriger Phase abnimmt. Dies wird als Hinweis darauf gedeutet, dass eine polymerisierende $[(TiO)^{2+}]_n$ -Spezies in der wässrigen Phase auftritt. Durch [53] zeigt sich eine Abnahme der Steigung des Extraktionsgrades bei steigendem pH-Wert. Für niedrige pH-Werte von 0,0 bis 1,5 ist die Steigung konstant, flacht jedoch im weiteren Verlauf ab und ist ab einem pH-Wert von 2,0 negativ.

Ein Gleichgewicht zwischen der organischen und der wässrigen Phase ist bezüglich der Extraktion von Titan(IV) bereits nach 15 Minuten erreicht. Der Verteilungskoeffizient nimmt bis zu einer 5 M schwefelsauren Lösung konstant ab. Das heißt, dass bei Säurekonzentrationen < 5 M Schwefelsäure Titan(IV) gut von der Organik extrahiert werden kann. Bei einer Überschreitung dieser Konzentration verbleibt Titan(IV) vornehmlich in der wässrigen Phase. [39] In den aufgeführten Gleichungen wird DEHPA im Folgenden mit HD abgekürzt. Dabei steht das D als Kürzel für DEHPA und das H explizit für das abzugebende Proton. HD entspricht einem DEHPA-Monomer und $(HD)_2$ demnach dem DEHPA-Dimer.

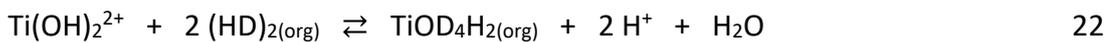
Bei niedrigen Beladungen ($< 0,05$ mol/L) erfolgt die Extraktion gemäß [53] nach Gleichung 18, wohingegen [54] die Extraktion ohne die Anhaftung eines zusätzlichen $(HD)_2$ nach Gleichung 19 beschreibt.



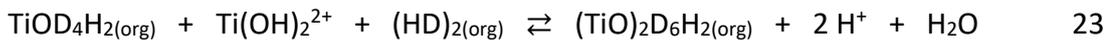
Bei h"oheren Titanbeladungen in der organischen Phase k"onnen Spezies wie $\text{TiO}(\text{HD}_2)_2$, $\text{TiO}\cdot\text{HD}_2\cdot\text{D}$, TiOD_2 oder $(\text{TiOD}_2)_3$ gebildet werden. Bei pH-Werten $> 0,7$ kann die hydrolysierte Spezies nach Gleichung 20 extrahiert werden [53]. Hingegen beschreibt [54] die Extraktion bei h"oheren Titanbeladungen nach Gleichung 21.



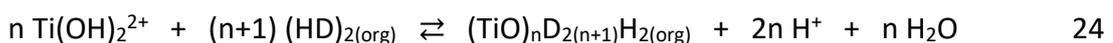
Nach [39] ist das Titanylion TiO^{2+} weder in L"osungen noch in kristallinen Salzen existent. Als vorherrschende Titanspezies in verd"unnten w"assrigen L"osungen von Titansalzen wird demnach im Allgemeinen $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (kurz $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$) angesehen. Die Ionenaustauschreaktion kann nach Gleichung 22 beschrieben werden.



Bei konstanter Acidit"at zeigt sich, dass Gleichung 22 bei Schwefels"aurekonzentrationen $< 0,3$ mol/L nicht erf"ullt ist. Daher wird durch [39] im Folgenden postuliert, dass der Extraktion nach Gleichung 22 zus"atzlich eine Folgereaktion zugrunde liegt und die Bildung einer polymeren Spezies nach Gleichung 23 beinhaltet:

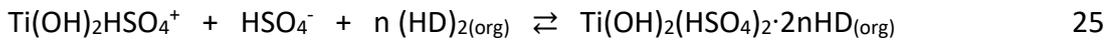


Dementsprechend scheint es, dass die Erh"ohung der Titankonzentration in der organischen Phase die Bildung eines polymeren Titan(IV)-DEHPA-Komplexes mit sich bringt. Daher beschreibt die folgende allgemeine Gleichung 24, ausgedr"uckt als Ionenaustauschreaktion, die die Bildung polymerer Spezies beinhaltet, die Extraktion von Titan(IV) aus Schwefels"aurel"osungen bei niedrigen Acidit"aten durch DEHPA wie folgt. [39]

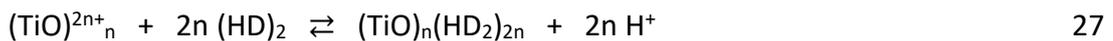


Bei hoher Acidit"at der w"assrigen Phase existieren Spezies wie $\text{Ti}(\text{OH})_3\text{HSO}_4$ und $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{HSO}_4^+$ [38]. Wenn angenommen wird, dass die Extraktion in Kombination von n Molek"ulen des DEHPA-Dimers $(\text{HD})_2$ stattfindet, das als Monomereinheiten mit der

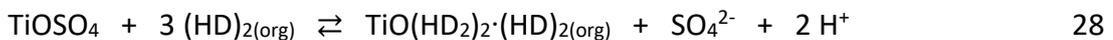
Titanspezies durch eine Solvatisierungsreaktion verbunden ist [39], kann dieser Prozess nach Gleichung 25 beschrieben werden.



Chemische Analysen und Infrarotspektroskopie unterstützten die Vermutung, dass der Komplex $\text{Ti(OH)}_2(\text{HSO}_4)_2 \cdot 2\text{HD}$ bei der Extraktion bei hohen Aciditäten gebildet wird. Zusätzlich konnten durch [52, 53, 55] oligomere polynukleare Titankomplexe gezeigt werden, bei denen HD_2^- und D_2^{2-} als Liganden gemäß Gleichung 26 und 27 fungieren. Ebenso konnten durch die Beobachtungen von [56] von polymerisierten TiO^{2+} -Spezies berichtet werden. Dabei wird in keiner der Quellen auf den pH-Wert der Lösung oder die Titankonzentration eingegangen.



Die Extraktion von TiOSO_4 -Spezies erfolgt durch Freigabe der Sulfatgruppe nach Gleichung 28 [53].



Nach [57] ist der Beleg für die Existenz von TiOSO_4 im schwefelsauren System, das in 0,1-8,0 mol/L schwefelsauren Medien neben TiOSO_4 allmählich auch $[\text{TiO}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ und $[\text{TiO}(\text{SO}_4)_3]^{4-}$ gebildet werden. Ebenso konnten Mehर्सulfatkomplexe gezeigt werden [58]. Nach [39] steigt der Verteilungskoeffizient mit zunehmender Temperatur dahingehend, dass weniger Titan von der organischen Phase extrahiert wird.

Die unterschiedlichen Annahmen über die Existenz von Titan(IV) in schwefelsauren Lösungen wird auch Anhand der Quellen bezüglich der Extraktion durch DEHPA deutlich. So nehmen [53] und [54] die Existenz von Titanylionen als gegeben an und formulieren entsprechend Gleichung 18 bis 21. [39] hingegen lehnt eine Existenz von Titanylionen ab und formuliert entsprechend Gleichung 22 und 23. Grundlegend basieren diese Formulierungen, wenn auch von verschiedenen Titan(IV)-Spezies ausgehend, auf ähnlichen Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Extraktion von Titan(IV).

Extraktion aus salzsaurem Medium

Aus Mangel an Literatur zur Extraktion von Ti(IV) aus schwefelsauren Lösungen, sollen nachfolgende Quellen bezüglich der Extraktion von Ti(IV) aus salzsauren Lösungen herangezogen werden. Zum einen unterbreiten diese Quellen Annahmen zur Komplexierung von Titan durch DEHPA. Zum anderen wird auf das Extraktionsverhalten von MEHPA eingegangen. Ebenfalls lassen diese Annahmen Bezüge zu den in dieser Arbeit ermittelten Ergebnissen zu.

Es wurde festgestellt, dass MEHPA Titan drei Größenordnungen effizienter extrahiert als DEHPA. Die Effizienz der Extraktion durch MEHPA ist nicht abhängig von der Säurekonzentration in der wässrigen Phase im Bereich von 0,1-8,8 mol/L. In der Regel beträgt das Verhältnis von Titan zu MEHPA im Komplex 1:2. Dabei kommt es entweder zur Bildung von sechs- (oder achtfach) koordinierten, zweizähligen und hydratisierten Ti(IV)-(MEHPA)₂-Komplexen oder zur Bildung von dreizähligen sechs- (oder achtfach) koordinierten Komplexen. Ti(IV)-(MEHPA)₂-Komplexe sind nach [59] farblos. Durch die Bildung von hydratisierten oder solvatisierten Titan-MEHPA-Komplexionen kann es zu einer langsamen Folgereaktion mit DEHPA unter der Bildung des Komplexes von Titan zu MEHPA zu DEHPA von 1:1:2 kommen. Dieser Komplex ist gelb. [59] MEHPA ist immer in einem niedrigen Gehalt in kommerziell erhältlichem DEHPA enthalten und kann auch durch säurekatalysierte Hydrolyse [48] während der Extraktion gebildet werden. Aufgrund von UV-spektroskopischen Untersuchungen wird vermutet, dass es zur Bildung von sechsfach koordinierten Ti(IV)-MEHPA-Komplexen (siehe Abbildung 8) kommt. Abhängig von der Säurekonzentration ist auch eine Achtfachkoordinierung möglich. [59] Auf die Bildung von Komplexen, an denen MEHPA und DEHPA beteiligt ist, wird nicht näher eingegangen, da diese nur eine untergeordnete Rolle spielen.

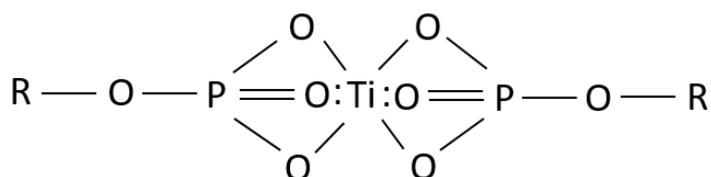


Abbildung 8: Sechsfach koordinierter Titan-MEHPA-Komplex (nach [59])

Hinsichtlich der Extraktion von vierwertigem Titan zeigen die meisten phosphororganischen Extraktionsmittel, einschließlic DEHPA, eine doppelt so hohe Abhängigkeit von der Säurekonzentration der wässrigen Phase [60]. Titan wird durch DEHPA effektiv bei niedrigen ($\leq 0,1$ mol/L) und hohen ($\geq 37,5$ mol/L) Säurekonzentrationen aus der wässrigen Phase extrahiert. Bei niedrigen Aciditäten wird die Bildung des sechs- (oder achtfach) koordinierten hydratisierten einzähnigen Komplexes $Ti(DEHPA)_4 \cdot 2H_2O$ (oder $4 H_2O$) vorgeschlagen. Durch Alterung der beladenen, zunächst oft farblosen organischen Phase kommt es zur Dehydratisierung und folglich zur Vergilbung. In Folge der Vergilbungserscheinung wird die Bildung von sechs- (oder achtfach-) koordinierten zweizähnigen $Ti(DEHPA)_4$ -Komplexen vorgeschlagen. Bei hohen Aciditäten kann es bereits während des Mischens der Phasen zur Bildung des dehydratisierten Komplexes kommen. [59]

Nach [59] wird als dominierender Extraktionsmechanismus nur der Kationenaustausch mit Bildung des $Ti(DEHPA)_4$ -Komplexes angesehen. Diese Annahme wird durch die meisten Quellen gestützt [52, 53, 55, 61, 62]. Weitere Quellen hingegen geben an, die Extraktion sei durch einen neutralen Komplexbildungsmechanismus durch die charakteristische Phosphorylgruppe ($:P=O$) geprägt. [63, 64]

Während der Extraktion durch DEHPA kommt es zur Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen dem Titanatom und der Phosphorylgruppe des DEHPA-Moleküls. Dies erklärt die unerwartete Vergilbung der organischen Phase nach einer Vermischungsdauer von fünf Minuten bei mittleren Säurestärken (0,5 - 4,0 mol/L) der wässrigen Lösung. Allgemein reagieren $Ti(IV)$ -Spezies (I) mit DEHPA (D) gemäß Gleichung 29. [59]



Ähnlich wie bei Titan-MEHPA-Systemen, ist bei Titan-DEHPA-Systemen die effektive Verteilung von Titan(IV) in der organischen Phase dafür verantwortlich, dass sechsfach koordinierte Komplexe von $Ti(DEHPA)_4$ gebildet werden (siehe Abbildung 9 auf der nachfolgenden Seite). Dies betrifft einzähnige, hydratisierte Komplexe bei niedrigen Säuregehalten der wässrigen Phase (0,001 - 0,01 mol/L) und zweizähnige Komplexe bei hohen Säuregehalten in der wässrigen Phase (8,0 - 11,0 mol/L). Ebenfalls ist

die Extraktion aus wässrigen Lösungen des Säuregehaltes $< 0,001$ oder $> 11,0$ mol/L unter Bildung von achtfach koordinierten Ti-DEHPA Komplexen möglich. [59]

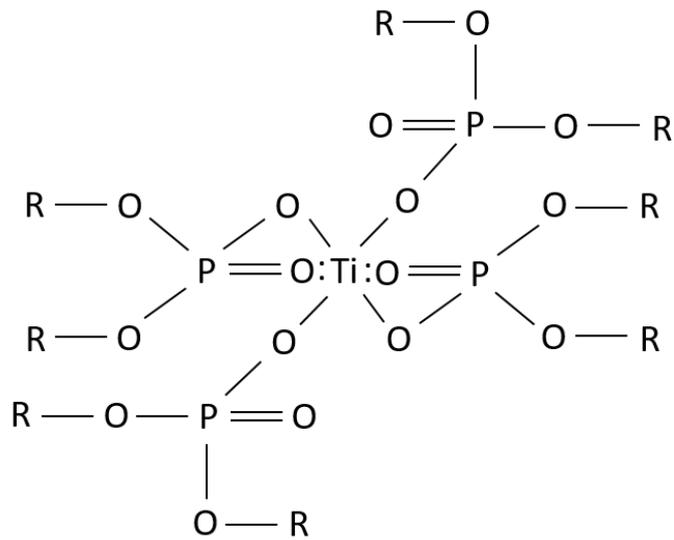


Abbildung 9: Sechsfach koordinierter Titan-DEHPA-Komplex (nach [59])

3 Präzisierung der Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit gliedert sich im Wesentlichen in zwei Schwerpunkte. Zum einen der Entwicklung und Optimierung eines Verfahrens zur Gewinnung von Titan aus einem Rückstand der Pigmentindustrie. Da Vanadium ebenfalls ein zu gewinnendes Wertmetall darstellt, wird das Ausbringen von Vanadium bezüglich des entwickelten Prozesses zusätzlich beschrieben. Zunächst wird das zu verarbeitende Material mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (kurz ICP-OES, engl. *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*) und Röntgenpulverdiffraktometrie (kurz PXRD, engl. *powder x-ray diffraction*) auf die quantitative Zusammensetzung und die Phasenzusammensetzung untersucht. Das Ziel der Verarbeitung des Materials besteht darin, das zu etwa 2 Ma.-% enthaltene Titan zurückzugewinnen. Nach einer hydrometallurgischen Abtrennung des Hauptbestandteils Eisen durch Fällung ist eine Solventextraktion für die Gewinnung des Titans nötig. Nach Untersuchung verschiedener Extraktionsmittel stellt DEHPA das für die Solventextraktion von Titan bevorzugte Extraktionsmittel dar. Als Lösungsmittel für den optimalen Gebrauch von DEHPA wird Kerosin verwendet. Das Hauptaugenmerk des Prozesses liegt darauf, eine effiziente Abtrennung von Titan reproduzierbar zu gewährleisten und den dafür idealen Arbeitspunkt zu ermitteln.

Zum anderen befasst sich diese Arbeit im Kern damit, das Extraktionsverhalten von Titan und die metallorganische Beschaffenheit von Titan-DEHPA-Komplexen näher zu ergründen. Grundlage dieser Untersuchungen liefern umfangreiche nasschemische Versuchsreihen zum Extraktionsverhalten von Titan. Zusätzlich werden strukturrelevante Analysemethoden zur näheren Untersuchung herangezogen. Im Rahmen dieser Arbeit werden die organischen Phasen, die unter anderem mit Titan beladen sind, mittels Kernspinresonanzspektroskopie (kurz NMR-Spektroskopie, engl. *nuclear magnetic resonance spectroscopy*) und Graphitmatrix-unterstützter Laser-Desorption/Ionisations Massenspektrometrie (kurz GALDI-MS, engl. *graphite assisted laser desorption/ionization mass spectrometry*) untersucht. Durch diese Verfahren sollen zusätzlich Hinweise auf das Extraktionsverhalten von Titan erbracht und Auskunft über metallorganische Titan-DEHPA-Verbindungen geliefert werden. Daraus resultierend wird ein schematischer Strukturvorschlag für Titan mit DEHPA unterbreitet.

4 Charakterisierung des verwendeten Einsatzmaterials

Rein optisch handelt es sich um ein hellgelbes, schwach feuchtes, geruchsloses Material (siehe Abbildung 10). Alle Untersuchungen zur Charakterisierung des Materials, als auch alle Versuche zur Verarbeitung, wurden nach einer Homogenisierung durchgeführt.



Abbildung 10: Titan- und vanadiumhaltiges Einsatzmaterial aus der Pigmentindustrie

Die quantitative Bestimmung der enthaltenen Elemente erfolgte nasschemisch mittels ICP-OES (optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma). Da die Verarbeitung des Materials auf nasschemischem Wege erfolgt, ist die quantitative Analyse mittels ICP-OES zielführend. Bedingt durch die Erzeugung des Materials ist es stark mit Schwefelsäure behaftet. Die quantitative Zusammensetzung des Einsatzmaterials ist in Tabelle 1 einzusehen.

Tabelle 1: Quantitative chemische Zusammensetzung des Einsatzmaterials

Element	Ma.-%	Element	Ma.-%
Ca	0,08	Mn	0,29
Cr	0,02	Si	0,01
Fe	15,36	Ti	1,81
Mg	2,32	V	0,25

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass Eisen mit rund 15 Ma.-% den größten Anteil des Materials darstellt. Titan stellt mengenmäßig mit etwa 1,8 Ma.-% nach Magnesium den dritthöchsten Anteil dar. Vanadium ist zu einem viertel Ma.-% enthalten.

Insgesamt beträgt der Anteil der in Tabelle 1 aufgeführten Elemente 20,14 Ma.-%. Die übrigen rund 80 Ma.-% stellen zum einen Sulfat, mit welchem die aufgeführten Elemente durchweg koordiniert sind und zum anderen prozessbedingt anhaftende Schwefelsäure dar.

Es muss selbst nach der Trocknung des stark schwefelsäurehaltigen Materials davon ausgegangen werden, dass bei einer quantitativen Analyse mittels RFA (Röntgenfluoreszenzanalyse) Kleinstmengen an Schwefelsäuredampf freigesetzt werden. Diese würden zu Schäden des Analysegerätes führen. Daher wurde von einer zusätzlichen quantitativen Bestimmung mittels RFA abgesehen.

Aufgrund der Feuchte des Materials, die hauptsächlich durch die Anhaftungen von Schwefelsäure bedingt ist, ist ein Feuchtigkeitsverlust bei einer Lagerung bei Raumtemperatur über einen langen Zeitraum zu vernachlässigen. Die hygroskopischen Schwefelsäureanhaftungen stehen demnach mit dem daran anhaftenden Wasser im Gleichgewicht. Dies wurde durch zahlreiche Startanalysen bestätigt.

Das Einsatzmaterial wurde zusätzlich mittels PXRD (Röntgenpulverdiffraktometrie) bezüglich vorhandener Kristallphasen untersucht. Dabei ist Eisen als $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ und $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{HSO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ nachweisbar. Die Nachweisgrenze für Stoffe liegt bei diesem Verfahren bei > 3 Ma.-%. Daher sind die Analysedaten für alle anderen Elemente lediglich als Hinweis zu interpretieren. Diesen Daten kann entnommen werden, dass alle weiteren im Material enthaltenen Elemente ebenfalls Sulfat-koordiniert vorliegen. Dies wurde anhand der Übereinstimmung mit der verwendeten PXRD-Datenbank festgestellt. Bezüglich des Datenbankabgleichs deuten die Analysenergebnisse im Speziellen für Titan auf das Vorliegen von TiOSO_4 hin. Untergeordnet ist ebenfalls ein Hinweis auf $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ gegeben. Auf die Darstellung der Titanspektren wird verzichtet, da aufgrund der geringen Gehalte als auch der hohen überlagernden Peaks der Eisen(II)- und Eisen(III)-Sulfate die Peaks der Titansulfate als auch der anderen Metallsulfate überdeckt werden. Die entsprechenden Spektren bezüglich der beiden ermittelten Titansulfate sind im Anhang A auf Seite 108 dargestellt. Abbildung 11 zeigt das PXRD-Gesamtspektrum des Materials und die Spektren der drei ermittelten Eisenphasen.

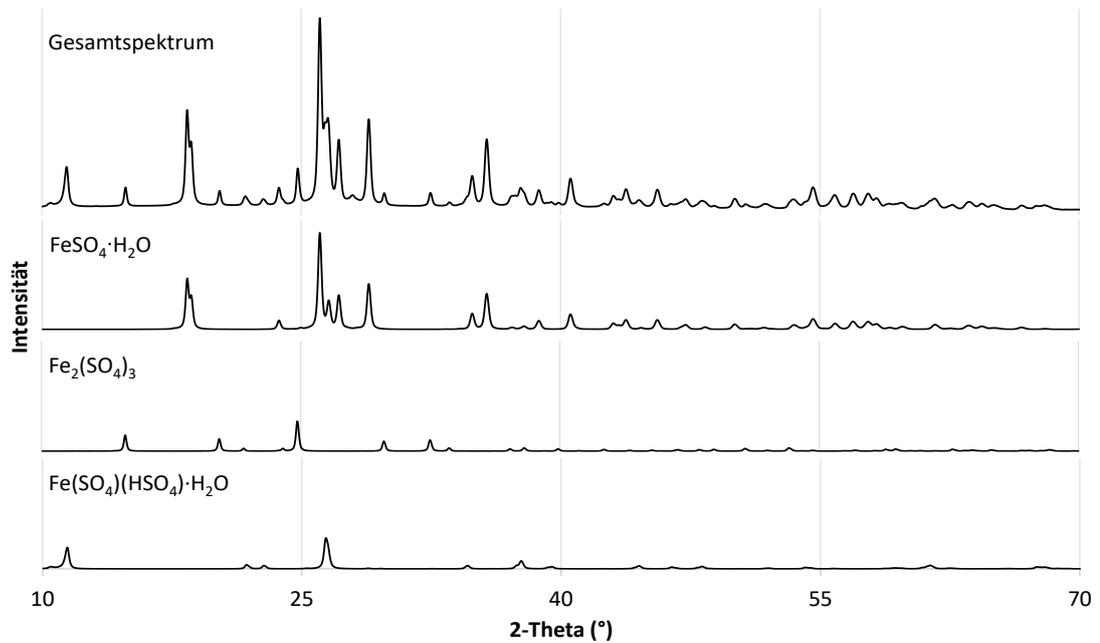


Abbildung 11: PXRD-Spektrum des Einsatzmaterials sowie der enthaltenen Eisensulfate

Das Löslichkeitsverhalten aller enthaltenen Elemente ist als ähnlich einzustufen (siehe Abbildung 12). Dies stützt die Ergebnisse der PXRD-Untersuchungen dahingehend, dass die enthaltenen Sulfate ein nahezu identisches Löslichkeitsverhalten aufweisen. Lediglich Calcium zeigt bei den ersten beiden Proben, die nach einer respektive zwei Minuten genommen wurden, einen höheren gelösten prozentualen Anteil auf.

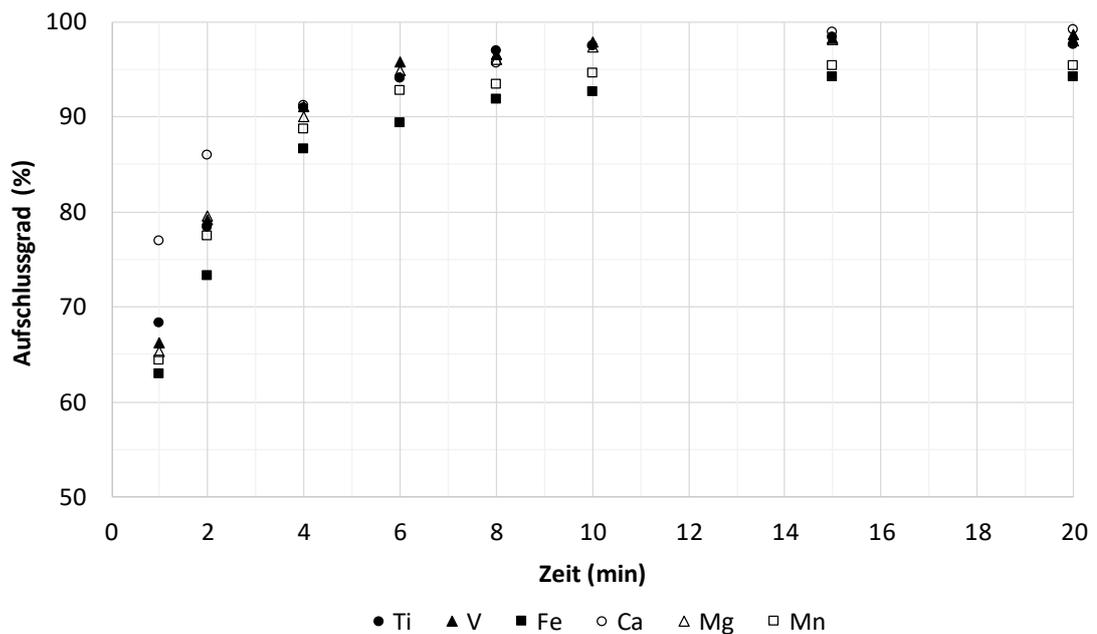


Abbildung 12: Prozentual gelöster Anteil der im Einsatzmaterial enthaltenen Elemente in Abhängigkeit von der Zeit

5 Titanrückgewinnung aus Rückständen der TiO₂-Produktion

In diesem Kapitel wird das Verfahren zur Verarbeitung des titan- und vanadiumhaltigen Materials beschrieben. Der Fokus richtet sich dabei auf die Gewinnung von Titan, genauer auf das Verhalten während der Solventextraktion. Zusätzlich wird das Ausbringen des Wertmetalls Vanadium betrachtet. Alle Versuche bezüglich des Verfahrens wurden im Labormaßstab durchgeführt und bilden die Grundlage für ein Upscaling in den Pilotmaßstab. Es wird daher an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass der entwickelte Prozess so industrienah wie möglich ausgelegt wurde. Das bedeutet, dass Prozessschritte, Energieaufwand und Chemikalieneinsatz so gering wie möglich gehalten wurden bei gleichzeitig möglichst hoher Effizienz.

Das Verfahren gliedert sich in zwei wesentliche Prozessschritte. Zunächst finden das Lösen des Materials und anschließend das Abtrennen des Großteils des Eisens durch Fällung statt. Im zweiten Schritt erfolgt eine gezielte Trennung der enthaltenen Elemente Titan, Vanadium und Eisen mittels Solventextraktion.

5.1 Teil I: Löse- und Fällungsverfahren

Zunächst wird das Material in einem ersten Schritt unter Zugabe von Wasser gelöst. Das Feststoff-Flüssigkeitsverhältnis soll dabei 400 g/L betragen. Bei höheren Feststoffkonzentrationen kommt es zu ungewollten Ausfallerscheinungen von grünem Eisen(II)-sulfat. Dies ist insofern problematisch, da es dadurch zur Bildung von Eisen(II)-sulfatkristallen auf und in den Filteranlagen kommt und somit der Prozess negativ beeinflusst wird. Das vollständige Lösen des Materials ist nach 15 Minuten erreicht. Ein selektiver Löseprozess ist nicht möglich. Alle im Material enthaltenen Elemente liegen als Sulfat vor und weisen einen nahezu identischen Aufschlussgrad in Abhängigkeit von der Zeit auf. Aufgrund der Schwefelsäureanhaftungen stellt sich während des Lösens eine Säurekonzentration von 115-130 g/L ein. Zusätzlich ist der sich einstellende pH-Wert hinreichend niedrig, um unkontrollierte Ausfallerscheinungen zu vermeiden [35]. Das Hinzufügen von Schwefelsäure ist nicht nötig. Vor der

gezielten Fällung werden die festen und unlöslichen Bestandteile abgetrennt. Diese wurden mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (kurz EDX, engl. *energy dispersive x-ray spectroscopy*) untersucht. Dabei handelt es sich um Schwefel, Kohle und Pyrit (FeS₂) (siehe Abbildung 13).



Abbildung 13: Filtrerrückstand der unlöslichen Bestandteile von Sulfafer

Die Abtrennung geschieht mittels einer Filternutsche, in der ein Filterpapier mit einer Porengröße von 3-5 µm eingelegt ist. Die festen Bestandteile werden während der Filtration vollständig zurückgehalten und verbleiben auf dem Filterpapier. Durchschnittlich beläuft sich der zurückgehaltene Feststoffanteil auf 4,5 Ma.-% des eingesetzten Materials. Die erhaltene schwefelsaure Lösung ist nach der Filtration klar und von kräftig grüner Farbe (siehe Abbildung 14).



Abbildung 14: Tiefgrüne klare Lösung nach der Filtration

Im nächsten Schritt erfolgt die Zugabe von Natronlauge zur Anhebung des pH-Wertes auf 3,8 bis 4,0. Somit ist es möglich, einen Großteil der enthaltenen Störelemente, wobei sich der Fokus auf das hauptsächlich enthaltene Element Eisen richtet, über die Lösung abzutrennen. Eisen kann bei einem pH-Wert von 3,8 bis 4,0 gut über die Lösung abgetrennt werden, da es überwiegend zweiwertig vorliegt. Zusätzlich werden die Elemente Calcium, Magnesium und Mangan nahezu vollständig in der Lösung gehalten. Der Filterkuchen (siehe Abbildung 15) kann über eine Filternutsche separiert und vom Filter getrennt werden. Dieser besteht nahezu ausschließlich aus Titan, Vanadium und dreiwertigem Eisen.



Abbildung 15: Abfiltrierter titan-, vanadium- und eisenhaltiger Niederschlag nach Anheben des pH-Wertes

Unter Zugabe einer verdünnten schwefelsauren Lösung kann der gebildete Filterkuchen gelöst werden. Das Volumen entspricht dabei der gleichen Menge an Wasser, die zu Beginn zum Lösen des Materials verwendet wurde. Die Säurekonzentration beträgt 100 g/L. Somit wird eine klare Lösung erzeugt, in der hauptsächlich die Elemente Titan, Vanadium und Eisen enthalten sind. Dabei entspricht die Konzentration des enthaltenen Eisens in etwa der des Titans. Tabelle 2 zeigt die Konzentration der enthaltenen Elemente vor und nach der Fällung.

Tabelle 2: Konzentration der in Lösung enthaltenen Elemente vor und nach der Fällung

Element	Zu Beginn in Lösung	Nach Lösen des Rückstands
	Konzentration (g/L)	
Ca	0,26	0,01
Mg	7,88	0,18
Mn	0,97	0,03
Fe	51,42	5,18
Ti	6,17	5,48
V	0,97	0,96

Der sich einstellende pH-Wert wird durch die zum Lösen verwendete Menge an Schwefelsäure bestimmt und sollte etwa 0,6 betragen. Bei diesem pH-Wert kann Titan am effizientesten und bevorzugt gegenüber den noch enthaltenen Elementen extrahiert werden. Dies widerspricht der Annahme, dreiwertiges Eisen müsse aufgrund seiner vermeintlich höheren Ladung bevorzugt extrahiert werden. Eine detaillierte Betrachtung dieses Sachverhaltes erfolgt in Kapitel 6.2.

Die Einstellung des pH-Wertes beim Lösen des Filterkuchens ist von großer Bedeutung, da dieser maßgeblich das Extraktionsverhalten aller in der Lösung enthaltenen Elemente bestimmt. Ist der pH-Wert zu hoch ($> 0,6$), werden zunehmend mehr Eisenionen extrahiert. Ist der pH-Wert zu niedrig ($< 0,6$), sinkt der Extraktionsgrad von Titan ab.

5.2 Teil II: Solventextraktion

Für alle durchgeführten Versuche wurde DEHPA (Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure) der Firma Alfa Aesar GmbH und Co KG verwendet (Chargenr. P14C038). Die Reinheit beträgt laut Hersteller $\geq 95\%$. Dem beiliegenden Analysezertifikat zufolge beläuft sich die genaue DEHPA-Konzentration dieser Charge auf 96,2 %. Zusätzlich sind laut Analyse 1,8 % MEHPA (2-Ethylhexylphosphorsäure) enthalten [65]. Eine Angabe zu den übrigen 2,0 % wird nicht gemacht. Als Lösungsmittel wird für alle Versuche Kerosin verwendet. Das verwendete Kerosin ist ebenfalls von der Firma Alfa Aesar GmbH und Co KG.

In diesem Kapitel wird ausschließlich Bezug auf die aus dem *industriellen Ausgangsmaterial* erzeugte schwefelsaure Lösung genommen. Die Startkonzentration der in der schwefelsauren Lösung enthaltenen Elemente ist in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Konzentration der in der schwefelsauren Lösung enthaltenen Elemente

Element	Konzentration (g/L)
Ca	0,01
Mg	0,18
Mn	0,03
Fe	5,18
Ti	5,48
V	0,96

Die enthaltenen Elemente Titan, Vanadium und Eisen stellen mengenmäßig den Großteil der in der industriellen Lösung enthaltenen Elemente dar. Die zusätzlich enthaltenen Elemente Calcium, Magnesium und Mangan sind nur in geringen Konzentrationen enthalten. Im industriellen Maßstab können sich diese Elemente über eine Vielzahl von Extraktionsvorgängen anreichern. Im Labormaßstab konnten jedoch keine Störeffekte diesbezüglich festgestellt werden. Somit wird das Mischsystem als Dreistoffsystem der hauptsächlich enthaltenen Elemente Titan, Vanadium und Eisen definiert.

Für die Solventextraktion werden die Versuchsparameter nach gängiger Untersuchung wie folgt gewählt. Die Konzentration von DEHPA in der organischen Phase

beträgt 20 %. Geringere Konzentrationen sind nicht ausreichend, um Titan zum Großteil zu extrahieren. Höhere Konzentrationen hingegen steigern den Extraktionsgrad nur noch um wenige Prozent. Zusätzlich wird auch vermehrt Eisen extrahiert. Der pH-Wert beträgt 0,6. Das korrekte Einstellen dieses Parameters hat hohen Einfluss auf das Extraktionsverhalten von Titan. Ein niedrigerer pH-Wert führt zu erheblich niedrigeren Extraktionsgraden, wohingegen ein erhöhter pH-Wert die Mitextraktion von Vanadium und Eisen begünstigt. Die Versuchsdauer beträgt 30 Minuten. Es konnte festgestellt werden, dass nach dieser Zeit keine weitere Erhöhung des Extraktionsgrades von Titan eintritt. Ebenfalls ist die Mitextraktion von Vanadium und Eisen im unteren einstelligen Prozentbereich. Das Verhältnis von wässriger zu organischer Phase beträgt 1:1 bei einem Gesamtvolumen von 50 mL und die Rührgeschwindigkeit 450 U/min. Erst ab einer Rührgeschwindigkeit von 400-420 U/min kann eine gute Durchmischung erreicht werden, sodass im gesamten Becherglas eine homogene Lösung erzeugt wird. Niedrigere Drehzahlen führen dazu, dass die organische Phase nur in Teilen mit der wässrigen vermischt wird. Unzureichende Extraktionsgrade sind die Folge. Alle Versuche werden bei Raumtemperatur (23°C) durchgeführt. Versuche bei höheren Temperaturen führen zu niedrigeren Extraktionsgraden. Dies kann auch durch [39] bestätigt werden.

Als Ergebnis der Solventextraktion stellt sich heraus, dass nahezu ausschließlich Titan extrahiert wird. Der Extraktionsgrad beträgt dabei 89 %. Eisen wird zu lediglich 2 % und Vanadium zu knapp 1 % mitextrahiert. Alle anderen Elemente wurden nicht messbar mitextrahiert. Aufgrund der Tatsache, dass es beim Anheben des pH-Wertes der Reallösung > 1,0 zu Eintrübungserscheinungen kommt, wird der pH-Wert nur bis zu einem Wert von 0,9 untersucht. Die Extraktionsversuche an der Reallösung in Abhängigkeit vom pH-Wert zeigen, dass nahezu unabhängig vom gewählten pH-Wert mit hoher Präferenz Titan gegenüber allen anderen sich in Lösung befindlichen Kationen extrahiert wird. Abbildung 16 zeigt auf der nachfolgenden Seite das Zweiphasengemisch von organischer Phase (oben) und wässriger Phase (unten) vor, während und nach dem Extraktionsversuch.

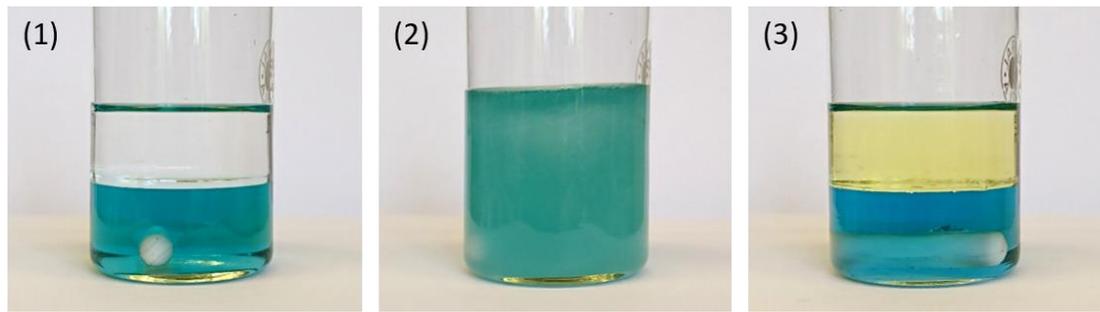


Abbildung 16: Darstellung des Zweiphasengemisches vor (1), während (2) und nach dem Experiment (3). Oben befindet sich die organische, unten die wässrige Phase.

Nach Beendigung der Extraktion wird der Rührfisch entnommen und das Zweiphasengemisch in einen Scheidetrichter überführt, sodass der Absetzvorgang stattfinden kann. Für gewöhnlich ist dieser nach bereits fünf bis zehn Minuten vollständig abgeschlossen, sodass die sich unten befindliche wässrige Phase abgetrennt werden kann. Bevor die wässrige Phase in das Auffanggefäß gelangt, wird diese nochmals über einen Filter, in welchem sich Quarzwolle befindet, gegeben. Dadurch soll das Mitführen geringster Mengen an organischer Phase verhindert werden. Die wässrige Phase wird im Anschluss mittels ICP-OES auf die enthaltene Konzentration von Titan, Vanadium und Eisen untersucht. Im Umkehrschluss kann somit die Konzentration dieser Elemente, die durch die organische Phase extrahiert worden sind, ermittelt werden.

Die verbleibende wässrige Phase, die Vanadium und Eisen im Verhältnis von ca. 1:5 enthält, wird in einem weiteren Extraktionsschritt verarbeitet. Somit ist es möglich, Eisen gezielt in die organische Phase zu überführen und Vanadium in der wässrigen, schwefelsauren Phase zu separieren. Das Verhältnis von wässriger zu organischer Phase ist auch hier 1:1, jedoch beträgt der Anteil an DEHPA in der organischen Phase 15 % und die Extraktionsdauer 60 min. Eine kürzere Extraktionsdauer ist nicht ausreichend, um eine Trennung beider Elemente zu ermöglichen. Im Gegensatz zur Abtrennung von Titan begünstigt eine längere Extraktionsdauer den Trenneffekt. Für die Trennung von Vanadium und Eisen bestätigt sich die bevorzugte Extraktion des höher geladenen Kations $\text{Fe}^{3+} > \text{VO}^{2+}$. Die wässrige, vanadiumhaltige Phase kann in weiteren Prozessschritten mittels Diffusionsdialyse zur Säurerückgewinnung und durch einen anschließenden Ionenaustauschprozess angereichert werden. Eine

mögliche Nutzung ist der Einsatz als Elektrolytlösung in Redox-Flow-Batteriespeichersystemen. Eine weitere Möglichkeit ist die Verarbeitung der vanadiumhaltigen Lösung in einem bestehenden Verfahren der Nickelhütte Aue GmbH zur Erzeugung von Vanadiumpentoxid (V₂O₅). Auf die Verarbeitung der vanadiumhaltigen Lösung wird hier nicht näher eingegangen, da dies nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist.

Fortführend soll die Weiterverarbeitung der mit Titan beladenen organischen Phase beschrieben werden. Die organische Phase muss prozessbedingt mehrfach nutzbar sein. Daher ist es unumgänglich, dass extrahierte Titan von der organischen Phase zu reextrahieren. Die mit Titan beladene organische Phase wird im Verhältnis 1:1 mit einer wässrigen schwefelsauren Lösung, welche eine Säurekonzentration von 200 g/L besitzt, vermischt. Das Gesamtvolumen beider Phasen beträgt 50 mL. Durch die tröpfchenweise Zugabe von 2 Vol.-% konzentrierter Wasserstoffperoxidlösung (30 %ig) bezogen auf das eingesetzte Volumen an schwefelsaurer Lösung, kann eine gute Abtrennung des Titans aus der organischen Phase erfolgen. Die Zugabe erfolgt dabei in 0,1 mL-Schritten im Abstand von je fünf Minuten. Um ein Abreagieren des Wasserstoffperoxids sicherzustellen, beträgt die Vermischungsdauer nach der letzten Zugabe bis zur Phasentrennung weitere 30 Minuten. Eine messbare pH-Wertänderung tritt durch die Zugabe der benötigten 0,5 mL Wasserstoffperoxidlösung bei der gewählten Säurestärke von 200 g/L nicht ein. Bei der ersten Durchführung können etwa 70 % des Titans von der organischen Phase reextrahiert werden. Die organische Phase, in der sich die übrigen rund 30 % des extrahierten Titans befinden, kann für eine zweite Titanextraktion eingesetzt werden. Durch eine anschließende Reextraktion kann wiederum ca. 70 % des Titans entfernt werden. Das Verhältnis von 70 % zu 30 % bleibt nun konstant. Die organische Phase ist mehrfach für Extraktion und Reextraktion nutzbar. Das Prozessschema ist in Abbildung 17 dargestellt.

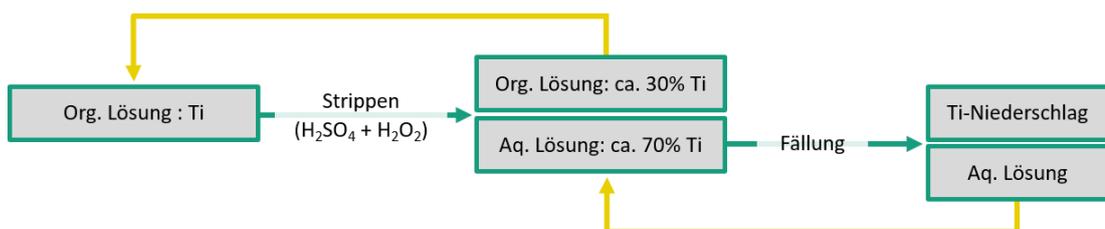


Abbildung 17: Prozessschema zum Ausbringen von Titan aus der beladenen organischen Phase

Abschließend wird das in der wässrigen Phase enthaltene Titan ausgefällt. Dies kann zum einen durch das Anheben des pH-Wertes durch die Zugabe von Natronlauge erfolgen. Zum anderen ist ein Ausfällen durch kurzzeitiges Erhitzen der wässrigen Phase auf > 80°C möglich. Dabei kommt es zur Bildung von unlöslichem Titandioxid. Abschließend wird der gebildete Titanniederschlag abfiltriert. Die erhaltene Titanphase wurde mittels PXRD-Analyse untersucht, um mögliche kristalline Titanphasen zu identifizieren. Die Analyse ergab eine durchweg amorphe Titanphase. Nach Rücksprache mit Dr. VAN DEN BERG „[...] kann diese Phase im Rahmen des bestehenden Sulfatverfahrens zur weiteren Aufbereitung eingesetzt werden.“ [66].

Zusammenfassung des Verfahrens zur Titanrückgewinnung

In Kapitel 5 wurde die Verarbeitung eines titanhaltigen Materials aus der Pigmentindustrie beschrieben. Zunächst erfolgt das Lösen des Materials ohne die Zugabe von Schwefelsäure und ohne Erhitzen. Nach Entfernung unlöslicher Bestandteile wird der pH-Wert auf 3,8 bis 4,0 erhöht, um einen erheblichen Anteil des hauptsächlich enthaltenen Eisens abzutrennen. Der gebildete titanhaltige Rückstand wird im Folgenden unter Berücksichtigung des für eine weitere Abtrennung notwendigen pH-Wertes von etwa 0,6 gelöst.

Anhand der Extraktionsversuche zeigte sich, dass Titan bevorzugt zu allen anderen in der Lösung enthaltenen Elementen durch den Einsatz von DEHPA extrahiert wird. Bei genanntem pH-Wert ist ein Anteil von 20 % DEHPA in der organischen Phase ausreichend, um über 90 % des enthaltenen Titans zu extrahieren, wohingegen andere Elemente nicht oder nur in geringem Maße mitextrahiert werden. Daraus ergibt sich die Fragestellung, warum diese Präferenz bezüglich Titan besteht. Um dieser Fragestellung näher auf den Grund zu gehen, soll sich der Kern der Arbeit damit befassen, umfassende nasschemische Untersuchungen zum Extraktionsverhalten sowie strukturelle relevante Analysen mittels NMR-Spektroskopie und GALDI-MS durchzuführen. Das entwickelte Aufbereitungsverfahren ist in Abbildung 18 auf der Folgeseite in Form eines Prozessschemas einzusehen.

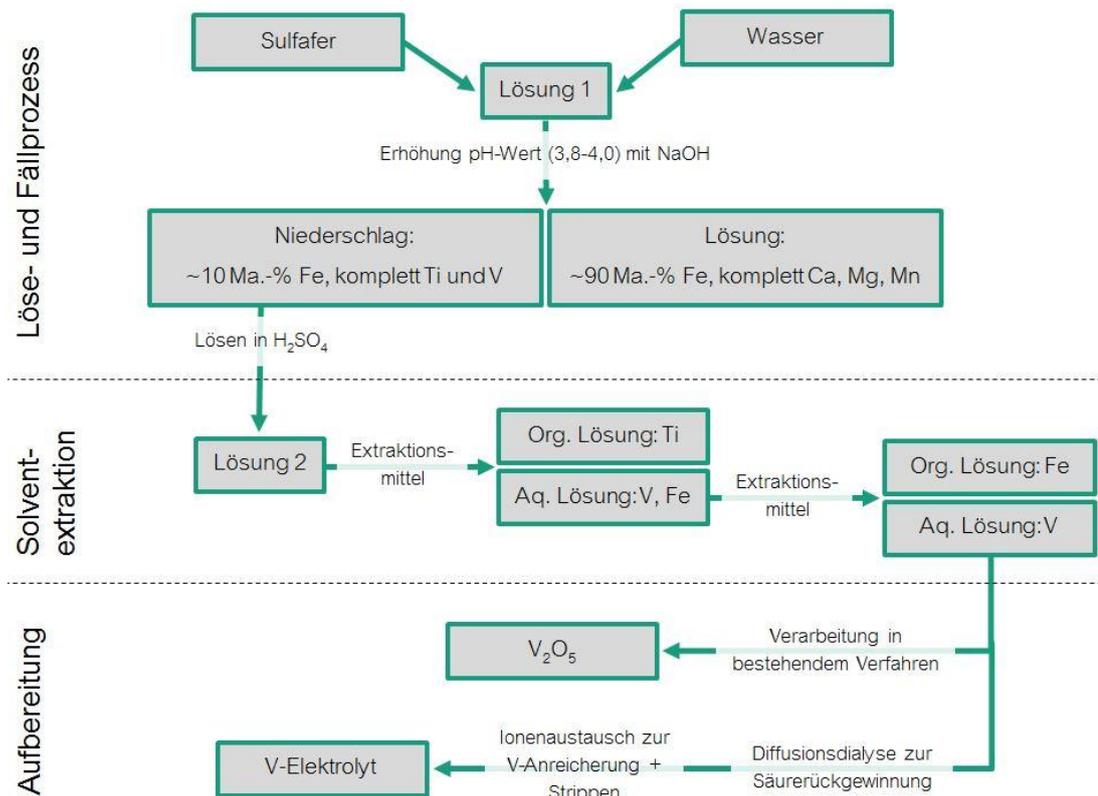


Abbildung 18: Prozessschaubild des entwickelten Aufbereitungsprozesses (nach [67])

Aus dem Prozess abgeleitete weiterführende Arbeiten

Um zu ermitteln, unter welchen Bedingungen Titan gezielt extrahiert werden kann und wie sich das Extraktionsverhalten ändert, wenn Vanadium und/oder Eisen im System enthalten sind, wird das Realsystem durch synthetische Lösungen ersetzt. Dabei werden zunächst die Einzelsysteme charakterisiert und im Anschluss alle daraus möglichen Elementkombinationen untersucht. Die Wechselwirkungen von Titan, Vanadium und Eisen hinsichtlich des Extraktionsverhaltens sollen deutlich werden. Weiterhin soll ermittelt werden, welche Auswirkungen Titan auf die Extraktion der anderen Elemente hat und untersucht werden, warum Titan bevorzugt gegenüber Vanadium und Eisen extrahiert werden kann. Durch die Solventextraktionsversuche in Kapitel 6.2 soll der ideale Arbeitspunkt für die Abtrennung von Titan anhand synthetischer Lösungen erarbeitet werden. Strukturanalytische Untersuchungen in Kapitel 6.3 sollen die nasschemischen Untersuchungen stützen und Hinweise darauf geben, warum Titan mit hoher Selektivität extrahiert wird. Zusätzlich soll ein metallorganischer Strukturvorschlag von Titan mit DEHPA erfolgen.

6 Auswertung und Diskussion

In diesem Kapitel erfolgt die Untersuchung und Diskussion des Extraktionsverhaltens von Titan durch DEHPA aus schwefelsaurem Medium. Dazu werden zunächst das Einzelsystem Titan-DEHPA als auch die Systeme Vanadium- und Eisen-DEHPA untersucht. Folgend wird das Extraktionsverhalten von Titan gegenüber Vanadium und/oder Eisen untersucht und diskutiert. Zusätzlich wird ein Vergleich mit dem sich in selber Nebengruppe befindlichen Element Zirkon angeführt. Die Untersuchungen erfolgen auf nasschemischem Wege an synthetischen Lösungen durch Extraktionsversuche (Kapitel 6.2). Zur Untermauerung der Ergebnisse werden zusätzlich spektroskopische Untersuchungen durchgeführt (Kapitel 6.3).

6.1 Vorbereitung und Diskussion der synthetischen Lösungen für die Solventextraktion

Die Metallsulfate

Als Chemikalien für die Solventextraktionsversuche wurden die Sulfate $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aeser GmbH und Co KG, Chargenr. S11E001), $\text{VO}(\text{SO})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aeser GmbH und Co KG, Chargenr. U31D008) und $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-De Haen AG, Chargenr. 822724) verwendet. Der Einsatz von Sulfaten ermöglicht es, keine weiteren Fremdanionen in die Lösung einzubringen. Zum Lösen wird 96 bis 98%ige Schwefelsäure der Firma Merck Chemicals GmbH verwendet. Die Säure dient gleichzeitig zum Einstellen des pH-Wertes der Lösung.

Synthetische Lösung

Das Lösen der Sulfate in schwefelsaurer Lösung geschieht unter Bildung der Kationen TiO^{2+} , VO^{2+} und Fe^{3+} . Die Annahme, dass Eisen bezüglich der Ladung bevorzugt zum in Lösung vorliegenden Titan und Vanadium gemäß der Reihenfolge $\text{Fe}^{3+} > \text{TiO}^{2+}/\text{VO}^{2+}$

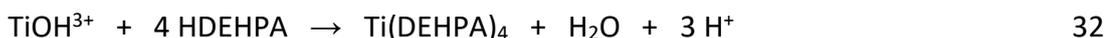
extrahiert wird, kann experimentell nicht bestätigt werden. Vielmehr zeigt sich eine klare Präferenz bezüglich der Extraktion wie folgt: $\text{TiO}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{VO}^{2+}$. Ähnlich wie aus der Literatur entnommen, kann nicht davon ausgegangen werden, dass Titan tatsächlich als TiO^{2+} in Lösung vorliegt. Bestätigt werden kann, dass wie angenommen zumindest das dreiwertig vorliegende Eisen bevorzugt gegenüber dem zweiwertigen Vanadium(IV)-oxoion extrahiert wird. Dies lässt den Schluss zu, dass Vanadium nach außen hin primär zweiwertig geladen ist und keine andere Spezies bildet, welche einer höheren Ladung entspricht und demnach bevorzugt extrahiert wird. Dies scheint für Titan nicht der Fall zu sein. Hinsichtlich des eingesetzten Titansulfats findet das Lösen in schwefelsaurer Lösung formal nach Gleichung 30 statt.



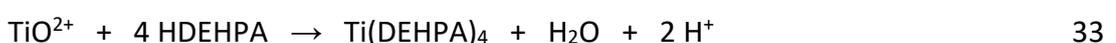
Es ist davon auszugehen, dass sich das nach Gleichung 30 in situ gebildete Titanylion mit einer Vielzahl anderer Ti(IV)-Spezies im Gleichgewicht befindet. Dazu werden hinsichtlich der Literatur hauptsächlich $\text{TiO}(\text{OH})^+$, $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$ und $[\text{Ti}(\text{OH})_3]^+$ [4, 9] genannt. Da in der Literatur überdies von einer Vielzahl an Autoren die Existenz des Titanylions angezweifelt wird, ist es möglich, dass dieses unmittelbar nach dem Lösen gemäß Gleichung 31 weiterreagiert.



Das gebildete TiOH^{3+} besitzt, wie das gelöste Eisen, eine dreifach positive Ladung. Da mittels GALDI-MS-Analytik in der organischen Phase die Spezies Ti^{4+} , koordiniert mit vier DEHPA-Molekülen, nachgewiesen werden konnte (siehe Kapitel 6.3.2), ist eine Komplexierung durch DEHPA von TiOH^{3+} ausgehend nach Gleichung 32 möglich.



Ebenso ist es möglich, dass die Bildung von TiOH^{3+} als Zwischenstufe nach Gleichung 31 für die Bildung und Bindung von Ti^{4+} nicht nötig ist. Eine Reaktion mit DEHPA wird durch Gleichung 33 beschrieben [9].



Die Bildung von TiOH^{3+} ist dennoch zulässig, da mittels GALDI-MS-Analysen auch Spezies von TiOH^{3+} mit DEHPA nachgewiesen werden konnten. Ein weiteres Argument für die bevorzugte Extraktion von Titan gegenüber Eisen oder Vanadium ist das hohe Masse-zu-Ladungsverhältnis.

Die Existenz von Ti^{4+} kann nicht in wässriger Phase, jedoch aber in Verbindung mit DEHPA in der organischen Phase nachgewiesen werden. Diese Spezies stellt sogar einen der Hauptpeaks dar. Eine detaillierte Betrachtung der massenspektroskopischen Untersuchungen ist in Kapitel 6.3.2 ab Seite 81 einzusehen.

6.2 Solventextraktion an synthetischen Lösungen

Um das Extraktionsverhalten ohne den Einfluss zusätzlicher Elemente und in einem reinen, von sämtlichen Störeinflüssen bereinigten System zu beschreiben, werden Extraktionsversuche an synthetischen Lösungen durchgeführt. In den erzeugten Lösungen stimmen pH-Wert, Metallkonzentration und vorliegende Metallspezies mit denen der industriell für die Solventextraktion anfallenden Lösungen überein. Ziel der durchgeführten Versuchsreihen ist es, dass Extraktionsverhalten im Detail zu untersuchen. Zunächst werden Einstoffsysteme, d. h. reine schwefelsaure Titan-, Vanadium- und Eisenlösungen erzeugt und anschließend extrahiert. Hierbei wird das Extraktionsverhalten in Abhängigkeit der Parameter pH-Wert und DEHPA-Konzentration untersucht. Fortführend werden die Zweistoffsysteme Titan-Vanadium, Titan-Eisen und Vanadium-Eisen auf selbige Art und Weise untersucht und abschließend das Dreistoffsystem analog der industriellen Lösung.

Für alle aufgeführten Versuche gilt, dass der pH-Wert durch die Zugabe von Schwefelsäure eingestellt wird und das Volumen der eingesetzten wässrigen Phase 25 mL beträgt. Das Volumen der organischen Phase beträgt ebenso 25 mL, sodass das Verhältnis von wässriger zu organischer Phase stets 1:1 entspricht. Wenn nicht anders erwähnt, beläuft sich die Versuchsdauer bei allen Versuchen auf 30 min. Die Konzentration der eingesetzten Metalle in den wässrigen Lösungen beträgt für Titan 5 g/L, für Vanadium 1 g/L und für Eisen ebenfalls 5 g/L. Alle Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

6.2.1 Die Einstoffsysteme Titan, Vanadium und Eisen

Titan-DEHPA

Ein maßgeblicher Einflussfaktor auf den Extraktionsgrad ist die gewählte DEHPA-Konzentration. Untersucht wurden DEHPA-Konzentrationen in der organischen Phase von 5, 10, 20 und 30 %. In Abbildung 19 ist der Extraktionsgrad von Titan

bezüglich des pH-Wertbereichs von -0,2 bis 0,8 in Abhängigkeit der DEHPA-Konzentration dargestellt.

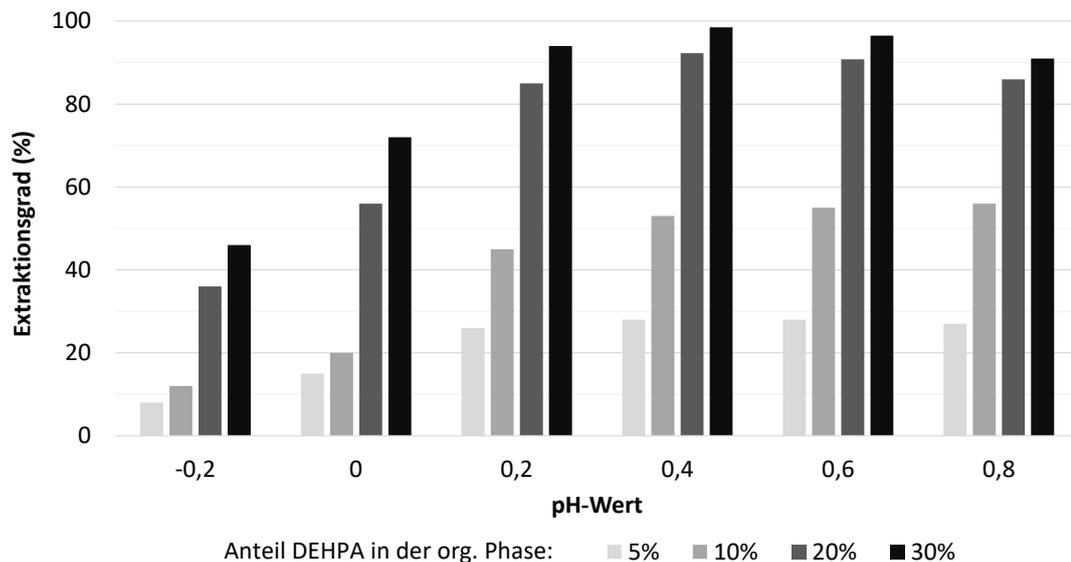


Abbildung 19: Extraktionsgrad von Titan in Abhängigkeit von der DEHPA-Konzentration im pH-Wertbereich von -0,2 bis 0,8

Erst ab einem pH-Wert von 0,4 und einem Anteil von 20 % DEHPA in der organischen Phase kann ein Extraktionsgrad von > 90 % erreicht werden. Eine signifikante Steigerung des Extraktionsgrades auf knapp 100 % ist durch eine Erhöhung des Anteils an DEHPA auf 30 % zu erreichen. Ein Anteil von 5 % oder 10 % DEHPA in der organischen Phase reicht indessen niemals aus, um einen Extraktionsgrad > 90 % zu erreichen. Ein Maximum des Extraktionsgrades ist bei einem pH-Wert von 0,4 erreicht. Der Anteil an DEHPA in der organischen Phase muss nicht > 20 % gewählt werden, da eine Erhöhung zu keinem deutlich höheren Extraktionsgrad führt. Die Erhöhung des Anteils an DEHPA steht nicht mehr in einem vertretbaren Verhältnis zur Steigerung des Extraktionsgrades. Zusätzlich ist ein zunehmender Abfall des Extraktionsgrades bei pH-Werten < 0,2 und > 0,6 zu beobachten, unabhängig vom Anteil an DEHPA in der organischen Phase.

Um eine Extraktionskurve für Titan darzustellen, wird der untersuchte pH-Wertbereich auf -0,6 bis 1,2 erweitert. Die gewählte DEHPA-Konzentration in der organischen Phase liegt für alle Versuche bei 20 %. Das Verhältnis von wässriger zu organischer Phase beträgt stets 1:1. Der Einfluss des pH-Wertes auf den Extraktionsgrad ist in Abbildung 20 dargestellt.

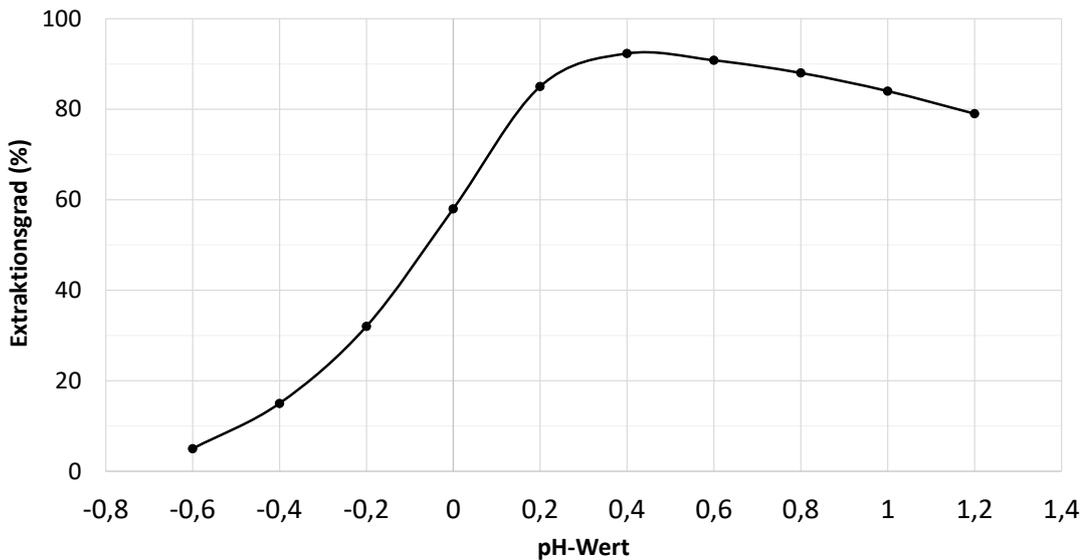


Abbildung 20: Extraktionsgrad von Titan in Abhängigkeit vom pH-Wert

Bereits ab einem pH-Wert von -0,6 ist ein Anstieg der Titanextraktion zu beobachten. Dieser erreicht ein Maximum von 93 % bei einem pH-Wert von 0,4. Im pH-Wertbereich von 0,3 bis 0,6 beträgt der Extraktionsgrad > 90 %. Nach dem Erreichen des Maximums ist ein Abfall des Extraktionsgrades zu beobachten. Ein konstant hoher Extraktionsgrad oder gar ein weiteres Annähern an einen Extraktionsgrad von 100 % ist nicht der Fall.

Bei pH-Werten < 0,2 nimmt der Extraktionsgrad deutlich ab. Bei diesen pH-Werten ist die Aktivität der vorhandenen Protonen bereits so hoch, sodass das Bestreben hinsichtlich der Protonenabgabe für DEHPA herabgesetzt wird und damit der Extraktionsgrad abnimmt. Der Abfall des Extraktionsgrades im pH-Wertbereich von 0,6 bis 1,2 kann mit einer Änderung des Extraktionsmechanismus oder mit der Bildung polymerer Titanspezies zusammenhängen [44].

Zusätzlich muss darauf hingewiesen werden, dass es bei pH-Werten > 1,2 zu einer Eintrübung der organischen Phase kommt. Bei noch höheren pH-Werten bilden sich kleine Klümpchen aus, durch die die Durchmischung von wässriger und organischer Phase erschwert wird. Zusätzlich erstreckt sich das Absetzen beider Phasen voneinander über mehrere Tage und der nachfolgende Prozess des Strippens kann nicht realisiert werden. Es ist daher zu vermeiden, den pH-Wert der Lösung für die Extraktion > 1,2 zu wählen.

Für eine nahezu vollständige Titanextraktion (bei $c_{Ti} = 5 \text{ g/L}$, Raumtemperatur (23°C) und einem Phasenverhältnis von 1:1) empfiehlt sich ein pH-Wertbereich von 0,3 bis 0,6 bei einem Anteil von 20 % DEHPA in der organischen Phase.

Molare Betrachtung

Um festzustellen, welche molare Menge an DEHPA nötig ist, um Titan vollständig zu extrahieren, wird eine Versuchsreihe bezüglich des Molverhältnisses von DEHPA zu Titan durchgeführt. Die Konzentration von Titan beträgt immer 5 g/L , der pH-Wert 0,6, das Verhältnis von wässriger zu organischer Phase 1:1 und die Versuchsdauer 60 min. Aus nachfolgender Tabelle 4 kann entnommen werden, welcher Anteil an DEHPA in der organischen Phase welchem Molverhältnis von Titan entspricht.

Tabelle 4: Umrechnung der DEHPA-Konzentration in der organischen Phase zum stöchiometrischen Verhältnis von DEHPA zu Titan

DEHPA:Ti	1:2	1:1	3:2	2:1	3:1	4:1
DEHPA-Vol.-Anteil (%)	1,73	3,45	5,18	6,90	10,36	13,81
DEHPA:Ti	6:1	8:1	10:1	12:1	18:1	20:1
DEHPA-Vol.-Anteil (%)	20,71	27,61	34,52	41,42	62,13	69,05

Aus Abbildung 21 ist ersichtlich, dass Titan bei einem Molverhältnis von 8:1, also einem achtfachen Überschuss an DEHPA, nahezu vollständig extrahiert werden kann. Bei diesem Verhältnis beläuft sich der DEHPA-Anteil in der organischen Phase auf 27,6 %. Der Extraktionsgrad beträgt bei diesem Verhältnis immer $\geq 95 \%$. Das bedeutet, dass acht DEHPA-Monomere nötig sind, um eine kationische Titanspezies zu extrahieren. Davon ausgehend, dass DEHPA jedoch vorrangig als Dimer vorliegt, entspricht dies vier Dimeren. GALDI-MS-Messungen zufolge kann als primär in der organischen Phase vorliegende Titanspezies Ti^{4+} detektiert werden. Somit ist eine Koordinierung von vier Dimeren um ein Ti^{4+} möglich. Dies untermauert das festgestellte Verhältnis von DEHPA zu Titan von 8:1 für eine vollständige Extraktion. Alles

Weitere bezüglich der GALDI-MS-Messungen ist in Kapitel 6.3.2 ausgeführt. Eine Verlängerung der Versuchsdauer hat keinen signifikanten Einfluss auf einen höheren Extraktionsgrad bei einem Molverhältnis von $< 8:1$. Bei einem Molverhältnis von $6:1$, welches einer Konzentration von rund 20 % DEHPA in der organischen Phase entspricht, beträgt der Extraktionsgrad noch immer über 90 %.

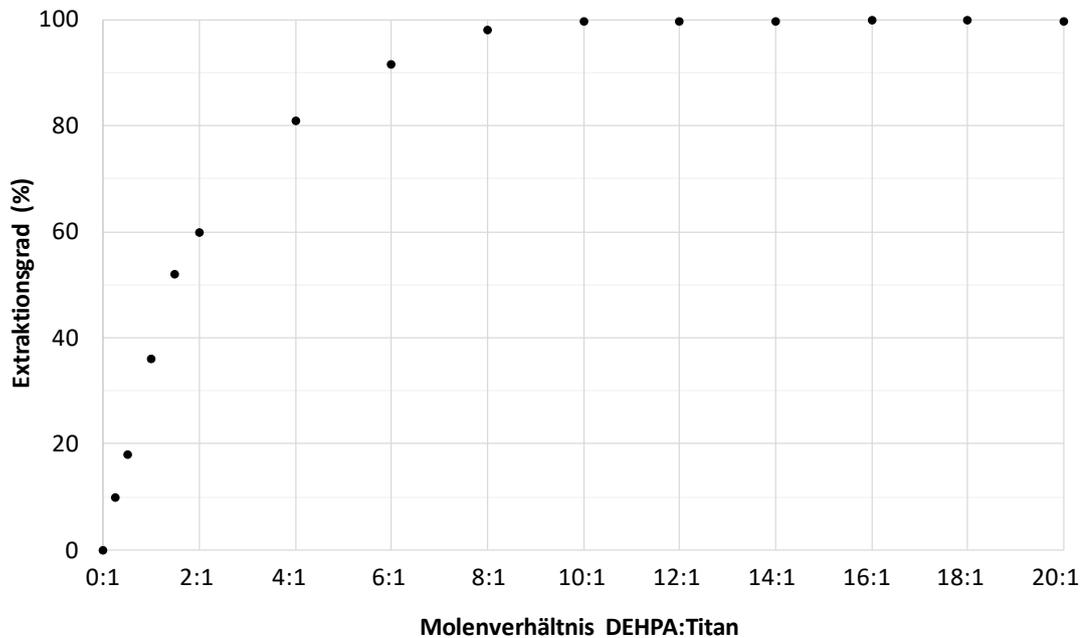


Abbildung 21: Extraktionsgrad von Titan in Abhängigkeit vom Molverhältnis von DEHPA zu Titan

Vanadium-DEHPA

Um das Extraktionsverhalten für Vanadium durch DEHPA zu bestimmen, wurde der pH-Wertbereich von 0,3 bis 2,4 bei einem Einsatz von 5, 10, 20 und 30 %igen DEHPA-Lösungen untersucht. Abbildung 22 zeigt den Extraktionsgrad von Vanadium in Abhängigkeit des pH-Wertes bei variabler DEHPA-Konzentration. Es ist ersichtlich, dass mit abnehmendem pH-Wert der Extraktionsgrad sinkt. Bei gleichem pH-Wert steigt der Extraktionsgrad mit Erhöhung des Anteils an DEHPA an. Die Diskrepanz des Extraktionsgrades bei gleichem pH-Wert sinkt bei den Testreihen mit höherem pH-Wert ab. So ist beispielsweise der Extraktionsgrad bei einem pH-Wert von 2,4 und einem Einsatz von 5 % DEHPA nahezu gleich dem Extraktionsgrad bei einem Einsatz

von 30 % DEHPA. Der Unterschied des Extraktionsgrades beträgt lediglich wenige Prozent. Vergleicht man die eingesetzten Mengen an DEHPA bei einem pH-Wert von 1,2, so beträgt der Unterschied im Extraktionsgrad bereits etwa 30 %.

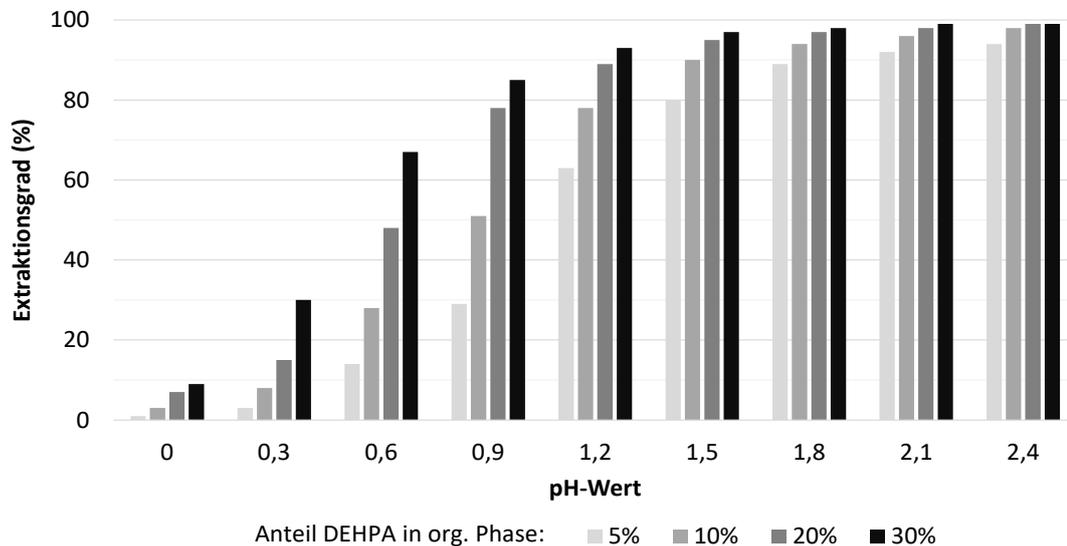


Abbildung 22: Extraktionsgrad von Vanadium in Abhängigkeit vom pH-Wert bei verschiedenen DEHPA-Konzentrationen

Für einen Extraktionsmittelanteil von 10 % und eine Versuchsdauer von 30 min ergibt sich die in Abbildung 23 dargestellte Funktion, die das Extraktionsverhalten von Vanadium über den pH-Wert abbildet. Eine Verdopplung der Versuchsdauer führt zu keiner signifikanten Erhöhung des Extraktionsgrades.

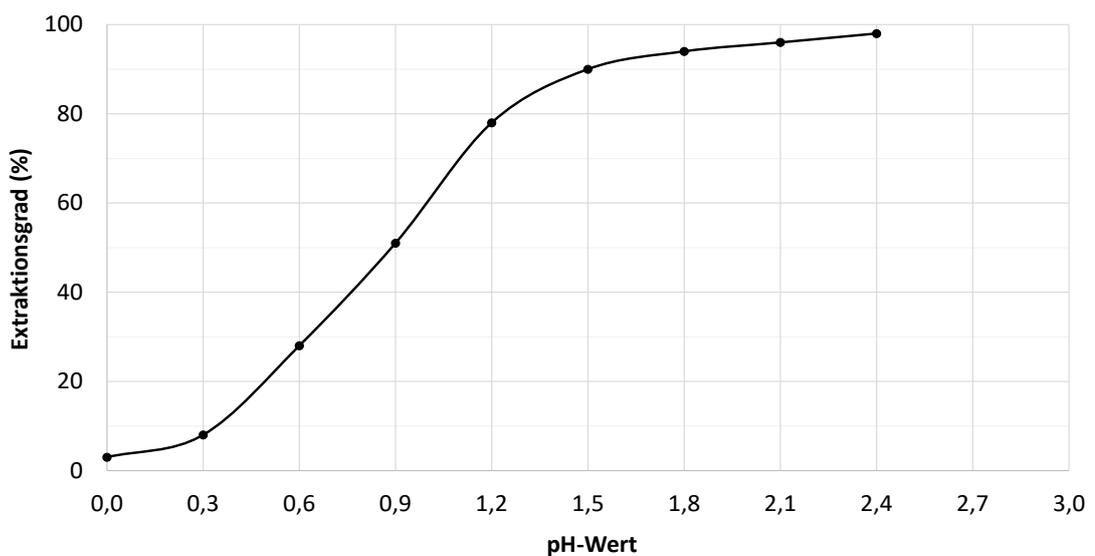


Abbildung 23: Extraktionsverhalten von Vanadium in Abhängigkeit vom pH-Wert bei einem DEHPA-Anteil von 10 %

Der Anstieg des Extraktionsgrades von Vanadium kann in einem pH-Wertbereich von 0,3 bis 1,2 als linear betrachtet werden. Ab einem pH-Wert von 1,5 konvergiert der Verlauf des Extraktionsgrades linear gegen 100 %. Ein starkes Abflachen ist ab einem pH-Wert < 0,3 zu beobachten.

Eisen-DEHPA

Für dreiwertiges Eisen wird das Extraktionsverhalten durch DEHPA bei verschiedenen pH-Werten und DEHPA-Konzentrationen untersucht. Hinsichtlich der eingesetzten Mengen an DEHPA beträgt die Menge in der organischen Phase 5, 10, 15 und 20 %. Der untersuchte pH-Wertbereich beläuft sich auf 0,0 bis 2,4. In diesem pH-Wertbereich sind 5 % als auch 10 % DEHPA in der organischen Phase nicht ausreichend, um Eisen komplett zu extrahieren. Eine DEHPA-Konzentration von 15 % hingegen ist nach einer halben Stunde und ab einem pH-Wert von 1,8 genügend, um Extraktionsgrade von 90 % oder höher zu erreichen. Die Extraktionsgrade über den untersuchten Bereich sind in Abbildung 24 dargestellt.

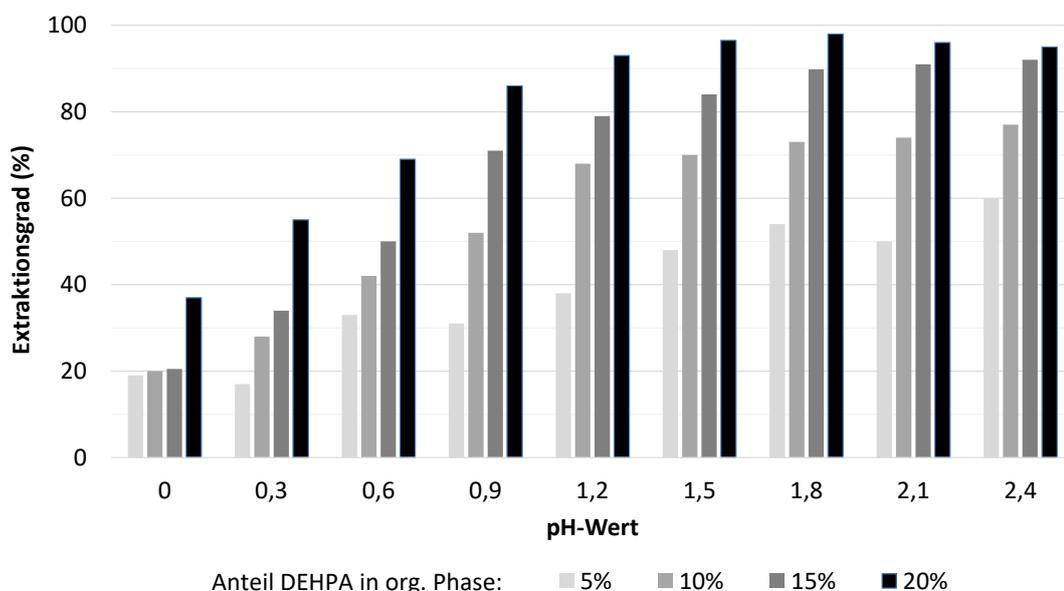


Abbildung 24: Extraktionsgrad von Eisen in Abhängigkeit vom pH-Wert bei verschiedenen DEHPA-Konzentrationen

Für die DEHPA-Konzentration von 20 % in der organischen Phase ist in Abbildung 25 der Extraktionsverlauf in Abhängigkeit von pH-Wert dargestellt. Es ist ersichtlich, dass der Anstieg des Extraktionsgrades ab einem pH-Wert $> 1,0$ abflacht. Ein ähnliches Verhalten ist bei pH-Werten $< -0,3$ zu beobachten. Zwischen diesen pH-Werten ist der Anstieg des Extraktionsgrades als linear zu betrachten.

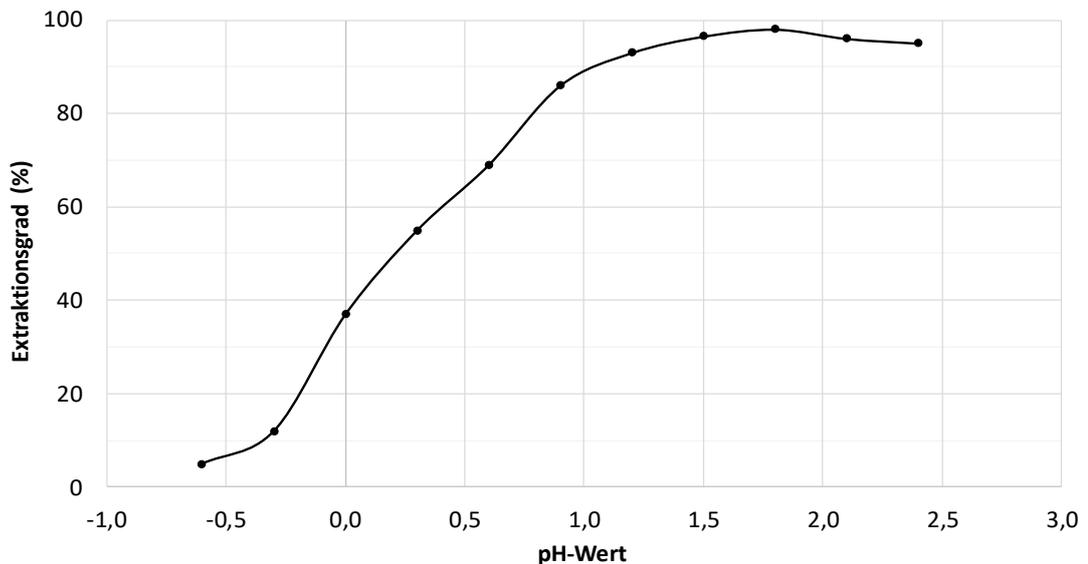


Abbildung 25: Extraktionsverhalten von Eisen in Abhängigkeit vom pH-Wert bei einem DEHPA-Anteil von 20 %

Zusammenfassung der Einstoffsysteme

In Abbildung 26 auf der Folgeseite sind die Extraktionskurven der reinen Einstoffsysteme von Titan, Vanadium und Eisen bei einem Anteil von 20 % DEHPA in der organischen Phase und einer Extraktionsdauer von 30 min dargestellt. Ein Vergleich der Extraktionskurven zeigt auf, dass:

- Titan hinsichtlich der Elemente Vanadium und Eisen bereits bei einem niedrigeren pH-Wertbereich einen hohen Extraktionsgrad aufweist;
- der Anstieg des Extraktionsgrades von Titan steiler verläuft als bei allen anderen untersuchten Elementen;
- der Extraktionsgrad von Titan mit steigendem pH-Wert wieder abfällt;
- der Anstieg des Extraktionsgrades von Eisen am flachsten verläuft.

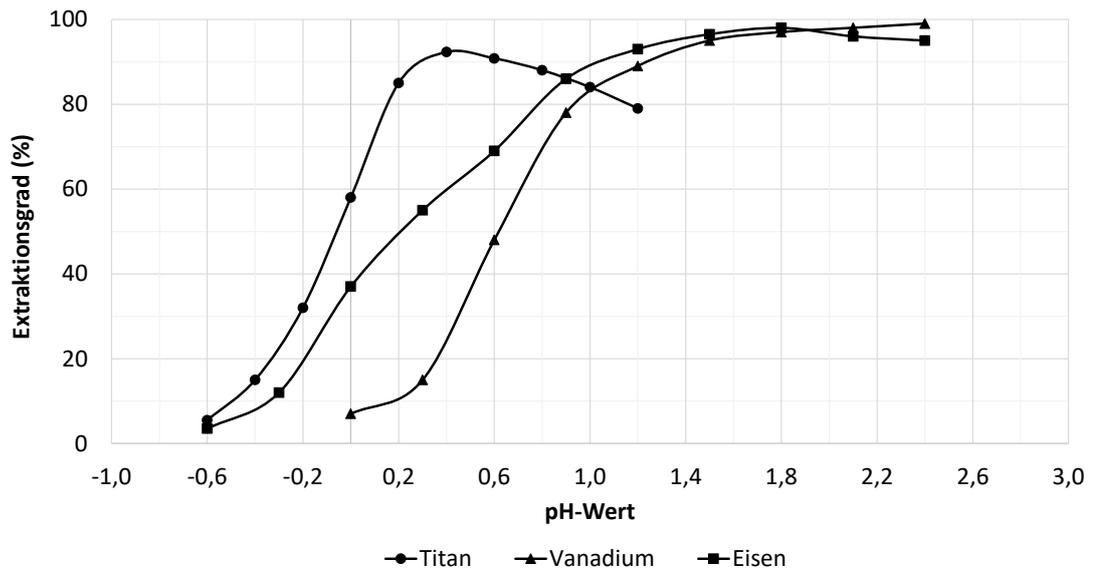


Abbildung 26: Extraktionskurven von Titan, Vanadium und Eisen bei einem Anteil von 20 % DEHPA in der organischen Phase

Aufgrund der Verschiebung der Extraktionskurven von Titan und Vanadium ist es theoretisch möglich, bei einem pH-Wert von 0,2 bereits über 85 % Titan zu extrahieren, wobei der Extraktionsgrad von Vanadium nur etwa 10 % beträgt. Für eine Trennung von Titan und Eisen würden bei gleichem pH-Wert bereits rund 50 % mitextrahiert. Im folgenden Kapitel soll aufgezeigt werden, wie sich die untersuchten Elemente verhalten, wenn diese nicht allein, sondern mit einem anderen Element zusammen in Lösung vorliegen. Der Fokus richtet sich dabei auf das Element Titan in Kombination mit Vanadium und Eisen. Zusätzlich sollen Untersuchungen mit Zirkon zeigen (siehe Kapitel 6.2.4), ob Titan eine Sonderstellung bezüglich seiner Extraktionseigenschaften aufweist. Zirkon steht im Periodensystem in derselben Nebengruppe direkt unter Titan.

6.2.2 Die Zweistoffsysteme Titan-Vanadium, Titan-Eisen und Vanadium-Eisen

Titan-Vanadium

Bezüglich des Zweistoffsystems Titan-Vanadium wurden drei verschiedene DEHPA-Anteile in der organischen Phase untersucht. Diese betragen 13,8 %, 20,7 % und

27,6 %. Diesen Anteilen an DEHPA entspricht ein Molverhältnis DEHPA zu Titan von 4:1, 6:1 und 8:1. Die in Abbildung 27 dargestellten Extraktionsgrade von Titan zeigen, dass bei einem pH-Wert von 0,6, unabhängig vom eingesetzten Anteil an DEHPA, der Extraktionsgrad von Titan ein Maximum erreicht. Ein Anteil von 20,7 % DEHPA führt zu maximalen Extraktionsgraden von knapp über 90 %. Hingegen werden bei einem Anteil von 27,6 % Extraktionsgrade nahe 100 % erreicht. Ein Verhältnis von DEHPA zu Titan von 8:1 ist somit auch im Zweistoffsystem für eine vollständige Extraktion von Titan notwendig.

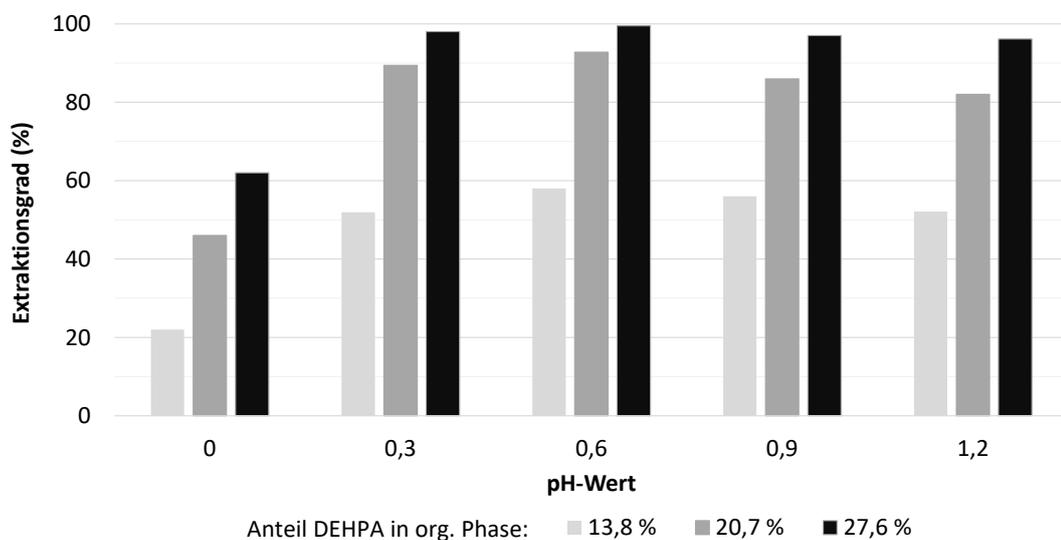


Abbildung 27: Extraktionsgrad von Titan in Abhängigkeit vom pH-Wert bei unterschiedlichen DEHPA-Anteilen in der organischen Phase

Ab pH-Werten > 0,6 beginnt ein stetiger Abfall des Extraktionsgrades von Titan. Dies ist damit zu begründen, dass sich die organische Phase eintrübt (siehe Abbildung 28 auf der nachfolgenden Seite). Dies geschieht ab pH-Werten > 1,2. Durch die Eintrübung kommt es vermehrt zur Bildung polymerer Titan-DEHPA-Verbindungen [46, 47], welche bei noch höheren pH-Werten zu einer Vergelung der organischen Phase führen. Weder eine Eintrübung noch eine Vergelung ist erwünscht und machen den Prozess aus ökonomischer Sicht nicht tragbar, da die eingesetzte organische Phase mehrfach nutzbar sein muss. Hinzuzufügen ist, dass die schwache Eintrübung, welche in einem pH-Wertbereich von 1,0 bis 1,2 auftritt, sich binnen 24 Stunden wieder auflöst. Dies ist bei pH-Werten > 1,2 nicht der Fall. Ebenso ist Abbildung 28 zu entnehmen, dass die wässrige Phase der linken Lösung noch nicht frei von Titan ist,

da sie noch immer einen deutlichen Grünstich aufweist. Die wässrige Phase rechts ist hellblau und enthält nur noch Vanadium.

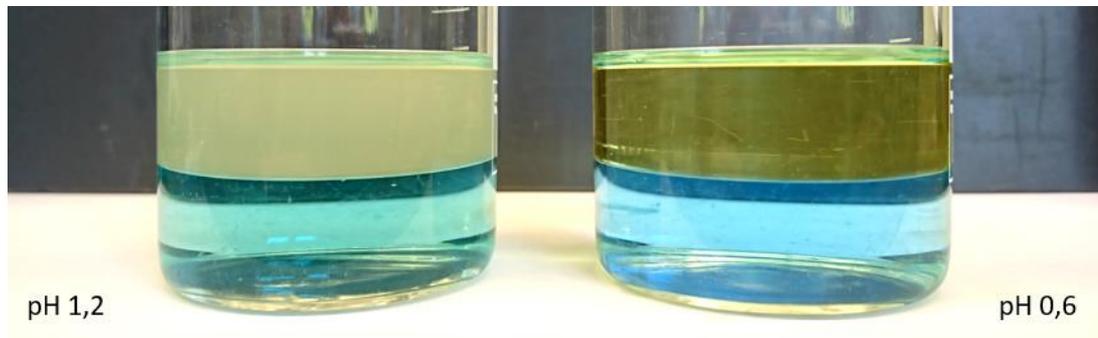


Abbildung 28: Vergleich einer klaren organischen Phase (rechts oben) gegen eine milchig-trübe organische Phase (links oben)

Eine Extraktion von Vanadium ist in Gegenwart von Titan nicht oder nahezu nicht gegeben. Bei pH-Werten von $\geq 1,5$ wird unabhängig vom DEHPA-Anteil kein Vanadium in die organische Phase extrahiert. Bei pH-Werten $< 1,5$ beträgt der Extraktionsgrad von Vanadium, abhängig vom DEHPA-Anteil in der organischen Phase, maximal 2,4 %. Eine stöchiometrische Einordnung zeigt, dass der Extraktionsgrad von Vanadium am höchsten ist, wenn der von Titan gegen 100 % strebt. Dies entspricht einem Verhältnis von DEHPA zu Titan von 8:1 (27,6 % DEHPA). Höhere DEHPA-Konzentrationen führen nochmals zu einer Erhöhung der Mitextraktion von Vanadium. Geringe Verhältnisse von DEHPA zu Titan führen zu deutlich geringen Extraktionsgraden von Vanadium. Bei 13,8 % DEHPA findet eine Extraktion von Vanadium nahezu nicht statt. Der Extraktionsgrad von Vanadium bezüglich des Zweistoffsystems Titan-Vanadium ist in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Extraktionsgrad von Vanadium in Abhängigkeit vom pH-Wert bei einem Anteil von 13,8 %, 20,7 % und 27,6 % DEHPA in der organischen Phase

pH-Wert	Anteil DEHPA (%)	Ex.-Grad (V)
0	13,8	0,0
	20,7	0,2
	27,6	0,7
0,3	13,8	0,1
	20,7	0,6
	27,6	1,6
0,6	13,8	0,1
	20,7	0,6
	27,6	2,4
0,9	13,8	0,0
	20,7	0,8
	27,6	1,5
1,2	13,8	0,0
	20,7	0,0
	27,6	3,4

Nahezu unabhängig vom gewählten pH-Wert zeigt sich, dass eine stark bevorzugte Extraktion von Titan hinsichtlich Vanadium vorliegt. Eine Mitextraktion von Vanadium findet nahezu nicht statt. Ein Vergleich der Extraktionskurven der reinen Einstoffsysteme mit den beiden sich aus dem Zweistoffsystem Titan-Vanadium ergebenden Kurven für Titan und Vanadium zeigt zum einen, dass sich die Extraktionskurven von Titan im Wesentlichen gleichen. Lediglich im pH-Wertbereich $< 0,3$ ist der Extraktionsgrad von Titan etwas niedriger. Zum anderen, dass die Extraktionskurve von Vanadium vollkommen abgeflacht ist. Der Extraktionsgrad von Vanadium ist im untersuchten Bereich niemals höher als 1 %. Die Extraktionskurven sind in Abbildung 29 dargestellt.

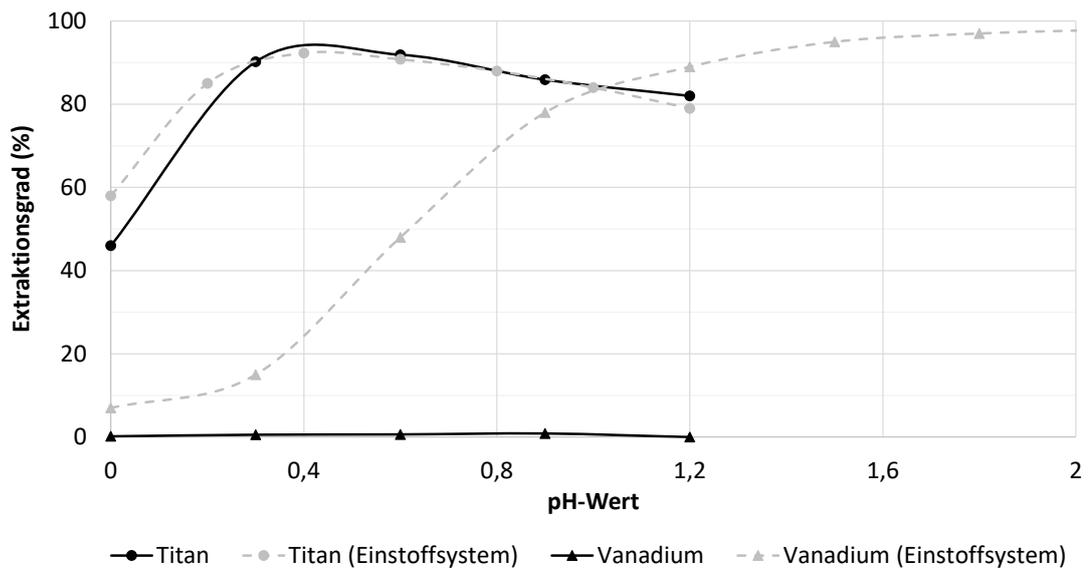


Abbildung 29: Extraktionskurven des Zweistoffsystems Titan-Vanadium und der Einstoffsysteme Titan und Vanadium (20 % DEHPA, t = 30 min)

Der ideale Arbeitsbereich für eine Trennung von Titan und Vanadium bezüglich des Zweistoffsystems befindet sich demzufolge im pH-Wertbereich von 0,3 bis 0,6 bei einem Anteil von 20 % DEHPA in der organischen Phase und einer Versuchsdauer von 30 min. In diesem pH-Wertbereich werden die höchsten Extraktionsgrade für Titan erreicht. Zusätzlich findet nahezu keine Mitextraktion von Vanadium statt.

Bezüglich der Präferenz für Titan wird eine kinetische Betrachtung herangezogen, in der vor allem der Bereich nach sehr kurzer Extraktionsdauer genauer untersucht werden soll. Dafür wurden zum einen ein Überschuss an DEHPA in Bezug zu Titan (30 % DEHPA) und ein Unterschuss (20 % DEHPA) verwendet. Es zeigt sich, dass Vanadium nicht oder nur in sehr geringen Mengen extrahiert werden kann. Titan blockiert also das Extraktionsmittel für Vanadium, insbesondere, wenn die eingesetzte Menge an DEHPA unter dem für eine vollständige Titanextraktion liegt.

Betrachtet man bereits nach wenigen Minuten das Extraktionsverhalten von Vanadium in Gegenwart von Titan, so zeichnet sich ein wellenförmiger Verlauf ab, der in drei Bereiche unterteilt werden kann. Der Verlauf des Extraktionsgerades von Titan und Vanadium bei einem Anteil von 20 % und 30 % DEHPA in der organischen Phase ist in Abbildung 30 dargestellt. Die drei Bereiche des wellenförmigen Verlaufes sind mit den Kürzeln B1, B2 und B3 gekennzeichnet.

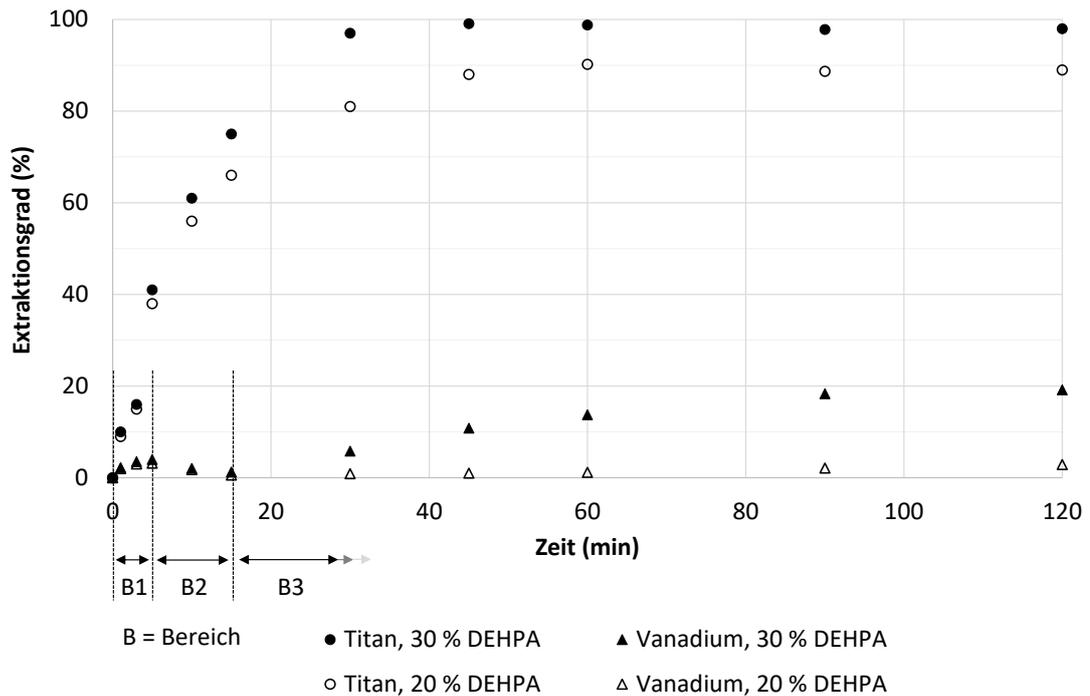


Abbildung 30: Entwicklung des Extraktionsgrades des Zweistoffsystems Titan-Vanadium in Abhängigkeit von der Zeit (pH-Wert: 0,6; Anteil DEHPA: 20 % und 30 %)

Als Bereich 1 (B1) ist der zu Beginn stattfindende Anstieg des Extraktionsgrades von Vanadium zu bezeichnen, welcher nach einer Extraktionsdauer von 5 Minuten beendet ist. Dieser Bereich ist kinetisch kontrolliert. Der Extraktionsgrad von Vanadium beträgt hier knapp 5 %. Der sich zu Beginn einstellende Anstieg des Extraktionsgrades ist darin begründet, dass zunächst einmal das gesamte DEHPA frei als Extraktionsmittel für alle in Lösung vorhandenen Kationen zur Verfügung steht. Demnach wird nicht nur Titan, sondern auch ein Teil des Vanadiums sofort komplexiert. Allerdings zeigt sich schon von Beginn an, dass Titan deutlich bevorzugt wird. Der Anstieg des Extraktionsgrades von Titan ist in diesem Bereich bereits um ein Vielfaches höher als der von Vanadium.

Hieran knüpft sich Bereich 2 (B2) an. Dabei ist ein Abfall des Extraktionsgrades von Vanadium auf etwa 1 % nach einer Extraktionsdauer von 15 Minuten zu beobachten. Grundlegend ist die Aufnahme von Titan und Vanadium durch DEHPA als Konkurrenzreaktion anzusehen. Der Abfall des Extraktionsgrades von Vanadium hängt damit zusammen, dass das Bestreben von DEHPA deutlich höher ist, das vorhandene Titan zu komplexieren. Bereich 2 ist demnach ebenso kinetisch kontrolliert.

Abschließend stellt Bereich 3 (B3) einen kontinuierlichen, langsamen Anstieg des Extraktionsgrades von Vanadium dar. Dieser ist stark abhängig davon, ob das für eine vollständige Titanextraktion nötige DEHPA zu Titan Verhältnis über- (30 % DEHPA) oder unterschritten (20 % DEHPA) wird. Der Extraktionsgrad von Vanadium erreicht nach Ende des Versuchs bei einem Anteil von 30 % DEHPA knapp 20 %. Hingegen ist die Extraktionsgrad von Vanadium bei einem Anteil von lediglich 20 % DEHPA in der organischen Phase nach Beendigung des Versuches noch immer $< 5\%$. Der Anstieg kann sowohl bedeuten, dass Titan das vorhandene DEHPA derart um sich herum koordiniert hat, dass davon einige DEHPA-Moleküle in der Lage sind, von Vanadiumkationen herausgelöst zu werden und dieses zu komplexieren. Eine weitere Möglichkeit stellt die Anlagerung von Vanadiumkationen an die bereits bestehende, äußerste DEHPA-Sphäre des Titans dar. Dieser Vorgang ist thermodynamisch kontrolliert und das System strebt ein thermodynamisches Gleichgewicht an.

Titan-Eisen

Das Extraktionsverhalten von Titan und Eisen verhält sich nahezu analog dem Extraktionsverhalten von Titan und Vanadium. Dies bedeutet, dass Titan bevorzugt extrahiert wird. Zusätzlich findet, abhängig von gewählten pH-Wert und der DEHPA-Konzentration in der organischen Phase, keine bzw. nur eine geringe Mitextraktion von Eisen statt (siehe Anhang B, Seite 108). Bezüglich der eingesetzten Menge von DEHPA in der organischen Phase bedeutet dies, dass auch hier DEHPA-Anteile $< 20\%$ unabhängig von gewählten pH-Wert nicht zu Extraktionsgraden von Titan $> 90\%$ führen. Bei einem Anteil von 20 % DEHPA in der organischen Phase kann hingegen im pH-Wertbereich von 0,3 bis 0,6 ein Extraktionsgrad $> 90\%$ erreicht werden. Eine Erhöhung der DEHPA-Konzentration führt zwar nochmals zu einem signifikant höheren Extraktionsgrad von Titan, jedoch zu einer zusätzlichen Extraktion von Eisen von bis zu 10 %. Ebenso steigt der Extraktionsgrad von Eisen mit Erhöhung der Versuchsdauer. Eine Extraktionsdauer von 30 min ist für eine Trennung ausreichend.

Der Verlauf der Extraktionskurve bezüglich des Zweistoffsystems Titan-Eisen ist in Abbildung 31 dargestellt.

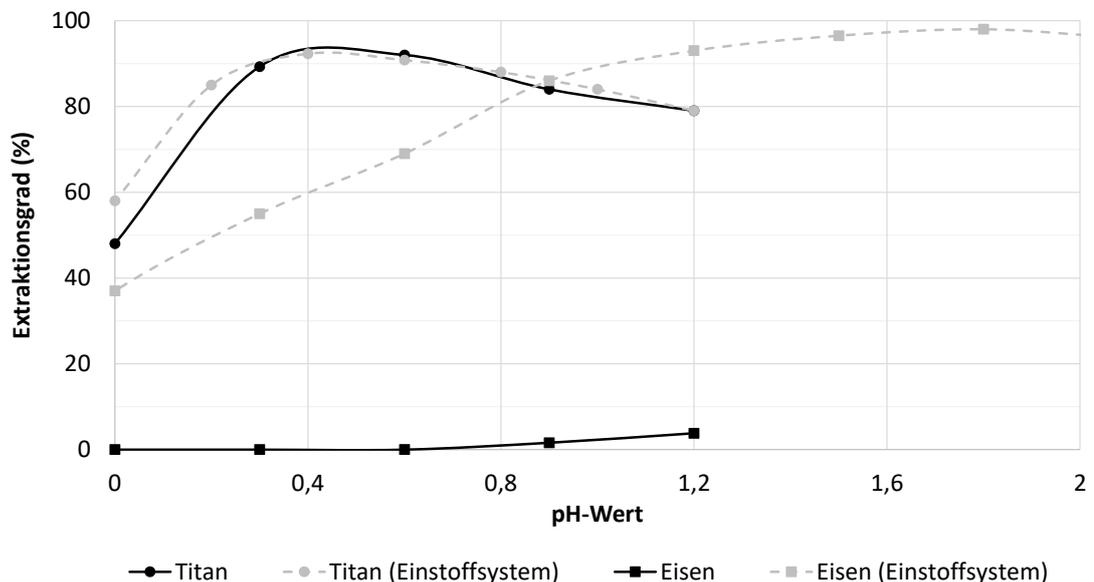


Abbildung 31: Extraktionskurven des Zweistoffsystems Titan-Eisen und der Einstoffsysteme Titan und Eisen (20 % DEHPA, 30 min)

Der ideale Arbeitsbereich für eine Trennung von Titan und Eisen bezüglich des Zweistoffsystems befindet sich demzufolge im pH-Wertbereich von 0,3 bis 0,6 bei einem Anteil von 20 % DEHPA in der organischen Phase und einer Versuchsdauer von 30 min. Dieses Extraktionsverhalten bezüglich der Elemente Titan und Eisen konnte auch durch FELKL [68] nachgewiesen werden.

Die kinetische Betrachtung dieses Zweistoffsystems ist in Abbildung 32 dargestellt. Hier zeigt sich eine nahezu analoge Ausprägung der Extraktionsgrade wie beim vorab diskutierten Zweistoffsystem Titan-Vanadium. Bezüglich des Extraktionsverhaltens von Eisen sind wiederum drei Bereiche (B1, B2 und B3) ausgeprägt. Diese sind auf gleiche Art und Weise zu interpretieren, wie es bereits im Zweistoffsystem Titan-Vanadium abgehandelt wurde.

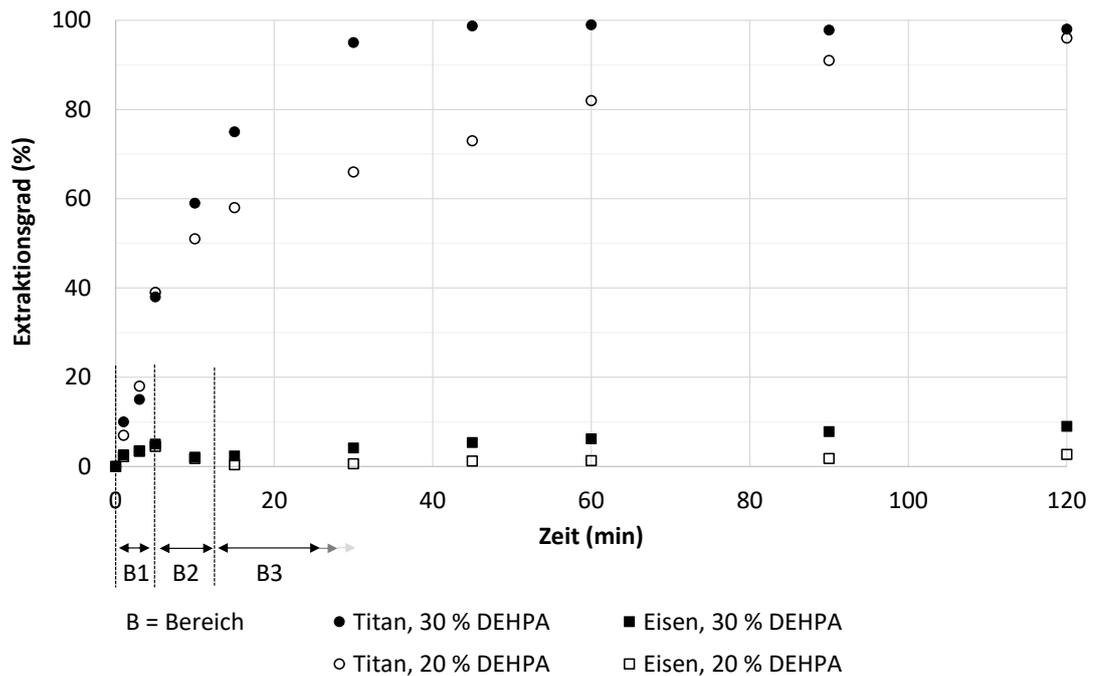


Abbildung 32: Entwicklung des Extraktionsgrades des Zweistoffsystems Titan-Eisen in Abhängigkeit von der Zeit (pH-Wert: 0,6; Anteil DEHPA: 20 % und 30 %)

Vanadium-Eisen

Im Gegensatz zu den Zweistoffsystemen, in denen Titan beteiligt ist, ist die Trennung von Vanadium und Eisen nicht ohne Einschränkungen möglich. Tendenziell gilt: Je mehr Eisen entfernt wird, desto mehr Vanadium wird mitextrahiert. Bei einer guten Trennung von Vanadium und Eisen muss ein Verlust von 10 bis 20 Ma.-% Vanadium toleriert werden. Voraussetzung dafür ist, dass das vanadiumhaltige Endprodukt der Anforderung unterliegt, entweder kein Eisen oder nur einen definierten geringen Gehalt zu beinhalten. Von Vorteil ist jedoch, dass Eisen in die organische Phase überführt wird und ergo Vanadium bereits in schwefelsaurer wässriger Phase vorliegt und somit direkt für einen abschließenden Anreicherungsprozess zur Verfügung steht. Tabelle 6 gibt eine Übersicht über den Extraktionsgrad von Vanadium und Eisen in Abhängigkeit vom pH-Wert und der eingesetzten Menge an DEHPA. Für alle Versuche beträgt die Versuchsdauer 30 Minuten und das Phasenverhältnis von organischer zu wässriger Phase 1:1.

Tabelle 6: Extraktionsgrad von Vanadium und Eisen in Abhängigkeit vom pH-Wert bei einem Anteil von 5, 10, 15 und 20 % DEHPA in der organischen Phase

pH-Wert	Anteil DEHPA (%)	Ex.-Grad (V)	Ex.-Grad (Fe)
0,3	5	0,0	33,3
	10	0,5	53,9
	15	2,9	55,7
	20	5,8	64,4
0,6	5	0,0	37,2
	10	0,9	60,0
	15	4,8	65,3
	20	9,7	81,0
0,9	5	0,0	36,0
	10	2,8	65,0
	15	4,7	87,7
	20	14,9	95,4
1,2	5	0,0	35,7
	10	2,0	78,0
	15	7,0	87,5
	20	31,3	94,2

Bei höheren pH-Werten gilt sowohl für Eisen als auch für Vanadium, dass der Extraktionsgrad steigt. Dies gilt ebenso bei konstantem pH-Wert und erhöhtem Anteil an DEHPA in der organischen Phase. Weiterhin ist deutlich zu sehen, dass eine klare Präferenz für die Extraktion von Eisen vorliegt. Maßgeblich für eine gute Trennung ist es daher, den Arbeitspunkt zu identifizieren, in dem möglichst viel Eisen von der organischen Phase aufgenommen und gleichzeitig so wenig wie möglich Vanadium zusätzlich extrahiert wird.

Es zeigt sich, dass bei einem Anteil von 5 und 10 % DEHPA in der organischen Phase zwar nur bis zu rund 4 % Vanadium extrahiert werden, jedoch liegt der Extraktionsgrad von Eisen in Abhängigkeit von pH-Wert zwischen 35 und 78 %. Damit sind die verbleibenden Eisenkonzentrationen in der wässrigen Phase deutlich zu hoch für ein sauberes vanadiumhaltiges Endprodukt. Bei höheren DEHPA-Konzentrationen in der organischen Phase von 15 oder 20 % ist die Extraktion beider Elemente höher. Für Eisen können Extraktionsgrade von über 90 % erreicht werden, jedoch sind dabei die Verluste von Vanadium, abhängig von gewählten pH-Wert von über 30 % nicht tolerabel. Ein Extraktionsgrad von ca. 95 % für Eisen bei einer zusätzlichen Extraktion

von Vanadium von ca. 15 % kann bei einem pH-Wert von 0,9 und einem Anteil von 20 % DEHPA in der organischen Phase reproduzierbar erreicht werden. Dieser Arbeitspunkt ist für eine gute Eisen-Vanadium-Trennung in Anbetracht der möglichen vanadiumhaltigen Endprodukte zu empfehlen.

Im Falle des Zweistoffsystems Vanadium-Eisen spielt der Faktor Zeit während der Extraktion eine erhebliche Rolle. Abbildung 33 zeigt den zeitlichen Verlauf des Extraktionsgrades beider Elemente. Dabei fällt auf, dass der Extraktionsgrad nach einer Minute Extraktionszeit für beide Elemente bei etwa 30 % liegt. Mit dem Fortschreiten der Extraktionsdauer zeigt sich eine stetige Zunahme des Extraktionsgrades von Eisen. Dieser beträgt nach 30 Minuten etwa 80 % und steigt danach weiter an, bis er nach einer Stunde knapp 99 % erreicht. Für Vanadium hingegen zeigt sich ein umgekehrtes Verhalten. Der Extraktionsgrad sinkt mit fortschreitender Extraktionsdauer kontinuierlich ab. So beträgt der Extraktionsgrad von Vanadium nach 30 Minuten bereits weniger als 10 % und nach einer Stunde sogar weniger als 5 %. Ein solcher Trenneffekt kann bei einem pH-Wert von 0,9 und einem Anteil von 15 % DEHPA in der organischen Phase erreicht werden. Die Steigerung der Trennung ist unter Berücksichtigung der Zeit, die dafür verdoppelt werden muss, nur dann ratsam, wenn das vanadiumhaltige Endprodukt diesen Reinheitsanforderungen entsprechen muss.

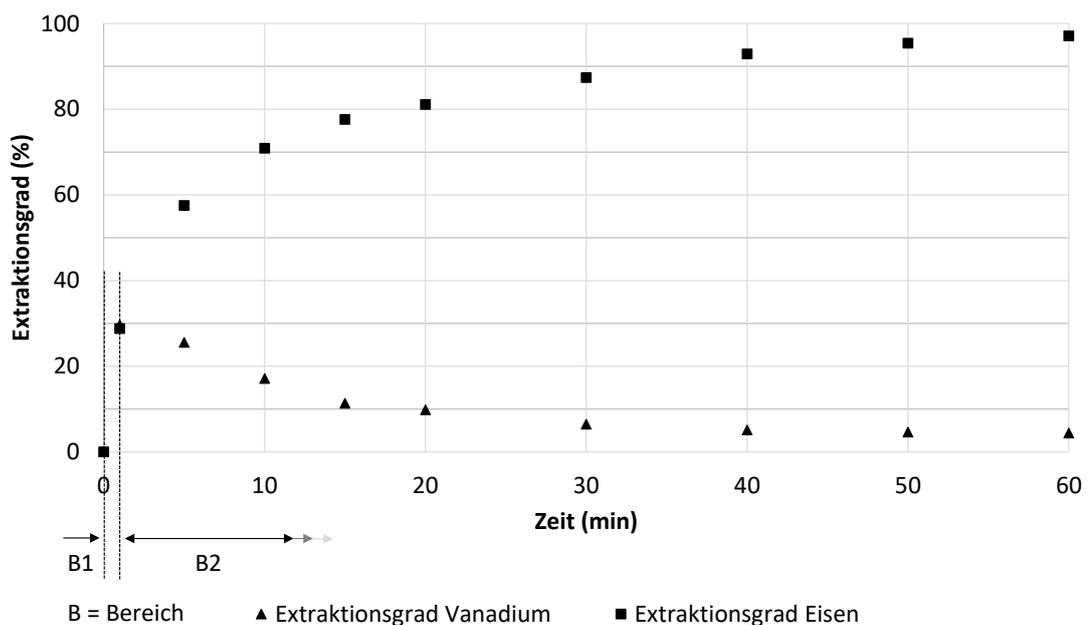


Abbildung 33: Extraktionsverhalten von Vanadium und Eisen in Abhängigkeit von der Zeit bei einem pH-Wert von 0,9 und einem Anteil von 15 % DEHPA in der organischen Phase

Auch in diesem Zweistoffsystem sind die Komplexierungsreaktionen als Konkurrenzreaktionen anzusehen. Ausgeprägt sind hier nur zwei Bereiche (siehe Abbildung 33 auf Seite 62). Als Bereich 1 (B1) ist der Anstieg des Extraktionsgrades beider Elemente zu bezeichnen. Anschließend folgt der Abfall des Extraktionsgrades von Vanadium, wobei der Extraktionsgrad von Eisen über die gesamte Versuchsdauer kontinuierlich steigt. In diesem zweiten Bereich (B2) kommt es zu einer Austauschreaktion, bei der Vanadium aus den bereits gebildeten Komplexen freigegeben und stattdessen Eisen gebunden wird. Im Vergleich mit den Zweistoffsystemen, in denen Titan beteiligt ist, ist kein Bereich 3 vorhanden. Es kommt daher nicht zu einem erneuten Anstieg des Extraktionsgrades von Vanadium.

Molare Betrachtung

Die molare Abhängigkeit bezüglich des Extraktionsverhaltens der Zweistoffsysteme Titan-Eisen und Titan-Vanadium sind in Abbildung 34 dargestellt. Bezüglich Titan zeigt sich, dass das Extraktionsverhalten, unabhängig von der Anwesenheit von Eisen oder Vanadium kaum eine Änderung aufweist. Lediglich die Extraktionsgrade von Titan sind in Anwesenheit von Eisen etwas niedriger. Die Extraktion von Eisen als auch von Vanadium findet bis zu einem Molverhältnis von 6:1 nicht messbar statt. Bei einem Molverhältnis von 8:1 betragen die Extraktionsgrade beider Elemente noch immer unter einem Prozent. Die Extraktion von Titan hingegen ist bei diesem Molverhältnis nahezu vollständig abgeschlossen. Dies konnte auch durch die Arbeiten von FELKL [68] nachgewiesen werden. Bei Molverhältnissen von $> 8:1$ bis hin zu 16:1 liegen die Extraktionsgrade von Eisen und Vanadium unter 5 %. Erst bei noch höheren Molverhältnissen ist nochmals eine deutliche Steigerung des Extraktionsgrades auf 14 % für Eisen respektive 8 % für Vanadium zu beobachten. Zunächst wird ersichtlich, dass bis zur vollständigen Extraktion von Titan bei einem Molverhältnis von 8:1 nahezu kein Eisen oder Vanadium mitextrahiert wird. Erst ab einem Molverhältnis von $\geq 8:1$ beginnen Eisen und Vanadium extrahiert zu werden. Jedoch nicht, wie anzunehmen wäre, mit stark ansteigendem Extraktionsgrad bei einem deutlichen Überschuss von

DEHPA, der nötig wäre, um Titan zu extrahieren. Titan vermag es, mehr DEHPA als es selbst für eine vollständige Extraktion benötigt, um sich herum derart zu koordinieren, dass es nicht oder nur eingeschränkt für die Extraktion von Eisen oder Vanadium zur Verfügung steht.

Die Extraktionskurven von Eisen und Vanadium können im Wesentlichen in drei Bereiche untergliedert werden. Der erste Bereich stellt alle Molverhältnisse $\leq 6:1$ dar. Bis dahin ist eine Extraktion von Eisen oder Vanadium nicht messbar. Der zweite Bereich erstreckt sich über die Molverhältnisse von $8:1$ bis $16:1$. Ab dem Molverhältnis von $8:1$ ist die Extraktion von Titan als vollständig zu betrachten. Eisen und Vanadium erreichen fortan Extraktionsgrade $< 5\%$. Abschließend schließt sich Bereich drei ab einem Molverhältnis von $> 16:1$ an. Ab diesem Verhältnis nimmt die Extraktion von Eisen und Vanadium deutlich zu. Es ist festzuhalten, dass der Extraktionsgrad von Eisen immer etwas höher als der von Vanadium ist.

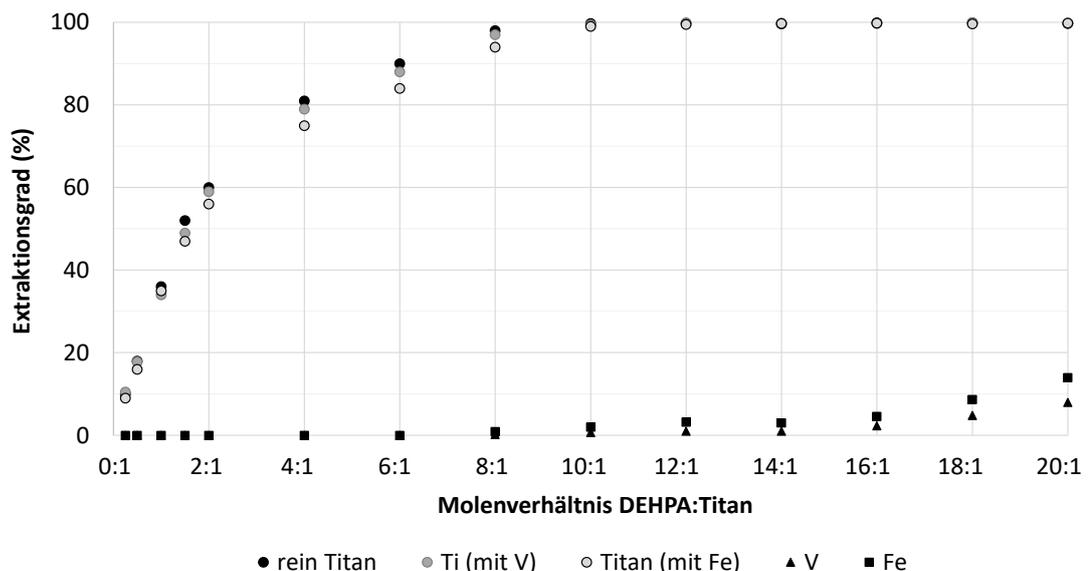


Abbildung 34: Extraktionsgrad der Zweistoffsysteme Titan-Eisen und Titan-Vanadium in Abhängigkeit vom Molverhältnis Metall zu DEHPA

Der Anstieg des Extraktionsgrades von Eisen oder Vanadium bei den Molverhältnissen von $8:1$ und $16:1$ kann durch die Koordinierung von DEHPA um Titan begründet werden. Die Koordinierung von acht DEHPA-Molekülen liegt zunächst einer direkten Bindung an Titan zugrunde. Nach der Komplexierung liegen DEHPA-Moleküle nach [29] und [30] ebenfalls als Dimer vor. Demnach resultieren aus den acht DEHPA-

Molekülen nach der Komplexierung vier DEHPA-Dimere, welche die erste Koordinationssphäre gemäß $\text{Ti}(\text{DEHPA})_4(\text{HDEHPA})_4$ bilden. Solange diese Sphäre nicht gefüllt ist, steht kein DEHPA für andere Kationen als Extraktionsmittel zur Verfügung. Wird das Molverhältnis von 8:1 überschritten und mehr DEHPA zur Verfügung gestellt, beginnt ein langsamer Anstieg der Extraktion von Eisen oder auch Vanadium. Jedoch nicht mit dem bei einem Überschuss zu erwartenden Extraktionsgrad. Nur wenige Prozent des in Lösung enthaltenen Eisens oder Vanadiums können extrahiert werden. Es ist anzunehmen, dass Titan das vorhandene DEHPA derart beeinflusst und bindet, dass es nicht als Extraktionsmittel für andere kationisch vorliegende Spezies zur Verfügung steht. Es ist daher denkbar, dass sich eine zweite, indirekt gebundene Koordinationssphäre von DEHPA um Titan bildet. Ein Indiz dafür ist der zweite Anstieg des Extraktionsgrades von Eisen oder Vanadium bei einem Molverhältnis von DEHPA zu Titan von $> 16:1$. Die zweite Koordinationssphäre kann so beschaffen sein, dass sich vier weitere Dimere an die erste Koordinationsschicht anlagern. Dies kann über Wasserstoffbrückenbindungen an die bereits vorliegende erste Sphäre erfolgen. Die Knickpunkte der Anstiege der Extraktionsgrade von Eisen und Vanadium (siehe Abbildung 34 auf Seite 64) bei einem DEHPA-Titanverhältnis von 8:1 und 16:1 können demnach als Koordinationssphären interpretiert werden.

Zusammenfassung der Zweistoffsysteme und der molaren Betrachtung

Hinsichtlich der Zweistoffsysteme, an denen Titan beteiligt ist, wird deutlich, dass das Extraktionsverhalten von Titan durch die Anwesenheit anderer Elemente nicht signifikant beeinflusst wird. Hingegen ändert sich das Extraktionsverhalten von Vanadium oder Eisen deutlich dahingehend, dass die Extraktion nicht oder nur stark eingeschränkt stattfindet. Eine zeitliche Betrachtung zeigt, dass die Extraktionskurve in drei Bereiche untergliedert werden kann. Zunächst werden sowohl Vanadium als auch Eisen mit ansteigendem Extraktionsgrad von der organischen Phase aufgenommen. Dieser Prozess kommt jedoch schnell zum Erliegen und der Extraktionsgrad beginnt auf unter ein Prozent zu sinken. In diesem Bereich findet eine Verdrängungsreaktion zugunsten von Titan statt. Bereich drei stellt den langsamen Anstieg des

Extraktionsgrades von Vanadium oder Eisen nach Erreichen der vollständigen Extraktion von Titan dar.

Zusätzlich ist die Extraktion von Vanadium oder Eisen abhängig vom DEHPA-Anteil in Bezug auf Titan. Ein Verhältnis von DEHPA zu Titan $< 8:1$ führt dazu, dass nahezu keine Extraktion von Vanadium und Eisen stattfindet. Verhältnisse $\geq 8:1$ führen zu einer Extraktion, jedoch beträgt der Extraktionsgrad beider Elemente $< 5\%$. Ein weiterer Anstieg der Extraktion findet erst ab einem Verhältnis von $16:1$ statt. Dieses Verhalten lässt die Schlussfolgerung zu, dass es bei der Extraktion von Titan zur Ausbildung von mindestens zwei DEHPA-Sphären bei den Verhältnissen von DEHPA zu Titan von $8:1$ und $16:1$ kommt.

6.2.3 Das Dreistoffsystem Titan-Vanadium-Eisen

Die Untersuchung des Dreistoffsystems beinhaltet die Elemente Titan, Vanadium und Eisen in den Konzentrationen analog der Ein- und Zweistoffsysteme in der wässrigen Phase. Es soll untersucht werden, ob die an den Ein- und Zweistoffsystemen ermittelten Versuchsparameter auf das Dreistoffsystem übertragbar sind und somit eine Trennung der genannten Elemente möglich ist. Da während der Extraktion zunächst nur Titan bevorzugt von der organischen Phase aufgenommen wird, bietet sich eine zweistufige Trennung an. Somit kann in einem ersten Extraktionsschritt gezielt Titan über die organische Phase extrahiert werden und in einem zweiten Schritt die Trennung von Vanadium und Eisen erfolgen. Der Trenneffekt in einem ersten Extraktionsschritt, abhängig vom pH-Wert und der eingesetzten Menge an DEHPA in der organischen Phase, ist in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Extraktionsgrad von Titan, Vanadium und Eisen in Abhängigkeit vom pH-Wert bei einem Anteil von 10, 20 und 30% DEHPA in der organischen Phase

pH-Wert	Anteil DEHPA (%)	Extraktionsgrad (%)		
		Titan	Vanadium	Eisen
0,3	10	44,5	0,0	0,0
	20	85,2	0,1	0,8
	30	96,8	2,9	5,2
0,6	10	48,1	0,0	0,0
	20	92,7	0,5	1,5
	30	99,1	4,1	5,2
0,9	10	49,8	0,1	0,2
	20	88,9	0,4	5,1
	30	98,2	6,0	12,5

Anhand der Extraktionsgrade in Tabelle 7 zeigt sich, dass auch im Dreistoffsystem eine deutliche Präferenz bezüglich des Titans vorliegt. Es wird gegenüber Vanadium und Eisen ebenfalls bevorzugt extrahiert. Ebenfalls zeigt sich, dass mit steigendem pH-Wert und erhöhtem Anteil von DEHPA in der organischen Phase der Extraktionsgrad von Vanadium und Eisen steigt. Bezüglich des Molverhältnisses von DEHPA zu Titan wird auch hier deutlich, dass eine verstärkte Mitextraktion von Vanadium und Eisen erst ab einem Verhältnis > 8:1 bzw. einem Anteil von 30 % DEHPA in der organischen Phase eintritt.

Für einen guten Trenneffekt werden zwei Arbeitspunkte vorgeschlagen. Bei einem pH-Wert von 0,3 und einem Anteil von 20 % DEHPA in der organischen Phase beträgt der Extraktionsgrad von Titan rund 85 %. Weiterhin belaufen sich die Extraktionsgrade von Vanadium und Eisen jeweils auf unter ein Prozent. Dieser Arbeitspunkt empfiehlt sich, wenn eine hohe Reinheit des Titans gefordert ist.

Eine ähnlich gute Trennung wird bei einem pH-Wert von 0,6 und ebenfalls 20 % DEHPA in der organischen Phase erreicht, jedoch ist der Extraktionsgrad von Titan mit rund 93 % signifikant höher. Hier wird der maximale Extraktionsgrad für Titan erreicht. Die Extraktionsgrade von Vanadium und Eisen betragen 0,5 % respektive 1,5 %. Dieser Arbeitspunkt gilt als empfehlenswert, wenn im Anschluss eine weitere Trennung zur Gewinnung von Vanadium erfolgen soll.

Demnach sollte die Extraktion von Titan im ersten Extraktionsschritt nahezu vollständig ablaufen, da ein höherer in der wässrigen Phase verbleibender Anteil von Titan den Trenneffekt im zweiten Extraktionsschritt maßgeblich beeinflusst. Anhand der durchgeführten Versuche zeigte sich, dass sich mit einem niedrigeren Extraktionsgrad von Titan im ersten Extraktionsschritt die Trennung von Vanadium und Eisen im darauffolgenden Schritt deutlich verschlechtert. Der Extraktionsgrad von Titan sollte daher im ersten Trennschritt > 90 % betragen.

Im zweiten Trennschritt ist ein Anteil von 15 % DEHPA in der organischen Phase nötig, um eine Trennung von Vanadium und Eisen zu ermöglichen. Auch im vorliegenden Dreistoffsystem spielt für die Trennung zusätzlich der Faktor Zeit eine erhebliche Rolle. Dieser Effekt wurde bereits anhand des Zweistoffsystems Vanadium-Eisen in Kapitel 6.2.2 diskutiert. Eine Erhöhung der Extraktionszeit von 30 min auf 60 min erhöht den Trenneffekt nochmals signifikant. Der Extraktionsgrad von Eisen steigt dabei von etwa 85 % auf durchschnittlich 94 %. Hingegen verringert sich der Extraktionsgrad von Vanadium von etwa 15 % auf durchschnittlich 10 %.

Weiterhin wird der nach dem ersten Extraktionsschritt noch vorhandene Anteil an Titan restlos extrahiert. Der Extraktionsgrad von Titan beträgt mindestens 99,8 %. Der Extraktionsgrad aller drei Elemente ist in Tabelle 8 aufgeführt und gibt einen Überblick bezüglich der beiden Trennschritte. Ebenfalls wird deutlich, dass ein Extraktionsgrad von Titan von deutlich unter 90 % im ersten Trennschritt einen signifikant niedrigeren Extraktionsgrad für Eisen im zweiten Trennschritt mit sich bringt.

Tabelle 8: Extraktionsgrad von Titan, Vanadium und Eisen im ersten und zweiten Trennschritt

pH-Wert	Anteil DEHPA (%)	Extraktionsgrad (%)		
		Titan	Vanadium	Eisen
Schritt 1 (Extraktionsdauer: 30 min)				
pH 0,3	20	85,2	0,1	0,8
pH 0,6		92,7	0,5	1,5
Schritt 2 (Extraktionsdauer: 60 min)				
pH 0,3	15	99,8	11,4	78,9
pH 0,6		99,9	10,6	94,0

Grundlegend stellt sich die Frage, ob eine weiterführende Verarbeitung des Materials zur Gewinnung von Vanadium gewünscht ist oder der Fokus auf einer möglichst selektiven Abtrennung von Titan liegt. Abhängig davon empfiehlt es sich, den pH-Wert nach dem gewünschten Ziel einzustellen.

6.2.4 Untersuchungen an zirkonhaltigen Lösungen

Um dem Grund der hohen Präferenz bezüglich des Extraktionsverhaltens von Titan nachzugehen, wird ein weiteres Element der vierten Nebengruppe untersucht. Mithilfe der Extraktionseigenschaften von Zirkon, welches im Periodensystem der Elemente eine Periode tiefer direkt unter Titan steht, sollen Rückschlüsse auf das bisher festgestellte Extraktionsverhalten von Titan vertieft werden. Zunächst wurde, analog der Versuchsbedingungen wie bisher, das Extraktionsverhalten von Zirkon bei einer Konzentration von 5 g/L in Abhängigkeit vom pH-Wert und der DEHPA-Konzentration in der organischen Phase untersucht. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 35 dargestellt.

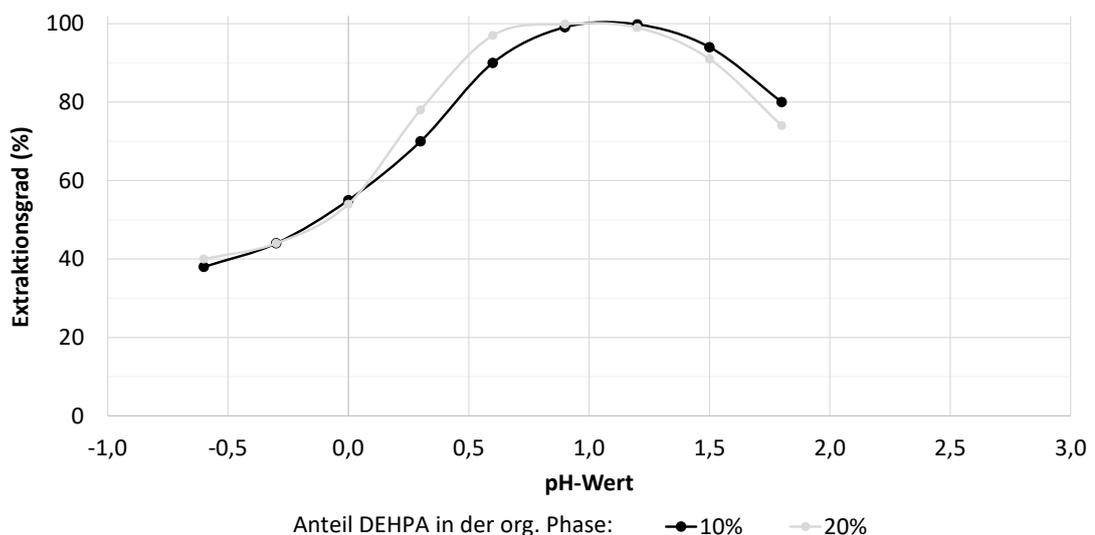


Abbildung 35: Extraktionsgrad von Zirkon in Abhängigkeit vom pH-Wert bei einem Anteil von 10% und 20 % DEHPA in der organischen Phase

Aus Abbildung 35 wird deutlich, dass der Extraktionsgrad im pH-Wertbereich von 0,6 bis 1,2 und einem DEHPA-Anteil in der organischen Phase von 10 % als auch 20 %

am höchsten ist und kontinuierlich > 95 % beträgt. Ab einem pH-Wert > 0,0 sind die Extraktionsgrade bei einem höheren DEHPA-Anteil bis zum Erreichen des Maximums höher. Zugleich kommt es auch zu einem früheren Abfall des Extraktionsgrades. Hinsichtlich der Ergebnisse und aus ökonomischer Sicht werden nachfolgend Untersuchungen in Kombination mit Eisen, Vanadium und Titan durchgeführt, bei denen jeweils 10 % DEHPA in der organischen Phase enthalten ist. Die Versuche wurden in Abhängigkeit von der Zeit durchgeführt und sind in Abbildung 36 dargestellt. Eine 10 %ige DEHPA-Lösung entspricht einem molaren Verhältnis von Zirkon zu DEHPA von 1:5.

Das Extraktionsverhalten von Eisen und Vanadium verhält sich bei Anwesenheit von Zirkon ähnlich wie bei Anwesenheit von Titan. Auch hier kann die Extraktionskurve von Eisen und Vanadium in drei Bereiche (B1, B2 und B3) untergliedert werden. Zunächst ist ein Anstieg des Extraktionsgrades von Eisen und Vanadium zu beobachten (B1), gefolgt von einer Abnahme (B2) und nachfolgend einer erneuten stetigen Zunahme des Extraktionsgrades (B3). Dies ist aus Abbildung 36 ersichtlich. Auf die Bereiche wird im Einzelnen hier nicht näher eingegangen, da dies bereits in Kapitel 6.2.2 ab Seite 56 ausführlich dargelegt wurde.

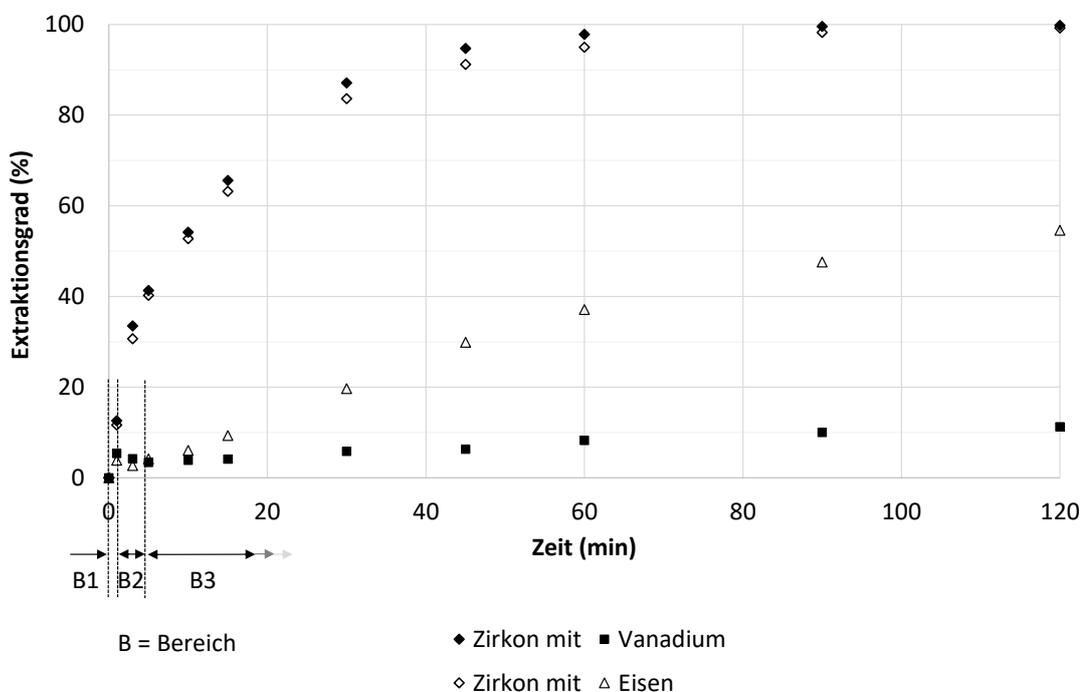


Abbildung 36: Extraktionsverhalten von Zirkon und Vanadium sowie Zirkon und Eisen in Abhängigkeit von der Zeit bei einem pH-Wert von 0,6 und einem Anteil von 10 % DEHPA in der organischen Phase

Sind Eisen oder Vanadium in der Lösung enthalten, so wird Zirkon deutlich bevorzugt extrahiert. Besonders stark ist diese Präferenz für Zirkon bei Anwesenheit von Vanadium ausgeprägt. Das Extraktionsverhalten von Zirkon selbst ist bei Anwesenheit von Eisen oder Vanadium nahezu identisch. Im Gegensatz zum Einstoffsystem, in dem nur Zirkon vorliegt, wird im Zweistoffsystem ein Extraktionsgrad von Zirkon von nahe 100 % erst nach ca. 60 Minuten erreicht, anstatt bereits nach 30 Minuten. Diese zeitliche Diskrepanz zwischen dem Verhalten im Ein- und Zweistoffsystem ist bei Titan nicht ausgeprägt und spricht für eine stärkere Komplexierung von Titan. Ist zusätzlich Vanadium enthalten, so stimmen die Extraktionsverläufe unter Anwesenheit von Titan oder Zirkon gut überein. All dies lässt den Schluss zu, dass Zirkon ähnlich wie Titan den Großteil des vorhandenen DEHPA um sich herum koordiniert und es damit zugleich unzugänglich oder nur erschwert zugänglich für die Extraktion anderer ebenfalls gelöster Kationen macht. Besonders stark ist dieses Verhalten jedoch bei Titan ausgeprägt. Dies wird zusätzlich deutlich, wenn man die Zweistoffsysteme Titan-Eisen und Zirkon-Eisen vergleicht. Während der Extraktionsgrad von Eisen bei Anwesenheit von Titan nach zwei Stunden nur knapp 20 % beträgt, so beläuft sich dieser bei Anwesenheit von Zirkon auf über 50 %.

Auch ein direkter Vergleich von Zirkon und Titan zeigt, dass Titan deutlich bevorzugt extrahiert wird. Jedoch kommt es bei Zirkon nicht wie bei Vanadium oder Eisen zur Ausbildung von drei Bereichen, sondern zu einem kontinuierlichen Anstieg des Extraktionsgrades. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 37 auf der nachfolgenden Seite dargestellt.

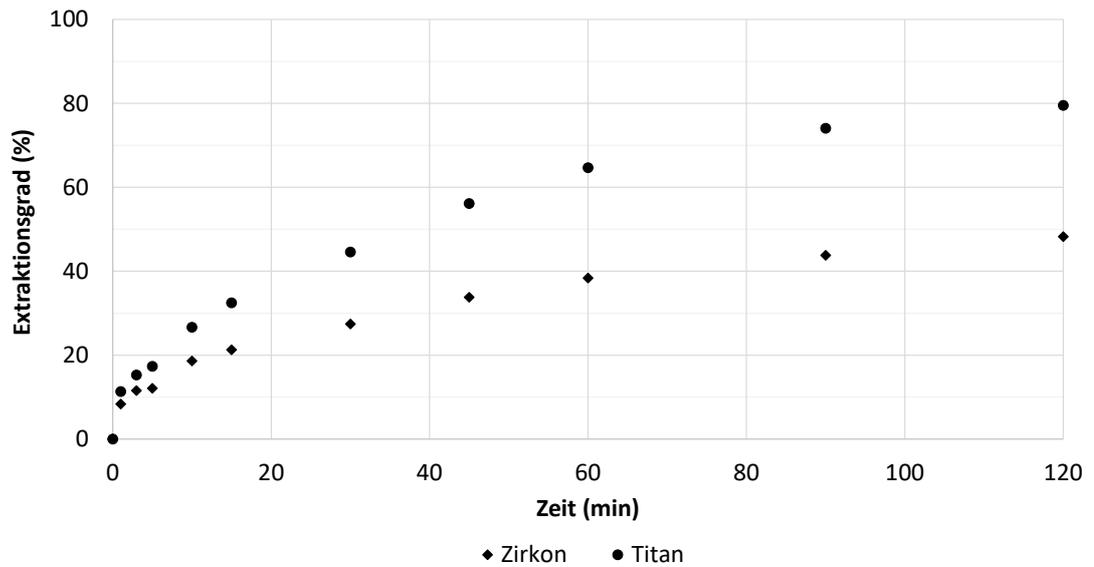


Abbildung 37: Extraktionsverhalten von Zirkon und Titan in Abhängigkeit von der Zeit bei einem pH-Wert von 0,6 und einem Anteil von 10 % DEHPA in der organischen Phase

Grundlegend weisen Zirkon und Titan ähnliche Extraktionseigenschaften auf, jedoch ist die Bindung des Extraktionsmittels und folglich das nicht zur Verfügung stehen für andere Elemente bei Titan stärker ausgeprägt. Dies zeigt auch der direkte Vergleich. Dieser Sachverhalt kann auf das höhere Masse-zu-Ladungsverhältnis von Titan im Gegensatz zu Zirkon zurückgeführt werden. Zusätzlich spricht die für Titan gleichbleibende Extraktionsdauer bei Anwesenheit von anderen Kationen für eine stärkere Bindung mit DEHPA.

6.3 Spektroskopische Untersuchungen an synthetischen Lösungen

Für alle spektroskopischen Untersuchungen wurden dieselben Lösungen verwendet. Die Metallkonzentrationen der wässrigen Phase vor der Extraktion orientieren sich an denen in der Reallösung. Referenz für die Reallösung ist die Probe mit der Bezeichnung TiVFe, welches das Dreistoffsystem Titan-Vanadium-Eisen abbildet. Die jeweilige Probenbezeichnung gibt die Elemente an, die sich in der organischen Phase befinden. Die Metallkonzentrationen in der organischen Phase sind in Tabelle 9 angegeben. Die Extraktionsversuche erfolgten nach den in Kapitel 5.2 ab Seite 35 beschriebenen Bedingungen, d. h. bei einem pH-Wert von 0,6, einem Anteil von 20 % DEHPA in der organischen Phase, einem Phasenverhältnis von wässriger zu organischer Phase von 1:1, bei Raumtemperatur und einer Rührgeschwindigkeit von 450 U/min. Die Metallkonzentrationen in der wässrigen Phase betragen 5 g/L Ti, 1 g/L V und 5 g/L Fe. Die Bestimmung der Metallkonzentrationen erfolgte mittels ICP-OES.

Tabelle 9: Metallkonzentrationen in der organischen Phase nach der Extraktion

Bezeichnung	Konzentration (g/L)		
	Ti	V	Fe
TiVFe	4,76	0,11	0,01
Fe	-	-	0,14
V	-	0,10	-
Ti	4,83	-	-
VFe	-	0,14	0,05
TiFe	4,70	-	0,04
TiV	4,67	0,13	-

6.3.1 NMR am Ein-, Zwei- und Dreistoffsystem

Die Kernspinresonanzspektroskopie (kurz NMR-Spektroskopie, engl. *nuclear magnetic resonance spectroscopy*) kann zusätzlich Aufschluss über strukturelevante Fragestellungen liefern. Das Messverfahren beruht auf dem Prinzip, dass in einem statischen Magnetfeld durch den Zeeman-Effekt Kernspins in ihre verschiedenen Zeemanniveaus aufspalten, die dem Energieeigenwert bei der Stärke des äußeren Magnetfeldes entsprechen. Übergänge zwischen den magnetischen Energieniveaus

der Kerne, die unterschiedlich orientierten Kernspins in einem statischen Magnetfeld entsprechen, werden durch ein zweites, zeitabhängiges Magnetfeld initiiert, das senkrecht zum statischen Magnetfeld angelegt wird. Die Energiedifferenz der beobachteten Resonanzen ist abhängig vom gyromagnetischen Verhältnis, einer physikalischen Kerneigenschaft und ist damit nicht nur element-, sondern nuklid-spezifisch. Unterschiede in der Resonanz gleicher Nuklide, z. B. ^1H , ^{13}C oder ^{31}P , ergeben sich durch deren elektronische Umgebung, die zu einer Abschirmung des äußeren Magnetfeldes am Kernort führt und somit eine Tieffeldverschiebung der Resonanzfrequenz hervorruft. Diese individuellen Verschiebungen werden als chemische Verschiebung bezeichnet. Diese machen nur einen Bruchteil der Resonanzfrequenz aus und werden deshalb in ppm (*parts per million*) angegeben. Ausgehend von einem spezifischen Kern ist es daher möglich, verschiedene Bereiche in einem Molekül in Lösung sowie in Feststoffen zu untersuchen. Jeder Kernspin erzeugt im NMR Experiment ein Signal mit gleicher Intensität, sodass die Summe aller Signale proportional zur Anzahl der signalerzeugenden Kerne und damit quantitativ ist.

In dieser Arbeit werden Untersuchungen bezüglich der elektronischen Umgebungen des DEHPA, genauer von Wasserstoff, Kohlenstoff und Phosphor mittels ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -1D-Spektren durchgeführt. Ziel der Untersuchungen ist es, zusätzliche Informationen über den Bindungszustand von DEHPA an Titan zu erhalten. Die NMR-Spektren wurden mit einem Agilent DDR2-600 NMR Spektrometer aufgenommen, das eine ^1H -Resonanzfrequenz von 599,80 MHz besitzt. Die Temperatur für alle durchgeführten Versuche betrug 25,0 °C. Ein zusätzlich in die Probe eingeführtes Coaxialröhrchen, welches mit Toluol und Tetramethylsilan gefüllt ist, dient als externer Standard. Anhand dessen kann die Probe gelockt, geshimt und referenziert werden. Dadurch muss den untersuchten Lösungen kein deuteriertes Lösungsmittel zugesetzt werden, was die Koordination der Extraktionsmittel an die Metallionen beeinflussen könnte. Mit Hilfe dieses Analyseverfahrens wurden die organischen Lösungen, welche mit Metallionen beladenen sind, untersucht. Dazu zählen eine Ti-, eine TiV- und eine TiVFe-Lösung. Als Referenz für diese Untersuchungen wurde eine reine DEHPA-Kerosin-Lösung gemessen, um Verschiebungen zu den Lösungen, in der zusätzlich Metallionen an die Organik gebunden sind, sichtbar zu machen. Im Kerosin sind 20 % DEHPA gelöst.

^1H - und ^{13}C -Methode

Der Vergleich aller gemessenen Lösungen mit der Referenzlösung zeigt, dass es keine markanten Verschiebungen in den Spektren gibt. Die Charakteristik der gemessenen Spektren ist stets gleich. Eine Bindung von Titan zu DEHPA zeigt also keinen Einfluss auf die Elektronendichte an den aliphatischen Ketten des DEHPA. Da durch die Messungen der elektronischen Umgebung des Wasserstoffs und des Kohlenstoffs keine Aussagen bezüglich der Bindung zu Titan gemacht werden konnten, ist es von Bedeutung, Messungen bezüglich des Phosphors des DEHPA durchzuführen.

^{31}P -Methode

Die erwartete Koordination der Metallionen findet nahe dem Phosphor statt. In den gemessenen ^{31}P -Spektren können somit Verschiebungen beobachtet werden, die Rückschlüsse auf das Bindungsverhalten von Titan zu DEHPA zulassen. Zunächst soll daher das Referenzspektrum näher charakterisiert werden. In Abbildung 38 ist das ^{31}P -Spektrum einer reinen, 20 %igen DEHPA Lösung dargestellt. Diese Probe stellt die Referenz dar. Das Spektrum besteht aus drei Singulettts mit unterschiedlicher Intensität. Das intensivste Singulett wird vom Phosphor des DEHPA erzeugt. Dieser Peak wird im Folgenden als Hauptpeak bezeichnet. Links und rechts neben dem Hauptpeak befinden sich zwei weitere, deutlich kleinere Peaks. Nach [69] erfahren Phosphoratome, die von kürzeren oder einer niedrigeren Anzahl von Alkylketten umgeben sind, eine Tieffeldverschiebung. Demnach wird der Peak links des Hauptpeaks dem Phosphor von MEHPA zugeordnet. MEHPA stellt mit 1,8 % [65] die Hauptverunreinigung des DEHPA dar. Der rechts neben dem Hauptpeak gelegene Peak kann dem in geringen Konzentrationen ebenfalls enthaltenen TEHPA (Tri-(2-ethylhexyl)phosphat) zugeordnet werden. Durch die hohe Anzahl von drei Alkylketten findet eine erhöhte Abschirmung des Phosphors aufgrund der höheren Elektronendichte statt und das Signal erfährt daher eine Hochfeldverschiebung [69]. Im Kerosin selbst befinden sich keine organischen Phosphorverbindungen, weshalb das Spektrum hintergrundfrei ist. Alle detektierten Signale sind somit Verbindungen

zuzuschreiben, die dem Extraktionsmittel oder damit gebildeten Komplexen zuzuordnen sind.

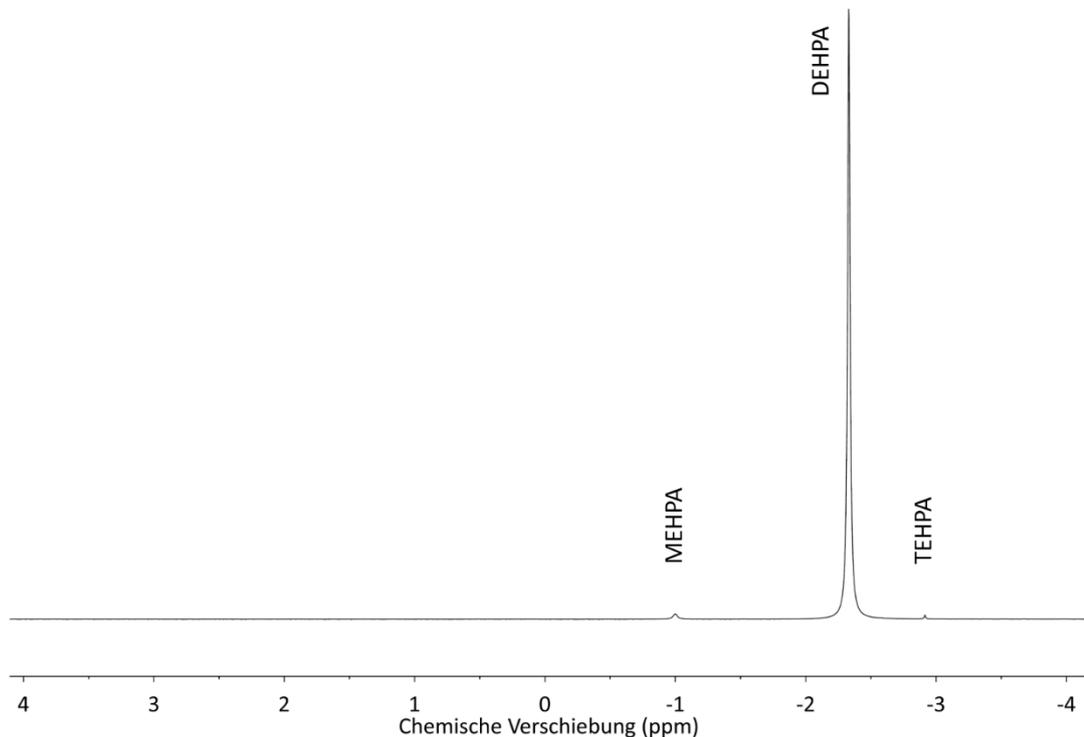


Abbildung 38: ^{31}P -Referenzspektrum (20 % DEHPA in Kerosin)

Vergleicht man das Referenzspektrum mit dem ^{31}P -Spektrum einer mit Titan(IV) beladenen Probe, bei der das Verhältnis von DEHPA zu Titan 8:1 entspricht (nach nahezu vollständiger Extraktion von Titan), so sind mehrere Veränderungen des Spektrums von Bedeutung. Ein Vergleich der beiden Spektren ist in Abbildung 39 dargestellt. Der Hauptpeak bleibt als scharfes Signal (Singulett) erhalten, ist jedoch zu einem niedrigeren Feld verschoben. Die Tieffeldverschiebung des Peaks deutet darauf hin, dass nahezu das gesamte in der Lösung vorhandene DEHPA eine Bindung mit Titan eingeht. Zudem nimmt der Phosphor des beteiligten DEHPA eine einheitliche elektronische Umgebung an. Dies wird durch die Ausbildung des scharf ausgebildeten Hauptpeaks als Singulett deutlich. Alle acht DEHPA-Moleküle sind demnach gleichartig um das Titan koordiniert. Dies spricht für eine achtfach-Koordinierung von DEHPA um Titan. Das eine achtfach-Koordinierung von Titan(IV) prinzipiell möglich ist, wird durch KISLIK et al. [59] beschrieben.

Der scharfe Hauptpeak ist als Mittel über alle Zustände, die der Phosphor des DEHPA in Verbindung mit Titan einnehmen kann, zu verstehen. Die Lage des tieffeldverschobenen Hauptpeaks stellt die Verschiebung des Gleichgewichtes dar, also im Mittel eine gleichmäßige Absenkung der Elektronendichte des Phosphors. Die gesamtheitliche und scharfe Tieffeldverschiebung des Hauptpeaks untermauert die nasschemisch ermittelten Ergebnisse, dass DEHPA in der Lage ist, sich vollständig um das vorliegende Titan zu koordinieren.

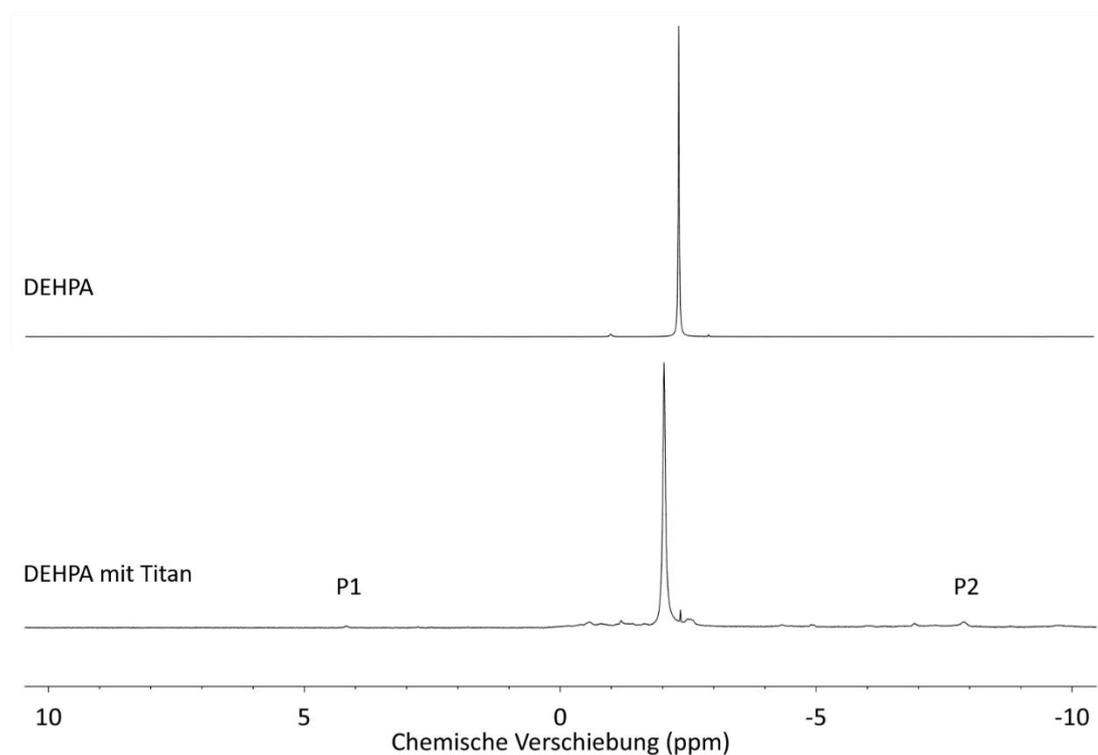


Abbildung 39: ^{31}P -NMR-Spektrum der Titan(IV)-Lösung (0,08 mol/L Ti und 0,62 mol/L DEHPA; Verhältnis DEHPA zu Titan 8:1) gegen die Referenzprobe.

Ein weiterer, kleiner Peak bildet sich rechts neben dem Hauptpeak bei -2,32 ppm aus. Da sich der Peak auf der Höhe des DEHPA-Peaks der Referenzprobe befindet, kann dieser demnach restliches freies DEHPA repräsentieren. Ebenso kann dieser Peak der sich rechts davon befindlichen Anhäufung von Peaks im Bereich von -2,45 ppm bis -2,65 ppm zugeordnet werden. Diese Anhäufung von Peaks kann auf intermolekulare Wechselwirkungen von DEHPA und/oder erhöhter Verclustering von DEHPA-Molekülen zurückgeführt werden.

Zusätzlich sind zwei weitere Peaks zu beobachten. Die Peaks P1 und P2 treten weder im reinen Vanadium- noch im reinen Eisenspektrum auf. Weiterhin ist das Auftreten

dieser beiden Peaks nur bei DEHPA-Anteilen in der organischen Phase von $\geq 20\%$ zu beobachten. Ein Anteil von 20% DEHPA in der organischen Phase entspricht einem Verhältnis von DEHPA zu Titan von 8:1. Bei geringeren Konzentrationen tritt nur der scharfe und tieffeldverschobene Hauptpeak auf. Ein entsprechendes ^{31}P -Spektrum mit einem Anteil von 10% DEHPA in der organischen Phase ist in Anhang C auf Seite 109 dargestellt. Das Verhältnis von DEHPA zu Titan beträgt dabei 4:1. Folglich kommt es bei niedrigeren Verhältnissen von DEHPA zu Titan kommt nicht zur Ausbildung der Peaks P1 und P2.

Obwohl der Hauptpeak nach wie vor den überwiegenden Anteil des Phosphors des DEHPA abbildet, ist ein durchweg einheitliches Energieniveau demnach bei einem DEHPA-Anteil in der organischen Phase von 20% nicht mehr gegeben. Eine mögliche Interpretation ist die Bildung von Multikernkomplexen. Diese können zusätzlich hydratisiert sein und somit elektronenreichere als auch -ärmere Titan-DEHPA-Spezies bilden. Elektronenreichere Umgebungen des Phosphors können durch die Anlagerung von Wasser und der damit verbundenen elektronenspendenden Wirkung durch Wasserstoffbrückenbildung einhergehen. Eine elektronenärmere Umgebung des Phosphors kann durch die Anlagerung oder den Einbau von Protonen oder H_3O^+ -Molekülen erzeugt werden. Somit ist eine Tief- als auch Hochfeldverschiebung möglich. Diese Interpretation lässt den Schluss zu, dass es ab einem DEHPA-Anteil in der organischen Phase von 20% , d. h. ab einem Verhältnis von DEHPA zu Titan von 8:1, zur Bildung von elektronenärmeren als auch -reicheren DEHPA-Titan-Komplexen oder der Ausbildung von Multikernkomplexen kommt. Da es durch höhere DEHPA-Anteile zu einer Eintrübung der organischen Phase kommt, ist somit eine Weiterverarbeitung nicht gegeben. Es ist daher prozesstechnisch nicht ratsam, höhere DEHPA-Anteile in der organischen Phase einzusetzen. Dieser Interpretationsansatz bedarf weiterer Untersuchungen und stellt nicht den Schwerpunkt dieser Arbeit dar. Das scharfe Signal der Referenzprobe, das dem Phosphor des MEHPA zugeordnet ist, tritt im Spektrum der Titan(IV)-Lösung als verbreitertes Signal auf. Dies bedeutet zum einen, dass MEHPA sich in verschiedensten Komplexverbänden an das Titan bindet und zum anderen, dass dynamische Effekte nicht auszuschließen sind. Die elektronische Umgebung des Phosphors des MEHPA unterscheidet sich also aufgrund der Vielzahl von Komplexierungsmöglichkeiten.

In Abbildung 40 ist das TiV-Spektrum im Vergleich zur Referenzprobe dargestellt. Auch hier ist der Hauptpeak, welcher dem Phosphor des DEHPA zuzuordnen ist, in seiner Gesamtheit verschoben. Die Verschiebung entspricht der des Peaks des Titan(IV)-Spektrums. So ist auch bei Anwesenheit von Vanadium eine vollständige und gleichartige Bindung von DEHPA an Titan festzustellen. Im TiV-Spektrum sind ebenfalls die beiden Peaks P1 und P2 zu beobachten. Weiterhin sind außer bei dem geringfügig stärker ausgeprägten Bereich von 0,0 bis -1,7 ppm keine Veränderungen durch die Anwesenheit von Vanadium detektierbar.

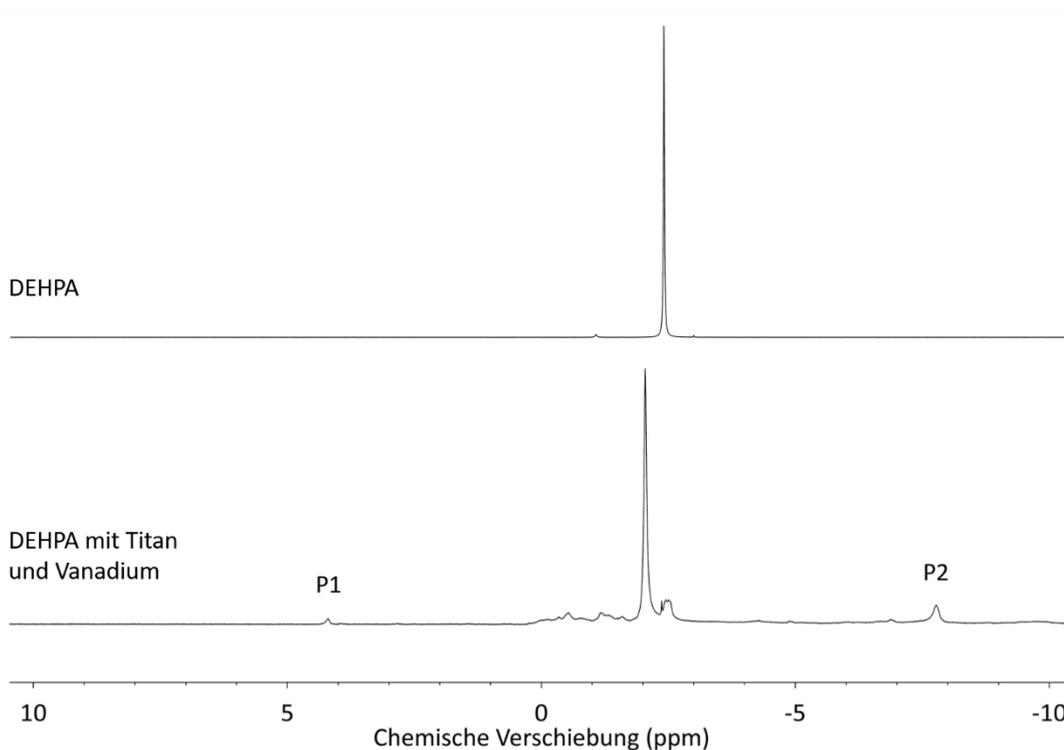


Abbildung 40: ³¹P-NMR-Spektrum der TiV-Lösung (0,09 mol/L Ti, $2,55 \cdot 10^{-3}$ mol/L V und 0,62 mol/L DEHPA) gegen die Referenzprobe

Das Spektrum einer TiVFe-Lösung zeigt eine vergleichbare Charakteristik wie das der TiV-Lösung. Das Spektrum ist in Abbildung 41 dargestellt. Der Hauptpeak erfährt eine Tieffeldverschiebung und es kommt zur Ausbildung der Peaks P1 und P2. Weder die während der Extraktion aufgenommene Konzentration von $2,16 \cdot 10^{-3}$ mol/L Vanadium als auch der $1,79 \cdot 10^{-4}$ mol/L Eisen haben eine Auswirkung auf das Spektrum.

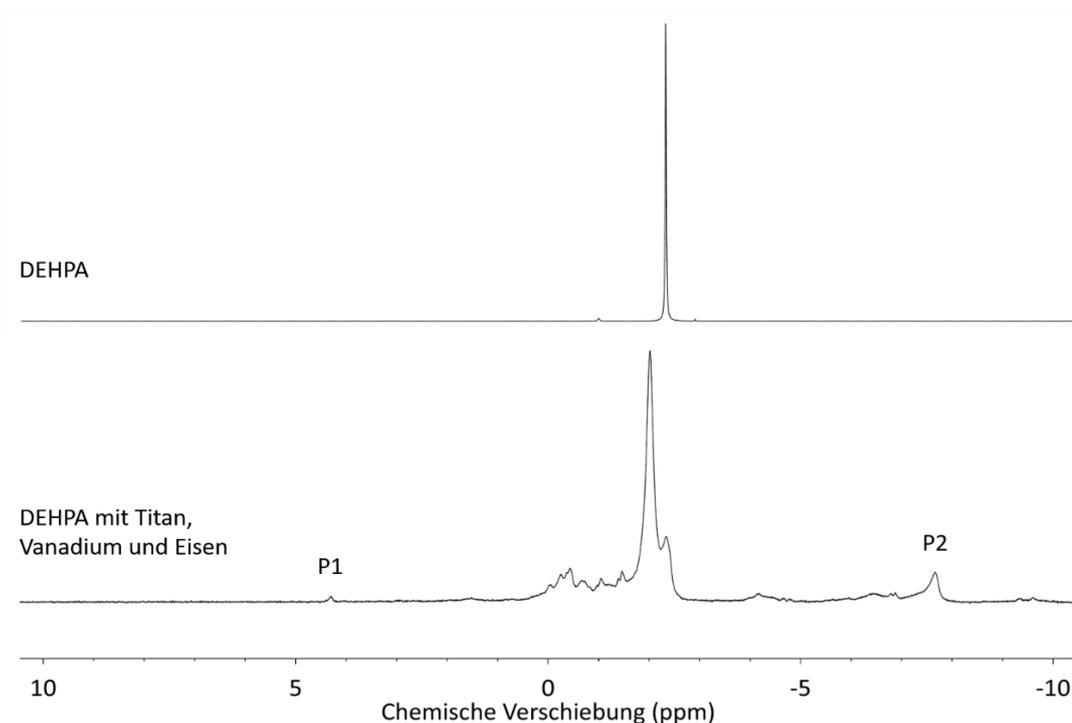


Abbildung 41: ^{31}P -NMR-Spektrum der TiVFe-Lösung ($0,10 \text{ mol/L Ti}$, $2,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L V}$, $1,79 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L Fe}$ und $0,62 \text{ mol/L DEHPA}$) gegen die Referenzprobe

Zusammenfassung der Untersuchungen von ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -Messungen

Die ^1H - und ^{13}C -Messungen zeigen keinen Einfluss des Titans auf die Signale der aliphatischen Gruppen des DEHPA. Die ^{31}P -Messungen hingegen liefern Hinweise auf das Bindungsverhalten. Durch die scharfe Verschiebung des Phosphorpeaks des DEHPA folgt, dass sich das gesamte in Lösung befindliche DEHPA um das enthaltene Titan koordiniert. Dabei kommt es zu einer achtfach-Koordinierung, bei der alle DEHPA-Moleküle gleichartig koordiniert sind, d. h. der Phosphor eine einheitliche Elektronendichte besitzt. Zusätzlich kommt es ab einem Anteil von 20 % DEHPA in der organischen Phase (entspricht einem Verhältnis von DEHPA zu Titan von 8:1) zur Ausbildung zweier weiterer Peaks. Dies kann durch die Bildung von elektronenreicheren als auch -ärmeren Titan-DEHPA-Komplexen und/oder von Multikernkomplexen interpretiert werden, die ab diesem DEHPA-Anteil in der organischen Phase vermehrt auftreten können. Ist neben Titan zusätzlich Vanadium oder Eisen in der organischen Lösung enthalten, können keine signifikanten Änderungen der Spektren beobachtet werden.

6.3.2 GALDI-MS am Ein-, Zwei- und Dreistoffsystem

Das hier verwendete matrixunterstützte massenspektrometrische Messverfahren, kurz MALDI-MS genannt (engl. *matrix assisted laser desorption/ionization mass spectrometry*), zeichnet sich dadurch aus, dass die zu messenden Moleküle bei dieser Technik vor Fragmentierung weitgehend geschützt sind. Dies wird im Wesentlichen während des Ionisationsvorgangs durch die Anwesenheit einer Matrix gewährleistet. Aus diesem Grund wird diese Technik weiche Ionisierung genannt.

Durch das Bestrahlen der Probe mit einem Laserstrahl kommt es, gestützt durch die verwendete Matrix, zur Desorption und folglich auf indirekte Weise zur Ionisation der Probe. Daraus resultierend kann mit dieser Technik ein Ion mit hoher Masse erzeugt werden (weiche Ionisation), ohne es zu fragmentieren. Als Matrix wird in diesem Falle eine Graphitplatte verwendet. Daher wird das Verfahren im Folgenden als GALDI-MS (GA = engl. *graphite assisted*) bezeichnet. Die Matrix wirkt dabei zum einen als Separator und reduziert zum anderen die intermolekularen Kräfte der Probe. Dadurch wird eine Clusterbildung verhindert. Während der Ionisation ändert sich der Aggregatzustand der Probe von flüssig zu gasförmig und es entsteht eine Gaswolke in der Vakuumkammer. Die erzeugten Ionen werden beschleunigt und in Richtung der Driftzone geleitet. Am Ende der Flugbahn befindet sich der Ionendetektor, der die Flugzeit und die Intensität der einzelnen Ionen registriert. Wie zu erwarten ist, benötigen schwerere Ionen eine längere Zeit, um bis zum Detektor zu gelangen, während leichtere Ionen die gleiche Distanz in kürzerer Zeit zurücklegen.

Auf der Grundlage der durch das Massenspektrometer solariX 15 T FT-ICR-MS von der Firma Bruker Daltonik aufgezeichneten Informationen kann das Verhältnis von Masse pro Ladung (m/z) anhand der nachstehenden Gleichung 34 bestimmt werden [70]. Die Zuordnung zu einem Molekül ist aufgrund der genauen Bestimmung von sechs Nachkommastellen möglich. Aus Gründen der Vereinfachung wird in den Abbildungen dieses Kapitels die gerundete Masse ohne Nachkommastellen angegeben.

$$m/z = 2eE(t/d)^2 \quad 34$$

m = Masse des ionisierten Moleküls; z = Anzahl der entfernten Elektronen;
 e = Elementarladung; E = Beschleunigungsspannung;
 t = Flugzeit; d = Länge der Driftzone.

Durch die GALDI-MS-Untersuchungen an den aus den Extraktionsversuchen resultierenden organischen Lösungen können weitere Hinweise auf das Vorliegen der enthaltenen Spezies gegeben werden. Zunächst wurde jedoch die zum Extrahieren verwendete 20%ige DEHPA-Lösung mittels GALDI-MS untersucht, um die darin enthaltenen Spezies näher zu charakterisieren und daraus Rückschlüsse auf mögliche Verbindungen der zu extrahierenden Kationen, Hydroxoionen und Oxoionen zu ziehen. Zusätzlich ist es somit möglich, die gemessenen metallorganischen Lösungen um den Blindwert der DEHPA-Messung zu korrigieren und damit nur die metallorganischen Verbindungen im Spektrum sichtbar zu machen, bzw. deutlicher hervorzuheben. Abbildung 42 zeigt das GALDI-MS-Spektrum der gemessenen DEHPA-Lösung, wie sie für die Versuche verwendet wurde und gibt einen Überblick über die Vielzahl der möglichen DEHPA-Verbindungen.

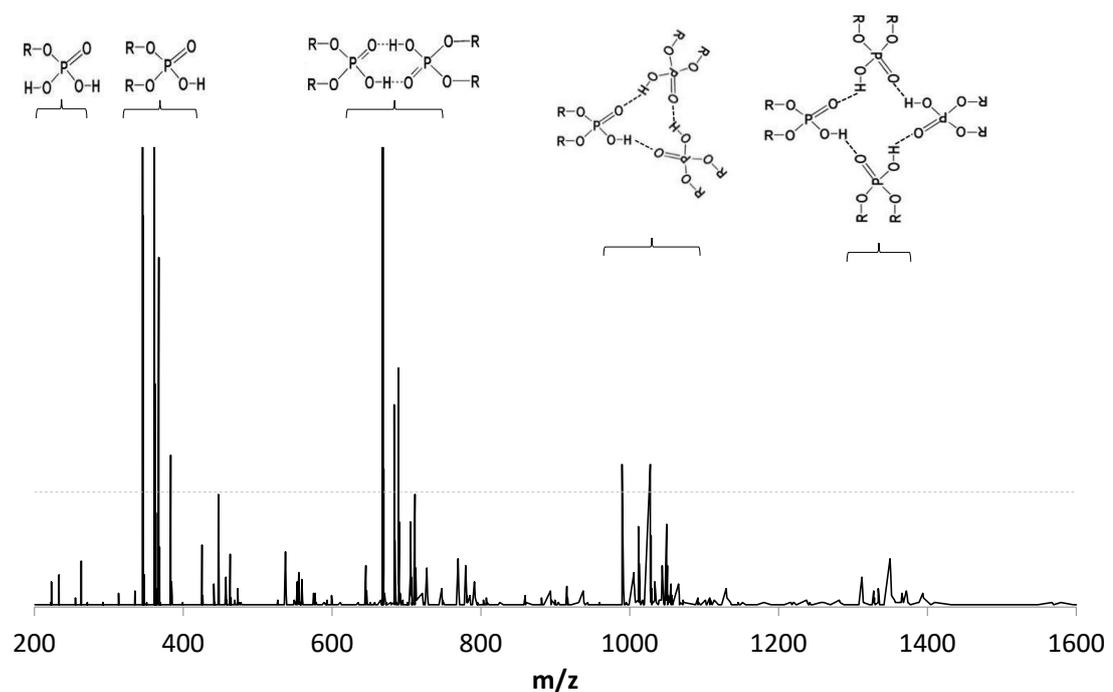


Abbildung 42: GALDI-MS-Spektrum einer 20%igen DEHPA Lösung

Abbildung 42 zeigt, dass DEHPA nicht nur als Monomer und Dimer vorliegt, sondern zusätzlich als Trimer (DEHPA)₃ und in geringem Maße auch als Tetramer (DEHPA)₄. Hinweise auf das Vorhandensein von Tri- und Tetrameren gibt auch die Arbeit von SCHARF [28]. Die Vielzahl der gemessenen Mono-, Di-, Tri- und Tetramere ist dadurch bedingt, dass diese in protonierter Form oder als Adduktionen mit Natrium und Kalium ionisiert und analysiert wurden, wodurch für ein Molekül verschiedene

m/z resultieren. Höhere Verkettungen wie Pentamere etc. konnten nicht detektiert werden. Wie auch beim Dimer und durch [26] beschrieben, erfolgt der Zusammenhalt dieser Moleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen. Die Vernetzung als Trimer oder Tetramer muss theoretisch in Betracht gezogen werden. Es ist davon auszugehen, dass DEHPA Tri- und Tetramere sich bei der Bindung an ein Kation zu einem Mono- und einem Dimer bzw. zu zwei Dimeren an den Wasserstoffbrücken aufspalten. Im Gegensatz dazu stellt das klassische Dimer zum einen den Hauptanteil des vorhandenen DEHPA dar. Zum anderen befindet sich ein nicht unerheblicher Anteil der monomeren Spezies in der Lösung. Diese beiden Spezies stellen die für die Verbindung mit einem Kation maßgeblich zur Verfügung stehenden Moleküle dar.

Nicht zu vernachlässigen ist, dass das verwendete DEHPA laut Analysezertifikat eine Reinheit von 96,2 % besitzt. Weitere 1,8 % werden als MEHPA angegeben [65]. Zu den übrigen zwei Prozent der enthaltenen Verunreinigungen sind keine Angaben vorhanden. MEHPA wurde auch durch die Messung an der für die Extraktionsversuche eingesetzten DEHPA-Lösung identifiziert. MEHPA besitzt im Gegensatz zum DEHPA nur eine Alkylkette. Anstelle der zweiten Alkylkette befindet sich eine Hydroxylgruppe, durch welche demzufolge ein zweites Wasserstoffatom zur Abgabe bereitsteht. Das Bestreben von MEHPA, eine Bindung mit einem Kation einzugehen, ist nach [59] rund drei Größenordnungen höher als das von DEHPA. Dies ist nicht nur durch die beiden zur Verfügung stehenden Wasserstoffatome, sondern auch durch den sterischen Vorteil durch die fehlende Alkylkette bedingt. Abschließend ist festzuhalten, dass die übrigen, oftmals sehr kleinen Peaks, zu denen keine Zuordnung gemacht werden konnte, den restlichen organischen Verunreinigungen in der Lösung zuzuordnen sind. Diese Peaks werden im Weiteren nicht näher betrachtet. Im Folgenden werden die Ein-, Zwei- und Dreistoffsysteme der untersuchten Metall-Organiklösungen betrachtet.

Das Einstoffsystem Titan-DEHPA

Durch GALDI-MS-Analytik können fünf verschiedene Titanspezies, TiO^{2+} , $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$, $\text{Ti}_2\text{O}_2^{4+}$ und Ti^{4+} , detektiert werden. Diese sind immer mit DEHPA oder MEHPA derart koordiniert, dass die Anzahl der vorhandenen Ladungen abgebunden werden. DEHPA liegt in den detektierten Verbindungen immer als Monomer vor. Es ist davon auszugehen, dass es beim Anlagerungsprozess des hauptsächlich vorliegenden DEHPA-Dimers zur Spaltung in zwei Monomere kommt [29, 30]. Eine vollständige Auflistung aller Spezies auf Basis der hochauflösenden GALDI-MS-Analysen ist in Tabelle 10 einzusehen.

Tabelle 10: Mittels GALDI-MS detektierte Titan-Organik-Spezies

Spezies	Ti-Kation	Peak deutlich vorhanden	Basisrauschen
$\text{Ti}(\text{DEHPA})_4$	Ti^{4+}	x	
$\text{Ti}(\text{DEHPA})_3(\text{MEHPA})_1$	Ti^{4+}	x	
$\text{Ti}(\text{DEHPA})_2(\text{MEHPA})_2$	Ti^{4+}		x
$\text{Ti}(\text{DEHPA})_1(\text{MEHPA})_3$	Ti^{4+}		x
$\text{Ti}(\text{MEHPA})_4$	Ti^{4+}		x
$\text{TiO}(\text{DEHPA})_2$	TiO^{2+}	x	
$\text{TiO}(\text{DEHPA})_1(\text{MEHPA})_1$	TiO^{2+}		x
$\text{TiO}(\text{MEHPA})_2$	TiO^{2+}		x
$\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{DEHPA})_2$	$\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$		x
$\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{DEHPA})_1(\text{MEHPA})_1$	$\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$		x
$\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{MEHPA})_2$	$\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$		x
$\text{Ti}(\text{OH})_1(\text{DEHPA})_3$	$\text{Ti}(\text{OH})_3^+$	x	
$\text{Ti}(\text{OH})_1(\text{DEHPA})_2(\text{MEHPA})_1$	$\text{Ti}(\text{OH})_3^+$	x	
$\text{Ti}(\text{OH})_1(\text{DEHPA})_1(\text{MEHPA})_2$	$\text{Ti}(\text{OH})_3^+$		x
$\text{Ti}(\text{OH})_1(\text{MEHPA})_3$	$\text{Ti}(\text{OH})_3^+$		x
$\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{DEHPA})_4$	$\text{Ti}_2\text{O}_2^{4+}$	x	
$\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{DEHPA})_3(\text{MEHPA})_1$	$\text{Ti}_2\text{O}_2^{4+}$	x	
$\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{DEHPA})_2(\text{MEHPA})_2$	$\text{Ti}_2\text{O}_2^{4+}$		x
$\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{DEHPA})_1(\text{MEHPA})_3$	$\text{Ti}_2\text{O}_2^{4+}$		x
$\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{MEHPA})_4$	$\text{Ti}_2\text{O}_2^{4+}$		x

An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass alle aufgeführten Titan-DEHPA-Verbindungen zwar anhand ihrer Isotopenmuster identifiziert werden können, jedoch die meisten nur geringfügig über dem Basisrauschen liegen und damit einen zu vernachlässigenden Anteil der enthaltenen Titan-DEHPA-Verbindungen ausmachen.

Deutlich und gut sichtbar hingegen kann eine übersichtliche Anzahl von Verbindungen gezeigt werden, die im Folgenden Gegenstand der Diskussion sind.

Das bildwertkorrigierte GALDI-MS-Spektrum von Titan zeigt, dass von den fünf erwähnten Titanspezies drei vordergründig vorliegen: $\text{Ti}(\text{OH})^{3+}$, $\text{Ti}_2\text{O}_2^{4+}$ und Ti^{4+} . Diese sind in Abbildung 43 zu erkennen. Dabei fällt auf, dass es sich bei diesen Verbindungen immer um die jeweilige Titanspezies in Verbindung mit DEHPA-Monomeren handelt. Neben diesen drei am deutlichsten ausgebildeten Peaks sind drei weitere Peaks gut ausgeprägt. Hierbei handelt es sich um die bereits genannten Titanspezies $\text{Ti}(\text{OH})^{3+}$, $\text{Ti}_2\text{O}_2^{4+}$ und Ti^{4+} , bei denen zusätzlich ein MEHPA-Molekül auftritt.

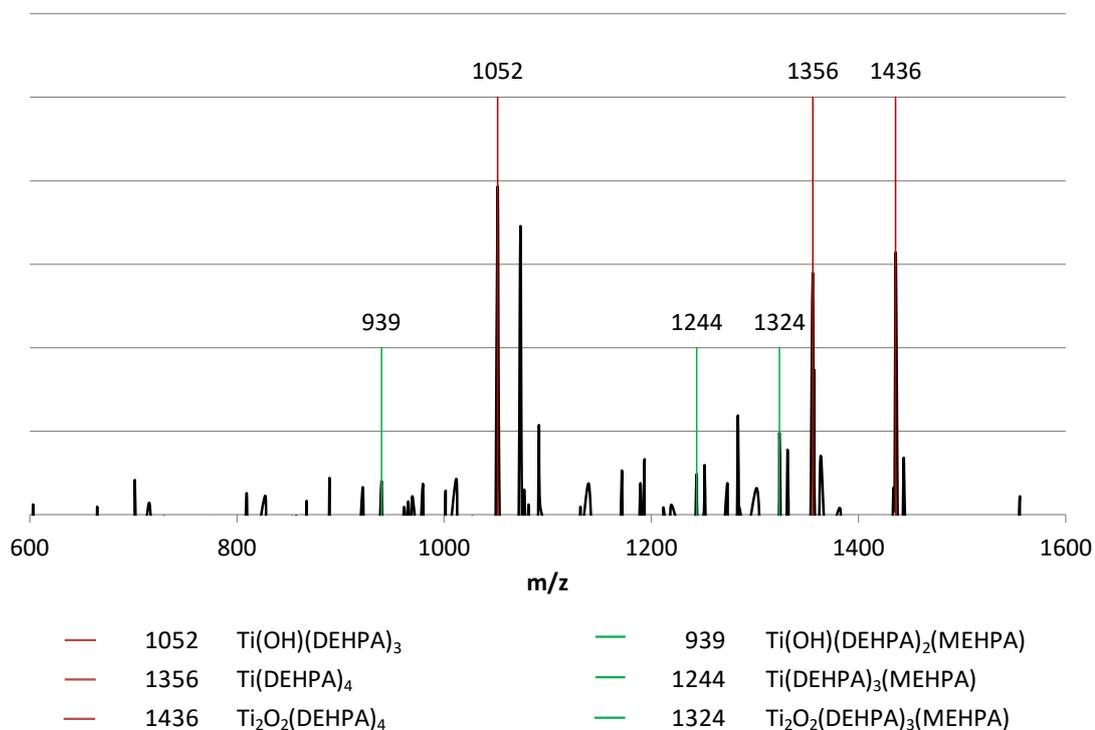


Abbildung 43: Blindwertkorrigiertes GALDI-MS-Spektrum einer Titan-DEHPA-Lösung

Weitere Titan-DEHPA-Moleküle, welche bei höheren Massen auftreten könnten, sind nicht zu detektieren. Dazu sei explizit das Molekül $\text{Ti}(\text{DEHPA})_8$ mit einem m/z von ca. 2645 erwähnt. Gemäß den nasschemischen Untersuchungen (siehe Kapitel 6.2.1 ab Seite 47) ist ein Molverhältnis von 8:1 von DEHPA zu Titan nötig, um Titan in erster Sphäre komplett zu extrahieren. Das mittels GALDI-MS ermittelte $\text{Ti}(\text{DEHPA})_4$ (als auch $\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{DEHPA})_4$) zeigt damit die direkt an Titan gebundenen DEHPA-Moleküle auf. Es ist jedoch aufgrund des ermittelten Molverhältnisses von 8:1 anzunehmen,

dass jedes an Titan gebundene DEHPA-Molekül als Dimer vorliegt und damit als $\text{Ti}(\text{DEHPA})_8$ respektive $\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{DEHPA})_8$. Die Wasserstoffbrückenbindungen, über die DEHPA-Moleküle typischerweise verbrücken, halten jedoch der Anregung bei der Analytik nicht stand und brechen auf. Die massenspektroskopisch ermittelten Spezies, bei denen das Molverhältnis 4:1 beträgt, geben damit den direkten Hinweis darauf, dass das nasschemisch ermittelte Molverhältnis von 8:1 schlüssig ist.

Einen weiteren Hinweis darauf, dass die in Lösung vorliegenden Dimere aus den Koordinationssphären rund um das Titan stammen, liefert das nicht blindwertkorrigierte Titanspektrum. Daraus ist ersichtlich, dass es zu einer erheblichen Abnahme der Dimer-Peaks gegenüber dem Spektrum der reinen DEHPA-Lösung kommt. Zusätzlich muss beachtet werden, dass trotz des DEHPA-Überschusses weder Eisen noch Vanadium extrahiert werden. Aus beiden Sachverhalten ergibt sich, dass die gemessenen DEHPA-Dimere während der Ionisierung aus der Koordinationssphäre um das Titan herausgelöst werden. Die Koordinationssphäre ist demnach derart beschaffen, dass einerseits keine Mitextraktion von Vanadium und Eisen möglich ist, jedoch andererseits der indirekte Koordinationsverbund durch die Anregung während der Messung gelöst werden kann. Dadurch sind DEHPA-Dimere nachweisbar. Die nachgewiesenen Dimere können nicht vorab bereits frei vorliegen, da diese ansonsten für eine Mitextraktion von Vanadium oder Eisen sorgen würden.

Das Titan-DEHPA-Spektrum in Abbildung 43 zeigt eine Vielzahl von zusätzlichen, nicht weiter zuzuordnenden Peaks. Hierbei kann es sich zum einen um andere, sich während des Extraktionsprozesses gebildete organische Spezies handeln, die somit nicht dem reinen DEHPA-Spektrum angehören und folglich nicht in die Blindwertkorrektur mit einfließen konnten. Zum anderen können Peaks, die bereits von Beginn an durch die Blindwertkorrektur nicht entfallen, noch im Spektrum abgebildet sein.

Das Einstoffsystem Vanadium-DEHPA

Das GALDI-MS-Spektrum der Vanadium-DEHPA-Lösung zeigt im Wesentlichen zwei stark ausgeprägte Peaks. Die dazu gehörigen Spezies sind das Vanadiumoxo- und

hydroxoion VO^{2+} und $\text{V}(\text{OH})^{3+}$. Beide Verbindungen konnten ausschließlich zusammen mit DEHPA detektiert werden. Das blindwertkorrigierte Spektrum ist in Abbildung 44 dargestellt.

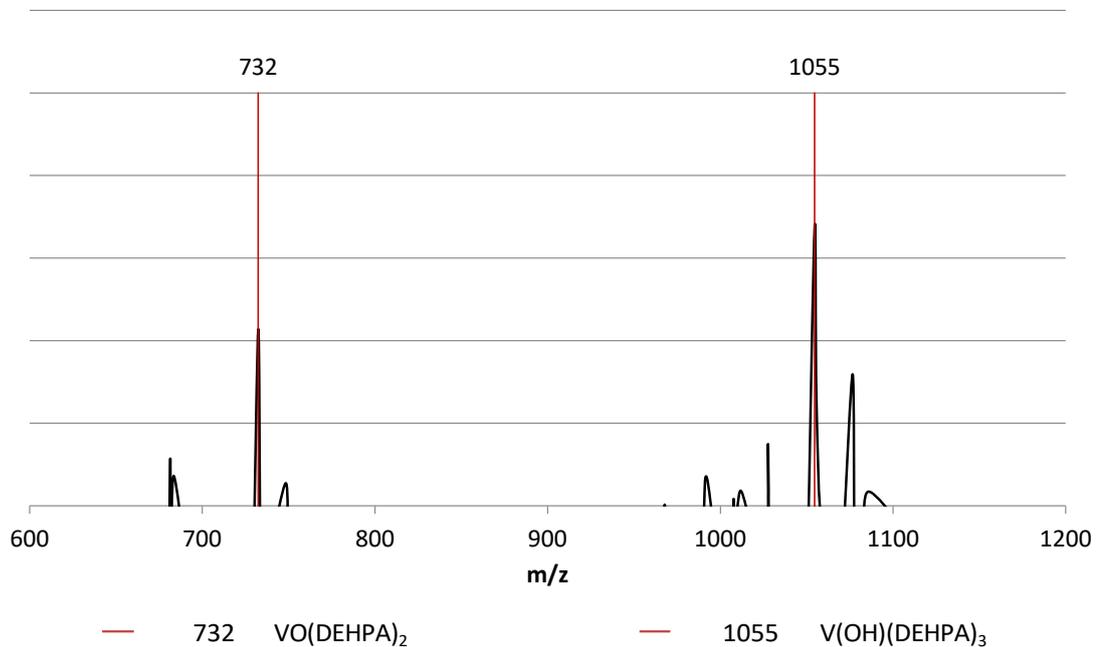


Abbildung 44: Blindwertkorrigiertes GALDI-MS-Spektrum einer Vanadium-DEHPA-Lösung

Das Einstoffsystem Eisen-DEHPA

Auch das GALDI-MS-Spektrum der Eisen-DEHPA-Lösung zeigt zwei bestimmbare Eisen-DEHPA-Spezies auf. Eisen liegt dabei immer als dreiwertiges Ion vor, welches entweder durch drei DEHPA-Moleküle als $\text{Fe}(\text{DEHPA})_3$ oder zwei DEHPA-Moleküle und ein MEHPA-Molekül als $\text{Fe}(\text{DEHPA})_2(\text{MEHPA})$ gebunden ist. Das Spektrum ist in Abbildung 45 dargestellt. Nachgewiesen, jedoch aufgrund der minimalen Peaks nicht weiter zu diskutieren, sind $\text{Fe}(\text{DEHPA})(\text{MEHPA})_2$ und $\text{Fe}(\text{MEHPA})_3$. Ein weiterer signifikanter Peak, dessen Zuordnung nicht möglich ist, befindet sich bei einem m/z von 1058.

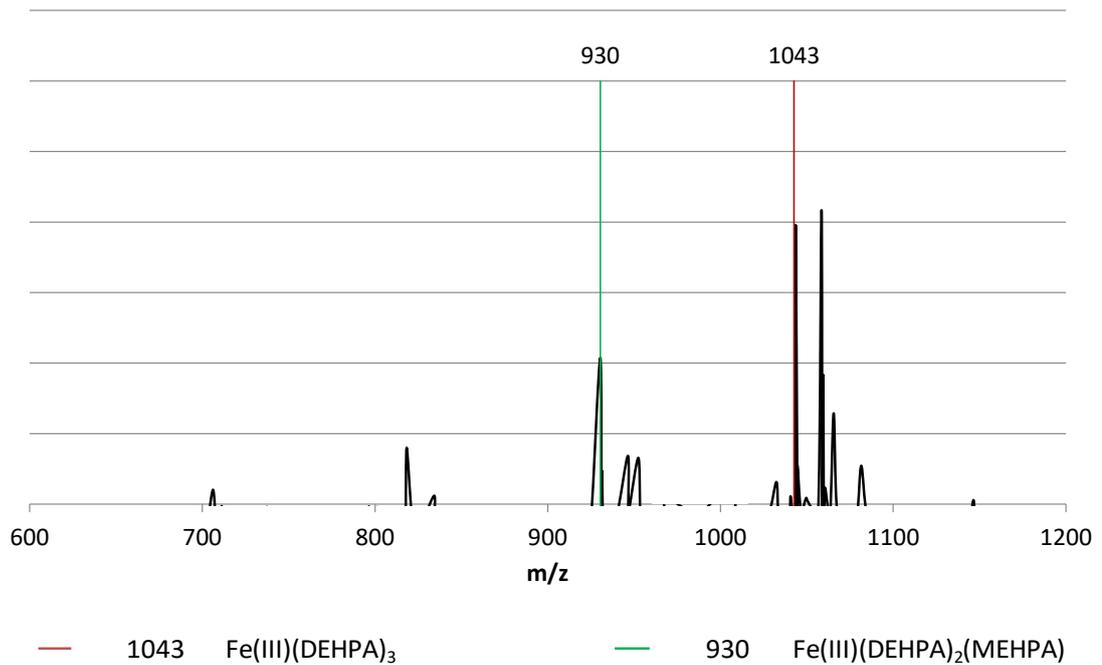


Abbildung 45: Blindwertkorrigiertes GALDI-MS-Spektrum einer Eisen-DEHPA-Lösung

Überblick der Einstoffsysteme DEHPA-Titan, -Vanadium, -Eisen

Nachdem die Einstoffsysteme mit nur einem Metallion mittels GALDI-MS untersucht wurden, lässt sich festhalten, dass alle Metalle durch das Extraktionsmittel DEHPA extrahiert werden können und die Metalle zum Teil als verschiedene kationische Spezies auftreten. Eine besonders große Vielfalt zeigt sich diesbezüglich für Titan. Tabelle 11 zeigt die hauptsächlich enthaltenen Spezies samt exaktem m/z auf. Zu erwähnen ist, dass TiO^{2+} die mit Abstand am wenigsten vertretene Spezies ausmacht.

Tabelle 11: Überblick der hauptsächlich vorliegenden Kation-DEHPA-Spezies

Spezies	m/z (Da)	Vorliegendes Ion
$\text{TiO}(\text{DEHPA})_2$	729,371365	$[\text{TiO}]^{2+}$
$\text{Ti}(\text{OH})_1(\text{DEHPA})_3$	1051,598877	$[\text{Ti}(\text{OH})]^{3+}$
$\text{Ti}(\text{DEHPA})_4$	1355,815845	$[\text{Ti}]^{4+}$
$\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{DEHPA})_4$	1435,754432	$[\text{Ti}_2\text{O}_2]^{4+}$
$\text{VO}(\text{DEHPA})_2$	732,367041	$[\text{VO}]^{2+}$
$\text{V}(\text{OH})_1(\text{DEHPA})_3$	1054,594341	$[\text{V}(\text{OH})]^{3+}$
$\text{Fe}(\text{DEHPA})_3$	1042,582688	$[\text{Fe}]^{3+}$

Das Zweistoffsystem Titan-Vanadium-DEHPA

Die Analyse des Zweistoffsystems zeigt ein ähnliches Auftreten von Metall-DEHPA-Verbindungen, wie sie auch in den Einzelspektren ermittelt werden konnten. Hinzu kommen noch vier weitere extrahierte Spezies, in denen Titan wie bisher bekannt als $\text{Ti}(\text{OH})^{3+}$, $\text{Ti}_2\text{O}_2^{4+}$ und Ti^{4+} vorliegt, jedoch zusätzlich MEHPA als Extraktionspartner beteiligt ist. Ebenfalls konnte eine weitere Vanadiumverbindung detektiert werden, in der ebenfalls MEHPA als Extraktionspartner vorliegt. Die ermittelten Spezies und die dazugehörigen Peaks sind in Abbildung 46 dargestellt.

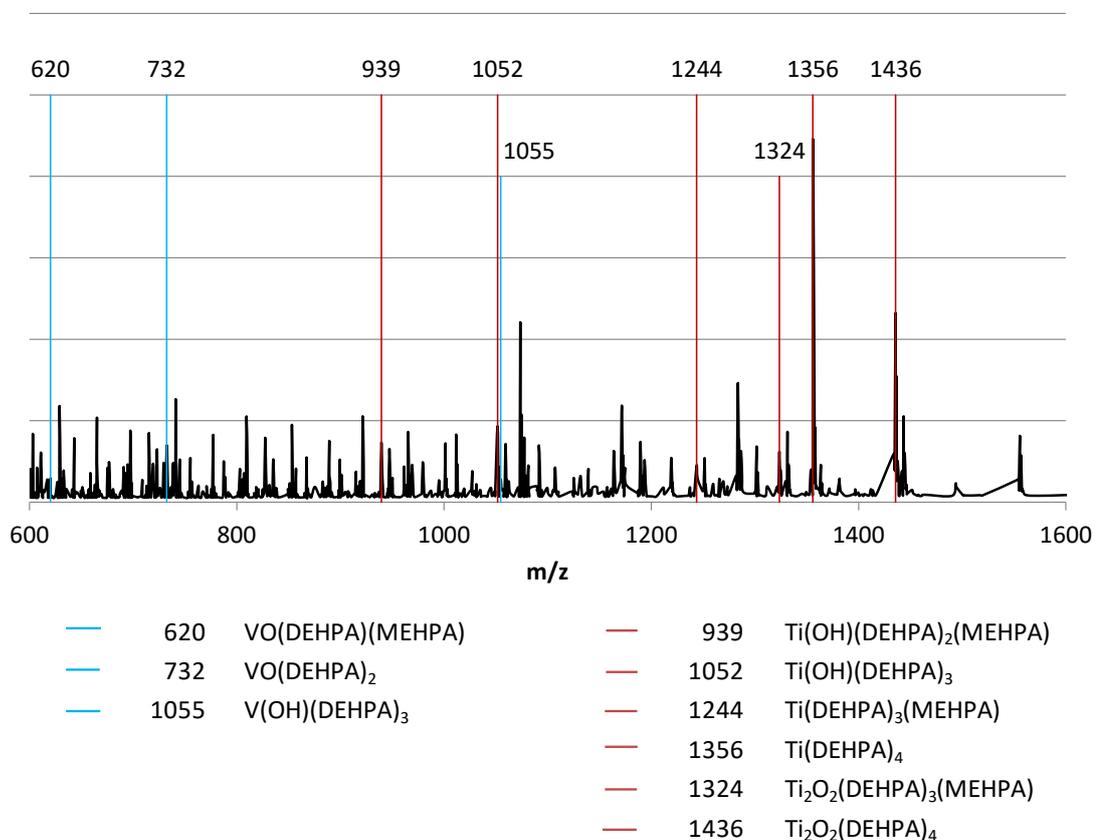


Abbildung 46: Blindwertkorrigiertes GALDI-MS Spektrum des Systems Titan-Vanadium-DEHPA

Anhand der detektierten Verbindungen ist ersichtlich, dass im Vergleich zu den beiden Einstoffsystemen Titan-DEHPA und Vanadium-DEHPA kein signifikanter Unterschied der ermittelten Spezies zu sehen ist. Alle in Abbildung 46 detektierten Spezies konnten auch in den Einstoffsystemen nachgewiesen werden. Lediglich die Vielfalt und das Auftreten von MEHPA als Reaktionspartner kann hier zusätzlich beobachtet werden. Diese Phasen treten hier deutlich verstärkter als in den Einstoffsystemen

auf, jedoch wird aufgrund ihrer noch immer verhältnismäßig geringen Ausbildung auf die Darstellung verzichtet. Mischspezies von verschiedenen Metallionen mit DEHPA oder MEHPA konnten nicht nachgewiesen werden.

Das Zweistoffsystem Titan-Eisen-DEHPA

Die Detektion der Titanspezies zeigt, dass die bisher ermittelbaren Verbindungen mit DEHPA identifiziert werden können. Hinzu kommen zwei Verbindungen von TiO^{2+} und $\text{Ti}_2\text{O}_2^{4+}$, an denen zusätzlich MEHPA beteiligt ist. Für das dreiwertige Eisen kann festgestellt werden, dass der am stärksten ausgebildete Peak einer Verbindung mit drei DEHPA-Molekülen zugeordnet werden kann. Zusätzlich, jedoch in deutlich abgeschwächter Ausbildung, ist die Verbindung von dreiwertigem Eisen mit einem bis hin zu drei MEHPA vorhanden, wobei bei letzterem Fall MEHPA DEHPA komplett ersetzt. Mit steigendem MEHPA-Anteil nimmt die Peakintensität ab. Dies liefert einen Rückschluss auf die Häufigkeit der auftretenden Spezies. Abschließend war es möglich, eine vollständig mit DEHPA koordinierte Spezies von zweiwertigem Eisen zu detektieren. Dieser Peak ist aufgrund der geringen Ausprägung als marginal einzustufen.

Für den stark ausgebildeten Peak bei einem m/z von 1404 kann keine nähere Angabe gemacht werden. Es ist anzunehmen, dass es sich um ein Ion eines Komplexes handelt, der aus DEHPA-MEHPA-Bruchstücken besteht. Diese Verbindung kann während der GALDI-Messung oder des Extraktionsprozesses zusätzlich entstanden sein. Das GALDI-MS-Spektrum des Zweistoffsystems Titan-Eisen-DEHPA mit allen maßgeblich identifizierten Verbindungen ist in Abbildung 47 dargestellt.

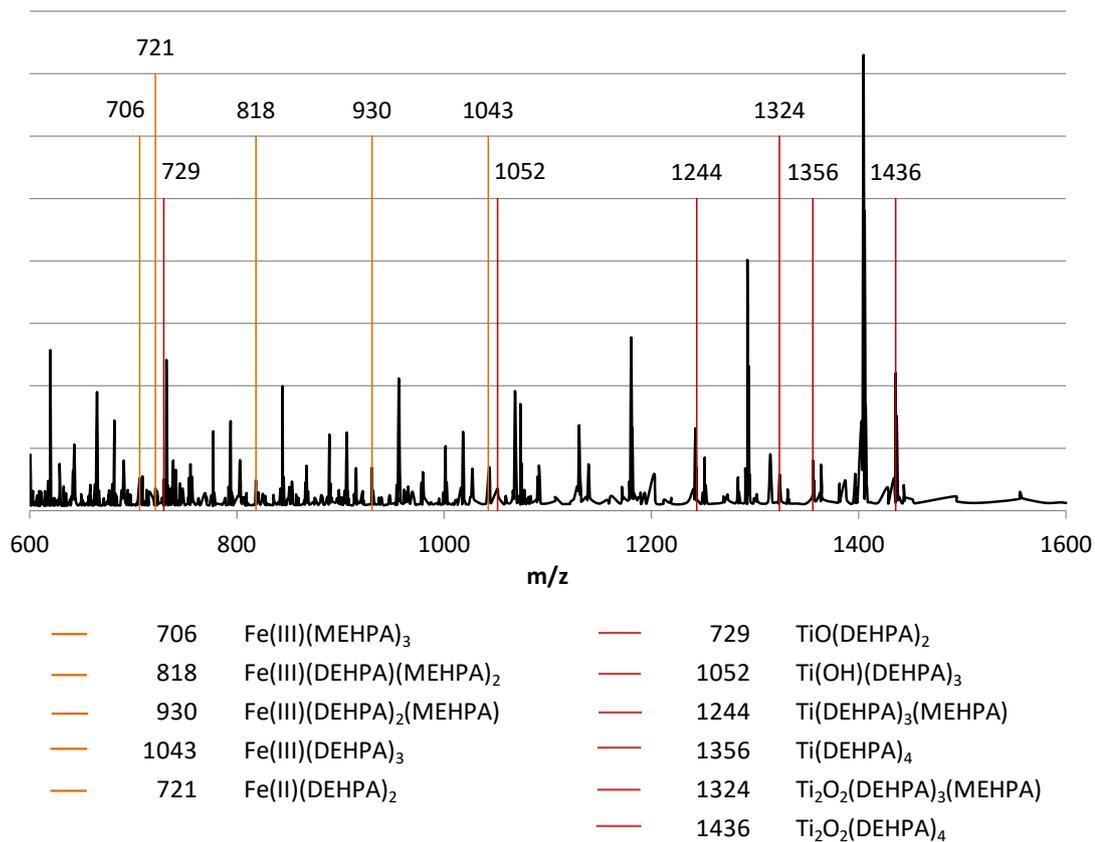


Abbildung 47: Blindwertkorrigiertes GALDI-MS Spektrum des Systems Titan-Eisen-DEHPA

Das Zweistoffsystem Vanadium-Eisen-DEHPA

Das GALDI-MS-Spektrum des Zweistoffsystems Vanadium-Eisen-DEHPA mit allen auftretenden Spezies ist in Abbildung 48 dargestellt. Bezüglich des Vanadiums können die beiden Spezies VO^{2+} und $\text{V}(\text{OH})^{3+}$ mit zwei respektive drei DEHPA-Molekülen detektiert werden. Eine Spezies, in der auch MEHPA als Reaktionspartner auftritt, konnte in Bezug auf Vanadium nicht ermittelt werden.

Für dreiwertiges Eisen gilt, exakt wie im Zweistoffsystem Titan-Eisen-DEHPA, dass eine mit drei DEHPA koordinierte Spezies als auch alle Mischformen mit MEHPA bis hin zur Dreifachkoordinierung mit MEHPA vorliegen. Ebenso konnte auch hier eine Spezies von zweiwertigem Eisen mit DEHPA festgestellt werden.

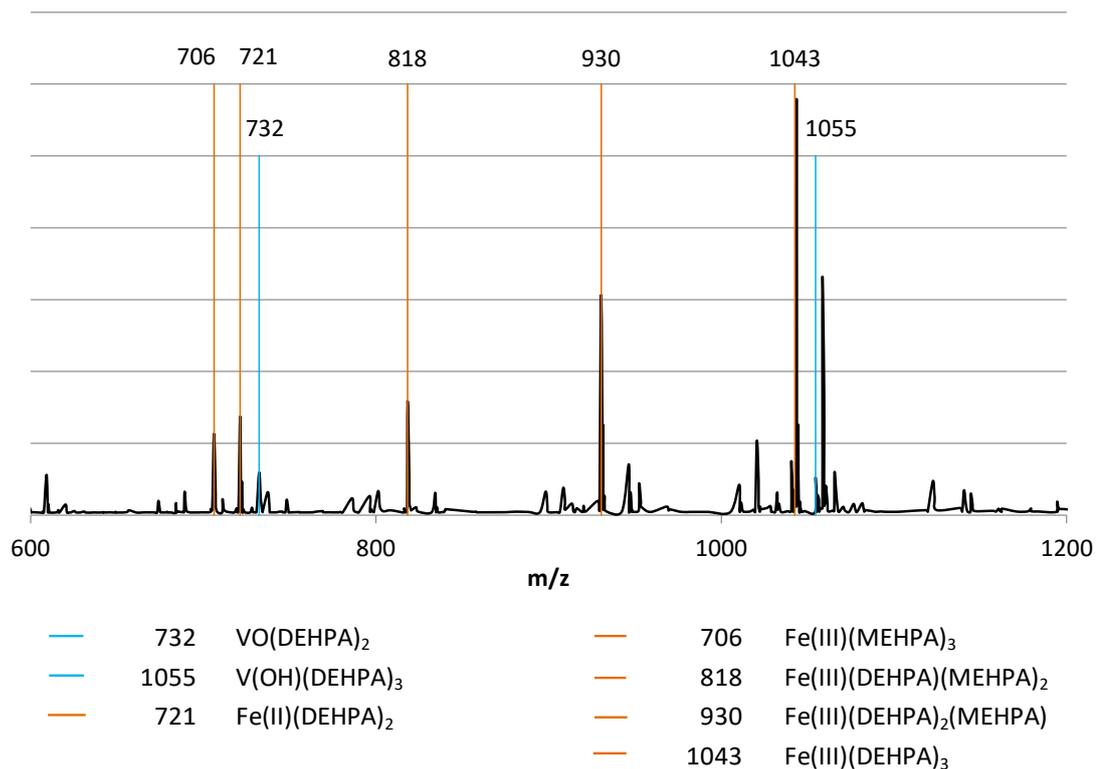


Abbildung 48: Blindwertkorrigiertes GALDI-MS Spektrum des Systems Vanadium-Eisen-DEHPA

Dreistoffsystem Titan-Vanadium-Eisen-DEHPA

Das Spektrum des Dreistoffsystems zeigt vordergründig Peaks von Titan mit DEHPA oder MEHPA. Dabei treten die auch im Ein- und Zweistoffsystem detektierten Titan-DEHPA-Verbindungen (TiO^{2+} , $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Ti}_2\text{O}_2^{4+}$ und Ti^{4+}) auf, wobei die Verbindung von Ti^{4+} mit vier DEHPA-Molekülen hervorzuheben ist, da dieser Peak am deutlichsten ausgeprägt ist. Von den Ionen $\text{Ti}(\text{OH})^{3+}$, $\text{Ti}_2\text{O}_2^{4+}$ und Ti^{4+} treten auch Verbindungen mit einem oder mehreren MEHPA-Molekülen auf. Bezüglich des enthaltenen Vanadiums kann nur die Spezies $\text{VO}(\text{DEHPA})_2$ nachgewiesen werden. Eine Verbindung von DEHPA oder MEHPA mit Eisen ist nicht nachzuweisen. Das GALDI-MS-Spektrum dieser Probe ist in Abbildung 49 zu sehen.

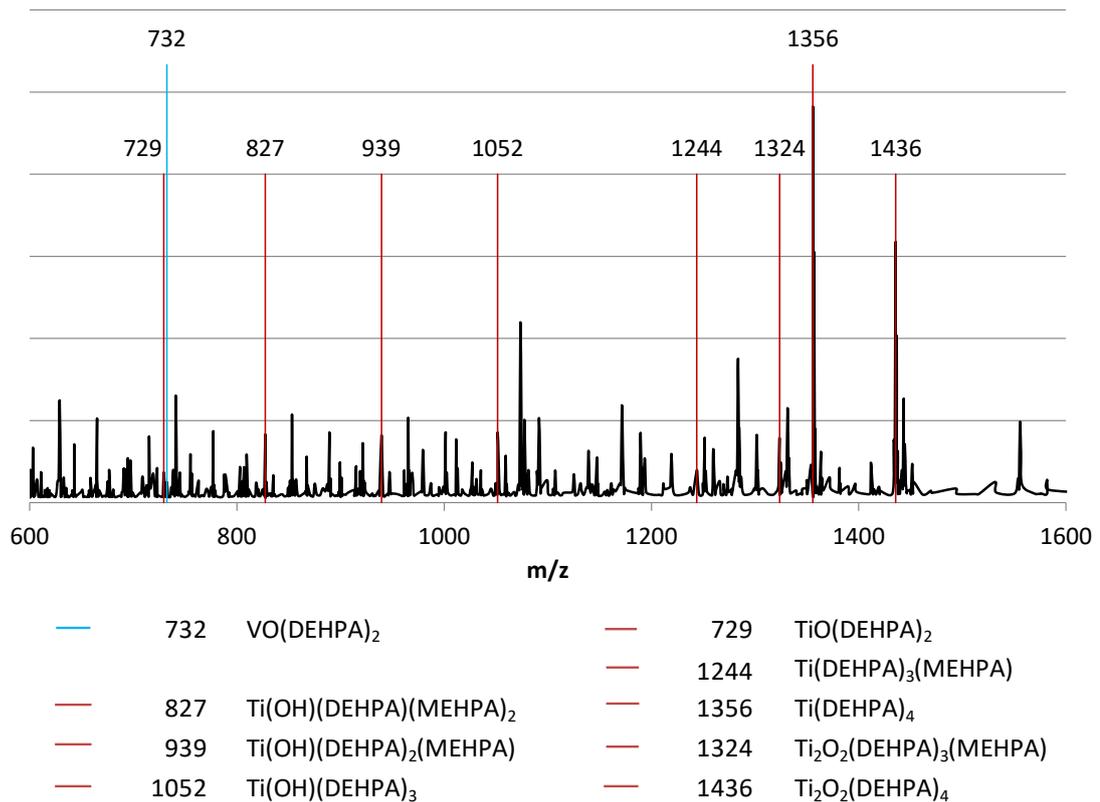


Abbildung 49: Blindwertkorrigiertes GALDI-MS Spektrum des Systems Titan-Vanadium-Eisen-DEHPA

Bei der Betrachtung des GALDI-MS-Spektrums des Dreistoffsystems wird deutlich, dass es mit keinem der gemessenen Einstoffspektren in seiner Charakteristik übereinstimmt. Ähnlich verhält es sich im Vergleich mit den Zweistoffspektren Titan-Eisen und Vanadium-Eisen. Hingegen zeigt das Zweistoffspektrum Titan-Vanadium eine hohe Übereinstimmung mit dem gemessenen Dreistoffsystem Titan-Vanadium-Eisen. So konnten beispielsweise in beiden Spektren von den kationischen Spezies Ti^{4+} und $Ti_2O_2^{4+}$ alle Verbindungen bis hin zur vollständigen Bindung mit MEHPA nachgewiesen werden.

Zur Verdeutlichung ist das Spektrum des Zweistoffsystems Titan-Vanadium-DEHPA und des Dreistoffsystems Titan-Vanadium-Eisen-DEHPA in Abbildung 50 dargestellt. Die Markierungen über beide Spektren stellen dabei die markantesten Metall-DEHPA-Peaks dar. Eingetragen sind die drei Verbindungen der Titanspezies $Ti(OH)^{3+}$, $Ti_2O_2^{4+}$ und Ti^{4+} mit DEHPA.

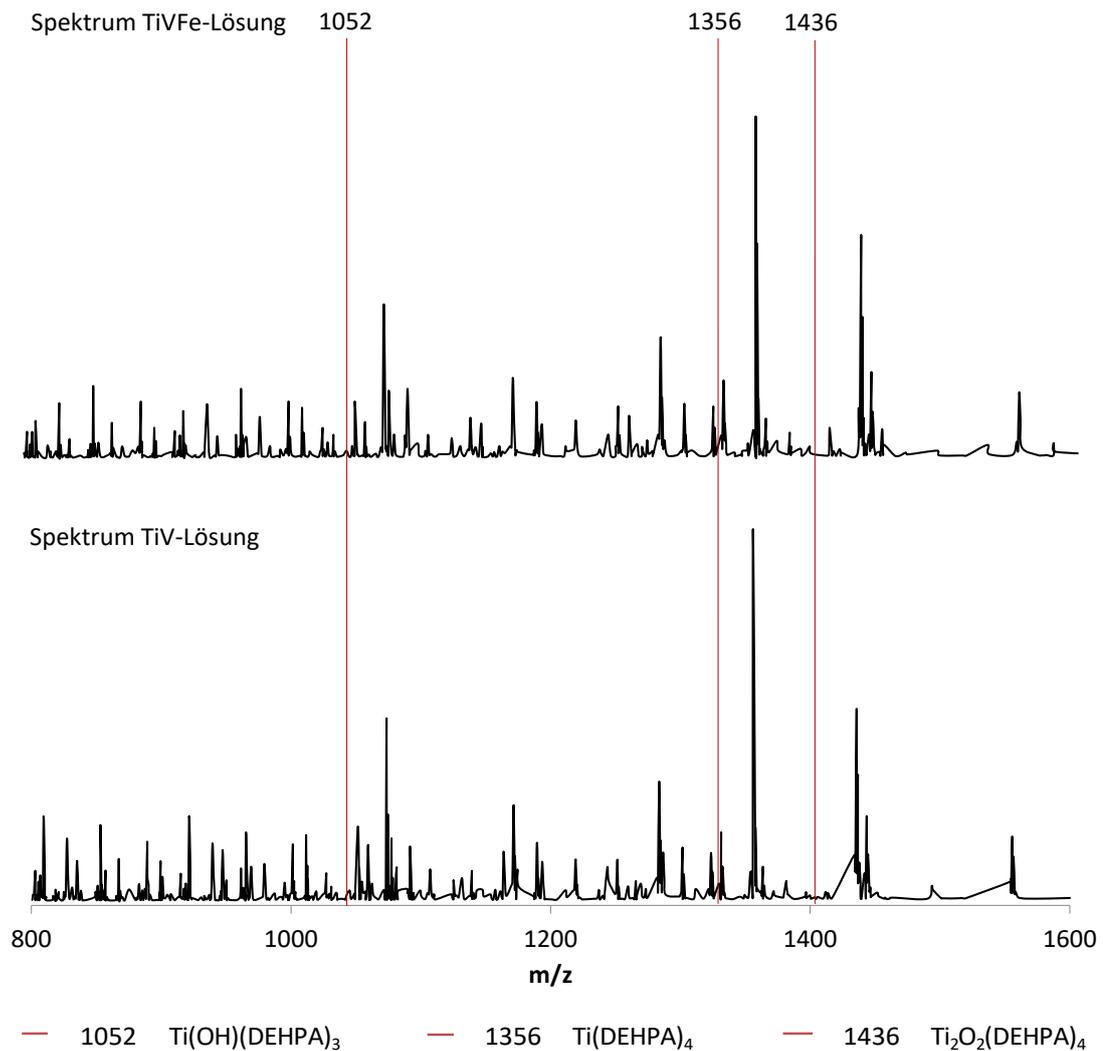


Abbildung 50: Vergleich der GALDI-MS-Spektren der Systeme Titan-Vanadium-Eisen-DEHPA (oben) und Titan-Vanadium-DEHPA (unten)

Die GALDI-MS-Spektren liefern zum einen Auskunft bezüglich der vorhandenen Metall-Organik-Spezies. Zum anderen zeigen sie eine Übereinstimmung der in Abbildung 50 gezeigten Spektren. Einen Nachweis für eine Titan-Vanadium-Mischspezies liefern die gemessenen Lösungen jedoch nicht.

In Tabelle 12 ist zusammenfassend aufgeführt, welche Metall-DEHPA-Verbindungen in allen untersuchten Systemen hauptsächlich nachgewiesen wurden. Alle weiteren, zusätzlich mit MEHPA koordinierten Verbindungen werden nicht dargestellt, da diese nicht Schwerpunkt der Diskussion sind. Die in Klammern angegebenen Markierungen sollen verdeutlichen, dass diese Spezies zwar nachgewiesen werden konnte, der Peak jedoch im Gegensatz zu den anderen Spezies deutlich unterrepräsentiert ist oder nur minimal über dem Basisrauschen liegt.

Tabelle 12: Vornehmlich und in allen Systemen auftretende Spezies von Titan, Vanadium und Eisen mit DEHPA

Spezies	m/z (Da)	Ti	V	Fe	Ti,V	Ti,Fe	V,Fe	Ti,V,Fe
TiO(DEHPA) ₂	729,371365	(x)			(x)	(x)		(x)
Ti(OH) ₁ (DEHPA) ₃	1051,598877	x			x	x		x
Ti(DEHPA) ₄	1355,815845	x			x	x		x
Ti ₂ O ₂ (DEHPA) ₄	1435,754432	x			x	x		x
VO(DEHPA) ₂	732,367041		x		x		x	x
V(OH) ₁ (DEHPA) ₃	1054,594341		x		x		x	(x)
Fe(III)(DEHPA) ₃	1042,582688			x		x	x	(x)

GALDI-MS an zirkonhaltigen Lösungen

Eine zirkonhaltige organische DEHPA-Lösung wurde ebenfalls mittels GALDI-MS untersucht. Eine weitere Parallele bezüglich der Untersuchungen an titanhaltigen Lösungen ist, dass auch hier vierwertige Ionen nachgewiesen werden können. In diesem Falle stellt Zr^{4+} , koordiniert mit vier DEHPA-Molekülen als $Zr(DEHPA)_4$, die mit Abstand vorherrschende Spezies in der organischen Phase dar. Neben der vollständig mit DEHPA koordinierten Spezies treten auch alle weiteren, mit je einem weiteren MEHPA koordinierten Zr^{4+} -Spezies bis hin zur vollständig mit MEHPA koordinierten Spezies $Zr(MEHPA)_4$ auf. Je mehr MEHPA koordiniert ist, desto niedriger sind die Peaks und folglich geringer ist der Anteil dieser Spezies.

Als weitere Zirkonspezies tritt lediglich $Zr(OH)^{3+}$ auf. Auch hier sind alle mit MEHPA koordinierten Verbindungen bis hin zum $Zr(OH)(MEHPA)_3$ nachweisbar. Festzuhalten ist, dass diese Spezies im Gegensatz zum vierwertigen Zirkon nur untergeordnet auftritt. Zirkonspezies mit Sauerstoff, wie sie bei Untersuchungen an titanhaltigen Lösungen als TiO^{2+} oder $Ti_2O_2^{4+}$ auftreten, können für Zirkon nicht nachgewiesen werden. Das Spektrum ist in Abbildung 51 zu sehen.

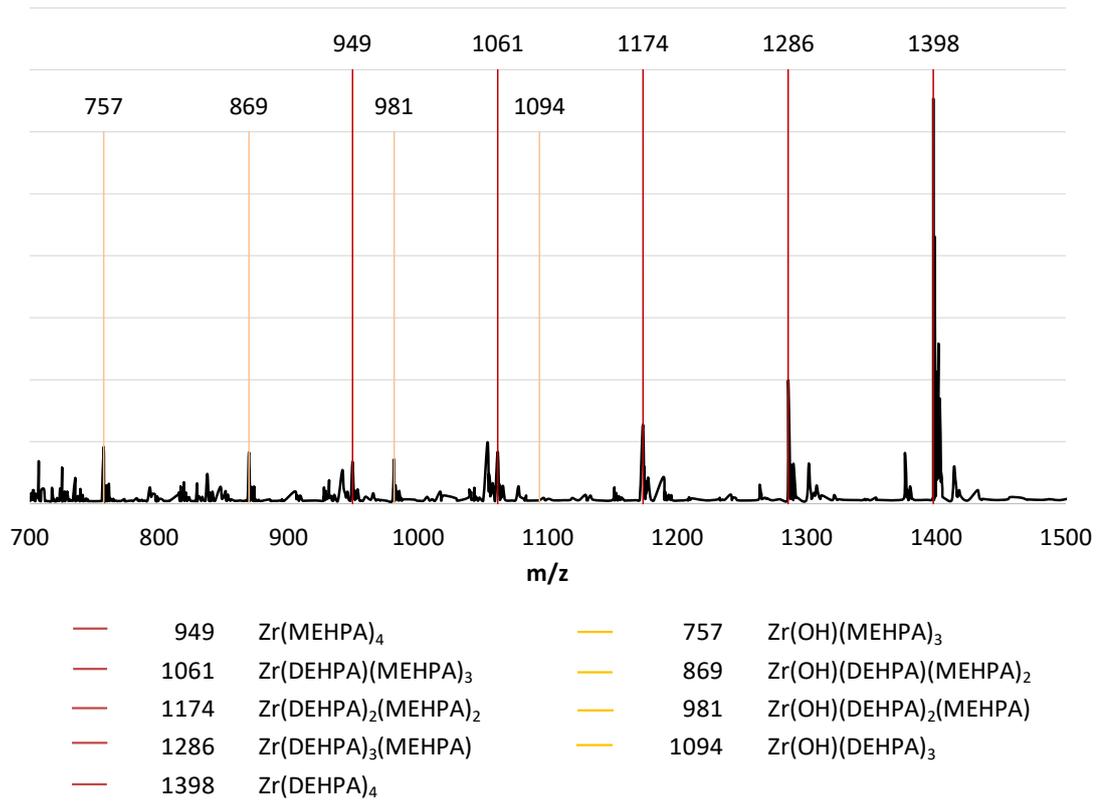


Abbildung 51: Blindwertkorrigiertes GALDI-MS-Spektrum einer Zirkon-DEHPA-Lösung

6.4 Vorliegen von Titan in organischen DEHPA-Lösungen

Die gewonnenen Erkenntnisse aus den experimentellen nasschemischen Untersuchungen haben gezeigt, dass Titan bei einem Verhältnis von DEHPA zu Titan von 8:1 vollständig extrahierbar ist. Weiterhin besteht nach [29, 30] Grund zur Annahme, dass DEHPA auch nach der Komplexierung von kationischen Spezies als Dimer vorliegt. Nach [26] besteht die Verbindung dabei durch Wasserstoffbrückenbindungen. Somit sind nach der Extraktion vier DEHPA-Dimere an eine vierfach positiv geladene Titanspezies gebunden.

Durch GALDI-MS-Messungen konnte gezeigt werden, dass fünf verschiedene Titanspezies (TiO^{2+} , $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Ti}(\text{OH})^{3+}$, $\text{Ti}_2\text{O}_2^{4+}$ und Ti^{4+}) in der organischen Phase detektierbar sind. Das vorrangige Auftreten ist dabei stets mit einer entsprechenden Anzahl an DEHPA-Molekülen, die der Ladung der kationischen Spezies entspricht. Davon stellen die beiden Phasen Ti^{4+} und $\text{Ti}_2\text{O}_2^{4+}$ die hauptsächlich vorherrschenden Spezies dar. Diese wurden mittels GALDI-MS-Messungen entsprechend als $\text{Ti}(\text{DEHPA})_4$ und $\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{DEHPA})_4$ nachgewiesen. Es ist davon auszugehen, dass einige der Wasserstoffbrückenbindungen die Anregung der Analysemerode nicht standhalten. Aufgrund der Tatsache, dass Titan erst bei einem Verhältnis von DEHPA zu Titan von 8:1 vollständig extrahiert werden kann und das durch NMR-Messungen bis zu diesem Verhältnis eine nahezu ganzheitliche Tieffeldverschiebung des Phosphorpeaks nachgewiesen werden konnte, ist von einer Bindung von acht energetisch gleichwertig garteten DEHPA-Molekülen auszugehen. Demzufolge handelt es sich hier um eine achtfach-Koordinierung, bei der der Phosphor des DEHPA eine einheitliche Elektronendichte besitzt. Folglich können die oben genannten Titanspezies als $\text{Ti}(\text{DEHPA})_8$ bzw. $\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{DEHPA})_8$ angesprochen werden.

Weiterhin konnte durch die nasschemischen Untersuchungen gezeigt werden, dass selbst nach der Bindung von Titan durch acht DEHPA-Moleküle andere Kationen nur äußerst begrenzt mitextrahiert werden können. Bei einem Verhältnis von DEHPA zu Titan $< 8:1$ findet nahezu keine Mitextraktion statt. Bei der Überschreitung der Verhältnisse von DEHPA zu Titan von 8:1 und 16:1 findet je ein sprunghafter Anstieg des Extraktionsgrades von Eisen oder Vanadium statt. Dies kann als Hinweis auf eine mögliche zweite Koordinationssphäre gedeutet werden. Entsprechende NMR-

Analysen konnten aufgrund der Eintrübung der organischen Lösungen bei dem Verhältnis von DEHPA zu Titan von 16:1 nicht durchgeführt werden. Ob es zur Ausbildung einer zweiten Koordinationssphäre kommt, kann daher nicht nachgewiesen werden und bedarf weiterer Untersuchungen. Abbildung 52 zeigt eine schematische Skizze des Komplexes $\text{Ti}(\text{DEHPA})_8$.

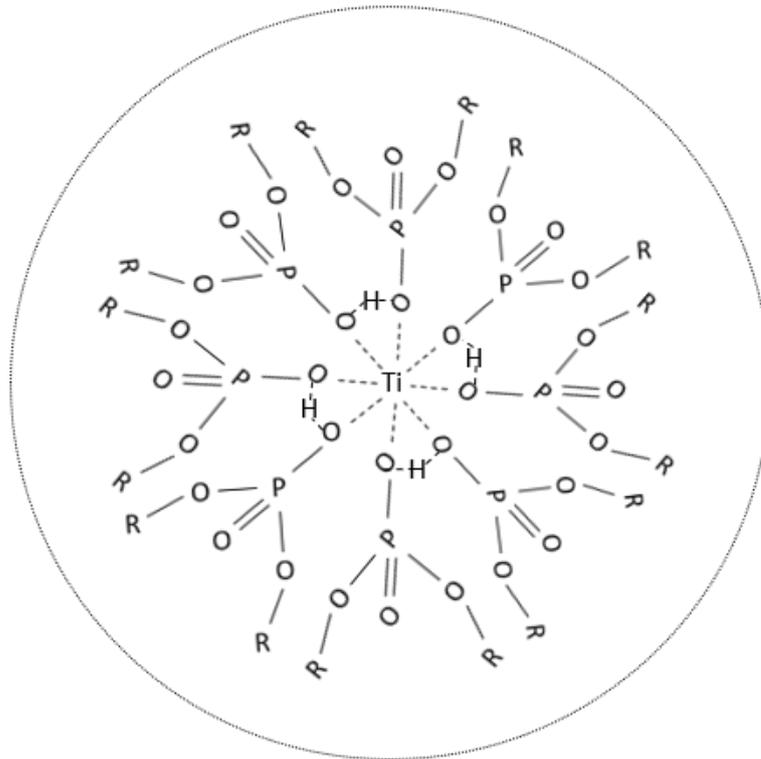


Abbildung 52: Schematische Darstellung eines Titan-DEHPA-Komplexes $\text{Ti}(\text{DEHPA})_8$

7 Zusammenfassung

Durch nasschemische als auch spektroskopische Untersuchungen konnten neue Erkenntnisse bezüglich des Extraktionsverhaltens von Titan aus schwefelsaurer Lösung durch DEHPA (Di-(2-ethylhexyl)phosphorsäure) gewonnen werden. Dabei wurde auch das Verhalten von Titan gegenüber den chemischen Elementen Vanadium, Eisen und Zirkon untersucht. Alle Untersuchungen orientieren sich an den prozessbedingt auftretenden Metallkonzentrationen und liefern somit Erkenntnisse, die auf industrielle Prozesse übertragbar sind. Der vorab entwickelte Prozess zur Aufbereitung eines bisher zum Großteil deponierten Nebenproduktes der Pigmentindustrie liefert folglich die Grundlage der vorliegenden Arbeit.

Die nasschemischen Extraktionsversuche zeigen zunächst, dass eine starke Präferenz von DEHPA zu Titan gegenüber anderen Kationen besteht. Auch bezüglich eines stöchiometrischen Überschusses an DEHPA steht es nicht oder nur stark eingeschränkt für die Extraktion anderer kationisch vorliegender Spezies wie Vanadium oder Eisen zur Verfügung. Titan ist also in der Lage, DEHPA derart um sich herum zu binden, dass es für die Extraktion anderer Elemente nicht oder nur stark eingeschränkt zur Verfügung steht. Der zeitliche Verlauf der möglichen Mitextraktion von Vanadium oder Eisen zeigt einen s-förmigen Verlauf, der in drei Bereiche unterteilt werden kann. Während DEHPA zunächst für alle sich in Lösung befindlichen Kationen als Extraktionsmittel zur Verfügung steht, nimmt bereits nach einigen Minuten der Extraktionsgrad von Vanadium oder Eisen ab, während der von Titan unbeeinflusst weiter steigt. Titan vermag es demnach, den bereits extrahierten Kationen von Vanadium oder Eisen das DEHPA wieder zu entziehen. Dieser Bereich ist kinetisch kontrolliert. Erst nach Erreichen der vollständigen Extraktion von Titan beginnt auch eine langsam fortschreitende Extraktion der anderen Kationen.

Durch spektroskopische Betrachtungen konnten weitere Indizien für die nasschemisch ermittelten Erkenntnisse gefunden werden. Mittels NMR-Spektroskopie wurde gezeigt, dass sich eine ganzheitliche Tieffeldverschiebung bezüglich des Phosphorpeaks des DEHPA einstellt. Dies zeigt, dass Titan in der Lage ist, DEHPA

derart um sich herum zu koordinieren, dass der Phosphor eine einheitliche Elektronendichte erfährt. Dies konnte bei einem DEHPA-Anteil von 20 % in der organischen Phase nachgewiesen werden, was einem Verhältnis von DEHPA zu Titan von 8:1 entspricht. Folglich besteht eine achtfach-Koordinierung von DEHPA um Titan. Wird der DEHPA-Anteil in der organischen Phase auf $\geq 20\%$ erhöht, kommt es zur Ausbildung weiterer Peaks und damit zu unterschiedlichen Elektronendichten um den Phosphor des DEHPA. Die Ausbildung dieser Peaks kann mit der Bildung von elektronenreicheren und -ärmeren Titan-DEHPA-Komplexen sowie der Bildung von Multikernkomplexen bei Erhöhung des DEHPA-Anteils in der organischen Phase zusammenhängen.

Abschließende GALDI-MS Untersuchungen zeigen, dass Titan hauptsächlich als vierwertiges Ti^{4+} oder $\text{Ti}_2\text{O}_2^{4+}$ in der organischen Lösung vorliegt. Weder Ti^{4+} noch $\text{Ti}_2\text{O}_2^{4+}$ werden bezüglich der Extraktion von Titan aus *schwefelsauren* Lösungen in der Literatur erwähnt. In Verbindung mit DEHPA konnten somit hauptsächlich die Komplexe $\text{Ti}(\text{DEHPA})_4$ als auch $\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{DEHPA})_4$ ermittelt werden. Dies zeigt, dass vier DEHPA-Monomere um das Titan herum koordiniert sind. Nach [26, 27] und den nasschemischen Untersuchungen dieser Arbeit zufolge ist davon auszugehen, dass DEHPA in dimerer Form um das Titan koordiniert ist. Aus den massenspektroskopisch ermittelten vier DEHPA-Monomeren kann also auf vier DEHPA-Dimere geschlossen werden. Die korrekte Schreibweise für die Bindung von vierwertigem Titan durch DEHPA lautet demnach, abhängig von der vorliegenden Titanspezies, $\text{Ti}(\text{DEHPA})_8$ bzw. $\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{DEHPA})_8$.

8 Literaturverzeichnis

[1] J. LIENIG, H. BRUEMMER. Recycling Requirements and Design for Environmental Compliance. Fundamentals of Electronic Systems Design. Springer Verlag, P. 193-218, 2017. DOI: 10.1007/978-3-319-55840-0_7. ISBN: 978-3-319-55839-4.

[2] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMU). Leitfaden zur Anwendung der Abfallhierarchie nach § 6 Kreislaufwirtschaftsgesetz (KrWG) - Hierarchiestufen Recycling und sonstige Verwertung (Stand 25.09.2017) URL: https://www.bmu.de/fileadmin/Daten_BMU/Download_PDF/Abfallwirtschaft/krwg_leitfaden_abfallhierarchie_bf.pdf (Zuletzt besucht am 29.07.2020).

[3] M. GEISSDOERFER, P. SAVAGET, N. BOCKEN, E. J. HULTINK. The Circular Economy - A new sustainability paradigm? Journal of Cleaner Production. Vol. 143, P. 757-768, 2017. doi:10.1016/j.jclepro.2016.12.048. ISSN 0959-6526.

[4] A. F. HOLLEMAN, E. WIBERG, N. WIBERG. Lehrbuch der anorganischen Chemie. 102. Auflage, stark umgearb. u. verb. Auflage. S. 1520-1536. De Gruyter, Berlin, 2007. ISBN-13: 978-3110177701.

[5] Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR). Titan; Rohstoffwirtschaftliche Steckbriefe. Hannover, 2014.

[6] C. MARTIN, M. EIBLMAIER. Lexikon der Geowissenschaften. Titanlagerstätten. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2003. ISBN-10: 3827404207, ISBN-13: 978-3827404206.

[7] K. G. BUDINSKI. Surface Engineering for Wear Resistance. Prentice Hall, Englewood Cliffs, P. 420, 1988.

[8] Hudson Institute of Mineralogy. Mineralogische Datenbank mindat.org URL: <https://www.mindat.org/chemsearch.php?inc=Ti%2C&exc=&class=0&sub=Search+Minerals> (Zuletzt besucht am 01.05.2020).

[9] U. SCHUBERT. Ein Vergleich der Chemie von Silicium und Titan. Chemie Unserer Zeit, Ausg. 54, S. 84-92, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2020. DOI: 10.1002/ciuz.201900021.

[10] Cofermin Chemicals GmbH & Co. KG. Titandioxid (Verbraucherinformationen). URL: <https://titandioxid.eu/> (Zuletzt besucht am 19.06.2020).

[11] J. B. ROSEBAUM. Titanium Technology Trends. Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, Vol. 34, P. 76-80, 1982.

[12] M. J. GÁZQUEZ, J. P. BOLÍVAR, R. GARCIA-TONORIO, F. VACA. A Review of the Production Circle of Titanium-Dioxide-Pigment. Scientific Research Publishing Inc., Materials Sciences and Applications, Vol. 5, P. 441-458, 2014.

[13] European Commission. Large Volume Inorganic Chemicals. Reference Document of Best Available Techniques for the Manufacture of Solids and Others. August 2007.

[14] M. J. GÁZQUEZ, J. P. BOLÍVAR, R. GARCIA-TENORIO, F. VACA. Physicochemical Characterization of Raw Materials and Co-Products from the Titanium Dioxide Industry. Journal of Hazardous Materials, Vol. 166, P. 1429-1440, 2009.

[15] Council Directive 92/112/EEC of 15 December 1992 on Procedures for Harmonizing the Programmes for the Reduction and Eventual Elimination of Pollution Caused by Waste from the Titanium Dioxide Industry. 1992.

[16] D. L. ORIHUELA, L. MARIJUAN, S. PEREZ-MOHEDANO, J. C. HERNANDEZ. Sulfatos de hierro: Su uso agrícola (Iron sulphates: its agricultural use). University of Huelva and Huntsman Tioxide, Huelva, 2003.

[17] Directive 2003/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 June 2003. Amending for the 26th Time Council Directive 76/769/EEC Relating to Restrictions on the Marketing and Use of Certain Dangerous Substances and Preparations (Nonylphenol, Nonylphenol Ethoxylate and Cement). Official Journal of the European Union, Vol. 178, P. 24-27, 2003.

[18] P. N. HUGHES, S. GLENDINNING, D. A. C. MANNING, B. C. NOBLE. Production of "Green Concrete" Using Red Gypsum and Waste. Engineering Sustainability, Vol. 163, P. 137-146, 2010.

[19] P. CLAISSE, E. GANJIAN, M. TYRER. The Use of Secondary Gypsum to Make a Controlled Low Strength Material. The Open Construction and Building Technology Journal, Vol. 6, P. 294-305, 2008.

[20] M. E. HODSON, E. VALSAMI-JONES, J. COTTER-HOWELLS, A. J. DUBBIN, A. J. KEMP, I. THORNTON, A. WARREN. Effect of Bone Meal (Calcium Phosphate) Amendments on Metal Release from Contaminated Soils - A Leaching Column Study. Environmental Pollution, Vol. 112, P. 233-243, 2001.

[21] I. FAUZIAH, S. ZAUYAH, T. JAMAL. Characterization and Land Application of Red Gypsum: A Waste Product from the Titanium Dioxide Industry. Science of the Total Environment, Vol. 188, P. 243-251, 1996.

[22] M. J. GÁZQUEZ, J. P. BOLÍVAR, F. VACA, R. GARCIA-TENORIO, A. MENA-NIETO. Use of the "Red Gypsum" Industrial Waste as Substitute of Natural Gypsum for Commercial Cements Manufacturing. Materiales de Construcción, Vol. 62, P. 183-198, 2011.

[23] G. M. RITCEY, A. W. ASHBROOK. Solvent Extracton, Principles and Applications to Process Metallurgy. Part I. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1984. ISBN 0-444-41770-2.

[24] GESTIS-Stoffdatenbank, IFA (Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung), Datenblatt für DEHPA. URL: [https://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/492988.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3](https://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/492988.xml?f=templates$fn=default.htm$3). (Zuletzt besucht am 23.06.2020).

[25] Y. MARCUS, A. S. KERTES. Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes. Interscience Publishers, John Wiley & Sons Ltd., London, 1969.

[26] B. GAJDA, M. B. BOGACKI. The effect of tributyl phosphate on the extraction of nickel(II) and cobalt(II) ions with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid. Physiochemical Problems of Mineral Processing, Vol. 41, P. 145-152, 2007.

[27] Z. KOLARIK. Critical Evaluation of Some Equilibrium Constants Involving Acidic Organophosphorus Extractants. Pure & Applied Chemistry (Pergamon Press Ltd., Great Britain), Vol. 54, P. 2593-2674, 1982.

[28] C. SCHARF. Solventextraktion von Seltenen Erden Elementen aus wässrigen chloridischen Lösungen mit Di-(2-ethylhexyl)phosphorsäure als Extraktionsmittel. Papierflieger, Clausthal-Zellerfeld, 1. Auflage, 2004, ISBN 3-89720-694-3.

[29] B. SWAIN, J. JEONG, J. LEE, G. H. LEE. Separation of Cobalt and Lithium from Mixed Sulphate Solution Using Na-CYANEX 272. Hydrometallurgy, Vol. 84, P. 130, 2006.

[30] X. FU, J. A. GOLDING. Solvent Extraction of Cobalt and Nickel in Bis(2,4,4-tri-methyl-pentyl) Phosphinic Acid "CYANEX 272". Solvent Extraction and Ion Exchange, Vol. 5, P. 205, 1987.

[31] T. SATO, T. NAKAMURA. The Complexes Formed in the Divalent Transition Metal-Sulphuric Acid-Di-(2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid Extraction Systems - Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II) Complexes. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, Vol. 34, 3721-3720, 1972.

[32] I. VAN DE VOORDE, L. PINOY, E. COURTIJN, F. VERPOORT. Influence of Acetate Ions and the Role of the Diluents on the Extraction of Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), Magnesium(II), and Iron(II, III) with different Types of Extractants. Hydrometallurgy, Vol. 78, P. 92, 2005.

[33] J. RYDBERG, M. COX, C. MUSIKAS, G. R. CHOPPIN. Solvent Extraction Principles and Practise. Second edition, revised and expanded. Marcel Dekker Inc., New York, 2004. ISBN 0-8247-5053-2.

- [34] National Center for Biotechnology Information. National Library of Medicine. Compound summary of 2-Ethylhexyl dihydrogen phosphate. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2-Ethylhexyl-dihydrogen-phosphate> (Zuletzt besucht am 31.06.2020).
- [35] M. POURBAIX. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. 1st edition. Oxford, New York, Pergamon Press, 1966.
- [36] H. P. LATSCHA, M. MUTZ. Chemie der Elemente: Chemie-Basiswissen IV. Springer-Verlag, 2011.
- [37] J. HUHEEY, E. KEITER, R. KEITER. Anorganische Chemie, Prinzipien von Struktur und Reaktivität. 5. vollständig überarbeitete Auflage. De Gruyter, 2014.
- [38] F. A. COTTON, G. WILKINSON. Advanced Inorganic Chemistry, A Comprehensive Text. Fourth edition. John Wiley & Sons (Wiley Interscience), New York, 1980. ISBN 0-471-02775-8.
- [39] T. SATO, T. NAKAMURA. The extraction of titanium(IV) and aluminium(III) from sulphuric acid solutions by di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid. *Analytica Chimica Acta*, Vol. 76, P. 401-408, 1975.
- [40] A. K. BABKO, E. A. MAZURENKO, B. I. NABIVANETS. The sulphatocomplexes of titanium(IV) ion solution. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 14, P. 1091-1093, 1969.
- [41] B. I. NABIVANETS. Adsorption of titanium(IV) ions on ion-exchange resins. Part a. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 7, P. 212-215, 1962.
- [42] B. I. NABIVANETS. Determination of the composition and stability of sulphate-complexes of titanyl ion by ion-exchange chromatography. Part b. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 7, P. 352-354, 1962.
- [43] B. I. NABIVANETS. Electromigration of titanium(IV) ions in nitric, hydrochloric and sulphuric acids. Part c. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 7, P. 210-212, 1962.
- [44] M. L. P. REDDY, J. SAJI. Solvent extraction of tetravalent titanium with organophosphorus extractant. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review (An International Journal)*, Vol. 23, P. 199-227, 2002.
- [45] J. BEUKENKAMP, K. D. HERRINGTON. Ion-exchange investigation of the nature of titanium(IV) in sulphuric acid and perchloric acid. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 82, P. 3025-3031, 1960.

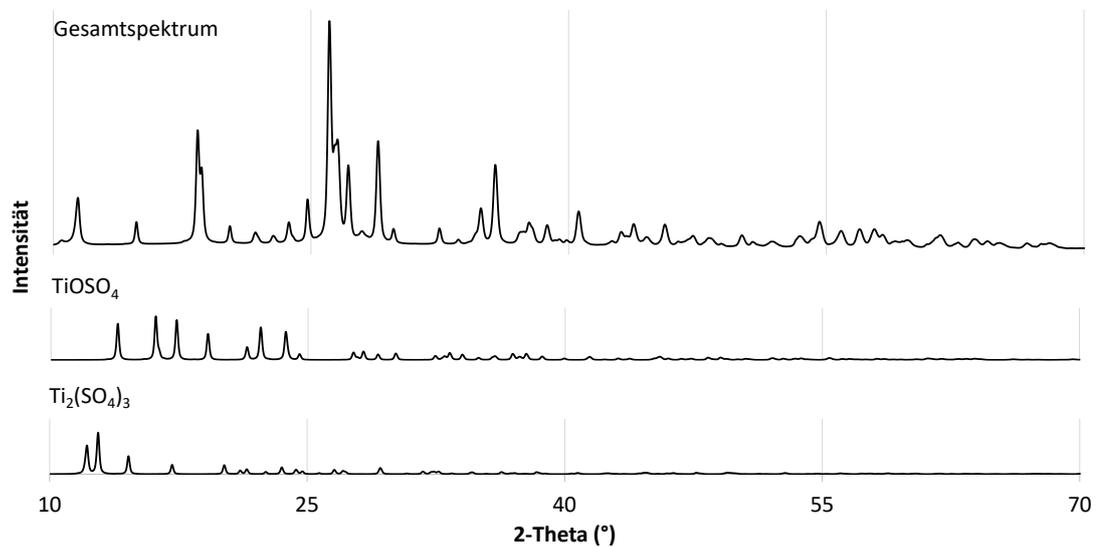
- [46] G. I. KADYROVA, E. A. IVANOVA. Polymerization of titanium(IV) in sulphate solutions. Russian Journal of Inorganic Chemistry, Vol. 24, P. 1645-1648, 1979.
- [47] G. I. KADYROVA, V. I. IVANENKO, E. A. IVANOVA. Polymerization of titanium(IV) in sulphate-perchloric solutions. Russian Journal of Inorganic Chemistry, Vol. 28, P. 1075-1076, 1983.
- [48] D. F. PEPPARD, G. W. MASON, J. L. MAIER, W. J. DRISCOLL. Fractional extraction of the lanthanides as their di-alkyl orthophosphates. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, Vol. 4, P. 334-343, 1957.
- [49] C. A. BLAKE, C. F. BAES, K. B. BROWN. Solvent Extraction with Alkyl Phosphoric Compounds. Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 50, P. 1763-1767, 1958.
- [50] K. KIMURA. Inorganic Extraction Studies on the System between Bis(2-ethyl hexyl)-orthophosphoric Acid and Hydrochloric Acid. Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 33, P. 1038-1046, 1960.
- [51] R. S. LONG, R. S. OLSEN, J. P. SURLS. Process for Preparation of Titanium Dioxide. Dow Chemical Company, Midland, Michigan, a corporation of Delaware. United States Patent Office, Patent No. 3,067,010, 1960.
- [52] M. F. ISLAM, R. K. BISWAS. Kinetics of solvent extraction of metal ions with HDEHP: Kinetics and mechanism of solvent extraction of Ti(IV) from acidic aqueous solutions with bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid in benzene. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, Vol. 40, P. 559-566, 1978.
- [53] M. F. ISLAM, R. K. BISWAS. The solvent extraction of Ti(IV), Fe(III) and Mn(II) from acidic sulphate-acetate medium with bis-(2-ethylhexyl) phosphoric acid in benzene. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, Vol. 43, P. 1929-1933, 1981.
- [54] K. R. BISWAS, D. A. BEGUM. Solvent extraction of tetravalent titanium from chloride solution by di-2-ethylhexyl phosphoric acid in kerosene. Hydrometallurgy, Vol. 49, P. 263-274, 1998.
- [55] M. F. ISLAM, H. RAHMAN, M. ALI. Solvent extraction separation study of Ti(IV), Fe(III) and Fe(II) from aqueous solutions with di-2-ethylhexyl phosphoric acid in benzene. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, Vol. 41, P. 217-221, 1979.
- [56] R. K. BISWAS, M. N. ZAMAN, M. N. ISLAM. Extraction of TiO^{2+} from 1M $(Na^+, H^+)SO_4^{2-}$ by D2EHPA. Hydrometallurgy, Vol. 63, P. 159-169, 2002.
- [57] A. K. BABKO, E. A. MAZURENKO, B. I. NABIVANETS. The sulphato-complexes of titanium(IV) ion solution. Russian Journal of Inorganic Chemistry, Vol. 14, P. 1091-1093, 1969.

- [58] R. M. SMITH, A. E. MARTELL. Critical Stability Constants. Inorganic Complexes. Springer US, Vol. 4, Plenum Press, New York and London, 1976. ISBN: 978-1-4757-5508-4. DOI: 10.1007/978-1-4757-5506-0
- [59] V. KISLIK, A. EYAL. Extraction of titanium(IV) by mixtures of mono- and di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid esters. Solvent Extraction and Ion Exchange, Vol. 11, P. 285-310, 1993.
- [60] V. KISLIK, A. EYAL. Acidity dependence of Ti(IV) extraction: a critical analysis. Solvent Extraction and Ion Exchange, Vol. 11, P. 259-283, 1992.
- [61] Y. B. KLETENIK, I. A. BYKHOVSKAYA. Extraction of titanium with 2-ethylhexyl-phosphoric acids, Zhurnal Prikladnoi Khimii, Vol. 20, P. 567-573, 1965.
- [62] K. IIO, K. TAKAHASHI, H. TAKEUCHI. Solvent Extraction of Titanium(IV) from Nitric Acid Solution by Di(2ethylhexyl)phosphoric Acid. Solvent Extraction and Ion Exchange, Vol. 9, P. 27-44, 1991.
- [63] T. SATO, K. SATO, M. TAKEUCHI. Contribution of the extraction of titanium(IV) by phosphoorganic extraction agents. Proceedings Symposium of Solvent Extraction, P. 67-72, 1989. CA 113,27145g.
- [64] A. I. NIKOLAEV, N. I. KASIKOVA, D. A. ZALKIND, A. G. BABKIN. Extraction of titanium by di-2-ethylhexyl-phosphoric acid from sulfuric and fluorhydro-sulfuric media. Russian Journal of Inorganic Chemistry, Vol. 28, P. 2338-2341, 1983.
- [65] Alfa Aesar GmbH und Co KG, Certificate of analysis. Product No.: 17723; Product: Bis(2-ethylhexyl)phosphate, 95%; Lot No.: P14C038. URL: https://de.vwr.com/assetsvc/asset/de_DE/id/18850869/contents (Zuletzt besucht am 17.04.2020).
- [66] DR. MAURITS VAN DEN BERG. Eco Products Manager, Process R&D, Venator Materials PLC. Mündliche Absprache von 08.2020 zur Handhabung der amorphen Titanphase.
- [67] A. MATTHIES, J. NÜHLEN, M. STELTER. Use of a Vanadium Electrolyte based on Secondary Raw Materials in Redox-Flow-Battery Storage Systems, Proceedings of EMC (European Metallurgical Conference). Düsseldorf, 2019. ISBN 978-3-940276-63-6
- [68] L. FELKL. Untersuchung des Extraktionsverhaltens von Titan mittels Solventextraktion in schwefelsaurem Medium unter Einsatz von D2EHPA. Diplomarbeit. TU Bergakademie Freiberg, Institut für Nichteisenmetallurgie und Reinstoffe, 2019.
- [69] S. BERGER, S. BRAUN, H. O. KALINOWSKI. NMR-Spektroskopie der Nichtmetalle Band 3. ³¹P-NMR-Spektroskopie, 1993. ISBN: 3-13-769201-3.

[70] S. O. MARTINEZ-CHAPA, S. HOSSEINI. Fundamentals of MALDI-ToF-MS Analysis. Springer-Verlag, 2017. ISBN 978-981-10-2355-2, DOI 10.1007/978-981-10-2356-9.

9 Anhang

Anhang A: PXRD-Diagramm der Titansulfate TiOSO_4 und $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$



Anhang B: Extraktionsgrad von Eisen in Abhängigkeit vom pH-Wert bei einem Anteil von 13,8 %, 20,7 % und 27,6 % DEHPA in der organischen Phase

pH-Wert	Anteil DEHPA (%)	Ex.-Grad (Fe)
0	13,8	0,0
	20,7	0,0
	27,6	0,1
0,3	13,8	0,0
	20,7	0,0
	27,6	1,2
0,6	13,8	0,0
	20,7	0,0
	27,6	4,8
0,9	13,8	0,0
	20,7	1,6
	27,6	7,1
1,2	13,8	0,4
	20,7	3,8
	27,6	9,8

Anhang C: ^{31}P -NMR-Spektrum der Titan(IV)-Lösung (0,08 mol/L Ti und 0,32 mol/L DEHPA; Verhältnis DEHPA zu Titan 4:1) gegen die Referenzprobe

