



Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie

Masterarbeit

Zersetzung von Wasserstoffperoxid im  
schwefelsauren Medium unter  
Berücksichtigung unterschiedlicher  
Metallionen

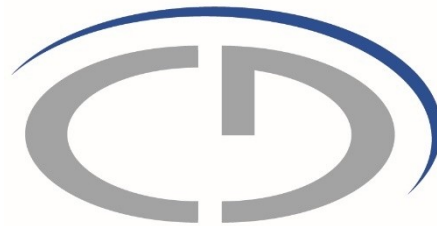
Gert Gerhard Adolf Schiefer, BSc

März 2020

# MASTERARBEIT

Thema:

## **Zersetzung von Wasserstoffperoxid im schwefelsauren Medium unter Berücksichtigung unterschiedlicher Metallionen**



**Christian Doppler Labor  
für Extraktive Metallurgie von Technologiemetallen**

Autor:

Gert Schiefer

Betreuer:

Dipl.-Ing. Dr.mont. Tamara Ebner

Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr.mont. Stefan Luidold

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Helmut Antrekowitsch

Leoben, Februar 2020

## Danksagung

Bevor ich mich mit den wissenschaftlichen Inhalten meiner Arbeit auseinandersetze, möchte ich mich bei allen Personen, die diese Diplomarbeit ermöglicht haben, bedanken.

Mein erster Dank gilt meiner Betreuerin am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie Frau Dipl.-Ing. Dr.mont. Tamara Ebner, für die ausgezeichnete Betreuung, die guten Ratschläge, der nicht enden wollenden Geduld und den erforderlichen Ansporn.

Weiters bedanke ich mich beim Leiter des Lehrstuhls, Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Helmut Antrekowitsch und dem Leiter des Christian Doppler Labors für Extraktive Metallurgie von Technologiemetalle, Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr.mont. Stefan Luidold, für das in mich gesetzte Vertrauen sowie das zur Verfügung stellen der erforderlichen Infrastruktur des Instituts für Nichteisenmetallurgie.

Besonders Bedanken möchte ich mich bei meiner Lebensgefährtin, die mit mir gemeinsam die Höhen und Tiefen des Studiums durchgemacht hat und immer an meiner Seite stand. Ohne ihre Hilfe und Motivation wäre mir das Studium nicht möglich gewesen.

Meinen Studienkollegen, Freunden und meiner Familie danke ich für die Gespräche und Diskussionen, die mir bei der Herangehensweise an dieses Thema und während der gesamten Zeit auf der Universität geholfen haben.

## Abstract

The success of leaching procedures is characterized by the efficiency of the process. This factor involves the amount of dissolved element, which needs to be extracted. The duration required to achieve the desired results has also particular importance. In order to improve these two factors, auxiliary agents such as hydrogen peroxide are added to the leaching media. These chemicals increase the output and reduce the process time. Therefore, it is of interest to minimize loss of  $H_2O_2$  through self-decomposition into water and oxygen. The concentration and nature of the metal ions in the solution significantly affect this reaction. Hence, this thesis examines the decomposition behavior of stabilized hydrogen peroxide in sulfuric, ion-containing solution by means of titration. A particular focus lies on determining the influence of Co-, Cu-, Ni- and Li-ions, as well as of the pH and the initial hydrogen peroxide concentration. Essentially, the results of the investigations correspond to the findings of the literature research. As the ion content increases, the decomposition tends to rise, with cobalt showing the strongest effect after copper. The impact of lithium and nickel on the reaction is relatively small. A low pH also has a positive effect on the remaining hydrogen peroxide content. The outcome of these fundamental research activities provide valuable contribution to the understanding of the involved mechanisms and the optimization possibilities in the area of semi-direct recycling of hard metals and the wet chemical processing of used lithium-ion batteries. Future studies with an exact replication of the process parameters are required to improve the individual processes.

## Kurzfassung

Der Erfolg von Laugungsverfahren ist dadurch gekennzeichnet, wie viel des zu extrahierenden Elements in die Lösung übergeführt wird. Dies lässt sich durch den Wirkungsgrad des Verfahrens bewerten. Ebenso spielt die benötigte Zeit, um die gewünschten Ergebnisse zu erzielen, eine wichtige Rolle. Um eine Verbesserung dieser beiden Faktoren zu erreichen, werden Additive wie Wasserstoffperoxid den Laugungsmedien zugegeben. Diese Chemikalien erhöhen die Ausbringung und reduzieren gleichzeitig die Prozessdauer. Daher liegt es sowohl in wirtschaftlichen als auch ökologischen Interesse den Verlust von  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch Selbstersetzung in Wasser und Sauerstoff zu minimieren. Hierbei ist es von besonderer Bedeutung, welche Metallionen in welcher Konzentration in der Lösung vorhanden sind. Diese Forschungsarbeit untersucht daher das Zersetzungsverhalten von stabilisiertem Wasserstoffperoxid in schwefelsaurer, ionenhaltiger Lösung mittels Titration. Ein besonderer Fokus liegt auf der Bestimmung des Einflusses von Co-, Cu-, Ni- und Li-Ionen sowie auf dem pH-Wert und der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Ausgangskonzentration. Die Resultate der Untersuchungen decken sich im Wesentlichen mit jenen aus der Literatur. Mit steigendem Ionengehalt nimmt der Zersetzungsprozess tendenziell zu, wobei Cobalt nach Kupfer die stärkste Wirkung aufweist. Der Einfluss von Lithium und Nickel ist relativ gering. Ein niedriger pH-Wert wirkt sich zudem positiv auf den Restgehalt an Wasserstoffperoxid aus. Die Ergebnisse dieser grundlegenden Forschungstätigkeiten liefern einen wertvollen Beitrag zum Verständnis der ablaufenden Mechanismen und es ergeben sich daraus Optimierungsmöglichkeiten im Bereich des semi-direkten Recyclings von Hartmetallen und der nasschemischen Aufarbeitung von Lithium-Ionen-Batterien. Für eine Verbesserung der einzelnen Verfahren sind weiterführende Studien mit einer möglichst exakten Nachbildung der Prozessparameter erforderlich.

## EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 03.03.2020



---

Unterschrift Verfasser/in  
Gert Gerhard Adolf, Schiefer

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>RECYCLING .....</b>	<b>3</b>
2.1	Recycling von Lithiumionenbatterien .....	4
2.1.1	Aufbau und Inhaltsstoffe .....	4
2.1.2	Recyclingverfahren für Li-Ionen Batterien .....	6
2.2	Recycling von Hartmetallen.....	8
2.2.1	Aufbau und Eigenschaften .....	9
2.2.2	Recyclingverfahren für Hartmetalle .....	10
<b>3</b>	<b>WASSERSTOFFPEROXID.....</b>	<b>13</b>
3.1	Herstellung.....	13
3.2	Eigenschaften .....	13
3.3	Zersetzungsreaktion.....	15
3.3.1	Allgemeines .....	15
3.3.2	Reaktion mit Cobalt.....	17
3.3.3	Reaktion mit Kupfer.....	18
3.3.4	Reaktion mit Nickel .....	19
3.3.5	Reaktion mit Lithium.....	19
3.3.6	Einfluss des pH-Wertes.....	19
3.4	Anwendung in der Metallurgie .....	22
<b>4</b>	<b>VERSUCHSPLANUNG .....</b>	<b>25</b>
4.1	Screening.....	25
4.2	Wirkungsflächenversuchsplan.....	26
<b>5</b>	<b>STATISTIK .....</b>	<b>28</b>
5.1	Bestimmtheitsmaß $R^2$ .....	28
5.2	Pressmaß .....	28
5.3	Modellgültigkeit .....	29
5.4	Reproduzierbarkeit.....	29
<b>6</b>	<b>EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN.....</b>	<b>30</b>
6.1	Bestimmung von Wasserstoffperoxid mittels Titration .....	32
6.1.1	Arbeitsvorschrift für den Nachweis von $H_2O_2$ mit $KMnO_4$ .....	35
6.2	Berechnung der Chemikalien .....	35
6.2.1	Berechnung der Cobalteinwaage .....	35
6.2.2	Verdünnung der Schwefelsäure .....	36
6.2.3	Einstellen des pH-Wertes der Lösungen .....	36
6.2.4	Berechnung des Wasserstoffperoxidvolumens.....	38
6.2.5	Berechnung der $KMnO_4$ -Lösung .....	38
6.3	Verdünnung der Lösungen.....	40
6.4	Verbrauch an $KMnO_4$ .....	40

---

6.5	Praktische Versuchsdurchführung.....	41
6.6	Versuchsaufbau .....	42
<b>7</b>	<b>ERGEBNISSE .....</b>	<b>43</b>
7.1	Screeningserie .....	43
7.2	Ergebnisse der Detailuntersuchung .....	48
<b>8</b>	<b>DISKUSSION DER ERGEBNISSE .....</b>	<b>53</b>
<b>9</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....</b>	<b>56</b>
<b>10</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>58</b>
<b>11</b>	<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>60</b>
<b>12</b>	<b>TABELLENVERZEICHNIS .....</b>	<b>62</b>
<b>13</b>	<b>ANHANG A .....</b>	<b>63</b>
13.1	Allgemeine Anwendungen von Wasserstoffperoxid.....	63
13.2	Tabellen der Chemikalienmengen.....	64
13.3	Weitere Ergebnisse der Screeningserie .....	66



# 1 Einleitung

Bei der Aufarbeitung von Reststoffen, sowie Rohstoffen ist auf eine hohe Ausbringung zu achten, um möglichst wenig Wertstoffe zu deponieren oder einer Verwendung in Nebenprodukten, welche sie dem Stoffkreislauf entzieht, zuzuführen. Dies spiegelt sich bei allen Laugungsverfahren, vor allem im Wirkungsgrad der Prozesse wider, welche sich beispielsweise durch die Zugabe von Additiven gezielt verbessern lassen. Beim Recycling von Lithiumionenbatterien und Hartmetallen kommt hierbei unter anderem Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) zum Einsatz.

Die Selbstzersetzung von Wasserstoffperoxid erweist sich bei allen nasschemischen Prozessen als entsprechende Herausforderung. Diese umfasst eine exotherme Disproportionierungsreaktion, welche Wasser und Sauerstoff als Reaktionsprodukte liefert. Da es sich hierbei um ungiftige Stoffe handelt, sind Prozesse, bei denen diese Chemikalie als Additiv zum Einsatz kommt, als tendenziell umweltschonender anzusehen, im Vergleich zu Verfahren die beispielsweise mit Ammoniumperoxodisulfat arbeiten. Die Zersetzung kann durch verschiedene Katalysatoren verstärkt ablaufen, wobei besonders gelöste Metallionen einen entsprechend hohen Einfluss aufweisen. Von der elektrochemischen Sichtweise her, kann Wasserstoffperoxid in Abhängigkeit von seinen Reaktionspartnern sowohl als Oxidation- als auch als Reduktionmittel wirken. [1, 2]

Bei semidirekten Recyclingverfahren für Hartmetalle spielt die Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  eine entscheidende Rolle, da mit sinkendem Peroxidgehalt der Wirkungsgrad von Aufarbeitungsprozessen signifikant abnehmen kann. Da die besonderen Eigenschaften der Hartmetalle aus der Kombination von verschleißbeständigen Karbidphasen und einer duktilen Binderphase resultieren, zielen semidirekte Aufarbeitungsmethoden auf das Lösen einer der beiden Phasen ab. Dabei wird der Binder, wobei es sich hauptsächlich um Cobalt handelt, aus dem Werkstoffverbund gelaugt und ein hartes, jedoch sprödes Karbidskelett verbleibt als Feststoff. Es erfolgt eine Rückgewinnung des Bindermetalls aus der wässrigen Lösung mittels Elektrolyse oder Fällung. Die Karbide finden nach einer Aufarbeitung wieder direkt Einsatz in der Herstellung von Hartmetallen. Diese Verfahren sind durch die Umgehung der Primärroute gekennzeichnet, wodurch sie eine mehrfache Oxidation, Reduktion und Karburierung von Wolfram vermeiden und somit tendenziell umweltfreundlicher sind. [3, 4]

Dieselben Herausforderungen treten auch beim Recycling von Lithiumionenbatterien auf. Wobei aufgrund der Zusammensetzung des sekundären Rohstoffs eine Vielzahl von Fremdelementen als Katalysatoren in Frage kommen können. Je nach Verfahrensrouten ergeben sich unterschiedliche Konzentrationen an störenden Elementen, wie Eisen oder Kupfer, welche die Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  signifikant beeinflussen. Wobei aufgrund der hohen Anzahl an zur Verfügung stehenden Recyclingkonzepten jede Methode entsprechende Besonderheiten aufweist. Bei pyrometallurgischen Prozessen gelangt das Lithium in die Schlacke, welche anschließend meist Verwendung in der Zementindustrie findet. Bei diesen Verfahren liegt der Fokus auf der Rückgewinnung der Wertmetalle Kupfer, Nickel und Cobalt. Es existieren zwar ganzheitliche Ansätze, diese scheitern jedoch oft aus ökonomischen Gründen, da die Kuppelprodukte ebenfalls zu vermarkten sind. [5–7]

Der sinkende Laugungsgrad durch die Zersetzung des Wasserstoffperoxids hat unterschiedliche negative Auswirkungen. Es erhöht sich beispielsweise der Bedarf durch ein neuerliches Zusetzen dieser Chemikalie. Sollte der Laugungsgrad absinken, verändert sich auch die Zusammensetzung der Produkte, welche wiederum gravierende Auswirkungen hat, wie beispielsweise eine längere Prozessdauer oder einen zusätzlichen Aufarbeitungsschritt. Um ein positives Betriebsergebnis erzielen zu können, sind solche Abweichungen auf ein Minimum zu begrenzen. [8, 9]

Das Ziel dieser Arbeit liegt in der Untersuchung der Zersetzung von Wasserstoffperoxid in Abhängigkeit der Ionenkonzentration von Kupfer, Nickel, Cobalt und Lithium, des pH-Wertes und der Ausgangskonzentration an  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Bei der Planung der praktischen Experimente sowie der Auswertung der Ergebnisse fand die Statistiksoftware MODDE 12 Pro<sup>®</sup> der schwedischen Firma Umetrics Einsatz. Dabei erfolgte sowohl die Durchführung eines Screenings, als auch einer umfangreicheren Versuchsserie. Die Messungen des Wasserstoffperoxidgehalts fanden dabei an sieben Tagen im Zuge der 17-tägigen Gesamtversuchsdauer statt. Anhand der zuvor erstellten Versuchspläne erfolgten die Berechnung der benötigten Chemikalienmengen sowie die Herstellung der Lösungen. Durch eine Titration mittels Kaliumpermanganat wird die Bestimmung der Konzentration des verbleibenden Peroxids realisiert. Die praktische Durchführung der nasschemischen Versuchsreihen geschah am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie der Montanuniversität Leoben. Den Abschluss bildete die graphische Darstellung und Interpretation der gewonnenen Daten.

## 2 Recycling

Im Falle metallischer Werkstoffe findet im Allgemeinen kein Ver- sondern ein Gebrauch statt. Die Produkte in denen die Wertstoffe gebunden sind, werden am Ende ihres Lebenszykluses zu einem großen Teil durch Recycling wiederverwertet. Dadurch ergibt sich eine entsprechende Schonung der Ressourcen. So stammten im Jahr 2018 in Deutschland etwa 52 % des Aluminiums und ca. 41 % des Kupfers aus sekundären Rohstoffquellen. In Österreich liegt der Recyclinganteil bei Aluminium aufgrund der fehlenden Primärproduktion bei 87 % im Jahr 2016. Durch Einsatz von Sekundärmaterial lässt sich generell die Importabhängigkeit absenken und den geopolitischen Unsicherheiten entgegenwirken, mit denen Europa im Zuge der Globalisierung konfrontiert ist. Diese Abhängigkeit besteht seit geraumer Zeit und macht sich zu gewissen Zeiten, beispielsweise in Form der Ölkrisen der 70er und 80er Jahre und bei den Exportbeschränkungen für Seltenerdmetalle aus China 2009, bemerkbar. Auch der zunehmende Wettbewerb um Märkte und Rohstoffe mit den Schwellenländern verschärft diese Situation zusätzlich. Diese Länder beherbergen 40 % der Weltbevölkerung und erwirtschaften über 25 % des Weltbruttoinlandsprodukts. Der dadurch steigende Bedarf an Nahrung und Produktionsgütern führt zu gänzlich neuen Herausforderungen für die Industrienationen. Ein gezieltes Recycling zur Herstellung von Produkten in Primärqualität leistet einen wichtigen Beitrag in dieser Hinsicht. [6, 10, 11]

Die gegenwärtige weltweite Rohstoffsituation ist jedoch besser als vielfach angenommen. Rein von der physischen Verfügbarkeit liegt momentan keine Verknappung von Rohstoffen vor, lediglich die Erschließung der Lagerstätten und ihre globale Verteilung stellen eine Herausforderung dar. Durch die jahrzehntelangen Importtätigkeiten finden sich entsprechend hohe Mengen an Sekundärrohstoffen auf Deponien wieder. Eine Nutzung dieser alternativen Lagerstätten erfolgt jedoch kaum, wobei sich dies in einer hohen Elementvielfalt und ein Fehlen an geeigneten Recyclingtechnologien begründet. Darüberhinaus gilt es im Vorfeld eine Vielzahl juristischer Fragestellungen zu klären. [6, 10]

Der Fokus der aktuellen wissenschaftlichen Forschungstätigkeiten liegt vor allem im Bereich der Technologieentwicklung für Recyclingprozesse. Durch die hohe Komplexität der multimetallhaltigen Reststoffe ist eine Aufarbeitung zur industriellen Verwertung der einzelnen Komponenten umfangreich und disziplinübergreifend, wobei vor allem hier die Kernkompetenz der Metallurgie liegt. Es existieren auf Forschungsebene viele Konzepte zur Rückgewinnung von kritischen Rohstoffen. Wobei die meisten sich als wirtschaftlich nicht umsetzbar erweisen oder sich technisch nicht in vorhandene Verfahren integrieren lassen.

Die Verwendbarkeit der Sekundärrohstoffe in bestehenden Anlagen ist eine wichtige Voraussetzung für die Wirtschaftlichkeit von Recyclingmethoden. Da nicht nur die Primär-, sondern auch Sekundärrohstoffe weltweit gehandelt werden, ermöglicht ein hohes Preisniveau den Aufbau einer Recyclingindustrie und der Etablierung neuer, zuvor zu kostenintensive Verfahren. Wettbewerbsverzerrende Maßnahmen, wie beispielsweise Exportverbote oder Schutzzölle spielen auch in diesem Bereich eine immer wichtigere Rolle. Darüberhinaus bauen auch die BRICS-Staaten zunehmend Recyclingkapazitäten für den Weltmarkt auf. Hierbei entwickelt sich vor allem China zum größten Sekundärrohstoffverwerter der Welt. [6, 10]

Da der Fokus der im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen auf der Zersetzung von  $H_2O_2$  in Co-, Li-, Cu- und Ni-hältigen Lösungen liegt, wird in weiterer Folge das Recycling von Lithiumionenbatterien sowie Hartmetallen eingehend erläutert. Diese Elemente sind in den nasschemischen Aufarbeitungsrouten dieser Materialverbunde von besonderer Bedeutung.

## 2.1 Recycling von Lithiumionenbatterien

Auch wenn es in Mitteleuropa keine gängige Praxis mehr darstellt, wird die sogenannte Landverfüllung mit Reststoffen, darunter auch Batterien, weltweit in großem Ausmaß betrieben. Dies kann eine Infiltration des Grundwasserkörpers verursachen, was eine Vielzahl negativer Auswirkungen mit sich bringt. Der starke Anstieg an verbauten Lithiumionenbatterien in mobilen Elektrogeräten und Elektrofahrzeugen führt zwangsläufig zu einem erhöhten Anfall an verbrauchten Akkumulatoren am Ende ihres Produktlebenszykluses. Diese Geräte beinhalten neben giftigen Schwermetallen auch toxische Chemikalien, die aufzuarbeiten sind, um negative Einflüsse auf Mensch und Umwelt zu minimieren. Weltweit existieren verschiedene Recyclingverfahren, welche auf pyrometallurgischen und hydrometallurgischen Methoden basieren. Wobei viele Technologien es nicht über ein Versuchsstadium hinaus geschafft haben, da sie aufgrund ökonomischer Faktoren zurzeit nicht realisierbar erscheinen. In den anschließenden Kapiteln wird auf den Aufbau, die Inhaltsstoffe sowie Recyclingmethoden für Lithiumionenbatterien eingegangen. [7]

### 2.1.1 Aufbau und Inhaltsstoffe

Durch die Stellung von Lithium in der elektrochemischen Spannungsreihe stellt dieses Metall ein ideales Material für die Verwendung in Batterien dar. Zudem ist es ein sehr leichtes

Element, wodurch Vorteile, wie ein geringes Gewicht der Akkumulatoren und eine hohe spezifische Ladungsdichte von 3.862 Ah/kg resultieren. Daher findet es sowohl in primären als auch in sekundären Batteriesystemen Anwendung. Erstere sind nur bedingt wiederaufladbar, da sich das metallische Lithium dendritisch abscheidet, wodurch es zu einem Kurzschluss kommen kann. Als Kathoden dienen meist Braunstein oder Eisensulfid, als Elektrolyte kommen, aufgrund der hohen Reaktivität des Lithiums, organische Lösungsmittel zum Einsatz. [5]

Das Recycling sekundärer Lithiumionenbatterien ist aufgrund der verwendeten Inhaltsstoffe von besonderer Bedeutung. Diese sekundären Ausführungsformen umgehen die schlechte Wiederaufladbarkeit, welche aus der Verwendung von Lithium in metallischer Form resultiert, durch die Verwendung von Einlagerungsverbindungen. Deren elektrochemisches Potenzial reicht je nach Partner von fast - 3 bis + 2 V, gemessen gegen eine Wasserstoffelektrode. Im unteren Spannungsbereich finden sich Anoden, wie etwa Lithiumgraphit ( $\text{LiC}_6$ ), als Kathode dient  $\text{LiCoO}_2$ . Der Elektrolyt besteht aus einer Mischung von organischen Carbonaten und Lithiumhexafluorophosphat. Heutzutage stellt diese Kombination den weitverbreitetsten Zelltyp dar. Zwischen Anode und Kathode befindet sich ein Separator, welcher meist aus Polypropylen oder Polyethylen gefertigt ist. Dieser verhindert einen Kurzschluss, muss jedoch für die entsprechenden Ionen durchgängig sein. Ein typischer Wert für dessen Porosität liegt bei 40 %, wobei die Schichtdicken 24–40  $\mu\text{m}$  betragen. [5]

Aktuelle Forschungstätigkeiten im Bereich der Materialkombinationen streben eine Erhöhung der Anzahl an durchführbaren Ladezyklen und gleichzeitiger Absenkung der Materialkosten an. Des Weiteren sollen Cobalt und Nickel durch günstigere Stoffe substituiert werden. Billigeres Eisen oder Schwefel bieten hier gute Alternativen. Eine zusätzliche Herausforderung stellt die erhöhte Brandgefahr, welche von den Batterien ausgeht, dar. Diese soll durch die Verwendung von gelartigen oder festen Elektrolyten verringert werden. Diese Adaptierungen befinden sich Großteils noch im Entwicklungsstadium und sind daher für das Recycling noch nicht von Relevanz. [5, 7]

Die nachfolgende Tabelle 1 zeigt einen Überblick der in Li-Ionen-Batterien enthaltenen Gefahrenstoffe und deren Auswirkungen. [7]

Tabelle 1: Gefahrenstoffe in Lithiumionenbatterien [7]

Komponente	Material	Gefährdungspotenzial
Kathode	$\text{LiNiO}_2$ , $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , $\text{LiCoO}_2$ , $\text{LiFePO}_4$ , $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$	Schwermetalle Ni und Co
Elektrolyt	$\text{LiClO}_4$ , $\text{LiPF}_6$ , $\text{LiBF}_4$ , Dimethylsulfoxid, Propylencarbonat	Korrosive, giftige Gase beim Verbrennen wie HF, $\text{CO}$ , $\text{Cl}_2$
Bindemittel	Polytetrafluoräthylen, Polyvinylidenfluorid	Ausgasen von HF beim Erhitzen

## 2.1.2 Recyclingverfahren für Li-Ionen Batterien

Lithiumionenbatterien, welche am Ende ihres Produktlebenszykluses anfallen, enthalten nicht nur wertvolle Inhaltsstoffe wie Cobalt, sondern auch Elemente mit einem niedrigen Rückgewinnungswert, wie Eisen, Aluminium oder Phosphor. Aus wirtschaftlichen Interessen liegt der Fokus auf der Rückgewinnung der teuren Kathodenmaterialien. Ein Recycling von Anoden und Elektrolyten findet nur in den seltensten Fällen statt. Generell unterteilt sich der Prozess in drei Teilschritte: einer Vorbehandlung, dem Extraktionsprozess und der Produktvorbereitung. Der Ablauf der Aufbereitungsverfahren ist Abbildung 1 zu entnehmen. [7]

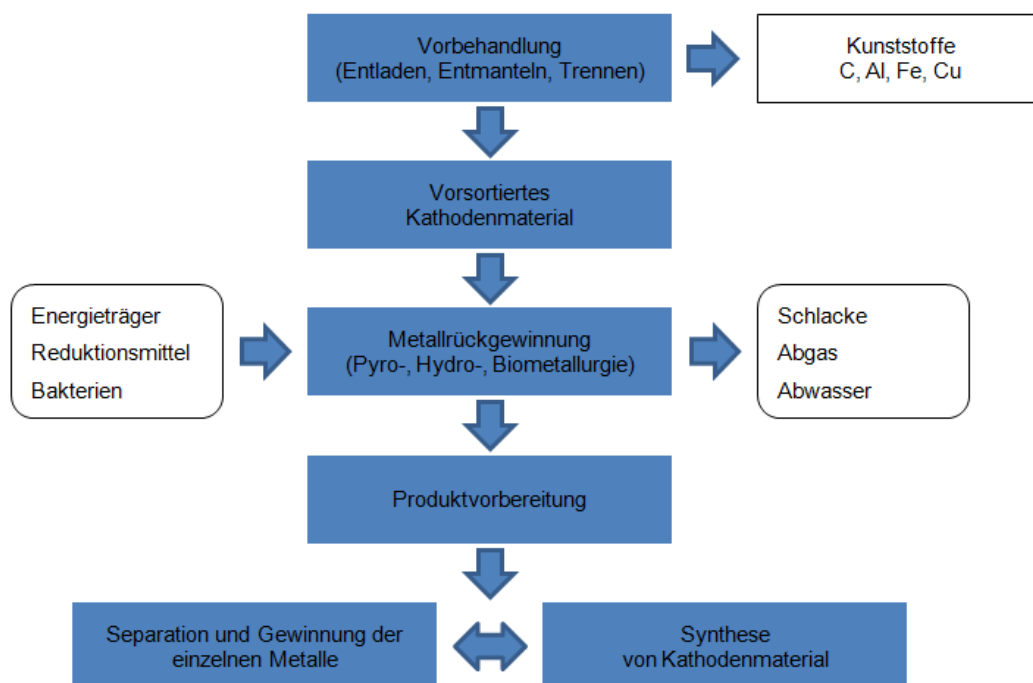


Abbildung 1: Methoden und Prozesse für das Recycling von Lithiumionenbatterien [7]

Aus Sicherheitsgründen stellt die Entladung der Akkumulatoren den ersten Schritt dar: Dadurch lassen sich Kurzschlüsse oder Explosionen verhindern. Ein gängiges Verfahren ist hierbei das Eintauchen in eine Salzlösung. Anschließend erfolgt eine händische Zerlegung der Pakete oder eine mechanische Separation. Die Entfernung der Aluminiumfolie an der Kathode lässt sich durch verschiedene Prozesse realisieren. Unter anderen wurden Methoden mit Ultraschall, Wärmebehandlungen und Löseprozesse mit Säuren oder Basen entwickelt. [7]

Eine der modernsten Anlagen zu Recycling von Elektronikschrotts des Unternehmens Umicore in Belgien verarbeitet in einem komplexen, metallurgischen Prozess Batterien zusammen mit anderen Sekundärmaterialien, wie Mobiltelefone, Katalysatoren, Leiterplatten usw. Die Prozessführung ist so gestaltet, dass sich für die Edelmetalle kurze Durchlaufzeiten ergeben, wobei Kupfer hierbei als Sammelmetall dient. An die Verarbeitung im ISA-Smelter schließt eine Elektrolyse an, in welcher sich eine Trennung von Kupfer und den Edelmetallen durchführen lässt. Die entstehende Primärschlacke aus dem Schmelzaggregat findet als Einsatzstoff in einem Schachtofen Verwendung. In diesem Schritt erfolgt die Gewinnung von Blei und den restlichen NE-Metalle (insbesondere Nickel). Das dabei anfallende Seitenstrommaterial fließt zurück in den Hauptprozess oder wird ausgeschleust, falls eine ausreichende Edelmetallkonzentration erreicht ist. Aus der Restschlacke ließen sich prinzipiell Lithium und auch Seltenerdmetalle gewinnen, jedoch findet sie derzeit lediglich als mineralischer Zuschlagsstoff in der Zementindustrie Anwendung. [5, 6]

Die rein hydrometallurgischen Arbeitsweisen nutzen verschiedene Laugungsmittel, wie organische und anorganische Säuren. Hierbei dient Wasserstoffperoxid als Reduktionsmittel, um  $\text{Co}^{3+}$  in  $\text{Co}^{2+}$  umzuwandeln und so den Laugungsgrad zu optimieren. Durch die Verwendung von Schwefelsäure in Verbindung mit  $\text{NaHSO}_3$  lassen sich ebenfalls gute Resultate erzielen. Die Rückgewinnung von Cobalt erfolgt durch Zugabe von Oxalsäure, wobei Temperaturen um  $50^\circ\text{C}$  zu den besten Ergebnissen führen. Die weiteren, in der Lauge enthaltenen Metalle, wie Mn, Ni, und Li, werden nacheinander bei unterschiedlichen pH-Werten mit  $\text{NaCO}_3$  ausgefällt. Die Adjustierung der Basizität erfolgt hierbei mit  $\text{NaOH}$ . Die Laugungsgrade liegen bei 96 % für Lithium, 91 % für Cobalt, 96 % für Nickel und 87 % für Mangan. Der erzielbare Reinheitsgrad von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  liegt bei ca. 98 %. Ein Nachteil dieses Verfahren ist die hohe erforderliche Prozesstemperatur von  $95^\circ\text{C}$ . [12]

Andere Arbeitsweisen umfassen eine Solventextraktion mit Cyanex 272 und Kerosin, um Cobaltsulfat als Pigment zu gewinnen. Kupfer, Eisen und Aluminium beeinflussen den

Prozess in geringerem Ausmaß, da sie als Hydroxide ausfällbar sind, was jedoch zu einem Co-Verlust von 7 % führt. [13]

Ganzheitliche Ansätze zum Recycling von Lithiumionenbatterien existieren zwar, sind aber stark vom Preisniveau von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  abhängig, weil dadurch erhöhte Prozesskosten entstehen. Um diese Verfahrensrouten wirtschaftlich betreiben zu können, müssen zudem vermarktungsfähige Nebenprodukte wie Kryolith,  $\text{FeOOH}$  und  $\text{CoOOH}$  anfallen. Dementsprechend gibt es auch eine große Anzahl an unterschiedlichen Konzepten zur Aufarbeitung. Derzeit findet kein großtechnisches Recycling von Lithium statt, sodass selbst Schätzungen für das Jahr 2050 lediglich von einem Viertel an Sekundärlithium am Gesamtmarkt ausgehen. [6, 7]

## 2.2 Recycling von Hartmetallen

Wolfram spielt für die österreichische Wirtschaft eine entscheidende Rolle, da der gesamte Produktlebenszyklus dieses Metalls, von Bergbau bis zum Recycling, im Land abgebildet ist. Es wird den sogenannten kritischen Rohstoffen zugeordnet und weist somit ein erhöhtes Versorgungsrisiko sowie eine entsprechende ökonomische Bedeutung auf. Die EU 36 tragen lediglich zu einem geringen Teil (2,9 %) zur Weltförderung von 80.900 t bei, davon entfallen jedoch 33,6 % auf Österreich. Das wichtigste Anwendungsgebiet von Wolfram stellen, mit einem Anteil von 54 %, Hartmetalle dar, in denen es als Wolframkarbid Einsatz findet. [3]

Die folgende Abbildung 2 zeigt die Wichtigkeit von Wolframkarbid für die österreichische Gesamtwirtschaft. Auffallend ist der hohe Exportanteil mit 35,1 %, die Relevanz des Wolframrecyclings spiegelt sich in den hohen Importzahlen wider. [3]

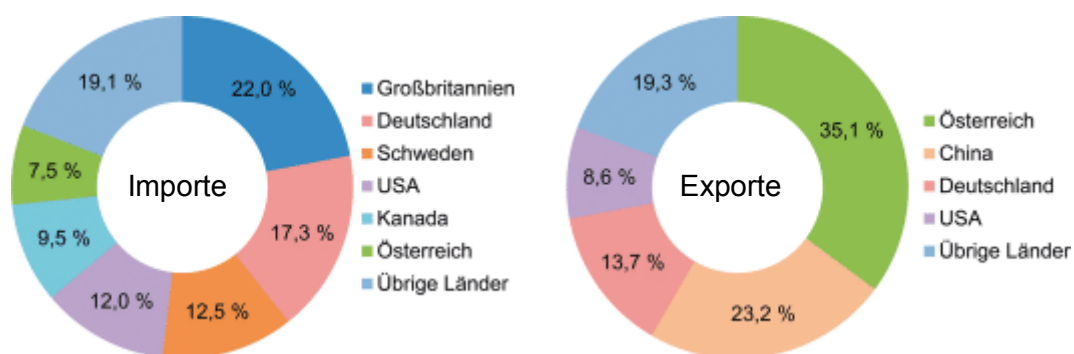


Abbildung 2: Importe und Exporte von Wolframkarbid im Jahr 2011 [3]

Der Fokus dieses Kapitels liegt daher auf der Beschreibung des Aufbaus und des Recyclings dieser Werkstoffe.



## 2.2.1 Aufbau und Eigenschaften

Als Verbundwerkstoff bestehen Hartmetalle aus einer harten, hochschmelzenden Keramik und einer metallischen Binderphase. Aus dieser Kombination resultieren die hervorragenden mechanischen Eigenschaften, wie Verschleißfestigkeit und Härte. Die Hartphase besteht zumeist aus Wolframkarbid, zusätzlich können auch Karbide von Tantal, Niob oder Titan vorhanden sein. Die Binderphase stammt zumeist aus der Eisengruppe (Co, Ni, Fe), wobei Cobalt das geläufigste für diese Anwendung ist. Um feine Gefüge zu erzielen, finden  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  und VC als Kornwachstumshemmer in WC-Co-Hartmetallen Anwendung. Die Zugabe wird als Dotierung bezeichnet und kann sowohl die Biegefestigkeit als auch den Weibull-Faktor positiv beeinflussen. In Feinstkornhartmetalle erhöhen sich gleichermaßen die Härte und die Biegefestigkeit, wobei dies in konventionellen Hartmetallen gegenläufige Eigenschaften sind. Standardkorngrößen liegen bei  $> 0,8 \mu\text{m}$ , Feinstkorngrößen unter  $0,5 \mu\text{m}$ . [14, 15]

In Abbildung 3 ist die Gefügestruktur von Hartmetallen mit einer mittleren Karbidgröße von  $2,4\text{--}2,5 \mu\text{m}$  und einem Bindergehalt von 12 % (links) und 20 % (rechts) dargestellt. [3]

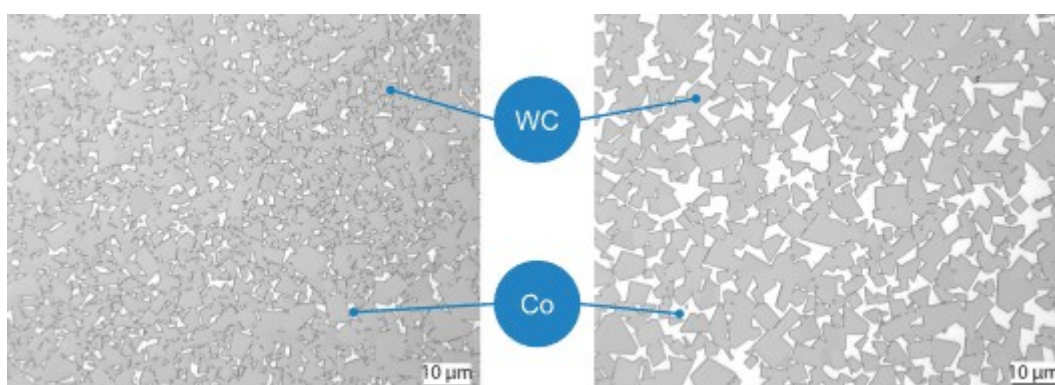


Abbildung 3: Aufbau von Hartmetallen mit gleicher WC-Korngröße jedoch unterschiedlich hohen Binderanteilen [3]

Je nach Anforderung lassen sich mit der Kombination von Korngröße und Binderanteil die gewünschten Eigenschaften, wie Härte, Zähigkeit und Festigkeit einstellen. Hohe Bindermetallanteile sorgen für mehr Duktilität, senken jedoch die Härte. Zusätzlich bieten Beschichtungssysteme eine Vielzahl an Möglichkeiten, um die Standzeit der Schneidwerkzeuge in der Anwendung zu erhöhen, wie beispielsweise Schichten aus Titanitrid. Deren Aufbringung findet zum Teil über Gasphasenabscheidung statt. [3, 14]

Die Herstellung von Hartmetallen erfolgt mittels pulvermetallurgischer Prozesse, wobei die einzelnen Komponenten gemischt, gemahlen und in Form gebracht werden. Beim anschließenden Sintern erhalten die Grünlinge ihre endgültige Form und Eigenschaften. Abschließend finden noch Schleif- und Beschichtungsbearbeitungen statt. Anwendungs-

---

gebiete sind unter anderem Zerspanung, Umformtechnik, Bergbau und bei Verwendung als Verschleißteilen aller Art. [3]

Da die Preise für Cobalt und Wolfram im Steigen begriffen sind und sie auch von anderen Geschäftsfeldern wie für die Herstellung von Lithiumionenbatterien verstärkt nachgefragt werden, herrscht ein erhöhtes Bestreben, die Rohstoffe effektiver zu verwenden bzw. zu ersetzen. Bei den Hartmetallen gilt es den Recyclinganteil weiter zu erhöhen, wobei diese im Jahr 2012 bei den Wendeschneidplatten bereits bei 90 % lag. Einige Optimierungsansätze fokussieren die Verbindung von Hartmetall mit günstigem Stahl, wie etwa bei Bohrern, da im Prinzip nur die stark beanspruchte Spitze aus Hartmetall bestehen muss, dies bringt zudem weitere Vorteile durch den duktileren Schaft. Solche Werkstoffverbunde wirken sich nachteilig auf die Recyclingprozesse aus, da unterschiedliche Fremdelemente störenden Einfluss ausüben können. [3, 14–16]

### 2.2.2 Recyclingverfahren für Hartmetalle

Im Gegensatz zu den Bestandteilen von Batterien sind jene der Hartmetalle relativ hochpreisig, zudem liegt der Gehalt an Wertmetallen höher als in den primären Ausgangsstoffen, weshalb das Recycling von wolframhaltigen Rückständen und Schrotten von besonderer wirtschaftlicher und ökologischer Bedeutung ist. Die einzelnen Reststoffe lassen sich in Hart- und Weichschrott unterteilen. Erstere umfassen gesinterte Produkte am Ende des Produktlebenszykluses oder den Produktionsausschuss. Pulverförmige Reststoffe, wie Schleifschlämme, Grünlinge und Kehrabfälle stellen sogenannte Weichschrotte dar. Diese fallen hauptsächlich während des Herstellungsprozesses an, daher ist eine sortenreine Rückführung in den Kreislauf möglich. Die Recyclingverfahren lassen sich zweckmäßig in folgende Gruppen unterteilen: [3, 4]

- Einfaches Downcycling von Hartmetallschrott
- Indirektes Recycling
- Direkte Aufbereitungsverfahren
- Semidirekte Technologien

Da der Fokus dieser Arbeit auf der Zersetzung von Wasserstoffperoxid liegt, welches lediglich für die nasschemischen Varianten von Bedeutung ist, wird in Folge nicht weiter auf die ersten drei Punkte eingegangen.

Die semidirekten Verfahren sind durch das selektive Herauslösen des Binders mit chemischen Laugungsprozessen aus der Werkstoffmatrix gekennzeichnet, wobei oftmals  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Additiv Verwendung findet. Ohne Binder besitzen die Karbide keinen ausreichenden

Zusammenhalt und lassen sich relativ einfach brechen. Die Vorteile dieser Arbeitsweise liegen bei den reduzierten Prozesskosten, den geringeren Energiemengen und der Einsparung von Verfahrensschritten. Als Laugungsmedien für das Lösen des Binders dienen Basen oder mineralische sowie organische Säuren, wobei teilweise zugegebene Oxidationsmittel den Ablauf beschleunigen. Um die Verfahren zeitlich effizienter zu gestalten, finden als Reaktionsgefäße rotierende Trommeln mit Mahlkörpern und Oszillatoren Verwendung. Darüberhinaus sind feststehende Gefäße mit einer Vibrationseinheit oder Rührkessel geeignet, zudem lassen sich die einzelnen Stoffe im Gegenstrom so führen, dass eine maximale Ausbeute gewährleistet ist. Je nach Aggregat lassen sich Chargengrößen von bis zu 10 t erzielen. Die Zugabe der Oxidationsmittel kann gasförmig, in Form von Luft oder reinem Sauerstoff, über Flüssigkeiten, wie  $H_2O_2$  oder über Salze erfolgen. Das Karbidskelett verbleibt als Schwamm im Reaktor und findet nach weiteren Konditionierungsmaßnahmen als sekundärer Rohstoff für die Hartmetallherstellung Verwendung. Das gelöste Bindermetall wird mittels Fällung, Elektrolyse oder Sprühpyrolyse aus der Lauge zurückgewonnen. [3, 4]

Die Mikrostruktur der Feinstkornhartmetalle verhindert durch ihre geringe Korngröße eine wirtschaftliche Laugungsgeschwindigkeit. Im Gegensatz dazu zeigen Hartmetalle mit einem erhöhter Binderanteil und großen Wolframkarbidkörnern eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit. Die Prozessdauer hängt zudem von den entsprechenden Parametern und dem Gerätetyp ab. So beeinflussen Faktoren, wie die Temperatur, Säurekonzentration, Lösungsmittel, Fest-Flüssig-Verhältnis usw. die Ausbeute maßgeblich. Im sauren Medium kann die Bildung von  $WO_3 \cdot H_2O$  den Prozess durch Verunreinigung des Rezyklats und Belegung der Karbidkanäle stören. Die nachfolgende Abbildung 4 zeigt den Fortschritt der Laugung eines Hartmetalls, wobei die engen Kanäle und die daraus resultierenden Herausforderungen gut erkennbar sind. Durch die Ablagerungen von Reaktionsprodukten in den Kanälen lassen sich keine wirtschaftlich angemessenen Laugungszeiten realisieren. [3, 4]

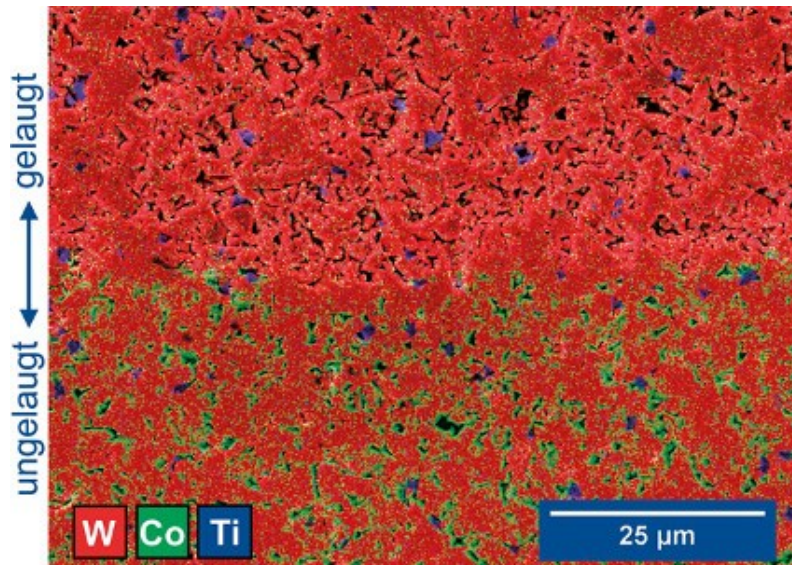


Abbildung 4: Grenzbereich zwischen gelaugtem und ungelaugetem Hartmetall [3]

Die Vorteile der semidirekten Verfahren liegen vor allem im Bereich des niedrigen Energieverbrauchs, der Vermeidung der Primärroute für die Karbidherstellung und der Rückgewinnung des Bindermetalls. Zudem sind Hart- sowie Weichschrotte mit hohem Cobaltanteil einsetzbar. Von Nachteil ist die lange Prozessdauer, eine geringere Ausbeute und teils höhere Kosten im Vergleich zu den direkten Recyclingverfahren. Zudem stellen die entstehenden Abwässer ein entsprechendes Umweltrisiko dar. Es existiert eine Vielzahl an semidirekten Prozessvarianten im Labormaßstab, welche derzeit jedoch nicht großtechnisch umgesetzt sind. [4]

## 3 Wasserstoffperoxid

Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) findet aufgrund seiner Eigenschaften eine breitgefächerte Verwendung in der chemischen Industrie. Es stellt eine der wenigen großtechnisch angewandten Chemikalien dar, mit welcher auch die breite Öffentlichkeit vielfach unwissentlich in Kontakt tritt. Alle Zellen, welche in Zusammenspiel mit Sauerstoff existieren sind mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Stoffwechselprodukt konfrontiert. In der Metallurgie erfolgt ein Einsatz der bei Raumtemperatur flüssigen Verbindung meist als Additiv für diverse Laugungsprozesse. Die Anwendung reicht hierbei von der Erzverarbeitung, über das Recycling bis hin zur Abwasserbehandlung. [1, 17]

### 3.1 Herstellung

Die Produktion von Wasserstoffperoxid entwickelte sich im Laufe der Zeit in drei Stufen. Zunächst erfolgte eine nasschemische Erzeugung mit Peroxiden und Säuren, diese wurde erstmalig im Jahre 1818 durchgeführt und findet heute noch im Labor Anwendung. Der nächste Technologiesprung, basierend auf einem Deutschen Reichspatent von 1905, erfolgte mit der Einführung der Elektrolyse von Schwefelsäure an Platinelektroden. Die dabei entstehende Carosche Säure,  $\text{H}_2\text{SO}_5$ , zersetzt sich anschließend in Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid. Anschließend erfolgt eine Trennung durch eine Destillation. Der hohe Stromverbrauch stellt jedoch einen entscheidenden Nachteil dieses Verfahrens dar. [1, 18]

Heutzutage erfolgt die großtechnische Herstellung über den Anthrachinon-Autooxidationsprozess. Als Rohstoffe kommen hierbei Wasserstoff aus Erdgas und Sauerstoff aus der Luft zum Einsatz. Die dabei als Arbeitsmedium angewandten alkylierten Hydrochinone werden mit Sauerstoff unter Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  aufoxidiert. Nach dem Auswaschen des Peroxids erfolgt die Überführung mit Wasserstoff zurück zum Ausgangszustand und der Prozess beginnt von vorne. Neuere Anlagen arbeiten mit methanolischer Lösung und einem heterogenen Nanopartikelkatalysator, dabei bildet sich Wasserstoffperoxid direkt aus den Ausgangsstoffen  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2$ . [1, 18]

### 3.2 Eigenschaften

Das zusätzliche Sauerstoffatom bewirkt im Vergleich zu Wasser, dass Wasserstoffperoxid, bedingt durch die höhere Molekülmasse und die Fähigkeit mehr Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, einen geringeren Dampfdruck als reines  $\text{H}_2\text{O}$  aufweist. Mit Wasser ist es ideal mischbar und bildet kein azeotropes Gemisch, sodass zumindest

theoretisch eine 100 %-ige Trennung der beiden Komponenten durch eine Destillation möglich wäre. Zudem löst es sich in einer Vielzahl von organischen Medien, wie etwa Carbonsäureester. In Tabelle 2 sind die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von Wasserstoffperoxid und Wasser einander gegenübergestellt. [1]

Tabelle 2: Physikalische Konstanten von Wasserstoffperoxid und Wasser [1]

<b>Eigenschaften</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>
Schmelzpunkt, [°C]	-0,43	0,00
Siedepunkt, [°C, 101,3 kPa]	150	100
Schmelzwärme, [J/g]	368	334
Dichte bei, [g/cm <sup>3</sup> ]		
0 °C	1,47	0,999
20 °C	1,45	0,998
25 °C	1,44	0,997
Kritische Temperatur, [°C]	457	374
Kritischer Druck, [MPa]	20,9	21,4
Viskosität bei, [mPas]		
0 °C	1,82	1,79
20 °C	1,25	1,00

Eine Verwendung von reinem Wasserstoffperoxid, welches durch fraktionelle Kristallisation von 90 %-igem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hergestellt wird, ist außerhalb des Labors generell unüblich. Daher sind die Charakteristika der wässrigen Lösung von größerem Interesse als jene des Reinstoffes. Die Tabelle 3 zeigt die physikalischen Eigenschaften in Abhängigkeit vom Peroxidgehalt einer wässrigen Lösung. [1]

Tabelle 3: Physikalische Eigenschaften von wässrigen Wasserstoffperoxidlösungen [1]

<b>Eigenschaften</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration, Gew.-%</b>			
	<b>35</b>	<b>50</b>	<b>70</b>	<b>90</b>
Partialdruck, [kPa, 30 °C]	0,05	0,11	0,17	0,29
Schmelzpunkt, [°C]	-33,0	-52,2	-40,3	-11,9
Siedepunkt, [°C, 101,3 kPa]	108	114	126	141
Relative Dichte bei, [-]				
0 °C	1,14	1,21	1,30	1,41
20 °C	1,13	1,20	1,29	1,39
25 °C	1,12	1,19	1,28	1,40

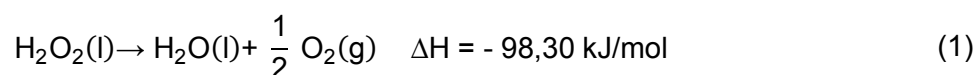
Die chemischen Eigenschaften deuten darauf hin, dass Wasserstoffperoxid in Abhängigkeit vom Standardpotenzial sowohl als Reduktions- als auch als Oxidationsmittel wirken kann. Ob es Elektronen aufnimmt oder abgibt hängt zudem vom pH-Wert ab. Bei einem pH-Wert von 0 vermag es Reaktionssysteme bis zu einem Standardpotenzial von  $E_0 > -1,80 \text{ V}$  zu oxidieren und Systeme mit  $E_0 < -0,66 \text{ V}$  zu reduzieren.  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist eine schwache Säure mit einem pKs-Wert von 11,75 und bildet daher Salze mit verschiedenen Metallen. [1]

### 3.3 Zersetzungsreaktion

Die Zersetzung von Wasserstoffperoxid in Wasser und molekularem Sauerstoff ist ein seit langem bekanntes Phänomen. Dies stellt eine Eigenschaft dar, die in gewissen Gebieten nutzbar sein kann oder eine Herausforderung bildet. Mögliche Anwendung der Zersetzungsreaktion stellt die Sauerstoffproduktion oder die Energiegewinnung dar. Die Zersetzung läuft dabei stets in Form einer Disproportionierungsreaktion ab. Dadurch erfolgt bei einer Laugung etwa der unerwünschte Verbrauch des Peroxids, welches dann nicht mehr als Reaktionsmittel zur Verfügung steht. Der Vorgang kann durch Katalysatoren erheblich beeinflusst werden. Daher liegt das Hauptaugenmerk dieses Kapitels auf der Beschreibung der einzelnen Einflussfaktoren auf die Selbstzerersetzung. [1, 2]

#### 3.3.1 Allgemeines

Eine Vielzahl von Arbeiten auf diesem Gebiet zeigt, dass reines Wasserstoffperoxid, unabhängig von der Konzentration, sich bei fachgerechter Lagerung und in Abwesenheit von als Katalysator wirkenden Verunreinigungen als sehr stabile Substanz erweist. Die Zersetzungsrate liegt bei etwa 0,0010 % pro Stunde bei einer 90 %-igen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung und  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nach Zugabe einer geringen Menge von Stabilisatoren, wie beispielsweise Natriumstannat lässt sich dieser Wert auf unter 0,0003 % pro Stunde reduzieren. Schon kleine Mengen an Katalysatoren beschleunigen die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch erheblich. Die Disproportionierung des Peroxids erfolgt dabei nach Gleichung (1). [1, 2]



Die oben genannte Reaktion läuft bei Anwesenheit eines Katalysators, in Abhängigkeit der Randbedingungen (Temperatur, Druck, Konzentration), teils schlagartig ab. Daher ist auf die Einhaltung der Sicherheitsbestimmungen im Umgang mit Wasserstoffperoxid zu achten. Der Disproportionierungsvorgang kann durch homogene und heterogene Katalyse sowie durch klassische Katalysatormetalle, wie etwa Silber, Osmium und Platin, hervorgerufen werden. Die heterogene Zersetzung erfolgt durch Suspensionen von Oxiden und Hydroxiden. Als

homogene Katalysatoren wirken gelöste Metallionen. Vor allem Kupfer, Mangan und im speziellen Eisen haben einen starken Einfluss auf die Zersetzung. [1]

In der folgenden Abbildung 5 ist ein Überblick der katalytischen Wirkung unterschiedlicher Elemente und deren Verbindungen zu sehen. Eine Vielzahl an Substanzen zeigte dabei einen Einfluss auf die Stabilität des Peroxids, inklusive der Schwer- und Übergangsmetalle, welche auch in anderen Systemen als effektive Katalysatoren wirken. Diese Übersicht ermöglicht jedoch nur eine grobe Abschätzung der tatsächlichen Wirkungsweise der einzelnen Stoffe. Für jedes Element variieren die Ergebnisse, je nachdem in welcher Form der Katalysator vorliegt. Weiter spielen der pH-Wert und die Form der Katalyse (homogen oder heterogen) eine entsprechende Rolle. Der Bereich, in welchem die Zersetzungsrate schwankt, reicht von „explosiv“ bis „vernachlässigbar“. Über einzelne Gruppen hinweg lassen sich Zersetzungsgradienten beobachten, so steigt die Rate von Zink über Cadmium hin zu Quecksilber regelmäßig an. Abrupter verhält sich der Wechsel von Zinn zu Blei, so wirkt ersteres als Stabilisator, Blei hingegen ist ein überaus aktiver Katalysator. [2]

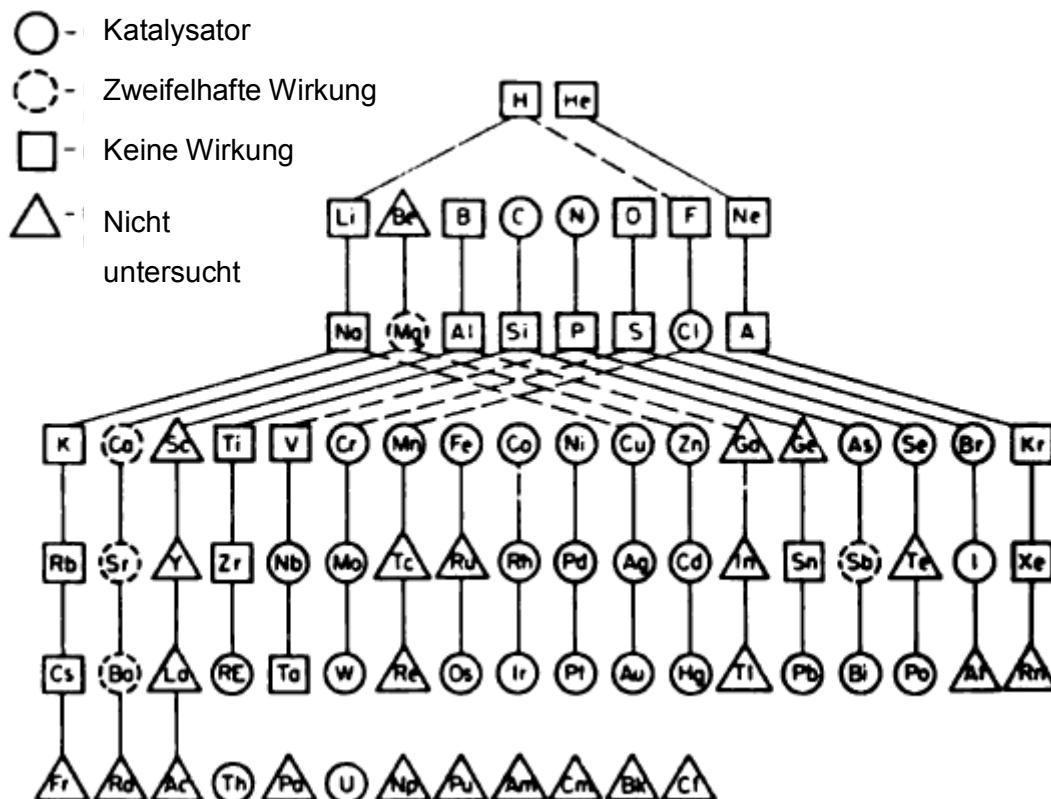


Abbildung 5: Ein Überblick des Periodensystems und der Wirkung der Elemente und ihrer Verbindungen als Katalysator auf die Disproportionierung von  $H_2O_2$  [2]



Die Wirkungsweise eines Katalysators beruht auf der Verringerung der Aktivierungsenergie, welche für die jeweilige Reaktion benötigt wird. Das Iodion beispielsweise senkt als Katalysator die Aktivierungsenergie um 25 % gegenüber dem Normalzustand ab. Darüberhinaus handelt es sich um eine Reaktion erster Ordnung, sodass die Bildungsgeschwindigkeit ( $v$ ) von Sauerstoff linear von der  $\text{H}_2\text{O}_2$ - und  $\text{I}^-$ -Konzentration abhängig ist (Gleichung 2 und 3). Daraus resultiert, dass eine Erhöhung der Konzentration des Katalysators eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt. [18]



$$v = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^2 \cdot [\text{I}^-] \quad (3)$$

Aus diesen Gründen erfolgt eine Stabilisierung von Wasserstoffperoxid mit Komplexbildnern oder Phosphaten. Diese Additive komplexieren die Katalysatorionen und hemmen ihre Wirksamkeit teilweise, wobei sich eine Zersetzung nicht vollständig verhindern lässt. Eine weitere Möglichkeit um die Stabilität zu verbessern, umfasst die Absenkung des pH-Wertes. [18]

### 3.3.2 Reaktion mit Cobalt

Metallisches Cobalt überzieht sich in einer Wasserstoffperoxidlösung mit einer schützenden Passivschicht und verursacht dabei nur eine leichte Katalyse. Es kann jedoch auch zu einer schnellen und unvorhergesehenen Zersetzungsreaktion kommen, allerdings nur in höher konzentrierten Lösungen. Der Auslöser dieser spontanen Reaktion lässt sich nicht eindeutig identifizieren. Untersuchungen ergaben keinen Zusammenhang mit dem pH-Wert, der Oberfläche des Metalls, der Temperatur und der Verweildauer. Cobaltionen wirken zwar katalytisch, jedoch nicht in besonders starkem Ausmaß. In Verbindung mit Basen kommt es jedoch zum Ausfallen von Cobalthydroxid und anschließender starker Zersetzung mit Blasenbildung. [1, 2]

In der folgenden Abbildung 6 sind die Verläufe der Titration einer sauren, cobaltsulfathaltigen Lösung mit einer Base, mit und ohne Wasserstoffperoxid dargestellt. Der rechte Verlauf zeigt bei einem pH-Wert von 6 ein Ausfallen eines braunen Niederschlags und einhergehender starker Zersetzung des Peroxids. [2]

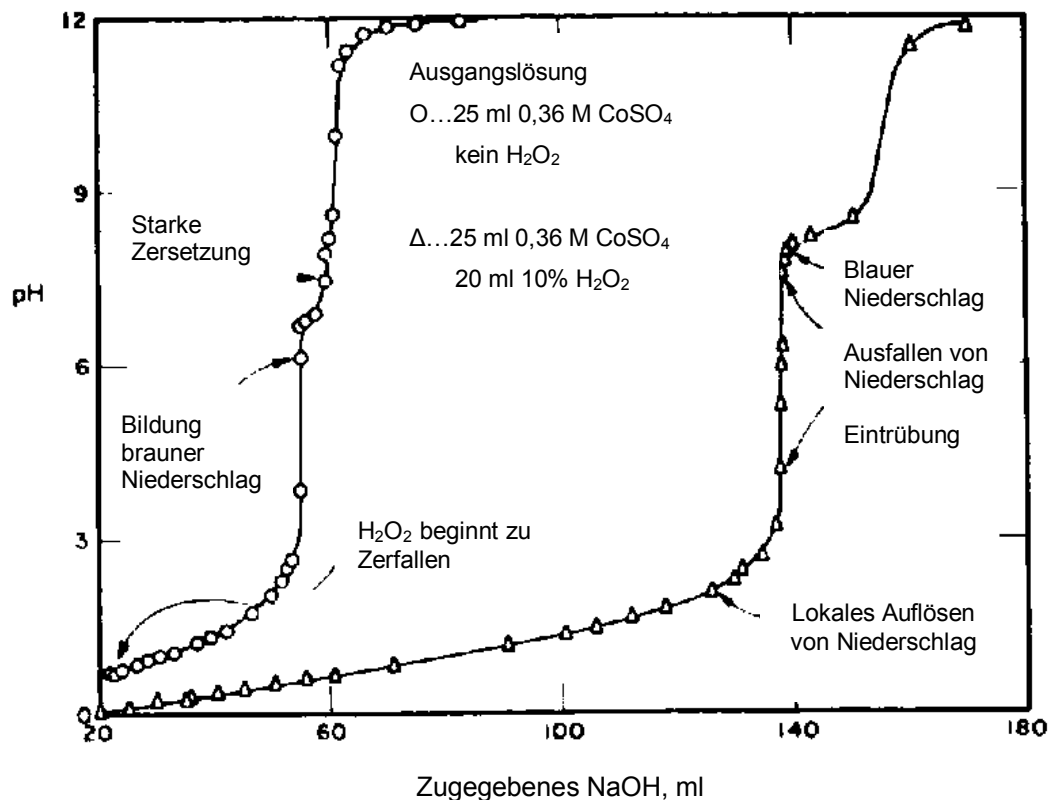


Abbildung 6: Verlauf der Titration von Cobaltsulfat mit einer Base mit und ohne H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [2]

### 3.3.3 Reaktion mit Kupfer

Anders als metallisches Cobalt hat Kupfer die Eigenschaft sowohl als homogener als auch als heterogener Katalysator zu wirken. In dieser Hinsicht zeigt es eine sehr ähnliche Wirkung wie Eisen, wenngleich es sich aber weniger aktiv verhält. Sulfonamide wirken in Gegenwart von Kupfer als Inhibitoren. Kupfer in komplexer Form, als Amin oder Citrat, führt zu wesentlich höheren Zersetzungsraten als kolloidales Kupferhydroxid. Darüberhinaus ist auch die Wirkung als Promotor und Co-Katalysator in Verbindung mit anderen Metallen relevant. Speziell der Effekt von Eisen wird stark beeinflusst, aber auch mit Wolfram, Molybdän, Mangan, Cobalt und Nickel zeigen sich ähnliche Interaktionen. [2]

Im Falle der heterogenen Katalyse weist Kupfer dasselbe Maximum der Zersetzungsgeschwindigkeit bei ansteigendem pH-Wert wie Eisen auf. So ist etwa eine Lösung mit einer Kupferionenkonzentration von 0,4 mg/l und 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei einem pH-Wert von 3,8 farblos, über 4,4 hingegen grasgrün. Dazwischen zeigt sich eine gelbe Trübung, welche aus der Bildung von Kupferhydroxid, Cu(OH)<sub>2</sub>, resultiert, in diesem Bereich liegt auch das Maximum der Zersetzungsrates. Metallisches Kupfer wirkt wiederum nicht als besonders starker Katalysator. [2]

### 3.3.4 Reaktion mit Nickel

Im sauren Medium zeigt Nickel keine Effekte als Katalysator für eine Zersetzung des Wasserstoffperoxids. Eine Verschiebung des pH-Wertes unter Bildung von kolloidalem Nickelhydroxid ergibt lediglich eine leichte katalytische Wirkung. Nickeloxid,  $\text{Ni}_3\text{O}_4$ , weist nur in Verbindung mit Kieselgel eine stärkere Zersetzungstendenz auf. [2]

### 3.3.5 Reaktion mit Lithium

Die Alkalimetalle, zu welchen Lithium zählt, haben keinen katalytischen Einfluss auf die Zersetzung von Wasserstoffperoxid, solange sie in einer neutralen abgebunden Form sind. Metallisches Lithium andererseits reagiert heftig mit dem als Oxidationsmittel wirkenden Wasserstoffperoxid. [2]

### 3.3.6 Einfluss des pH-Wertes

Die Theorie, dass die Zersetzungsrate umso niedriger ausfällt je geringer der pH-Wert der Lösung ist, kann nur zum Teil bestätigt werden. Der Einfluss der einzelnen Verunreinigungen und der jeweiligen Stabilisatoren verschiebt den Bereich der Stabilität von  $\text{H}_2\text{O}_2$  teilweise stark. [2, 18]

Die nachfolgende Abbildung 7 zeigt die Zersetzungsrate über den pH-Wert, welcher durch Zugabe von Schwefelsäure und Natronlauge eingestellt wurde. Das Minimum bildet sich im Bereich von  $4 \pm 0,5$  aus. Der Effekt verstärkt sich mit abnehmendem Anteil an  $\text{H}_2\text{O}_2$  in der Lösung. Hierbei ist die Verwendung von besonders reinen Chemikalien und eines nicht stabilisierten Wasserstoffperoxids hervorzuheben. Die Resultate dieser Untersuchung ergeben eine gute Stabilität des nicht verunreinigten Peroxids, wenn die Lösungen schwach sauer sind. Bei der Anwesenheit von Verunreinigungen kann eine Verschiebung hin zu einem saureren Milieu von Vorteil sein, da sich dadurch die Einflüsse der Katalysatoren abschwächen lassen. [2]

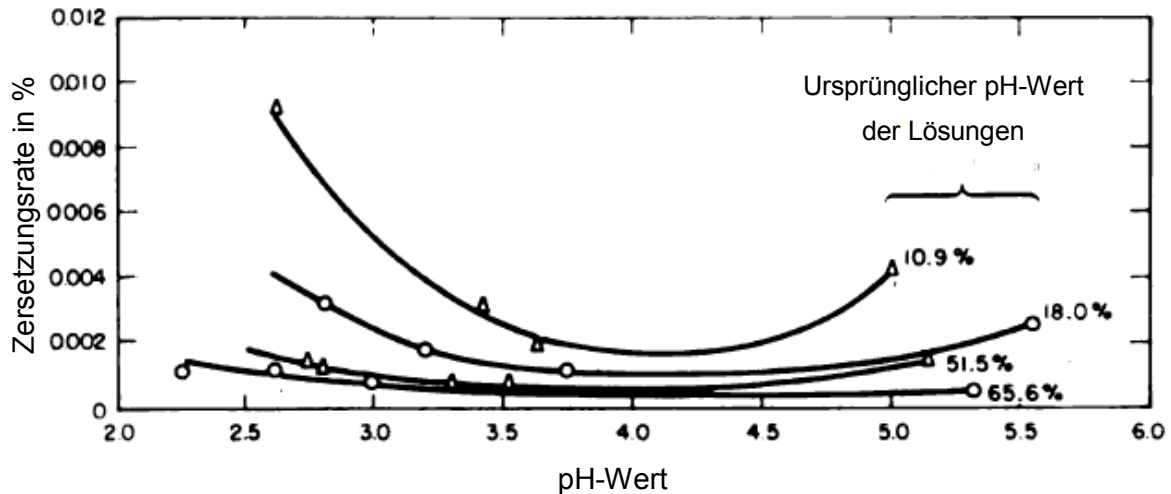


Abbildung 7: Zersetzungsrage von Wasserstoffperoxid unterschiedlicher Konzentrationen in Abhängigkeit vom pH-Wert bei 50 °C [2]

Durch die Anwesenheit von Spuren an Metallionen, wie  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  oder  $\text{Cr}^{3+}$ , zeigt sich im Gegensatz zur reinen Lösung ein Maximum der Zersetzungsrage. Der pH-Bereich, in welchem der Höchstwert erreicht wird, hängt hierbei vom jeweiligen Ion ab, bei Eisen liegt er bei 3,5. Dieses Phänomen tritt jedoch nur in einem engen Gebiet auf, sodass es bei ungünstig gewählten Versuchsbedingungen dazu führen kann, dass dieser Verlauf sich nicht ausbildet. Die Abbildung 8 stellt die Kurve für eine Fe-haltige Lösung dar, hierbei ist der starke Anstieg bei sinkendem pH-Wert mit anschließendem Abfall auf das Ausgangsniveau deutlich ausgeprägt. Die starke Zunahme der Zersetzungsrage mit fallenden pH-Wert erklärt sich durch die fortschreitende Hydrolyse des gelösten Katalysators unter Bildung eines kolloidalen wasserhaltigen Oxides mit einer großen aktiven Oberfläche, welche mit der Wasserstoffperoxidlösung in Kontakt steht. Durch eine Verringerung der Oberfläche durch Koagulation der kolloidalen Oxide bei weiter ansteigendem pH-Wert nimmt die Disproportionierung wieder ab. [2]

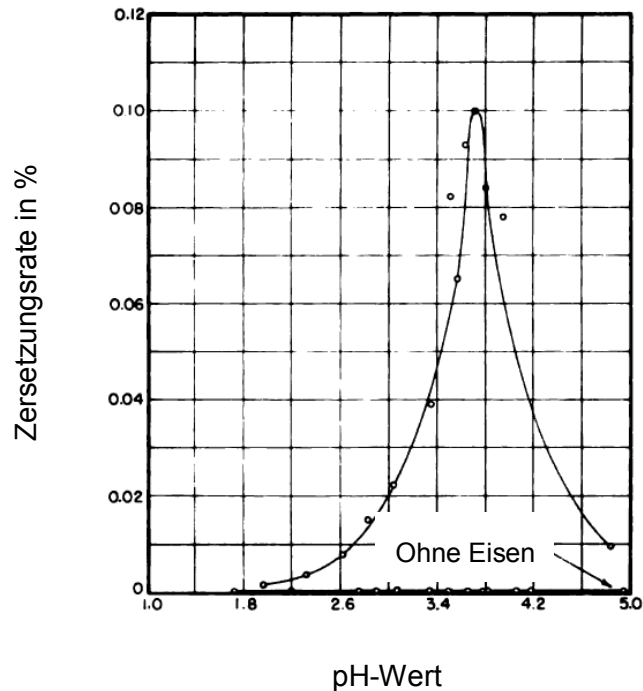


Abbildung 8: Einfluss des pH-Wertes auf die Zersetzungsrage von 90 %-igem  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit 0,3 ppm  $\text{Fe}^{3+}$  bei 30 °C [2]

Zudem kommt es bei noch basischeren Lösungen neuerlich zu einem Maximum in der Kurve, ersichtlich in Abbildung 9. Dabei fand  $\text{Pb}^{2+}$  als Verunreinigungselement Anwendung, welches als Bleinitrat der 90 %-igen Lösung zugegeben wurde. Um die Reaktion zu beschleunigen, erfolgte der Versuch bei erhöhter Temperatur von 50 °C. Die Einstellung des pH-Wertes fand durch Zugabe von Salpetersäure und Natriumhydroxid statt. [2]

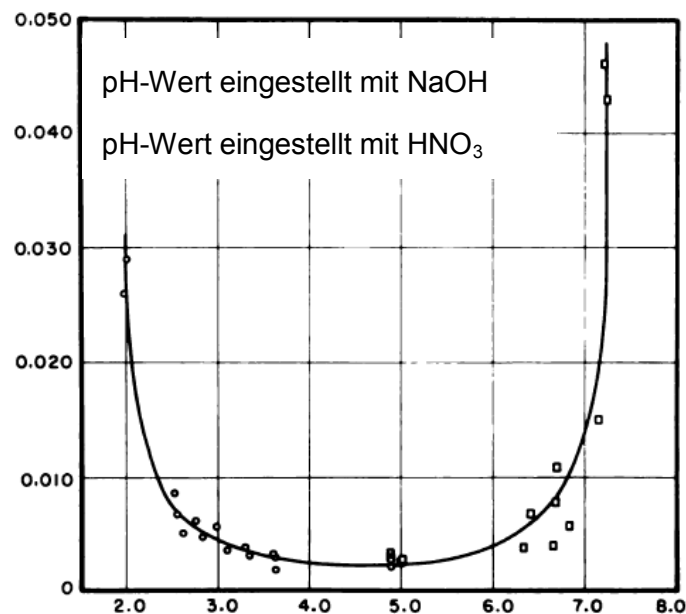


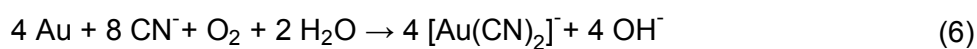
Abbildung 9: Einfluss des pH-Wertes auf die Zersetzungsrage einer mit 0,2 ppm  $\text{Pb}^{2+}$  verunreinigten 90 %-igen Wasserstoffperoxidlösung bei 50 °C [2]

Um die Stabilität verschiedener Wasserstoffperoxidlösungen miteinander vergleichen zu können, ist es also wichtig den pH-Wert exakt anzugeben. Eventuell zugegebene Stabilisatoren können ihre beste Wirkung ebenfalls innerhalb eines engen pH-Bereichs entfalten. [2]

### 3.4 Anwendung in der Metallurgie

In der metallurgischen Industrie existiert eine Vielzahl an Verwendungsmöglichkeiten für Wasserstoffperoxid, sowohl auf der primären als auch auf der sekundären Seite. So dient es beispielsweise beim Beizen von Metallbändern als Additiv in Verbindung mit Schwefelsäure. Beim Recycling von Hartmetallen findet es als Oxidationsreagenz beim nasschemischen Laugen des Bindermetalls Einsatz. Der gelöste Binder, meist Cobalt, wird anschließend durch Elektrolyse oder Fällung zurückgewonnen. [1, 4]

Ein alternatives Einsatzgebiet ist die wässrige, alkalische Laugung von Gold- und Silbererzen mit cyanidischen Medien. In den verwendeten Erzen bzw. Erzkonzentraten liegt Gold in elementarer Form vor, um es aufzulösen, erfolgt eine Überführung in einen Cyanokomplex (Gleichung 6). [9]



Hierbei dient  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Sauerstofflieferant und besitzt gegenüber der Verwendung von Luftsauerstoff mehrere Vorteile. Das Laugungsbad wird auf diese Weise nicht mit Öl aus dem Kompressor verschmutzt, welches die Oberfläche der Aktivkohle negativ beeinflusst und zu einem Verlust des Edelmetalls führt. Darüberhinaus ist durch die Größe der Laugungstanks und der Viskosität des Materials eine vollständige Durchmischung mit Luft nicht gewährleistet. Da der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Reaktion mit Sauerstoff darstellt, sinkt die Laugungsdauer durch die Verwendung von  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Das in der Luft enthaltene Kohlendioxid verschiebt das Gleichgewicht zusätzlich durch Absenken des pH-Wertes hin zu freier Blausäure, wodurch der Kalkverbrauch und der Cyanidaustrag ansteigen. Die Konzentration des Wasserstoffperoxids lässt sich über die Analyse des Sauerstoffgehalts der Lösung steuern. [9]

Bei der Rührlaugung von Hydrometallisierungs-Katalysatoren (HDM-Katalysator) aus der Erdölraffination mit Komplexbildnern, wie beispielsweise  $\text{NH}_4\text{OH}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , zeigt sich die Wichtigkeit der Zugabe von Oxidationsmitteln, wie etwa Wasserstoffperoxid. Diese als kugel- oder stäbchenförmige Körner mit 1–3 mm Durchmesser dem Öl zugegebenen Katalysatoren verschleifen durch die Anlagerung der enthaltenen Metalle (vorwiegend Ni

und V) als Sulfide an die Oberfläche. Der anschließenden Abbildung 10 ist zu entnehmen, dass die Verwendung eines Oxidationsmittels den Wirkungsgrad beträchtlich erhöhen kann. [8]

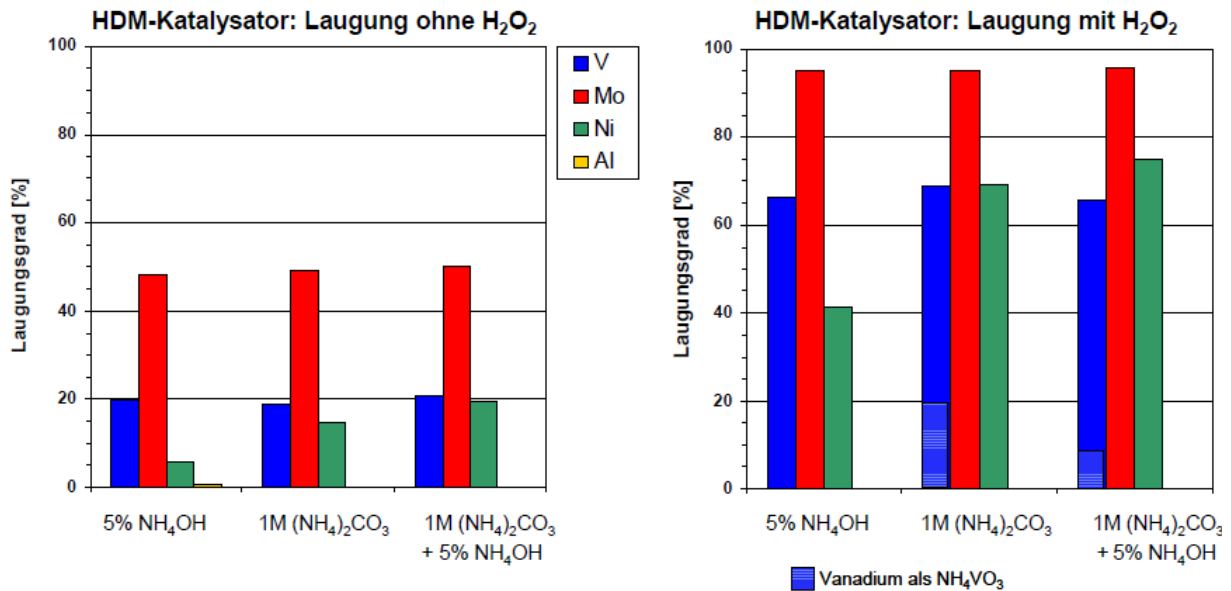


Abbildung 10: Laugungsgrade für HDM-Katalysatoren, mit und ohne Zusatz von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, schraffiert dargestellt sind die Anteile an Vanadium, welches bereits im Laugungsschritt als NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> ausgefallen ist [8]

Das Ausfallen von Vanadium verringert wiederum den Laugungsgrad, somit lässt sich schlussfolgern, dass diese Methoden für einen hohen Vanadiumgehalt nicht optimal sind. Daher bieten sich alternative Arbeitsweisen mit Soda als Laugungsmittel an, wobei der Träger (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sowie Cobalt und Nickel ungelöst im Rückstand verbleiben. Das feste Material wird anschließend separat auf diese Wertmetalle hin aufgearbeitet. In Abbildung 11 ist der Extraktionsgrad für das Verfahren mit Soda dargestellt. Zur Optimierung fand eine Röstung des Ausgangsmaterials vor der Laugung statt. [8]

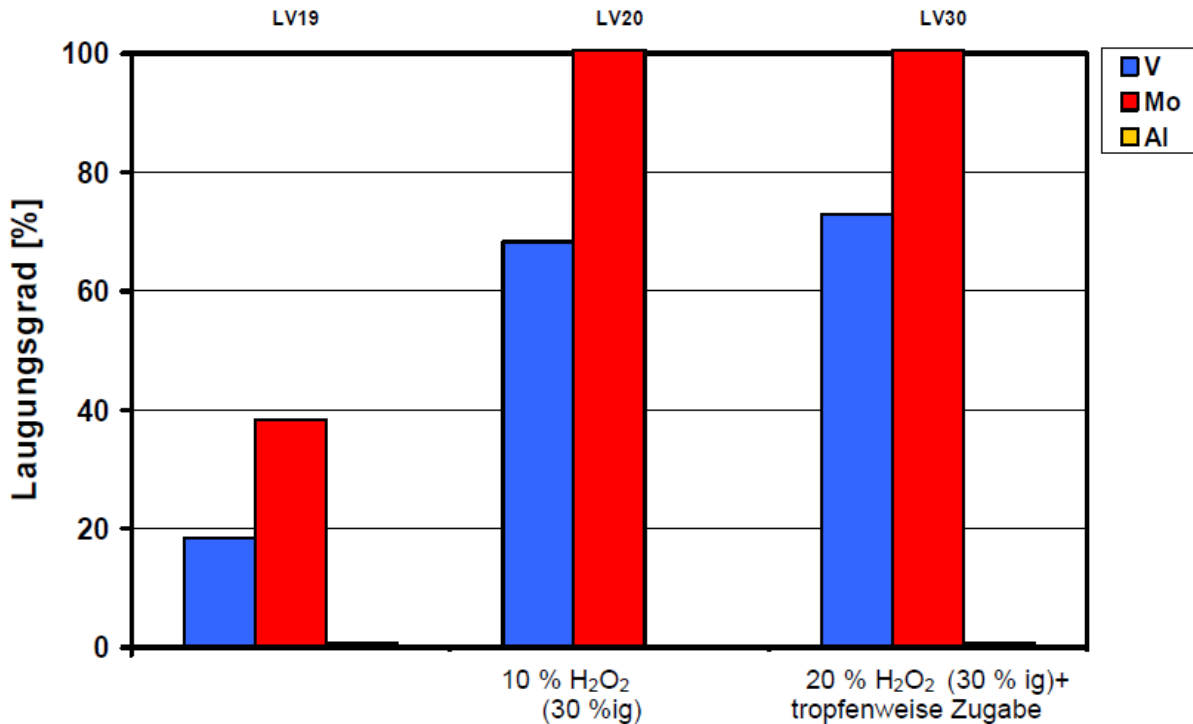
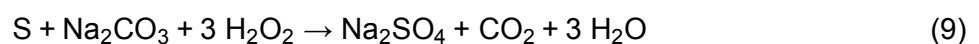
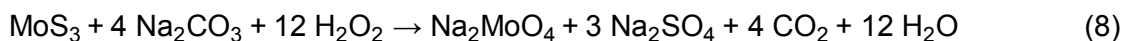
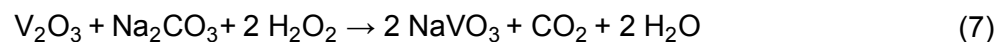


Abbildung 11: Abhängigkeit des Laugungsgrades von der zugegebenen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Menge, bei einer Dauer von 1 h [8]

Bei den alkalischen Arbeitsverfahren können nachfolgende Reaktionen mit Wasserstoffperoxid ablaufen (Gleichung 7-9). Bei einer anschließenden Vanadatausfällung sollte das Peroxid zuvor durch Kochen entfernt werden, um die Ausbeute zu verbessern. [8]



Ein weiteres Feld für eine Verwendung von Wasserstoffperoxid stellt die In-Situ-Laugung von Uranvorkommen dar, jedoch auch bei der Laugung von Rückständen mit geringerem Urangehalt findet es Einsatz. Es verringert hierbei die Agglomeration und verbessert die Auflösung. Dadurch führt es zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem Uran und der verwendeten Schwefelsäure. Darüberhinaus sinkt der Einfluss der Temperatur und der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration. Diese Vorteile unterstützen eine effiziente und schnelle Aufarbeitung von niedrig-gradigen Erzen und Rückständen. [1, 19]



## 4 Versuchsplanung

Analog zu anderen Optimierungsansätzen in Wissenschaft und Technik sollen aus Experimenten eine möglichst große Anzahl an Informationen, die zugleich auch aussagekräftig sind, generiert werden. Durch eine angepasste Versuchsanordnung bzw. ein entsprechendes Design of Experiments (DoE) stellt sich ein maximaler Informationsgewinn gegenüber einem ungeplanten Vorgehen ein. Darüberhinaus kann mit einer sorgfältigen Planung die gewählte Anordnung gezielt relevante Parameter untersuchen. In der Planungsphase lassen sich somit vermutete Wechselwirkungen zwischen Reaktionsparametern einkalkulieren und Kreuzreaktionen bestimmen. Bei einer gesonderten Betrachtungsweise der Parameter sind diese höchstens abschätzbar. Durch eine sorgfältige Auslegung der Experimente lassen sich zudem Probleme bei der Durchführung vermeiden, indem im Vorfeld Faktoren wie Personal, Maschinen und Kapazitäten bei der Planung Berücksichtigung finden. [20, 21]

Aus der Komplexität des vorliegenden Problems ergibt sich der zu betreibende Umfang für die Vorbereitung der Experimente. Im Vorfeld sind folgende Schritte zu beachten und abzuarbeiten: [20]

- Definieren des vorliegenden Problems
- Vorgabe des Zieles
- Entwicklung eines aussagekräftigen Versuchsplans
- Sicherstellen der Prozessbeherrschung und Reproduzierbarkeit

Um auch die richtigen Variablen zu untersuchen, ist die Aufgabenstellung zuvor genau zu erfassen und zu beschreiben. Aus der Problembeschreibung ergibt sich im Anschluss eine klare Zielvorgabe. Auf diesen Grundlagen basiert letztendlich der eigentliche Versuchsplan, in welchem die relevanten Hintergrundinformationen, wie theoretische Prinzipien und bereits gewonnene Erkenntnisse einfließen. Im Idealfall sind sowohl der Prozess an sich, als auch die Messwerte und Ergebnisse statistisch beherrschbar. Falls der Ablauf nicht vollständig steuerbar ist, müssen zumindest die Einstellungen reproduzierbar sein, um brauchbare und aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen. [20, 21]

### 4.1 Screening

Die Anzahl an Faktoren ist in vielen Fällen, etwa bei Prozessentwicklungsprozessen oder Produktionsanwendungen, relativ groß und führt zu einer komplexen Versuchsanordnung, welcher aufwendig sowie unübersichtlich sein kann. Durch ein Screening lässt sich die

Anzahl an Versuchen minimieren bzw. verringern, indem die relevanten Variablen bestimmt und herausgefiltert werden. Anhand dieser Reduzierung erfolgt eine Fokussierung auf die wesentlichen Parameter, ohne am Anfang das Problem zu sehr in die Tiefe zu analysieren. Anschließend lassen sich diese Ergebnisse durch zusätzliche Experimente erweitern, um komplexere Zusammenhänge zu erkennen. Beim Screening finden sowohl einfache lineare Modelle, als auch jene mit Wechselwirkung Verwendung. [20, 21]

## 4.2 Wirkungsflächenversuchsplan

Wirkungsflächenversuchspläne bzw. „Response Surface Designs“ stellen eine Reihe von erweiterten Verfahren für das DoE dar, sie erleichtern die Optimierung der Antwortvariablen. Mit diesen Methoden erfolgt oft eine Feinjustierung der Modelle im Anschluss an ein Screening, insbesondere dann, wenn eine Krümmung in der Wirkfläche vorhanden ist. Wirkungsflächengleichungen und Polynome für einen faktoriellen Versuchsplan unterscheiden sich durch zusätzliche quadrierte Terme, mit deren Hilfe die Krümmungen berechenbar sind. Dadurch lassen sich Erkenntnisse über eine Fläche gewinnen oder ein Bereich einer Wirkfläche zuordnen. Dies ermöglicht die besten Bedingungen zu ermitteln, um die vorgegebenen Spezifikationen zu erreichen. [20]

Die am häufigsten verwendete Response-Surface-Methode ist das Central-Composite-Design (CCD). Alternativ dazu existieren auch Box-Behnken-Versuchspläne, wobei diese den Nachteil besitzen, keine vorangegangenen faktoriellen Experimente einbeziehen zu können. Ansonsten eignen sie sich gut zum Abschätzen der Koeffizienten erster und zweiter Ordnung. Im Gegensatz zu den zentral zusammengesetzten Plänen besitzen Box-Behnken-Versuchspläne stets drei Stufen pro Faktor, wohingegen bei anderen bis zu fünf möglich sind. Vorteile ergeben sich durch die geringere Anzahl an Planpunkten, folglich ist der Aufwand für die gesamte Versuchsserie geringer. [20, 22]

Die näherungsweise Ermittlung der Krümmung erfolgt bei CCD mit einer Konstruktion von Mittel- und Sternpunkten, wobei die Sternpunkte axial angeordnet sind. Diese Art der Versuchsplanung lässt die Anpassung eines vollständig quadratischen Modells zu. Weiteres kann eine sequenzielle Vorgehensweise realisiert werden, da bereits bestehende Informationen aus faktoriellen Experimenten als Input dienen können. Daher sind zentral zusammengesetzte Versuchspläne, das am häufigsten angewandte DoE auf Grundlage von Wirkflächenversuchsplänen. Das Einbeziehen der vorangegangenen Versuche erfolgt relativ einfach durch Hinzufügen von Stern- und Zentralpunkten. Bei der vorliegenden Arbeit kam ein „Central Composite Faced“-Modell (CCF) zum Einsatz, welches eine Abwandlung des

CCD darstellt. Dieses Modell besitzt einen Alpha-Wert von 1, daher liegen die Sternpunkte in diesem Versuchsplan im Zentrum der Flächen. In Abbildung 12 ist diese Variante dargestellt, wobei die Sternpunkte, welche auf den Flächenzentren liegen, in grün eingezeichnet sind. Die roten Punkte stellen die Zentrumsversuche dar. [20, 21]

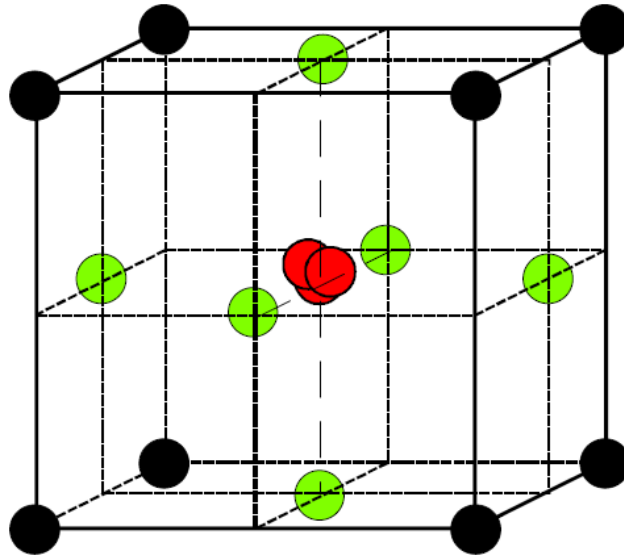


Abbildung 12: Graphische Darstellung des CCF-Modells mit drei Variablen [21]

Das CCF-Modell benutzt drei Parameterwerte für jede Achse, daraus resultiert analog zu den Box-Behnken Versuchen ein geringerer experimenteller Aufwand. Dabei sinkt die Präzision und Aussagekraft der Ergebnisse jedoch nur geringfügig ab. Die mehrmalige Durchführung der Zentrumsversuche dient zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit. Daraus lässt sich die Fehlerwahrscheinlichkeit bei der durchgeführten Arbeit ableiten. [20, 21]

## 5 Statistik

Die Erstellung der Versuchspläne und die Auswertung der experimentell ermittelten Werte erfolgt in Zuge dieser Arbeit mit der Statistiksoftware MODDE 12 Pro<sup>®</sup>, der schwedischen Firma Umetrics. Dieses Kapitel beschreibt kurz die für die Erarbeitung und Beurteilung eines aussagekräftigen Modells notwendigen statistischen Kennwerte: [22]

- Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ )
- Pressmaß ( $Q^2$ )
- Modellgültigkeit
- Reproduzierbarkeit

Eine zusammengefasste Darstellung dieser Resultate findet sich im sogenannten „Summary of Fit“-Diagramm, auf welches in Kapitel 7 näher eingegangen wird. Hierbei deuten hohe Einzelwerte prinzipiell auf ein gutes Modell hin. [22]

### 5.1 Bestimmtheitsmaß $R^2$

Das Bestimmtheitsmaß umfasst die prozentuale Abweichung der Ergebnisse, ausgelegt nach dem Modell.  $R^2$  stellt somit das grundlegende Maß der Genauigkeit dar, woraus sich erkennen lässt wie gut das Modell zu den verarbeiteten Daten passt. Da dieser Wert eine prozentuale Abweichung ist, kann er zwischen 0 und 1 liegen. Je höher  $R^2$  ist, desto besser passt das Modell zu den generierten Daten. Es sind Werte  $> 0,8$  anzustreben, um eine ausreichende Aussagekraft des Modells zu gewährleisten. Liegt der Wert unter 0,5, so weist das Modell eine geringe Signifikanz auf. Diese Kennzahl neigt jedoch dazu die Güte des Modells zu überschätzen. Eine schlechte Reproduzierbarkeit liefert ebenfalls niedrige Werte für das Bestimmtheitsmaß. [22]

### 5.2 Pressmaß

Das Pressmaß  $Q^2$  stellt ebenfalls eine prozentuale Abweichung, ausgelegt nach dem Modell dar, hängt jedoch von der Kreuzvalidierung ab. Diese stellt eine spezielle Beurteilungsmethode für dessen Qualität dar.  $Q^2$  schätzt die Vorhersagefähigkeit des statistischen Modells ab, daher mit welcher Genauigkeit zukünftige Daten vorhergesagt werden können, ohne zusätzliche Experimente durchzuführen. Für ein signifikantes Modell sollte dieser Wert über 0,1, für ein gutes Modell über 0,5 liegen. Die Werte  $R^2$  und  $Q^2$  sollten in etwa die gleiche Größe besitzen und voneinander weniger als 20 % abweichen. Das Pressmaß stellt einen der empfindlichsten Indikatoren dar und ist somit eine der relevantesten Kennzahlen. [22]

---

## 5.3 Modellgültigkeit

Diese Kennzahl stellt die Gültigkeit des Modells dar und testet es somit auf verschiedene Probleme. Beträgt der Wert 0,25 oder weniger, lässt das auf statistisch signifikante Modellprobleme schließen. Als Fehler kommen Ausreißer, Transformationsprobleme oder ein falsches Modell in Frage. Eine hohe Modellvalidität bedeutet, dass die Werte des Modells jenen des Versuches entsprechen und somit aussagekräftig sind. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass bei hohen  $Q^2$ -Werten ( $> 0,9$ ) oder einem geringem tatsächlicher Fehler (hohe Reproduzierbarkeit), die Werte für die Validität sehr niedrig und eventuell sogar negativ sein können. [22]

## 5.4 Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit stellt die Variation der Ergebnisse unter gleichen Bedingungen dar. Meist den tatsächlichen Fehler bezogen auf die Zentrumsversuche verglichen mit der Gesamtvariation des Outputs. Anzustreben ist eine Reproduzierbarkeit von größer als 0,5, da ansonsten der tatsächliche Fehler überwiegt. Liegt dieser Wert über 0,9, wird die Wiederholbarkeit als sehr gut bewertet und weist zudem auf eine genaue und gewissenhafte Arbeitsweise bei den Experimenten hin. [22]

## 6 Experimentelle Untersuchungen

Wasserstoffperoxid dient in vielen chemischen Laugungsverfahren als Additiv, hierbei stellt die Selbstzersetzung oftmals eine Herausforderung für die Prozessführung dar. Das Ziel der vorliegenden Arbeit liegt auf der Untersuchung der Zersetzung von Wasserstoffperoxid in Abhängigkeit von der Ionenkonzentration von Kupfer, Nickel, Cobalt und Lithium, des pH-Wertes und der Ausgangskonzentration an  $\text{H}_2\text{O}_2$ , um Rückschlüsse auf geeignete Arbeitsweisen ziehen zu können. Bei der nasschemischen Aufarbeitung von Hartmetallen und Lithiumionenbatterien besitzen diese Faktoren einen großen Einfluss auf das Zersetzungsverhalten von Wasserstoffperoxid und somit auf den Erfolg dieser Verfahren. Bei der Planung der praktischen Experimente sowie der Auswertung der Ergebnisse fand die Statistiksoftware MODDE 12 Pro<sup>®</sup> der schwedischen Firma Umetrics Einsatz. Dabei erfolgte sowohl die Durchführung eines Screenings, als auch einer anschließenden umfangreicheren Testserie. Eine Übersicht des gesamten Versuchsablaufs liefert die Abbildung 13.

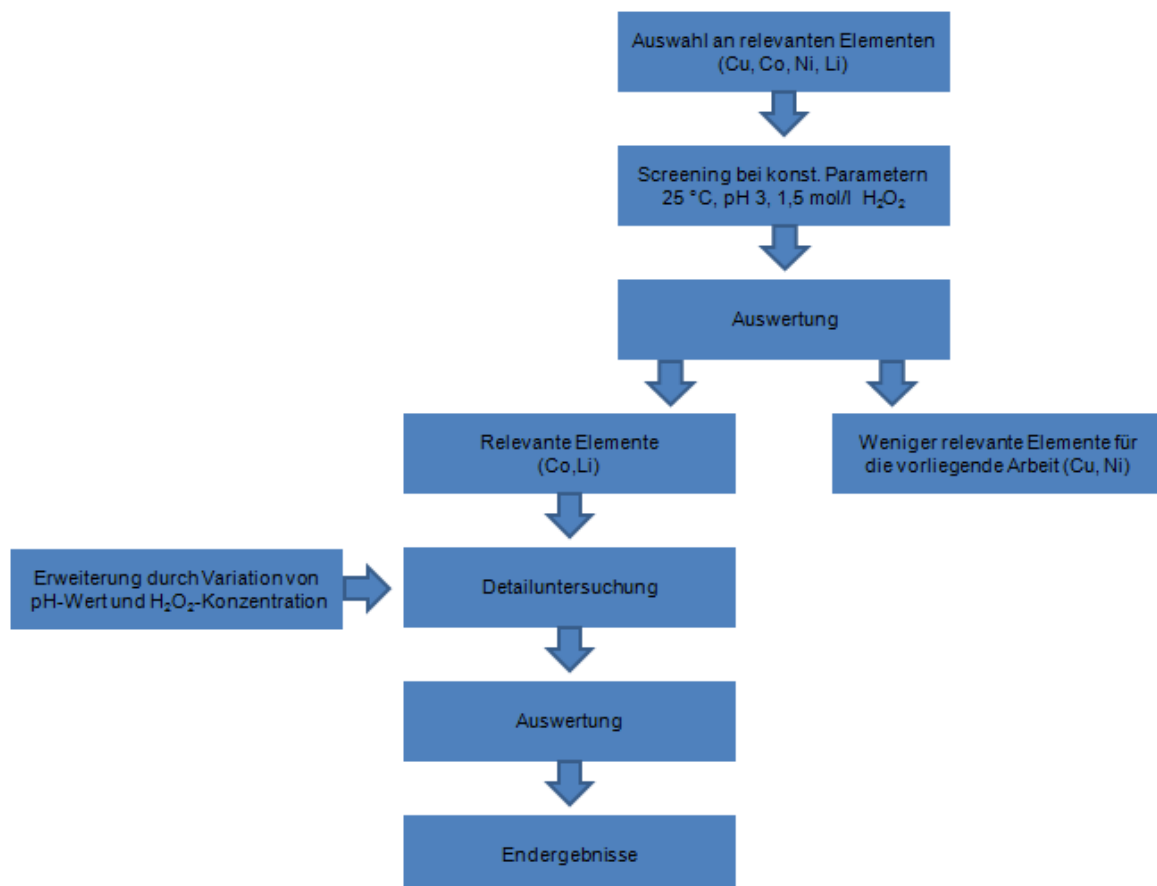


Abbildung 13: Überblick des Versuchsablaufs bei der Bestimmung der Einflussparameter auf die Zersetzung von Wasserstoffperoxid

Die Bestimmung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration erfolgte durch eine Titration mit Kaliumpermanganat. Die Messungen des Wasserstoffperoxidgehalts fanden dabei an sieben Tagen im Zuge der 17-tägigen Gesamtversuchsdauer statt. Für die Screeningserie wurden bei allen Lösungen ein pH-Wert von 3 und eine Ausgangskonzentration von 1,5 mol/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  eingestellt, lediglich die Ionenkonzentration der einzelnen Metalle variierte von 0–1 g/l. In Tabelle 4 ist ein detaillierter Überblick des mit einem CCF-Modell in MODDE 12 Pro<sup>®</sup> erstellten Versuchsplans ersichtlich.

Tabelle 4: Zusammensetzung der Lösungen 1–27 der Screeningserie

Nr.	Cu [g/l]	Ni [g/l]	Co [g/l]	Li [g/l]	Nr.	Cu [g/l]	Co [g/l]	Ni [g/l]	Li [g/l]
1	0	0	0	0	15	0	1	1	1
2	1	0	0	0	16	1	1	1	1
3	0	1	0	0	17	0,5	0,5	0,5	0,5
4	1	1	0	0	18	0,5	0,5	0,5	0,5
5	0	0	1	0	19	0,5	0,5	0,5	0,5
6	1	0	1	0	20	0	0,5	0,5	0,5
7	0	1	1	0	21	1	0,5	0,5	0,5
8	1	1	1	0	22	0,5	0	0,5	0,5
9	0	0	0	1	23	0,5	1	0,5	0,5
10	1	0	0	1	24	0,5	0,5	0	0,5
11	0	1	0	1	25	0,5	0,5	1	0,5
12	1	1	0	1	26	0,5	0,5	0,5	0
13	0	0	1	1	27	0,5	0,5	0,5	1
14	1	0	1	1					

In Anschluss soll eine weitere Testserie den Einfluss des pH-Wertes und der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration abklären. Hierbei fanden als Ionen lediglich Cobalt und Lithium Anwendung. Das DoE (Design of Experiment) erfolgte wiederum mit einem CCF-Modell in MODDE 12 Pro<sup>®</sup>. Die Versuchsdauer für die Detailuntersuchung betrug ebenfalls 17 Tage, in denen eine siebenfache Bestimmung der Restkonzentration an Wasserstoffperoxid stattfand (an Tag 0, 1, 2, 3, 4, 8 und 16). In Tabelle 5 ist der Versuchsplan der zweiten Serie veranschaulicht. Aus den beiden Tabellen ist ersichtlich, dass der Gehalt an Ionen und Chemikalien variiert, weshalb eine umfassende Berechnung der erforderlichen Menge an benötigten Substanzen stattzufinden hat.

Tabelle 5: Zusammensetzung der Lösungen 1–27 der zweiten Detailuntersuchungen

Nr.	Co [g/l]	Li [g/l]	pH -	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [mol/l]	Nr.	Co [g/l]	Li [g/l]	pH -	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [mol/l]
1	0	0	1	0,5	15	0,5	1	3	1,5
2	0	0	5	0,5	16	0,5	0,5	3	1,5
3	1	0	1	0,5	17	0,5	0,5	3	1,5
4	1	0	5	0,5	18	0,5	0,5	3	1,5
5	0	1	1	0,5	19	0	0	1	2,5
6	0	1	5	0,5	20	0	0	5	2,5
7	1	1	1	0,5	21	1	0	1	2,5
8	1	1	5	0,5	22	1	0	5	2,5
9	0,5	0,5	3	0,5	23	0	1	1	2,5
10	0,5	0,5	1	1,5	24	0	1	5	2,5
11	0,5	0,5	5	1,5	25	1	1	1	2,5
12	0	0,5	3	1,5	26	1	1	5	2,5
13	1	0,5	3	1,5	27	0,5	0,5	3	2,5
14	0,5	0	3	1,5					

In weiterer Folge wird auf die Grundlagen der praktischen Untersuchungen eingegangen:

- Bestimmung von Wasserstoffperoxid mittels Titration
- Berechnung der Chemikalien
- Verdünnung der Lösungen
- Verbrauch an Kaliumpermanganat
- Versuchsdurchführung
- Versuchsaufbau

## 6.1 Bestimmung von Wasserstoffperoxid mittels Titration

Prinzipiell stehen mehrere Methoden zur Bestimmung der Wasserstoffperoxidkonzentration zur Verfügung. Basierend auf einer zuvor durchgeführten Literaturrecherche und bereits durchgeführten wissenschaftlichen Arbeit, stellte sich die Titration mit Kaliumpermanganat als zweckmäßig heraus. Eine Direktmessung mit Sensoren erscheint aufgrund der Kosten und der Anzahl an Lösungen nicht wirtschaftlich durchführbar, für industrielle Anwendungen ist dies jedoch ein Standardverfahren. Die Maßanalyse stellt eine billige, schnelle und relativ genaue Analysevariante dar.

Das Wort Maßanalyse deutet auf die Arbeitsweise dieser klassischen, quantitativen Methode hin. Es wird die Menge eines zu analysierenden Stoffes in einer Probe ermittelt. Die zu bestimmende Stoffeigenschaft muss von der Konzentration abhängig sein, aus welcher sich anschließend die zu untersuchende Stoffmenge ergibt. Bei der Titrimetrie findet eine



sogenannte Maßlösung, welche ein entsprechendes Reagenz enthält, Anwendung. Die Zugabe dieser Titrierlösung erfolgt so lange bis der Umschlagpunkt vorliegt. Dieser ist durch die vollständige chemische Reaktion der Komponenten in den beiden Lösungen gekennzeichnet. Der Verlauf lässt sich durch Zugabe eines Indikators farblich sichtbar machen. Mit dem benötigten Volumen an Titriermittel wird die Menge des zu analysierenden Stoffes berechnet. Die Grundvoraussetzung dabei ist die Konzentration der Maßlösung und die ablaufende Reaktion genau zu kennen. [23]

Dem Analyseverfahren liegt folgende allgemeine Gleichung (10) zu Grunde. Dabei stellt  $c$  die Konzentration in mol/l,  $n$  die Stoffmenge in mol und  $V$  das Volumen in Liter dar.

$$c = \frac{n}{V} \quad (10)$$

Da die Stoffmenge der Maßlösung (1) gleich jener Stoffmenge der Probelösung (2) sein muss gilt. (11)

$$V \cdot c = \text{konstant} \quad (11)$$

Daraus folgt nun, dass die Konzentration  $c_1$  und das Volumen  $V_1$  der Maßlösung, der Konzentration  $c_2$  und dem Volumen  $V_2$  der Probelösung entspricht. (12)

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2 \quad (12)$$

Aus dieser Gleichung kann nun eine Unbekannte, für gewöhnlich die Konzentration der Probelösung, bestimmt werden.

Trotz der neueren Analysemethoden im Bereich der quantitativen Bestimmung, stellt die Titration noch immer das dominierende Verfahren im nasschemischen Bereich dar. Durch das gute Preis-Leistungsniveau erweist sich diese Arbeitsweise zudem als sehr wirtschaftlich. Der ermittelte Wert ist absolut und gibt daher direkt Aufschluss über den gesuchten Gehalt in der Probe. Der apparative Aufbau als solches ist sehr einfach gehalten und es ergeben sich kurze Wartezeiten. Darüberhinaus stellt es ein vielseitiges Verfahren mit einer großen Anzahl an detektierbaren Stoffen dar. Darüber hinaus ist die erreichbare Reproduzierbarkeit sehr hoch, die Abweichungen liegen meist unter 1 %. Desweiteren besteht die Möglichkeit, das Verfahren zu automatisieren. [23]

Bei der angewandten Methodik handelt es sich um eine sogenannte Redoxtitration. Dieses Verfahren beruht darauf, dass das zu reduzierende Ion Elektronen aufnimmt, welche vom zu oxidierenden Ion stammen. Es handelt sich also um einen Übergang von Elektronen zwischen den beiden Reaktionspartnern. Iod, Kaliumpermanganat und Kaliumdichromat sind Beispiele für ein Oxidationsmittel für die Reaktion, typische Reduktionsmittel stellen Wasserstoffperoxid, Oxalsäure oder Natriumthiosulfatlösungen dar. Gut arbeitende Systeme verwenden eine Kombination eines starken Reduktionmittels mit einem schwachen Oxidationsmittel, ebenso gut funktioniert eine umgekehrte Anordnung. Die Visualisierung des Äquivalenzpunktes der Reaktion erfolgt, wie zuvor erwähnt, mittels eines Farbumschlags. [23]

In den verwendeten Farbindikatorsysteme ist ein Elektronenaustausch möglich, wobei der Umschlagpunkt vom Redoxpotenzial der jeweiligen Lösung abhängt. Kaliumpermanganat als Maßlösung besitzt eine dunkelviolette Farbe, welche bei der Zugabe in die Probenlösung so lange verschwindet bis der Umschlagpunkt eintritt. Durch eine weitere Zugabe verfärbt sich die Lösung von leicht rosa hin zu violett. Eine Redoxtitration benötigt im Verhältnis zu einer Säure/Basen mehr Zeit um abzulaufen und kann gegebenenfalls sogar reversibel sein. [23]

Im Zuge dieser Arbeit fand Kaliumpermanganat als Maßlösung für die Titrations Verwendung, wobei es aufgrund des sauren Arbeitsbereichs als Oxidationsmittel wirkt. In Abbildung 14 ist der Aufbau einer Titrationsapparatur in ihrer einfachsten Form dargestellt. [23]

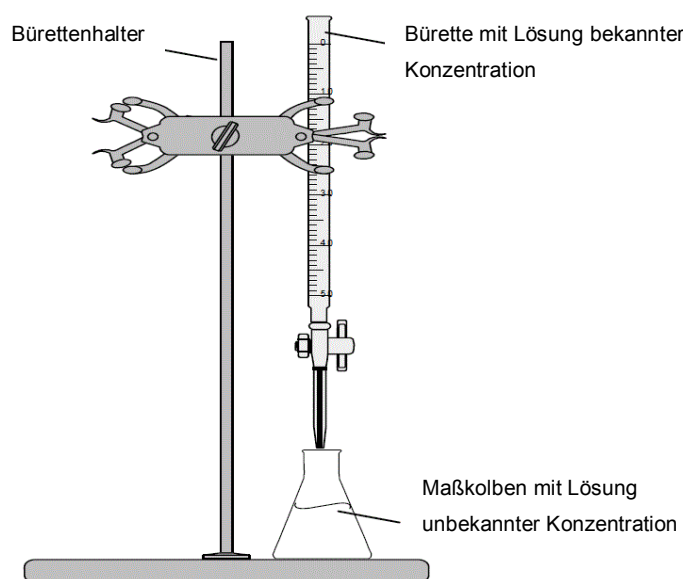
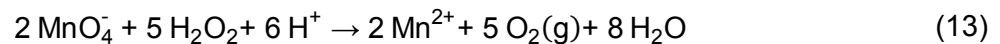


Abbildung 14: Apparativer Aufbau einer Titration [24]

### 6.1.1 Arbeitsvorschrift für den Nachweis von $\text{H}_2\text{O}_2$ mit $\text{KMnO}_4$

Der Nachweis von Wasserstoffperoxid mit Kaliumpermanganat erfolgt im sauren Milieu gemäß der Reaktionsgleichung (13). Aus dieser geht hervor, dass 2 mol  $\text{KMnO}_4$  mit 5 mol  $\text{H}_2\text{O}_2$  reagieren. Da der zulässige Arbeitsbereich für Wasserstoffperoxid zwischen 1,0 und 0,1 mmol liegt, kommt eine Kaliumpermanganatlösung mit einer Konzentration von 0,02 mol/l zum Einsatz. Die für die Reaktion benötigten  $\text{H}^+$ -Ionen werden durch eine 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bereitgestellt. Die bereits in der Lösung vorhandene Schwefelsäure reicht hierfür nicht aus. [23]



Aus dieser Reaktion geht außerdem hervor, dass 1 ml der 0,02 M  $\text{KMnO}_4$ -Lösung mit 0,05 mmol Wasserstoffperoxid reagiert.

## 6.2 Berechnung der Chemikalien

Die Berechnung der Chemikalienmenge zur Herstellung der Lösungen nach Tabelle 4 und Tabelle 5 erfolgt exemplarisch in den anschließenden Kapiteln. Für die Versuche finden Maßkolben mit einem Volumen von 100 ml Anwendung, da diese über eine ausreichende Größe für die Versuchsserien verfügen.

### 6.2.1 Berechnung der Cobalteinwaage

Als Cobaltquelle für die Versuchsdurchführung dient das wasserlösliche Cobalt(II)-Sulfat-Heptahydrat, welches eine molare Masse von 281,1 g/mol aufweist. Die molare Masse von reinem Cobalt entspricht 58,9 g/mol. Die einzustellenden Konzentrationen an Cobalt betragen 0,5 und 1 g/l. Aus den gewünschten Konzentrationen und den angeführten molaren Massen erfolgt die Berechnung der Einwaage gemäß Gleichung (14).

$$m_{\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = \frac{c_{\text{Co, soll}} \cdot M_{\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Co}}} \cdot V \quad (14)$$

Für eine Konzentration von 1 g/l in einem 100 ml Maßkolben ergibt sich (15):

$$m_{\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = \frac{1 \frac{\text{g}}{\text{l}} \cdot 281,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{58,933 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot 0,1 \text{ l} = 0,476 \text{ g} \quad (15)$$

Das getrocknete Sulfat wird abgewogen und in die Maßkolben eingefüllt. Daraufhin erfolgt ein Nachspülen mit deionisiertem Wasser, um eventuell am Rand verbliebene Reste zu entfernen. Es ist darauf zu achten, genügend Volumen für die restlichen noch zuzugebenden Chemikalien übrig zu lassen.

Die Berechnung der anderen Metallsalze findet analog mit den entsprechenden Werten statt. Auch hierbei erfolgt vor der Einwaage eine Trocknung der Chemikalien. Als Nickelquelle dient das Sulfat mit einer Molmasse von 262,86 g/mol. Das Kupfer wird in Form von Kupfersulfatpentahydrat, mit einer Molmasse von 249,69 g/mol zugegeben. Die Quelle von Lithium stellt das Monohydrat mit einer Molmasse von 127,95 g/mol dar. Die berechneten Einzelwerte finden sich im Anhang in Tabelle 6 und 7.

### 6.2.2 Verdünnung der Schwefelsäure

Als Ausgangssubstanz zur Einstellung der erforderlichen pH-Werte steht eine 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zur Verfügung. Um damit in den Maßkolben einen pH-Wert > 1 einzustellen, muss eine Verdünnung stattfinden. Diese erfolgt gemäß Gleichung (16).

$$V_1 = \frac{c_2 \cdot V_2}{c_1} \quad (16)$$

Für die Herstellung der Lösungen sind Maßkolben mit 1 l zu verwenden, in welchen deionisiertes Wasser vorgelegt, das benötigte Säurevolumen zugegeben und mit deionisiertem H<sub>2</sub>O aufgefüllt wird. Das Volumen der 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> für die Herstellung der Schwefelsäurelösung mit einer Konzentration von 0,01 mol/l beträgt somit 10 ml (siehe Gleichung (17)).

$$V_{1M} = \frac{0,01 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 1 \text{ l}}{1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}} = 10 \text{ ml} \quad (17)$$

Auf dieselbe Weise erfolgt die Herstellung einer Schwefelsäurelösung einer Konzentration von 0,001 mol/l.

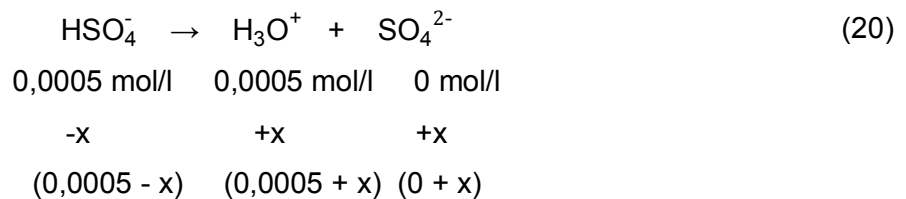
### 6.2.3 Einstellen des pH-Wertes der Lösungen

Der pH-Wert einer wässrigen Lösung ergibt sich aus dem negativen dekadischen Logarithmus der H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Konzentration (18 und 19).

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (18)$$

$$c [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad (19)$$

Für einen pH-Wert von 3 ergibt sich eine Konzentration von 0,001 mol/l  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen. Da es sich bei der verwendeten Schwefelsäure um eine mehrprotonige Säure handelt, darf der zweite Deprotonierungsschritt nicht vernachlässigt werden. Der erste Schritt findet vollständig statt, da es sich um eine starke Säure handelt. Der Ks-Wert der nachfolgenden Deprotonierung beträgt 0,012. Für eine Konzentration von 0,0005 mol/l an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ergibt sich nach Berechnung der zweiten Deprotonierung (20) ein pH-Wert von 3. Die Konzentration an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_3\text{O}^+$  ist aus dem vorangegangenen vollständigen Schritt bekannt. [25]



Mit dem Ks-Wert der Schwefelsäure ergibt sich folgende Gleichung (21).

$$K_s = 0,012 = \frac{(0,0005 + x) \cdot (0 + x)}{(0,0005 + x)} \quad (21)$$

Durch Umstellen und Lösen der quadratischen Gleichung errechnet sich der positive x-Wert, dieser wird zur bereits vorhandenen  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration addiert und stellt die Gesamtkonzentration in der Lösung dar.

Aus der geforderten Konzentration an  $\text{H}_3\text{O}^+$  errechnet sich somit ein Volumen von 5 ml der 0,01 M Säure (22).

$$V_{0,02 \text{ M}} = \frac{0,001 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0,1 \text{ l}}{0,02 \frac{\text{mol}}{\text{l}}} = 5 \text{ ml} \quad (22)$$

Die errechneten Mengen werden in die 100 ml Maßkolben pipettiert, in welchen sich bereits die Metallsalze befinden. Im Anschluss findet ein erneutes Nachspülen mit deionisiertem Wasser statt. Die Berechnung der benötigten Säuremengen für die anderen pH-Werte erfolgt analog, die verwendeten Verdünnungen und Mengen sind in Tabelle 6 und 7 des Anhangs angeführt.

## 6.2.4 Berechnung des Wasserstoffperoxidvolumens

Zum Einstellen der erforderlichen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration steht eine 30%-ige Wasserstoffperoxidlösung zur Verfügung. Die Molmasse von reinem Wasserstoffperoxid beträgt 34,01 g/mol und dessen Dichte 1,11 kg/l. Aus diesen Daten berechnet sich die Molarität der 30%-igen Lösung nach Gleichung (23).

$$M = \frac{1,11 \frac{\text{kg}}{\text{l}} \cdot 30\%}{0,034 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}} = 9,79 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad (23)$$

Aus der Molarität, der Konzentration und dem Volumen des Maßkolbens ergibt sich die benötigte Menge der verdünnten Lösung nach Gleichung (24).

$$V_{30\%} = \frac{1,5 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0,1 \text{ l}}{9,79 \frac{\text{mol}}{\text{l}}} = 15,32 \text{ ml} \quad (24)$$

Alle errechneten Volumina sind auf einfach handhabbare Milliliter gerundet, die genauen Werte können auch hier der Tabelle 6 und 7 des Anhangs entnommen werden. Für die spätere Berechnung der Ergebnisse finden die real vorliegenden Konzentrationen Verwendung.

## 6.2.5 Berechnung der $\text{KMnO}_4$ -Lösung

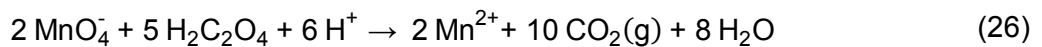
Um die benötigte Kaliumpermanganatlösung mit einer Konzentration von 0,02 mol/l herzustellen, erfolgt ein Auflösen von festem  $\text{KMnO}_4$  in deionisiertem Wasser. Die erforderliche Menge ergibt sich aus der molaren Masse, der Konzentration und dem herzustellenden Volumen (siehe Gleichung (25)).

$$m_{\text{KMnO}_4} = c_{\text{KMnO}_4} \cdot V \cdot M_{\text{KMnO}_4} \quad (25)$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich eine Einwaage von 3,16 g je Liter Lösung. Dem Permanagant ist vor Verwendung die Feuchtigkeit im Trocknungsofen bei 105 °C über Nacht zu entziehen. Als Behältnis dient ein für UV-Licht undurchlässiger Maßkolben, welcher zuvor mindestens 3-mal mit deionisiertem Wasser gereinigt wurde. Vor dem Einfüllen des getrockneten Permanganats erfolgt ein Spülen mit einer 0,02 M  $\text{KMnO}_4$ -Lösung, um letzte Verunreinigungen zu entfernen. [23]

Ein exaktes Einstellen einer bestimmten Konzentration der Kaliumpermanganatlösung ist aufgrund vielfältiger Faktoren nicht möglich. Daher wird eine Titerbestimmung mit Oxalsäure durchgeführt. Die Gründe für die Bestimmung dieses Korrekturfaktors sind Fehler in der Einwaage, Selbstverbrauch der Lösung sowie Volumenschwankungen beim Auffüllen. Der Titerfaktor ergibt sich aus der Division des Ist- und Sollverbrauchs der  $\text{KMnO}_4$ -Lösung.

Eine Bestimmung des Titers erscheint erst nach 14 Tagen sinnvoll, da der Prozess der Selbstzersetzung erst danach beendet ist. Aus der Arbeitsvorschrift geht hervor, dass die Oxalsäure vom Permanganation oxidiert wird, wobei als weitere Reaktionsprodukte Wasser und Kohlendioxid entsteht. Die folgende Gleichung (26) veranschaulicht die Reaktion bei der Titration von Oxalsäure mit  $\text{KMnO}_4$ . [23]



Während der Titration muss die Lösung auf  $80^\circ\text{C}$  aufgeheizt werden. Das Ansäuern der Mischung erfolgt erneut mit  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ . [23]

Vor Verwendung der Oxalsäure ist dieser im Exsikkator eventuell aufgenommene Feuchtigkeit zu entziehen. Eine Trocknung dieser Chemikalie im Trockenschrank kann nicht erfolgen, da sie sich aufgrund des hohen Dampfdruckes fast vollständig verflüchtigt. In vorliegenden Fall kommt Oxalsäuredihydrat mit einer molaren Masse von  $129,07 \text{ g/mol}$  zum Einsatz. Nach der Trocknung findet ein Auflösen von  $1,57 \text{ g}$  dieser Chemikalie in einem  $100 \text{ ml}$  Maßkolben statt. Die Bestimmung des Sollverbrauchs der  $0,02 \text{ M}$  Kaliumpermanganatlösung für die Titration der Säurelösung ist Gleichung (27) zu entnehmen.

$$V_{\text{Soll}} = \frac{\frac{m_{\text{Oxalsäure}}}{M_{\text{Oxalsäure}} \cdot V_{\text{Maßkolben}}} \cdot \frac{2 \text{ mol}}{5 \text{ mol}} \cdot V_{\text{Titration}}}{c_{\text{KMnO}_4, \text{soll}}} \quad (27)$$

Für ein Volumen von  $4 \text{ ml}$  der Oxalsäurelösung ergibt sich somit der Sollverbrauch (28):

$$V_{\text{Soll}} = \frac{\frac{1,57 \text{ g}}{126,07 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,1 \text{ l}} \cdot \frac{2 \text{ mol}}{5 \text{ mol}} \cdot 4 \text{ ml}}{0,02 \frac{\text{mol}}{\text{l}}} = 9,96 \text{ ml} \quad (28)$$

Nach erfolgter Titration der entnommenen Lösung wird der Titerfaktor, wie bereits beschrieben, durch Division des Istwertes mit dem errechneten Sollwert bestimmt. Um eventuelle Abweichungen zu kompensieren, erfolgt eine dreimalige Titration der Oxalsäure. Hierbei ist

eine maximale Schwankung von 0,5 % um den Mittelwert zulässig. Die Korrektur der Messwerte erfolgt durch Multiplikation der Werte mit dem berechneten Titerfaktor.

### 6.3 Verdünnung der Lösungen

Die Versuchspläne umfassen eine 7-malige Bestimmung des Restgehaltes von Wasserstoffperoxid im Zuge der 17-tägigen Dauer (an Tag 0, 1, 2, 3, 4, 8 und 16). Jede der Lösungen muss zur Mittelwertbestimmung zudem drei Mal titriert werden. Das Volumen der Maßkolben reicht dazu zwar prinzipiell aus, jedoch liegen die Konzentrationen von Wasserstoffperoxid außerhalb des zulässigen Bereichs der Arbeitsvorschrift. So enthält bereits 1 ml der Stammlösung mit 1,5 mol/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  1,5 mmol Wasserstoffperoxid. Daraus resultiert ein Verbrauch von 30 ml der Kaliumpermanganatlösung pro Titration. Da jedoch von mindestens 27 Titrationsen pro Tag auszugehen ist, ergibt sich für die gesamte Versuchsdauer ein Verbrauch von mehreren Litern Lösung. Da jede Herstellung der Kaliumpermanganatlösung mit einer Titerüberprüfung und der entsprechenden Wartezeit von 14 Tagen einhergeht, erscheint ein Verdünnen auf niedrigere Konzentrationen zweckmäßig. Aus diesen Gründen wird für die beiden höheren Konzentrationen (2,5 mol/l und 1,5 mol/l) eine Menge von 0,5 ml und für die Lösungen mit 0,5 mol/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  ein Volumen von 1,5 ml entnommen und in einem Maßkolben mit 100 ml mit deionisiertem Wasser verdünnt. Die Herstellung dieser verdünnten Messlösungen erfolgt jeden Tag erneut. Für jede Messung werden 20 ml entnommen, angesäuert und titriert. Nach der Verdünnung liegt die eingesetzte Stoffmenge des Peroxids zwischen 0,16-0,4 mmol und somit im Sollbereich der Arbeitsvorschrift. Zudem ist eine Ressourcenschonung und Wirtschaftlichkeit in Hinblick auf den Bedarf an  $\text{KMnO}_4$  gegeben.

### 6.4 Verbrauch an $\text{KMnO}_4$

Durch die Verdünnung vermindert sich der Bedarf an Titrationslösung erheblich. Um den jeweiligen Verbrauch abschätzen zu können, erfolgt eine Berechnung des theoretischen Bedarfs. Da 2 mol  $\text{MnO}_4^-$  mit 5 mol  $\text{H}_2\text{O}_2$  reagieren, berechnet sich der Verbrauch nach Gleichung 29.

$$V_{\text{KMnO}_4, \text{Soll}} = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot \frac{V_{\text{Stammlösung}}}{V_{\text{Verdünnung}}} \cdot V_{\text{Titration}} \cdot \frac{2 \text{ mol}}{5 \text{ mol}}}{C_{\text{KMnO}_4, \text{soll}}} \quad (29)$$

Für eine Stammlösung mit 1,5 mol/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  und einem Titrationsvolumen von 20 ml ergibt sich demnach folgendes Volumen. (siehe Gleichung (30))



$$V_{\text{Soll}} = \frac{1,5 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot \frac{0,5 \text{ ml}}{0,1 \text{ l}} \cdot 20 \text{ ml} \cdot \frac{2 \text{ mol}}{5 \text{ mol}}}{0,02 \frac{\text{mol}}{\text{l}}} = 3,0 \text{ ml} \quad (30)$$

Das heißt, dass theoretisch 3,0 ml der Kaliumpermanganatlösung für die Titration der verdünnten Lösungen benötigt werden.

## 6.5 Praktische Versuchsdurchführung

Auf Basis der Berechnung der notwendigen Chemikalienmengen erfolgt die Herstellung der Lösungen. Die Einwaage der Metallsalze sowie der Schwefelsäure kann bereits einige Tage vor dem Versuchsstart geschehen, da von keiner Beeinflussung der Ergebnisse auszugehen ist. Das Einwiegen der Sulfate erfolgt mit Wägeschiffchen auf einer Laborwaage. Nach dem Überführen in den Maßkolben mit 100 ml findet ein sorgfältiges Nachspülen mit deionisiertem Wasser statt, um eventuelle Rückstände am Schliff des Kolbens zu entfernen. Darüber hinaus dient das Wasser als Vorlage für die nun folgende Zugabe der Säure. Dies geschieht mit Hilfe einer Kolbenhubpipette und abermaligem Nachspülen. Die Zugabe des Wasserstoffperoxids findet erst an Versuchstag 0 statt, dies geschieht abermals mittels einer Kolbenhubpipette. Im Anschluss erfolgt als letzter Schritt das Auffüllen und Schütteln der Maßkolben zur Homogenisierung. Danach kann mit der ersten Titration begonnen werden, dazu erfolgt die Verdünnung der Versuchslösungen. Für die Erstellung der Verdünnungen wird eine kleine Menge (3–4 ml) der jeweiligen Lösung in ein Becherglas überführt, die erforderliche Probenmenge mit einer Kolbenhubpipette entnommen und in einen Maßkolben mit 100 ml eingebracht. Nach dem Auffüllen des Kolbens mit deionisiertem Wasser, sind die drei Messlösungen mit einer Glaspipette (20 ml) zu entnehmen. Erst im Titrierkolben erfolgt das Ansäuern mit 1 ml 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , welche als  $\text{H}^+$ -Lieferant für die Reaktion dient. Damit keine Reste am Kolbenrand verbleiben, ist mit deionisiertem Wasser nachzuspülen. Das Titrieren geschieht unter ständigem Schwenken des Kolbens, um eine Durchmischung zu garantieren. Die Zugabe der Kaliumpermanganatlösung sollte stets gleich schnell erfolgen, um Messabweichungen zu vermeiden. Als zulässige Abweichung der Einzelmessungen sind 0,5 % Schwankung um den Mittelwert erlaubt, ansonsten hat eine erneute Messung zu erfolgen. Bei der Titration ist auf eine gleichmäßige Färbung beim Umschlagpunkt der Proben zu achten, weshalb die Messungen im Zuge einer Versuchsserie stets von derselben Person durchzuführen sind. Mit den so generierten Daten erfolgt anschließend die Berechnung des Restgehalts an Wasserstoffperoxid.

## 6.6 Versuchsaufbau

Die Versuche erfolgten im nasschemischen Labor des Lehrstuhls für Nichteisenmetallurgie der Montanuniversität Leoben. Für die Titration findet eine digitale Titrette der Firma Brand Verwendung. In Abbildung 15 ist der Versuchsaufbau ersichtlich, wobei das weiße Papier als Kontrast dient, um die leichte Rosafärbung besser erkennen zu können. Die Heizplatte hat bei der Bestimmung des Peroxidgehalts keine spezielle Funktion und dient lediglich als Podest. Zusätzlich wird als Lichtquelle die Stehlampe eingesetzt, da mit der regulären Beleuchtung eine ausreichende Erkennbarkeit des Umschlagpunktes nur schwer möglich ist.

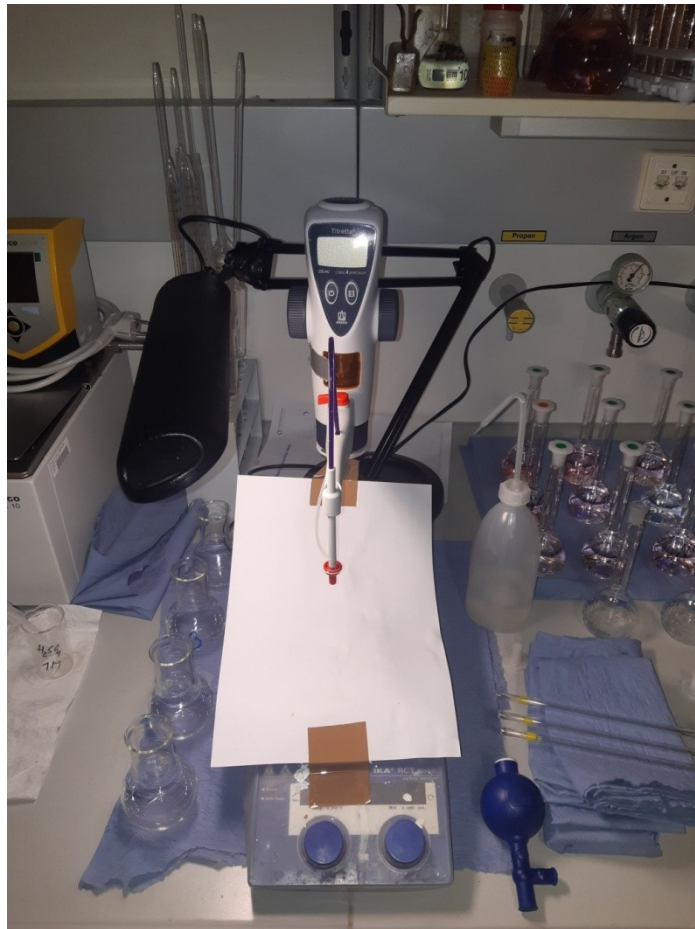


Abbildung 15: Darstellung des Versuchsaufbaus für die Titration mit Kaliumpermanganat

## 7 Ergebnisse

Um von den Messwerten der Titration auf den Restgehalt an Wasserstoffperoxid schließen zu können, erfolgt eine Umrechnung. Durch Umformen von Gleichung (29) und der Einbeziehung der jeweiligen Titrationsfaktoren ergibt sich die verbleibende Menge des Peroxids in der Lösung. Nachdem jede Messung drei Werte liefert, findet zusätzlich eine Mittelwertbildung statt, um eventuelle Ausreißer besser erkennen zu können und um einen Glättungseffekt zu erzielen. Der Restgehalt wird dabei als prozentueller Wert mit dem Tag 0 als Referenz, also 100 % angegeben. Mit dieser Grundlage erfolgt anschließend die Auswertung mittels der Statistiksoftware MODDE 12 Pro<sup>®</sup>, mit der auch die Versuchsplanung durchgeführt wurde. Im Anschluss an die Optimierung des mathematischen Modells findet die Ausarbeitung der relevanten Diagramme statt. Eine Filterung der Daten ist dabei unerlässlich, da eine unübersichtliche Vielzahl an Informationen aus diesen Modellen generiert werden kann. Es fanden dazu wie zuvor erwähnt zwei Versuchsserien, eine Screeningserie sowie eine Detailuntersuchung statt.

### 7.1 Screeningserie

Wie bereits angeführt, ließen sich die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit in zwei große Blöcke unterteilen, einer Screeningserie und einer Detailuntersuchung. Wie in Abbildung 13 veranschaulicht, erfolgte zuerst die Durchführung des Screenings, dessen Ergebnisse in diesem Kapitel erörtert werden.

In den mit der Statistiksoftware MODDE 12 Pro<sup>®</sup> erzeugten Auswertungen ist das sogenannte „Summary of Fit“-Diagramm, wiedergeben in Abbildung 16, von besonderer Bedeutung. In diesem sind das Bestimmtheitsmaß  $R^2$ , das Pressmaß  $Q^2$ , die Reproduzierbarkeit sowie die Modellvalidität zusammengefasst. Der grüne Balken zeigt das Bestimmtheitsmaß, welches mit einem Wert von 0,73 auf ein aussagekräftiges und verwertbares Modell hinweist. Der blaue Balken besitzt einen Wert von 0,70 und gibt das Pressmaß an, daraus resultiert eine durchaus gute Vorhersagefähigkeit für neue, nicht verifizierte Daten. Aus der durch den gelben Balken gekennzeichneten Modellvalidität, mit einem Wert von -0,2 lässt sich ableiten, dass der Fehler, den das verwendete Modell aufweist, größer ist als jener, der bei den Experimenten aufgetreten ist. Dies wird durch die sehr hohe Reproduzierbarkeit mit einem Wert von 0,99 noch verdeutlicht. Daraus lässt sich auch eine genaue Arbeitsweise bei der praktischen Versuchsdurchführung erkennen.

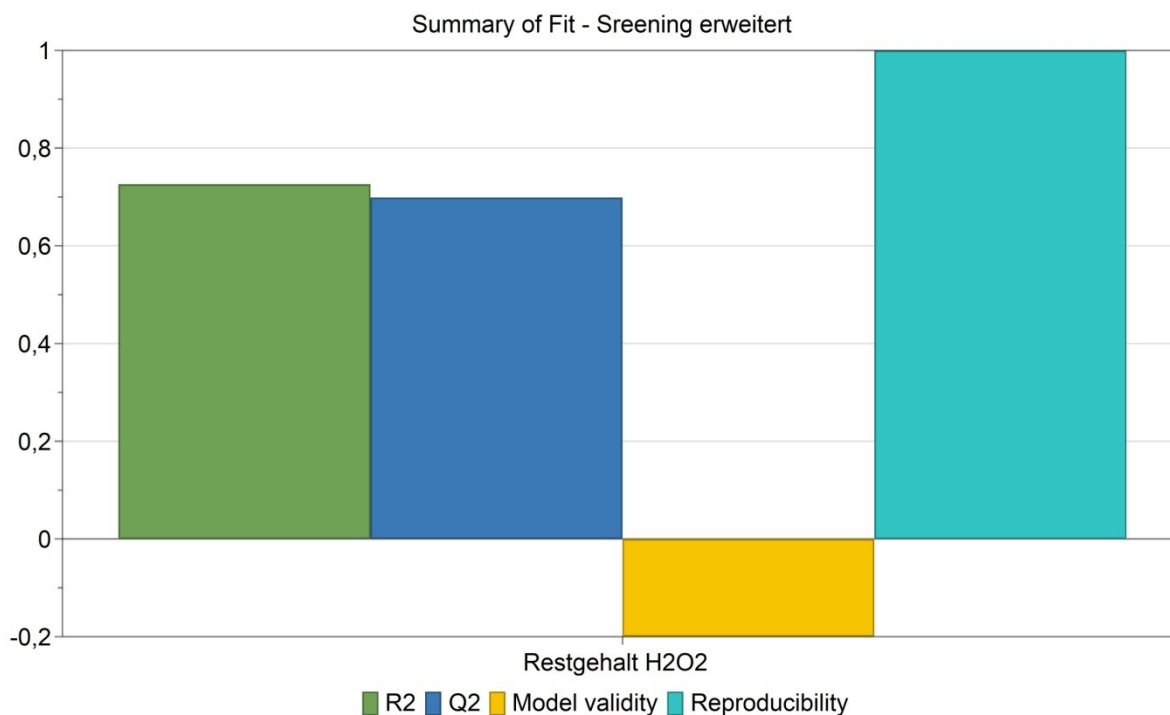


Abbildung 16: Darstellung des „Summary of Fit“-Diagramms für die Screeningserie

Einen umfassenden Überblick der Ergebnisse liefern die sogenannten „Contour Plots“. In diesen ist der Einfluss der einzelnen Parameter auf den prozentualen Restgehalt an Wasserstoffperoxid in den untersuchten Lösungen dargestellt. Über die Variation der Einzelgrößen kann die jeweilige Auswirkung bestimmt werden. Diese Diagramme stellen eine umfangreiche Datensammlung dar, da im Hintergrund alle Parameterkonstellationen abgelegt sind.

In Abbildung 17 ist der Restgehalt an Wasserstoffperoxid in Prozent in Abhängigkeit von den verschiedenen Metallionen dargestellt. In jedem der neun Felder ist auf der X-Achse der Kupfergehalt und auf der Y-Achse der Cobaltanteil von 0–1 g/l aufgetragen. Die Menge an Nickel liegt in der linken Spalte bei 0 g/l, in der Mitte bei 0,5 g/l und rechts bei 1 g/l. Die Lithiumkonzentration ist in den drei Zeilen wiedergegeben. Unten beträgt sie 0 g/l, in der Mitte 0,5 g/l und oben 1 g/l. Der pH-Wert ist konstant bei 3 und die Ausgangskonzentration von Wasserstoffperoxid beträgt 1,5 mol/l. Es ist der Restgehalt des ersten Versuchstags angeführt. Die Abbildung 18 stellt den achten Versuchstag auf dieselbe Weise dar. Die Ergebnisse der weiteren Tage (2, 3, 4, und 16) sind in Abbildung 25–28 des Anhangs zu finden.

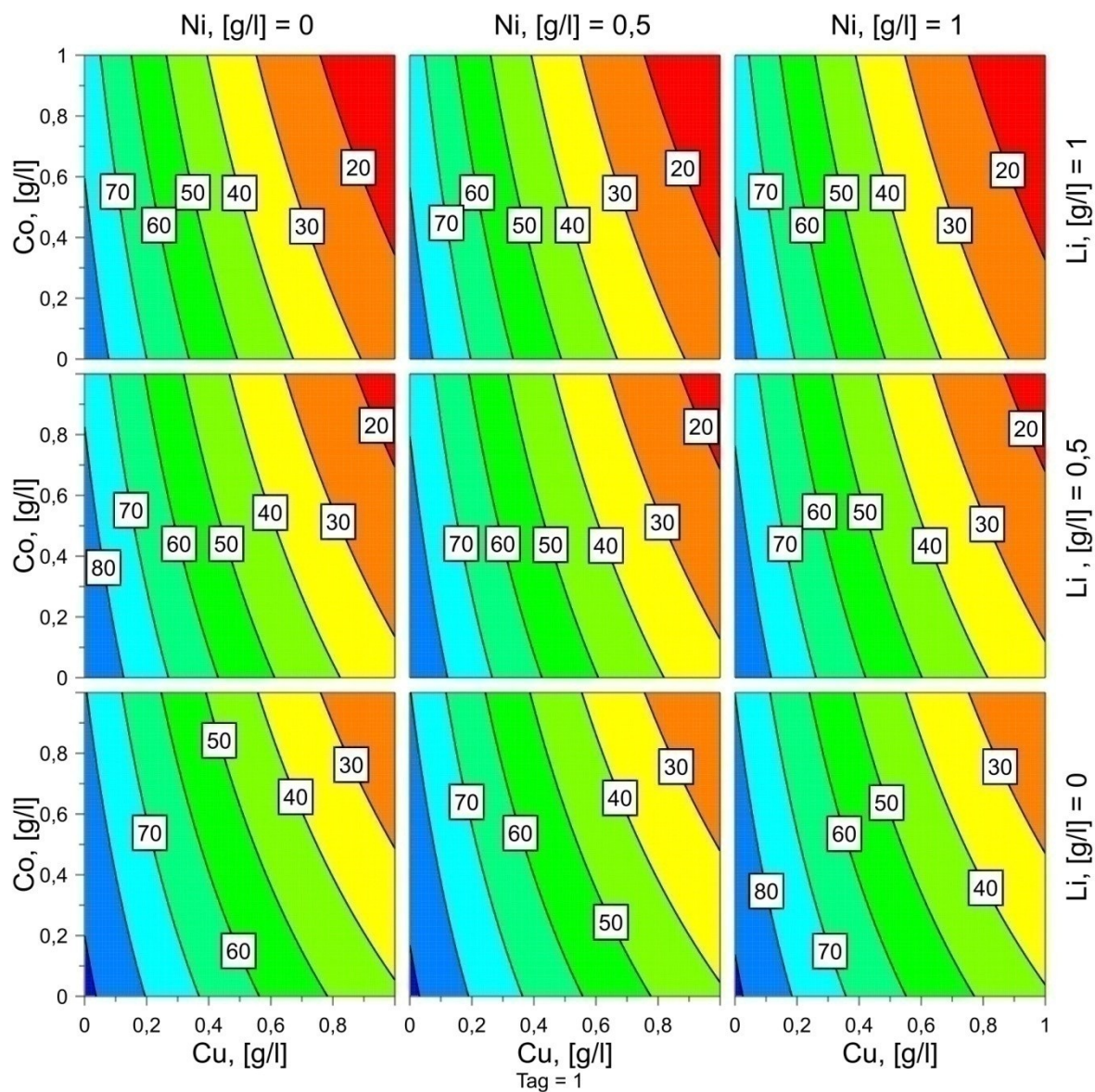


Abbildung 17: Verbleibendes Wasserstoffperoxid in Prozent in Abhängigkeit von den Metallionenkonzentrationen bei einem pH-Wert von 3 und einer Ausgangskonzentration von 1,5 mol/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  am Versuchstag 1

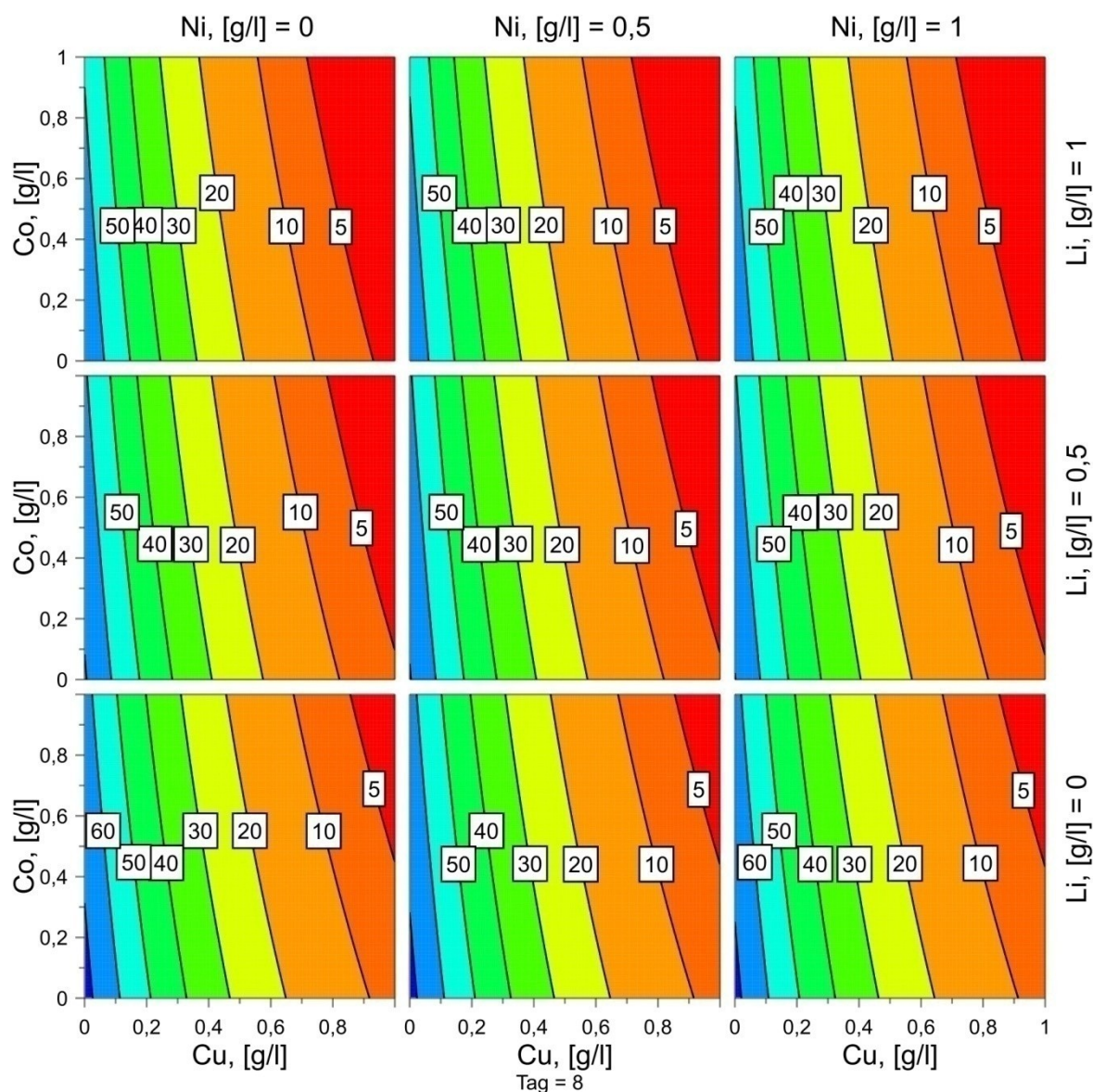


Abbildung 18: Verbleibendes Wasserstoffperoxid in Prozent in Abhängigkeit von den Metallionenkonzentrationen bei einem pH-Wert von 3 und einer Ausgangskonzentration von 1,5 mol/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> am Versuchstag 8

Diese Diagramme lassen einen anschaulichen Überblick der Interaktion der einzelnen Elemente untereinander zu. Für eine detailliertere Darstellung der Ergebnisse kommen sogenannte „Prediction-Plots“ zur Anwendung, welche die Auswirkungen der einzelnen Parameter auf den Gehalt an Wasserstoffperoxid darstellen. Um diese vereinfachten Diagramme erstellen zu können, müssen Annahmen, wie der Versuchstag und der Gehalt der anderen Elemente in der Lösung, vorgegeben und konstant gehalten werden. Auf diese Weise lässt sich eine Vielzahl an Diagrammen, je nach erforderlichen Einflussparametern gezielt erstellen. Um den Informationsgewinn zu erhöhen, sind in Abbildung 19 mehrere Ergebnisse zusammengefasst. Darin ist auf der X-Achse der jeweilige Metallgehalt von 0–

1 g/l und auf der Y-Achse das verbleibende  $\text{H}_2\text{O}_2$  in % aufgetragen. Die Werte beziehen sich auf den Tag 1 der Versuchsserie, die Konzentration der Metallionen beträgt jeweils 0,5 g/l. Die äußeren Linien geben dabei das Konfidenzintervall mit 95 % an.

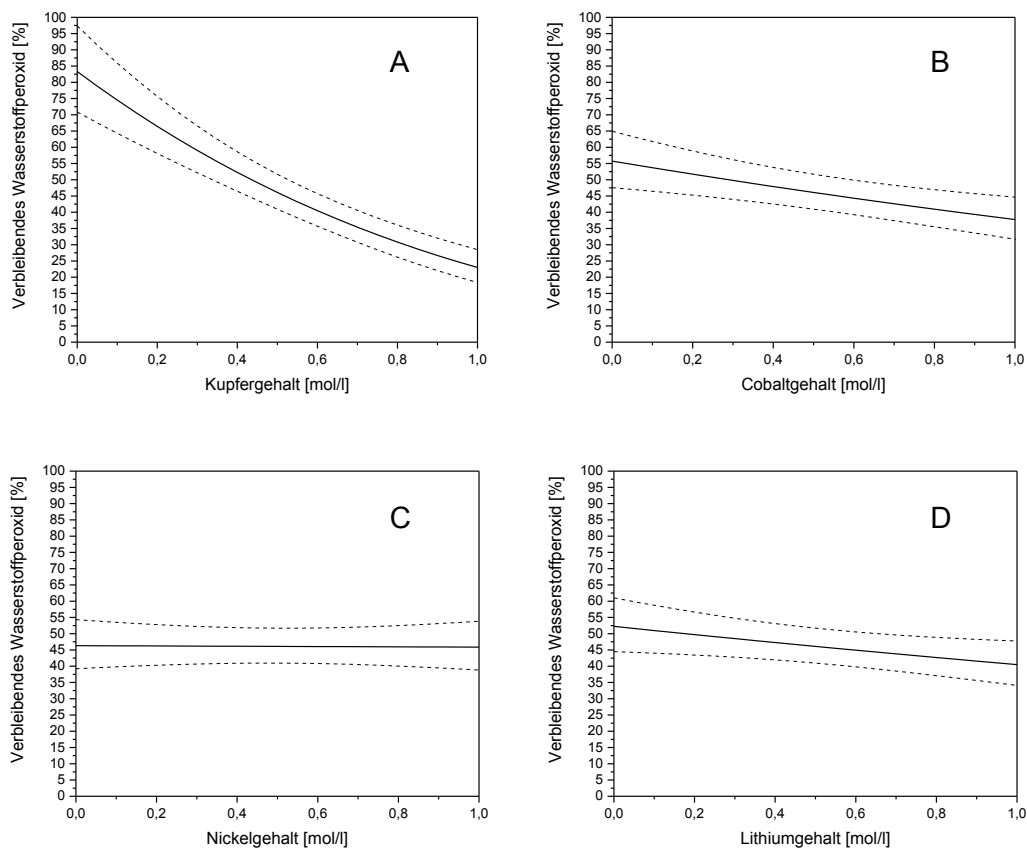


Abbildung 19: Einfluss des Metallgehalts auf den Restgehalt in Prozent an Wasserstoffperoxid am Tag 1, mit einer Ionenkonzentration von jeweils 0,5 g/l an Cu, Co, Ni und Li, einem pH-Wert von 3 und einer Anfangskonzentration von 1,5 mol/l  $\text{H}_2\text{O}_2$

Ergänzend gibt die Abbildung 20 Tag 8 an, auch hierbei beträgt die Konzentration der Metallionen jeweils 0,5 g/l. Der pH-Wert liegt bei 3 und die Startkonzentration von  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist 1,5 mol/l.

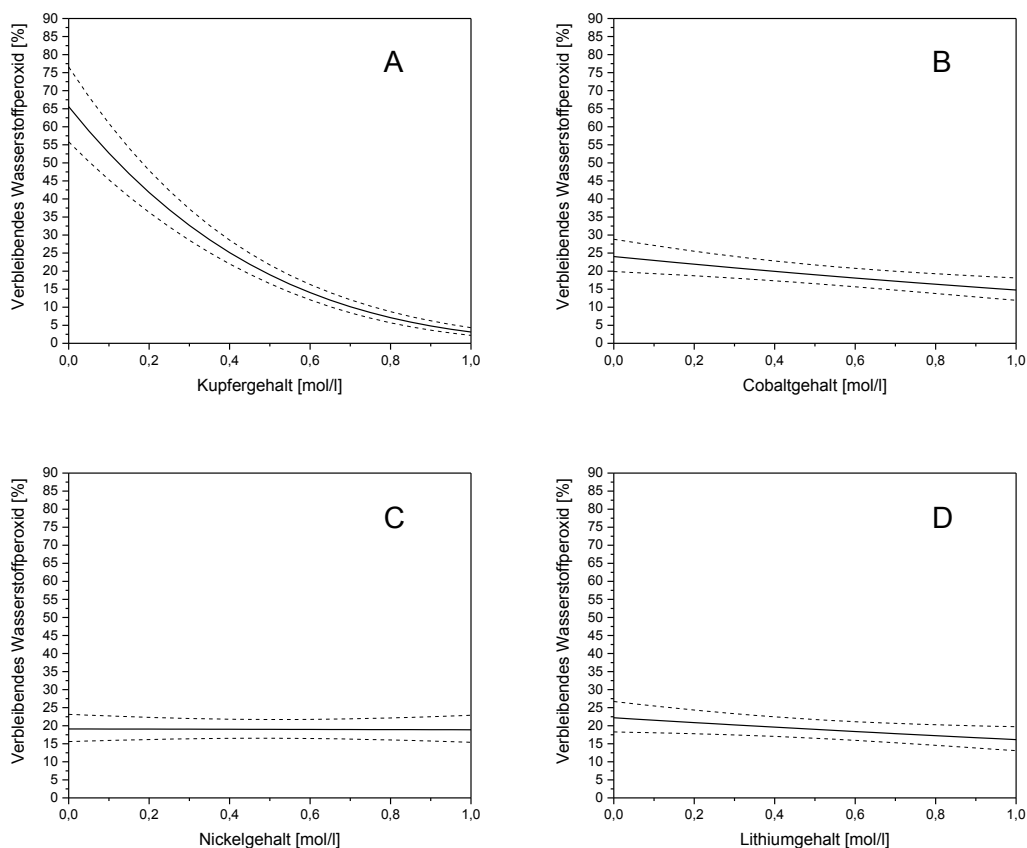


Abbildung 20: Einfluss des Metallgehalts auf den Restgehalt in Prozent an Wasserstoffperoxid am Tag 8, mit einer Ionenkonzentration von jeweils 0,5 g/l an Cu, Co, Ni und Li, einem pH-Wert von 3 und einer Anfangskonzentration von 1,5 mol/l  $\text{H}_2\text{O}_2$

Eine Diskussion der Ergebnisse erfolgt in Kapitel 8. Für das Verständnis der weiteren Vorgehensweise in der Detailuntersuchung ist jedoch kurz anzumerken, dass aus Abbildung 20 folgendes hervorgeht:

- Cu wirkt als starker Katalysator (A)
- Co und Li besitzen einen leicht katalytischen Einfluss (B und D)
- Ni hat keine Auswirkung auf die Zersetzung

## 7.2 Ergebnisse der Detailuntersuchung

In der zweiten Serie stand zusätzlich die Auswirkung des pH-Wertes und der Anfangskonzentration an Wasserstoffperoxid im Fokus der Untersuchung. Da Kupfer sich, wie bereits erwähnt, im Screening als ein starker Katalysator darstellte (vgl. Abbildung 20 A), wurde von einer weiteren Verwendung von Cu in der Detailuntersuchung abgesehen. Bei Nickel verhält es sich umgekehrt, es zeigt keine Auswirkung, womit eine weitere



Untersuchung (vgl. Abbildung 20 C) nicht sinnvoll erschien. Daher sind als Metallionen in weiterer Folge lediglich Cobalt und Lithium in den Lösungen vorhanden.

Das „Summary of Fit“-Diagramm dieser Serie bildet Abbildung 21 ab. Der Wert von  $R^2$ , dargestellt als grüner Balken, beträgt 0,78, daher ist es ein aussagekräftiges verwertbares Modell. Der blaue Balken besitzt einen Wert von 0,73 und spiegelt  $Q^2$  wider, daraus ergibt sich eine durchaus gute Vorhersagefähigkeit. Die Modellvalidität (gelber Balken) liegt wiederum bei -0,2. Auffällig ist auch hier die hohe Reproduzierbarkeit von 0,99.

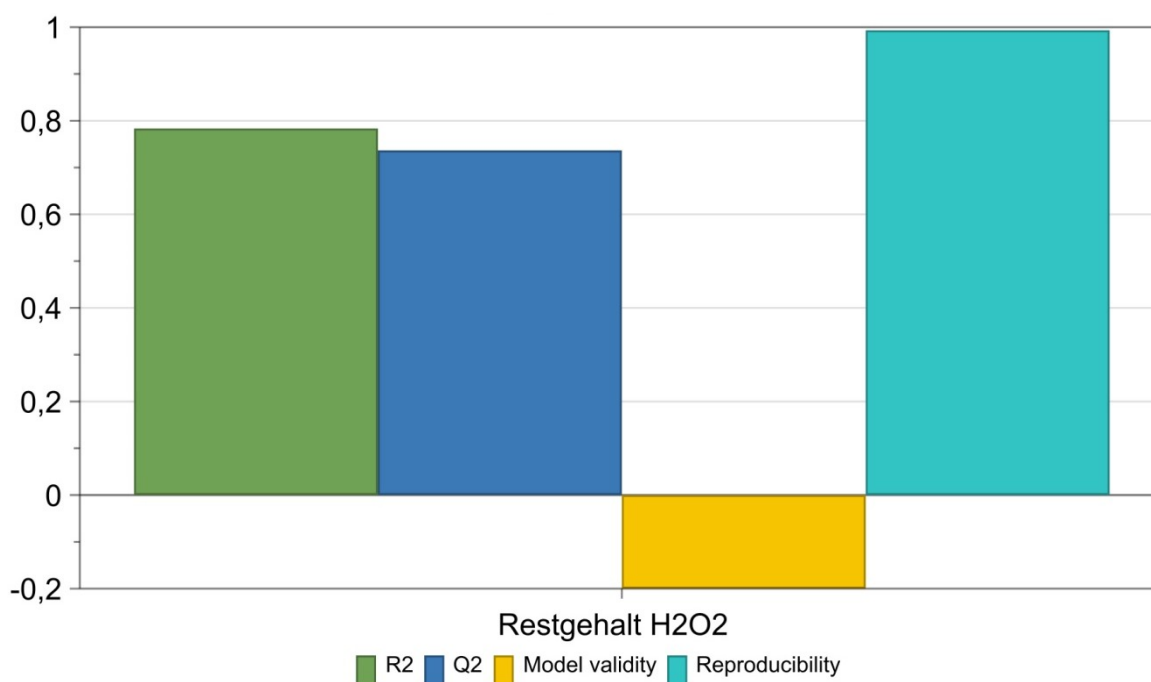


Abbildung 21: Darstellung des „Summary of Fit“-Diagramms für die Detailuntersuchung

Einen anschaulichen Überblick der Auswirkungen der einzelnen Parameter liefern erneut die „Contour“-Diagramme. Diese fassen den Einfluss auf den prozentualen Restgehalt an Wasserstoffperoxid in den Lösungen zusammen. In Abbildung 22 ist der Restgehalt an Wasserstoffperoxid in Prozent in Abhängigkeit von den verschiedenen Einflussgrößen dargestellt. In jedem der neun Felder ist auf der X-Achse der Cobaltgehalt und auf der Y-Achse der Lithiumanteil von 0–1 g/l aufgetragen. Der pH-Wert beträgt in der linken Spalte 1, in der Mitte 3 und ganz rechts 5. Die Anfangskonzentration an Wasserstoffperoxid ist in den drei Zeilen wiedergegeben. Unten beträgt sie 0,5 mol/l, in der Mitte 1,5 mol/l und ganz oben 2,5 mol/l. Die Abbildung 22 führt den verbleibenden Gehalt an Wasserstoffperoxid am Versuchstag 1 an.

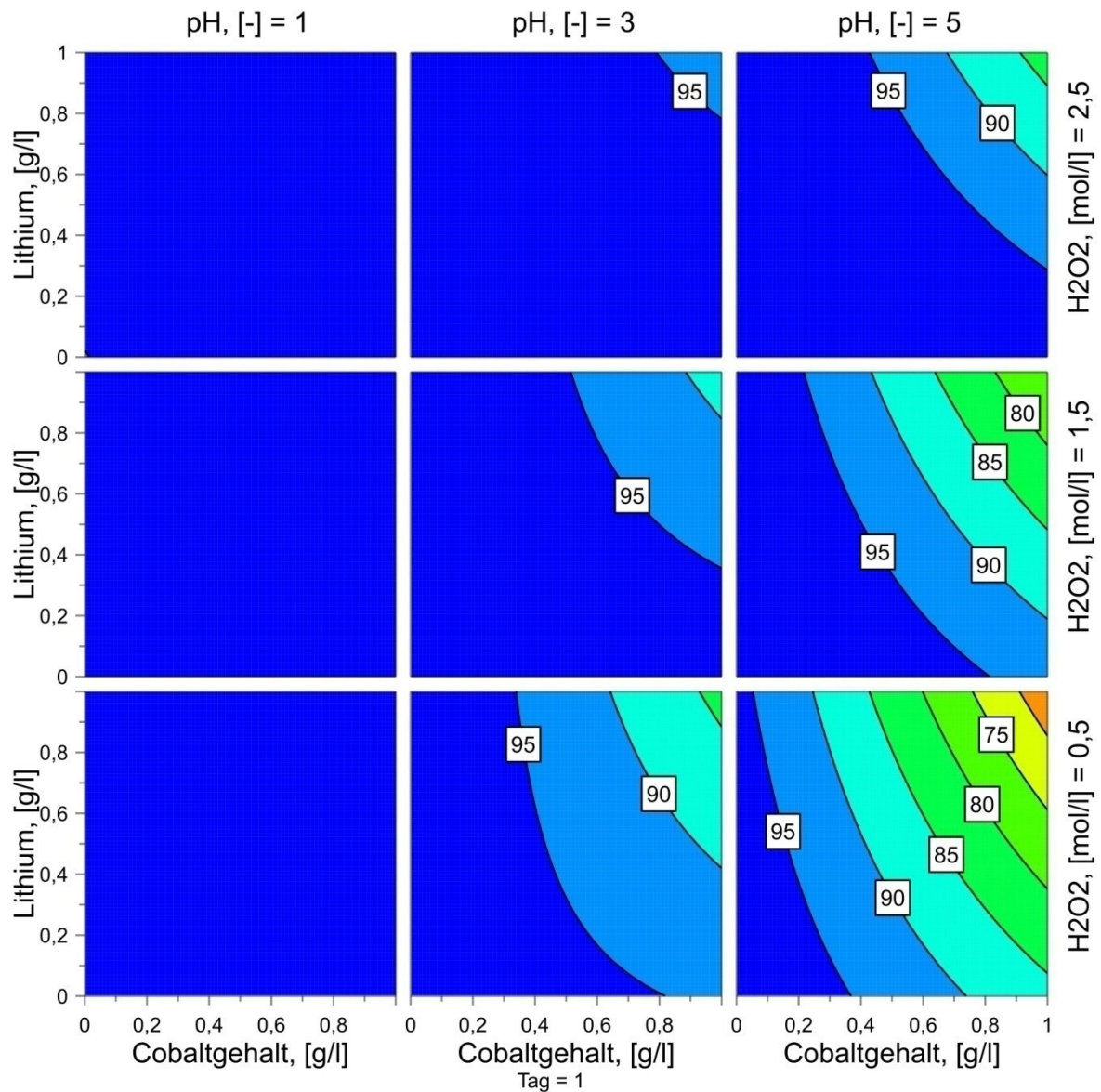


Abbildung 22: Verbleibendes Wasserstoffperoxid in Prozent in Abhängigkeit von den einzelnen Parametern am ersten Tag

Die anschließende Abbildung 23 zeigt den Restgehalt an Wasserstoffperoxid in den Lösungen am Tag 8 unter denselben Bedingungen.

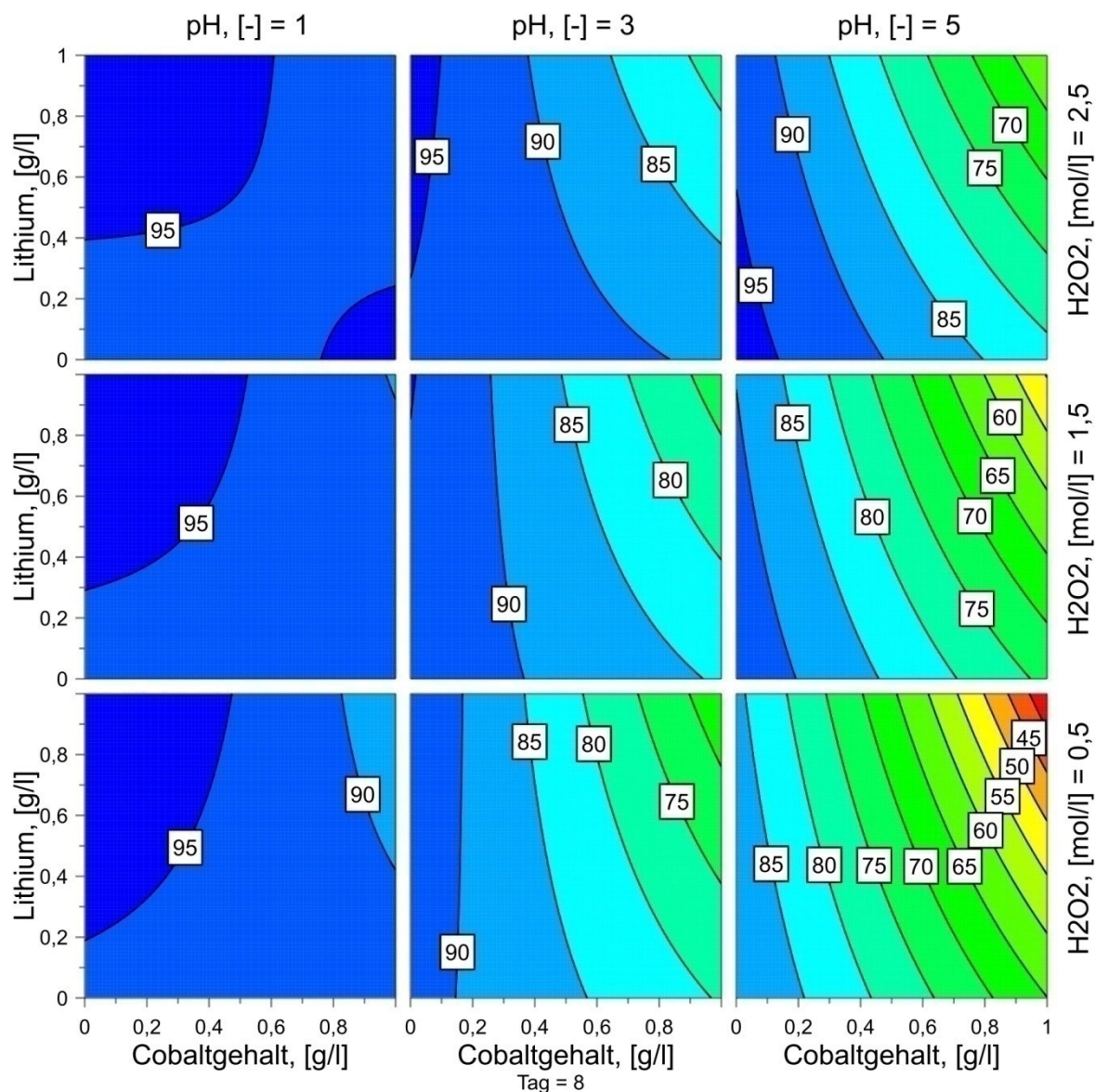


Abbildung 23: Verbleibendes Wasserstoffperoxid in Prozent in Abhängigkeit von den einzelnen Parametern am Tag 8

Für eine detailliertere Darstellung der Ergebnisse kommen erneut sogenannte „Prediction-Plots“ zur Anwendung, welche die Auswirkungen der einzelnen Parameter auf den Gehalt an Wasserstoffperoxid darstellen. Um diese erstellen zu können, müssen Annahmen, wie der Versuchstag und der Gehalt der anderen Elemente in der Lösung vorgegeben und konstant gehalten werden. Zur Erhöhung des Informationsgewinns, sind in Abbildung 24 fünf Graphen zusammengefasst. Es ist der Versuchstag 8 mit einem pH-Wert von 3 und einem Wasserstoffperoxidgehalt von 1,5 mol/l wiedergegeben, wobei die äußeren Linien das Konfidenzintervall mit 95 % angeben. Die Konzentration der Metallionen beträgt jeweils 0,5 g/l.

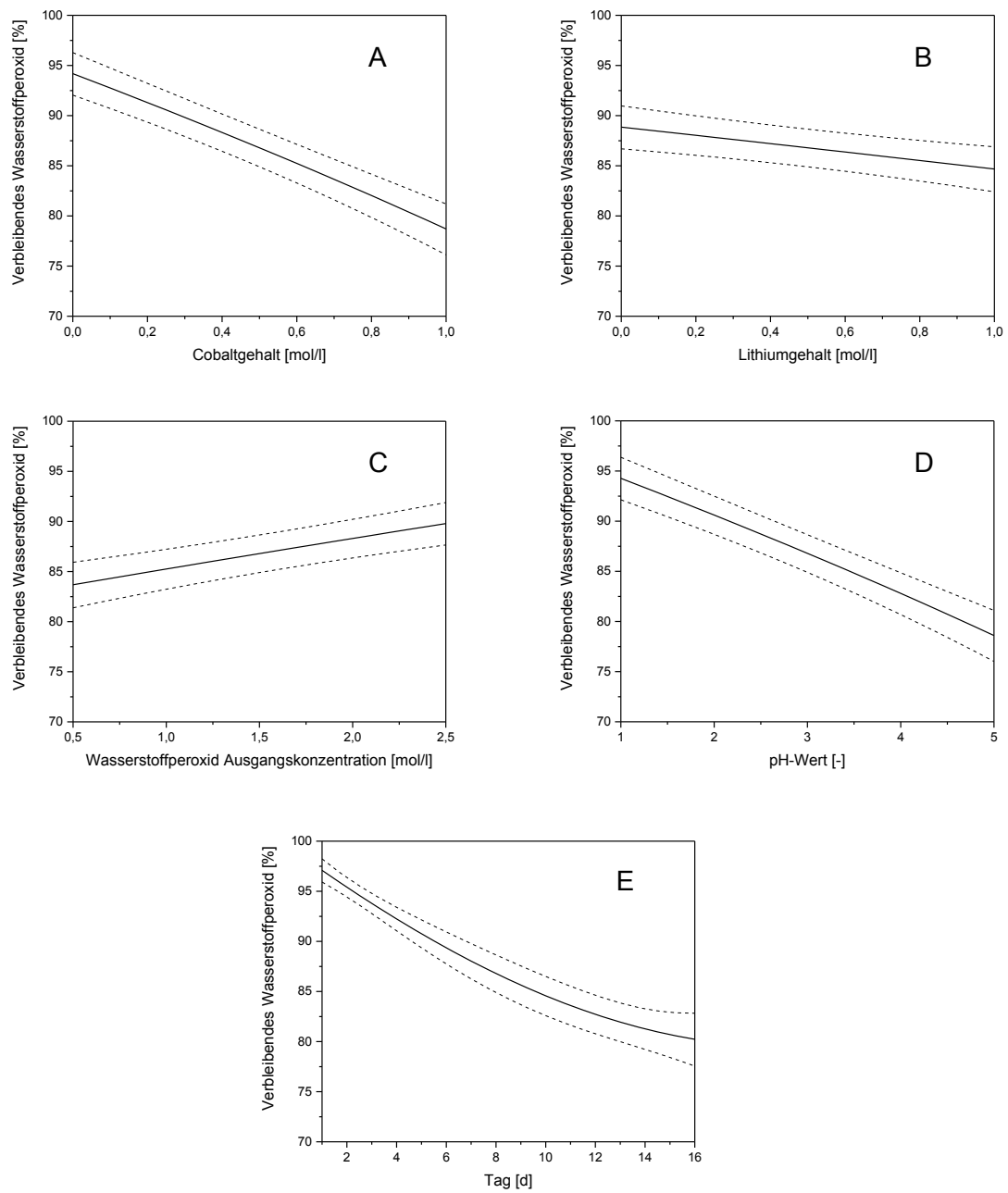


Abbildung 24: Diagramme für das verbleibende Wasserstoffperoxid am Tag 8, mit konstant gehaltenen Faktoren ( $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,5 \text{ mol/l}$ ,  $c_{\text{Li}} = 0,5 \text{ g/l}$ ,  $c_{\text{Co}} = 0,5 \text{ g/l}$ ,  $\text{pH} = 3$ )

## 8 Diskussion der Ergebnisse

In diesem Kapitel erfolgt anhand des Wissens aus der Literatur und den generierten Daten der Ergebnisse eine detaillierte Betrachtung der Wirkung der einzelnen Einflussfaktoren auf die Zersetzung von Wasserstoffperoxid.

Aus der Screeningserie geht hervor, dass der Effekt der einzelnen Metallionen sehr unterschiedlich ausfällt. Die Verwendung eines quadratischen Modells unter Zuhilfenahme der Software MODDE 12 Pro<sup>®</sup> erlaubt eine detaillierte Aussage der Auswirkungen der Einflussparameter. Wie in Abbildung 19 und 20 C ersichtlich ist, hat Nickel weder eine positive noch negative Auswirkung auf die Zersetzung von Wasserstoffperoxid, wodurch die Anwesenheit im Bereich von 0–1 g/l keine Relevanz für die untersuchte Reaktion aufweist. Hingegen nimmt Kupfer eine dominante Stellung in seiner Wirksamkeit als Katalysator für die Zersetzung ein, welche besonders in Abbildung 20 A durch den starken abfallende Kurve erkennbar ist. Die praktisch generierten Ergebnisse decken sich mit den in der Literatur angeführten Resultaten, sodass sich für Nickel kein störender Einfluss im Prozess, zumindest auf die Peroxidzerersetzung ableiten lässt. Für den Kupfergehalt sind die Grenzwerte so niedrig als möglich anzusetzen, um einen Verlust an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu verhindern. Bereits bei kleinen Mengen (ab 0,2 g/l) zerfällt innerhalb kurzer Zeit die Hälfte des enthaltenen Wasserstoffperoxids. So bieten sich Verfahren mit einer vorhergehende Kupferentfernung besonders an.

Bei Lithium hingegen ergibt sich ein etwas anderes Bild, ausgehend von der Literatur wurde ein ebenso geringer Einfluss wie bei Nickel erwartet, jedoch zeigt sich Lithium beinahe so wirksam wie Cobalt. Besonders in Verbindung mit Kupfer weist es eine verstärkte Wirksamkeit auf, wie Abbildung 18 gut ersichtlich darstellt. Dies lässt auf eine gegenseitige Wechselwirkung der beiden Elemente schließen. Um aber eine definitive Aussage zu treffen bedarf es jedoch noch weiterführender Untersuchungen. Cobalt zeigt im Screening einen ähnlichen Verlauf wie Lithium, wobei keine signifikante Wechselwirkung mit Kupfer erkennbar ist. Die Wirkungsweise deckt sich mit der Literatur, sodass es weniger stark als beispielsweise Eisen und Kupfer wirkt.

Zudem ergibt sich eine verstärkte Zersetzung, wenn der Gehalt an Ionen insgesamt erhöht ist, wie Abbildung 17 darstellt. Bereits am ersten Versuchstag verbleiben bei ausreichend hoher Ionenkonzentration lediglich 20 % des ursprünglichen Gehalts an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in der Lösung. Dies lässt sich dadurch erklären, dass jedes Element einen katalytischen Beitrag leistet und

so die Konzentration an Wasserstoffperoxid verhältnismäßig stark abfällt. Dabei bildet Nickel wiederum eine Ausnahme, da dessen Einfluss vernachlässigbar ist.

Das mit MODDE 12 Pro<sup>®</sup> aus den experimentellen Daten der Detailuntersuchung erzeugte Modell lässt ebenfalls gute Rückschlüsse auf die Auswirkung der dabei betrachteten Einflussgrößen zu. In Abbildung 24 ergibt sich ein detaillierter Überblick der Wirkungsweisen der untersuchten Parameter. Der Einfluss der Versuchsdauer (Abbildung 24 E) ist konstant negativ, wodurch die Konzentration an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> über die Zeit stetig abnimmt. Aus einer längeren Prozessdauer ergibt sich somit eine geringere Restmenge des Peroxids, dies deckt sich auch mit ökonomischen Interessen die Behandlungsdauer in industriellen Prozessen auf ein Minimum zu beschränken. Die stabilisierende Wirkung eines niedrigen pH-Wertes zeigt sich ebenfalls deutlich und stimmt mit den Ergebnissen der Literatur überein. Da es sich bei Wasserstoffperoxid um eine schwache Säure handelt, wirkt eine saure Umgebung stabilisierend. Wie ausgeprägt diese Wirkung ist zeigt sich in Abbildung 22. Ein pH-Wert von 1 bewirkt einen Stillstand der Zersetzung. Auch den späteren Verlauf der Reaktion schwächt er effektiv ab. Steigt der pH-Wert an, so beginnt der Zerfall von Wasserstoffperoxid früher und in einem größeren Ausmaß.

Etwas komplexer gestaltet sich der Einfluss der Anfangskonzentration von Wasserstoffperoxid. Durch den erhöhten Gehalt zu Beginn sollten die Katalysatoren eine stärkere Wirkung entfalten können, da sie auf eine erhöhte Anzahl an Reaktionspartnern treffen. Es zeigt sich jedoch eine gegenteilige Auswirkung, je höher die Ausgangskonzentration ist, umso geringer bleibt die Zersetzungsrate. Ein möglicher Grund liegt in den beigegeben Stabilisatoren, diese vermindern die Wirkung der Katalysatoren und da eine größere Menge an Wasserstoffperoxid eine erhöhte Menge davon beinhaltet, verringert sich dadurch die Auswirkung der Ionen. Inwiefern diese Mittel auf die Laugungsverfahren Einfluss nehmen und die dabei ablaufenden Reaktionen beeinflussen, ist durch weitere Experimente zu klären.

Das Verhalten der beiden in der Detailuntersuchung hinzugefügten Metallionen, Cobalt und Lithium zeigt sich am deutlichsten in Abbildung 23. Die Auswirkung von Cobalt ist hierbei stärker als jene von Lithium, was auch den Ergebnissen der Literatur entspricht. Darüberhinaus weist dieses Verhalten auf eine Wechselwirkung von Lithium mit Kupfer hin, wie es sich in der Screeningserie angedeutet hatte. Ansonsten zeigt sich ein Anstieg der Zersetzungsrate mit zunehmender Konzentration der beiden Ionen. Lithium besitzt jedoch die geringere Steigung und wirkt somit als schwächerer Katalysator als Cobalt. Zu beachten ist der Einfluss von Lithium bei niedrigen pH-Werten, in Abhängigkeit vom Cobaltgehalt. Es

zeigt sich in diesem Fall eine verminderte Zersetzung, ob dies eine weitere Wechselwirkung ist oder einen Fehler im verwendeten Modell darstellt kann nicht eindeutig festgestellt werden, dazu bedarf es weiterführender Untersuchungen.

Zusammenfassend lässt sich ableiten, dass die Zersetzung von Wasserstoffperoxid in schwefelsaurer Umgebung stark von den in der Lösung vorhandenen Metallionen abhängt. So bewirken Kupferionen eine verstärkte Zersetzung, auch bei geringsten Gehalten. Ionen von Cobalt und Lithium wirken als moderate Katalysatoren und Nickelionen weisen keinen signifikanten Einfluss auf die Disproportionierung auf. Weiters zeigt sich die stabilisierende Wirkung eines niedrigen pH-Wertes, zudem wirkt sich eine hohe Ausgangskonzentration an Wasserstoffperoxid positiv auf den Restgehalt aus.

## 9 Zusammenfassung und Ausblick

Durch seine spezifischen Eigenschaften ist Wasserstoffperoxid eine vielfältig angewandte Chemikalie. So findet es als Oxidationsmittel in nasschemischen Prozessen zur Aufarbeitung von Lithiumionenbatterien und Hartmetallen Verwendung. Jedoch bildet die Selbstzersetzung in Wasser und Sauerstoff ein seit seiner Entdeckung bekanntes Phänomen. Das Ziel dieser Arbeit liegt daher in der Untersuchung der Zersetzung des Peroxids in Abhängigkeit von der Kupfer-, Nickel-, Cobalt- und Lithium-Ionenkonzentration, des pH-Wertes und der Ausgangsmengen an  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Aufgrund der komplexen Vorgänge bei der Laugung unterschiedlicher Reststoffe stellt eine exakte Vorhersage von Zersetzungsreaktionen eine Herausforderung dar. Erschwert wird dies zusätzlich, da jede chemische Verbindung eines Elements (z.B. Oxid, Hydroxid) eine andere Wirksamkeit als Katalysator besitzt. Aus diesem Grund sind Einzeluntersuchungen der Einflussfaktoren auf die Zersetzung von entscheidender Bedeutung.

Die im Zuge der Literaturrecherche ermittelten Daten decken sich vielfach mit den Resultaten der experimentellen Ergebnisse. Ein niedriger pH-Wert wirkt sich positiv auf die Stabilität des Wasserstoffperoxids aus, welches selbst eine schwache Säure darstellt. Generell führt eine niedrige Ionenkonzentration zu einer positiven Beeinflussung des Restgehalts an  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sodass eine Verdünnung der Lösungen auf unter 0,2 g/l empfehlenswert erscheint. Kupferionen wirken dabei als besonders starker Katalysator und sollten im Idealfall nicht mit Wasserstoffperoxid in Kontakt gebracht werden. Eine Vorabscheidung dieses Elements kann hierbei sinnvoll sein. Die Ergebnisse der praktischen Untersuchungen der nickelhaltigen Lösungen zeigen keinerlei Wirkung von Nickel als Katalysator. Dies deckt sich mit den in der Literatur ermittelten Werten, auch wenn die Nähe zu Eisen andere Rückschlüsse vermuten ließe.

Eine besonders starke katalytische Wirkung geht weder von Cobalt noch von Lithium aus, auch wenn es zu Verlusten an  $\text{H}_2\text{O}_2$  kommt. Jedoch wirkt Lithium stärker als bislang angenommen, zudem besteht anscheinend eine Wechselwirkung mit Kupfer. In Kombination verstärken sie gegenseitig ihren Einfluss auf die Zersetzungstendenz. Um dies bestätigen zu können, sind jedoch weiterführende Studien in diese Richtung notwendig. Eine interessante Auswirkung zeigt die Höhe der Anfangskonzentration von Wasserstoffperoxid. Je mehr  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu Beginn in der Lösung vorhanden ist, umso geringer sind die Zersetzungstendenzen. Das liegt vermutlich an der damit einhergehenden erhöhten Menge an eingebrachten



Stabilisatoren. Dieser verringert die Wirkung der Katalysatorionen. Weitere Untersuchungen sind erforderlich, um die Interaktion der anderen in Lösung befindlichen Elemente und den Stabilisatoren zu ermitteln. Zudem erfasst diese Arbeit lediglich gelöste Substanzen, metallische Partikel und ausgefallene Reaktionsprodukte, welche im Zuge der einzelnen Verfahren auftreten können, finden keine Beachtung. Durch die Vielzahl an Prozessrouten gestaltet sich eine einheitliche Aussage als entsprechende Herausforderung. Um den Laugungsgrad überwachen zu können, bietet sich eine Echtzeiterfassung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration oder des Oxidationspotenzials der Lösung an. Damit keine wertvollen Reststoffe verloren gehen und Umweltvorschriften eingehalten werden, scheint zudem eine Analyse der Rückstände zweckmäßig.

## 10 Literaturverzeichnis

- [1] Bohnet M. und F. Ullmann (Hg.): Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, Band 6. Wiley-VCH, Weinheim (2003).
- [2] Schumb, W. C., Charles N. Satterfield und Ralph L. Wentworth: Hydrogen peroxide, Reinhold Pub.Corp., United States (1955).
- [3] Ebner T. et al.: Ausgangsbedingungen und Verfahren für das Recycling von Wolframkarbid-Verbundwerkstoffen. Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft, 69 (2017), 482–494.
- [4] Angerer T., S. Luidold und H. Antrekowitsch: Technologien zum Recycling von Hartmetallschrotten (Teil 1). World of Metallurgy - ERZMETALL, 64 (2011), 6–15.
- [5] Korthauer R. (Hg.): Handbuch Lithium-Ionen-Batterien. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l. (2013).
- [6] Fröhlich P. und T. Lorenz: Wertmetalle - Gewinnungsverfahren, aktuelle Trends und Recyclingstrategien. Angewandte Chemie, 129 (2017), 2586–2624.
- [7] Zheng X. et al.: A Mini-Review on Metal Recycling from Spent Lithium Ion Batteries. Engineering, 4 (2018), 361–370.
- [8] Stelter M.: Schlussbericht zum Verbundvorhaben "Recycling von Nickel/Cobalt/Molybdän- und Vanadium/Wolfram/Molybdän-Katalysatoren" ; Laufzeit des Vorhabens: 01.09.2004 - 31.12.2007 ; Teilvorhaben 1 (2007).
- [9] Knorre H. et al.: 0265736 A2 – Verfahren zur Laugung von Edelmetallen mit einer cyanidhaltigen Laugungslösung und Wasserstoffperoxid - European Patent Office - EP 0358004 A2.
- [10] Harald Andrleit, Harald Elsner, Torsten Graupner, Doris Homberg-Heumann, Dieter Huy: Deutschland – Rohstoffsituation 2017 (Zugriff: 28.10.2019).
- [11] Ina Meyer, Mark Sommer, Kurt Kratena, Maria Tesar, Christian Neubauer: Volkswirtschaftliche Effekte durch Recycling ausgewählter Altstoffe und Abfälle (Zugriff: 30.12.2019).
- [12] Meshram P., B. D. Pandey und T. R. Mankhand: Hydrometallurgical processing of spent lithium ion batteries (LIBs) in the presence of a reducing agent with emphasis on kinetics of leaching. Chemical Engineering Journal, 281 (2015), 418–427.

- 
- [13] Kang J. et al.: Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272. *Hydrometallurgy*, 100 (2010), 168–171.
- [14] Kolaska H. (Hg.): *Pulvermetallurgie - Kompetenz und Perspektive*. Heimdall Verl., Witten (2006).
- [15] Klocke F.: *Schneidstoffe und Werkzeuge*. In: Klocke, F. (Hg.): *Fertigungsverfahren 1. Zerspanung mit geometrisch bestimmter Schneide*. Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg, 113–228.
- [16] Kerschbaumer C.: *Process development for the recycling of oil and gas drilling tools*, Dissertation, University of Leoben (2018).
- [17] Palladium- und Gold-Palladium-Katalysatoren für die Direktsynthese von Wasserstoffperoxid - Edwards - 2008 - *Angewandte Chemie* - Wiley Online Library. Internet: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ange.200802818> (Zugriff: 02.09.2019).
- [18] Obendrauf V.: Mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zur „Elephant’s Toothpaste“. *Chemie in Labor und Biotechnik* (2010), 12–27.
- [19] Zhang B. et al.: Kinetics of Uranium Extraction from Uranium Tailings by Oxidative Leaching. *JOM*, 68 (2016), 1990–2001.
- [20] Mini Tab Support: Phases of a designed experiment. Internet: <https://support.minitab.com/de-de/minitab/18/getting-started/designing-an-experiment/> (Zugriff: 22.11.2019).
- [21] UMETRICS AB: *Design of experiments*. Umetrics Academy, Umea (2008).
- [22] By Sartorius Stedim Data Analytics: *MODDE\_12\_User\_Guide*, Umea (2017).
- [23] Jander G. et al.: *Maßanalyse*. de Gruyter, Berlin (1986).
- [24] examio GmbH: *Säure-Base-Titration - Anorganische Chemie*. Internet: <https://www.abiweb.de/anorganische-chemie/donator-akzeptor-prinzip/saeure-base-chemie/saeure-base-titration.html> (Zugriff: 26.11.2019).
- [25] Atkins P. W. und L. Jones: *Chemie - einfach alles*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2006).

# 11 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Methoden und Prozesse für das Recycling von Lithiumionenbatterien [7] .....	6
Abbildung 2:	Importe und Exporte von Wolframkarbid im Jahr 2011 [3] .....	8
Abbildung 3:	Aufbau von Hartmetallen mit gleicher WC-Korngröße jedoch unterschiedlich hohen Binderanteilen [3] .....	9
Abbildung 4:	Grenzbereich zwischen gelaugtem und ungelaugetem Hartmetall [3] .....	12
Abbildung 5:	Ein Überblick des Periodensystems und der Wirkung der Elemente und ihrer Verbindungen als Katalysator auf die Disproportionierung von $\text{H}_2\text{O}_2$ [2] .....	16
Abbildung 6:	Verlauf der Titration von Cobaltsulfat mit einer Base mit und ohne $\text{H}_2\text{O}_2$ [2] .....	18
Abbildung 7:	Zersetzungsrate von Wasserstoffperoxid unterschiedlicher Konzentrationen in Abhängigkeit vom pH-Wert bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ [2] .....	20
Abbildung 8:	Einfluss des pH-Wertes auf die Zersetzungsrate von 90 %-igem $\text{H}_2\text{O}_2$ mit $0,3\text{ ppm Fe}^{3+}$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ [2] .....	21
Abbildung 9:	Einfluss des pH-Wertes auf die Zersetzungsrate einer mit $0,2\text{ ppm Pb}^{2+}$ verunreinigten 90 %-igen Wasserstoffperoxidlösung bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ [2] .....	21
Abbildung 10:	Laugungsgrade für HDM-Katalysatoren, mit und ohne Zusatz von $\text{H}_2\text{O}_2$ , schraffiert dargestellt sind die Anteile an Vanadium, welches bereits im Laugungsschritt als $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ausgefallen ist [8] .....	23
Abbildung 11:	Abhängigkeit des Laugungsgrades von der zugegebenen $\text{H}_2\text{O}_2$ -Menge, bei einer Dauer von 1 h [8] .....	24
Abbildung 12:	Graphische Darstellung des CCF-Modells mit drei Variablen [21] .....	27
Abbildung 13:	Überblick des Versuchsablaufs bei der Bestimmung der Einflussparameter auf die Zersetzung von Wasserstoffperoxid .....	30
Abbildung 14:	Apparativer Aufbau einer Titration [24] .....	34
Abbildung 15:	Darstellung des Versuchsaufbaus für die Titration mit Kaliumpermanganat .....	42
Abbildung 16:	Darstellung des „Summary of Fit“-Diagramms für die Screeningserie .....	44
Abbildung 17:	Verbleibendes Wasserstoffperoxid in Prozent in Abhängigkeit von den Metallionenkonzentrationen bei einem pH-Wert von 3 und einer Ausgangskonzentration von $1,5\text{ mol/l H}_2\text{O}_2$ .....	45
Abbildung 18:	Verbleibendes Wasserstoffperoxid in Prozent in Abhängigkeit von den Metallionenkonzentrationen bei einem pH-Wert von 3 und einer Ausgangskonzentration von $1,5\text{ mol/l H}_2\text{O}_2$ .....	46

---

Abbildung 19:	Einfluss des Metallgehalts auf den Restgehalt in Prozent an Wasserstoffperoxid am Tag 1, mit einer Ionenkonzentration von jeweils 0,5 g/l an Cu, Co, Ni und Li, einem pH-Wert von 3 und einer Anfangskonzentration von 1,5 mol/l $H_2O_2$ .....	47
Abbildung 20:	Einfluss des Metallgehalts auf den Restgehalt in Prozent an Wasserstoffperoxid am Tag 8, mit einer Ionenkonzentration von jeweils 0,5 g/l an Cu, Co, Ni und Li, einem pH-Wert von 3 und einer Anfangskonzentration von 1,5 mol/l $H_2O_2$ .....	48
Abbildung 21:	Darstellung des „Summary of Fit“-Diagramms für die Detailuntersuchung...	49
Abbildung 22:	Verbleibendes Wasserstoffperoxid in Prozent in Abhängigkeit von den einzelnen Parametern am ersten Tag.....	50
Abbildung 23:	Verbleibendes Wasserstoffperoxid in Prozent in Abhängigkeit von den einzelnen Parametern am Tag 8 .....	51
Abbildung 24:	Diagramme für das verbleibende Wasserstoffperoxid am Tag 8, mit konstant gehaltenen Faktoren ( $c_{H_2O_2} = 1,5$ mol/l, $c_{Li} = 0,5$ g/l, $c_{Co} = 0,5$ g/l, pH = 3) .....	52
Abbildung 25:	Verbleibendes Wasserstoffperoxid in Prozent in Abhängigkeit von den Metallionenkonzentrationen bei einem pH-Wert von 3 und einer Ausgangskonzentration von 1,5 mol/l $H_2O_2$ .....	66
Abbildung 26:	Verbleibendes Wasserstoffperoxid in Prozent in Abhängigkeit von den Metallionenkonzentrationen bei einem pH-Wert von 3 und einer Ausgangskonzentration von 1,5 mol/l $H_2O_2$ .....	67
Abbildung 27:	Verbleibendes Wasserstoffperoxid in Prozent in Abhängigkeit von den Metallionenkonzentrationen bei einem pH-Wert von 3 und einer Ausgangskonzentration von 1,5 mol/l $H_2O_2$ .....	68
Abbildung 28:	Verbleibendes Wasserstoffperoxid in Prozent in Abhängigkeit von den Metallionenkonzentrationen bei einem pH-Wert von 3 und einer Ausgangskonzentration von 1,5 mol/l $H_2O_2$ .....	69

---

## 12 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Gefahrenstoffe in Lithiumionenbatterien [7] .....	6
Tabelle 2:	Physikalische Konstanten von Wasserstoffperoxid und Wasser [1] .....	14
Tabelle 3:	Physikalische Eigenschaften von wässrigen Wasserstoffperoxidlösungen [1].....	14
Tabelle 4:	Zusammensetzung der Lösungen 1–27 der Screeningserie .....	31
Tabelle 5:	Zusammensetzung der Lösungen 1–27 der zweiten Detailuntersuchungen.....	32
Tabelle 6:	Einwaage der Screeningserie.....	64
Tabelle 7:	Einwaage der Detailuntersuchung .....	65

## 13 Anhang A

Dem Anhang sind weiterführende und ergänzende Daten sowie Informationen zu der vorliegenden Arbeit zu entnehmen:

- Allgemeine Anwendung von Wasserstoffperoxid
- Tabellen der Chemikalienmengen
- Weitere Ergebnisse

### 13.1 Allgemeine Anwendungen von Wasserstoffperoxid

Wie bereits eingangs beschrieben, findet Wasserstoffperoxid in einer Vielzahl von Prozessen Anwendung. Das Hauptargument jeglicher Verwendung ist der Vorteil bei einem Überschuss rasch und rückstandlos in Wasser und Sauerstoff zu zerfallen. Einen wesentlichen Großabnehmer stellt die Zellstoff- und Papierindustrie dar, in welcher es als Bleichmittel die nunmehr verbotenen chlorhaltigen Chemikalien ersetzt. Hierbei entstehen bei der Oxidation der störenden Lignin-Bausteine keine die Umwelt belastenden Nebenprodukte. Mittels des Deinking-Prozesses und der anschließenden Bleichung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird eine Wiederverwertung eines Großteils des anfallenden Altpapiers erst ermöglicht. Neben Zellstoffen werden auch verschiedenste natürliche und synthetische Fasern und Haare mit Wasserstoffperoxid aufgehellt, dies geschieht stets in alkalischer Lösung, da sich hierbei das für die Reaktion benötigte hochreaktive Perhydroxylanion laut Gleichung (31) bildet. Aus diesem kann zusätzlich atomarer Sauerstoff entstehen (32). [1, 18]



In den letzten Jahren entstand ein zusätzlicher Bedarf durch die innovative Produktion von Propylenoxid mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  nach dem HPPO-Verfahren, welches in großen Mengen bei der Herstellung von Kunststoffen, wie Polyurethan und Polyester, als Ausgangsstoff dient. Hierbei treiben besonders die Wachstumsmärkte für die Textilindustrie in Asien die Nachfrage an. Ebenfalls ist es ein seit langem bekanntes Desinfektionsmittel, es ist zytotoxisch und tötet verlässlich eine Vielzahl von Mikroorganismen ab. Immer häufiger kommt es im Bereich von Abfüllanlagen für Getränke zum Einsatz, da die hier verwendeten PET-Flaschen und Tetra-Pak-Gebinde mit ihrem Papier-Alufolien-Kunststoff-Schichtsystem für eine thermische Sterilisation nicht in Frage kommen. [2, 18]

## 13.2 Tabellen der Chemikalienmengen

Tabelle 6: Einwaage der Screeningserie

Exp Nr.	pH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Säure verd.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%	Cobalt	Nickel	Lithium	Kupfer
		[mol/l]	[ml]	[ml]	[g]	[g]	[g]	[g]
1	3	1,5	5	15	0	0	0	0
2	3	1,5	5	15	0	0	0	0,393
3	3	1,5	5	15	0	0,448	0	0
4	3	1,5	5	15	0	0,448	0	0,393
5	3	1,5	5	15	0,477	0	0	0
6	3	1,5	5	15	0,477	0	0	0,393
7	3	1,5	5	15	0,477	0,448	0	0
8	3	1,5	5	15	0,477	0,448	0	0,393
9	3	1,5	5	15	0	0	1,843	0
10	3	1,5	5	15	0	0	1,843	0,393
11	3	1,5	5	15	0	0,448	1,843	0
12	3	1,5	5	15	0	0,448	1,843	0,393
13	3	1,5	5	15	0,477	0	1,843	0
14	3	1,5	5	15	0,477	0	1,843	0,393
15	3	1,5	5	15	0,477	0,448	1,843	0
16	3	1,5	5	15	0,477	0,448	1,843	0,393
17	3	1,5	5	15	0,238	0,224	0,922	0,196
18	3	1,5	5	15	0,238	0,224	0,922	0,196
19	3	1,5	5	15	0,238	0,224	0,922	0,196
20	3	1,5	5	15	0,238	0	0,922	0
21	3	1,5	5	15	0,238	0,224	0,922	0,393
22	3	1,5	5	15	0,238	0	0,922	0,196
23	3	1,5	5	15	0,238	0,448	0,922	0,196
24	3	1,5	5	15	0	0,224	0,922	0,196
25	3	1,5	5	15	0,477	0,224	0,922	0,196
26	3	1,5	5	15	0,238	0,224	0	0,196
27	3	1,5	5	15	0,238	0,224	1,843	0,196



Tabelle 7: Einwaage der Detailuntersuchung

Exp. Nr.	pH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Lsg-zur pH Einstellung	Säure verdünnt	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%	Cobalt	Lithium
		[mol/l]	[mol/l]	[ml]	[ml]	[g]	[g]
N1	1	0,5	1	9	5	0,000	0,000
N2	5	0,5	0,001	0,5	5	0,000	0,000
N3	1	0,5	1	9	5	0,294	0,000
N4	5	0,5	0,001	0,5	5	0,294	0,000
N5	1	0,5	1	9	5	0,000	1,843
N6	5	0,5	0,001	0,5	5	0,000	1,843
N7	1	0,5	1	9	5	0,294	1,843
N8	5	0,5	0,001	0,5	5	0,294	1,843
N9	3	0,5	0,01	5	5	0,147	0,922
N10	1	1,5	1	9	15	0,147	0,922
N11	5	1,5	0,001	0,5	15	0,147	0,922
N12	3	1,5	0,01	5	15	0,000	0,922
N13	3	1,5	0,01	5	15	0,294	0,922
N14	3	1,5	0,01	5	15	0,147	0,000
N15	3	1,5	0,01	5	15	0,147	1,843
N16	3	1,5	0,01	5	15	0,147	0,922
N17	3	1,5	0,01	5	15	0,147	0,922
N18	3	1,5	0,01	5	15	0,147	0,922
N19	1	2,5	1	9	26	0,000	0,000
N20	5	2,5	0,001	0,5	26	0,000	0,000
N21	1	2,5	1	9	26	0,294	0,000
N22	5	2,5	0,001	0,5	26	0,294	0,000
N23	1	2,5	1	9	26	0,000	1,843
N24	5	2,5	0,001	0,5	26	0,000	1,843
N25	1	2,5	1	9	26	0,294	1,843
N26	5	2,5	0,001	0,5	26	0,294	1,843
N27	3	2,5	0,01	5	26	0,147	0,922

### 13.3 Weitere Ergebnisse der Screeningserie

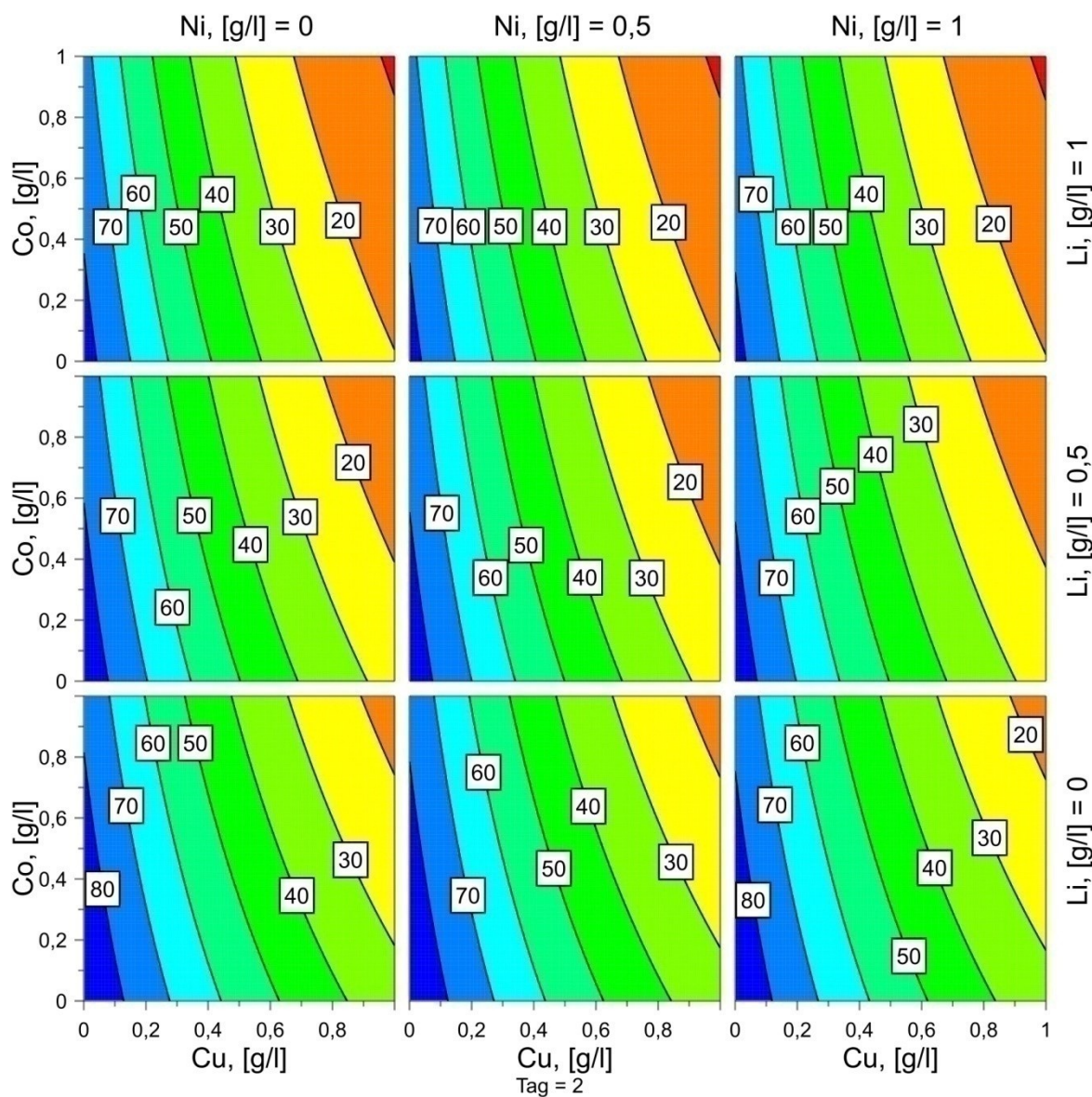


Abbildung 25: Verbleibendes Wasserstoffperoxid in Prozent in Abhängigkeit von den Metallionenkonzentrationen bei einem pH-Wert von 3 und einer Ausgangskonzentration von 1,5 mol/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  am Tag 2

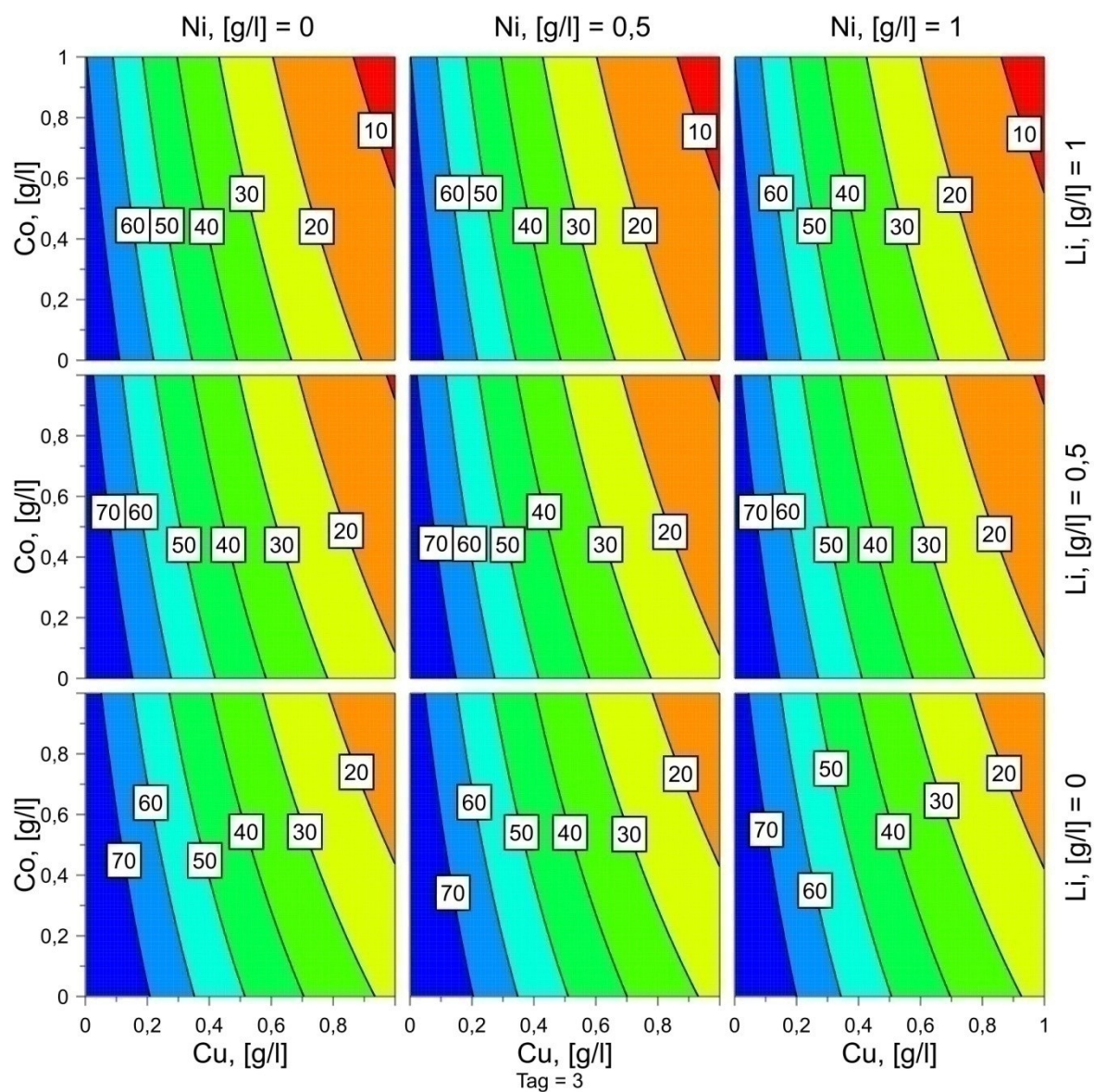


Abbildung 26: Verbleibendes Wasserstoffperoxid in Prozent in Abhängigkeit von den Metallionenkonzentrationen bei einem pH-Wert von 3 und einer Ausgangskonzentration von 1,5 mol/l  $H_2O_2$  am Tag 3

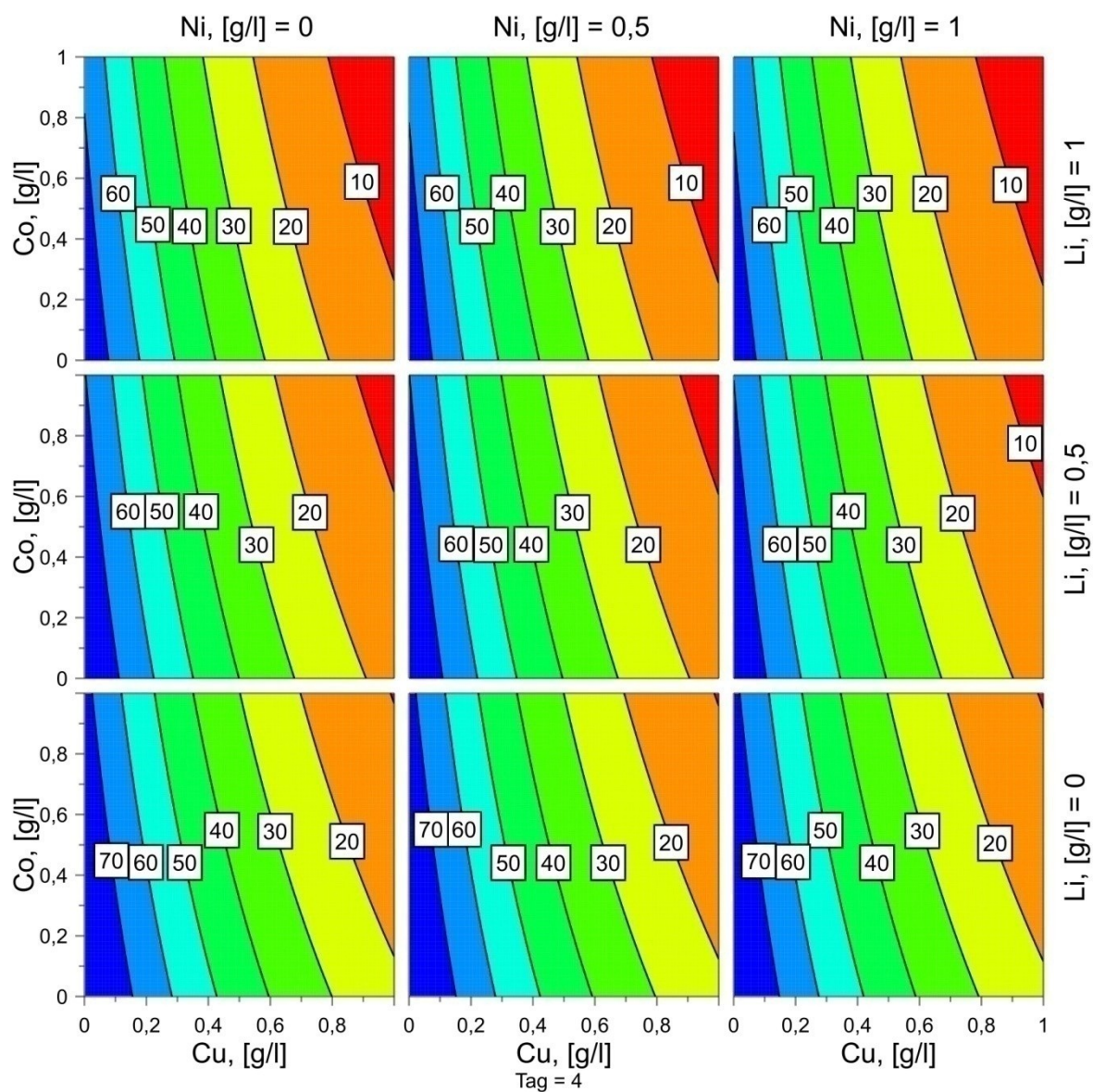


Abbildung 27: Verbleibendes Wasserstoffperoxid in Prozent in Abhängigkeit von den Metallionenkonzentrationen bei einem pH-Wert von 3 und einer Ausgangskonzentration von 1,5 mol/l  $H_2O_2$  am Tag 4

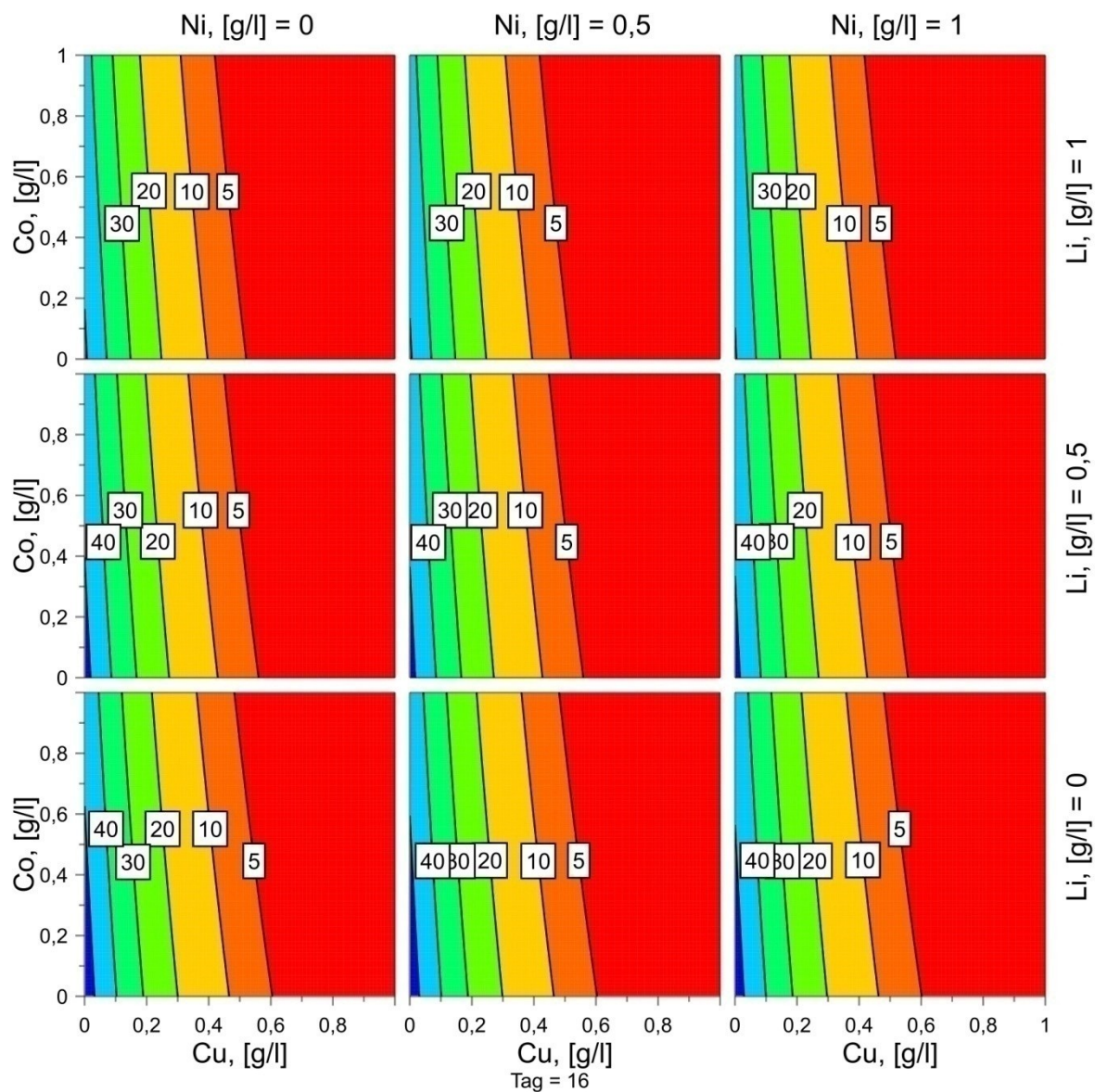


Abbildung 28: Verbleibendes Wasserstoffperoxid in Prozent in Abhängigkeit von den Metallionenkonzentrationen bei einem pH-Wert von 3 und einer Ausgangskonzentration von 1,5 mol/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  am Tag 16