
Entfernung von Selen- und Antimon-Spezies aus wässrigen Lösungen mit Hilfe schwach basischer Anionenaustauscher

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik der
Universität Fridericiana Karlsruhe (TH)
vorgelegte

DISSERTATION

von

MSc. Mercy Sughey Dzul Erosa

geboren am 20. September 1976 in Valladolid, Yucatán, Mexiko

Referent: Prof. Dr.-Ing. habil. W. H. Höll

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. K. Schaber

Tag des Kolloquiums: 31. Juli 2008

Entfernung von Selen- und Antimon- Spezies aus wässrigen Lösungen mit Hilfe schwach basischer Anionenaustauscher

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Technische Chemie, Bereich Wasser-Geotechnologie des Forschungszentrums Karlsruhe.

Bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. W. H. Höll für die Aufgabenstellung und die gute Betreuung.

Mein besonderer Dank gilt Frau B. Kiehling für die stets zuverlässigen AAS-HG-Messungen, sowie allen anderen Mitarbeitern für die immer freundliche Unterstützung.

Mein besonderer Dank gilt auch Herrn. M. Riegel und Herrn J. Becker für die umfassende Fachunterstützung.

Ich bedanke mich bei dem „Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD)“ für das Stipendium während der Zeit Oktober 2002 bis März 2006 und bei „El Consejo Nacional de Ciencia y Tecnologia (CONACYT)“ für das Stipendium während der Zeit Juli 2003 bis Juni 2007.

A mis amigos les agradezco mucho su apoyo y compañía durante estos 5 años, especialmente a Caro, Michela, Ivana y Karen. A mi familia por su apoyo incondicional, por la motivación y por todo aquello que han hecho por mí. A mi hijo y a mi marido por su paciencia y amor durante este tiempo.

Zusammenfassung

Selen und Antimon-Spezies kommen in verschiedenen Abwässern in Konzentrationen vor, die eine Entfernung zur Einhaltung gesetzlicher Anforderungen, behördlicher Auflagen oder allein aus Gründen des vorsorgenden Umweltschutzes erforderlich machen. Ziel der Arbeit war es daher, die Entfernung von Selen- und Antimonspezies aus Wässern zu untersuchen. Hierzu sollten schwach basische Anionenaustauscher zum Einsatz kommen. Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden die kommerziell erhältlichen und strukturell stark unterschiedlichen Harze DUOLITE A7 und AMBERLITE IRA-67 herangezogen.

Anhand von Laborversuchen wurde zunächst die Gleichgewichtslage der Sorption von Se(IV), Se(VI), Sb(III) und Sb(V) in verschiedenen Konzentrationsbereichen in Anwesenheit von Chlorid und Nitrat untersucht. Für beide Austauscher wurde die Gleichgewichtslage sowohl binärer (Se(IV)/NO₃⁻, Se(VI)/NO₃⁻), als auch ternärer (Se(IV)/Cl⁻/NO₃⁻, Se(VI)/Cl⁻/NO₃⁻ und Sb(V)/Cl⁻/NO₃⁻) und quaternärer Systeme (Se(IV)/Se(VI)/Cl⁻/NO₃⁻) ermittelt.

Zur Modellierung der Systeme wurde die Theorie der Oberflächenkomplexbildung verwendet. Aus den experimentellen ermittelten Gleichgewichtsdaten der binären Systeme wurden die Oberflächenkomplexbildungsparameter abgeleitet und mit deren Hilfe sowohl die binären als auch die ternären und quaternären Gleichgewichte berechnet. Sowohl für binäre als auch ternäre und quaternäre Systeme zeigten die berechneten und die experimentellen Isothermen eine gute Übereinstimmung.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Kinetik der Sorption von Selen und Antimon-Spezies an DUOLITE A7 und AMBERLITE IRA-67 untersucht. Die Versuche zur Sorption von Selen und Antimon wurden im Spurenbereich (1 mg/l) in Anwesenheit von vergleichsweise hohen Konzentrationen von Chlorid und Nitrat durchgeführt. Im Rahmen der Arbeiten wurde der Einfluss der hydrodynamischen Bedingungen und der Partikelgrösse untersucht.

Zur Modellierung der Sorptionskinetik wurden Ansätze für gewöhnliche Filmdiffusion und Partikeldiffusion für Einzelstoffe verwendet. Das Shrinking-Core-Modell wurde für die Berechnungen effektiver Diffusionskoeffizienten \overline{D}_{eff} verwendet. Die Berechnungen zeigten, dass die Filmdiffusion eine grosse Rolle in dem gesamten Sorptionsprozess spielt, besonderes bei Systemen mit Se(VI)-Spezies.

Im dritten Teil der Arbeit wurden Filterversuche im Labormassstab für die Systeme Se(IV)/Se(VI)/NO₃⁻ und Sb(III)/Sb(V)/Cl⁻/NO₃⁻ bei Selen- und Antimongesamtkonzentrationen von 1 mg/l an DUOLITE A7 und AMBERLITE IRA-67 durchgeführt. Für beide Austauscher

zeigte sich, dass die Spezies mit höherer Oxidationsstufe besser sorbiert werden als die mit niedrigerer Stufe. Auf Grund der Konkurrenzsorption der Anionen NO_3^- und Cl^- sind die Eliminationsleistungen jedoch teilweise gering. Über die Regeneration mit HCl lassen sich die sorbierten Se- und Sb-Spezies weitgehend wieder von den Austauschern verdrängen.

Summary

Selenium and antimony species occur in different wastewaters in concentrations which require their elimination to meet legal or administrative regulations or simply for protection of the environment. It was, therefore, the objective of this thesis to study the elimination of selenium and antimony species from waters. For this purpose, weakly basic anion exchangers were to be applied. For the investigations of this thesis the structurally strongly different commercially available resins DUOLITE A7 und AMBERLITE IRA-67 were applied.

In the first part equilibria of the sorption of Se(IV), Se(VI), Sb(III) and Sb(V) at different initial concentrations and in presence of chloride and nitrate were investigated. The experiments were carried out with both constant liquid phase composition / variable amounts of mass of sorbent and constant mass of sorbent / variable initial concentration of liquid phase, respectively. For both anion exchangers the sorption of binary (Se(IV)/NO₃⁻, Se(VI)/NO₃⁻), ternary (Se(IV)/Cl⁻/NO₃⁻, Se(VI)/Cl⁻/NO₃⁻ and Sb(V)/Cl⁻/NO₃⁻), and quaternary (Se(IV)/Se(VI)/Cl⁻/NO₃⁻) systems were investigated.

For evaluation and description of equilibria the surface complexation model was applied. Binary equilibria were described by means of the generalised separation factor. By applying this concept ternary and quaternary equilibria can be predicted from equilibrium parameters deduced from binary systems. The agreement between the theoretically calculated and the experimentally obtained isotherms for DUOLITE A7 and AMBERLITE IRA-67 demonstrated that the sorption of selenium and antimony from binary, ternary, and quaternary systems are satisfactorily described by this model.

In the second part of this work the sorption kinetics of selenium and antimony-species onto DUOLITE A7 and AMBERLITE IRA-67 was studied. The kinetics experiments were carried out in systems with small concentrations of selenium and antimony (1 mg/l) in the presence of large excess quantities of chloride and nitrate. The influence of particle size and hydrodynamic conditions was investigated. Furthermore, interruption test were carried out to identify the rate-controlling diffusion mechanism.

For theoretical description of the kinetics, simplified approaches for single component were used to model the external and the intraparticle diffusion. The Shrinking-Core model was used for determination of effective diffusion coefficients ($\overline{D_{eff}}$). The evaluation of the kinetic data showed that for a long period from the beginning of the experiments the sorption kinetics is controlled by external diffusion, especially the uptake of Se(VI) species.

Columns experiments for sorption of Se(IV)/Se(VI)/NO₃⁻ and Sb(III)/Sb(V)/Cl⁻/NO₃⁻ onto DUOLITE A7 und AMBERLITE IRA-67 were carried out in the laboratory scale with solutions with initial selenium or antimony concentrations of 1 mg/l. The results with the two anion exchangers showed that the species with higher oxidation state are better sorbed than the species with lower oxidation state. Due to the competition of chloride and nitrate for the functional groups are the sorption capacities for selenium and antimony low.

Regeneration of the resins and the elution of selenium or antimony-species can be carried out using HCl.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	iii
Summary	v
Inhaltsverzeichnis	vii
Abbildungsverzeichnis	x
Tabellensverzeichnis	xvii
1 Einleitung	
1.1 Antimon: Vorkommen, Verwendung, Antimon im Wässern, Antimonentfernung	1
1.1.1 Vorkommen von Antimon	1
1.1.2 Verwendung von Antimon	1
1.1.3 Antimon in Wasser und Abwasser	1
1.1.4 Antimonentfernung	3
1.2 Selen: Vorkommen, Verwendung, Selen im Wässern, Selenentfernung	8
1.2.1 Vorkommen von Selen	8
1.2.2 Verwendung von Selen	8
1.2.3 Selen in Wasser und Abwasser	8
1.2.4 Selenentfernung	10
1.3 Zielsetzung der Arbeit	13
2 Chemische Grundlagen	
2.1 Oxidationsstufe von Antimon	15
2.2 Speciation von Antimon im Wässriger Lösung	15
2.2.1 Antimon(III)	15
2.2.2 Antimon(V)	16
2.2.3 Redoxreaktionen von Antimon	17
2.3 Oxidationsstufe von Selen	18
2.4 Speciation von Selen im wässriger Lösung	18
2.4.1 Selen(IV) und Selen(VI)	18
2.4.2 Redoxreaktionen von Selen	19
3 Grundlagen des Ionenaustauschs an schwach basischen Austauschern	
3.1 Allgemeines	21
3.2 Funktionelle Gruppen	22
3.3 Dissoziationsverhalten	22
3.4 Selektivität	23
3.5 Technische Anwendung	24

4 Theoretische Grundlagen

4.1 Gleichgewicht der Sorption	26
4.1.1 Beschreibung mit Hilfe von Verteilungskoeffizienten	26
4.1.2 Beschreibung mit Hilfe von Trennfaktoren	26
4.1.3 Beschreibung nach Langmuir	27
4.1.4 Theorie der Oberflächenkomplexbildung	28
4.1.4.1 Allgemeine Grundlagen	28
4.1.4.2 Mathematische Beschreibung der Gleichgewichtslage	29
4.1.4.3 Anwendung auf binäre Systeme	30
4.1.4.4 Anwendung auf Mehrkomponentensysteme	33
4.2 Kinetik der Sorption	35
4.2.1 Teilschritte	35
4.2.2 Mathematische Ansätze zur Beschreibung der Diffusion	36
4.3 Durchbruchverhalten in Sorptionsfiltern	38
4.3.1 Grundlagen	38

5 Experimenteller Teil

5.1 Überblick	41
5.2 Chemikalien	42
5.3 Verwendete Ionenaustauscherharze	42
5.4 Vorbehandlung der Harze	43
5.5 Charakterisierung der Partikeleigenschaften	43
5.5.1 Partikelgrößenverteilung	43
5.6 Experimentelle Methoden	44
5.6.1 Versuche zur Sorption von Selen und Antimon	44
5.6.2 Versuche zur Sorptionskinetik	45
5.6.3 Filterversuche im Laboratoriumsmassstab	46
5.7 Analytik und Methode	47
5.7.1 Messung des pH-Wertes	47
5.7.2 Ionenchromatographie	47
5.7.3 Atomabsorptionsspektroskopie mit Hydrid Generation	47
5.7.3.1 Antimon- und Selenbestimmung	48

6 Versuchergebnisse und Diskussion des Sorptionsgleichgewichts

6.1 pH-Abhängigkeit der Sorption von Selen und Antimon an DUOLITE A7	50
6.2 pH-Abhängigkeit der Sorption von Selen und Antimon an AMBERLITE IRA-67	51
6.3 Ermittlung der Gleichgewichts-Parameter	53
6.3.1 Ergebnisse an DUOLITE A7	56
6.3.1.1 Systeme mit zwei Anionenarten	56
6.3.1.2 Systeme mit drei Anionenarten	57
6.3.2 Ergebnisse an AMBERLITE IRA-67	63

6.3.2.1 Systeme mit zwei Anionenarten	63
6.3.2.2 Systeme mit drei Anionenarten	64
6.4 Vergleich berechneter und experimentell ermittelter Gleichgewichts-beladungen in Abhängigkeit des pH-Wertes	66
6.4.1 Ergebnisse an DUOLITE A7	66
6.4.2 Ergebnisse an AMBERLITE IRA-67	69
6.5 Fazit der Ergebnisse der Gleichgewichtsversuche	71
7 Versuchsergebnisse und Diskussion der Sorptionskinetik	
7.1 Allgemeines	74
7.2 Identifizierung der Geschwindigkeit bestimmenden Mechanismus	74
7.2.1 Ergebnisse an DUOLITE A7	75
7.2.1.1 Einfluss der Rührgeschwindigkeit in der Sorption von $\text{Se(IV)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$, $\text{Se(VI)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$, Sb(III)/Cl^- und $\text{Sb(V)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$	75
7.2.1.2 Einfluss der Partikelgrösse in der Sorption von $\text{Se(IV)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$, $\text{Se(VI)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$, Sb(III)/Cl^- und $\text{Sb(V)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$	78
7.2.2 Ergebnisse von Unterbrechungstest an DUOLITE A7	81
7.3 Auswertung kinetischer Daten	84
7.3.1 Auswertung der kinetischen Daten der Sorption des Systems $\text{Se(IV)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ an DUOLITE A7	85
7.3.1.1 Auswertungen mittels der gewöhnlichen Ansätze für Filmdiffusion- und Partikeldiffusionsansätze	85
7.3.1.2 Auswertung mit Hilfe des Shrinking-Core-Ansatzes	87
7.3.2 Auswertung der kinetischen Daten der Sorption des Systems $\text{Se(VI)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ an DUOLITE A7	90
7.3.2.1 Auswertungen mittels der gewöhnlichen Ansätze für Filmdiffusion- und Partikeldiffusionsansätze	90
7.3.2.2 Auswertungen mit Hilfe des Shrinking-Core-Ansatzes	92
7.4 Fazit der Ergebnisse zur Sorptionskinetik	94
8 Versuchsergebnisse und Diskussion der Filterversuche	
8.1 Versuche im Laboratoriumsmassstab	98
8.1.1 Sorption von Selen und Antimon an DUOLITE A7	98
8.1.2 Sorption von Selen und Antimon an AMBERLITE IRA-67	100
8.1.3 Regeneration mit Salzsäure	101
8.2 Fazit der Ergebnisse der Filterversuche	103
9 Schlussfolgerungen	104
10 Literaturverzeichnis	107
Anhang	115

Abbildungsverzeichnis

2.1	Löslichkeitsdiagramm und Spezieskonzentrationen von Sb(III) in Gleichgewicht mit Sb ₂ O ₃	15
2.2	Verteilung der Sb(V)-Spezies in Abhängigkeit des pH-Wertes für I=0,1 mol/l und c(Sb(V))= 1 mg/l	16
2.3	pH-E _H - Diagramm des drei- und fünfwertigen Antimons in wässriger Lösung	17
2.4	Verteilungsdiagramm für die Anteile der Spezies der Selenigen Säure(H ₂ SeO ₃)	19
2.5	Verteilungsdiagramm für die Anteile der Spezies der Selen Säure (H ₂ SeO ₄)	19
2.6	pH-E _H - Diagramm des vier- und sechswertigen Selens in wässriger Lösung	20
3.1	Schematischer Aufbau von Ionenaustauschern	21
4.1	Trennfaktor für verschiedenen Isothermenverläufe	27
4.2	Modellvorstellung der Oberflächenkomplexbildung und Potentialverl auf als Funktion des Wandabstand	29
4.3	Sternschicht und diffuse Doppelschicht eines binäres Systems	31
4.4	Geometrische Interpretation der Gl. (4.20)	33
4.5	Phänomenologie des Stofftransport	35
4.6	Konzentrationsprofil und Arbeitsbereich in einer Filtersäule	38
4.7	Ideale und reale Durchbruchkurven	39
4.8	Durchbruchkurven eines binäres Adsorptivgemisches	39
4.9	Durchbruchkurven eines Dreikomponentensystems	40
5.1	Schematische Darstellung der Vorgehensweise bei den Untersuchungen	41
5.2	Struktureinheit (schematisch) eines Harzes mit Phenolformaldehyd-Matrix (links) und eines Harzes auf Acrylamid-DVB (rechts)	42
5.3	Korngrösseverteilung (Siebanalyse) des Austausches DUOLITE A7	44
5.4	Korngrösseverteilung (Siebanalyse) des Austausches AMBERLITE IRA-67	44
5.5	Flihekraftührer-Anordnung für die kinetischer Versuche	45
5.6	Darstellung der Versuchsvariationen zur Ermittlung der Sorptionskinetik	45
5.7	Versuchsanlage für die Filterversuche im Labormassstab	46
5.8	Schema der mit dem Hydridsystem gekoppelten Probenvorbehandlung zur Antimon- und Selenreduktion bei der Antimon- und Selenbestimmung	49
6.1	pH-Abhängigkeit der Sorption von Selen(IV) und Selen(VI) an DUOLITE A7 bei Selen(IV)- und Selen(VI)-Anfangskonzentrationen von jeweils 1 mg/l (1,27·10 ⁻⁰² mmol/l)	50
6.2	pH-Abhängigkeit der Sorption von Antimon(III) und Antimon(V) an DUOLITE A7 bei Antimon(III) und Antimon(V)-Anfangskonzentrationen von jeweils 1 mg/l (8,21·10 ⁻⁰³ mmol/l)	51
6.3	pH-Abhängigkeit der Sorption von Selen(IV) und Selen(VI) an AMBERLITE IRA-67 bei Selen(IV)- und Selen(VI)-Anfangskonzentrationen von jeweils 1 mg/l (1,27·10 ⁻⁰² mmol/l)	51

6.4	pH-Abhängigkeit der Sorption von Antimon(III) und Antimon(V) an AMBERLITE IRA-67 bei Antimon(III) und Antimon(V)-Anfangskonzentrationen von jeweils 1 mg/l ($8,21 \cdot 10^{-03}$ mmol/l)	52
6.5	Ableitung der Modellparameter des Systems $H^+/SeO_3^{2-}/NO_3^-$ für das Harz DUOLITE A7	56
6.6	Ableitung der Modellparameter des Systems $H^+/SeO_4^{2-}/NO_3^-$ bei 10 mg/l von Se(VI) für das Harz DUOLITE A7.	57
6.7	Ableitung der Modellparameter der Systeme $H^+/SeO_3^{2-}/NO_3^-$ und $H^+/SeO_4^{2-}/NO_3^-$ bei 1 mg/l von Se(IV) und bei 1 mg/l von Se(VI) für das Harz DUOLITE A7	60
6.8	Ableitung der Modellparameter des Systems $H^+/SeO_3^{2-}/SeO_4^{2-}/NO_3^-$ bei 1 mg/l und 10 mg/l von Se für das Harz DUOLITE A7	61
6.9	Ableitung der Modellparameter des Systems $H^+/Sb(OH)_6^-/Cl^-/NO_3^-$ bei 1 mg/l und 10 mg/l von Sb(V) für das Harz DUOLITE A7	62
6.10	Ableitung der Modellparameter des Systems $H^+/SeO_3^{2-}/NO_3^-$ bei 1 mg/l und 10 mg/l von Se(IV) für das Harz AMBERLITE IRA-67	63
6.11	Ableitung der Modellparameter des Systems $H^+/SeO_4^{2-}/NO_3^-$ bei 10 mg/l von Se(VI) für das Harz AMBERLITE IRA-67	64
6.12	Vergleich berechneter und experimenteller Gleichgewichtsbeladungen für das System $H^+/SeO_3^{2-}/NO_3^-$ bei 1 mg/l und 10 mg/l von Se(IV) an DUOLITE A7 (Anfangs-pH = 2,5)	67
6.13	Vergleich berechneter und experimenteller Gleichgewichtsbeladungen für das System $H^+/SeO_4^{2-}/NO_3^-$ bei 10 mg/l von Se(VI) an DUOLITE A7 (Anfangs-pH = 2,5)	67
6.14	Vergleich berechneter und experimenteller Gleichgewichtsbeladungen für das System $H^+/SeO_3^{2-}/Cl^-/NO_3^-$ bei 1 mg/l von Se(IV) an DUOLITE A7 (Anfangs-pH = 2,5)	68
6.15	Vergleich berechneter und experimenteller Gleichgewichtsbeladungen für das System $H^+/SeO_4^{2-}/Cl^-/NO_3^-$ bei 1 mg/l von Se(VI) an DUOLITE A7 (Anfangs-pH = 2,5)	68
6.16	Vergleich berechneter und experimenteller Gleichgewichtsbeladungen für das System $H^+/SeO_3^{2-}/SeO_4^{2-}/NO_3^-$ bei 1 mg/l von Se an DUOLITE A7 (Anfangs-pH = 2,5)	69
6.17	Vergleich berechneter und experimenteller Gleichgewichtsbeladungen für das System $H^+/SeO_3^{2-}/SeO_4^{2-}/NO_3^-$ bei 10 mg/l von Se an DUOLITE A7 (Anfangs-pH = 2,5)	69
6.18	Vergleich berechneter und experimenteller Gleichgewichtsbeladungen für das System $H^+/SeO_3^{2-}/NO_3^-$ bei 1 mg/l und 10 mg/l von Se(IV) an AMBERLITE IRA-67 (Anfangs-pH = 2,5)	70
6.19	Vergleich berechneter und experimenteller Gleichgewichtsbeladungen für das System $H^+/SeO_4^{2-}/NO_3^-$ bei 10 mg/l von Se(VI) an AMBERLITE IRA-67 (Anfangs-pH = 2,5)	70

6.20	Vergleich berechneter und experimenteller Gleichgewichtsbeladungen für das System $H^+/SeO_3^{2-}/Cl^-/NO_3^-$ bei 1 mg/l von Se(IV) an AMBERLITE IRA-67 (Anfangs-pH = 2,5)	70
6.21	Vergleich berechneter und experimenteller Gleichgewichtsbeladungen für das System $H^+/SeO_4^{2-}/Cl^-/NO_3^-$ bei 1 mg/l von Se(VI) an AMBERLITE IRA-67 (Anfangs-pH = 2,5)	71
7.1	Einfluss der Rührerdrehzahlen auf die Sorption von $Se(IV)/Cl^-/NO_3^-$ an DUOLITE A7 bei 200 rpm, 100 rpm und 50 rpm. Partikelgrösse: 0.80 mm. Lösungsvolumen: 2 l, Harzmenge: 6 g, $pH_0=2,8$	76
7.2	Einfluss der Rührerdrehzahlen auf die Sorption von $Se(VI)/Cl^-/NO_3^-$ an DUOLITE A7 bei 200 rpm, 100 rpm und 50 rpm. Partikelgrösse: 0.80 mm. Lösungsvolumen: 2 l, Harzmenge: 6 g, $pH_0=2,5$	76
7.3	Einfluss der Rührerdrehzahlen auf die Sorption von $Sb(III)/Cl^-$ an DUOLITE A7 bei 200 rpm, 100 rpm und 50 rpm. Partikelgrösse: 0.80 mm. Lösungsvolumen: 2 l, Harzmenge: 6 g, $pH_0=2,5$	77
7.4	Einfluss der Rührerdrehzahlen auf die Sorption von $Sb(V)/Cl^-/NO_3^-$ an DUOLITE A7 bei 200 rpm, 100 rpm und 50 rpm. Partikelgrösse: 0.80 mm. Lösungsvolumen: 2 l, Harzmenge: 6 g, $pH_0=2,5$	77
7.5	Einfluss der Partikelgrösse auf die Sorption von $Se(IV)/Cl^-/NO_3^-$ an DUOLITE A7 bei 0.8 mm, 0.5 mm und 0.36 mm. Rührerdrehzahl: 200 rpm. Lösungsvolumen: 2 l, Harzmenge: 6 g, $pH_0=2,8$	79
7.6	Einfluss der Partikelgrösse auf die Sorption von $Se(VI)/Cl^-/NO_3^-$ an DUOLITE A7 bei 0.8 mm, 0.5 mm und 0.36 mm. Rührerdrehzahl: 200 rpm. Lösungsvolumen: 2 l, Harzmenge: 6 g, $pH_0=2,5$	79
7.7	Einfluss der Partikelgrösse auf die Sorption von $Sb(III)/Cl^-$ an DUOLITE A7 bei 0.8 mm, 0.5 mm und 0.36 mm. Rührerdrehzahl: 200 rpm. Lösungsvolumen: 2 l, Harzmenge: 6 g, $pH_0=2,5$	80
7.8	Einfluss der Partikelgrösse auf die Sorption von $Sb(V)/Cl^-/NO_3^-$ an DUOLITE A7 bei 0.8 mm, 0.5 mm und 0.36 mm. Rührerdrehzahl: 200 rpm. Lösungsvolumen: 2 l, Harzmenge: 6 g, $pH_0=2,5$	80
7.9	Qualitativer Verlauf der Konzentration des vom Austauscher abgegebenen Ions in Unterbrechungstests	81
7.10	Auswirkung der Versuchsunterbrechung auf den Verlauf der Beladung des Systems $Se(IV)/Cl^-/NO_3^-$ im geschlossenen System an DUOLITE A7. Lösungsvolumen: 2 l, Harzmenge: 6 g, $pH_0=2,8$	82
7.11	Auswirkung der Versuchsunterbrechung auf den Verlauf der Beladung des Systems $Se(VI)/Cl^-/NO_3^-$ im geschlossenen System an DUOLITE A7. Lösungsvolumen: 2 l, Harzmenge: 6 g, $pH_0=2,5$	82
7.12	Auswirkung der Versuchsunterbrechung auf den Verlauf der Beladung des Systems $Sb(III)/Cl^-$ im geschlossenen System an DUOLITE A7. Lösungsvolumen: 2 l, Harzmenge: 6 g, $pH_0=2,5$	83

7.13	Auswirkung der Versuchsunterbrechung auf den Verlauf der Beladung des Systems $\text{Sb(V)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ im geschlossenen System an DUOLITE A7. Lösungsvolumen: 2 l, Harzmenge: 6 g, $\text{pH}_0=2,5$.	83
7.14	Bestimmung intrapartikulärer Diffusionskoeffizienten (D_{pi}) durch Anpassung des Partikeldiffusionsansatzes an die experimentellen Daten für das System $\text{Se(IV)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ bei verschiedenen Rührerdrehzahlen.	86
7.15	Bestimmung intrapartikulärer Diffusionskoeffizienten (D_{pi}) durch Anpassung des Partikeldiffusionsansatzes an die Experimentellen Daten für das System $\text{Se(IV)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ bei verschiedenen Partikelgrößen.	86
7.16	Auswertung der Ergebnisse nach dem Shrinking-Core-Modell für Se(IV) (aus dem System $\text{Se(IV)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$) bei verschiedenen Rührerdrehzahlen (200, 100 und 50 rpm bzw.) an DUOLITE A7	89
7.17	Effektive Partikeldiffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl	90
7.18	Effektive Partikeldiffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Partikelgröße	90
7.19	Auftragung nach dem Ansatz für reine Filmdiffusion (Gl. A8.5) für Se(VI) bei verschiedenen Rührerdrehzahlen	91
7.20	Vergleich der experimentell und berechneter Verläufe des Umsatzbruchteils für reine Filmdiffusion für Se(VI) bei verschiedenen Rührerdrehzahlen	91
7.21	Auftragung nach dem Ansatz für reine Filmdiffusion (Gl. A8.5) für Se(VI) bei verschiedenen Partikelgrößen	91
7.22	Vergleich der experimentell und berechneter Verläufe des Umsatzbruchteils für reine Filmdiffusion für Se(VI) bei verschiedenen Partikelgrößen	91
7.23	Auftragung für Partikeldiffusion nach dem Shrinking-Core-Modell bei verschiedenen Rührerdrehzahlen für Chlorid aus $\text{Se(VI)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ -System	93
7.24	Auftragung für Partikeldiffusion nach dem Shrinking-Core-Modell bei verschiedenen Partikelgröße für Chlorid aus $\text{Se(VI)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ -System	93
7.25	Auftragung für Partikeldiffusion nach dem Shrinking-Core-Modell bei verschiedenen Rührerdrehzahlen für Nitrat aus $\text{Se(VI)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ -System	93
7.26	Auftragung für Partikeldiffusion nach dem Shrinking-Core-Modell bei verschiedenen Partikelgröße für Nitrat aus $\text{Se(VI)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ -System	93
8.1	Durchbruchskurven für DUOLITE A7, $c_0(\text{Se(IV)}+\text{Se(VI)}) = 1 \text{ mg/l}$, $\text{BV}=78,5 \text{ ml}$, $\dot{V} = 20 \text{ BV/h}$, $h_F=24 \text{ cm}$	98
8.2	Durchbruchskurven für DUOLITE A7 $c_0(\text{Se(IV)}+\text{Se(VI)})_0 = 1 \text{ mg/l}$, $\text{BV}=28,27 \text{ ml}$, $\dot{V} = 20 \text{ BV/h}$, $h_F = 9 \text{ cm}$	99
8.3	Durchbruchskurven für DUOLITE A7, $c_0(\text{Sb(III)}+\text{Sb(V)})_0 = 1 \text{ mg/l}$, $\text{BV}=78,5 \text{ ml}$, $\dot{V} = 20 \text{ BV/h}$, $h_F=24 \text{ cm}$	100
8.4	Durchbruchskurven für AMBERLITE IRA 67 $c_0(\text{Se(IV)}+\text{Se(VI)})_0 = 1 \text{ mg/l}$, $\text{BV}=28,27 \text{ ml}$, $\dot{V} = 20 \text{ BV/h}$, $h_F = 9 \text{ cm}$	100
8.5	Durchbruchskurven für AMBERLITE IRA-67, $c_0(\text{Sb(III)}+\text{Sb(V)})_0 = 1 \text{ mg/l}$, $\text{BV}=78,5$	

	ml, $\dot{V} = 20\text{BV/h}$, $h_F = 24\text{ cm}$	101
8.6	Verlauf der Regeneration von $\text{Se(IV)/Se(VI)/NO}_3^-$ - beladenem DUOLITE A7 mit HCl (1 mol/l); $\dot{V} = 10\text{ BV/h}$, $h_F = 24\text{ cm}$	102
8.7	Verlauf der Regeneration von $\text{Se(IV)/Se(VI)/NO}_3^-$ -beladenem DUOLITE A7 und AMBERLITE IRA-67 mit HCl (1 mol/l); $\dot{V} = 10\text{ BV/h}$, $h_F = 9\text{ cm}$	102
8.8	Verlauf der Regeneration von $\text{Sb(III)/Sb(V)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ beladenem DUOLITE A7 und AMBERLITE IRA-67 mit HCl (1 mol/l); $\dot{V} = 10\text{ BV/h}$, $h_F = 24\text{ cm}$	103
A2.1	Verteilung der Spezies in Anhängigkeit des pH-Wertes für $l=0\text{ mol/l}$ und $c(\text{Sb(V)})=0,01\text{ mol/l}$	117
A5.1	Flussdiagramm zum Ablauf des Programms Ionex	126
A6.1	Einfluss der Rührgeschwindigkeit in der Sorption von $\text{Se(IV)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ an AMBERLITE IRA-67 bei 200 rpm, 100 rpm und 50 rpm. Partikelgrösse: 0.80 mm, Lösungsvolumen: 2 l, Harzmenge: 6 g und $\text{pH}_0=2,5$	128
A6.2	Einfluss der Rührgeschwindigkeit in der Sorption von $\text{Se(VI)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ an AMBERLITE IRA-67 bei 200 rpm, 100 rpm und 50 rpm. Partikelgrösse: 0.80 mm, Lösungsvolumen: 2 l, Harzmenge: 6 g und $\text{pH}_0=2,5$	129
A6.3	Einfluss der Rührgeschwindigkeit in der Sorption von $\text{Sb(V)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ an AMBERLITE IRA-67 bei 200 rpm, 100 rpm und 50 rpm. Partikelgrösse: 0.80 mm, Lösungsvolumen: 2 l, Harzmenge: 6 g und $\text{pH}_0=2,5$	129
A7.1	Auswirkung der Versuchsunterbrechung auf den Beladung-Zeit-Verlauf des Systems $\text{Se(IV)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$, $\text{Se(VI)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ und $\text{Sb(V)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ im geschlossenen System an AMBERLITE IRA-67	130
A8.1	Konzentrations- und Beladungsprofil bei Filmdiffusion [85]	131
A8.2	Möglichkeiten der Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten β aus dem Anfangsabschnitt der kinetischen Kurve [91]	132
A8.3	Konzentrations- und Beladungsprofil bei Partikeldiffusion [85]	133
A9.1	Beladungsverlauf in einem Partikel nach dem Shell-Core-Modell	135
A9.2	Ermittlung des effektiven Diffusionskoeffizienten bei Kontrolle durch Filmdiffusion nach dem Shell-Core-Modell	140
A10.1	Bestimmung der intrapartikulären Diffusionskoeffizienten (D_{pi}) durch Anpassung des Partikeldiffusionsansatzes an die experimentellen Daten für das System Sb(III)/Cl^- bei verschiedenen Rührerdrehzahlen	141
A10.2	Bestimmung der intrapartikulären Diffusionskoeffizienten (D_{pi}) durch Anpassung des Partikeldiffusionsansatzes an die experimentellen Daten für das System Sb(III)/Cl^- bei verschiedenen Partikelgrösse	141
A10.3	Auftragung nach dem Shrinking-Core-Modell für die Sorption von Sb(III) (aus dem System Sb(III)/Cl^-) bei verschiedenen Rührerdrehzahlen (200, 100 und 50 rpm bzw.) an DUOLITE A7	142
A10.4	Auftragung nach dem Shrinking-Core-Modell für die Sorption von Sb(III) (aus dem	

	System Sb(III)/Cl ⁻ bei verschiedenen Partikelgrößen (0.80, 0.50 und 0.36 mm bzw.) an DUOLITE A7	143
A10.5	Bestimmung der intrapartikulären Diffusionskoeffizienten (D_{pi}) durch Anpassung des Partikeldiffusionsansatzes an die Experimentellen Daten für das System Sb(V)/Cl ⁻ /NO ₃ ⁻ bei verschiedenen Rührerdrehzahlen	144
A10.6	Bestimmung der intrapartikulären Diffusionskoeffizienten (D_{pi}) durch Anpassung des Partikeldiffusionsansatzes an die Experimentellen Daten für das System Sb(V)/Cl ⁻ /NO ₃ ⁻ bei verschiedenen Partikelgrößen	144
A10.7	Auftragung nach dem Shrinking-Core-Modell für die Sorption von Sb(V) (aus dem System Sb(V)/Cl ⁻ /NO ₃ ⁻) bei verschiedenen Rührerdrehzahlen (200, 100 und 50 rpm bzw.) an DUOLITE A7	146
A10.8	Auftragung für Partikeldiffusion nach dem Shrinking-Core-Modell für Cl ⁻ (aus dem System Sb(V)/Cl ⁻ /NO ₃ ⁻) bei verschiedenen Rührerdrehzahlen an DUOLITE A7	146
A10.9	Auftragung für Partikeldiffusion nach dem Shrinking-Core-Modell für NO ₃ ⁻ (aus dem System Sb(V)/Cl ⁻ /NO ₃ ⁻) bei verschiedenen Rührerdrehzahlen an DUOLITE A7	146
A10.10	Auftragung nach dem Shrinking-Core-Modell für Sb(V) (aus dem System Sb(V)/Cl ⁻ /NO ₃ ⁻) bei verschiedenen Partikelgrößen (0.80, 0.50 und 0.36 mm bzw.) an DUOLITE A7	147
A10.11	Auftragung nach dem Partikeldiffusion-Modell (Shrinking-Core-Modell) für Cl ⁻ (aus dem System Sb(V)/Cl ⁻ /NO ₃ ⁻) bei verschiedenen Partikelgrößen an DUOLITE A7	147
A10.12	Auftragung nach dem Partikeldiffusion-Modell (Shrinking-Core-Modell) für NO ₃ ⁻ (aus dem System Sb(V)/Cl ⁻ /NO ₃ ⁻) bei verschiedenen Partikelgrößen an DUOLITE A7	147
A10.13	Vergleich der experimentell und berechneter Daten nach dem gewöhnlichem Filmdiffusionsansatz für Se(IV) aus dem System Se(IV)/Cl ⁻ /NO ₃ ⁻ bei verschiedenen Rührerdrehzahlen an AMBERLITE IRA-67	149
A10.14	Bestimmung der intrapartikuläre Diffusionskoeffizienten (D_{pi}) durch Anpassung des Partikeldiffusionsansatzes an die experimentellen Daten für das System Se(IV)/Cl ⁻ /NO ₃ ⁻ bei verschiedenen Rührerdrehzahlen an AMBERLITE IRA-67	149
A10.15	Auftragung nach dem gewöhnlichem Filmdiffusionsansatz (Gl. A8.5) für Se(VI) aus dem System Se(VI)/Cl ⁻ /NO ₃ ⁻ bei verschiedenen Rührerdrehzahlen an AMBERLITE IRA-67	150
A10.16	Vergleich der experimentell und berechneter Daten nach dem gewöhnlichem Filmdiffusionsansatz für Se(VI) aus dem System Se(VI)/Cl ⁻ /NO ₃ ⁻ bei verschiedenen Partikelgröße an AMBERLITE IRA-67	150
A10.17	Bestimmung der intrapartikulären Diffusionskoeffizienten (D_{pi}) durch Anpassung des Partikeldiffusionsansatzes an die experimentellen Daten, System Se(IV)/Cl ⁻ /NO ₃ ⁻ bei verschiedenen Rührerdrehzahlen an AMBERLITE IRA-67	151
A10.18	Auftragung für Partikeldiffusion nach dem Shrinking-Core-Modell bei verschiedenen Rührerdrehzahlen für Cl ⁻ aus Se(VI)/Cl ⁻ /NO ₃ ⁻ an AMBERLITE IRA-	

67		152
A10.19	Auftragung für Partikeldiffusion nach dem Shrinking-Core-Modell bei verschiedenen Rührerdrehzahlen für NO_3^- aus $\text{Se(VI)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ an AMBERLITE IRA-67	152
A10.20	Bestimmung der Stoffübergangskoeffizienten (β_i) durch Anpassung des Filmdiffusionsansatzes (Gl. A8.2) an die experimentellen Daten für das System $\text{Sb(V)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ bei verschiedenen Rührerdrehzahlen an AMBERLITE IRA-67	154
A10.21	Bestimmung der intrapartikulären Diffusionskoeffizienten (D_{pi}) durch Anpassung des Partikeldiffusionsansatzes an die experimentellen Daten für das System $\text{Sb(V)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ bei verschiedenen Rührerdrehzahlen an AMBERLITE IRA-67	154

Tabellenverzeichnis

1.1	Vorkommen von Antimon in verschiedenen Wassertypen	2
1.2	Vorkommen von Selen in verschiedenen Wassertypen	9
5.1	Charakteristische Daten der verwendeten Ionenaustauscherharze	43
5.2	Nachweisgrenze, Genauigkeit und Fehlerabweichungen der einzelnen Messungen von Selen und Antimon-Spezies in AAS-HG	49
6.1	Modellspezifische Parameter für Systeme mit zwei Anionenarten an DUOLITE A7	57
6.2	Modellspezifische Parameter für Systeme mit drei Anionenarten an DUOLITE A7	58
6.3	Modellspezifische Parameter für das System mit vier Anionenarten an DUOLITE A7	59
6.4	Modellspezifische Parameter für Systeme mit zwei Anionenarten an AMBERLITE IRA-67	64
6.5	Modellspezifische Parameter für Systeme mit drei Anionenarten an AMBERLITE IRA-67	65
6.6	Modellspezifische Parameter für das System mit vier Anionenarten an AMBERLITE IRA-67	65
7.1	Parameter, die die Transportmechanismen bei Film- und Partikeldiffusion charakterisieren	74
7.2	Ergebnisse der Unterbrechungstest für verschiedene Systeme an AMBERLITE IRA-67, Rührerdrehzahl: 200 rpm, Austauschermenge: 6 g	84
7.3	Ergebnisse der Auswertung der Versuche zur Kinetik des Systems $\text{Se(IV)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ an DUOLITE A7 mittels der gewöhnlichen Ansätze für Filmdiffusion und Partikeldiffusion	87
7.4	Ergebnisse der Auswertung der Versuche zur Kinetik des Systems $\text{Se(VI)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ an DUOLITE A7 mittels der gewöhnlichen Ansätze für Filmdiffusion und Partikeldiffusion	92
7.5	Ergebnisse der Auswertung der Kinetikversuche des Systems $\text{Se(VI)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ für Partikeldiffusion nach dem Shrinking-Core-Modell an DUOLITE A7	93
A2.1	Löslichkeiten der Antimonsulfide u. -oxide in Wasser	117
A3.1	Instrumentenparameter der Antimonanalytik	118
A3.2	Volumenströme der Proben und Reagenzien bei der Sb(III)- und Antimongesamtbestimmung.	118
A3.3	Instrumentenparameter der Selenanalytik	118
A3.4	Volumenströme der Proben und Reagenzien bei der Se(IV)- und Selengesamtbestimmung	118
A10.1	Ergebnisse der Auswertung der Versuche zur Kinetik des Systems Sb(III)/Cl^- an DUOLITE A7 mittels der gewöhnlichen Ansätze für Filmdiffusion und Partikeldiffusion	141
A10.2	Ergebnisse der Auswertung der Kinetikversuche des Systems Sb(III)/Cl^- für	

Partikeldiffusion nach dem Shrinking-Core-Modell an DUOLITE A7	143
A10.3 Ergebnisse der Auswertung der Versuche zur Kinetik des Systems $\text{Sb(V)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ an DUOLITE A7 mittels der gewöhnlichen Ansätze für Filmdiffusion und Partikeldiffusion	145
A10.4 Ergebnisse der Auswertung der Kinetikversuche des Systems $\text{Sb(V)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ für Partikeldiffusion nach dem Shrinking-Core-Modell an DUOLITE A7	148
A10.5 Ergebnisse der Auswertung der Versuche zur Kinetik des Systems $\text{Se(IV)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ an AMBERLITE IRA-67 mittels der gewöhnlichen Ansätze für Filmdiffusion und Partikeldiffusion	150
A10.6 Ergebnisse der Auswertung der Versuche zur Kinetik des Systems $\text{Se(VI)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ an AMBERLITE IRA-67 mittels der gewöhnlichen Ansätze für Filmdiffusion und Partikeldiffusion	152
A10.7 Ergebnisse der Auswertung der Kinetikversuche des Systems $\text{Se(VI)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ für Partikeldiffusion nach dem Shrinking-Core-Modell an AMBERLITE IRA-67	153
A10.8 Ergebnisse der Auswertung der Versuche zur Kinetik des Systems $\text{Sb(V)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ an AMBERLITE IRA-67 mittels der gewöhnlichen Ansätze für Filmdiffusion und Partikeldiffusion	155

1 Einleitung

1.1. Antimon: Vorkommen, Verwendung, Antimon in Wässern, Antimonentfernung

1.1.1. Vorkommen von Antimon

Antimon ist ein Element der Stickstoffgruppe. Sein Anteil am Aufbau der Erdkruste liegt bei nur 0,2 ppm. Gedeigen tritt es manchmal zusammen mit Arsen auf. Das wichtigste Antimon-Mineral ist Grauspiessglanz bzw. Stibnit (Antimon(III)-sulfid), das schon seit dem Altertum bekannt ist. Von den über hundert bekannten Antimon-Mineralen seien nur Rotspiessglanz, Valentinit, Cervantit genannt. Basalte enthalten ungefähr 1 ppm Antimon und Granite nur 250 ppb.

1.1.2. Verwendung von Antimon

Technische Verwendung findet Antimon in grossen Umfang als Legierungszusatz (speziell Antimonblei) in der Elektroindustrie (Batterien, Kabel, Halbleiter,) aber auch bei Herstellung von Keramik und Glasprodukten, für pyrotechnische Artikel, für Feuerfest-Ausrüstungen, für Farben und Pigmente, als Additiv für Kautschuk und Kunststoffe u.a. Besonderer Erwähnung bedürfen eine Reihe organischer Sb-Verbindungen (z. B. Antimon-Kalium-Tartrat, sogen. Brechweinstein) wegen ihrer medizinisch-therapeutischen Anwendungen als antiparasitäre Pharmaka auch beim Menschen.

1.1.3. Antimon in Wasser und Abwasser

In der Öffentlichen Diskussion über das Vorkommen und Entfernung von Schwermetallen aus Wasser und Abwasser wurde dem Antimon bisher wenig Aufmerksamkeit gegeben. Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, dass Antimon in den meisten Abwässern nicht oder in vernachlässigbaren Konzentrationen vorliegt und zum anderen die Belastung von Oberflächen- und Grundwässern mit Konzentrationen deutlich unter 1 µg/l Sb auf einem sehr niedrigen Niveau liegt [1;3].

In einigen industriellen Abwässern finden sich allerdings Antimonkonzentrationen im Bereich von wenigen mg/l bis mehreren g/l. Zu nennen ist beispielweise die Glasindustrie, in der bei der Produktion von Kristall- und einigen Spezialgläsern Antimontrioxid (Sb_2O_3) als Läuterungsmittel eingesetzt wird. Beim Schleifen und Säurepolieren fallen dann Abwässer mit hohen Antimongehalten an (Tabelle 1.1).

Weiterhin sind in speziellen Abwässern von Farbherstellern, Textilbetrieben, Zink- und Bleihütten, Batterieherstellern, Kupferveredelungen sowie im Bereich bestimmter Bergwerke und Schmelzereien nennenswerte Antimongehalte zu verzeichnen.

Eine weitere Abwasserbelastung durch Antimon wurde in der Rauchgasreinigung von Abfallverbrennungsanlagen gefunden. Die Verbrennung antimonhaltiger Produkte im

Hausmüll führt zu einer Antimonfreisetzung über die Rauchgase. Durch die nachgeschaltete nasse Rauchgaswäsche gelangt das Antimon mit Gehalten bis zu 4,1 mg/l in die wässrige Phase [3;7].

Ferner können Bodenkontaminationen durch Antimon zu einer Belastung des Sicker- oder Grundwassers führen. Im Rahmen von Sanierungsmassnahmen auf dem Gelände einer chemischen Fabrik wurden Antimon - Konzentrationen im Grundwasser von bis zu 5 mg/l gefunden [21]. Man fand im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Schwermetallextraktion aus kontaminierten Böden Antimongehalte von 25000 mg/kg. Dabei wurde auch die Antimonentfernung aus der sauren Extraktionslösung untersucht [22].

Tabelle 1.1: Vorkommen von Antimon in verschiedenen Wassertypen

Wassertyp oder Herkunft	Sb-Konz. in mg/l	Quelle
Textilindustrieabwasser	1-5,5 30	[8] [9]
Abwasser aus der Anodenschlammverarbeitung	1000-5000	[10]
Rauchgaswaschwasser aus der Müllverbrennung	Bis 4,1	[3:7] [11]
Elektrolyt aus der Kupferveredelung	200	[12]
Glasindustrie: - Kühlwasser von Bleikristallschleifgeräten - Säurepolieren von Bleikristall: Abfallsäure Waschwasser Neutralisationswasser	Bis 3 300-460 1-50 1-50	[13]
Bergwerksabwässer	Bis 64 10-60	[9] [14]
Schmelzereiabwässer	Bis 210	[9]
Farbstoffhersteller	10-20 2-5 5 2-15	[15] [9] [16] [8]
Abwasser aus Zink- u. Bleihütten	1-2	[17]
Batteriehersteller	0,8-3,33	[18]
Recycling von Bleibatterien	11,6-25 22,2	[19] [20]
Kontaminiertes Grundwasser- Chemische Fabrik Marktredwitz	Bis 5	[21]

Antimon und seine Verbindungen werden in ihrer Toxizität mit Arsen und Bismut verglichen [23]. Dreiwertige Antimonverbindungen weisen eine deutlich höhere Toxizität als fünfwertige auf und tendieren zur Anreicherung im menschlichen Körper, da sie nur sehr langsam wieder ausgeschieden werden. Antimon zeigt sowohl akut- als auch chronisch-toxische Effekte. Bei inhalativer Aufnahme von Antimon(III)-Oxid konnte im Tierversuch eine carcinogene Wirkung nachgewiesen werden. Ferner scheint es nach Befunden aus einer Schmelzerei in

Großbritannien einen Zusammenhang zwischen dem Auftreten von Lungenkrebs und den Antimontrioxidgehalten in der Luft zu geben [24].

Zur Wirkung von Antimon in der aquatischen Umwelt ist bisher wenig bekannt. So berichten Haberer und Normann [25] bezugnehmend auf eine andere Untersuchung, dass Antimonisalze in Konzentrationen ab 0,5 mg/l den biologischen Abbau im Gewässer stören. Grünalgen werden durch eine organische Komplexverbindung des Antimons (Kaliumantimon(III)-oxidtartrat) ab Konzentrationen von 3,5 mg/l und Kleinkrebse ab 9 mg/l geschädigt [26].

Eine gesetzliche Reglementierung der Antimonkonzentration in Abwasserbereich findet sich nur im Anhang 41 der Rahmen-Abwasser-Verwaltungsvorschrift, in den die Mindestanforderung für Betriebe zur Herstellung und Verarbeitung von Glas und künstlichen Mineralfasern festgelegt sind. Danach darf Antimon eine Konzentration im gereinigten Abwasser von 0,3 mg/l nicht überschreiten. Für das Abwasser aus Rauchgasreinigungsanlagen hat der Gesetzgeber in Hinblick auf den Antimongehalt keine Beschränkungen vorgesehen. In diesem Bereich ist unter anderem aufgrund der Forderung im Anhang 47 der Rahmen-Abwasser-Verwaltungsvorschrift langfristig mit der Etablierung abwasserloser Verfahren zu rechnen. Eine Antimonentfernung kann jedoch bei der Gewinnung wieder verwertbarer Reststoffe wie beispielsweise Natriumchlorid für einen Einsatz in der Chloralkalielektrolyse von Interesse sein [4].

Im Jahre 1990 wurde durch die Umsetzung der EG-Richtlinie „Über die Qualität von Wasser für die menschlichen Gebrauch“ Antimon mit einem Grenzwerte von 10 µg/l in die Trinkwasserverordnung aufgenommen. Da Antimon in der Regel im Trinkwasser nicht in nennenswerten Konzentrationen zu finden ist, gehört dieser Grenzwert jedoch zu den Parametern, die nur bei begründetem Verdacht in die Untersuchung aufzunehmen sind. Vergleicht man den Grenzwert für Antimon mit anderen in der Trinkwasserverordnung reglementieren Schwermetallen (z.B. As 10 µg/l, Pb 40 µg/l, Cd 5 µg/l, Hg 1 µg/l), so spiegelt sich darin die toxikologische Bewertung des Antimons wider.

1.1.4. Antimonentfernung

Eine Durchsicht der Literatur zeigt, dass die Entfernung von Antimon aus Wasser und Abwasser im Vergleich zu anderen Schwermetallen nur in sehr wenigen Arbeiten eingehender behandelt wird. In vielen Untersuchungen ist Antimon nur Bestandteil einer Palette verschiedener anorganischer Spurenstoffe, wobei das Hauptaugenmerk dann in der Regel auf den weiter verbreiteten Schwermetallen liegt. Darüber hinaus wird häufig nicht überprüft, ob die Oxidationsstufe des Antimons über dem gesamten Versuchszeitraum erhalten bleibt, oder es erfolgt überhaupt keine Angabe, in welcher Oxidationsstufe das Antimon vorlag oder in den Versuchen eingesetzt wurde. Im Folgenden werden die

Ergebnisse der wichtigsten Arbeiten zur Antimonentfernung zusammenfassend dargestellt. Einen umfassenderen Überblick – jedoch ohne Anspruch auf Vollständigkeit - gibt die Tabelle A 1.1 im Anhang 1.

Gannon und Wilson untersuchten die Entfernbarekeit von Antimon durch Kalk- und Sulfidfällung sowie Mitfällung bei der Hydroxidfällung von Eisen(III)- und Aluminiumsalzen [27]. Sie setzen eine aus Sb_2O_3 hergestellte Antimon-Stammlösung ein, so dass dreiwertiges Antimon in den Versuchen vorlag oder zumindest dominiert haben dürfte. Eine Antimonabscheidung von 75 mg/l auf unter 1 mg/l durch den Einsatz von Kalk gelang nur bei der sehr grossen Zugabemenge von 100 g/l CaO [27]. Die Entfernung des Antimons dürfte im Wesentlichen auf einer Adsorption an dem eingebrachten Feststoff beruhen. Gestützt wird dieses Ergebnis durch eine Arbeit von Hannah et al., die bei einer Kalkmilchdosierung (415 mg/l $Ca(OH)_2$, pH 11,5) nur 28% von 0,5 mg/l Sb(III) entfernen konnten. Weiterhin erreichten Hannah et al. bei der Flockung mit Fe(III) (40 mg/l, pH 6,2) und Al (220 mg/l, pH 6,4) sowie gleicher Antimonausgangskonzentration eine Antimonabscheidung knapp über 60% [28].

Die Anwendung der Sulfidfällung führte nur bei einem sehr niedrigen pH-Wert von 1,5 und einer langen Reaktionszeit von 2 h zu einer befriedigenden Antimonelimination von < 0,5 mg/l (Ausgangskonzentration: 50 mg/l Sb), so dass die Autoren die Sulfidfällung als geeignet einstufen [27]. Während durch Aluminiumhydroxidfällung im pH-Bereich 5 – 10 von den Autoren keine Sb-Entfernung festgestellt werden konnte, erwies sich der Einsatz von Eisen(III)-Salzen als wirksam. Bei einer Ausgangskonzentration von 25 mg/l Sb konnten im pH-Bereich 5 – 10 bei Eisendosierung von 150 – 300 mg/l Konzentrationen von zum Teil weit unter 2 mg/l erreicht werden

Die Entfernbarekeit von Antimon aus Bergwerksabwässern ist Gegenstand einer Studie, die von Parker et al. durchgeführt wurde [9]. In dieser Arbeit sind einige bis dahin bekannte Ergebnisse aufgrund von Umfragen und einer Literaturlauswertung zusammengefasst. Aus Batteriesäure konnte Antimon bei Ausgangskonzentrationen bis 210 mg/l nur unzureichend durch eine Neutralisation mit Ammoniaklösung entfernt werden. Der Gehalt von 8,5 mg/l Sb im Abwasser einer Bleischmelzerei liess sich durch Kalkfällung nur auf 0,7 mg/l vermindern. Recht gute Ergebnisse wurden mit Hilfe von Stärke-Xanthat erreicht. Hier konnte Antimon bei einer Ausgangskonzentration von 5 mg/l unter Zugabe von 50 mg/l Stärke-Xanthat bis auf 10 µg/l eliminiert werden. Weiterhin vielversprechend erscheint den Autoren neben dem Einsatz von Stärke-Xanthat die Suche nach geeigneten Ionenaustauschern. Ergebnisse zur Antimonabscheidung durch Kalk- und Sulfidfällung sowie durch Natriumborhydridreduktion werden als unzureichend oder weniger effektiv bezeichnet.

In einer weiteren Arbeit zur Antimonentfernung aus Bergwerksabwässern von Meyer wird mit einer Eisen(III)-Sulfat-Flockung (Fe/Sb-Gewichtsverhältnis: 10) bei pH 7,5 und

nachgeschalteter Sedimentation die Ausgangskonzentration von 10 – 18 mg/l Sb auf 0,5 mg/l Sb herabgesetzt [14].

Aus dem Abwässern einer Glasschleiferei können nach Kappel et al. bei Antimonkonzentrationen bis 3 mg/l unter Kalkmilch- und Eisen(III)-Zugabe Konzentrationen < 0,3 mg/l erreicht werden [13]. Allerdings ist eine Eisendosierung im etwa 50-fachen molaren Verhältnis zur Antimonkonzentration erforderlich. In den vom Säurepolieren bestimmter Gläser stammenden Abwässern mit höheren Antimongehalten zwischen 14,5 und 30,3 mg/l wurden bei gleicher Behandlung Restkonzentrationen von 0,4–0,7 mg/l Sb erreicht.

Roennefahrt [17] behandelte Abwässer aus Zink- und Bleihütten mit einer zweistufigen Sulfidfällung (1. Stufe: pH 3 – 5; 2. Stufe: pH 8 – 10) im Kontaktschlammverfahren mit nachgeschalteter Kalkmilchdosierung, Eisen(III)-Flockung sowie Sedimentation und Filtration. Die Konzentration von Antimon konnte bei dieser Behandlung von 1 – 2 mg/l auf Werte zwischen 0,01 – 0,1 mg/l vermindert werden.

Bei einer Altlasten-Sanierungsmassnahme mit Antimongehalten bis 5 mg/l im Grundwasser konnte durch Eisen(III)-Flockung mit Kalkmilchdosierung, Sedimentation, Filtration, Aktivkohlefiltration und nicht näher beschriebenen Selektivaustauschern eine Antimon-Ablaufkonzentration von 0,05 mg/l erreicht werden [21]. Dabei zeigte sich ein deutlicher Vorteil der Kalkmilch gegenüber der alternativ eingesetzten Natronlauge.

Untersuchungen der Effektivität einer Abwasseraufbereitungsanlage zur Behandlung von Rauchgaswaschwasser einer Abfallverbrennungsanlage bestehend aus Neutralisation mit Kalkmilch, Sulfidfällung und Eisen(III)-Flockung zeigten im Mittel eine nur 60 %ige Elimination des in fünfwertiger Form vorliegenden Antimons [3].

Wömmel und Calmano berichten über die Entfernung von Antimon(III) aus essigsäuren Bodenextrakten durch Adsorption an Eisenphosphat-Kolloiden [29]. Aus Modellösungen konnte Antimon (III) bei einer Ausgangskonzentration von 15,2 mg/l unter Zugabe von 13,3 mmol/l Eisenphosphat in kolloidaler Form im pH-Bereich 2 – 5 quasi vollständig entfernt werden. Schon ab Phosphatkonzentrationen von 3 mmol/l (bei zweifacher molarer Eisenkonzentrationen) wurde Antimon(III) zu deutlich mehr als 90% eliminiert [29].

Versuche zur Antimonadsorption an anorganischen Feststoffen sind nur in geringer Zahl in der Literatur dokumentiert. Es finden sich Ergebnisse zur Adsorption des dreiwertigen Antimons an FeS und MnO₂ [30], an MnOOH, α -FeOOH, Al(OH)₃ [31], Hydroxyapatit [32] und an einem Fe(NO₃)₃ · 9 H₂O-Mn(NO₃)₂ · 6H₂O - Adsorbens [33] sowie an frisch gefällten Oxidhydraten des Fe(III), Al, Zr und Ti [34]. Ferner werden auch Ergebnisse zur Elimination

von von drei- und fünfwertigem Antimon mittels Flockung mit Polyaluminiumchlorid und Fe(III)-Chlorid präsentiert [35]. In den letzteren Versuchen wurde Radioantimon in sehr geringen Ausgangskonzentrationen bis 12 µg/l Sb(III) eingesetzt.

Zur Sorption von Antimon in seiner fünfwertigen Form an mineralischen Sorbentien findet sich nur eine Arbeit, die die Adsorption an Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) zum Gegenstand hat [36].

Die Ergebnisse zur Antimonadsorption an Aktivkohle sind z.T. widersprüchlich. Während Abdel-Shafy und Abo-El-Wafa [37] für Antimon(V) bei einer Ausgangskonzentration von 2 mg/l Sb(V) mit 0,5 g/l Aktivkohle eine Elimination von 46,3% erreichten, konnte Ambe [38] keine Antimon(V)-Entfernung durch Aktivkohle in pH-Bereich 4 – 10 feststellen. In Untersuchungen mit dreiwertigem Antimon (1 mg/l Sb(III)) konnten Koshima und Onishi (1986) ebenfalls keine Adsorption an Aktivkohle (1 g/l) im pH-Bereich 1 – 13 nachweisen. Hingegen erreichten Hannah et al. [28] in ihren Versuchen mit häuslichem Abwasser nach der Flockung eine zusätzliche Antimon(III)-Elimination um 10% durch die Filtration über Aktivkohle. Hier können allerdings andere Effekte, verursacht durch die Abwassermatrix, eine Rolle gespielt haben. Navarro und Alguacil berichten über die Sorption von Gesamt-Sb und Gesamt-As aus Abwässern der Elektrolytischen Kupfer - Raffination an Aktivkohle [39]. Die maximale Sorption von Sb wurde bei 35 °C und bei einem Lösung / Kohle Verhältnis von 300 ml/g bei 10 Stunden Kontaktzeit erreicht. Die Ergebnisse zur Regenerierung von Sb zeigten dass bei einem Verhältnis von 100 ml/g bei 80 °C und mit 200 g/l von Schwefelsäure nur 49,3% desorbiert werden konnten [39].

Weiteren Arbeiten beschäftigen sich mit der Antimonabtrennung durch Neutralisation saurer Abwässer und anschließender Crossflow-Mikrofiltration [20,18], durch Extraktion mit calciumbeladener Braunkohle [40], Filtration über Torfmatten [41], durch Chelatbildung mit Diethyldithiocarbamat und nachfolgender Adsorption an kristallinem Naphtalin [42] sowie durch Adsorption an FeS, das durch Disulfobivrio- Kulturen mit sehr grosser Oberfläche produziert wurde [10].

Navarro et al., beschreiben die Entfernung von Sb(III) aus Schwefelsäure-Kupfer Lösungen durch Flüssig-Flüssig-Extraktion mit 1104SM. 97,7% des Sb(III) wurden in einer Minute und 99,9% in 5 Minuten sorbiert. Zur Regenerierung wurde eine 8-molare HCl verwendet [43].

Arbeiten über die Sorption und Entfernung von Sb(V) an Aktivtonerde in Modelllösungen zeigen dass Sb(V) bei einer Ausgangskonzentrationen zwischen 0,041-0,615 mmol/l unter Zugabe von 20 mg (Massenverhältnis (w/v) 1 mg/ml) an Aktivtonerde im pH-Bereich von 2,8-4,3 entfernt werden konnte. Die Anwesenheit anderer Anionen wie Nitrat, Acetat, Arsenit,

Chlorid, Phosphat, Tartrat sowie von Zitronensäure verschlechterte die Sorption von Sb(V) [44].

Versuche zur Antimonentfernung an Kupferelektroden werden nur geringer Zahl in der Literatur berichtet. Koparal et al. berichten die Entfernung von Sb aus Schwefelsäure - Modelllösungen durch elektrische Abscheidung [45]. Die Ergebnisse zeigen, dass Sb bei Anfangskonzentrationen von 1500 und 3500 mg/l in 3 Stunden vollständig an die Kupferelektrode sorbiert wurde. Die Effizienz des Verfahrens hängt nicht von den Schwefelsäurekonzentrationen ab [45].

Von T. Saito et. al wurden die Entfernbarekeit von Antimon aus der Polyesterproduktion mit porösen Hohlfasermembranen studiert [45,46]. Iminodiethanol (DIE), Glycidyl Methacrylat (GMA) und N-Methylglucamin (NMG) wurden als Chelat - Gruppen verwendet. Die besten Ergebnisse zeigen, dass die Kapazität der Sorption von NMG bei pH= 11 bei 54 g/kg Faser lag. Die Regenerierung gelang mit Salzsäure von 1 bis 2 mol/l.

1.2. Selen: Vorkommen, Verwendung, Selen im Wässern, Selenentfernung

1.2.1. Vorkommen von Selen

Selen ist ein seltenes Element und ein Begleiter sulfidischer Erze. Wichtigsten Rohstoffquelle für Selen sind Kupfererze. Die Erdkruste enthält im Durchschnitt 0,03-0,8 ppm. Vulkangesteine sind selenreicher, selten werden Konzentrationen bis 100 ppm gefunden. Der Selengehalt der Böden reicht von selenarm mit 0,001 ppm bis zu selenreich mit 3 ppm und mehr. Die mittlere Selengehalt in Ozeanen liegt bei 0,09- 0,25 µg/l [48].

In der Natur ist Selen mit Schwefel vergesellschaftet, gelangt jedoch durch anthropogene Einflüsse in weitaus grösserem Masse in die Umwelt, z.B. bei der Öl- und Kohlenverbrennung oder der Verhüttung von Erzen. Abwasser der Elektroindustrie, wo Selen als Bestandteil von Photozellen und Gleichrichtern verwendet wird, und der Papierindustrie sind ebenfalls selenhaltig [49].

1.2.2. Verwendung von Selen

Technische Verwendung findet Selen wegen seiner Halbleitereigenschaften zur Herstellung von Fotozellen, Gleichrichtern, fotoelektrischen Belichtungsmessern, Xerographie und in der Röntgentechnik. In der Glas- und Keramikindustrie dienen Selen und Selenverbindungen als Färbmittel. Weitere Anwendungsbereich für Selen und seine Verbindungen sind Galvanotechnik, Kosmetik, organische Synthese und Pigmentindustrie [50].

1.2.3. Selen in Wasser und Abwasser

Selen ist für Menschen ein essentielles, aber auch sehr toxisches Element. Die Grenze zwischen gesundheitsförderlich und gesundheitsschädlich ist sehr scharf. Als toxisch betrachtet man Selenaufnahmen von wenigen mg/Tag über einen längeren Zeitraum. Grössere Mengen Selenverbindungen, ab ca. 1 g, wirken akut toxisch. Sowohl Selenmangel, als auch ein Überschuss rufen bei Menschen und Tier Erkrankungen hervor. Selen ist u. a. wichtig für die Prophylaxe von Krebs, Entgiftungsvorgänge im Körper und für die Schilddrüse. Der MAK-Wert beträgt für Selen und Selenverbindungen 0,1 mg/m³, der Grenzwert für Selen in der Abluft beträgt 0,5 mg/m³ (TA Luft), der Trinkwassergrenzwert beträgt 10 µg/l Se [48,49].

Tabelle 1.2 zeigt die Konzentration von Selen in verschiedenen Wässern und Abwässern. Durch die Beschaffung, Verarbeitung und Verbrennung von Kohle bei der elektrischen Energieerzeugung ist diese der Hauptverursacher der anthropogenen Selenmobilisierung in der Umwelt. Alle Kategorien von festen und flüssigen Abfällen aus der Energieerzeugung sind im Vergleich zu natürlichen Selenkonzentrationen in der Erdkruste und im Oberflächenwasser sehr stark angereichert (siehe Tabelle 2.1). Die Selenkonzentrationen betragen zwischen 1-900 µg/l. Die Gewinnung von Edelmetallen und Halbmetallen hat eine lange Geschichte in der Umweltbelastung, hauptsächlich wegen der

Oberflächenbeseitigung von taubem Gestein und wegen des benötigten Wassers bei Erzprozessen. Selen ist ein wichtiges Element in der mineralischen Matrix von Erzlagerstätten, die Selengehalte in Goldgruben liegen z.B. zwischen 200-33000 µg/l [51].

Die physikalische und chemische Verarbeitung der Erze und die Gewinnung der gewünschten Metalle setzen Selen und andere Elemente frei, die sich in dem wässrigen oder festen Abfall anreichern. Die Konzentration von Selen in Elektrolytkupfer-Raffinerien beträgt 700 µg/l (siehe Tabelle 1.2).

Ähnliche wie bei der Kohleindustrie wird Selen bei Beschaffung und Verarbeitung von Erdöl emittiert. Die Quelle von Selen in Öl ist der Selengehalt in den Rohstoffen. Jedoch enthält Rohöl höhere Konzentrationen an Selen als Kohle (500-2200µg Se/l bei Rohöl, 0,4-24 µg Se/l bei Kohle) [51].

Tabelle 1.2 zeigt verschiedene industrielle Kategorien und Selenkonzentrationen, wie sie üblicherweise in den entsprechenden Abwässern angetroffen werden.

Tabelle 1.2: Vorkommen von Selen in verschiedenen Wassertypen

Material oder Abwasser	Se-Konz in µg/l oder µg/g	Quelle
Kohleindustrie	0,4-24 µg/g	[51]
Laugung bei Kohlelagerung	1-30	„
Abwasser der Kohlereinigung	15-63	„
Feststoffabfall der Kohlereinigung	2,3-31	„
Abwasser der Kohlevergasung	5-460	„
Feststoffabfall der Kohlevergasung	0,7-17,5 µg/g	„
Abwasser der Kohleverflüssigung	100-900	„
Feststoffabfall der Kohleverflüssigung	2,1-22 µg/g	„
Kohleentwässerung	1-30	„
Ölindustrie		[51]
Schieferöl	1,3-5,2 µg/g	“
Schieferrohöl	92-540	“
Retortenschwelen von Schieferöl	3-100	“
Retorten von Laugungsfeststoffabfall	10-30	“
Rohöl	500-2200	“
Ölrefiner	5-258	“
Abwasser der Erdölverarbeitung	15-75	“
Ascheölbrenner	3-10 µg/g	“
Waschwasser aus Röstern der Zinkschmelze	100	[52]
Laugungsflüssigkeit von Goldgruben	200-33000	“
Abwässer von Urangruben	1600	“
Abwasser aus Zink-und Bleihütten	20-140	“
Produktion von Flusssäure	63	“
Schmelzen und Refinern	700	“
Waschwasser von Kraftwerken	1-2,2	“
Abwasser der Elektrolytkupferproduktion	700	“

1.2.4. Selenentfernung

Zur Selenentfernung aus Wasser, Abwasser und Wasserversorgung wurden sehr wenige Arbeiten in der Literatur gefunden (Ghosh et al., 1993). Verfahren wie Flockung, Kalkfällung, Umkehrosmose, Reduktion mit Eisen(II)-hydroxid, mikrobielle Reduktion, Sorption an verschiedenen Oberflächen und Ionenaustausch wurden beschrieben (Cawley, 1980; Logsdon et al., 1974; Sorg and Logsdon, 1978; Trussel et al., 1980). Die beste Zusammenfassung wurden von den EPA-Mitarbeitern Sorg und Logsdon verfasst, über deren Ergebnisse hier in komprimierter Form berichtet wird. Zusätzlich wurden auch die neueren und wichtigsten Arbeiten dargestellt.

Wie bei anderen Spurenmetallen (z.B. Fe, Ni, Mo, Mn, Co, Zn, Cu, J und F) sind für die Entfernung des Selens mit Flockungsmitteln der Oxidationszustand, der pH-Wert und das jeweils eingesetzte Metallsalz mitentscheidend. Bei Se(VI) ist so gut wie keine Elimination mit Al^{3+}/Fe^{3+} im pH-Bereich von 6-8 zu beobachten [56]. Auch bei überhöhten Me^{3+} -Dosierungen sind keine signifikanten Eliminierungen zu erreichen. Demgegenüber kann Se(IV) mittelmässig bis gut durch Eisen(III)-Salze bei pH-Werten um 5,5 bis 7,0 entfernt werden, mit bis zu 85%iger Effizienz. Die eingesetzten Wasserarten führten zwar zu etwas unterschiedlichen Ergebnissen, jedoch ist Aluminiumsulfat danach kein geeignetes Mittel zur Fällung [56]. Die Wirkung beider Flockungsmittel liess sich zwar bei höheren Dosierungen an Me^{3+} noch steigern, aber mehr als 85% Elimination waren mit Fe^{3+} beim Grundwasser nicht zu erzielen [56].

Die Kalkfällung ist für Se(IV) nicht besonders wirksam [56]. Die höchsten Entfernungsraten liegen bei 40-45%, auch wenn der pH über 11 beträgt [56]. Hannah et al. [28] geben vergleichbare Wirkungsgrade für Se(IV) von 35 bis 40% an, wenn die Kalkfällung zur Abwasserreinigung eingesetzt wird. Se(VI) verhielt sich in der Kalkfällung weitgehend indifferent und wird wie in der Flockung praktisch nicht eliminiert. Die Kalkfällung ist damit keine geeignete Methode der Selenentfernung [54;58;56].

Bei kurzen Tests der EPA [59] mit einer Pilotumkehrosmoseanlage wurden beide Selenarten bei 0,1 mg/l in Zulauf zu ca. 97% entfernt. Fox and Sorg [60] fanden, dass mit einer Polyamidfilm-Membran die Wirkungsgrade bei mehr als 94 und 99% bzw. betragen, wenn die Se(IV) und Se(VI)-Gehalte im Zulauf von 0,083 und 0,075 mg/l betragen. Cawley berichtet die Entfernung von Selen (42 μ g/l) aus Waschwasser eines Kraftwerks; die Eliminierung betrug grosser als 85% [54].

Obwohl für die Elektrodialyse keine Daten vorhanden sind, werden für die ionischen Se-Spezies hohe Rückhaltegrade erwartet.

Die Reduktion von Selenit und Selenat mit $\text{Fe}(\text{OH})_2$ bietet die Möglichkeit, Selen aus dem Wasser zu entfernen. Sie ist vergleichsweise sehr effektiv, jedoch sind hohe Dosierungen erforderlich. Der Reduktionsmechanismus folgt den Gleichungen (1.1) und (1.2) [61]:



Die $\text{Fe}(\text{OH})_2$ Dosierungen wurden durch Zugabe von $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in den Lösungen hergestellt; der pH-Wert (9,0) wurde mit NaOH kontrolliert. Die Daten zeigen, dass die Anfangskonzentration von Selen(IV oder VI) (1 mg/l) bei Zugabe von 75 g/l von FeSO_4 auf Werte von 0,02 ppm reduziert werden konnten [61].

Die mikrobielle Reduktion wird [52;62] als besonderes effektive Methode beschrieben, um aus belastetem Abwasser Selen wirksam zu entfernen. Die Hauptschwierigkeit mit diesem Verfahren ist die Mikrobengiftigkeit von Selen und anderen Spezies im System (besonderes CN).

Verschiedenen Arbeiten behandeln die Entfernbarekeit von Selen aus wässrigen Lösungen durch Sorption an verschiedene Oberflächen (Aktivtonerde, Eisenhydroxide, Lehm and Aktivkohle). Aktivkohlesorption ist für Selenentfernung nicht effektiv. Sorg and Logsdon [56] erwähnen, dass keine der beiden Selenspezies mit Pulveraktivkohle bei Dosierungen bis 100 mg/l in merkbar Umfang entfernt wird. Der pH-Wert hatte dabei keinen Effekt. Auch bei anderen zitierten Tests wurde über vergleichbare Ergebnisse berichtet. Auch Pilotkornfilter brachten so gut wie keine Selenelimination [54]. Bei der Abwasserbehandlung konnten jedoch von Hannah et al. gewisse Selenabnahmen in Aktivkohlefiltern gemessen werden, die jedoch möglicherweise mit der Bildung selenorganischer Komplexe zusammenhing [28].

Zur Selenelimination kann Aktivtonerde mit Erfolg eingesetzt werden. Nach Vorversuchen von Sorg and Logsdon [59] sind $\text{Se}(\text{IV})$ und $\text{Se}(\text{VI})$ aus salzarmen Wasser gleich gut (> 95 %) abzutrennen. Steigt der Salzgehalt, wird nur noch $\text{Se}(\text{VI})$ in unverminderter Wirksamkeit ausgetauscht, während $\text{Se}(\text{IV})$ nicht mehr zurückgehalten werden kann. Es wird einer Reihe fallender Präferenz von Anionen für Al_2O_3 angegeben, die zeigt dass SeO_3^{2-} und HSeO_3^- (also die $\text{Se}(\text{IV})$ -Formen) bevorzugt werden, während SeO_4^{2-} sich ungefähr wie Sulfat verhält. Dies lässt insbesondere für sulfatreiche Wasser Unterschiede im Verhalten der Se-Formen erwarten. Bastita et al., untersuchten die Verwendung von Al_2O_3 -Adsorbentien zur Se-Entfernung aus Abwässern von Gruben [52]. Sie berichten dass die Kieselsäure, die in den Abwässern vorhanden ist, einen positiven Einfluss auf die Se-Sorption hat. Die Selektivität von Al_2O_3 für $\text{Se}(\text{IV})$ wird schlechter, wenn interferierende Anionen wie Sulfat und Hydrogencarbonat im Wasser vorhanden sind [52].

Die Sorption an Ferrihydrite als Verfahren für die Selenentfernung ist nach einer Untersuchung von EPA [63] als geeignetes Verfahren anzusehen. Viele Untersuchungen haben die Aufnahme von Selen an Eisenoxyhydroxid-Oberflächen betrachtet (Twidwell, et al, 1999). Einige allgemeine Ergebnisse sind [63]:

- Die Sorption von Se(IV) ist effektiver als Se(VI), die Sorption hängt von der Art des Eisenoxyhydroxide ab (Ferrihydrit ist besser, kristallines FeOOH ist weniger wirkungsvoll) ab.
- Die Anfangskonzentration von Se(IV) ist sehr wichtig (je höher die Anfangskonzentration von Se(IV) ist, desto effektiver ist die Sorption).
- Der optimale pH-Bereich für die Sorption von Se(IV) liegt zwischen 4-6 (85% - 90% Entfernung);
- Die Entfernung von Se(VI) ist schlecht (<10% Entfernung) im pH-Bereich von 0-14; die Sorption kann stark durch das vorhandenes Sulfat und Hydrogencarbonat beeinflusst werden.

Über die Sorption von Se(IV) an Bentonit, Kaolinit und Illit wurde von Kapoor et. al [64] berichtet. Die Sorptionskapazitäten von Se(IV) an Illit, Bentonit und Kaolinit wurden zu 1,2, 0,25 und 0,04 mg Se(IV)/g Feststoff ermittelt.

Die anionische Form aller Se-Spezies sollte den Austausch an stark oder schwach basischen Harzen begünstigen. Linsted et al., [65] konnten mit einer Kationenaustauscher nur 0,9% von Se(IV) entfernt werden, mit hintereinandergeschalteten Kationen- und Anionenaustauschern konnten dagegen 99,7% of Se(IV) entfernt werden.

Sorg und Logsdon [59] konnten in einem einfachen Labortest zeigen, dass beide Selenstufen zu ca. 98% ($c_0 = 0,1$ mg/l) in Anionenaustauschern zurückgehalten werden. Zur Selektivität von stark basischen Harzen geben Boegel et al. [66] an, dass SeO_4^{2-} besser ausgetauscht wird als Sulfat und alle übrigen typischen Anionen. Das Anion SeO_3^{2-} ist demgegenüber benachteiligt und wird von Sulfat und Nitrat verdrängt. Die Selektivitätsreihe lautet: $\text{SeO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{HPO}_4^{2-} > \text{SeO}_3^{2-} > \text{NO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ [66].

Wagner[67] setzte in seine Untersuchungen zur Selenentfernung aus einem harten, gut gepufferten Grundwasser mit wenig Neutralsalzen Anionenaustauscher ein. Beim Einsatz von Kleinfiltern an dem selenhaltigen Rohwasser ($c_0 =$ bis 90 $\mu\text{g/l}$ Gesamtselen) konnten ca. 1500 Bettvolumina bis zum Erreichen des Trinkwassergrenzwertes (10 $\mu\text{g/l}$) durchgesetzt werden. Das Harz erreichte damit eine vergleichsweise geringe Selenkapazität von ca. 1,7 mmol/l Bett. Weil im Rohwasser sowohl Se(IV) als auch Se(VI) vorlag, war der Durchbruch des weniger bevorzugten Selenits möglicherweise bestimmend. Hier wäre ein

Oxidationsstufen u.U. erfolgreich anzuwenden, weil die Präferenz für die sechswertige Stufe höher ist [67].

Daten zum Verhalten von Anionenaustauschern in der Praxis liegen nicht vor. Es ist anzunehmen, dass eine effektive Voroxidation des Se(IV) die Probleme der Konkurrenz durch Sulfat und Nitrat zurückdrängen sollte. Tanaka et al. und Ramana et al. bzw. berichteten über die Entfernung von Se(IV) an zwei modifizierten Austauschern. In der ersten Alternative wurde der Austauscher mit einer Lösung von Bismuthiol II in Kontakt gebracht [68] und an den Austauschern sorbiert wurde. Die Entfernung von Se(IV) wurde in Anwesenheit von Kationen wie Fe(III), Zn(II) und Mn(II) nicht beeinflusst; anderen Kationen wie Cu(II) und Cr(VI) konkurrieren in der Sorption und verhindern die Aufnahme von Se(IV). Die Sorptionskapazität von Amberlite IRA-400/Bismuthiol II lag bei ca. 2-3 mg Se(IV)/g [68]. Ein Hinweis auf die Vorteile von Chelationenaustauschern gibt die Arbeit von Ramana und Sengupta. Sie berichteten die Aufnahme von Selen an Dow 2N (vorbeladet mit Cu 1,7 mg/g) und IRA-900 (ohne Vorbeladung mit Cu) in Anwesenheit von hohen Sulfatkonzentrationen. Die Ausgangskonzentration von Sulfat betrug 250 mg/l. Die Selektivitätsreihenfolge bei pH 9,5 war Se (VI) > Sulfat > Se (IV) > Nitrat > Chlorid [68].

Von den beiden Selenoxidationsstufen (IV) und (VI) ist die sechswertige Form mit den üblichen Methoden der Flockung, Kalkfällung und Aktivkohleadsorption nicht zu entfernen. Das einzige wirksame Verfahren für Selenat(VI) ist der Anionenaustausch. Diese Technik wurde bisher in kleinem oder grösserem Massstab kaum getestet und detailliert über längere Betriebszeiten untersucht.

1.3. Zielsetzung der Arbeit

Wie in den vorherigen Abschnitten dargelegt, existieren bislang zwar vielfache Ansätze zur Abtrennung von Antimon- und Selenspezies aus wässrigen Lösungen, jedoch gelingt mit keinem Verfahrensansatz eine selektive Elimination. Dies erscheint jedoch möglich, wenn schwach basische Anionenaustauscher in freier Basenform eingesetzt werden. Wie gezeigt werden konnte [69], gelingt es auf diese Weise, Chromatspuren aus kontaminiertem Trinkwasser ausserordentlich wirkungsvoll und selektiv zu eliminieren. Grund hierfür ist die Tatsache; dass Chromsäure wesentlich stärker ist als z.B. Schwefelsäure und daher Chromatanionen gegenüber Sulfationen stark bevorzugt werden. Analoges gilt für die (theoretischen) Säuren von Antimon und Selen, deren pKs-Werte bei 1,66 bis 11,82 liegen.

Ziel der Arbeit war es daher, die Elimination von Antimon- und Selenspezies aus Modellwässern mit Hilfe unterschiedlicher schwach basischer Anionenaustauscher zu untersuchen. Die gesamten Arbeiten gliedern sich in folgende Teile:

- Finden geeigneter analytischer Methoden zur quantitativen Analyse von Selen- und Antimonpezies.
- Untersuchung der Gleichgewichtslage der Sorption von Antimon- oder Selenpezies an zwei handelsüblichen Anionenaustauschern, sowie mathematische Beschreibung der Gleichgewichtslage mit einem geeigneten theoretischen Ansatz,
- Quantitative Untersuchungen zur Kinetik der Sorption und Identifizierung des geschwindigkeitsbestimmenden Sorptionsmechanismus,
- Untersuchungen zum Durchbruchverhalten in Filtern im Labormassstab.

2 Chemische Grundlagen

2.1. Oxidationsstufen von Antimon

Antimon kommt in den Oxidationsstufen -3, 0, +3 und +5 vor. In Wasser ist Sb(III) unter reduzierenden Bedingungen stabil, während Sb(V) nur unter oxidierenden Bedingungen vorliegt. Andere Oxidationsstufen des Antimons treten in Wässern vermutlich nicht auf.

2.2. Speziation von Antimon in wässriger Lösung

2.2.1. Antimon(III)

Dreiwertiges Antimon liegt in wässriger Lösung über einen breiten pH-Bereich ungeladen als $\text{Sb}(\text{OH})_3$ vor. Nach den folgenden Reaktionsgleichungen [70] dominiert oberhalb pH 11,8 die anionische Spezies $\text{Sb}(\text{OH})_4^-$ und unterhalb pH 1,4 die kationische Form $\text{Sb}(\text{OH})_2^+$ (Abb. 2.1).



Pitman et al. [71] geben für den Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion 2.1 einen Wert von 0,87 und Anderegg und Melik [72] einen Wert von 1,28 (für 20°C) an.

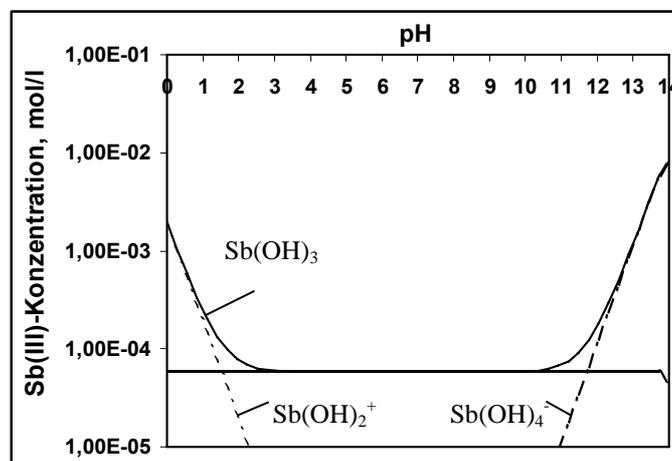
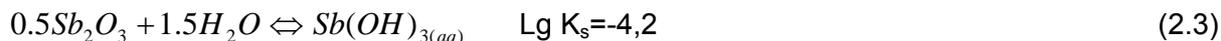


Abb. 2.1: Löslichkeitsdiagramm und Spezieskonzentrationen von Sb(III) in Gleichgewicht mit Sb_2O_3 .

Die drei Spezies findet man in der Literatur auch oft in ihrer dehydrierten Form angegeben: SbO^+ , HSbO_2 oder SbOOH sowie SbOH_2^- . Der Sb(III)-Gehalt in wässriger Lösung ist nach Baes und Mesmar im Dominanzbereich der Spezies $\text{Sb}(\text{OH})_3$ gemäß Gleichung 2.3 auf maximal $5,75 \cdot 10^{-5}$ mol/l Sb(III) (7 mg/l) beschränkt.

Es sei in diesem Zusammenhang jedoch auf abweichende Angaben in der Literatur sowie auf den Überblick in Tabelle A 1.1 in Anhang 1 verwiesen:



Komplexverbindungen mit verschiedenen Anionen sind zwar dokumentiert, treten aber üblicherweise erst bei extremen Bedingungen auf. So bilden sich die Chlorokomplexe des Sb(III) bei $\text{pH} < 1$ und hohen Chloridkonzentrationen (mehrere mol/l Cl^-). Sulfatkomplexe wurden von Dawson et al. [73] in Koexistenz mit $\text{Sb}(\text{OH})_2^+$ nur in 2 - 18 mol/l Schwefelsäure nachgewiesen. Insofern dürfte Sb(III) in den meisten Abwässern in Form seiner Hydroxokomplexe anzutreffen sein.

2.2.2. Antimon(V)

In wässriger Lösung liegt Sb(V) überwiegend anionisch als $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ vor (vgl. Abb. 2.2). Erst im pH-Bereich unterhalb pH 2,7 dominiert nach Reaktionsgleichung 2.4 die ungeladene Spezies $\text{Sb}(\text{OH})_5$ [70]. Diese wird oft als Antimonsäure bezeichnet und in der Form $\text{HSb}(\text{OH})_6$ angegeben.



Nach Pitman et al. [71] liegt bei hohen Säurekonzentration ($\text{pH} < -0,85$) die Spezies SbO_2^+ vor. Nach Untersuchungen von Dawson et al. [73] ist jedoch in 0,5 - 8 molarer Schwefelsäure kein Sb(V) in kationischer Form nachweisbar, so dass die Existenz von SbO_2^+ angezweifelt werden muss. Bei höheren Sb(V)-Konzentrationen > 1 mmol/l polymerisiert Antimon im sauren bis schwach sauren pH-Bereich, was sich durch eine Opaleszenz der Lösung bemerkbar macht.

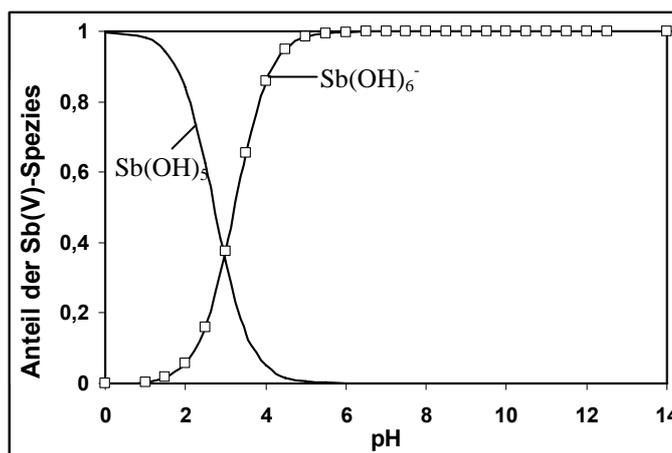


Abb. 2.2: Verteilung der Sb(V)-Spezies in Abhängigkeit des pH-Wertes für $I=0,1$ mol/l und $c(\text{Sb(V)})=1$ mg/l.

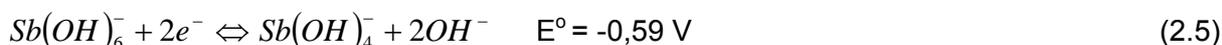
Aufgrund von Titrationsdaten postulierten Lefebvre und Maria [105] die Existenz von sechs zwölkernigen Sb(V)-Hydroxokomplexen ($\text{Sb}_{12}(\text{OH})_{60+n}^{n-}$, $n = 3 - 8$), deren Zahl durch Neuberechnung [70] auf vier Polymerverbindungen beschränkt wurde ($n = 4 - 7$).

Die Speziesverteilung in einer 0,01 mol/l Sb(V)-Lösung sowie die Reaktionsgleichungen und Gleichgewichtskonstanten [70] können Abb. 2.1 im Anhang 2 entnommen werden.

Eine Komplexbildung von Sb(V) durch die üblicherweise in Abwässern und Gewässern anzutreffenden Anionen ist auszuschliessen. Sulfat bildet selbst in 8 mol/l Schwefelsäure keine Komplexverbindung [73] und SbCl_5 hydrolysiert in wässriger Lösung zu den genannten Hydroxoverbindungen von Sb(V) [74]. Allerdings kann Fluorid auch in höheren Konzentrationen zu einer Komplexierung von Sb(V) führen.

2.2.3. Redoxreaktionen von Antimon

Die Redoxreaktion des Antimons ist von der dreiwertigen in die fünfwertige Form und umgekehrt mit einer Säure-Base-Reaktion gekoppelt und damit pH-abhängig. In Tabellenwerken [75] findet sich für die gelösten Antimonpezies die Reaktionsgleichung 2.5:



Diese Gleichung lässt sich als Protonenreaktion zu Gleichung 2.6 umformulieren, wobei sich anhand der Nernst-Gleichung und des Ionenprodukts des Wassers das Standardpotential errechnen lässt:



Für dieselbe Reaktionsgleichung 2.6 geben Pitman et al. [71] ein Standardpotential von 0,363 V an und leiten daraus unter Berücksichtigung der verschiedenen Säure-Base-Reaktionen die Dominanzbereiche der Spezies beider Antimonoxidationsstufen in einem pH- E_{H} -Diagramm her. Da, wie oben bereits erwähnt, die angegebene Spezies SbO_2^+ mit grosser Wahrscheinlichkeit nicht existiert und die Gleichgewichtskonstanten sowie das Standardpotential in der genannten Arbeit von der neueren Literatur abweichen, wurde das pH- E_{H} -Diagramm neu berechnet (Abb. 2.3).

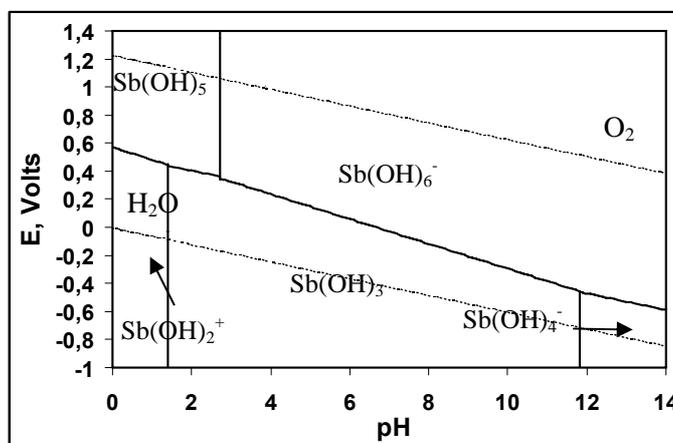


Abb. 2.3: pH- E_{H} -Diagramm des drei- und fünfwertigen Antimons in wässriger Lösung.

Danach erfolgt in dem breiten pH-Bereich von 2,7 – 11,8 der Übergang zwischen den Spezies $\text{Sb}(\text{OH})_3$ und $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$, wobei das Redoxpotential der äquimolaren Konzentration beider Spezies mit einer Steigung von $-0,0887 \text{ V}$ mit dem pH-Wert fällt und bereits bei pH 6,6 einen Wert von Null erreicht. Somit ist in wässriger Lösung unter „normalen“ Redoxbedingungen mit der fünfwertigen Form des Antimons zu rechnen, während stark reduzierende Bedingungen für eine Dominanz des dreiwertigen Antimons erforderlich sind. Diese auf einen Gleichgewichtszustand bezogene Betrachtung sollte jedoch nicht zu voreiligen Schlüssen hinsichtlich der Oxidationsstufe von Antimon in einem Gewässer oder Abwasser führen, da Redoxprozesse sehr langsam verlaufen können und sich nicht jeder potentielle Reaktionspartner für eine Redoxreaktion als geeignet erweist.

2.3. Oxidationsstufe von Selen

Selen kommt in den Oxidationsstufen -2 , 0 , $+4$ und $+6$ vor. In Wässern werden im Allgemeinen nur die vier- und die sechswertige Form gefunden, wobei $\text{Se}(\text{IV})$ als toxischer zu betrachten ist. Die entsprechenden Selen-Oxysäuren H_2SeO_3 und H_2SeO_4 sind mit der schwefligen (H_2SO_3) und Schwefelsäure (H_2SO_4) vergleichbar [76].

2.4. Speciation von Selen in wässriger Lösung

2.4.1. Selen(IV) und Selen(VI)

Die vierwertige Form von Selen liegt hydrolysiert als Säure H_2SeO_3 oder deren Dissoziationsprodukten HSeO_3^- und SeO_3^{2-} vor. Das Dissoziationsverhalten ist unterschiedlich und aus Abb. 2.4 zu ersehen. Aus den Verteilungsdiagrammen ist zu erkennen, dass $\text{Se}(\text{IV})$ in Wässern überwiegend als HSeO_3^- (bei $\text{pH} < 8,5$) und als SeO_3^{2-} (bei $\text{pH} > 8,5$) vorliegt. $\text{Se}(\text{VI})$ existiert ausschliesslich als SeO_4^{2-} bei pH-Werten von 5 bis 14. Aus diesem Grunde sollte sich der pH-Wert bei $\text{Se}(\text{IV})$ stärker auswirken, wenn das Metalloid in Fällungen oder Sorptionsverfahren zu entfernen ist. Die beiden Selenformen sind gut löslich, wo bei Selenat in seinem Verhalten mit Sulfat vergleichbar ist [76].

Die Speciation von Selen in Abhängigkeit des pH-Werts ist in Abb. 2.4 und Abb. 2.5 dargestellt.

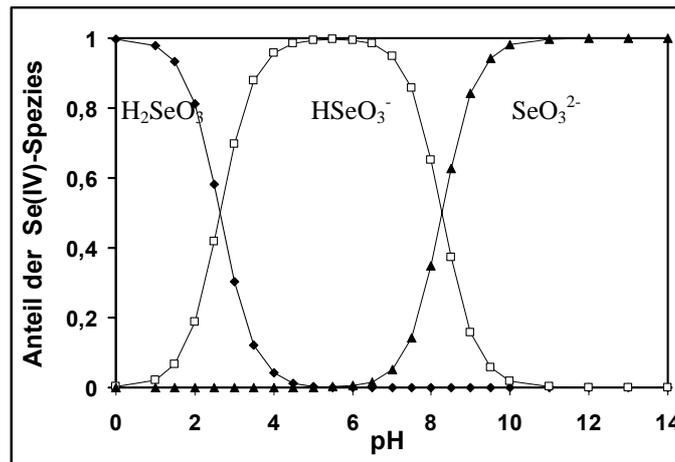


Abb. 2.4: Verteilungsdiagramm für die Anteile der Spezies der Selenigen Säure (H_2SeO_3) [76].

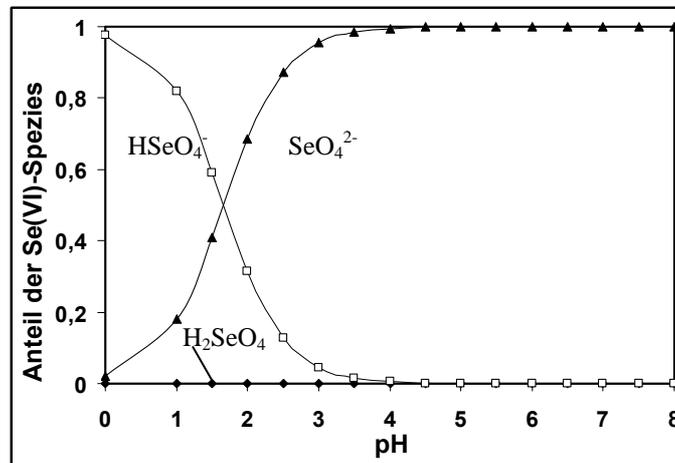


Abb. 2.5: Verteilungsdiagramm für die Anteile der Spezies der Selen Säure (H_2SeO_4) [76].

2.4.2. Redoxreaktionen von Selen

Abb. 2.6 zeigt ein pH- E_H -Diagramm der Stabilität von bestimmten Selenspezies im Rohwasser dargestellt. Die markierte Fläche zwischen pH 6 und 8,5 zeigt den normalen E_H -pH-Bereich von Wasser.

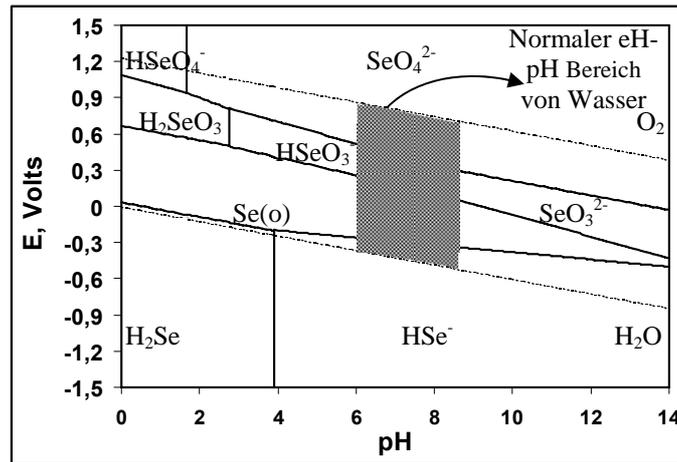


Abb. 2.6: pH- E_H -Diagramm des vier- und sechswertigen Selen in wässriger Lösung.

Belüftetes Oberflächenwasser hat ein hohes Oxidationspotential und E_H -Werte $> 0,5$ Volt (im oberen Teil der gestrichelte Fläche), während Grundwasser mit niedrigen gelösten Sauerstoffmengen E_H -Werte $< 0,5$ Volts (unterer Teil der gestrichelte Fläche) hat. Spezies von Se(VI) ($HSeO_4^-$ und SeO_4^{2-}) treten unter oxidierenden Bedingungen auf, die im aeroben Wasser angetroffen werden. Zudem ist Selenat (SeO_4^{2-}) unter oxidierenden Bedingungen sehr stabil. Erhöht man beispielsweise den E_H -Wert von Se^0 bis zu einem Wert von $0,6$ Volt, so treten Se(IV)-Spezies (H_2SeO_3 , $HSeO_3^-$ und SeO_3^{2-}) auf. Das Diagramm sagt voraus, dass Selenat im belüfteten Oberflächenwasser im Gleichgewicht überwiegt während im Grundwasser eine Mischung von SeO_4^{2-} , $HSeO_3^-$, SeO_3^{2-} und Se^0 im Gleichgewicht auftreten kann. Elementares Selen (Se^0) ist unlöslich und fällt normalerweise mit anderen Sedimenten aus [52].

3 Grundlagen des Ionenaustauschs an schwach basischen Austauschern

3.1. Allgemeines

Definitionsgemäss werden solche Stoffe als Ionenaustauscher bezeichnet, die aus einer Elektrolytlösung positiv oder negativ geladene Ionen aufnehmen und im Austausch dafür eine äquivalente Menge anderer Ionen mit Ladung gleichen Vorzeichens an sie abgeben können. Je nach Natur der Austauscher unterscheidet man verschiedene Austauschertypen:

- Mineralische Austauscher
- Synthetische anorganische Austauscher
- Austauscher auf Naturstoff – bzw. Kohlebasis
- Flüssige Austauscher
- Austauscher auf Kunstharzbasis

Austauschern auf Kunstharzbasis kommt heutzutage die grösste praktische Bedeutung zu.

Die Fähigkeit eines Stoffes zum Ionenaustausch beruht auf einer positiven oder negativen Überschussladung, lokalisiert in den sogenannten funktionellen Gruppen. Diese funktionellen Gruppen sind im Fall der Kunstharzaustauscher an einer Polymermatrix verankert, bei der es sich in der Regel um Polystyrol handelt, das mit Divinylbenzol (DVB) quervernetzt ist.

Gebräuchlich sind darüberhinaus auch beispielsweise Acrylamid-DVB und Phenolformaldehyd-Copolymerisate. Die Ladung der funktionellen Gruppen wird durch Ionen entgegengesetzten Vorzeichens, den sogenannten Gegenionen, kompensiert. Diese Gegenionen sind beweglich und somit austauschbar. Je nach Vorzeichen der austauschbaren Ionen unterscheidet man Kationen- und Anionenaustauscher [77]. Abb. 3.1 zeigt schematisch den Aufbau von Ionenaustauschern.

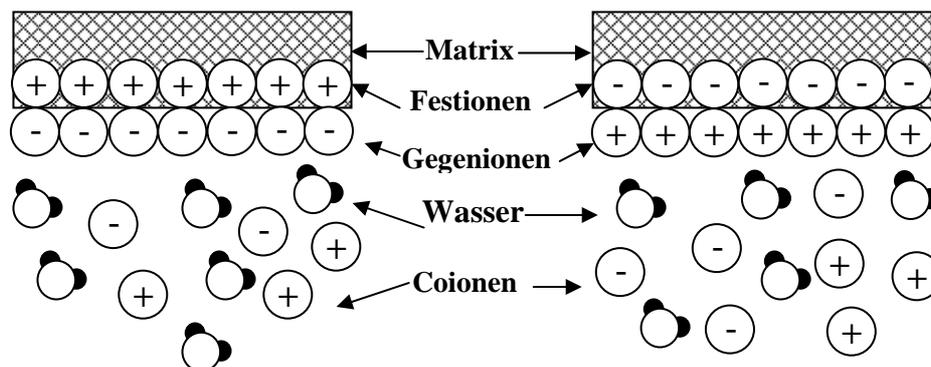


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau von Ionenaustauschern.

3.2. Funktionelle Gruppen

Schwach basische Austauscherharze enthalten in ihren funktionellen Gruppen Stickstoffatome in der Form von primären, sekundären und/oder tertiären Aminogruppen. Diese funktionellen Gruppen sind über das Stickstoffatom in der Lage, sowohl Säuren als auch Schwermetallsalze zu sorbieren. Dabei fungieren das Stickstoffatom mit seinem freien Elektronenpaar als Elektronendonator (Lewis-Base) und die Protonen bzw. Schwermetallkationen als Elektronenakzeptoren (Lewis-Säure). Die funktionellen Gruppen bilden mit den Protonen bzw. (zweiwertigen) Schwermetallkationen sogenannte Lewis-Säure-Base-Addukte [78]. Die Bildung dieser Addukte lässt sich vereinfacht mit folgenden Gleichungen beschreiben:



R' bezeichnet die Matrix des Anionenaustauschers, R_2 die zur Aminogruppe gehörenden organischen Restgruppen, die überstrichenen Größen repräsentieren die Harzphase.

Die positive Ladung der Harzphase wird durch eine parallele Co-Sorption von Anionen starker Säuren neutralisiert, die wiederum austauschbar sind.

In wässriger Lösung steht die Schwermetallsorption in Konkurrenz zur Säuresorption. Daraus folgt, dass diese Harze in wässriger Lösung sowohl starke Säuren als auch Schwermetallsalze sorbieren können [79;80].

3.3. Dissoziationsverhalten

Über das Dissoziationsverhalten der funktionellen Gruppen wird zwischen schwach und stark sauren bzw. basischen Austauschern unterschieden. Das Gerüst stark saurer sowie stark basischer Harze besitzt aufgrund der Eigenschaften der funktionellen Gruppen eine „permanente“ Überschussladung. Die Überschussladung schwach saurer und schwach basischer Harze hingegen ist vom pH-Wert der Lösung abhängig. Die Ladung entsteht im Fall der schwach basischen Harze durch Assoziation (Anlagerung) von Protonen oder auch Schwermetallkationen [81].

Die Dissoziation von Anionenaustauschern wird formal als die Dissoziation der protonierten Aminogruppe ausgedrückt:



Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes führt hier auf die Dissoziationskonstante des Anionenaustauschers:

$$K_s = \frac{c(\overline{R'-R_2N}) \cdot c(\overline{H^+})}{c(\overline{R'-R_2NH^+})} \quad (3.4)$$

Der entsprechende pK_s -Wert ist:

$$pK_s = -\log K_s \quad (3.5)$$

Ungefähre numerische Werte sind:

- $pK_s \geq 13$ für stark basische Austauscher und
- $pK_s = 5 - 8$ für schwach basische Austauscher

Wichtigste verfahrenstechnische Grösse eines Ionenaustauscherharzes ist dessen **Kapazität**. Diese ist ein quantitatives Mass für sein Aufnahmevermögen an Gegenionen und ist bestimmt durch die Anzahl an austauschbaren Gegenionen. Für wissenschaftliche Zwecke unterscheidet man zwischen einer auf das Volumen oder die Masse bezogenen Kapazität, wobei in dieser Arbeit ausschliesslich die massenbezogene Kapazität verwendet wurde. Diese ist wie folgt definiert [77]:

$$q_{\max} = \frac{\text{Zahl der aufnehmbaren Ladungsäquivalente}}{\text{Austauschermasse im Bezugszustand}} \text{ in } \left[\frac{\text{meq}}{\text{g}} \right] \quad (3.6)$$

3.4. Selektivität

Im Allgemeinen lässt sich ein Austausch einwertiger Ionen durch folgende formale Reaktionsgleichung beschreiben:



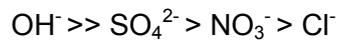
Im Gleichgewichtszustand enthalten beide Phasen (Harz und Lösung) die Gegenionen A und B. Die Aufnahme einer Ionenart durch den Austauscher hängt von einer Reihe an Eigenschaften ab und ist für jede Austauscher/Gegenion-Paarung unterschiedlich. Dieses Auswahlverhalten wird als Selektivität bezeichnet, das durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzts unter Vernachlässigung von Aktivitätskoeffizienten, z.B. durch den sogenannten Selektivitätskoeffizienten K_{A-B}^c quantifiziert werden kann [77;82].

$$K_{A-B}^c = \frac{c(\overline{R-B}) \cdot c(A)}{c(\overline{R-A}) \cdot c(B)} \quad (3.8)$$

Für die Bevorzugung von Ionen gibt es bei Austauschvorgängen folgende allgemeine Ursachen [77;83]. Bevorzugt wird:

- das Ion mit den höheren Wertigkeit aufgrund eines elektrostatischen Effekts
- das im hydratisierten Zustand kleinere Ion wegen des höheren Drucks unter dem die Porenflüssigkeit steht, und in bestimmten Fällen aufgrund eines rein mechanischen Siebeffekts.
- das stärker polarisierbare Ion
- das Ion, das spezifischen Wechselwirkung mit den Festionen unterliegt
- das Ion, das mit Komponenten der Lösung keine oder schwächere Komplexe bildet.

Aus diesen Regeln lässt sich für die in dieser Arbeit verwendeten schwach basischen Anionenaustauscher folgende Selektivitätsreihe für die im Wasser üblichen Anionen ableiten [77]:



Die Bevorzugung einer Spezies hängt hauptsächlich von der Stabilität der gebildeten Verbindung ab, wobei sich diese formal über die Gleichgewichtskonstante der Bildungsreaktion beschreiben lässt. Daraus folgt für Reaktion 3.1 [84]:

$$K^{H^+} = \frac{c(\overline{R'-R_2NH^+})}{c(\overline{R'-R_2N})c(H^+)} \quad (3.9)$$

Der Ausdruck auf der rechten Seite stellt den Kehrwert der Aciditätskonstante K_s der Verbindung dar. Durch Einsetzen von K_s in Gleichung (3.1) und weiteres Umformen resultiert folgender Zusammenhang zwischen pK_s -Wert und pH-Wert der Lösung [84]:

$$\log \frac{c(\overline{R'-R_2N})}{c(\overline{R'-R_2NH^+})} = pH - pK_s \quad (3.10)$$

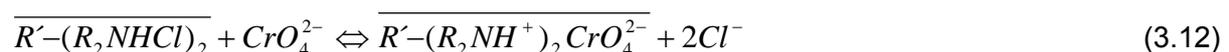
Aus dieser Gleichung lässt sich ableiten, dass bei einem pH-Wert, der grösser als der pK_s -Wert der funktionellen Gruppen ist, mehr unprotonierte als protonierte funktionelle Gruppen vorliegen.

3.5. Technische Anwendung

In der Regel finden schwach basische Austauscher Anwendung bei der Vollentsalzung, wobei Sie dazu dienen, starke Mineralsäuren zu sorbieren. In diesem Fall liegt der Einsatzbereich bei einem pH-Wert < 5 , d.h. niedriger als der pK_s -Wert der funktionellen Gruppen. In Gleichung (3.11) ist die Sorption von Salzsäure schematisch dargestellt.

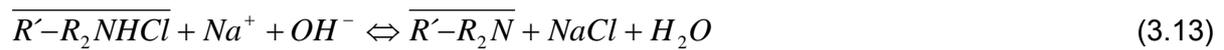


In wenigen Fällen werden schwach basische Harze auch zum eigentlichen Ionenaustausch eingesetzt, etwa bei der Chromatentfernung aus Kühlwasser [84]. In Gleichung (3.12) ist dieser Vorgang am Beispiel eines Austausches von Chlorid gegen Chromat dargestellt.



Diese Art von Einsatz (3.12) erfordert, dass ein pH-Wert $< pK_s$ aufrecht erhalten bleibt.

Die Regeneration der Austauscher erfolgt stets mit einer starken Base (NaOH oder NH_4OH) in die freie Basenform. Wegen der Säure-Base-Reaktion läuft dieser Prozess (Gleichung 3.13) praktisch vollständig ab [84].



Für Austauschprozesse wie z.B. in Gleichung (3.12) muss der Austauscher anschliessend mit der entsprechenden Säure konditioniert werden.

Anionen schwacher Säuren werden nur in geringem Masse ausgetauscht bzw. schwache Säuren nur in geringem Masse sorbiert. Ursache hierfür ist, dass schwache Säuren nur bei höherem pH-Wert dissoziiert vorliegen, so dass sie nur in geringem Umfang sorbiert werden [84].

4 Theoretische Grundlagen

4.1. Gleichgewicht der Sorption

Bringt man eine Lösung mit einem Sorbens für eine hinreichend lange Zeit in Kontakt, so stellt sich zwischen dem Sorbens und dem Sorptiv ein Gleichgewicht ein. Dieses wird dargestellt durch die Beladung des Austauschers als Funktion der Lösungskonzentration. Für eine mathematische Beschreibung des Zusammenhangs gibt es mehrere Methoden oder Ansätze. Die Verteilung kann empirisch über charakteristische Größen oder mit Hilfe von Modellvorstellungen beschrieben werden. Dabei werden zumeist binäre Gleichgewichte betrachtet.

4.1.1. Beschreibung mit Hilfe von Verteilungskoeffizienten

Zur Beschreibung der Gleichgewichtslage können sog. Verteilungskoeffizienten benutzt werden. Die Verteilung der Ionen „A“ und „B“ an Austauscher und Lösung wird ausgedrückt durch [81]:

$$K_{D,A} = \frac{\bar{c}_A}{c_A} = \frac{y_A}{x_A} \quad \text{und} \quad (4.1)$$

$$K_{D,B} = \frac{\bar{c}_B}{c_B} = \frac{y_B}{x_B} \quad (4.2)$$

Die Verteilungskoeffizienten werden vor allem im Bereich der Chromatographie benutzt, sind bei anderen Anwendungen von Ionenaustauschern jedoch unüblich [81].

4.1.2. Beschreibung mit Hilfe von Trennfaktoren

Der Quotient der beiden Verteilungskoeffizienten definiert den sog. Trennfaktor [81]:

$$\alpha_{A-B} = \frac{\bar{c}_A \cdot c_B}{c_B \cdot \bar{c}_A} \quad (4.3)$$

Diese Grösse wird zur Beschreibung von Austauschgleichgewichten in vielfältiger Weise benutzt. Im Schrifttum wird sie auch als "relative Affinität" bezeichnet. Mit dimensionslosen Äquivalentanteilen ergibt sich der Ausdruck

$$\alpha_{A-B} = \frac{y_A \cdot x_B}{y_B \cdot x_A} \quad (4.4)$$

Für einwertige Ionen ($z_A = z_B = 1$) sind Trennfaktoren (α_{A-B}) und Selektivitätskoeffizienten (K_{A-B}^c) identisch.

Für den umgekehrten Austausch resultiert der Trennfaktor zu

$$\alpha_{B-A} = \frac{1}{\alpha_{A-B}} \quad (4.5)$$

Werden die Grössen y_B und x_B über die Elektroneutralitätsbedingung durch y_A und x_A ausgedrückt ergibt sich

$$\alpha_{A-B} = \frac{y_A \cdot (1 - x_A)}{(1 - y_A) \cdot x_A} \quad (4.6)$$

Das Diagramm 4.1 zeigt, dass sich für eine Bevorzugung ein Zahlenwert von $\alpha_{AB} > 1$ ergibt, für Nichtbevorzugung dagegen $\alpha_{AB} < 1$. Der Zahlenwert kann Werte zwischen $+\infty$ (bei irreversibler Isotherme) bis 0 (für die Coionen-Isotherme) annehmen [86].

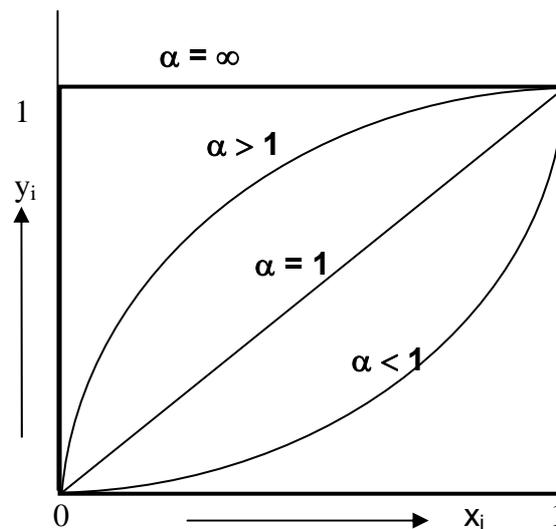


Abb. 4.1: Trennfaktor für verschiedene Isothermenverläufe.

4.1.3. Beschreibung nach Langmuir

Das Sorptionsmodell nach Langmuir betrachtet ein dynamisches Gleichgewicht zwischen wässriger- und Sorbensphase, in dem die Geschwindigkeiten von Adsorption und Desorption gleich gross sind. Die verfügbaren Sorptionsplätze sind energetisch gleichwertig, jedoch in der Anzahl begrenzt, so dass im Falle der Adsorption von Molekülen eine sog. „monomolekulare Bedeckung“ der Oberfläche erreicht wird. Man geht von folgenden Grundgleichungen aus [85]:

$$r_{\text{Adsorption}} = K_A \cdot (q_{\text{max}} - q) \cdot c \quad (4.7)$$

$$r_{\text{Desorption}} = K_B \cdot q \quad (4.8)$$

mit: c = Konzentration an Sorptiv in Lösung, q = Beladung des Sorbens, q_{max} = maximale Beladung und K_A und K_B sind Konstanten

Nach Umformung und Zusammenfassung der Konstanten K_A und K_B zur Langmuir-Konstanten K_L kommt man zu folgender Isothermen-Beziehung:

$$q = q_{\max} \cdot \frac{K_L \cdot c}{1 + K_L \cdot c} \quad (4.9)$$

mit:

$$K_L = \frac{K_A}{K_B} \quad (4.10)$$

Die Isothermenkonstanten K_L und q_{\max} können entweder direkt über nichtlineare Regression oder graphisch ermittelt werden, in dem $1/q$ über $1/c$ oder c/q über c aufgetragen wird.

Der Langmuir-Ansatz gilt für die Sorption einer einzigen Komponente und wird für den binären Ionenaustausch häufig verwendet, weil die Bedingung einer monomolekularen Bedeckung der Oberfläche durch die konstante Anzahl funktioneller Gruppen erfüllt wird. Für Austauschvorgänge, bei denen die Zahl der funktionellen Gruppen vom pH-Wert abhängt, kann der Langmuir-Ansatz nur eingeschränkt benutzt werden. Bedingung ist, dass alle Gleichgewichtswerte bei gleichem pH-Wert vorliegen [86].

4.1.4. Theorie der Oberflächenkomplexbildung

4.1.4.1. Allgemeine Grundlagen

Die Theorie der Oberflächenkomplexbildung wurde ursprünglich von Davis et al [87] für die Sorption von Ionen an anorganischen Materialien entwickelt und Horst [88] auf den Ionenaustausch an Kunstharzionenaustauschern übertragen.

Der Ionenaustauscher ist ein poröser Körper vorzustellen, an dessen Porenoberfläche funktionelle Gruppen verankert sind. Da die genaue Grösse der Oberfläche nicht zu bestimmen ist, nimmt die Modellvorstellung eine fiktive, ebene Oberfläche an, auf der die Festionen homogen verteilt sind [88]. Für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten schwach basischen Anionenaustauscher kann nicht in gesamten pH-Wert-Bereich von einer vollständigen Dissoziation bzw. Protonierung der funktionellen Gruppen ausgegangen werden. Die Oberfläche enthält daher beide Arten funktioneller Gruppen, deren Anteile an der Gesamtzahl vom pH-Wert abhängen. Die Gegenionen befinden sich in Ebene, den STERN-Schichten, die je nach Ionenspezies einen definierten Abstand zur Wand einnehmen. Der Abstand zwischen Austauscheroberfläche und STERN-Schicht ist abhängig vom Durchmesser des Gegenions mit seiner Hydrathülle [89], jedoch unabhängig von der Selektivität des Austauschers. Jede STERN-Schicht nimmt die gleiche Fläche wie die Austauscheroberfläche ein [89]. Festionen und Gegenionen bilden auf diese Weise Ionenpaare aus, die Oberflächenkomplexe genannt werden. Die negativ geladenen Gegenionen in den Sternschichten sorgen für einen partiellen Ausgleich der positiven Ladungen an den Oberflächen des Ionenaustauschers.

In der diffusen Doppelschicht befinden sich Ionen aller in der Lösung vorhandenen Arten, die einen völligen Ausgleich des noch vorhandenen Potentials bewirken. Durch die geordnete

Doppelschicht und die diffuse Doppelschicht erscheint die Oberfläche des Ionenaustauschers makroskopisch elektroneutral. Abb. 4.2 zeigt eine schematische Darstellung der Modellvorstellung und den Potentialverlauf in Abhängigkeit vom Wandabstand.

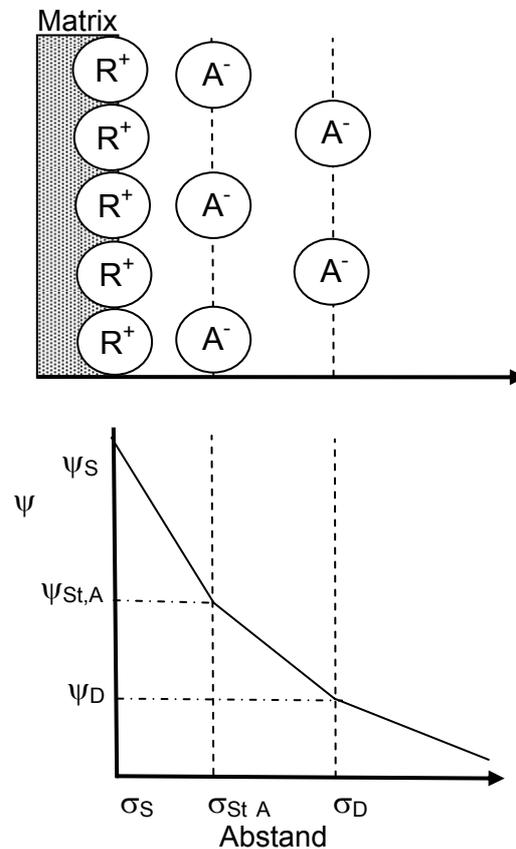


Abb. 4.2: Modellvorstellung der Oberflächenkomplexbildung und Potentialverlauf als Funktion des Wandabstands [89].

Da das Potential an der Oberfläche des Ionenaustauschers ausschliesslich durch die positive Ladung der Festionen bestimmt ist, nimmt es hier den grössten Wert an. Mit wachsendem Wandabstand sinkt das Potential ab, weil es durch die negative Ladung der Gegenionen in den Sternschichten kompensiert wird. Nach der diffusen Doppelschicht fällt das Potential auf den Wert „Null“ ab. Die freie Lösung, die sich an die diffuse Doppelschicht anschliesst, verhält sich also elektroneutral.

4.1.4.2. Mathematische Beschreibung der Gleichgewichtslage

Zur mathematischen Beschreibung der Gleichgewichtslage müssen folgende vereinfachende Annahme getroffen werden [88]:

- Quellungsveränderungen des Austauschers werden vernachlässigbar

- Die Ankergruppen sind in einer ebenen Oberfläche angeordnet.
- In Gleichgewicht stellt sich in der Harzphase ein ausgeglichenes Beladungsprofil ein.
- Elektrostatische Wechselwirkungen zwischen benachbarten Oberflächengruppen oder den gleichsinnig geladenen Gegenionen bleiben unberücksichtigt.
- Die Aktivitätskoeffizienten in der Harzphase werden gleich „Eins“ gesetzt.

Die Sorption eines einwertigen Anions an der Oberfläche eines Anionenaustauschers kann durch folgende Gleichgewichtsreaktion beschrieben werden:



Auf Gl. (4.11) kann das Massenwirkungsgesetz angewendet werden:

$$K^A = \frac{c(\overline{R-A})}{c(\overline{R^+}) \cdot c(A^-)_{St,A}} \quad (4.12)$$

Diese Beziehung zeigt, dass zwischen zwei verschiedenen Zuständen des Ions A in der Sternschicht unterschieden wird. Während R-A die Spezies A in der Form seines Ionenpaars mit der funktionellen Gruppe darstellt, bezeichnet A⁻ die „freie“ Spezies, die sich ebenfalls in der Sternschicht befindet, aber keine Oberflächenkomplexe mit den Festionen des Austauschers bildet. Die Gleichgewichtskonstante K^A charakterisiert das Verhältnis beider Formen.

4.1.4.3. Anwendung auf binäre Systeme

Zur Beschreibung eines binären Gleichgewichts mit der Theorie der Oberflächenkomplexbildung soll ein System mit dem Gegenionen A und B betrachtet werden. Die Wertigkeiten der Ionen werden durch z(A) und z(B) bezeichnet und nehmen für Kationenaustauscher positive Werte, für Anionenaustauscher negative Werte an. Wie in [4.3] dargestellt wird für den Austausch angenommen, dass stets ein Oberflächenkomplex mit Gegenionen A durch einen Komplex mit Gegenionen B ersetzt wird. Dies zieht nach sich, dass eine Wertigkeit z(R) der funktionellen Gruppen eingeführt werden muss, die dem kleinsten gemeinsamen Vielfachen der Wertigkeiten der Gegenionen A und B entspricht. Für die allgemeine mathematische Behandlung werden stöchiometrische Faktoren W_A und W_B definiert [89]:

$$W_i = -\frac{z(R)}{z(i)}, \quad i = A, B \quad (4.13)$$

Mit diesen Annahmen kann das binäre Gleichgewicht wie folgt beschrieben werden:



Abb. 4.3 zeigt die Sternschichten und die Doppelschicht eines Zweikomponentensystems. Für die Ableitung der mathematischen Beziehungen wird angenommen, dass sich die

Gegenionen A in einer Sternschicht anordnen, die näher an der Austauscheroberfläche liegt als die Sternschicht der Komponente B.

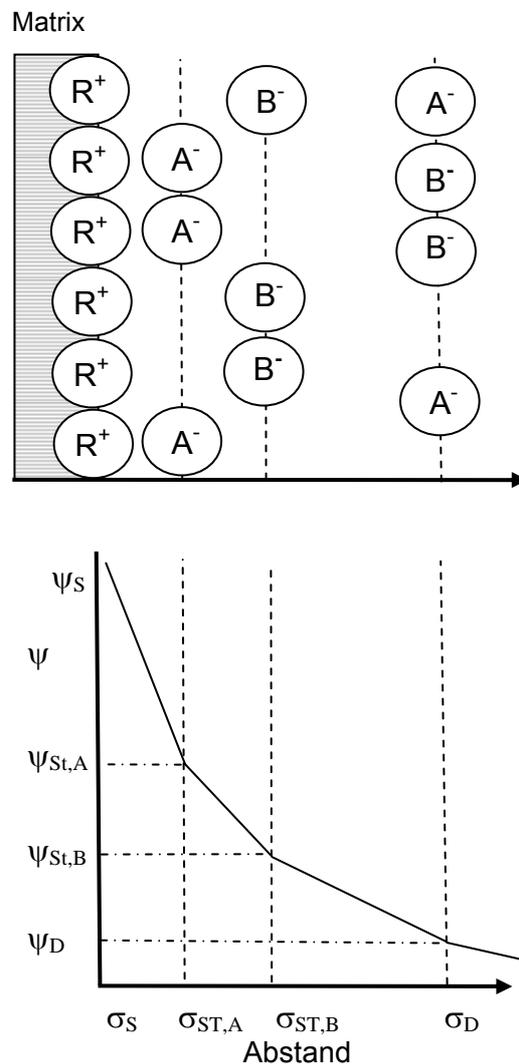


Abb. 4.3: Sternschichten und diffuse Doppelschicht eines binären Systems [89].

Beiden Gegenionen A und B bilden Oberflächenkomplexe mit den Festionen. Auf die Teilgleichgewichte beider Komponenten lässt sich analog zu Gl. (4.12) das Massenwirkungsgesetz anwenden:

$$K^A = \frac{c(\overline{R-A_{W_A}})}{c(\overline{R^+}) \cdot c(A^{z(A)})_{St,A}^{W_A}} \quad (4.15)$$

$$K^B = \frac{c(\overline{R-B_{W_B}})}{c(\overline{R^+}) \cdot c(B^{z(B)})_{St,B}^{W_B}} \quad (4.16)$$

Da die Gleichgewichtskonstanten K^A und K^B die Affinität des Harzes zu den Gegenionen A und B beschreiben, drückt das Verhältnis der beiden Konstanten das Austauschgleichgewicht aus:

$$K_B^A = \frac{c(\overline{R - A_{W_A}}) \cdot c(B^{z(B)})_{St,B}^{W_B}}{c(\overline{R - B_{W_B}}) \cdot c(A^{z(A)})_{St,A}^{W_A}} \quad (4.17)$$

Durch Verwendung der Boltzmann-Beziehung zur Elimination der Konzentrationen in den Stern-Schichten lässt sich der folgende Ausdruck ableiten:

$$K_B^A = \frac{K^A}{K^B} = \frac{c(\overline{R - A_{W_A}}) \cdot c(B)^{W_B}}{c(\overline{R - B_{W_B}}) \cdot c(A)^{W_A}} \cdot \exp\left\{z(R) \cdot \frac{F}{R \cdot T} \cdot (-\psi_{St,A} - \psi_{St,B})\right\} \quad (4.18)$$

Der erste Faktor in Gleichung (4.18) beinhaltet messbare Gleichgewichtsbeladungen und – Konzentrationen. Er ist vergleichbar mit dem Trennfaktor $\alpha(A, B)$, der zur Charakterisierung binärer Gleichgewichte verwendet wird. Daher wird er als verallgemeinerter Trennfaktor bezeichnet und ist definiert als [89]:

$$Q_B^A = \frac{c(\overline{R - A_{W_A}}) \cdot c(B)^{W_B}}{c(\overline{R - B_{W_B}}) \cdot c(A)^{W_A}} \quad (4.19)$$

Durch Vernachlässigung der geringen Gegenionenanteile in der diffusen Doppelschicht können die elektrischen Potentiale in Gl. (4.18) mit Hilfe der Beladungen ausgedrückt werden, so dass schliesslich folgende Gleichgewichtsbeziehung erhalten wird:

$$\log Q_B^A = \log K_B^A \cdot \frac{z(R)}{\ln 10} \cdot \frac{F^2 \cdot q_{\max}}{A \cdot C(A, B) \cdot R \cdot T} \cdot y(B) \quad (4.20)$$

Details der Ableitung sind im Anhang 4 wiedergegeben. Diese Beziehung stellt die Gleichung einer Geraden dar, die den Logarithmus des verallgemeinerten Trennfaktors Q_B^A als Funktion der relativen Beladung des Harzes mit dem Gegenion B, d.h. des Gegenions in der äusseren Schicht, ausdrückt. Der Abschnitt auf der Ordinatenachse ergibt den Logarithmus der Gleichgewichtskonstante $\log K_B^A$ dargestellt, während der Quotient

$$m(A, B) = -\frac{z(R)}{\ln 10} \cdot \frac{F^2 \cdot q_{\max}}{A \cdot C(A, B) \cdot R \cdot T} \quad (4.21)$$

die Steigung der Geraden darstellt. Die beiden Modellparameter K_B^A und $m(A, B)$ charakterisieren somit das binäre Austauschgleichgewicht der zwei Ionenarten an dem Austauscherharz. Abb. 4.4 zeigt die geometrische Interpretation von Gleichung (4.20).

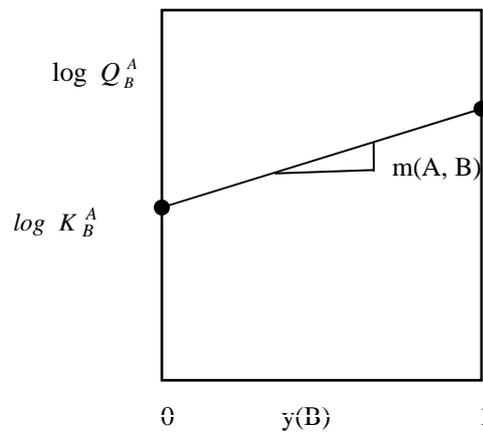


Abb. 4.4: Geometrische Interpretation der Gl. (4.20) [89].

Die Steigung $m(A,B)$ ist ein Mass für den Abstand der beiden betrachteten Sternschichten zueinander. Dementsprechend wird die Steigung gleich Null, wenn beide Gegenionen in der gleichen Sternschicht sorbiert werden. Da der Ausdruck $m(A,B)$ nur Grössen enthält, die grösser oder gleich Null sein können, kann die Geradensteigung nicht negativ sein. Wird eine negative Steigung erhalten, muss die Annahme der Schichtenfolge geändert werden. Je nach Abstand der beiden Sternschichten voneinander nimmt der Logarithmus des verallgemeinerten Trennfaktors $\log Q_B^A$ mit steigender relativer Beladung $y(B)$ stärker oder schwächer zu. Liegen beide Gegenionen in einer einzigen Sternschicht, ist der Logarithmus des verallgemeinerten Trennfaktors $\log Q_B^A$ unabhängig von der relativen Beladung $y(B)$. In diesem Fall erhält man eine Austauschisotherme, die zur negativ geneigten Diagonale im x - y -Diagramm symmetrisch ist.

4.1.4.4. Anwendung auf Mehrkomponentensysteme

Für Mehrkomponentensysteme muss zunächst eine Reihenfolge der N verschiedenen gegenionen, bzw. STERN-Schichten angenommen werden:



S stellt die Oberfläche des Austauschers dar, D die diffuse Doppelschicht. In diesem System treten $N-1$ verschiedene binäre Gleichgewichte zwischen jeweils zwei benachbarten Sternschichten auf. Wie in Abschnitt Anhang 3 gezeigt wurde, resultiert für alle diese binären Gleichgewichte folgender Ausdruck:

$$\log Q_j^I = \log K_j^I + m(I, J) \cdot \sum_{K=J}^N y(K) \quad (4.22)$$

Die Steigung $m(I,J)$ ist definiert als

$$m(I,J) = -\frac{z(R)}{\ln 10} \cdot \frac{F^2 \cdot q_{\max}}{A_o \cdot C(I,J) \cdot R \cdot T} \quad (4.23)$$

Die Konstanten K_J^I und $m(I,J)$ können aus bekannten Konstanten binärer Gleichgewichte direkt und ohne Anpassung hergeleitet werden. Für ein ternäres System mit dem Gegenionen A, B und C gilt z.B:

$$K_C^B = \frac{K_C^A}{K_B^A} \quad (4.24)$$

Logarithmiert man diese Gleichung, erhält man:

$$\log K_C^B = \log K_C^A - \log K_B^A \quad (4.25)$$

Aus einer Betrachtung der Folge von STERN-Schichten als Schichten eines Plattenkondensators resultiert die gesuchte Steigung $m(B, C)$ zu:

$$m(B,C) = m(A,C) - m(A,B) \quad (4.26)$$

Analog dazu können die Beziehung für Systeme mit mehr als drei Komponenten hergeleitet werden.

4.2. Kinetik der Sorption

4.2.1. Teilschritte

Die Sorptionsvorgang aus der Sorption an/in ein poröses Sorbens wird üblicherweise in verschiedene Teilschritte unterteilt [90]:

- Diffusion der beteiligten Ionen durch den Flüssigkeit (1).
- Diffusion der beteiligten Ionen durch den Flüssigkeitsfilm (2), und
- Diffusion der beteiligten Ionen durch die Austauscherphase (3), und
- Die Sorption des Ions durch Physi- oder Chemisorption an den funktionellen Gruppen (4).

Abb. 4.5 veranschaulicht die vier Schritte der Stoffübertragung schematisch.

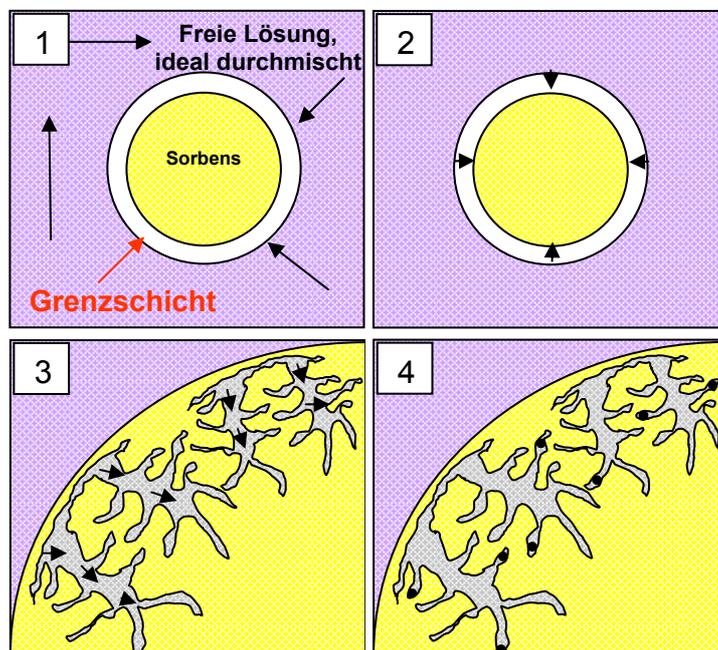


Abb. 4.5: Phänomenologie des Stofftransports [90].

Da die Teilschritte 1 und 4 vergleichsweise schnell laufen, werden als geschwindigkeitsbestimmende Schritte in theoretischen Ansätzen stets nur die Transportmechanismen 2 und 3 berücksichtigt. Entsprechenden können Austauschprozesse von der Diffusion im Austauscher oder von der Diffusion im Film bestimmt sein. Im ersten Fall spricht man gel- oder korndiffusionskontrolliertem Austausch, im zweiten Fall von filmdiffusionskontrolliertem Austausch.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen Film- und Korndiffusion, der auch Möglichkeiten der experimentellen Unterscheidung der Mechanismen sowie der gezielten Beeinflussung ihres Verhältnisses eröffnet, besteht in der Abhängigkeit von den hydrodynamischen Bedingungen (Rührgeschwindigkeit in Batch-Reaktoren). Eine Erhöhung der Rühr- bzw. Strömungsgeschwindigkeit verringert die Grenzfilmdicke und beschleunigt die Filmdiffusion.

Die Geschwindigkeit des Stofftransports im Sorbenskorn ist dagegen unabhängig von den hydrodynamischen Bedingungen. Der Kornradius wirkt über die Veränderung der Stoffaustauschfläche und des Diffusionsweges im Korninneren dagegen sowohl auf die Film- als auch auf die Korndiffusion [91].

4.2.2. Mathematische Ansätze zur Beschreibung der Diffusion

Zur mathematischen Beschreibung wird davon ausgegangen, dass die Diffusion ungeladener Stoffe nur aufgrund von Aktivitäts- oder Konzentrationsgradienten stattfindet. Der Stoffstrom pro Flächeneinheit der Ionenspezies i folgt dem ersten Fickschen Gesetz:

$$\dot{n}_i = -D_i \cdot \nabla c_i \quad (4.27)$$

Bei der Diffusion von Ionen spielen dagegen auch Potentialgradienten verursacht durch elektrische Felder eine Rolle. Die elektrischen Felder entstehen aufgrund von unterschiedlichen Beweglichkeiten der diffundierenden Ionenspezies. Sie bewirken eine Verzögerung der beweglicheren Ionenspezies und umgekehrt eine Beschleunigung der weniger beweglichen Spezies. Der hierdurch resultierende Stoffstrom ist:

$$\dot{n}_i = -D_i \left[z_i \frac{c_i F}{RT} \cdot \nabla \Phi_i \right] \quad (4.28)$$

Durch Kombination von Gleichung (4.27) und (4.28) ergibt sich die *Nernst-Planck* Gleichung

$$\dot{n}_i = -D_i \left[\nabla c_i + z_i \frac{c_i F}{RT} \cdot \nabla \Phi_i \right] \quad (4.29)$$

Die Grösse Φ stellt das elektrische Potential dar, das durch die unterschiedliche Beweglichkeit induziert wird. Wenn Ionen ähnlicher Beweglichkeiten umliegen, kann zur Vereinfachung das elektrische Potential vernachlässigt werden. Es resultiert dann wiederum das 1. Fick'sche Gesetz.

Hierauf aufbauend gelten für die Diffusion der Anionen aus der Flüssigphase in das Innere des Austauscherpartikels und die anschliessend stattfindende Sorption die folgenden Gleichungen (für Details siehe Anhang 8):

- Diffusion in dem das Harz umgebenden Flüssigkeitsfilm [85;91].

Unter Anwendung des Modells der *Nernstschen* Filmdiffusion ergibt sich aus dem *Fickschen* Gesetz der lineare Ansatz:

$$\dot{n}_i = \beta_i (c_i - \bar{c}_i^*) \quad (4.30)$$

mit β_i als Stoffübergangskoeffizient definiert durch den Diffusionskoeffizienten und die Dicke δ des *Nernstfilms*.

$$\beta_i = \frac{D_i}{\delta} \quad (4.31)$$

- Diffusion im Inneren des Austauschpartikels (Partikeldiffusion) [Sontheimer, 1985; Kummel, 1989].

Für sphärische Partikel ergibt sich für die Diffusion nach dem 1. Fick'schen Gesetz:

$$\dot{n}_i = D_{p,i} \left(\frac{\partial^2 q_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r_p} \frac{\partial q_i}{\partial r} \right) \quad (4.32)$$

Diese Gleichung muss für die entsprechenden Rand- und Anfangsbedingungen gelöst werden. Für das vorliegende System mit begrenztem Volumen ergibt sich als Lösung:

$$y = \frac{q(t)}{q_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha+1)\exp\left(-\frac{D_{p,i}q_n^2 t}{d^2}\right)}{9+9\alpha+q_n^2\alpha^2} \quad (4.33)$$

mit q_n als der n-ten (von Null verschiedenen) positive Lösung der Gleichung:

$$\tan q_n = \frac{3q_n}{3+\alpha q_n^2} \quad (4.34)$$

Darin ist α der Verteilungskoeffizient zwischen Harzphase und Lösung:

$$\alpha = \frac{mq_\infty}{VC_o} \quad (4.35)$$

Im Falle reaktionsgekoppelter Austauschprozesse mit extremer Gleichgewichtslage und Ausbildung scharfer Beladungsfronten im Austauscher kann die Kinetik mit einem quasistationären Ansatz behandelt werden. Wird der Austausch durch die Partikeldiffusion kontrolliert, so resultiert für die Zeit zur Erreichung eines bestimmten Umsatzbruchteils die Beziehung [Gopala et al., 1982]:

$$F(y_A)_p = \left[1 - 3 \left(\frac{r_{RF}}{r_P} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_{RF}}{r_P} \right)^3 \right] = \frac{6\bar{D}_{eff}}{q_{A,max} \rho_P r_P^2} \int_0^t C_A dt \quad (4.36)$$

Die Ableitungen dieser Beziehungen sind im Anhang enthalten.

4.3. Durchbruchverhalten in Sorptionsfiltern

4.3.1. Grundlagen

Wird ein Sorptionsfilter mit einer Lösung, welche die zu sorbierende Komponente i mit der Konzentration $c_{i,0}$ enthält, durchströmt, so bildet sich innerhalb der Filtersäule ein *Konzentrationsprofil* aus. Das Konzentrationsprofil ergibt sich bei Betrachtung der Konzentration c_i entlang der Axialkoordinate ($0 < z < h_F$) der Filtersäule zu einem bestimmten Zeitpunkt t . Die Breite des Konzentrationsprofils definiert den *Arbeitsbereich* der Filtersäule, innerhalb dessen die Sorption stattfindet (Abb. 4.6). Der Verlauf der Konzentration am Filterende ($z=h_F$) als Funktion der Zeit wird allgemein als *Durchbruchskurve* bezeichnet. Die Durchbruchskurve liefert die wichtigste Aussage über die Leistungsfähigkeit eines Sorptionsprozesses, weil anhand ihres Verlaufs die Dauer eines Beladungszyklus festgelegt werden kann.

Für den (theoretischen) Fall einer spontanen Gleichgewichtseinstellung und einer idealen Kolbenströmung pflanzt sich auch das Konzentrationsprofil entsprechend der Kolbenströmung fort und es kommt bei einer günstigen Isotherme zu einem Konzentrationssprung innerhalb der Filtersäule von $c_{i,0}$ auf $c_i=0$. In diesem Fall ergibt sich auch eine ideale Durchbruchskurve, bei der die Konzentration im Ablauf schlagartig von Null auf den Wert der Zulaufkonzentration $c_{i,0}$ ansteigt.

Abweichungen von diesem idealen Verhalten ergeben sich aufgrund der nicht idealen Durchströmung der Filtersäule (Randeffekte, axiale Dispersion) und des Einflusses von Sorptionsgleichgewicht und Sorptionskinetik. Diese Einflüsse führen zu einem S-förmigen Konzentrationsprofil, welches sich je nach Gleichgewichtslage im Verlauf der Beladung verändern kann. Entsprechend dem Konzentrationsprofil ändert sich auch die Form der Durchbruchskurve (Abb. 4.7) [86].

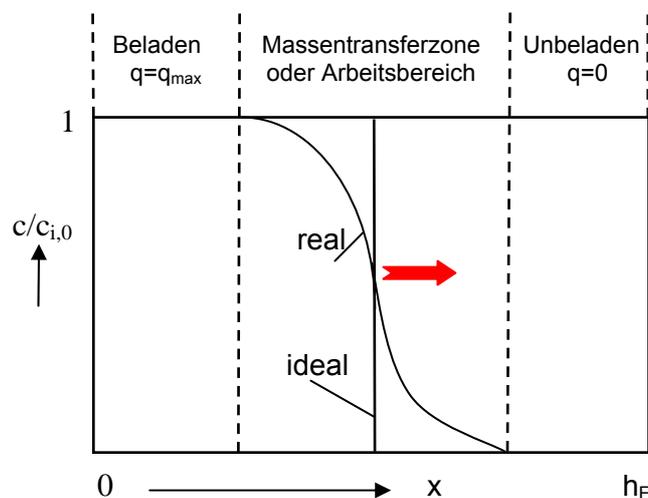


Abb. 4.6: Konzentrationsprofil und Arbeitsbereich in einer Filtersäule [86].

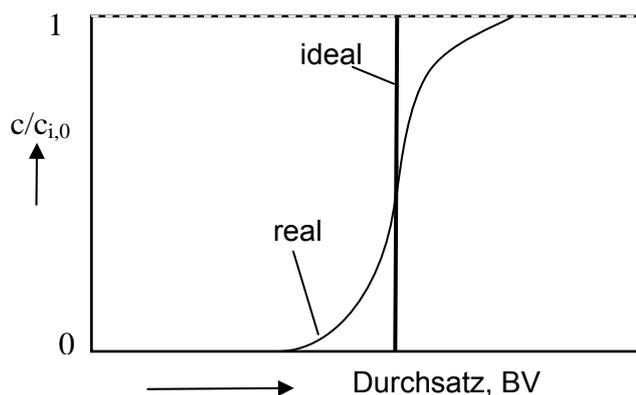


Abb. 4.7: Ideale und reale Durchbruchkurve [86].

Abbildung 4.8 zeigt das typische Durchbruchverhalten eines binären Sorptivgemisches. Charakteristisch ist der zeitweilige Anstieg der Sorberaustrittskonzentration der zuerst durchbrechenden (schwächer adsorbierbaren) Komponente 1 über den ursprünglichen Eingangswert. Diese Konzentrationserhöhung ist eine Folge der Verdrängung der Komponente 1 durch die stark adsorbierbare Komponente 2. Die schwach adsorbierbare Komponente 1 wandert mit höherer Geschwindigkeit durch den Filter, trifft daher stets auf unbeladenes Sorbens und wird zunächst entsprechend ihrem Einzeladsorptionsgleichgewicht sorbiert. Die nachfolgende Komponente 2 verdrängt später den Teil der sorbierten Menge der Komponente 1, der über dem Wert des Gemischsorptiongleichgewichts liegt.

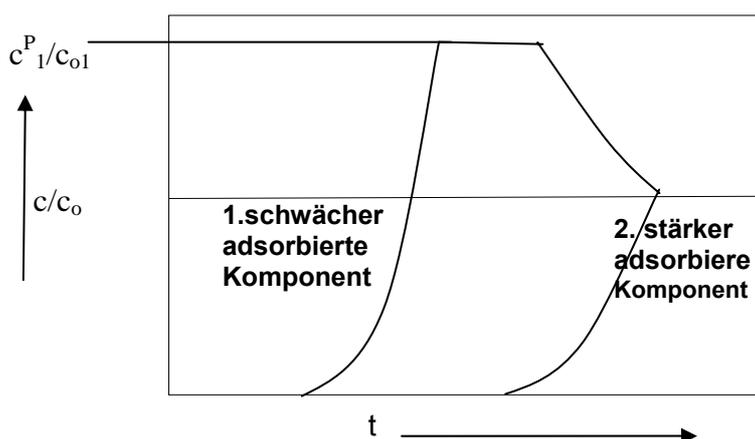


Abb. 4.8: Durchbruchkurven eines binären Adsorptivgemisches [91].

Zwischen den Adsorptionszonen beider Komponenten bildet sich eine Platteauzone aus. Sie ist durch eine Konzentration c_1^P charakterisiert, die sich aus der Eingangskonzentration und der durch die Verdrängung hinzukommenden Konzentration zusammensetzt. Analoges gilt für Systeme mit mehr als zwei Komponenten. Abb. 4.9 folgt als Beispiel die Durchbruchkurven eines Dreikomponentensystems. Hier treten mehrere Platteauzonen

auf. Allgemein ergibt sich die Zahl der für jede Komponente K eines N-Komponenten-Systems auftretenden Plateauzonen P zu:

$$P = N - K, \quad K = 1, \dots, N,$$

wobei die Indizierung der Komponenten in der Reihenfolge steigender Adsorbierbarkeit erfolgt [91].

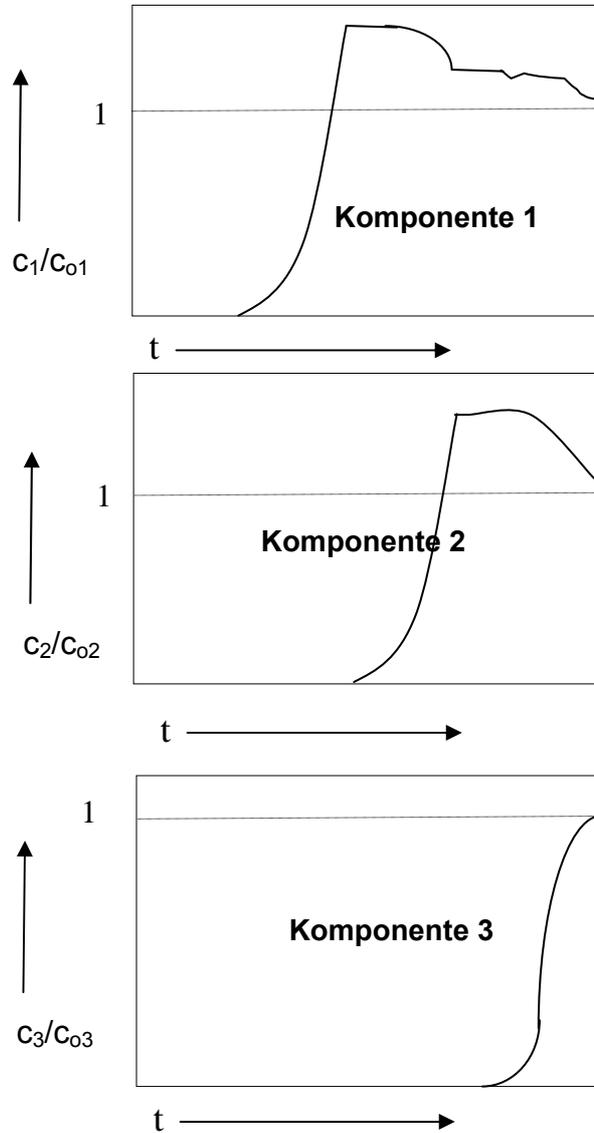


Abb. 4.9: Durchbruchkurven eines Dreikomponentensystems [91].

5 Experimenteller Teil

5.1 Überblick

Abbildung 5.1 gibt einen schematischen Überblick über die mit den beiden Anionenaustauschern durchgeführten Untersuchungen.

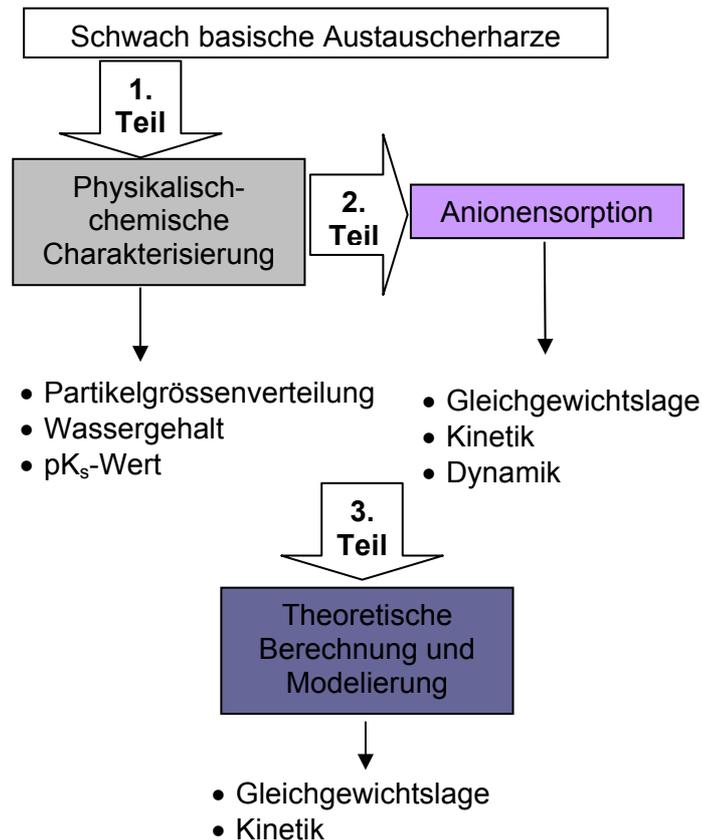


Abb. 5.1: Schematische Darstellung der Vorgehensweise bei den Untersuchungen.

Der erste Teil der Arbeit umfasste die physikalisch-chemische Charakterisierung der beiden Austauscherharze. Dabei wurden bestimmt:

- Partikelgrößenverteilung
- Wassergehalt
- pK_s -Wert (über Titrationskurven)

Der zweite Teil umfasste die Untersuchung der Anionensorption mit dem Teilbereich „Gleichgewichtslage“, „Sorptionsskinetik“ und „Sorptionssdynamik“. Ein weiterer Teil umfasste die theoretische Beschreibung und Modellierung von Gleichgewichtslage und Austauschkinetik.

5.2. Chemikalien

Die für die Experimente benutzten Chemikalien waren:

- Natrium-Selenat (Na_2SeO_4), 99 % Reinheit, Aldrich Chemicals
- Antimon Pulver (Sb), 99% Reinheit, Aldrich Chemicals
- Standardlösung (1000 mg/l von Se(IV)), CERTIPUR, SeO_2 in HNO_3 0.5 M, Merck
- Standardlösung (1000 mg/l von Sb(III)), CERTIPUR, Sb_2O_3 in HCl 2 M, Merck

Die Vorratslösung an Selenat (1000 mg/l) wurde mit Salpetersäure 0.5 M vorbereitet. Um die Ausfällung von Antimon zu vermeiden, wurde die Vorratslösung von Sb(V) (1000 mg/l) in hoher Konzentration von Salzsäure (HCl 10 mol/l) vorbereitet. Die Lösungen wurden gekühlt gehalten.

5.3. Verwendete Ionenaustauscherharze

Für die verschiedenen Versuche im Rahmen der Arbeit wurden ausschliesslich die beiden kommerziell erhältlichen Anionenaustauscherharze DUOLITE A7 und AMBERLITE IRA-67 eingesetzt. DUOLITE A7 hat eine Phenolformaldehydmatrix während AMBERLITE IRA-67 ein Acrylamid/DVB-Copolymerisat darstellt. Die Phenolformaldehydharze weisen einige Vorteile gegenüber den weiter verbreiteten Acrylamidharzen auf, z.B. eine höhere mechanische Stabilität, eine sehr grosse Porösität und einen geringen Druckverlust in Filterschüttungen. Eine Besonderheit dieser Harze (Abb. 5.2) ist auch, dass sie aufgrund der Hydroxylgruppen eine schwache Kationenaustauschfähigkeit aufweisen (s. Abb. 5.2). Bei einem pH-Wert $> 9,5 - 10$ liegen diese Gruppen, entsprechend dem Phenolat-Ion des Phenols, in ionisierter Form vor. In Tabelle 5.2 sind die charakteristischen Daten der verwendeten Ionenaustauscherharze zusammengefasst.

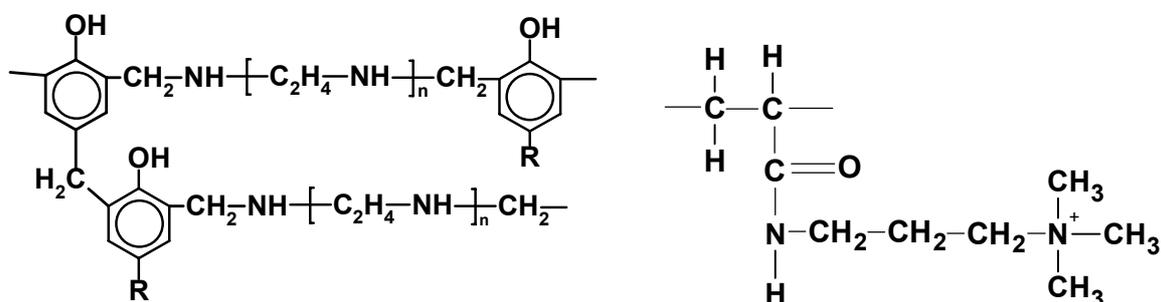


Abb. 5.2: Struktureinheit (schematisch) eines Harzes mit Phenolformaldehyd-Matrix (links) und eines Harzes auf Acrylamid-DVB (rechts).

Tabelle 5.1: Charakteristische Daten der verwendeten Ionenaustauscherharze

	AMBERLITE IRA-67	DUOLITE A7
Matrix	Acrylic DVB (Gel)	Phenol- fomaldehyd (makroporös)
Funktionelle Gruppe	Ternäre Aminogruppen	Sek. Aminogruppen
d_p / (mm)	0,25 -1,0	0,25 - 1,12
q_{max} / (meq/g)	3,15	3,3
pK_s-Wert	9,0	4,5
Wassergehalt (%)	59	53 – 60
ρ_P (FB-Form) (g/l)	-	1085 – 1115
ρ_F / (g/l)	700	555 – 620

5.4. Vorbahandlung der Harze

Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, muss für fabrikneue Austauscher vor Versuchsbeginn ein definierter Ausgangszustand hergestellt werden. Die Verunreinigungen, die sich noch im Material befinden können, wie z.B. nicht polymerisierte Monomere, müssen entfernt und der Austauscher in die benötigte Form gebracht werden. Bei diesem sogenannten Einfahren des Austauschers wird eine Menge von ca. 200 ml Harz 2-3 mal abwechselnd mit 2 l Salzsäure (1 mol/l) und 2 l (Natronlauge (1 mol/l) behandelt, wobei zwischen den Behandlungen mit Säure und Lauge bis zur Neutralität des Eluats mit Wasser gespült wird. Für alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Versuche wird der Austauscher in der freien Basenform benötigt, die man durch abschliessendes Behandeln mit Natronlauge erhält.

Vor Beginn der Gleichgewichts- und Kinetik-Experimenten wurde das Austauschermaterial durch Zentrifugieren (20 min bei 5000 U/min) in einen definierten Zustand bezüglich des Wassergehaltes gebracht, um das Harz reproduzierbar einwiegen zu können.

5.5. Charakterisierung der Partikeleigenschaften

5.5.1. Partikelgrößenverteilung

Abbildungen 5.3 und 5.4 zeigen die Ergebnisse der Siebversuche von DUOLITE A7 und AMBERLITE IRA-67 zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung. Es wurde die Verteilungsdichte (q_3) gegen die Intervallmitte (\bar{x}_i) aufgetragen. Für DUOLITE A7 zeigt sich eine vergleichsweise breite Verteilung im Bereich von 0.25 mm bis 1.12 mm. Der effektive Partikeldurchmesser beträgt 0.80 mm. Die Ergebnisse für Amberlite IRA-67 sind in Abb. 5.4

gezeigt. Der effektive Partikeldurchmesser von AMBERLITE IRA-67 beträgt ebenfalls 0.80 mm.

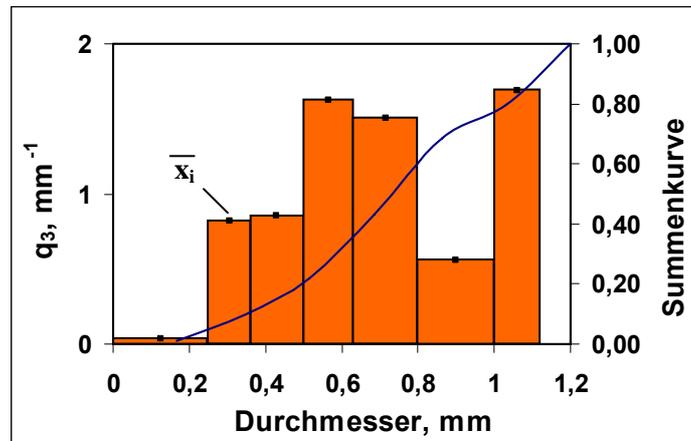


Abb. 5.3: Korngrösseverteilung (Siebanalyse) des Austausches DUOLITE A7.

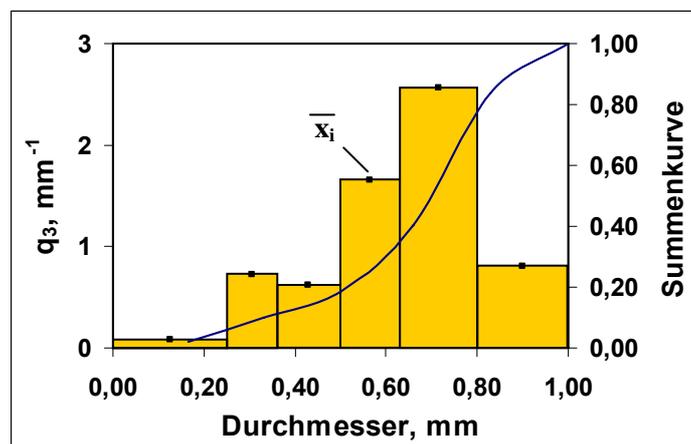


Abb. 5.4: Korngrösseverteilung (Siebanalyse) des Austauschers AMBERLITE IRA-67.

5.6. Experimentelle Methoden

5.6.1. Versuche zur Sorption von Selen und Antimon

In einer ersten Versuchsreihe wurde die Abhängigkeit der Sorption von Selen- und Antimonspezies vom pH-Wert untersucht. Dazu wurde der Ausgangs-pH Wert von 0 bis 5 bei einer konstanten Ausgangskonzentration ($c_0 = 1 \text{ mg/l}$) variiert. Für die Versuche wurden 0,5 g zentrifugiertes Harz eingewogen und mit Lösungen des jeweiligen Spezies (Se(IV), Se(VI), Sb(III) oder Sb(V)) versetzt. Mit Salzsäure (37% rauchend zur Analyse, Merck) wurde der pH-Wert eingestellt und das Volumen auf 200 ml aufgefüllt.

Zur Ermittlung der Isothermen von Selen- und Antimonspezies wurden jeweils mehrere Proben angesetzt, wobei die gleichen Lösungsvolumina ($L = 200 \text{ ml}$) mit unterschiedlichen Austauschermengen ($m = 0,2 \text{ bis } 6 \text{ g}$) kontaktiert wurden. Die Anfangskonzentrationen von

Se und/oder Sb betragen 1 mg/l ($c_0 = \text{konst}$, bzw. 0,0127 mmol/l und 0,0082 mmol/l) und 10 mg/l ($c_0 = \text{Konst}$, bzw. 0,127 mmol/l und 0,082 mmol/l). Die Proben wurden durch Zugabe von HCl (37% rauchend zur Analyse, Merck) oder HNO₃ (65% zur Analyse Merck) auf einen bestimmten pH-Wert eingestellt und für 48 Stunden bei 25±2 ° C geschüttelt.

5.6.2. Versuche zur Sorptionskinetik

Die Sorptionskinetik wurde in einem Fliehkraftrührer in Batch-Experimenten untersucht. Die jeweils eingesetzte Austauschermenge betrug 6 g und wurde in 2 l Lösungsvolumen bei einer Anfangskonzentrationen von Selen oder Antimon von 1 mg/l für drei Tage gerührt (s. Abb. 5.5). Für die Versuche mit DUOLITE A7 wurden eine Harzfraktion mit 0.8 mm Durchmesser verwendet. Dabei betrug die Rührerdrehzahl 50, 100 oder 200 U/min. Bei einer Drehzahl von 200 U/min wurden entsprechende Versuche auch mit Austauscherfraktionen von 0.5 und 0.36 mm Durchmesser durchgeführt (s. Abb. 5.6).

Für den Austauscher Amberlite IRA 67 wurden analoge Versuche mit 6 g Austauscher und 2l Lösungsvolumen bei Drehzahlen von 50, 100 und 200 U/min durchgeführt. Die Korngrösse betrug hier ausschliesslich 0.8 mm (s. Abb. 5.6).

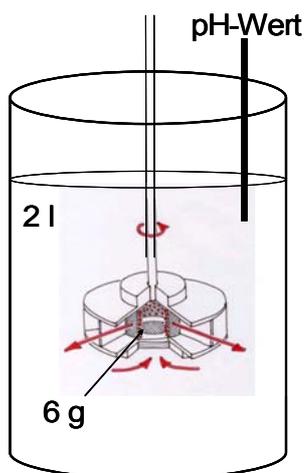


Abb. 5.5: Fliehkraftrührer-Anordnung für die kinetischen Versuche.

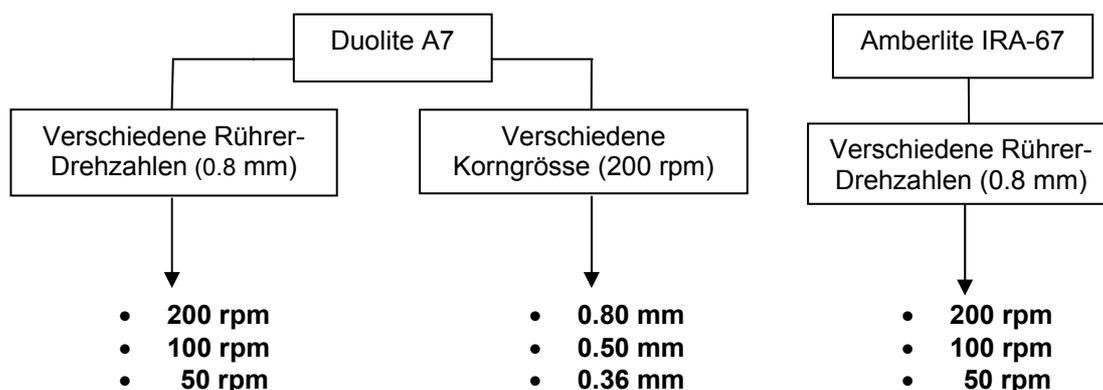


Abb. 5.6: Darstellung der Versuchsvariationen zur Ermittlung der Sorptionskinetik.

Die zuverlässigste Methode zur Unterscheidung zwischen Film-Kinetik und Gel-Kinetik besteht in dem so genannten „Unterbrechungstest“: Der kinetische Versuch wird durch Herausnehmen des Rührers für eine bestimmte Zeit aus der Lösung unterbrochen. Nach Ablauf dieser Zeit wird er wieder eingetaucht und der Versuch fortgesetzt. Die entsprechenden Untersuchungen wurden mit 6 g von Harz von 0.8 mm Korngrösse bei 200 U/min durchgeführt, die Unterbrechungszeit betrug 5 Stunden.

5.6.3. Filterversuche im Laboratoriumsmassstab

Die Filterversuche wurden an einer Laborversuchsanlage mit Filtersäule mit Bettvolumina von 28,25 ml (Durchmesser 2 cm, Säulenhöhe 9 cm) und 78,5 ml (Durchmesser 2 cm, Säulenhöhe 24 cm) durchgeführt. Als Lösung wurde vollentsalztes Wasser benutzt, welches mit Se(IV)+Se(VI)+Nitrat oder Sb(III)+Sb(V)+Chlorid+Nitrat in der jeweiligen Konzentration von 1 mg/l (0,5 mg/l von Se(IV)/Sb(III)) und 0,5 mg/l von Se(VI)/Sb(V)) angereichert war. Die Lösung wurde in einem Vorlagetank mit jeweils 50 l Fassungsvermögen gelagert. Um die Filter gleichmässig anzuströmen, wurde die Strömungsrichtung von unten nach oben gewählt. Aus dem Vorratstank wurde die Lösung mit einer Dosierpumpe in ein Zwischengefäss gepumpt und daraus mit einer Präzisionspumpe im Aufstrom durch die Filtersäulen gefördert. Im Ablauf von Beladung wurden die Versuche bei einem Volumenstrom von 20 BV/h und regelmässigen Abständen Proben genommen und der pH-Wert und Anionenkonzentrationen (Se oder Sb, Cl⁻ und NO₃⁻) gemessen (s. Abb. 5.7).

Die Regeneration wurde mit Salzsäure von 1 mol/l und bei einem Volumenstrom von 10 BV/h durchgeführt. Im Ablauf von Regeneration wurden alle 20 Minuten während 5 Stunden Proben genommen und der pH-Wert und die Anionenkonzentrationen gemessen.

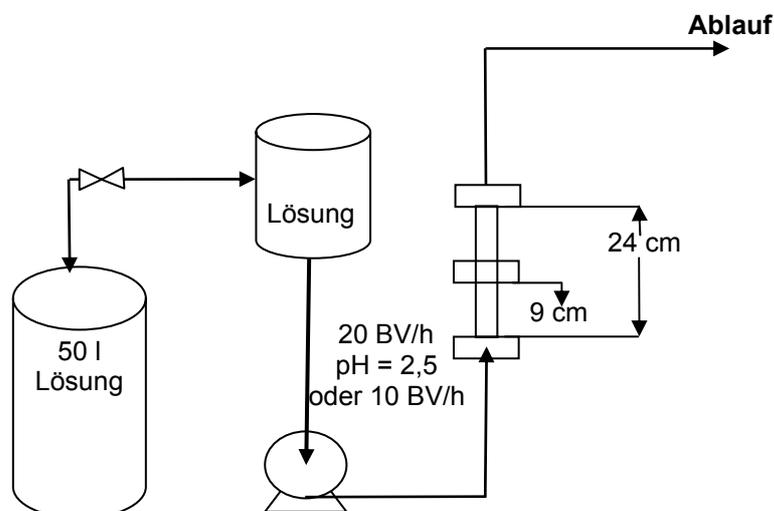


Abb. 5.7: Versuchsanlage für die Filterversuche im Labormassstab.

5.7. Analytik und Methoden

Die Versuche zur Ermittlung der Sorptionsgleichgewichte und der Kinetik der Sorption der Selen- und Antimonspezies erfolgten bei einer Temperatur von 23 ± 2 °C. Im Gleichgewichtszustand wurden der pH-Wert sowie die Konzentrationen der Selen- und Antimon-Spezies und von Chlorid oder Nitrat in der Lösung gemessen. Die Selen- und Antimongehalte wurden mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) unter Verwendung der Hydridtechnik bestimmt. Die Chlorid- und Nitratkonzentration mittels Ionenchromatographie (IC) analysiert. Der pH-Wert der Ausgangslösung und der Lösungen nach Versuche wurde potentiometrisch gemessen.

5.7.1. Messung des pH-Wertes

Zur Messung der pH-Wert wurde eine ECOTRODE Plus, eine kombinierte pH-Glaselektrode mit Festschliffdiaphragma, der Firma Metrohm verwendet. Als Messgerät diente ein Präzisions-pH-Meter der Firma Knick von Typ 540. Die Kalibrierung der Glaselektrode erfolgte mit Hilfe der zwei folgenden Standardpuffer bei 21 °C:

pH= 4,01

pH= 7,00

Die Konstanten der Elektrodengleichung $pH = mE + b$ wurden durch lineare Regression ermittelt und die pH-Werte über die gemessenen Elektrodenpotentiale berechnet.

5.7.2. Ionenchromatographie

Die Konzentrationen der Anionen Chlorid, Nitrat und Natrium wurden durch das Verfahren der Ionenchromatographie bestimmt. Zur Konzentrationsbestimmung stand das Ionenchromatographiegerät DIONEX 2000i mit einer AG4A-Vorsäule und einer AS4A-Trennsäule zur Verfügung. Die Detektion erfolgte über die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit im Eluat mit dem Detektor ASRS-I. Das Elutionsmittel bestand aus einer Mischung von Natriumkarbonat und Natriumhydrogencarbonat. Aufgrund der begrenzten Messbereiche war die Verdünnung der Proben notwendig.

5.7.3. Atomabsorptionsspektroskopie mit Hydrid Generation

Die Konzentrationen von Selen und Antimon wurden durch das Verfahren der Atomabsorptionsspektrometrie mit Hydridgeneration (AAS-HG) bestimmt. Dieses ist eine Messmethode zum Nachweis und zur Bestimmung von Elementen der IV, V und VI Hauptgruppen. Diese Elemente bilden mit „naszierendem“ Wasserstoff gasförmige Hydride. Diese Hydride sind leicht flüchtig und daher leicht in grosser Menge zu erzeugen und können im praktischen analytischen Verfahren wie der AAS benutzt werden.

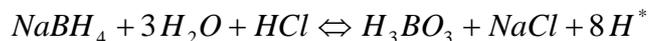
Die Hydridtechnik kann in drei Schritte aufgeteilt werden:

1. *Nasszierender Wasserstoff* kann erzeugt werden:

- mit Metall (z.B. Sb^{3+}) und Säure:



- mit $NaBH_4$ in saurer Lösung:



- durch Reaktion des Hydridbildners mit nasszierendem Wasserstoff:



2. Ein inertes Trägergas transportiert das Hydrid unmittelbar zu einer Atomisierungszelle (*Flamme* oder *beheizte Quarzküvette*).

3. Atomisierung von gasförmigen Hydriden in Stickstoff-Wasserstoff oder Argon-Wasserstoff in einer Quarzküvette.

5.7.3.1. Antimon- und Selenbestimmung

Die Antimonkonzentration in den Proben wurde mit der AAS (Varian Spectraa AA 220) unter Verwendung der Hydridtechnik (Varian VGA 77) bestimmt. Bei dieser Methode wird Antimon beider Oxidationsstufen durch Zugabe einer Kaliumiodid/Ascorbinsäure-Lösung (10% KI/10% Ascorbinsäure), 10 mol/l HCl und einer Reduktionslösung, bestehend aus 0,6% Natriumborhydrid und 0,5% NaOH, zum Stibin (SbH_3) reduziert. Dieses wird über einen Stickstoffstrom gasförmig im Gas-Flüssigkeits-Separator des Hydridsystems abgetrennt und in eine mit der Flamme beheizte Quarzglasküvette geleitet (s. Abb. 5.8). Die Konzentrationsbestimmung erfolgte nach dem Standard-Kalibrierverfahren unter Verwendung der Sb(III)-Standardlösung. Die Chemikalien werden kontinuierlich in einem dem Hydridsystem vorgeschalteten Schlauchsystem mit Schlauchpumpe zugegeben (s. Abb. 5.8).

Sb (V) ist bei pH-Werten > 3 , in manchen Medien auch schon bei niedrigeren pH-Werten nicht mehr durch Natriumborhydrid zum Stibin reduzierbar. Damit kann eine selektive Bestimmung von Sb(III) mit dem Ersatz von HCl durch einen Essigsäure-Acetatpuffer (0,5 mol/l Essigsäure und 0,5 mol/l Natriumacetat) und Verzicht auf die Kaliumiodid/Ascorbinsäure-Lösung erreicht werden. Die somit erzielte Fixierung des pH-Wertes der Lösung auf etwa 4,7 unterdrückt vollständig die Sb(V)-Reduktion. Die Sb(V)-Konzentration wird aus der Differenz der Antimongesamt- und der selektiven Sb(III)-Bestimmung ermittelt.

Für die Bestimmung des gesamten Selen wird eine Vorreduktion mit heisser Salzsäure der Konzentration 7 mol/l bis Se(IV) vorgeschlagen. Se(IV) wird mit Natriumborhydrid bis H_2Se reduziert. Die selektive Bestimmung von Se(IV) wird direkt durchgeführt, d.h. ohne Vorreduktion.

Die Se(VI)-Konzentration wird aus der Differenz der Gesamtselen- und der selektiven Se(IV)-Bestimmung ermittelt. Die Konzentrationsbestimmung erfolgt nach dem Standard-Kalibrierverfahren unter Verwendung von Se(IV)-Standardlösungen.

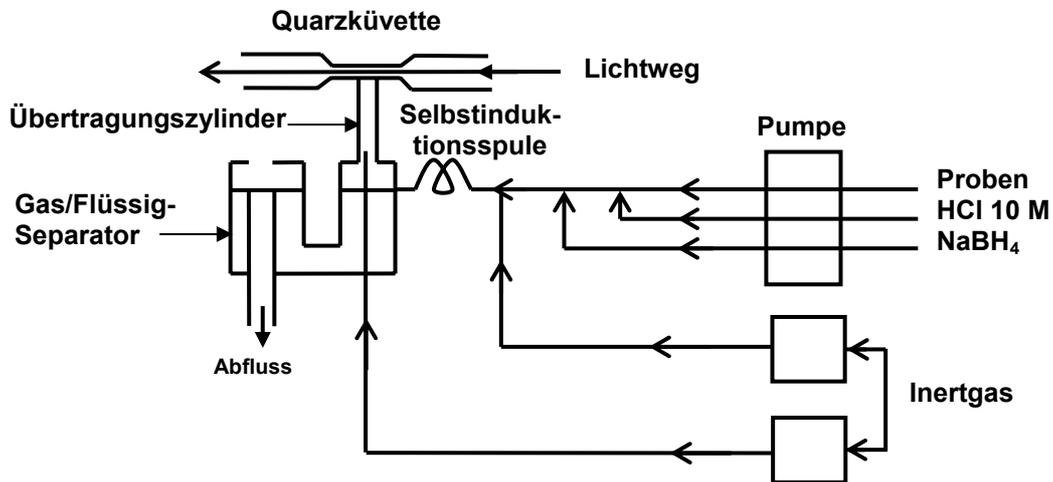


Abb. 5.8: Schema der mit dem Hydridsystem gekoppelten Probenvorbereitung zur Antimon- oder Selenreduktion bei der Gesamtantimonbestimmung.

Die Tabelle 5.4 zeigt die Nachweisgrenze, Genauigkeit und Fehlerabweichungen der einzelnen Messungen.

Tabelle 5.2: Nachweisgrenze, Genauigkeit und Fehlerabweichungen der einzelnen Messungen von Selen und Antimon-Spezies in AAS-HG

Elemente	Nachweisgrenze µg/l (ppb)	Genauigkeit RSD %	Fehlerabweichungen %
Se	0,3	0,5-1,5	2-3
Sb	0,15	0,5-1,5	1-3

6 Versuchsergebnisse und Diskussion des Sorptionsgleichgewichts

6.1. pH-Abhängigkeit der Sorption von Selen und Antimon an DUOLITE A7

In Abb. 6.1 ist die pH-Abhängigkeit der Sorption von Se(IV) und Se(VI) an DUOLITE A7 dargestellt. Dazu wurde die Beladung (mmol/g) über den Gleichgewichts-pH-Wert der Lösung aufgetragen. Die Kapazität resultiert aus dem Plateauwert bei niedrigen pH-Werten. Die maximale Sorptionskapazität für Selen(IV) beträgt $1,1 \cdot 10^{-03}$ mmol/g und wird zwischen pH = 3,7 und 5,2 erreicht. Die Aufnahme von Se(VI) wurde in einen breiten pH-Bereich als Se(IV) gefunden (s. Abbildung 6.1).

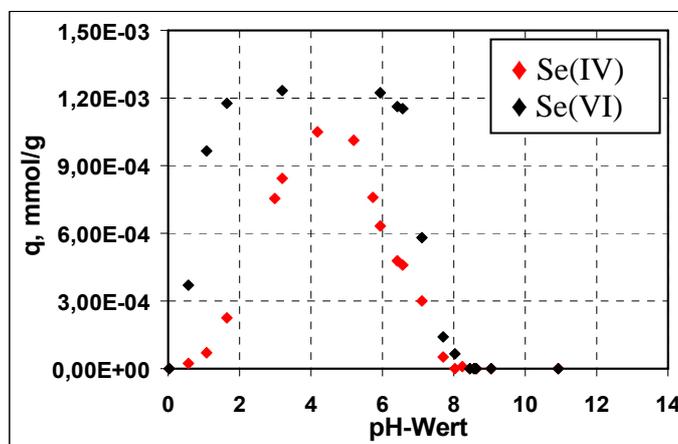


Abb. 6.1: pH-Abhängigkeit der Sorption von Selen(IV) und Selen(VI) an DUOLITE A7 bei Selen(IV)- und Selen(VI)-Anfangskonzentrationen von jeweils 1 mg/l ($1,27 \cdot 10^{-02}$ mmol/l).

Die Abhängigkeit der Sorption von Antimonspezies vom pH-Wert ist in Abb. 6.2 dargestellt. Antimon(III) zeigt in Hinblick auf die Sorption ein wesentlich günstigeres pH-Verhalten als Antimon(V). Zwischen pH = 0 und 10,5 wird die Antimon(III)-Sorption durch den pH-Wert nicht oder nur unwesentlich beeinflusst. Die maximalen Beladungen betragen zwischen $1,58 \cdot 10^{-03}$ und $1,61 \cdot 10^{-03}$ mmol/g.

Die hohe Beladung und die Unabhängigkeit von pH-Wert deuten auf einen spezifischen Sorptionsmechanismus zwischen Antimon(III)-Spezies und den funktionelle Gruppen von DUOLITE A7 hin. Diese Annahme lässt vermuten, dass Konkurrenzeffekte durch andere in der Lösung befindlich Anionen wie Chlorid und Nitrat eine geringere Auswirkung auf die Antimon(III)-Sorption haben als dies bei Antimon(V) zu beobachten ist.

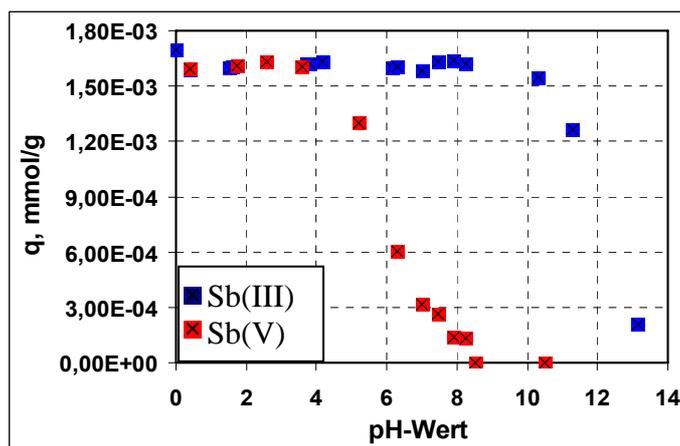


Abb. 6.2: pH-Abhängigkeit der Sorption von Antimon(III) und Antimon(V) an DUOLITE A7 bei Antimon(III) und Antimon(V)-Anfangskonzentrationen von jeweils 1 mg/l ($8,21 \cdot 10^{-3}$ mmol/l).

6.2. pH-Abhängigkeit der Sorption von Selen und Antimon an AMBERLITE IRA-67

Der pH-Einfluss bei der Sorption von Selenpezies an AMBERLITE IRA-67 ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Die beste Sorption von Selen(IV und VI) (über 98%) wird im pH-Bereich von 3 bis 8 beobachtet.

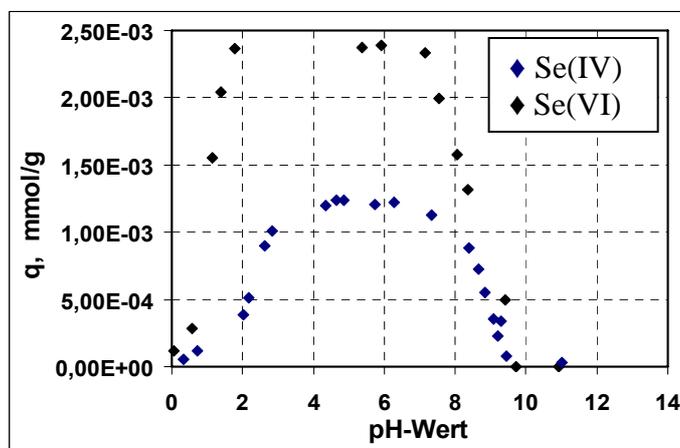


Abb. 6.3: pH-Abhängigkeit der Sorption von Selen(IV) und Selen(VI) an AMBERLITE IRA-67 bei Selen(IV)- und Selen(VI)-Anfangskonzentrationen von jeweils 1 mg/l ($1,27 \cdot 10^{-2}$ mmol/l).

Die Ergebnisse der Sorption von Antimon(III) an AMBERLITE IRA-67 zeigen eine sehr niedrige Sorptionskapazität zwischen pH= 5 und 7 (s. Abb. 6.2). Ursache hierfür dürften die sterische Hinderung der Sorption an den funktionellen Gruppe und insbesondere die Gegenwart von ungeladenem Sb(OH)_3 sein. In Gegensatz dazu erfolgt die Aufnahme der anionischen Spezies Sb(OH)_6^- des fünfwertigen Antimons in einem schmalen pH-Bereich von 3 bis 6. Die beste Antimon(V)-Sorption wird bei pH = 4 -5 beobachtet. Oberhalb pH = 6 ist keine Sorption an AMBERLITE IRA-67 möglich (s. Abbildung 6.4).

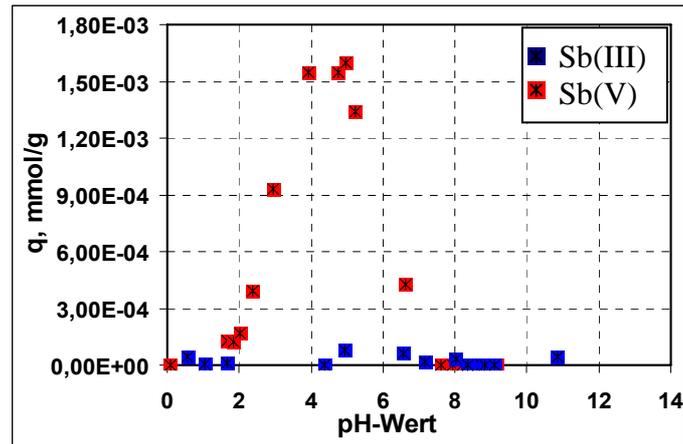


Abb. 6.4: pH-Abhängigkeit der Sorption von Antimon(III) und Antimon(V) an AMBERLITE IRA-67 bei Antimon(III) und Antimon(V)-Anfangskonzentrationen von jeweils 1 mg/l ($8,21 \cdot 10^{-03}$ mmol/l).

Auf Grund dieser Ergebnisse wurden die Gleichgewichts- und Filterversuche von Selen(IV), Selen(VI), Antimon(III) und Antimon(V) an DUOLITE und an AMBERLITE IRA-67 bei einem Anfangs-pH-Wert von 2,5 durchgeführt. Die Kinetikversuche wurden in einem pH-Bereich von 2 – 2,80 durchgeführt.

6.3. Ermittlung der Gleichgewichts-Parameter

Im Folgenden soll der Gang der Auswertung der aus den Experimenten gewonnenen Gleichgewichtskonzentrationen bis zur Parameter-Bestimmung und den dazugehörigen mathematischen Beziehungen systematisch aufgezeigt werden.

Zu bestimmende Messwerte sind: Gleichgewichts-pH-Wert, Masse an Austauscher S, Lösungsvolumen L, Ausgangskonzentrationen $c_o(i)$ und Gleichgewichtskonzentrationen $c(i)$.

Daraus lassen sich berechnen:

-Beladung:

$$q(i) = \frac{L}{S} [c_o(i) - c(i)] \quad (6.1)$$

-Äquivalentbeladungen:

$$y(i) = \frac{q(i)}{q_{\max}} \quad \text{und} \quad y(H^+) = 1 - \sum y(i) \quad (6.2)$$

-Die verallgemeinerten Trennfaktoren lauten:

$$Q_{SeO_3^{2-}}^{H^+} = \frac{y(SeO_3^{2-}) \cdot \sum_{i=1}^n y(i)}{c(H^+)^2 \cdot c(SeO_3^{2-}) \cdot y(H^+)^2} \quad (6.3)$$

$$Q_{SeO_4^{2-}}^{H^+} = \frac{y(SeO_4^{2-}) \cdot \sum_{i=1}^n y(i)}{c(H^+)^2 \cdot c(SeO_4^{2-}) \cdot y(H^+)^2} \quad (6.4)$$

$$Q_{Cl^-}^{H^+} = \frac{y(Cl^-)^2}{c(H^+)^2 \cdot c(Cl^-)^2 \cdot y(H^+)^2} \quad (6.6)$$

$$Q_{NO_3^-}^{H^+} = \frac{y(NO_3^-)^2}{c(H^+)^2 \cdot c(NO_3^-)^2 \cdot y(H^+)^2} \quad (6.7)$$

mit $\sum_{i=1}^n y(i)$ = Summe aller Äquivalentbeladungen der einwertigen Ionen „i“ im System.

Für Systeme mit zwei konkurrierenden Anionen und den nachfolgend angenommenen Folgen der Sternschichten lauten die Gleichungen der linearen Gleichgewichtsbeziehungen für die Bestimmung der Parameter für die beiden Austauscher:

- H^+ / SeO_3^{2-} / NO_3^-

$$\log Q_{SeO_3^{2-}}^{H^+} = \log K_{SeO_3^{2-}}^{H^+} + m (H^+, SeO_3^{2-}) \cdot [-y(SeO_3^{2-}) - y(NO_3^-)] \quad (6.8)$$

$$\log Q_{NO_3^-}^{H^+} + m(SeO_3^{2-}) \cdot y(SeO_3^{2-}) = \log K_{NO_3^-}^{H^+} + m(H^+, NO_3^-) \cdot [-y(NO_3^-)] \quad (6.9)$$

- H⁺ / SeO₄²⁻ / NO₃⁻

$$\log Q_{SeO_4^{2-}}^{H^+} = \log K_{SeO_4^{2-}}^{H^+} + m(H^+, SeO_4^{2-}) \cdot [-y(SeO_4^{2-}) - y(NO_3^-)] \quad (6.10)$$

$$\log Q_{NO_3^-}^{H^+} + m(SeO_4^{2-}) \cdot y(SeO_4^{2-}) = \log K_{NO_3^-}^{H^+} + m(H^+, NO_3^-) \cdot [-y(NO_3^-)] \quad (6.11)$$

- H⁺ / Sb(OH)₄⁻ / Cl⁻

$$\log Q_{Sb(OH)_4^-}^{H^+} = \log K_{Sb(OH)_4^-}^{H^+} + m(H^+, Sb(OH)_4^-) \cdot [-y(Sb(OH)_4^-) - y(Cl^-)] \quad (6.12)$$

$$\log Q_{Cl^-}^{H^+} + m(H^+, Sb(OH)_4^-) \cdot y(Sb(OH)_4^-) = \log K_{Cl^-}^{H^+} + m(H^+, Cl^-) \cdot [Cl^-] \quad (6.13)$$

Für Systeme mit drei konkurrierenden Anionen in den angenommenen Folgen der Sternschichten resultieren folgende Beziehungen:

-H⁺ / SeO₃²⁻ / NO₃⁻ / Cl⁻

$$\log Q_{SeO_3^{2-}}^{H^+} = \log K_{SeO_3^{2-}}^{H^+} + m(H^+, SeO_3^{2-}) \cdot [-y(SeO_3^{2-}) - y(NO_3^-) - y(Cl^-)] \quad (6.14)$$

$$\log Q_{NO_3^-}^{H^+} + m(SeO_3^{2-}) \cdot y(SeO_3^{2-}) = \log K_{NO_3^-}^{H^+} + m(H^+, NO_3^-) \cdot [-y(NO_3^-) - y(Cl^-)] \quad (6.15)$$

$$\begin{aligned} \log Q_{Cl^-}^{H^+} + m(SeO_3^{2-}) \cdot y(SeO_3^{2-}) + m(H^+, NO_3^-) \cdot y(NO_3^-) = \\ \log K_{Cl^-}^{H^+} + m(H^+, Cl^-) \cdot [-y(Cl^-)] \end{aligned} \quad (6.16)$$

-H⁺ / SeO₄²⁻ / NO₃⁻ / Cl⁻

$$\log Q_{SeO_4^{2-}}^{H^+} = \log K_{SeO_4^{2-}}^{H^+} + m(H^+, SeO_4^{2-}) \cdot [-y(SeO_4^{2-}) - y(NO_3^-) - y(Cl^-)] \quad (6.17)$$

$$\log Q_{NO_3^-}^{H^+} + m(SeO_4^{2-}) \cdot y(SeO_4^{2-}) = \log K_{NO_3^-}^{H^+} + m(H^+, NO_3^-) \cdot [-y(NO_3^-) - y(Cl^-)] \quad (6.18)$$

$$\begin{aligned} \log Q_{Cl^-}^{H^+} + m(SeO_4^{2-}) \cdot y(SeO_4^{2-}) + m(H^+, NO_3^-) \cdot y(NO_3^-) = \log K_{Cl^-}^{H^+} + \\ m(H^+, Cl^-) \cdot [-y(Cl^-)] \end{aligned} \quad (6.19)$$

- H⁺ / SeO₃²⁻ / SeO₄²⁻ / NO₃⁻

$$\log Q_{SeO_4^{2-}}^{H^+} = \log K_{SeO_4^{2-}}^{H^+} + m(H^+, SeO_4^{2-}) \cdot [-y(SeO_4^{2-}) - y(SeO_3^{2-}) - y(NO_3^-)] \quad (6.20)$$

$$\begin{aligned} \log Q_{SeO_3^{2-}}^{H^+} + m(H^+, SeO_4^{2-}) \cdot y(SeO_4^{2-}) = \log K_{SeO_3^{2-}}^{H^+} + \\ m(H^+, SeO_3^{2-}) \cdot [-y(SeO_3^{2-}) - y(NO_3^-)] \end{aligned} \quad (6.21)$$

$$\begin{aligned} \log Q_{NO_3^-}^{H^+} + m(H^+, SeO_4^{2-}) \cdot y(SeO_4^{2-}) + m(SeO_3^{2-}) \cdot y(SeO_3^{2-}) = \\ \log K_{NO_3^-}^{H^+} + m(H^+, NO_3^-) \cdot [-y(NO_3^-)] \end{aligned} \quad (6.22)$$

- H⁺ / Sb(OH)₆⁻ / NO₃⁻ / Cl⁻

$$\log Q_{Sb(OH)_6}^{H^+} = \log K_{Sb(OH)_6}^{H^+} + m(H^+, Sb(OH)_6^-) \cdot [- y(Sb(OH)_6^-) - y(Cl^-) - y(NO_3^-)] \quad (6.23)$$

$$\log Q_{Cl^-}^{H^+} + m(H^+, Sb(OH)_6^-) \cdot y(Sb(OH)_6^-) = \log K_{Cl^-}^{H^+} + m(H^+, Cl^-) \cdot [y(Cl^-) - y(NO_3^-)] \quad (6.24)$$

$$\log Q_{NO_3^-}^{H^+} + m(H^+, Cl^-) \cdot y(Cl^-) + m(H^+, Sb(OH)_6^-) \cdot y(Sb(OH)_6^-) = \log K_{NO_3^-}^{H^+} + m(H^+, NO_3^-) \cdot [- y(NO_3^-)] \quad (6.25)$$

-H⁺ / Sb(OH)₄⁻ / NO₃⁻ / Cl⁻

$$\log Q_{Sb(OH)_4}^{H^+} = \log K_{Sb(OH)_4}^{H^+} + m(H^+, Sb(OH)_4^-) \cdot [- y(Sb(OH)_4^-) - y(Cl^-) - y(NO_3^-)] \quad (6.26)$$

$$\log Q_{Cl^-}^{H^+} + m(H^+, Sb(OH)_4^-) \cdot y(Sb(OH)_4^-) = \log K_{Cl^-}^{H^+} + m(H^+, Cl^-) \cdot [y(Cl^-) - y(NO_3^-)] \quad (6.27)$$

$$\log Q_{NO_3^-}^{H^+} + m(H^+, Cl^-) \cdot y(Cl^-) + m(H^+, Sb(OH)_4^-) \cdot y(Sb(OH)_4^-) = \log K_{NO_3^-}^{H^+} + m(H^+, NO_3^-) \cdot [- y(NO_3^-)] \quad (6.28)$$

Die erste Komponente in der Abfolge der Sorptionsebenen ist immer die Ionenspezies, die am nächsten an der Oberfläche angelagert wird. Die Reihenfolge ergibt sich somit aus den Abständen der einzelnen Sorptionsebenen zur Oberflächen. Nimmt man eine andere Reihenfolge an, sind Beladungen, Konstanten und Steigungen in der Geradengleichung für die entsprechenden Ionen zu vertauschen. Da die Steigung proportional zum Abstand zwischen der Stern-Ebene und der Oberflächen ist, ergibt sich die „richtige“ Reihenfolge aus den Steigungen der Geraden. Es kann durchaus vorkommen, dass sich ein für eine Ionenspezies angenommener Platz in der Abfolge der Stern-Ebene als falsch erweist. Dies ist immer dann der Fall, wenn die aus den Geraden ermittelten Steigungen nicht die angenommene Abfolge wiedergeben. Demzufolge sind alle Parameter für die Stern-Ebenen mit grösserer Steigung, einschliesslich der Parameter der betroffenen Stern-Ebene neu zu bestimmen. Zur Bestimmung der Modellparameter, die für die Vorausberechnung der Gleichgewichtslage erforderlich sind, wurden die Gleichgewichtsdaten für die simultane Sorption von Wasserstoffionen und den jeweiligen Anionen ausgewertet. Der Logarithmus des verallgemeinerten Trennfaktors $\log Q^{H^+}$ wird über der relativen Beladung mit der Anionenart „i“, $y(i)$, aufgetragen. Aus der Steigung und dem y-Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden können die modellspezifischen Gleichgewichtsparameter ermittelt werden. Die Dissoziation von H_2SeO_3 und H_2SeO_4 in einwertig oder zweiwertig negative Spezies hängt vom pH-Wert ab. Für die Berechnungen wurden prinzipiell nur SeO_3^{2-} oder/und SeO_4^{2-} angenommen, weil es keine Möglichkeit gibt, zwischen unterschiedlich

dissoziierten Spezies zu unterscheiden. Eine ähnliche Vereinfachung wurde von Horst et al. für Kohlensäurespezies vorgenommen [95].

6.3.1. Ergebnisse an DUOLITE A7

6.3.1.1. Systeme mit zwei Anionenarten

Die folgenden Abbildungen 6.5 und 6.6 zeigen die auf die oben beschriebene Weise vorgenommenen Auswertungen zur Bestimmung der Modellparameter $\log K(H,i)$ und $m(H,i)$ für die Experimente mit dem Austauscher DUOLITE A7. Die Ermittlung der Parameter erfolgte unter der Annahme, dass die Interpretation der Messpunkte als linearer Zusammenhang gerechtfertigt ist. Es ist zu erkennen, dass sich die Ergebnisse für Se(IV) bei Anfangskonzentrationen von 1 mg/l und 10 mg/l Se(IV) durch zwei Geraden unterschiedlicher Steigung korrelieren lassen, während sich für die Sorption von Nitrat durch zwei in etwa gleiche Geraden ergeben.

Die Ergebnisse für Se(VI) bei 1 mg/l Anfangskonzentration wurden nicht dargestellt. Die niedrige Ausgangskonzentration und die hohe Affinität für Se(VI)-Spezies führten hier zu grossen Messungenauigkeiten. Die Resultate bei 10 mg/l zeigen dass die Sternschicht, in der sich NO_3^- befindet, weiter entfernt von der Austauschoberfläche ist als die Sternschicht für Se(VI).

Die Tabelle 6.1 sind die abgeleiteten Modellparameter zusammengefasst.

Aus den Steigungen $m(H,i)$ ergab sich in der Reihenfolge zunehmender Abstände von der Oberfläche des Harzes folgende Schichtenfolge:

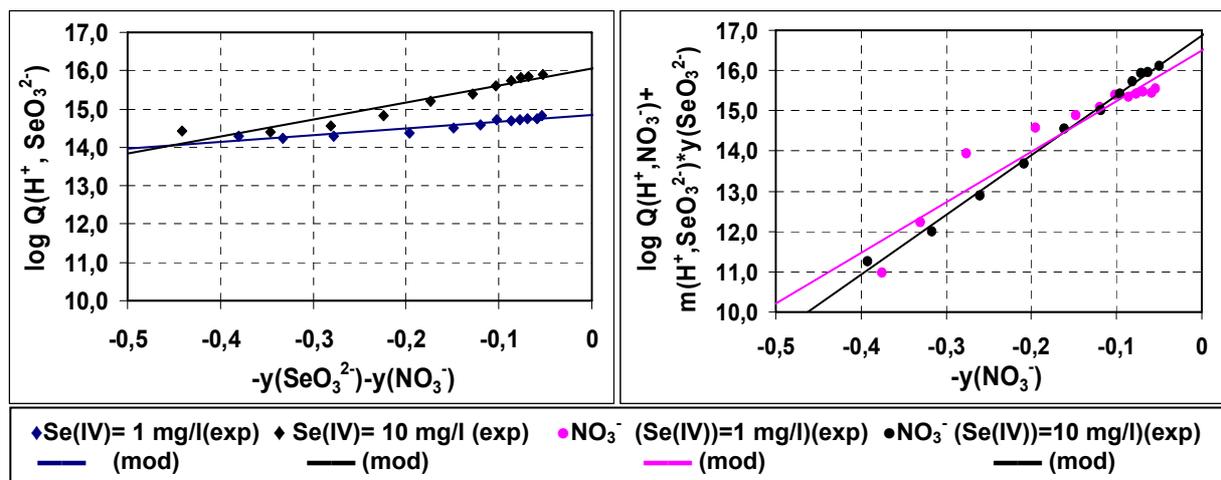


Abb. 6.5: Ableitung der Modellparameter des Systems $\text{H}^+/\text{SeO}_3^{2-}/\text{NO}_3^-$ für das Harz DUOLITE A7.

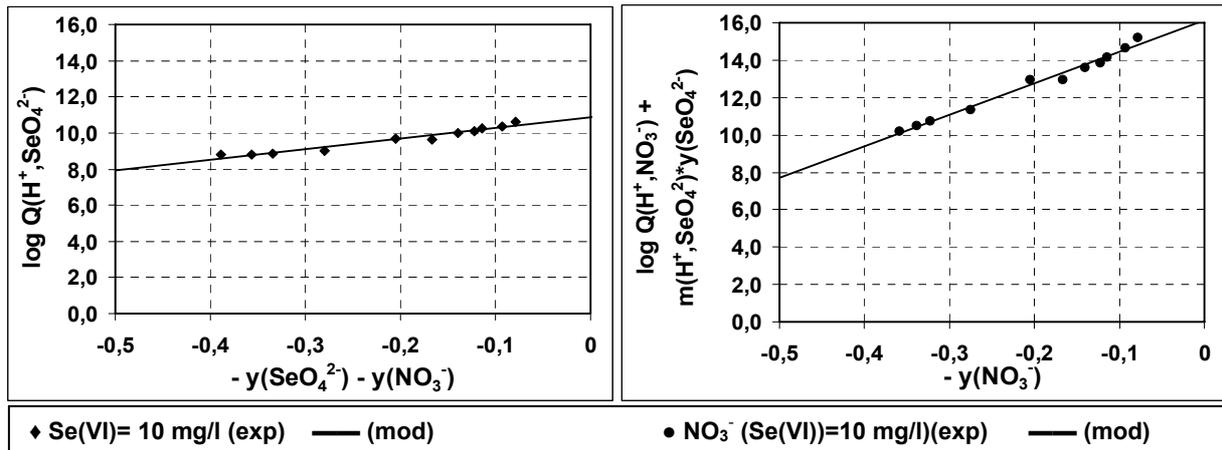


Abb. 6.6: Ableitung der Modellparameter des Systems $H^+/SeO_4^{2-}/NO_3^-$ bei 10 mg/l von Se(VI) für das Harz DUOLITE A7.

Tabelle 6.1: Modellspezifische Parameter für Systeme mit zwei Anionenarten an DUOLITE A7

System (1 mg/l Se(IV))	log K	m
H^+ / SeO_3^{2-}	14,84	1,75
H^+ / NO_3^-	16,50	12,57
System (10 mg/l Se(IV) oder Se(VI))		
H^+ / SeO_3^{2-}	16,05	4,43
H^+ / NO_3^-	16,86	14,84
H^+ / SeO_4^{2-}	10,86	5,86
H^+ / NO_3^-	16,11	16,86

Wegen der ungeladenen löslichen Spezies $Sb(OH)_3$, die über einen weiten pH-Bereich (3 bis 11) dominieren, waren Berechnungen für Sb(III) nicht möglich. Es kann vermutet werden, dass $Sb(OH)_3$ mit dem Polymermatrix von DUOLITE A7 Chelatkomplexe bildet; woraus die Sorption von $Sb(OH)_3$ in einen breiten pH-Bereich resultiert (s. Abb. 6.2).

6.3.1.2. Systeme mit drei Anionenarten

Zur Berechnung der Gleichgewichte mit drei konkurrierenden Anionenarten aus den modellspezifischen Parametern log K und m für je zwei Anionen wird wie in Abschnitt 4.1.3.4. vorgegangen. Zunächst wird anhand der Steigung m die Reihenfolge der Sternschichten ermittelt. Dann können die Gleichgewichte für die binären Untersysteme analog zu Abschnitt 6.3 ausgewertet werden. Das Gleichgewichtssystem mit 6 Gleichungen und 6 Unbekannten (x- und y-Werten) wird für jeden Punkt der ternären Austauschisotherme numerisch gelöst. Wie aus den m-Werten in Tab. 6.2 zu erkennen ist, liegt bei DUOLITE A7 die folgende Schichtreihenfolge vor:



Diese Reihenfolge ist insofern ungewöhnlich, als das voluminöse Selenitmolekül näher an der Oberfläche angelagert wird als die vergleichsweise kleinen Chlorid- und Nitrationen. Zur Vorausberechnung der ternären Gleichgewichte werden die Geradengleichungen für die binären Untersysteme H^+ / SeO_3^{2-} , H^+ / SeO_4^{2-} , H^+ / Cl^- und H^+ / NO_3^- analog zu Abschnitt 6.3 aufgestellt.

Die Tabelle 6.2 zeigt die abgeleiteten Modellparameter in zusammengefasster Form.

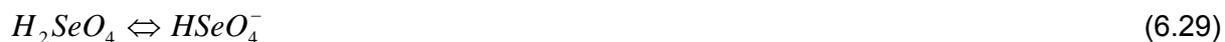
Tabelle 6.2: Modellspezifische Parameter für Systeme mit drei Anionenarten an DUOLITE A7

System (1 mg/l Se oder Sb)	log K	m
H^+ / SeO_3^{2-}	14,74	0,921
H^+ / Cl^-	15,60	11,73
H^+ / NO_3^-	17,15	16,82
H^+ / SeO_4^{2-}	9,23	0,968
H^+ / Cl^-	12,84	6,14
H^+ / NO_3^-	16,74	27,42
H^+ / SeO_3^{2-}	14,95	1,74
H^+ / SeO_4^{2-}	14,84	11,47
H^+ / NO_3^-	16,65	11,70
$H^+ / Sb(OH)_6^-$	2,19	-4,05
H^+ / Cl^-	4,57	1,74
H^+ / NO_3^-	5,40	24,27
System (10 mg/l Se oder Sb)		
H^+ / SeO_3^{2-}	15,43	1,98
H^+ / SeO_4^{2-}	10,30	2,85
H^+ / NO_3^-	16,80	14,60
$H^+ / Sb(OH)_6^-$	1,29	-11,37
H^+ / Cl^-	5,69	4,32
H^+ / NO_3^-	7,39	14,39

Abb. 6.7 zeigt die für die entsprechenden Ionenspezies ermittelten Diagramme zur Bestimmung der Modellparameter für das System $H^+ / SeO_3^{2-} / Cl^- / NO_3^-$ und $H^+ / SeO_4^{2-} / Cl^- / NO_3^-$ bei je 1 mg/l Se(IV) und Se(VI). Analog zu Systemen mit zwei Anionenarten werden SeO_3^{2-} oder SeO_4^{2-} in der jeweils oberflächennächsten Schicht sorbiert. Chlorid wird offensichtlich in der nächsten Schicht sorbiert, während Nitrat in Systemen mit beiden Selenpezies in der oberflächenfernsten Schicht angelagert wird (s. Tabelle 6.2 und Abb. 6.7).

Abb. 6.8 zeigt die auf diese Weise vorgenommene Auswertung zur Bestimmung der Modellparameter für das System $H^+ / SeO_3^{2-} / SeO_4^{2-} / NO_3^-$. Dabei betragen die Anfangsgesamtkonzentrationen von 1 mg/l und 10 mg/l und die Anfangskonzentrationen der beiden Speziesarten (0,5 mg/l Se(IV) + 0,5 mg/l Se(VI) bzw. 5 mg/l Se(IV) und 5 mg/l Se(VI)). Bei der Betrachtung der Ergebnisse für das System $H^+ / SeO_3^{2-} / SeO_4^{2-} / NO_3^-$ fällt auf, dass die Erhöhung der Se(IV)-Konzentration keine signifikante Veränderung der Gleichgewichtslage der Sorption von Selenit bewirkt. Für Se(VI) ergeben sich jedoch

erhebliche Veränderungen, die auf eine Verschiebung der Sternschicht für Selenationen hindeuten. Dies Verhalten hängt von der Se(VI)-Dissoziation ab. Die Selensäure liegt in einer Speziation entsprechend zu den Gleichungen (6.29) und (6.30) vor.



Der zweite Dissoziationsschritt (6.30) verläuft vollständig. Der pK_{s2} -Wert dieser Reaktion beträgt 1,89. Die Sorption von SeO_4^{2-} lässt sich ohne Berücksichtigung des vorhandenen Hydrogenselenats mit folgender Reaktionsgleichung beschreiben:



Die Gleichung (6.31) zeigt, dass die Selenatkonzentration Einfluss auf die Sorption der Selensäure bzw. der Protonen besitzt.

Die Abbildung 6.9 stellt die Ergebnisse von Sb(V) bei 1 und 10 mg/l dar. Die negativen Steigungen von $Sb(OH)_6^-$ bei 1 mg/l und 10 mg/l von Sb(V) wurden wegen die hohe Konzentrationen von Salzsäure verursacht, die kleineren Modellparameter $\log K$ sind eine Folge der möglichen sterischen Hinderung der großen Substituenten $Sb(OH)_6^-$ am Stickstoffatom. Bei der Betrachtung der linearen Regression bei 1 mg/l von Sb(V) fällt auf, dass die Abweichungen von der Regressionsgeraden der ersten linearen Regression geringer ist als die der zweiten und dritten. Die Ursachen dafür liegen zum einen darin, dass die Fehler (negative Steigungen), die in die erste Auswertung miteingehen, auch in die zweite und dritte Auswertung übernommen werden (s. Abb. 6.9).

Generell ist zu vermutet, dass die Annahme, dass nur $Sb(OH)_6^-$ -Spezies in Lösung vorliegen, wurde nicht erfüllt.

Die Ergebnisse der Ableitung der Modellparameter für Systeme mit vier konkurrierenden Anionen sind in der Tabelle 6.3 aufgelistet. Aus den Steigungen $m(H,i)$ ergab sich folgende Schichtenfolge in der Reihenfolge mit steigendem Abstand von der Oberfläche des Harzes:

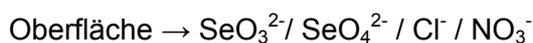
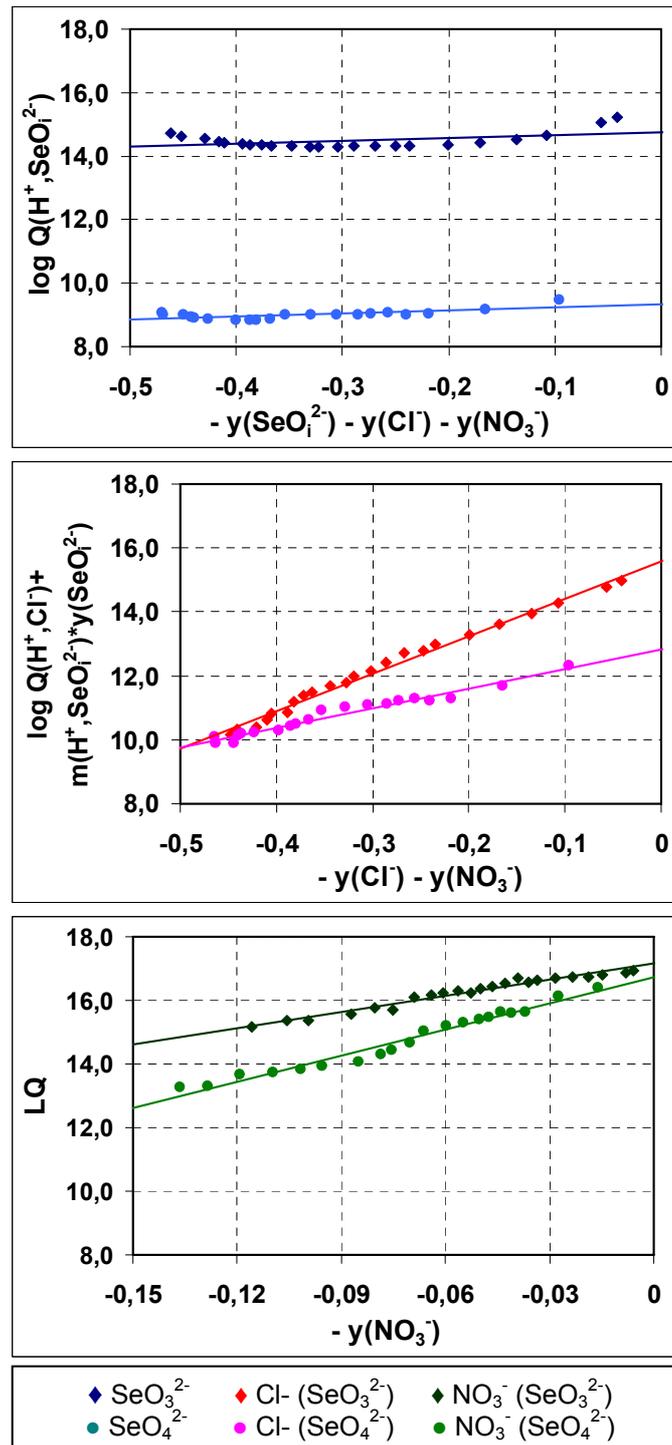


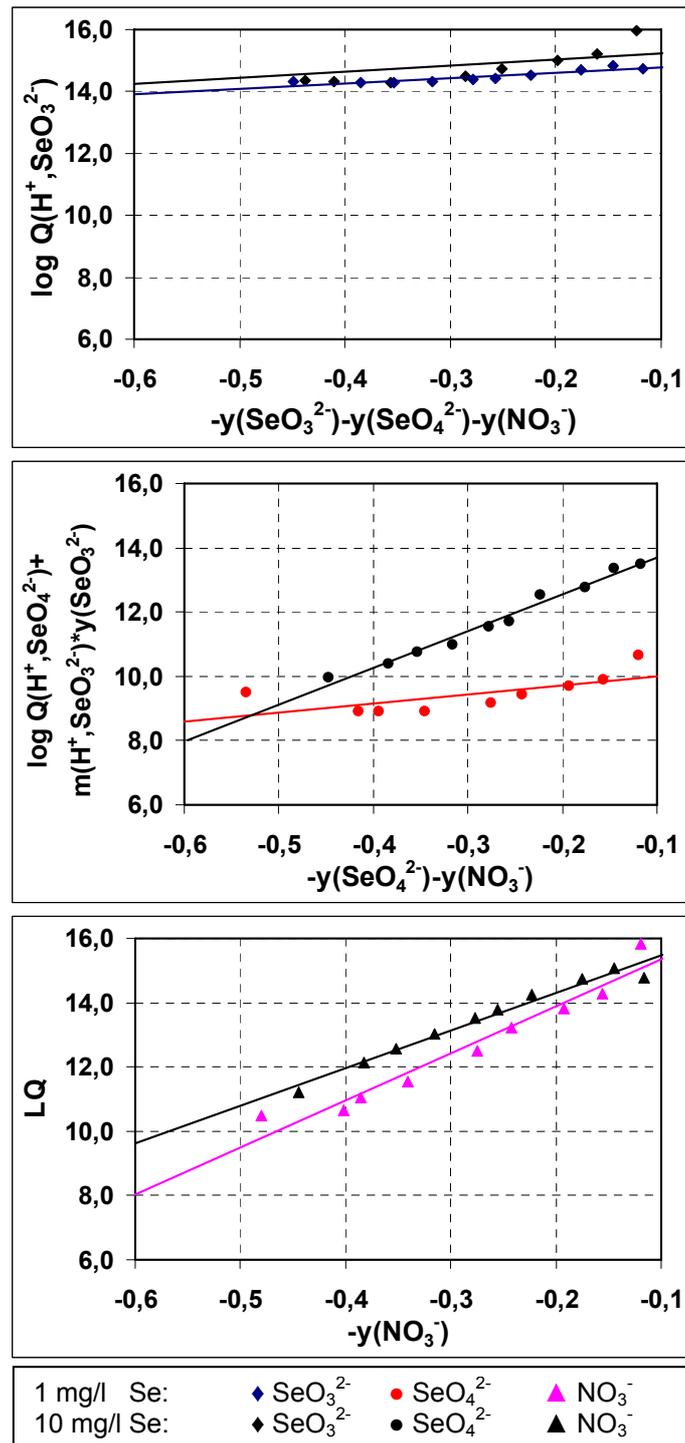
Tabelle 6.3: Modellspezifische Parameter für das System mit vier Anionenarten an DUOLITE A7

System (0,5 mg/l Se(IV) + 0,5 mg/l Se(VI))	log K	m
H^+ / SeO_3^{2-}	14,15	1,72
H^+ / SeO_4^{2-}	14,36	9,20
H^+ / Cl^-	15,21	10,80
H^+ / NO_3^-	16,78	16,08



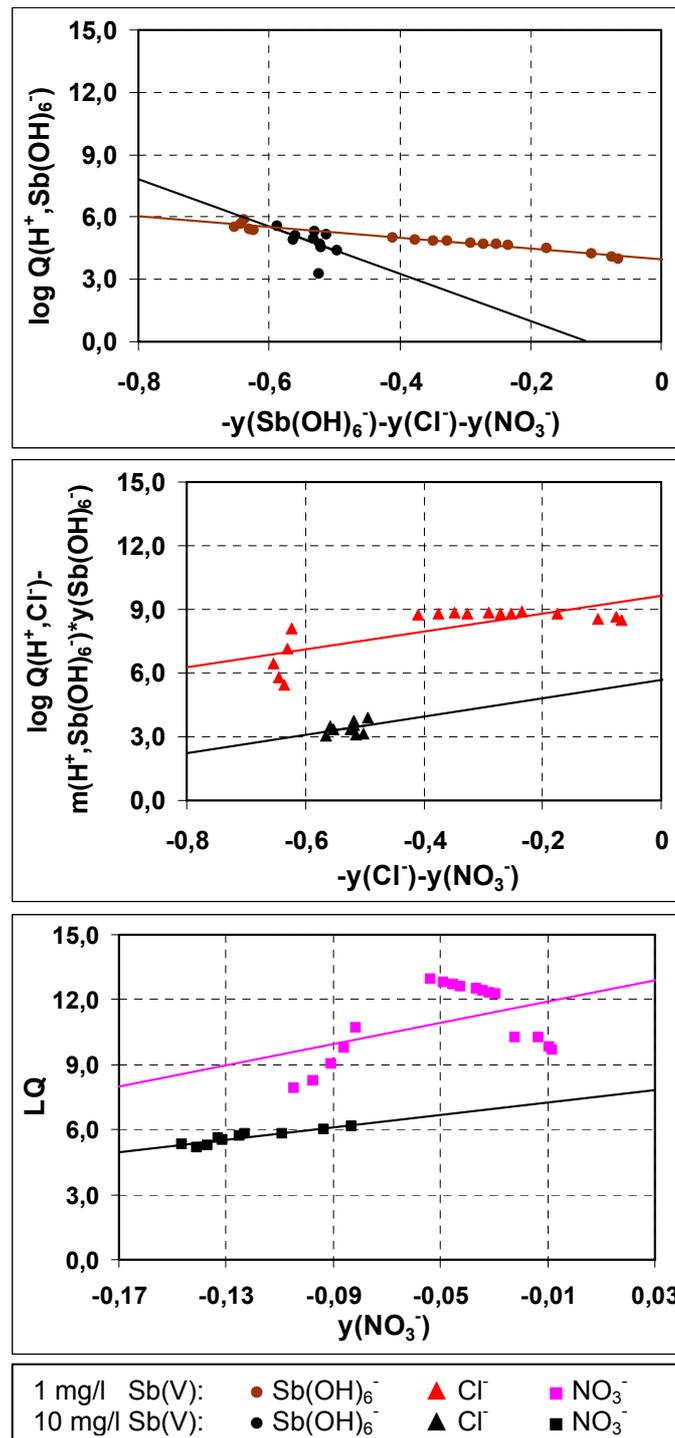
$$LD = \log Q(H^+, NO_3^-) + m(H^+, Cl^-) * y(Cl^-) + m(H^+, SeO_3^{2-}) * y(SeO_3^{2-}) \text{ mit } i = 3 \text{ oder } 4.$$

Abb. 6.7: Ableitung der Modellparameter der Systeme $H^+/SeO_3^{2-}/NO_3^-$ und $H^+/SeO_4^{2-}/NO_3^-$ bei 1 mg/l von Se(IV) und bei 1 mg/l von Se(VI) für das Harz DUOLITE A7.



$$LD = \log Q(H^+, NO_3^-) + m(H^+, SeO_4^{2-}) * y(SeO_4^{2-}) + m(H^+, SeO_3^{2-}) * y(SeO_3^{2-})$$

Abb. 6.8: Ableitung der Modellparameter des Systems $H^+/SeO_3^{2-}/SeO_4^{2-}/NO_3^-$ bei 1 mg/l und 10 mg/l von Se für das Harz DUOLITE A7.



$$\text{LD} = \log Q(\text{H}^+, \text{NO}_3^-) + m(\text{H}^+, \text{Cl}^-) \cdot y(\text{Cl}^-) + m(\text{H}^+, \text{Sb(OH)}_6^-) \cdot y(\text{Sb(OH)}_6^-)$$

Abb. 6.9: Ableitung der Modellparameter des Systems $\text{H}^+/\text{Sb(OH)}_6^-/\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$ bei 1 mg/l und 10 mg/l von Sb(V) für das Harz DUOLITE A7.

6.3.2. Ergebnisse an AMBERLITE IRA-67

6.3.2.1. Systeme mit zwei Anionenarten

Abbildung 6.10 stellt die Ergebnisse für das System $H^+/SeO_3^{2-}/NO_3^-$ und den Austauscher AMBERLITE IRA-67 dar. Die Resultate für Selen(IV) (1 mg/l) und Nitrat ergeben jeweils zwei unterschiedlichen Geraden. Die erste Steigung für Selenit (SeO_3^{2-}) ist kleiner als die Steigung für Nitrat. Die zweite, negative Steigung für SeO_3^{2-} hängt wahrscheinlich mit der Annahme ausschliesslich zweiwertiger Anionen zusammen, die nicht korrekt erfüllt ist. Ausserdem können bei den niedrigen Restkonzentrationen an Selen(IV) erhebliche Messungenauigkeiten auftreten. Das Abknicken des Verlaufs des verallgemeinerten Trennfaktors bei $y(NO_3^-) = -0,61$ bei 1 mg/l von Se(IV) kann als Sorption von Nitrat in zwei Sternschichten interpretiert werden. Bis zum Erreichen dieser Beladung wird die erste Sternschicht aufgefüllt. Wird die kritische Beladung überschritten, lagern sich die Nitrationen in einer zweiten Sternschicht an, die einen grösseren Abstand zur Austauschoberfläche einnimmt. Dieses Ergebnis kann darauf zurückgeführt werden, dass der Austauscher AMBERLITE IRA-67 bifunktional ist.

Die Resultate für das System $H^+/SeO_4^{2-}/NO_3^-$ bei 10 mg/l Selen(VI) zeigen, dass die Sternschichten, in denen die jeweiligen Anionen angelagert sind, nahe beieinander liegen (s. Abb. 6.11).

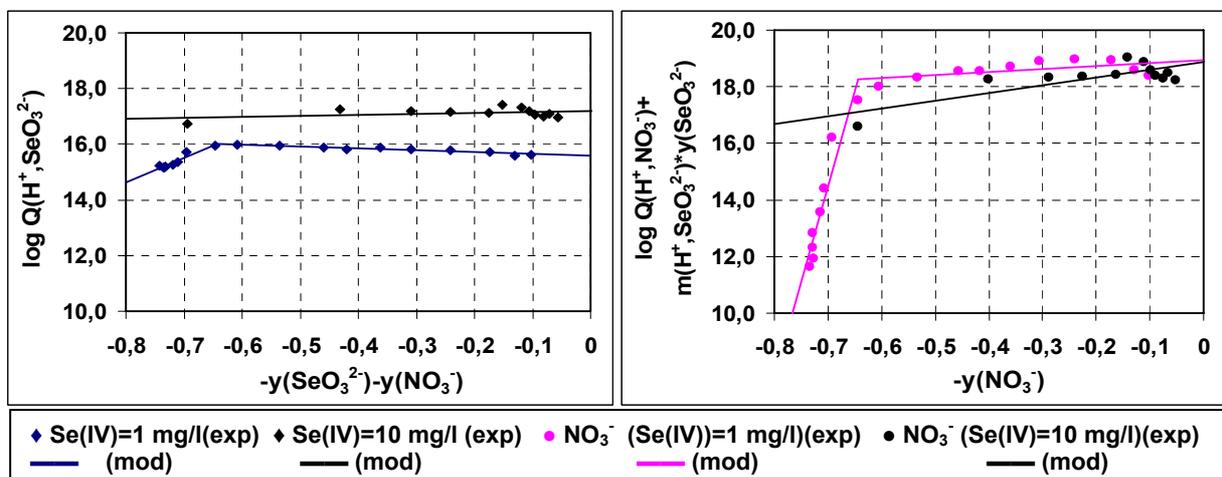


Abb. 6.10: Ableitung der Modellparameter des Systems $H^+/SeO_3^{2-}/NO_3^-$ bei 1 mg/l und 10 mg/l Se(IV) für das Harz AMBERLITE IRA-67.

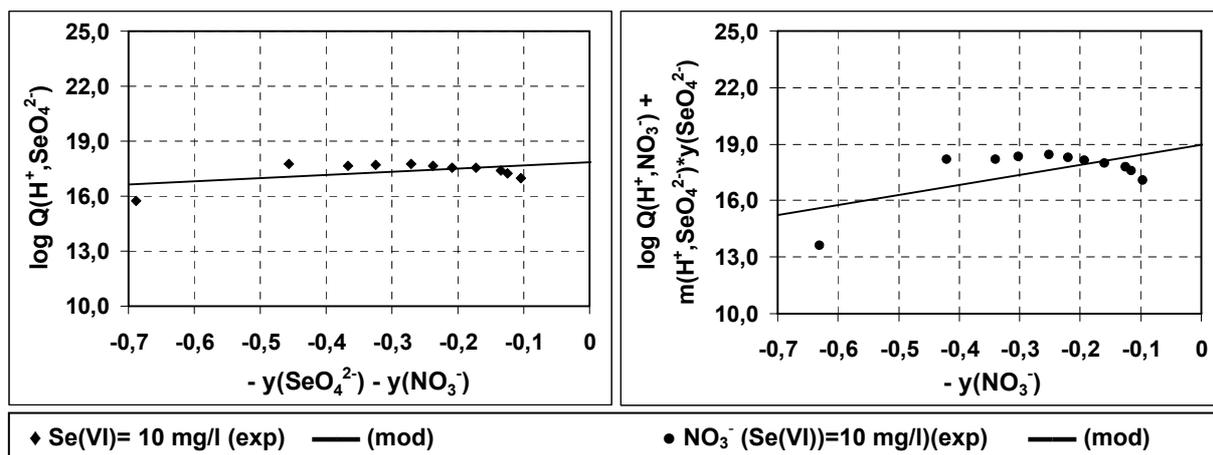


Abb. 6.11: Ableitung der Modellparameter des Systems $H^+/SeO_4^{2-}/NO_3^-$ bei 10 mg/l Se(VI) für das Harz AMBERLITE IRA-67.

In Tabelle 6.4 sind die Ergebnisse von Systemen mit zwei Anionenarten für den Austauscher AMBERLITE IRA-67 zusammengestellt.

Tabelle 6.4: Modellspezifische Parameter für Systeme mit zwei Anionenarten an AMBERLITE IRA-67

System (1 mg/l Se(IV))		log K	m
H^+ / SeO_3^{2-}	$0 > y(SeO_3^{2-}) > -0.61$	21,72	8,87
	$-0.61 > y(SeO_3^{2-}) > -0.8$	15,57	-0,697
H^+ / NO_3^-	$0 > y(NO_3^-) > -0.61$	61,41	67,107
	$-0.61 > y(NO_3^-) > -0.8$	18,94	1,04
System (10 mg/l Se(IV) oder Se(VI))			
H^+ / SeO_3^{2-}		17,19	0,35
H^+ / NO_3^-		18,86	2,71
H^+ / SeO_4^{2-} H^+ / NO_3^-		17,84	1,70
		18,97	5,32

6.3.2.2. Systeme mit drei Anionenarten

Für die Systeme mit drei Anionenarten an AMBERLITE IRA-67 ergeben sich aus den ermittelten Modellparameter in Tabelle 6.5 folgende Abfolge der Ionenspezies in den Stern-Ebenen:



Um die Affinität des Sorbens zum Sorptiv beschreiben bzw. vergleichen zu können, müssen beide Modellparameter berücksichtigt werden. Daraus ergibt sich die grösste Affinität des Sorbens für SeO_3^{2-} , gefolgt von dem zweiwertige SeO_4^{2-} und den einwertigen Anionen Chlorid und Nitrat. Aufgrund der geringeren Steigung des Verlaufs des Trennfaktors ist zu schliessen, dass Chlorid näher an der Oberfläche sorbiert wird als Nitrat. Die negative

Steigung und der kleine Modellparameter $\log K(m, \text{Sb}(\text{OH})_6^-)$ weist $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ als das am schlechtesten sorbierbare Anion aus.

Tabelle 6.5: Modellspezifische Parameter für Systeme mit drei Anionenarten an AMBERLITE IRA-67

System (1 mg/l Se oder Sb)	log K	m
$\text{H}^+ / \text{SeO}_3^{2-}$	16,60	1,69
H^+ / Cl^-	27,78	19,89
$\text{H}^+ / \text{NO}_3^-$	43,86	47,40
$\text{H}^+ / \text{SeO}_4^{2-}$	24,83	16,17
H^+ / Cl^-	28,29	22,01
$\text{H}^+ / \text{NO}_3^-$	32,55	58,83
$\text{H}^+ / \text{SeO}_3^{2-}$	15,60	2,05
$\text{H}^+ / \text{SeO}_4^{2-}$	10,16	2,80
$\text{H}^+ / \text{NO}_3^-$	20,35	9,50
$\text{H}^+ / \text{Sb}(\text{OH})_6^-$	3,95	-2,58
H^+ / Cl^-	9,64	4,20
$\text{H}^+ / \text{NO}_3^-$	12,16	24,50
System (10 mg/l Se oder Sb)		
$\text{H}^+ / \text{SeO}_3^{2-}$	17,56	2,22
$\text{H}^+ / \text{SeO}_4^{2-}$	12,49	3,04
$\text{H}^+ / \text{NO}_3^-$	21,72	12,07
$\text{H}^+ / \text{Sb}(\text{OH})_6^-$	1,01	-12,70
H^+ / Cl^-	10,84	4,40
$\text{H}^+ / \text{NO}_3^-$	7,55	14,95

Die Ergebnisse der Ableitung der Modellparameter für Systeme mit vier Anionenarten sind in der Tabelle 6.6 zusammengefasst. Die Ergebnisse für AMBERLITE IRA-67 entsprechen denen, die für DUOLITE A7 beobachtet wurden (Oberfläche $\rightarrow \text{SeO}_3^{2-} / \text{SeO}_4^{2-} / \text{Cl}^- / \text{NO}_3^-$).

Tabelle 6.6: Modellspezifische Parameter für das System mit vier Anionenarten an AMBERLITE IRA-67

System (0,5 mg/l Se(IV) + 0,5 mg/l Se(VI))	log K	m
$\text{H}^+ / \text{SeO}_3^{2-}$	16,31	1,32
$\text{H}^+ / \text{SeO}_4^{2-}$	19,03	11,18
H^+ / Cl^-	22,00	13,73
$\text{H}^+ / \text{NO}_3^-$	23,95	30,48

6.4. Vergleich berechneter und experimentell ermittelter Gleichgewichtsbeladungen in Abhängigkeit des pH-Wertes

Die Berechnungen zur Theorie der Oberflächenkomplexbildung erfolgten mit dem Programm *Ionex von Horst* (s. Anhang 4). Dieses Programm berechnet die verschiedenen Beladungen in Abhängigkeit von Gleichgewichts-pH-Wert in Form von Titrationskurven. Die berechneten Beladungsverläufe sind im weiteren Verlauf als durchgezogene Kurven dargestellt, die Messergebnisse sind durch entsprechende Symbole eingezeichnet. Die durchgeführten Berechnungen erfolgten ausschliesslich mit den in den Tabellen 6.1 bis 6.6 angegebenen Parameterwerten. In den folgenden Abschnitten werden nur die Ergebnisse für Selen an DUOLITE A7 und AMBERLITE IRA-67 dargestellt.

6.4.1. Ergebnisse an DUOLITE A7

Die Abbildungen 6.12 und 6.13 zeigen den Vergleich von berechneten und gemessenen Beladungen für die untersuchten Austauschgleichgewichte mit zwei Anionenarten an DUOLITE A7. Die dargestellten Kurven ergeben sich als aus der berechneten Abhängigkeit der dimensionslosen Beladungen ($y_{(i)} = q_{(i)} / q_{\max}$) vom pH-Wert, die unterschiedlichen Symbole sind Messwerte

Abbildung 6.12 zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten Beladungen und den Messwerten. Dies bestätigt, dass die Gleichgewichtslage bei der konkurrierenden Sorption von Selenit-Spezies auch bei niedriger Anfangskonzentration mit Hilfe der Theorie zur Oberflächenkomplexbildung gut vorhergesagt werden kann. Eine Erhöhung des Sorbensmasses im System führt zu einem pH-Anstieg und die Beladungen mit den aus der Lösung aufgenommenen Anionen streben gegen Null. Der Vergleich der Kurven zeigt weiterhin, dass die Maxima bei der niedrigeren Harzmenge und bei jeweils gleichem pH-Wert auftreten. Bei pH-Werten oberhalb von 4,5 liegt das Harz DUOLITE A7 nahezu undissoziiert in der freien Baseform vor.

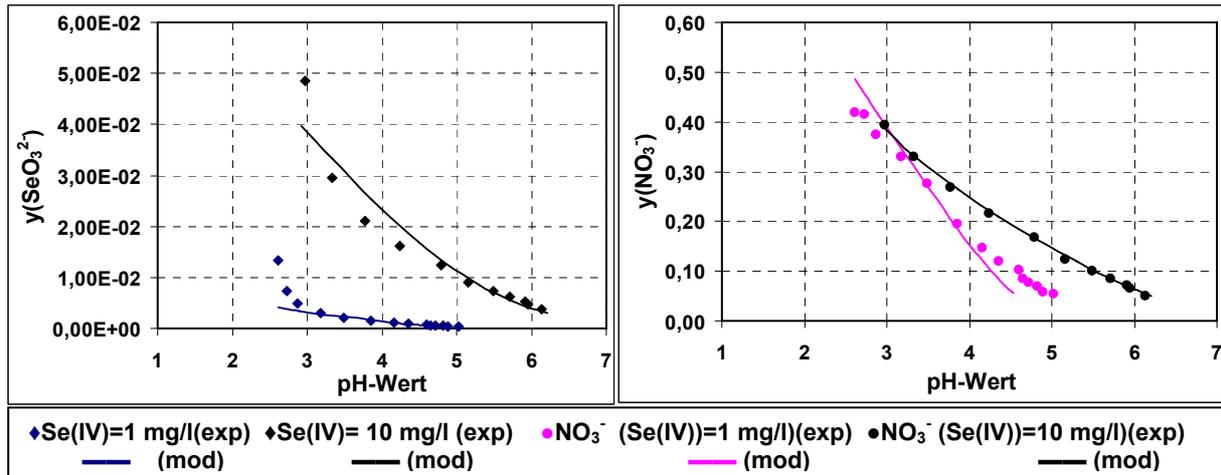


Abb. 6.12: Vergleich berechneter und experimenteller Gleichgewichtsbeladungen für das System $\text{H}^+/\text{SeO}_3^{2-}/\text{NO}_3^-$ bei 1 mg/l und 10 mg/l Se(IV) an DUOLITE A7 (Anfangs-pH = 2,5).

Für die Sorption von Selenatspezies ergaben sich erheblich unterschiedliche Ergebnisse. Dies ist auf das Dissoziationsverhalten der Selensäure zurückzuführen (S. Abbildung 2.5). Diese Dissoziation verursacht Abweichungen von der Modellvorstellung, da diese voraussetzt, dass nur zweiwertig negativ geladene Se(VI)-Spezies in der Lösung vorliegen. Die Abweichungen in der Modellierung von Selenat (Se(VI)) bewegen sich im Rahmen des experimentellen Fehlers und treten nur bei der Auftragung der dimensionslose Beladung $y(i)$ gegen den pH-Wert auf, so dass die vereinfachte Betrachtung der Modellierung aufrecht erhalten wurde (s. Abb.6.13).

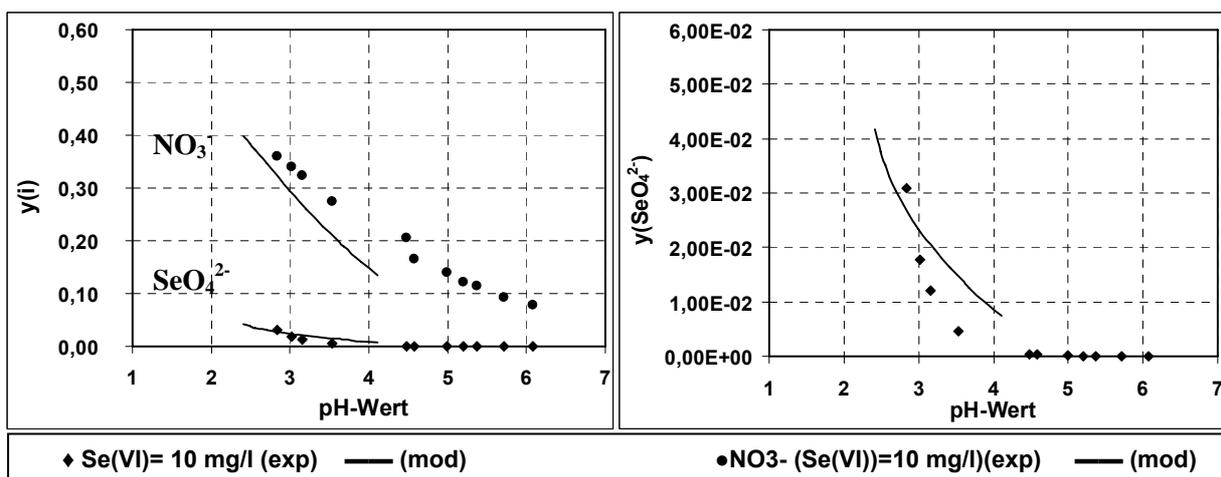


Abb. 6.13: Vergleich berechneter und experimenteller Gleichgewichtsbeladungen für das System $\text{H}^+/\text{SeO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ bei 10 mg/l Se(VI) an DUOLITE A7 (Anfangs-pH = 2,5).

Die folgenden Abbildungen 6.14 bis 6.17 zeigen die berechneten und experimentell ermittelten Beladungsverläufe für Systeme mit drei Anionenarten an DUOLITE A7 im Vergleich. Analog zu binären Systemen zeigen die Abbildungen wiederum dass die

Beladungen mit ansteigendem pH-Wert sinken. Dies ist eine Folge des pK-Werts von DUOLITE A7.

Die Darstellungen der Gleichgewichtslage der Systeme $H^+/SeO_3^{2-}/Cl^-/NO_3^-$ bei 1 mg/l Se(IV) zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell ermittelten Verläufen (Abb. 6.14). Dies bestätigt die Gültigkeit des Modells auch für niedrigere Selen(IV)-Konzentration in Anwesenheit von hohen Konzentrationen von Chlorid und Nitrat.

Die Ergebnisse des Systems $H^+/SeO_4^{2-}/Cl^-/NO_3^-$ bei 1 mg/l Se(VI) werden in Abbildung 6.15 gezeigt. Die experimentell ermittelten Kurven für Chlorid und Nitrat liegen hier oberhalb der berechneten Verläufe. Die mögliche Erklärung für diesen grossen Unterschied ist, dass in der Berechnung nur zweiwertige Se(VI)-Spezies angenommen wurden vorliegt.

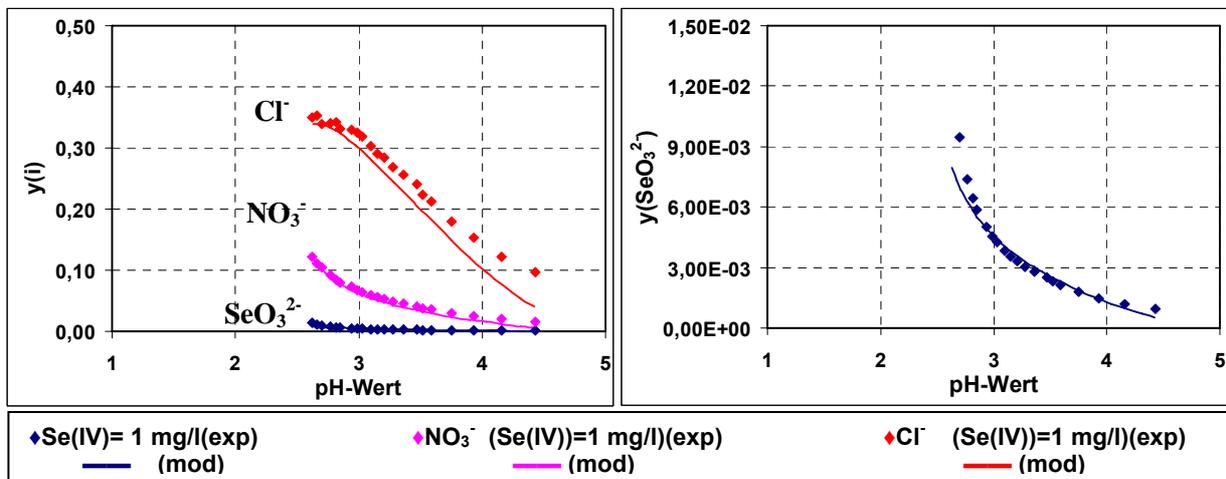


Abb. 6.14: Vergleich berechneter und experimenteller Gleichgewichtsbeladungen für das System $H^+/SeO_3^{2-}/Cl^-/NO_3^-$ bei 1 mg/l Se(IV) an DUOLITE A7 (Anfangs-pH = 2,5).

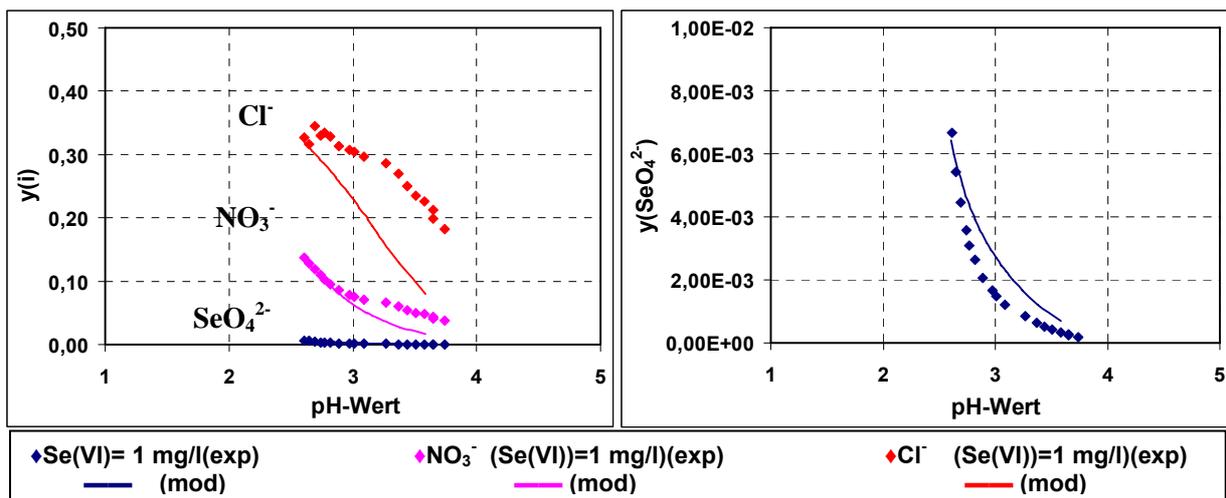


Abb. 6.15: Vergleich berechneter und experimenteller Gleichgewichtsbeladungen für das System $H^+/SeO_4^{2-}/Cl^-/NO_3^-$ bei 1 mg/l Se(VI) an DUOLITE A7 (Anfangs-pH = 2,5).

Die Abbildungen 6.16 und 6.17 zeigen die Ergebnisse des System $H^+/SeO_3^{2-}/SeO_4^{2-}/NO_3^-$ bei zwei verschiedenen Anfangskonzentrationen an Selen. Vergleich man die Ergebnisse von

Se(IV) und Se(VI), so fällt auf, dass die Ausgangskonzentration von 10 mg/l nur eine Erhöhung der Beladung verursacht. Eine signifikante Verschiebung des pH-Wertes wird nicht beobachtet.

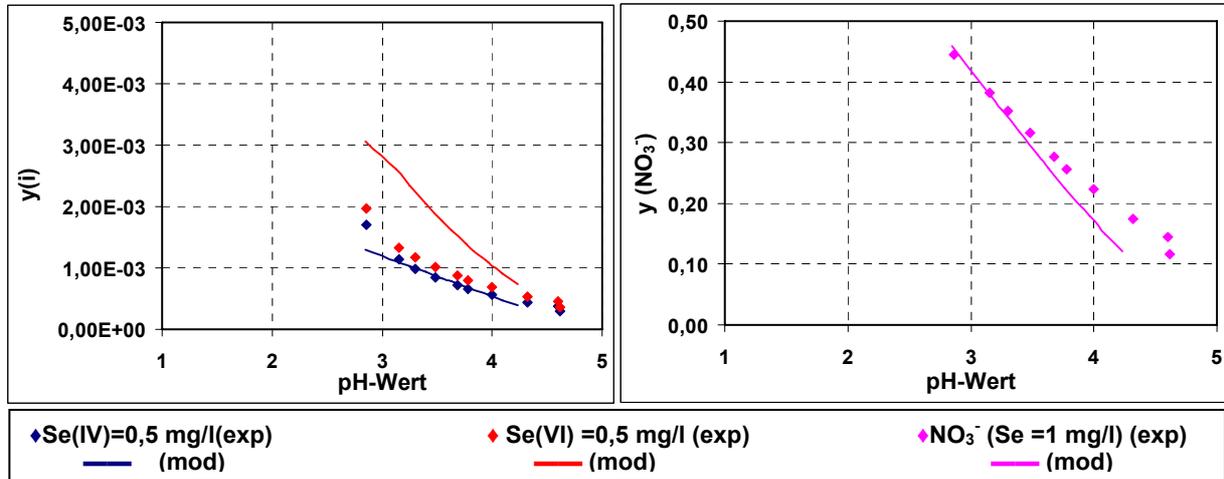


Abb. 6.16: Vergleich berechneter und experimenteller Gleichgewichtsbeladungen für das System $\text{H}^+/\text{SeO}_3^{2-}/\text{SeO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ bei 1 mg/l Se an DUOLITE A7 (Anfangs-pH = 2,5).

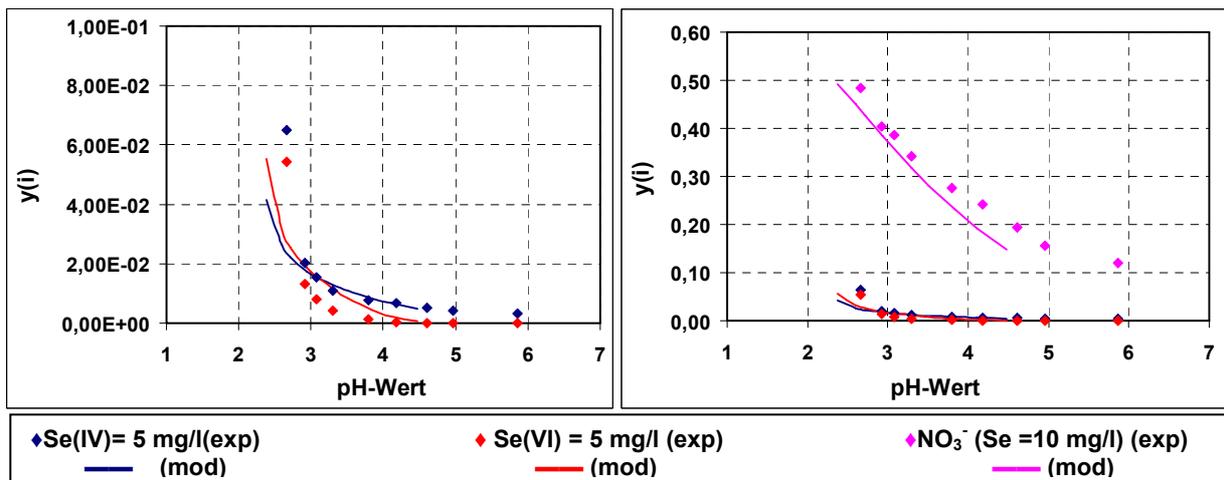


Abb. 6.17: Vergleich berechneter und experimenteller Gleichgewichtsbeladungen für das System $\text{H}^+/\text{SeO}_3^{2-}/\text{SeO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ bei 10 mg/l Se an DUOLITE A7 (Anfangs-pH = 2,5).

6.4.2. Ergebnisse an AMBERLITE IRA-67

Die folgenden Abbildungen zeigen die berechneten und experimentell ermittelten Beladungsverläufe an AMBERLITE IRA-67 im Vergleich. Die berechneten Beladungsverläufe sind wiederum als durchgezogene Linien und die Versuchsergebnisse als Symbole dargestellt. Die Sorption von Selenpezies an AMBERLITE IRA-67 verläuft prinzipiell ähnlich zu der an DUOLITE A7. Man kann erkennen, dass bei niedrigeren pH-Werten hohe Beladungen auftreten. Die folgenden Abbildungen zeigen die grafische Darstellung der Beladungsverläufe von Se(IV)- und Se(VI)-Spezies.

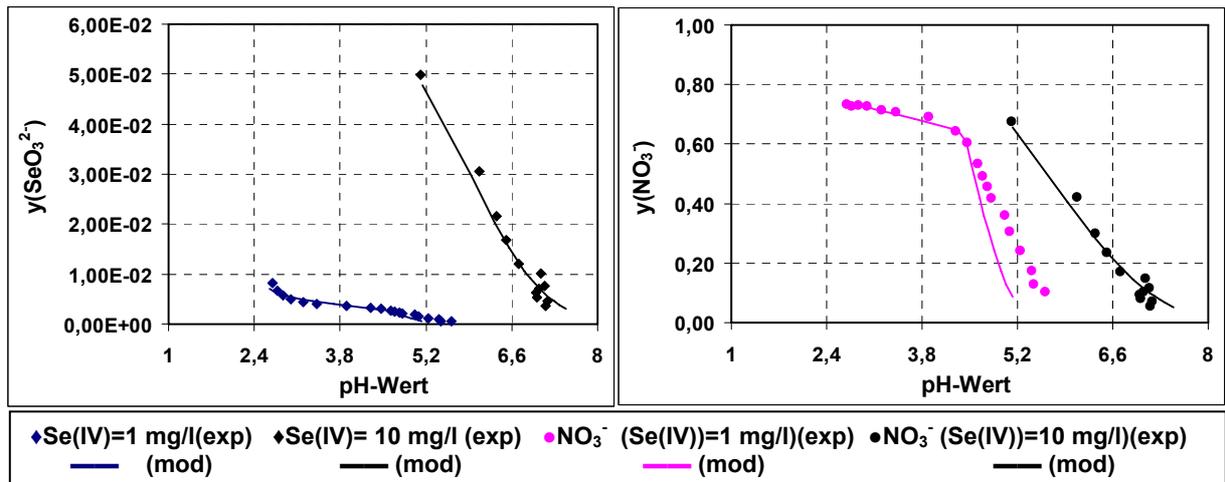


Abb. 6.18: Vergleich berechneter und experimenteller Gleichgewichtsbeladungen für das System $\text{H}^+/\text{SeO}_3^{2-}/\text{NO}_3^-$ bei 1 mg/l und 10 mg/l Se(IV) an AMBERLITE IRA-67 (Anfangs-pH = 2,5).

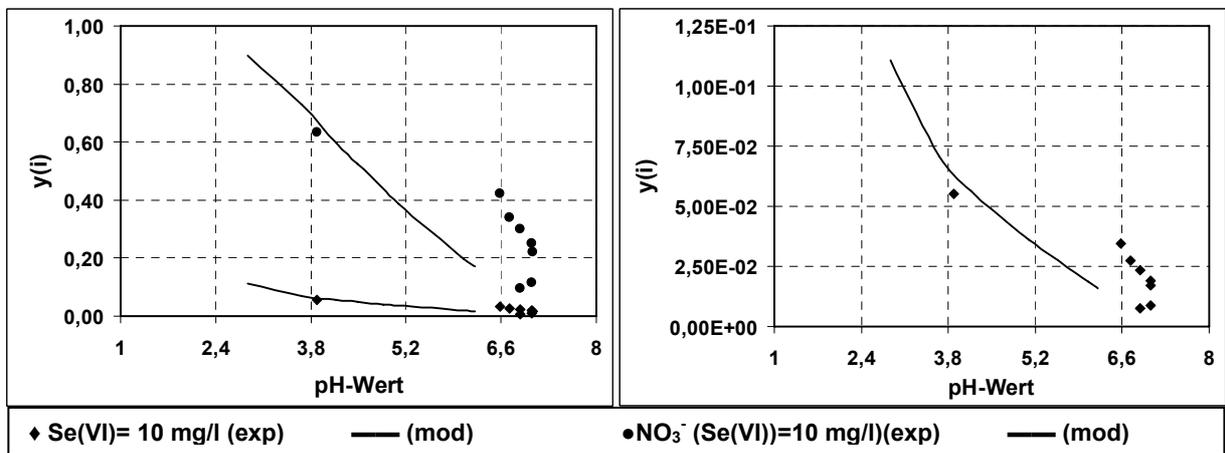


Abb. 6.19: Vergleich berechneter und experimenteller Gleichgewichtsbeladungen für das System $\text{H}^+/\text{SeO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ bei 10 mg/l Se(VI) an AMBERLITE IRA-67 (Anfangs-pH = 2,5).

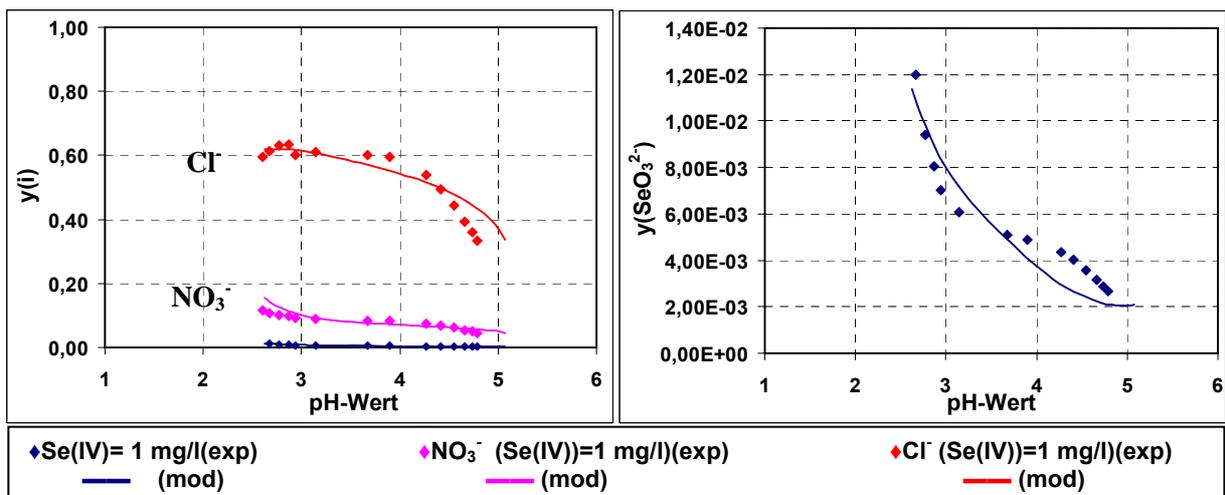


Abb. 6.20: Vergleich berechneter und experimenteller Gleichgewichtsbeladungen für das System $\text{H}^+/\text{SeO}_3^{2-}/\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$ bei 1 mg/l Se(IV) an AMBERLITE IRA-67 (Anfangs-pH = 2,5).

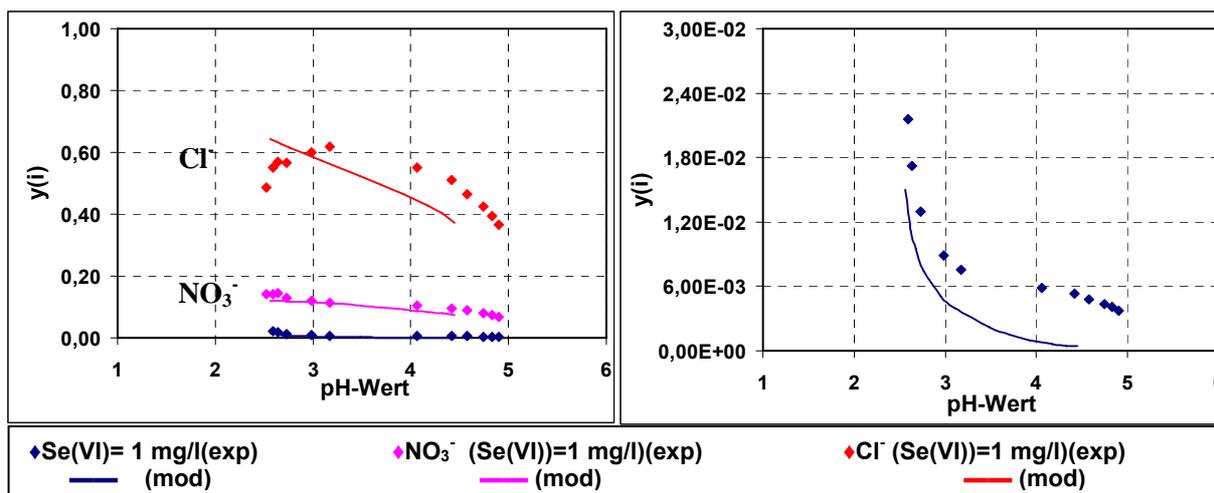


Abb. 6.21: Vergleich berechneter und experimenteller Gleichgewichtsbeladungen für das System $\text{H}^+/\text{SeO}_4^{2-}/\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$ bei 1 mg/l Se(VI) an AMBERLITE IRA-67 (Anfangs-pH = 2,5).

Im Allgemeinen treten Abweichungen in den Randbereichen auf, die sich wie schon bei den binären Systemen auf Abweichungen von der Modellvorstellung und die Messungenauigkeit zurückführen lassen bzw. die aufgrund der Ableitung der Konstanten aus den Systemen mit zwei Anionenarten in die Berechnungen für drei und vier Anionenarten übernommen werden. Eine weitere Ursache für die Abweichungen liegt in der Modellvorstellung begründet. Das Modell basiert auf der Annahme, dass das Harz zwei Koordinationsstellen an SeO_3^{2-} oder SeO_4^{2-} Ionen besetzt. Dabei handelt es sich jedoch nur um einen Mittelwert, denn es kann sogar von drei oder vier Stickstoffatomen gebunden werden. Wie viele Koordinationsstellen besetzt werden, ist von mehreren Faktoren abhängig: zum einen von der Konzentration und Art des Anions, zum anderen von der Flexibilität der Matrix bzw. der Art der funktionellen Gruppen. Es ist wahrscheinlich, dass kein einheitlicher Bindungszustand im Harz vorliegt, sondern alle Varianten vorkommen [84].

6.5. Fazit der Ergebnisse der Gleichgewichtsversuche

Ziel dieser Teil war es, den Einsatz schwach basischer Anionenaustauscher zur Entfernung von Selen und Antimonspezies aus wässrigen Lösungen zur Trinkwasserentfernung zu untersuchen. Zum Einsatz kamen die kommerzielle erhältlichen Harzen DUOLITE A7 und AMBERLITE IRA-67.

Anhand von Laborversuchen wurden zunächst den Einfluss des pH-Wertes und die Gleichgewichtslage der Sorption von Selen- und Antimon-Spezies in Spurenkonzentrationen untersucht. Die mit Austauschern DUOLITE A7 und AMBERLITE IRA-67 durchgeführten Gleichgewichtsversuche von Selen- und Antimonspezies sowie die entsprechenden Modellberechnungen und der Vergleich berechneter und experimentell ermittelter Gleichgewichtsbeladungen in Abhängigkeit des pH-Wertes lassen sich wie folgt zusammenfassen und beurteilen:

- Die Gleichgewichtsversuche wurden mit zwei verschiedenen Anfangskonzentrationen ermittelt. Die gewählten Konzentrationen waren von $1,27 \cdot 10^{-02}$ und $1,27 \cdot 10^{-01}$ mmol/l von Se(IV) oder Se(VI) und $8,21 \cdot 10^{-03}$ und $8,21 \cdot 10^{-02}$ mmol/l von Sb(III) oder Sb(V).

- Die Entfernung von Selen- und Antimonspezies ist nur bei niedrigeren pH-Werten zu empfehlen:

Mit DUOLITE A7: Se(IV)-Spezies zwischen pH-Bereich von 3,5 – 5

Se(VI)-Spezies zwischen pH-Bereich von 1,8 - 6

Sb(III)-Spezies zwischen pH-Bereich von 0 – 10,5

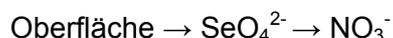
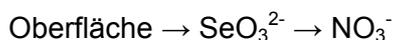
Sb(V)-Spezies zwischen pH-Bereich von 0 – 5

Mit AMBERLITE IRA-67: Se(IV)-Spezies zwischen pH-Bereich von 3,5 – 7

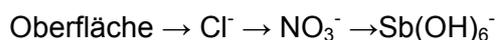
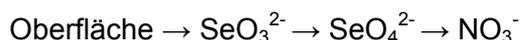
Se(VI)-Spezies zwischen pH-Bereich von 2 - 7

Sb(V)-Spezies zwischen pH-Bereich von 4-5

- Die Ergebnisse der Gleichgewichtslage in Anwesenheit von Anionen wie Nitrat und Chlorid wurden mit der Theorie der Oberflächenkomplexbildung beschrieben.
- Die binären Gleichgewichtsdaten beider Austauscher waren für die Ableitung der Oberflächenkomplexbildungsparameter geeignet. Die anschließenden Modellberechnungen zeigten eine gute Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Daten. Für beide Harze ergab sich als Schichtenfolge:



- Der Vergleich der Untersuchungen von Se(IV) und Se(VI) zeigte, dass Se(IV) höhere Beladungen erreicht als Se(VI) aus entsprechenden Systemen.
- In den Berechnungen für Systeme mit SeO_4^{2-} wurden Abweichungen beobachtet weil nur zweiwertig negativ geladene Se(VI)-Spezies in der Lösung vorliegt.
- Die Untersuchung von Systemen mit drei Anionenarten zeigte, dass das Modell der Oberflächenkomplexbildung auch im Fall der schwach basischen Austauscherharze sehr gut für die Berechnung von Mehrkomponentengleichgewichten geeignet ist. Für beide Harze ergab sich als Schichtenfolge:



- Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich die ternären Austauschgleichgewichte an beide Austauscher gut durch die binären Gleichgewichtsparameter der Oberflächenkomplexbildung berechnen lassen.
- Während die beiden Austauscher eine hohe Selektivität für SeO_3^{2-} und SeO_4^{2-} besitzt, sorbieren die beiden Austauscher daneben Chlorid und Nitrat ausserordentlich gut.

- Die Erhöhung der Sorptionsmasse im System führt zu einem pH-Anstieg und die Beladungen streben gegen null.
- Ein Maximum tritt bei der niedrigen Harzmenge und bei jeweils gleichem pH-Wert auf.
- Die Variation der Selenkonzentration zeigte, dass eine Erhöhung der Se(VI)-Konzentration im System einen Anstieg der Beladung des Harzes bewirkt. Eine Erhöhung der Se(IV)-Konzentration verursacht dagegen nur eine geringe Erhöhung.

7 Versuchsergebnisse und Diskussion der Sorptionskinetik

7.1. Allgemeines

Die Untersuchungen zur Sorptionskinetik von Anionen an schwach basischen Anionenaustauschern dienen zur Klärung der folgenden Fragen:

- Welcher Schritt kontrolliert die Geschwindigkeit der Sorption?
(Filmdiffusion, Partikeldiffusion oder chemische Reaktion)
- Welches ist der Mechanismus der Sorption?
(z.B. Shell-Core-Mechanismus)
- Welche Werte haben die entsprechenden Transportgrößen?
(Diffusions- und/oder Stoffübergangskoeffizienten)

Die Untersuchungen beschränkten sich auf Konzentrationen von Se(IV), Se(VI), Sb(III) oder Sb(V) im Spurenbereich (1 mg/l) in Anwesenheit hoher Konzentrationen von Chlorid und Nitrat.

7.2. Identifizierung des geschwindigkeitsbestimmenden Mechanismus

Die Identifizierung des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts ist auf Grund experimenteller Daten nur selten möglich, da Zahlenwerte für Filmdicke und Diffusionskoeffizienten oft unbekannt sind. Eine einfachere qualitative Bestimmung gelingt jedoch auf experimentellem Wege durch Variation von Parameter der Partikelgröße oder Unterbrechung des Austauschs. Tabelle 7.1 zeigt einen Überblick über die in Frage kommenden Parameter und deren Einfluss auf die Transportmechanismen.

Tabelle 7.1: Parameter, die die Transportmechanismen bei Film- und Partikeldiffusion charakterisieren

Einflussgröße	Partikeldiffusion	Filmdiffusion
Ion beweglichkeit: im Partikel im Film	$\propto D_p$ Kein Einfluss	$\propto \beta$ kein Einfluss
Korngröße	$\propto 1/r_p^2$	$\propto 1/r_o$
Konzentration, c	kein Einfluss	$\propto c$
Temperatur	Zunahme (4-8 % pro °C)	Zunahme (3-5 % pro °C)
Rührgeschwindigkeit	kein Einfluss	Nimmt zu

Die sicherste Methode zur Bestimmung der Transportmechanismus ist die so genannte „Unterbrechungsmethode“.

7.2.1. Ergebnisse an DUOLITE A7

7.2.1.1. Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf die Sorption von Se(IV)/Cl^- / NO_3^- , $\text{Se(VI)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$, Sb(III)/Cl^- und $\text{Sb(V)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$

Ein wesentlicher Unterschied zwischen Film- und Korndiffusion, der auch Möglichkeiten der experimentellen Unterscheidung der Mechanismen sowie der gezielten Beeinflussung ihres Verhältnisses eröffnet, besteht in der Abhängigkeit von den hydrodynamischen Bedingungen. Eine Erhöhung der Rühr- bzw. Strömungsgeschwindigkeit verringert die Grenzfilmdicke und beschleunigt die Filmdiffusion. Die Geschwindigkeit des Stofftransports im Sorbenskorn ist dagegen unabhängig von den hydrodynamischen Bedingungen.

Die Filmdicke ist eine fiktive Größe, die nicht gemessen werden kann. Sie hängt entscheidend von den hydrodynamischen Verhältnissen in der flüssigen Phase um die Feststoffpartikel ab. Je nach Intensität der Durchmischung bzw. der Umströmung sind Filmdicken im Bereich 0,001 mm bis 0,1 mm zu erwarten.

In den Abbildungen 7.1 bis 7.4 ist der Verlauf der dimensionslosen Konzentration in Rührversuchen als Funktion der Zeit bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten dargestellt.

Abb. 7.1 zeigt die Ergebnisse der Sorption von $\text{Se(IV)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$. Rührerdrehzahlen zwischen 100 und 200 rpm bzw. die entsprechenden Strömungsgeschwindigkeiten haben keine Auswirkung auf die Sorption von Se(IV) , Cl^- und NO_3^- . Bei langsameren Rührerdrehzahlen (50 rpm) besteht jedoch ein Einfluss der Filmdiffusion auf die Kinetik der Sorption. Die Kurvenverläufe lassen erkennen, dass die Sorptionsgeschwindigkeit für die drei Anionen generell klein ist. Der Gleichgewichtszustand wird nach 24 Stunden erreicht.

Im Gegensatz dazu ergab sich für das System $\text{Se(VI)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ ein anderes Ergebnis. Der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Sorption von Se(VI) im Vergleich zur Sorption von Nitrat und Chlorid ist relativ stark. Der Verlauf der Konzentrationen von Chlorid und Nitrat zeigt einen signifikanten Einfluss der Rührgeschwindigkeit nur bei 50 rpm. Die Sorption von Chlorid und Nitrat ist dagegen deutlich langsamer als die Sorption von Se(VI) . Nachdem die Konzentration an Se(VI) bei den verschiedenen Rührgeschwindigkeiten nach 40 Minuten annähernd auf Null gesunken ist, betragen die Konzentrationen von Chlorid und Nitrat noch immer 40 bzw. 20% der Ausgangskonzentrationen in der Lösung.

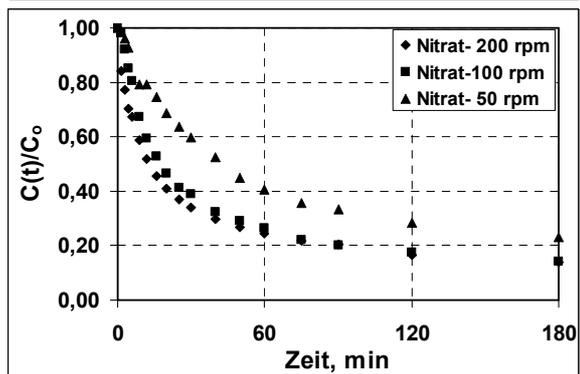
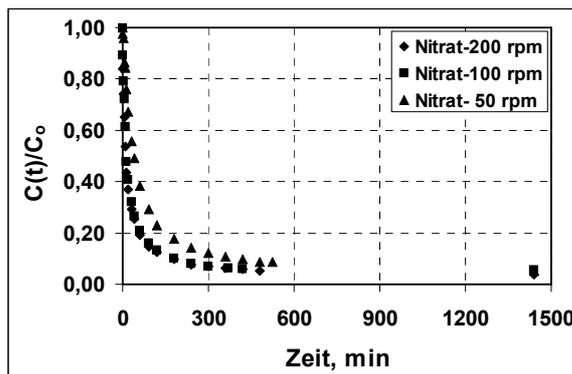
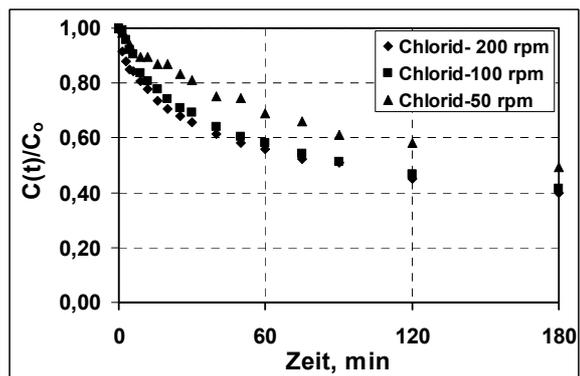
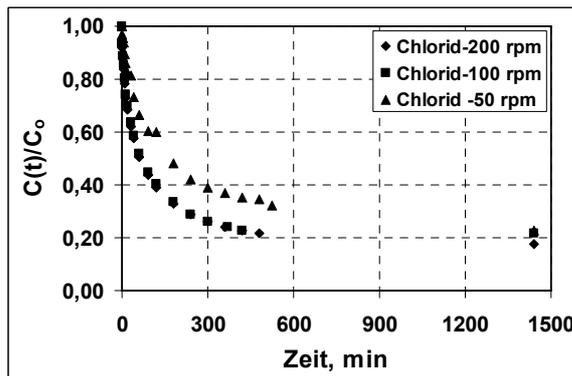
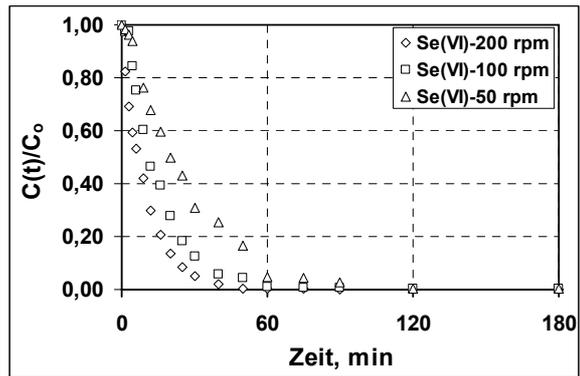
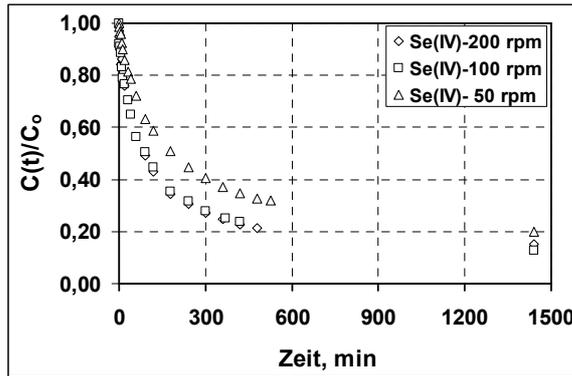


Abb. 7.1: Einfluss der Rührerdrehzahlen auf die Sorption von $\text{Se(IV)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ an DUOLITE A7 bei 200 rpm, 100 rpm und 50 rpm. Partikelgröße: 0.80 mm. Lösungsvolumen: 2 l, Harzmenge: 6 g, $\text{pH}_0 = 2,8$.

Abb. 7.2: Einfluss der Rührerdrehzahlen auf die Sorption von $\text{Se(VI)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ an DUOLITE A7 bei 200 rpm, 100 rpm und 50 rpm. Partikelgröße: 0.80 mm. Lösungsvolumen: 2 l, Harzmenge: 6 g, $\text{pH}_0 = 2,5$.

Der Verlauf der Sorption von Sb(III) bei 200, 100 und 50 rpm hängt nicht von der Rührergeschwindigkeit ab. Bei 50 rpm wurde nur die Sorption von Chlorid signifikant verlangsamt.

Die Ergebnisse des Systems $\text{Sb(V)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ zeigen, dass die Rührerdrehzahlen bzw. Strömungsgeschwindigkeit nahezu keine Auswirkung auf die Sorption von Chlorid und Nitrat haben. Nur bei 50 rpm wurde die Sorption von Sb(V) verlangsamt. Generell kann man

erkennen, dass das System $\text{Sb(V)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ durch Partikeldiffusion kontrolliert wird. Nach 24 Stunden wird das Gleichgewicht des Systems ($\text{Sb(V)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$) erreicht.

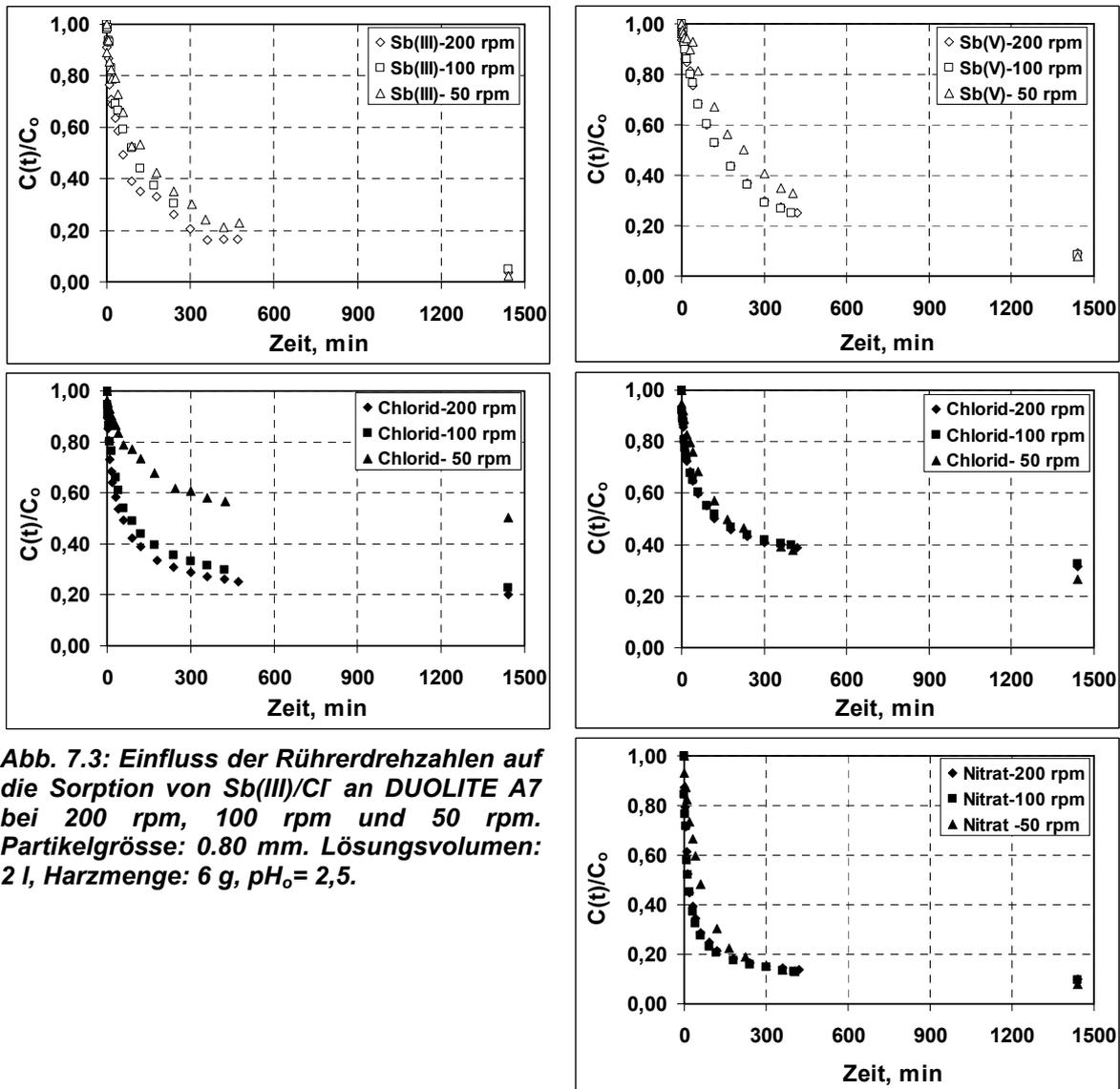


Abb. 7.3: Einfluss der Rührerdrehzahlen auf die Sorption von Sb(III)/Cl^- an DUOLITE A7 bei 200 rpm, 100 rpm und 50 rpm. Partikelgröße: 0.80 mm. Lösungsvolumen: 2 l, Harzmenge: 6 g, $\text{pH}_0 = 2,5$.

Abb. 7.4: Einfluss der Rührerdrehzahlen auf die Sorption von $\text{Sb(V)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ an DUOLITE A7 bei 200 rpm, 100 rpm und 50 rpm. Partikelgröße: 0.80 mm. Lösungsvolumen: 2 l, Harzmenge: 6 g, $\text{pH}_0 = 2,5$.

7.2.1.2. Einfluss der Partikelgrösse auf die Sorption von $\text{Se(IV)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$, $\text{Se(VI)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$, Sb(III)/Cl^- und $\text{Sb(V)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$

Die folgenden Abbildungen zeigen den experimentell ermittelten Verlauf der Sorption in verschiedenen Systemen. Verglichen wurden die Ergebnisse von Versuchen mit drei verschiedenen Korngrössen (0.80 mm, 0.50 mm und 0.36 mm).

Ergebnisse der Sorption von $\text{Se(IV)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ sind in Abbildung 7.5 dargestellt. Der Verlauf der Kurven für 0.50 und 0.36 mm ist praktisch identisch. Ein signifikanter Unterschied im Kurvenverlauf ist nicht zu erkennen. Für die kleineren Partikel wird das Gleichgewicht relativ schneller erreicht als für die grösseren Körner. Kleinere Partikel besitzen eine grössere spezifische äussere Oberfläche und haben kürzere Transportwege im Korn. Der Einfluss der Partikelgrösse zeigt die Charakteristik der Partikeldiffusion. Der Gleichgewichtszustand des $\text{Se(IV)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ Systems ist nach 7 Stunden erreicht.

Ergebnisse des Systems- $\text{Se(VI)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ sind in Abb. 7.6 enthalten. Man erkennt, dass die Sorption von Se(VI) und Chlorid durch die Rührgeschwindigkeit (s. Abb. 7.2) und auch die Partikelgrösse beeinflusst wird. Dieses Verhalten verdeutlicht den Einfluss beider Transportschritte (Filmdiffusion und Partikeldiffusion). Die Sorption von Nitrat wurde nur von der Rührgeschwindigkeit beeinflusst.

Das Gleichgewicht der Sorption von Se(VI) -Spezies wird nach 30 Minuten erreicht, während Chlorid und Nitrat mehr als 180 Minuten benötigen.

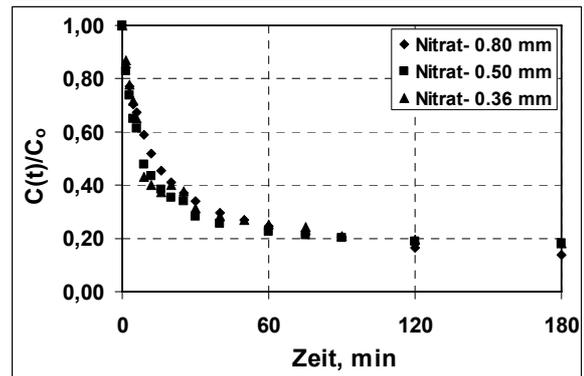
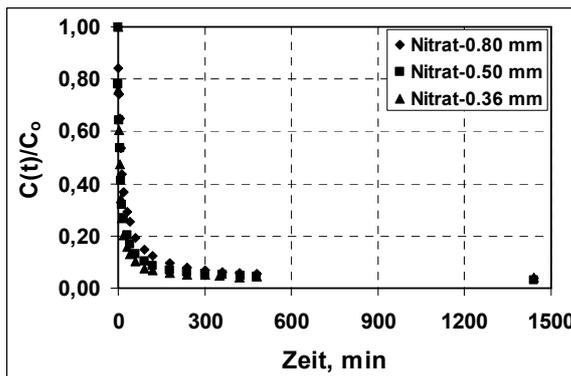
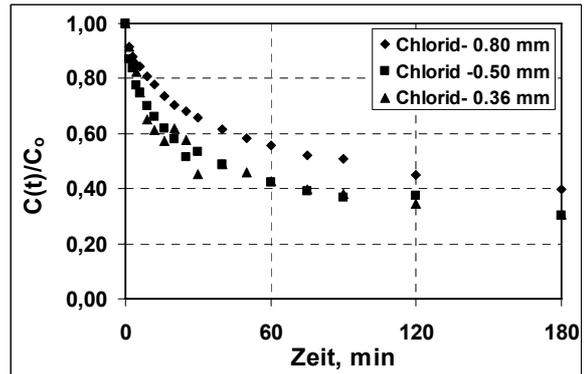
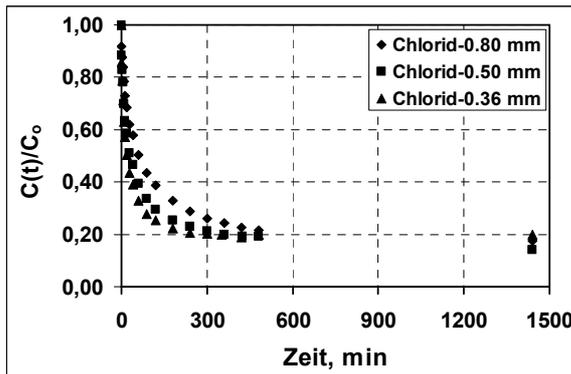
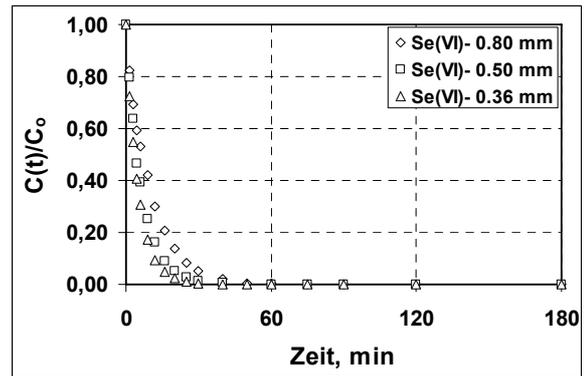
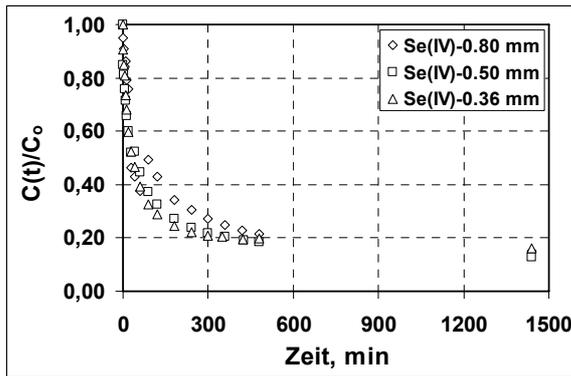


Abb. 7.5: Einfluss der Partikelgröße auf die Sorption von $\text{Se(IV)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ an DUOLITE A7 bei 0.8 mm, 0.5 mm und 0.36 mm. Rührerdrehzahl: 200 rpm. Lösungsvolumen: 2 l, Harzmenge: 6 g, $\text{pH}_0 = 2,8$.

Abb. 7.6: Einfluss der Partikelgröße auf die Sorption von $\text{Se(VI)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ an DUOLITE A7 bei 0.8 mm, 0.5 mm und 0.36 mm. Rührerdrehzahl: 200 rpm. Lösungsvolumen: 2 l, Harzmenge: 6 g, $\text{pH}_0 = 2,5$.

Die nächsten Abbildungen zeigen die Ergebnisse der Sorption der Systeme Sb(III)/Cl^- und $\text{Sb(V)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$. Der Verlauf des Systems Sb(III)/Cl^- wird stark von der Partikelgröße beeinflusst, besonders die Sorption von Sb(III) .

Die Sorption von $\text{Sb(V)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ verläuft nur bei den grösseren Partikeln langsamer; bei Durchmessern von 0.50 mm und 0.36 mm ergaben die Verläufe die gleiche Tendenz. Offensichtlich ist hier die Partikeldiffusion der langsame Teilschritt in beide Systeme und dominiert den Verlauf der Sorption.

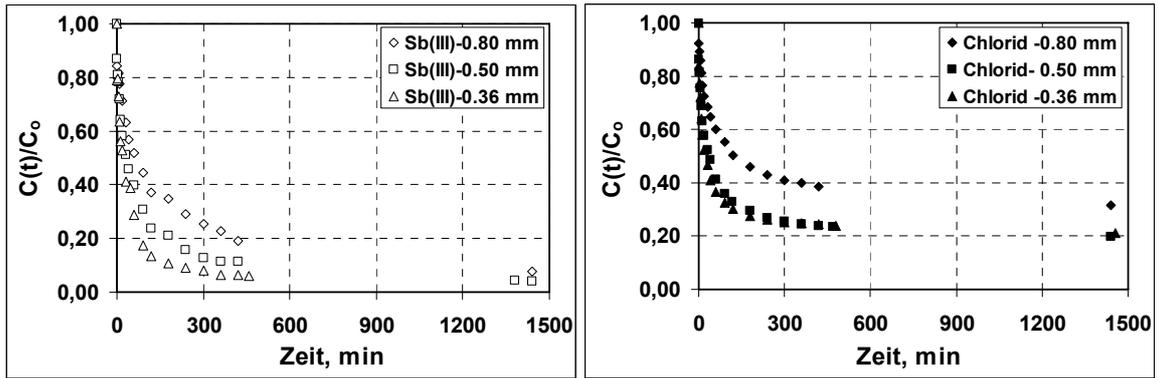


Abb. 7.7: Einfluss der Partikelgröße auf die Sorption von Sb(III)/Cl⁻ an DUOLITE A7 bei 0.8 mm, 0.5 mm und 0.36 mm. Rührerdrehzahl: 200 rpm. Lösungsvolumen: 2 l, Harzmenge: 6 g, pH₀=2,5.

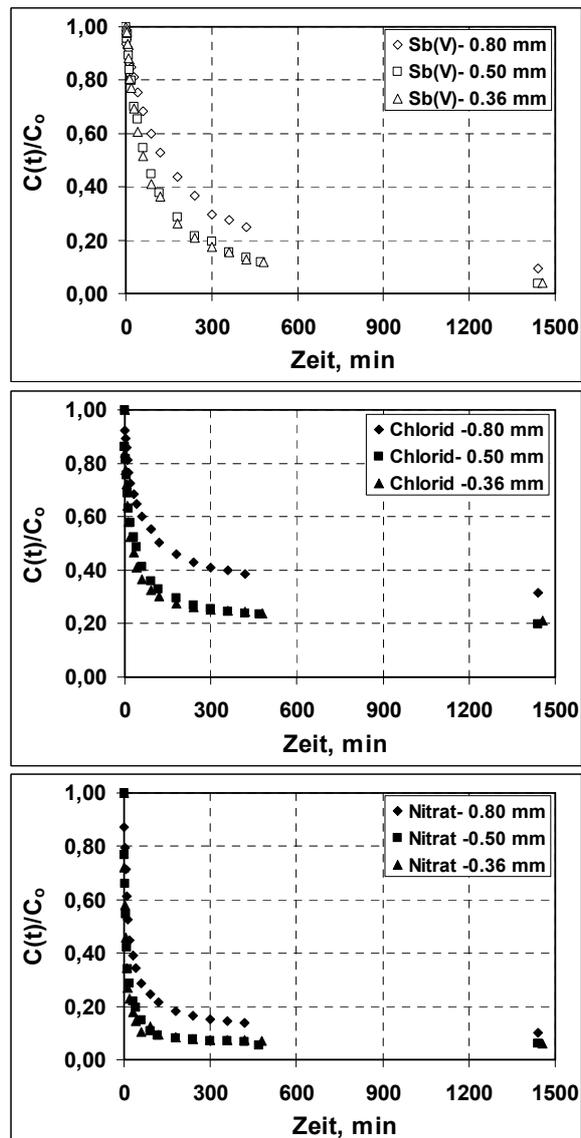


Abb. 7.8: Einfluss der Partikelgröße auf die Sorption von Sb(V)/Cl⁻/NO₃⁻ an DUOLITE A7 bei 0.8 mm, 0.5 mm und 0.36 mm. Rührerdrehzahl: 200 rpm. Lösungsvolumen: 2 l, Harzmenge: 6 g, pH₀= 2,5.

Die Ergebnisse der Sorption von Se(IV)/Cl⁻/NO₃⁻, Se(VI)/Cl⁻/NO₃⁻ und Sb(V)/Cl⁻/NO₃⁻ an AMBERLITE IRA-67 sind im Anhang 6 gegeben. In allen Fällen wurden die kinetischen

Verläufe von der Rührgeschwindigkeit bzw. der Überströmgeschwindigkeit stark beeinflusst. Daher wurde Filmdiffusion als geschwindigkeitsbestimmend angesehen (s. Anhang 6).

7.2.2. Ergebnisse von Unterbrechungstests an DUOLITE A7

Die zuverlässigste Methode zur Unterscheidung zwischen Film-Kinetik und Gel-Kinetik besteht in dem so genannten „Unterbrechungstest“. Die Austauscherkörner werden für eine bestimmte Zeit aus der Lösung entfernt und dann wieder mit der Lösung in Kontakt gebracht. Falls Gel-Kinetik vorliegt, gleichen sich während der Zeit, in der kein Austausch mit der Lösung stattfinden kann, die Konzentrationsgradienten im Inneren der Körner aus; damit ist die Austauschgeschwindigkeit unmittelbar nach Wiederaufnahme des Austauschs grösser als vor der Unterbrechung. Falls Film-Kinetik vorliegt, treten im Inneren der Körner von vorn herein praktisch keine Konzentrationsgradienten auf; damit bleibt die Unterbrechung ohne Einfluss auf die Austauschgeschwindigkeit (Abb. 7.9).

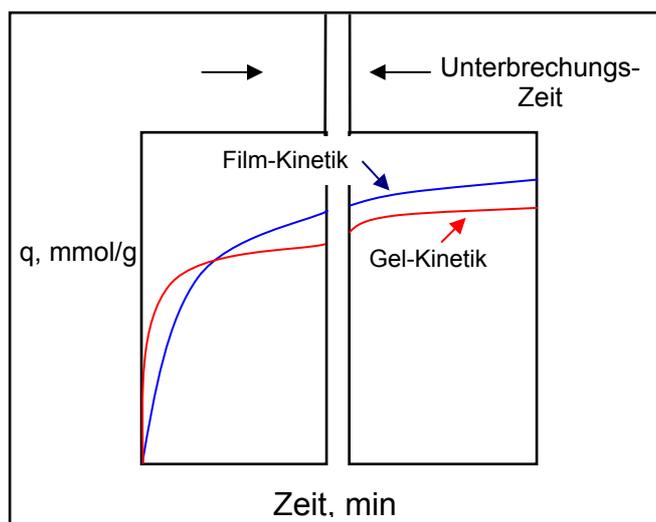


Abb. 7.9: Qualitativer Verlauf der Konzentration des vom Austauscher abgegebenen Ions in Unterbrechungstests.

Die Abbildungen 7.10 bis 7.13 zeigen die Auswirkung der Unterbrechung der Sorption von Se(IV), Se(VI), Sb(III) und Sb(V) an DUOLITE A7 auf den Verlauf der Beladung im geschlossenen System dar. Die Unterbrechungsdauer betrug in allen Systemen 5 Stunden bei einer Rührerdrehzahl von 200 rpm und einer Korngrösse von 0,8 mm.

Die Ergebnisse des Systems Se(IV)/Cl⁻/NO₃⁻ sind in der Abbildung 7.10 dargestellt. Hier ist im linken Abbildungsteil das Ergebnis der Sorption von Se(IV) Spezies aufgetragen. Aus diesem Verlauf kann nicht geschlossen werden, ob Filmdiffusion oder Partikeldiffusion als entscheidender Schritt angesehen werden kann. Für die Sorption von Chlorid und Nitrat scheidet die Filmdiffusion als geschwindigkeitsbestimmender Mechanismus aus. Dies bestätigt die Aussagen aus den Abschnitten 7.2.1.1 und 7.2.1.2.

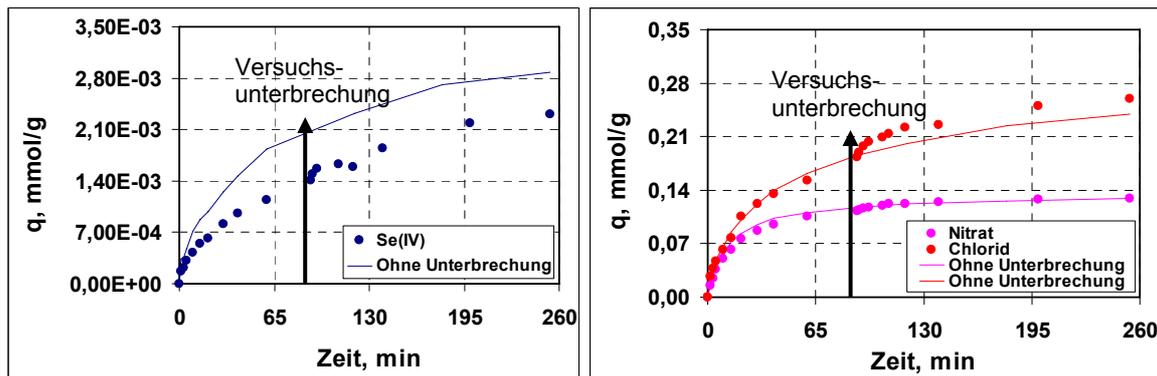


Abb. 7.10: Auswirkung der Versuchsunterbrechung auf den Verlauf der Beladung des Systems $\text{Se(IV)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ im geschlossenen System an DUOLITE A7. Lösungsvolumen: 2 l, Harzmenge: 6 g, $\text{pH}_0 = 2,8$.

Bei dem System $\text{Se(VI)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ und 5 Stunden Unterbrechung ergeben sich aus den durchgeführten Versuchen identische Beladungs-Zeit-Kurven. Dies beweist die bestimmende Rolle des äusseren Transportwiderstandes auf die Sorptionskinetik unter den vorliegenden Bedingungen. Daraus kann geschlossen werden, dass mit dem Modell Filmdiffusion die Kinetik nur in Systemen mit niedrigen Konzentrationen näherungsweise beschrieben werden kann (s. Abb. 7.11). Die Verläufe im rechten Teil der Abbildung stellen die Ergebnisse für Nitrat und Chlorid dar. Die Nitrat- und Chloridanfangskonzentrationen liegen um den Faktor 100 höher als die Se(VI) -Anfangskonzentrationen; eine Auswirkung der Unterbrechung ist hier nicht erkennbar.

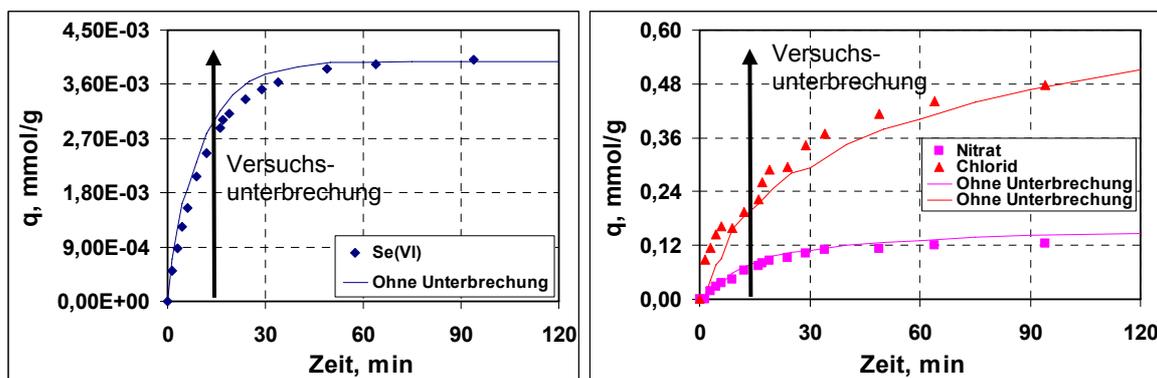


Abb. 7.11: Auswirkung der Versuchsunterbrechung auf den Verlauf der Beladung des Systems $\text{Se(VI)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ im geschlossenen System an DUOLITE A7. Lösungsvolumen: 2 l, Harzmenge: 6 g, $\text{pH}_0 = 2,5$.

Die Untersuchung der Sorption von Sb(V) und Sb(III) (im Spurenbereich) in Anwesenheit von Chlorid und Nitrat (in vergleichsweise hoher Konzentrationen) ergaben andere Verläufe als für Se(VI) . Aus den entsprechenden Diagrammen (Abbildungen 7.12 bis 7.13) ist ersichtlich, dass die Filmdiffusion als bestimmender Schritt ausgeschlossen werden kann. Es kann

vermutet werden, dass dieses Verhalten von dem Mechanismus der Sorption von Sb(III) und Sb(V) abhängt.

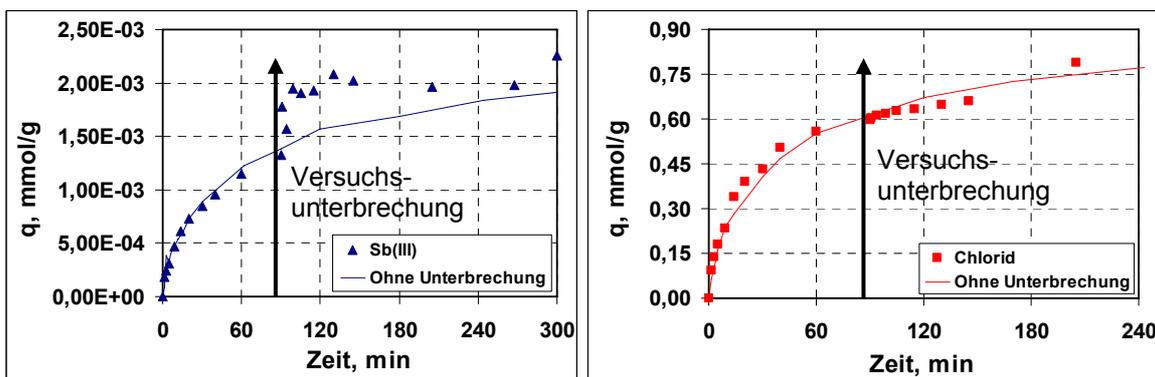


Abb. 7.12: Auswirkung der Versuchsunterbrechung auf den Verlauf der Beladung des Systems Sb(III)/Cl⁻ im geschlossenen System an DUOLITE A7. Lösungsvolumen: 2 l, Harzmenge: 6 g, pH₀=2,5.

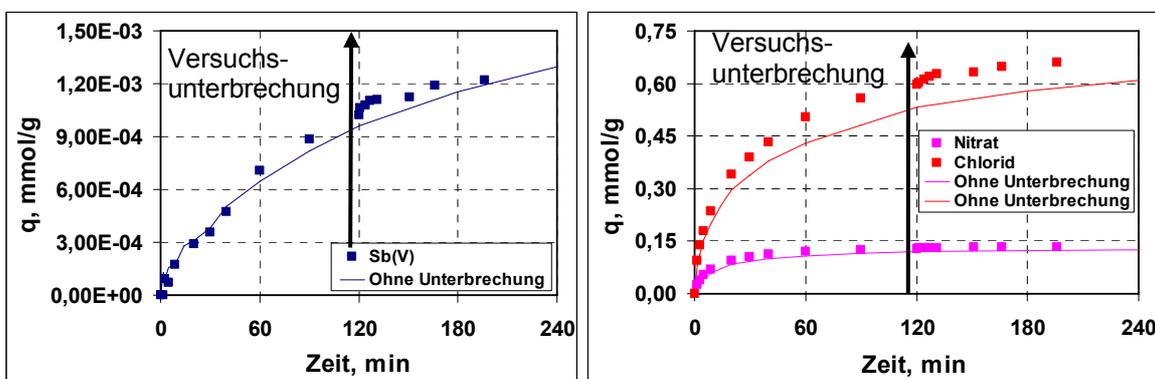


Abb. 7.13: Auswirkung der Versuchsunterbrechung auf den Verlauf der Beladung des Systems Sb(V)/Cl⁻/NO₃⁻ im geschlossenen System an DUOLITE A7. Lösungsvolumen: 2 l, Harzmenge: 6 g, pH₀=2,5.

Die Ergebnisse entsprechender Unterbrechungstests an AMBERLITE IRA-67 sind in der Tabelle 7.2 zusammengefasst. Aus den drei verschiedenen Systemen Se(IV)/Cl⁻/NO₃⁻, Se(VI)/Cl⁻/NO₃⁻ und Sb(V)/Cl⁻/NO₃⁻ ergaben sich die gleichen Tendenzen, die auf die Filmdiffusion als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hindeuten. Die Diagramme sind im Anhang 7 gegeben. Die Verläufe der Beladung lassen erkennen, dass die Geschwindigkeit der Sorption schwacher und starker Säuren generell gross ist. In allen Fällen wurde der Gleichgewichtszustand nach 30 Minuten erreicht.

Tabelle 7.2: Ergebnisse der Unterbrechungstest für verschiedene Systeme an AMBERLITE IRA-67, Rührerdrehzahl: 200 rpm, Austauschermenge: 6 g

System	Zeit der Unterbrechung	Geschwindigkeitsbestimmender Schritt
Se(IV) Cl ⁻ NO ₃ ⁻	3 Stunden	Filmdiffusion Filmdiffusion Filmdiffusion
Se(VI) Cl ⁻ NO ₃ ⁻	3 Stunden	Filmdiffusion Filmdiffusion Filmdiffusion
Sb(V) Cl ⁻ NO ₃ ⁻	3 Stunden	Filmdiffusion Filmdiffusion Filmdiffusion

7.3. Auswertungen kinetischer Daten

In diesen Teil der Arbeit wurde eine quantitative Beschreibung der Kinetik der Sorption mittels der Transportkoeffizienten der Sorption von Einzelstoffen durchgeführt. Verschiedene Ansätze (Filmdiffusionsansatz, Partikeldiffusionsansatz und Shrinking-Core Modell) wurden für die Beschreibung der Sorptionskinetik der verschiedenen Systemen an DUOLITE A7 und an AMBERLITE IRA-67 verwendet. Die mathematische Herleitung des gewöhnlichen Ansatzes zur Filmdiffusion, Partikeldiffusion und Shrinking-Core-Modell wird in Anhang A8 und A9 bzw. angegeben.

Die mathematische Beschreibung des Verlaufs der Sorption der vorliegenden Gemische wird dadurch erschwert, dass sich die verschiedenen Komponenten während der Sorption gegenseitig beeinflussen. Diese Beeinflussung kann erfolgen durch:

- Konkurrenz um die verfügbaren Sorptionsplätze (Gleichgewicht)
- Wechselwirkungen während des Transportprozess (Kinetik)

Während der Einfluss auf das Sorptionsgleichgewicht leicht nachzuweisen und mit geeigneten Methoden auch quantitativ zu erfassen ist [91], ist eine Abschätzung des Einflusses weiterer Komponenten auf Sorptionskinetik eines Ions ausserordentlich schwierig. Für den Mechanismus der Filmdiffusion wird bei verdünnten Lösungen allgemein angenommen, dass der Stofftransport der einzelnen Komponenten unabhängig voneinander erfolgt. Es können daher Transportansätze und Koeffizienten der Sorption von Einzelstoffen verwendet werden [91]. Die gegenseitige Beeinflussung der Komponenten beim Transport ins Korninnere kann prinzipiell durch Erweiterung der Transportansatz für die Porendiffusion berücksichtigt werden [91].

7.3.1. Auswertung der kinetischen Daten der Sorption des Systems $\text{Se(IV)}/\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$ an DUOLITE A7

7.3.1.1. Auswertungen mittels der gewöhnlichen Ansätze für Filmdiffusion und Partikeldiffusion

In Abbildungen 7.14 und 7.15 ist der Vergleich der Ergebnisse von Experimenten mit dem berechneten Verlauf entsprechend der in Anhang 8 beschriebenen Modellvorstellung der Partikeldiffusion für verschiedenen Rührerdrehzahlen bzw. Partikelgrößen dargestellt. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment ist gut, wobei die Filmdiffusion bei Zeiten < 20 Minuten (s. Tabelle 7.3) die experimentellen Ergebnisse noch etwas exakter beschreibt.

Die alleinige Verwendung von Einzeltransportansätzen führt hier zu Abweichungen zwischen experimentell ermittelten und berechneten Verläufen. Es muss jedoch angemerkt werden, dass die verwendeten Transportansätze die bei der Sorption von Einzelstoffen beschriebenen Einflüsse, wie das Auftreten von kombinierter Film-Porendiffusion oder Poren-Oberflächendiffusion nicht erfassen.

Tabelle 7.3 zeigt die Ergebnisse der Auswertung der kinetischen Versuche im System $\text{Se(IV)}/\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$. Eine Abschätzung, welcher der beiden Transportmechanismen bei einem Sorptionsvorgang entscheiden ist, lässt sich über die BIOTzahl (B_i) des Modells Film-Partikeldiffusion vornehmen (Gleichung (A7.12)). Bei BIOT-Zahlen kleiner $B_i = 1 - 5$ wird im Allgemeinen die Filmdiffusion als dominierender geschwindigkeitsbestimmender Schritt angenommen, während bei $B_i = 50 - 100$ die Sorptionskinetik als ausschliesslich korndiffusionskontrolliert gilt.

Die BIOTzahl wurde mit dem aus der Anfangssteigung des Verlaufs der Sorption ermittelten Stoffübergangskoeffizienten β_i und aus dem D_{pi} -Wert ermittelt, der durch eine Anpassungsrechnung an die experimentellen Daten resultierte (s. Anhang 8). Die BIOT-Zahlen von Se(IV) , Cl^- und NO_3^- zeigen, dass die Sorption der drei Anionen sowohl vom äusseren wie auch dem inneren Transportwiderstand gleichermassen beeinflusst wird. Die BIOT-Zahlen von Se(IV) liegen im Bereich von 23,15 bis 47,64, für Chlorid zwischen 21,88 – 41,23 und für Nitrat zwischen 14,81 - 22,78.

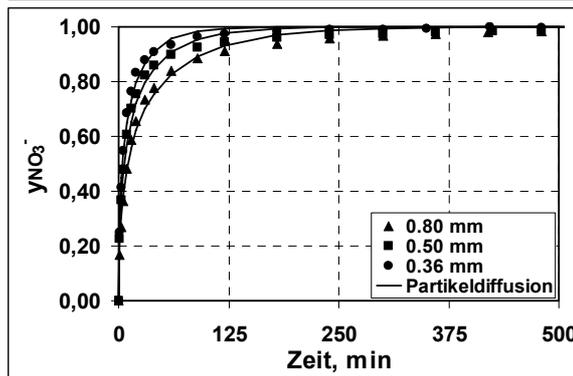
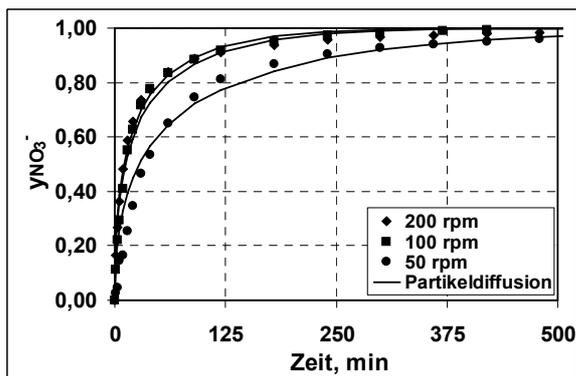
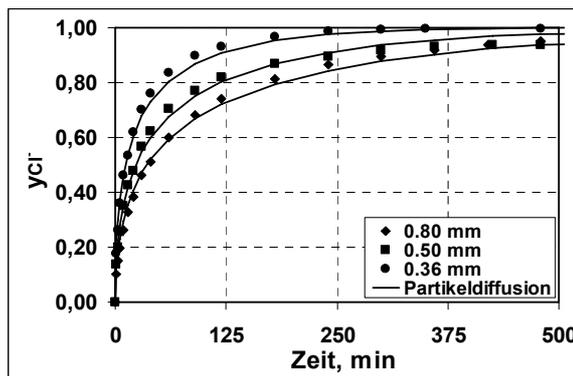
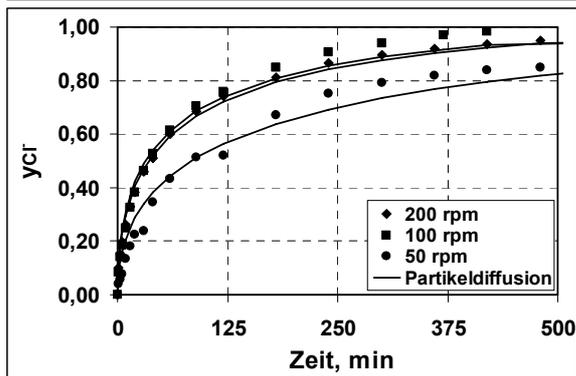
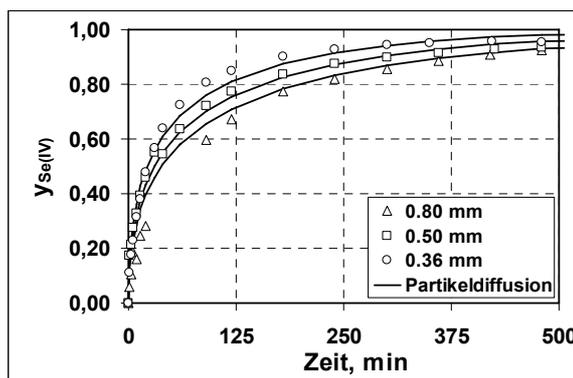
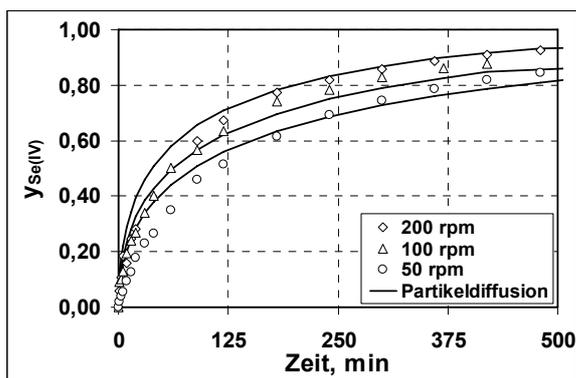


Abb. 7.14: Bestimmung intrapartikulärer Diffusionskoeffizienten (D_{pi}) durch Anpassung des Partikeldiffusionsansatzes an die experimentellen Daten für das System $\text{Se(IV)}/\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$ bei verschiedenen Rührerdrehzahlen.

Abb. 7.15: Bestimmung intrapartikulärer Diffusionskoeffizienten (D_{pi}) durch Anpassung des Partikeldiffusionsansatzes an die Experimentellen Daten für das System $\text{Se(IV)}/\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$ bei verschiedenen Partikelgrößen.

Tabelle 7.3: Ergebnisse der Auswertung der Versuche zur Kinetik des Systems Se(IV)/Cl⁻/NO₃⁻ an DUOLITE A7 mittels der gewöhnlichen Ansätze für Filmdiffusion und Partikeldiffusion

Anion	Partikelgrösse (mm)	rpm	Zeitbereich der Linearisierung ¹ (min)	$\beta_i \cdot 10^{-03}$ (m min ⁻¹)	R ²	$D_{pi} \cdot 10^{-08}$ (m ² min ⁻¹)	MSR	Bi
Se(IV) Cl ⁻ NO ₃ ⁻	0.80	200	0-14	0,91	0,7439	1,19	0,0867	30,58
			0-14	1,26	0,8485	1,22	0,0217	41,23
			0-14	3,21	0,9240	5,68	0,0291	22,62
Se(IV) Cl ⁻ NO ₃ ⁻	0.80	100	0-14	0,93	0,8245	0,78	0,0348	47,64
			0-14	1,14	0,8945	1,23	0,0422	37,21
			0-14	2,69	0,9730	4,72	0,0415	22,78
Se(IV) Cl ⁻ NO ₃ ⁻	0.80	50	0-90	0,27	0,9647	0,47	0,0726	23,15
			0-90	0,31	0,9217	0,57	0,0549	21,88
			0-90	0,78	0,9618	2,00	0,0785	15,07
Se(IV) Cl ⁻ NO ₃ ⁻	0.50	200	0-30	0,78	0,7293	0,61	0,0205	31,61
			0-14	1,31	0,8552	0,78	0,0212	41,87
			0-14	2,81	0,8956	3,67	0,0298	19,13
Se(IV) Cl ⁻ NO ₃ ⁻	0.36	200	0-30	0,54	0,8869	0,43	0,0338	23,24
			0-14	1,03	0,8168	0,74	0,0218	25,06
			0-14	2,37	0,8879	2,88	0,0299	14,81

¹ Zeitbereich der Linearisierung für die Bestimmung von β_i

In Tabelle 7.3 sind auch die so berechneten Partikeldiffusionskoeffizienten (D_{pi}) in Abhängigkeit von Rührerdrehzahlen und Partikelgrösse an DUOLITE A7 enthalten. Die Werte für Se(IV) liegen im Bereich von $0,43 \cdot 10^{-08}$ bis $1,19 \cdot 10^{-08}$ m²/min. Für die Sorption von Nitrat wurden Werte im Bereich von $2,00 \cdot 10^{-08}$ bis $5,68 \cdot 10^{-08}$ m²/min gefunden. Für Chlorid liegen die Werte im Bereich von $0,57 \cdot 10^{-08}$ bis $1,23 \cdot 10^{-08}$ m²/min und sind damit ähnlich wie die für Se(IV) auf.

Ein Effekt der Partikeldiffusion bei sehr niedrigeren Konzentrationen von Se(IV) kann nur durch einen reaktionsgekoppelten Sorptionsvorgang erklärt werden. Die Gültigkeit eines Shell-Core-Mechanismus für die Anionensorption (Anhang 9) wurde für kommerzielle schwachbasische Austauscher mittels energiedisperser Röntgenanalyse (REM-EDX) und durch lichtmikroskopische Analyse nachgewiesen [86].

7.3.1.2. Auswertung mit Hilfe des Shrinking-Core-Ansatzes

Zur Ermittlung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes wurden die Ergebnisse der Sorptionsversuche nach den Gleichungen (A9.12), (A9.21) und (A9.27) ausgewertet. Dazu

wird, wie in Abbildungen A9.2 für Se(VI), die Funktion $F(y_A)$ als Funktion von $\int_0^t C_A dt$

aufgetragen. Abb. 7.16 stellt die Ergebnisse des Systems Se(IV)/Cl⁻/NO₃⁻ dar. Wie zu erkennen ergibt sich nur für die Partikeldiffusion als geschwindigkeitsbestimmender Schritt ein annähernd linearer Verlauf der Messwerte. Für die Auftragung in Form der chemischen Reaktion ist ein Langgestreckter S-förmiger Verlauf erkennbar, der allerdings einer Geraden relativ nahe kommt, während die Annahme der Kontrolle durch Filmdiffusion nicht zu einer

linearen Abhängigkeit von $F(y_{\text{Se(IV)}})_F$ von der $\int_0^t C_{\text{Se(IV)}} dt$ führt. Aus der Auswertung kann

daher geschlossen werden, dass die Sorption von $\text{Se(IV)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ offensichtlich durch die Partikeldiffusion kontrolliert ist (Abb. 7.16). In allen Fällen der Sorption von $\text{Se(IV)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ (bei verschiedenen Rührerdrehzahl und bei verschiedenen Partikelgrösse) ergab sich die gleiche Tendenz, die auf die Partikeldiffusion als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hindeutet.

In den meisten Fällen, bei denen sich während der Sorption Beladungsfronten ausbilden, ist die Partikeldiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Grund ist, dass wenn HNO_3^- (die schnellste Ion in der Harzphase) in Kontakt mit dem schwach basischen Ionenaustauscher kommt (freie Basenform), bildet sich in der äusseren Partikelschale eine Konzentrationsprofil zwischen ionisiertem (NO_3^- -Form) und nicht ionisiertem Ionenaustauscher (an der Reaktionsfront wird die Konzentration wiederum Null) aus. Die weitere Beladung des Austauschers in der freien Basenform mit HNO_3 , HCl und H_2SeO_3 erfolgt durch eine Diffusion dieser Säuren durch die Poren der Austauscherschale in der Nitratform. Die Porenkonzentration ist erheblich kleiner als die Lösungskonzentration und folglich ist der Transport von HNO_3 , HCl und H_2SeO_3 durch die Harzporen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Auch bei der Sorption aus verdünnten Lösungen ist zumeist die Partikeldiffusion (Shrinking-Core Porendiffusion) und nicht die Filmdiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die Ergebnisse sind in Abb. 7.16 dargestellt.

Man erkennt Abweichungen vom linearen Verlauf für kurze Zeiten. Zu Beginn der Versuche ist der Einfluss der Filmdiffusion besonderes bei niedrigeren Rührerdrehzahlen relativ gross (s. Tabelle 7.2).

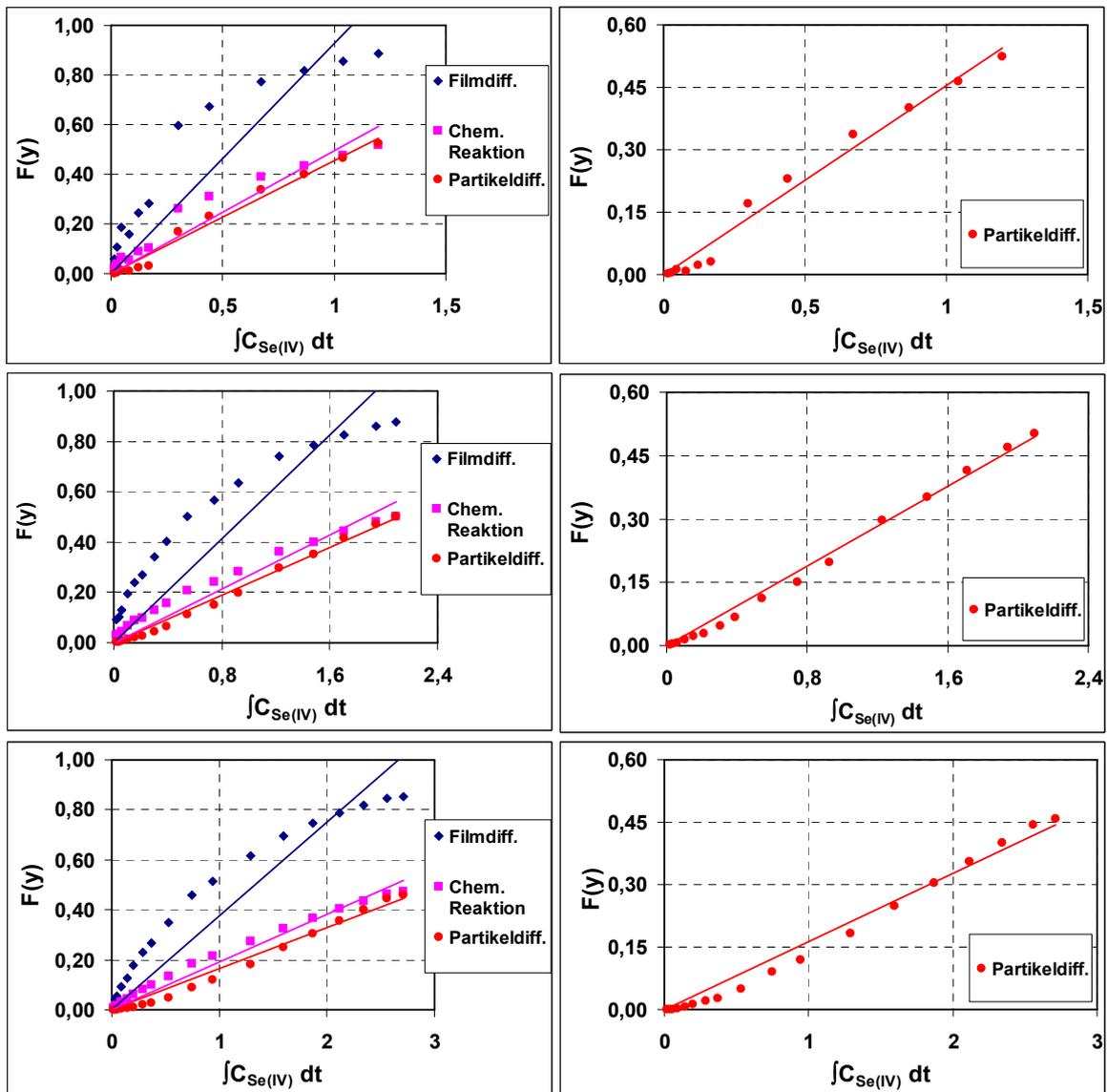


Abb. 7.16: Auswertung der Ergebnisse nach dem Shrinking-Core-Modell für Se(IV) (aus dem System Se(IV)/Cl/NO₃) bei verschiedenen Rührerdrehzahlen (200, 100 und 50 rpm bzw.) an DUOLITE A7.

Die Berechnung der effektiven Partikeldiffusionskoeffizienten \bar{D}_{eff} folgt aus der Umformung der Gleichung (A9.6) unter Einbeziehung der Steigung m der Geraden, welche sich aus der linearen Regression der Funktionswerte ergibt, nach Gleichung (7.1):

$$\bar{D}_{eff} = \frac{m \cdot q_{max} \cdot \rho_p \cdot r_p^2}{6} \quad (7.1)$$

In Abbildungen 7.17 und 7.18 sind die so berechneten effektiven Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von Rührerdrehzahl (50, 100 und 200 rpm) und Partikelgröße (0.36, 0.50 und 0.80 mm) dargestellt. Die Werte für Se(IV) liegen im Bereich von $1,08$ bis $3,67 \cdot 10^{-08} \text{ m}^2/\text{min}$.

Für die Sorption von Chlorid treten Werte im Bereich von $1,46$ bis $4,03 \cdot 10^{-08}$ m^2/min auf. Für Nitrat ergeben sich grössere Werte als für Se(IV) und Chlorid im Bereich von $6,45$ bis $15,2 \cdot 10^{-08}$ m^2/min .

Die tendenziell ähnlichen Werte von Se(IV) und Chlorid weisen darauf hin, dass die Partikeldiffusionskoeffizienten unabhängig von Rührerdrehzahlen und Partikelgrösse sind. Im Gegenteil zu Se(IV) und Chlorid ergeben sich im Falle der Diffusion von Nitrat dagegen Partikeldiffusionskoeffizienten mit starker Abhängigkeit von der Partikelgrösse.

Se(IV)-Spezies und Chloridionen diffundieren offensichtlich deutlich langsamer durch den Austauscher als Nitrationen bei verschiedenen Rührerdrehzahlen und Partikelgrössen.

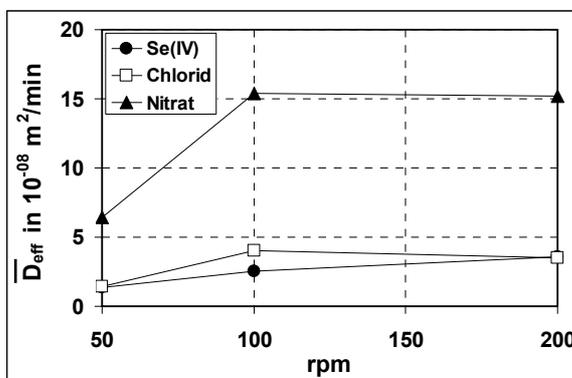


Abb. 7.17: Effektive Partikeldiffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl.

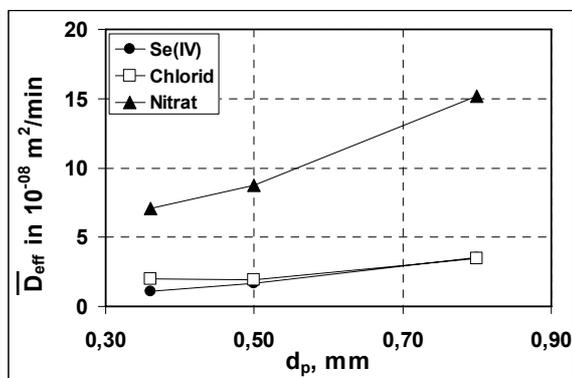


Abb. 7.18: Effektive Partikeldiffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Partikelgrösse.

7.3.2. Auswertung der kinetischen Daten der Sorption des Systems Se(VI)/Cl⁻/NO₃⁻ an DUOLITE A7

7.3.2.1. Auswertungen mittels der gewöhnlichen Ansätze für Filmdiffusion und Partikeldiffusion

Die Ergebnisse der Auswertung des System Se(VI)/Cl⁻/NO₃⁻ ergibt ganz anderes Verhalten als für das System Se(IV)/Cl⁻/NO₃⁻. Se(VI) liegt in wässriger Lösung nur als Anion SeO₄²⁻ vor und wie für die Sorption zweiwertige Anionen aus verdünnten Lösungen zu erwarten [95], wird die Kinetik der Aufnahme von Se(VI) durch reine Filmdiffusion (Gleichung (A8.1) kontrolliert. Für Se(VI) verläuft der Konzentrationsausgleich im Korn vergleichsweise sehr rasch gegenüber der Diffusion durch den Film.

In den nächsten Abbildungen sind die Ergebnisse der Auswertung von Se(VI) aus dem System Se(VI)/Cl⁻/NO₃⁻ mit dem einfachen Ansatz für reine Filmdiffusion dargestellt. Aus

diesen Diagrammen ist ersichtlich, dass die reine Filmdiffusion für Se(VI) als einziger geschwindigkeitsbestimmender Schritt angesehen werden kann.

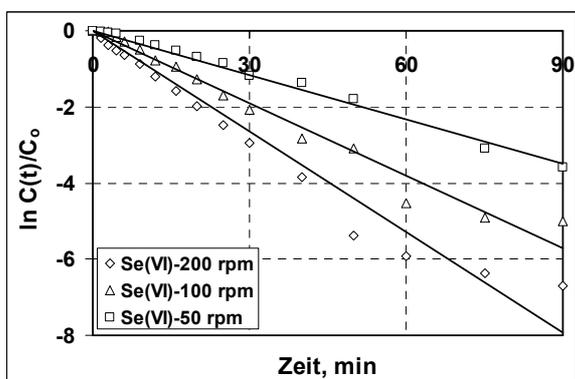


Abb. 7.19: Auftragung nach dem Ansatz für reine Filmdiffusion (Gl. A8.5) für Se(VI) bei verschiedenen Rührerdrehzahlen.

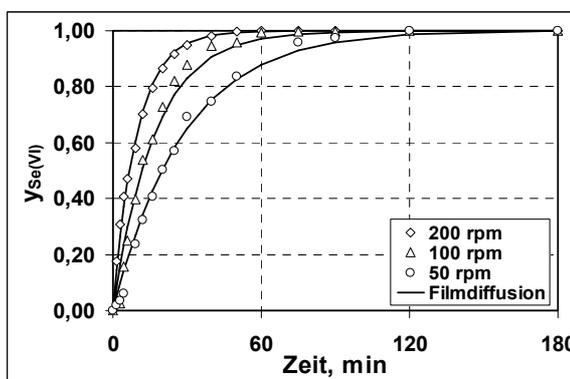


Abb. 7.20: Vergleich der experimentell und berechneter Verläufe des Umsatzbruchteils für reine Filmdiffusion für Se(VI) bei verschiedenen Rührerdrehzahlen.

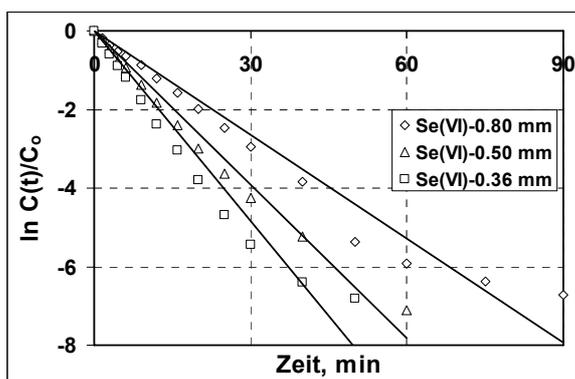


Abb. 7.21: Auftragung nach dem Ansatz für reine Filmdiffusion (Gl. A8.5) für Se(VI) bei verschiedenen Partikelgrößen.

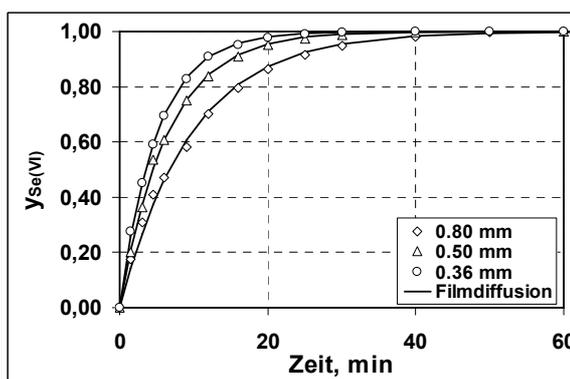


Abb. 7.22: Vergleich der experimentell und berechneter Verläufe des Umsatzbruchteils für reine Filmdiffusion für Se(VI) bei verschiedenen Partikelgrößen.

Die Tabelle 7.4 zeigt die mit der Gleichung (A8.1) berechneten Stoffübergangskoeffizienten des Systems Se(VI)/Cl⁻/NO₃⁻. Die Werte für Chlorid und Nitrat bei 200 rpm (0.80 mm) lassen erkennen, dass zu Beginn des Sorptionsvorganges ($t \leq 16$ Minuten) die Diffusion in den äusseren Partikelschichten einen grossen Einfluss auf die Gesamtsorption hat. Diese Ergebnisse stimmen mit den vor zuvor präsentierten Ergebnissen der Unterbrechungstests für Chlorid und Nitrat aus Se(VI)/Cl⁻/NO₃⁻-System an DUOLITE A7 und an AMBERLITE IRA-67 überein. Die Unterbrechung (bei $t \leq 16$ Min.) fand in einem Zeitbereich statt, in dem der Einfluss der Filmdiffusion mehr stärker ausgeprägt war als der Partikeldiffusion.

Partikeldiffusionskoeffizienten von Chlorid und Nitrat, die an Hand der Gleichung (A8.7) berechnet werden könnten, sind in Tabelle 7.4 gezeigt. Die D_p -Werte für Chlorid liegen im

Bereich von $0,43 \cdot 10^{-08}$ bis $1,13 \cdot 10^{-08}$ m^2/min , für Nitrat zwischen $1,12 \cdot 10^{-08}$ und $5,14 \cdot 10^{-08}$ m^2/min .

Tabelle 7.4: Ergebnisse der Auswertung der Versuche zur Kinetik des Systems Se(VI)/Cl⁻/NO₃⁻ an DUOLITE A7 mittels der gewöhnlichen Ansätze für Filmdiffusion und Partikeldiffusion

Anion	Partikelgrösse (mm)	rpm	Zeitsbereich der Linearisierung ¹ (min)	$\beta_i \cdot 10^{-03}$ (m min^{-1})	R ²	$D_{pi} \cdot 10^{-08}$ ($\text{m}^2 \text{min}^{-1}$)	MSR	Bi
Se(VI) Cl ⁻ NO ₃ ⁻	0.80	200	0-90	5,07	0,9604	24,10	0,1057	8,41
			0-16	1,08	0,7719	1,13	0,0422	38,06
			0-16	2,70	0,9112	5,14	0,0312	21,01
Se(VI) Cl ⁻ NO ₃ ⁻	0.80	100	0-90	2,89	0,9746	14,50	0,1780	7,97
			0-30	0,69	0,9454	0,90	0,0809	30,75
			0-30	1,75	0,9688	4,49	0,0951	15,60
Se(VI) Cl ⁻ NO ₃ ⁻	0.80	50	0-90	1,70	0,9708	5,91	0,1495	11,51
			0-90	0,29	0,9492	0,43	0,1098	27,05
			0-90	0,69	0,9513	1,89	0,0977	14,69
Se(VI) Cl ⁻ NO ₃ ⁻	0.50	200	0-60	4,76	0,9789	14,60	0,1040	8,15
			0-16	1,08	0,7859	0,98	0,0286	27,67
			0-16	2,12	0,9068	3,20	0,0431	16,56
Se(VI) Cl ⁻ NO ₃ ⁻	0.36	200	0-50	4,38	0,9510	9,96	0,0865	7,92
			0-16	0,87	0,9463	0,47	0,0497	33,29
			0-16	1,58	0,9290	1,12	0,0824	25,39

¹ Zeitsbereich der Linearisierung für die Bestimmung von β_i

7.3.2.2. Auswertungen mit Hilfe des Shrinking-Core-Ansatzes

Die effektiven Diffusionskoeffizienten \bar{D}_{eff} von Se(VI), Chlorid und Nitrat wurden mit dem Shrinking-Core-Ansatz für Partikeldiffusion berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.4 dargestellt. Die Ergebnisse der Auswertung für Partikeldiffusion mit dem Shrinking-Core-Ansatz von Se(VI) zeigen vergleichsweise kleine R²-Werte zwischen 0,6481 und 0,7500. Es sei aber nochmals darauf hingewiesen, dass reine Filmdiffusion als einziger Sorptionsmechanismus für Se(VI) angesehen werden kann.

Die Auftragungen für die Fälle der Partikeldiffusionskontrolle von Chlorid und Nitrat sind in den Abbildungen 7.23 bis 7.26 dargestellt. Bei kurzen Zeiten $\int C_{Cl^-} dt$ zwischen (0-30) ergeben die experimentellen Daten bei den verschiedenen Rührerdrehzahlen und bei verschiedener Partikelgrösse keinen linearen Verlauf von $F(y)_p$. Die beobachteten Diskrepanzen dürften auf den anfänglich nicht vernachlässigbaren Einfluss der Filmdiffusion zurückzuführen sein (s. Tabelle 7.4). Die Auftragungen für Nitrat ergaben im Bereich von $\int C_{NO_3^-} dt$ -Werten von 0 bis 3 ähnliche Ergebnisse wie bei Chlorid.

Aus den Zahlenwerten der Tab. 7.5 kann geschlossen werden, dass Se(VI) in der Austauschermatrix schneller diffundiert als Nitrat bzw. Chlorid; weiterhin ist der Unterschied in den Diffusionskoeffizienten zwischen Chlorid und Nitrat relativ gross.

Tabelle 7.5: Ergebnisse der Auswertung der Kinetikversuche des Systems $\text{Se(VI)}/\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$ für Partikeldiffusion nach dem Shrinking-Core-Modell an DUOLITE A7

Lineare Regression Partikeldiffusion					
Anion	Partikelgrösse (mm)	rpm	m	R ²	$\bar{D}_{eff} \cdot 10^{-08} \text{ m}^2 \text{ min}^{-1}$
Se(VI) Cl ⁻ NO ₃ ⁻	0.80	200	6,5950	0,7454	76,9
			0,0018	0,9949	3,55
			0,0329	0,9905	15,3
Se(VI) Cl ⁻ NO ₃ ⁻	0.80	100	3,5944	0,7148	43,0
			0,0018	0,9815	3,28
			0,0280	0,9733	13,1
Se(VI) Cl ⁻ NO ₃ ⁻	0.80	50	1,6877	0,6481	20,3
			0,0012	0,9051	1,90
			0,0128	0,9378	5,81
Se(VI) Cl ⁻ NO ₃ ⁻	0.50	200	10,591	0,7322	45,6
			0,0040	0,9602	2,67
			0,0386	0,9087	6,91
Se(VI) Cl ⁻ NO ₃ ⁻	0.36	200	13,71	0,7214	31,3
			0,0065	0,9556	2,04
			0,0453	0,9656	3,35

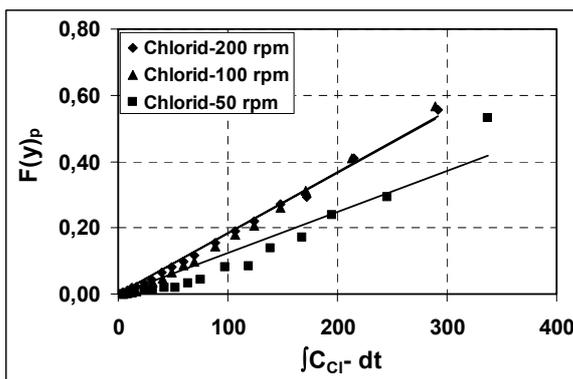


Abb. 7.23: Auftragung für Partikeldiffusion nach dem Shrinking-Core-Modell bei verschiedenen Rührerdrehzahlen für Chlorid aus $\text{Se(VI)}/\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$ -System.

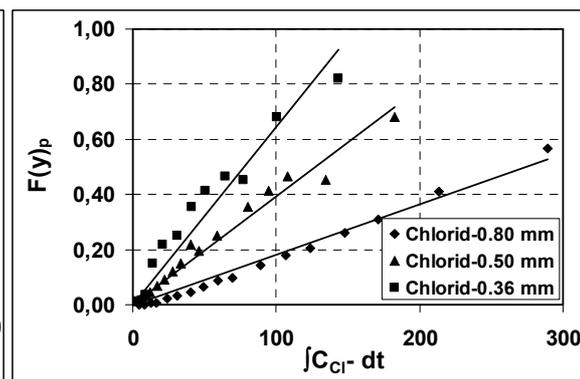


Abb. 7.24: Auftragung für Partikeldiffusion nach dem Shrinking-Core-Modell bei verschiedenen Partikelgrösse für Chlorid aus $\text{Se(VI)}/\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$ -System.

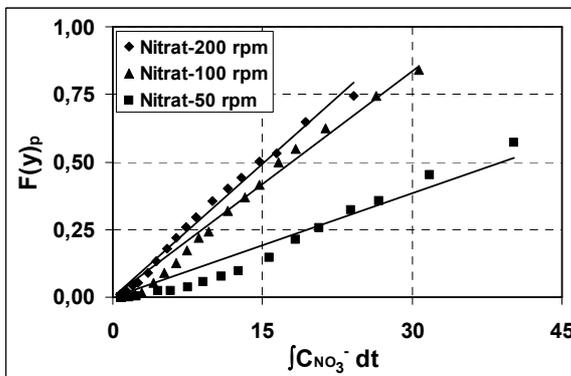


Abb. 7.25: Auftragung für Partikeldiffusion nach dem Shrinking-Core-Modell bei verschiedenen Rührerdrehzahlen für Nitrat aus $\text{Se(VI)}/\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$ -System.

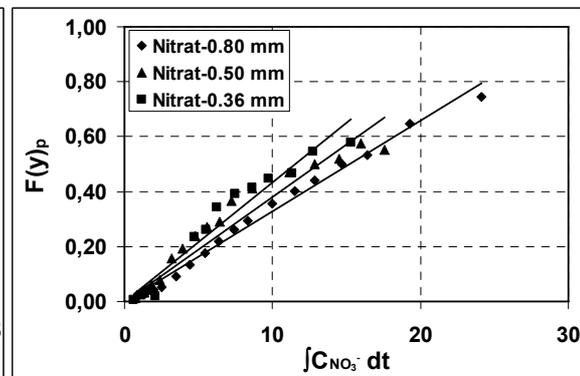


Abb. 7.26: Auftragung für Partikeldiffusion nach dem Shrinking-Core-Modell bei verschiedenen Partikelgrösse für Nitrat aus $\text{Se(VI)}/\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$ -System.

Die Ergebnisse der Auswertung von Sb(III)/Cl^- und $\text{Sb(V)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ an DUOLITE A7 und die Ergebnisse für $\text{Se(IV)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$, $\text{Se(VI)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ und $\text{Sb(V)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ an AMBERLITE IRA-67 sind im Anhang 10 angegeben.

7.4. Fazit der Ergebnisse zur Sorptionskinetik

Im diesem zweiten Teil wurde die Sorptionskinetik für die verschiedenen Systeme $\text{Se(IV)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$, $\text{Se(VI)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$, Sb(III)/Cl^- , $\text{Sb(V)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$, an DUOLITE A7 und $\text{Se(IV)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$, $\text{Se(VI)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$, $\text{Sb(V)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ an AMBERLITE IRA-67 untersucht. An Hand von Laborversuchen wurden zunächst den Einfluss der Rührerdrehzahlen bzw. Strömungsgeschwindigkeit, der Einfluss der Partikelgrösse und der Einfluss der Unterbrechung untersucht.

Eine quantitative Beschreibung der kinetischen Kurven wurde durch die Transportkoeffizienten unter der Annahme der Sorption einzelner Komponenten durchgeführt. Die Auswertung erfolgte unter Annahme

- ⇒ reiner Filmdiffusion
- ⇒ reiner Partikeldiffusion, und mit
- ⇒ reaktionsgekoppelter Diffusion (Shrinking-Core-Modell)

durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Teil lassen sich wie folgt zusammenfassen und beurteilen:

- DUOLITE A7

- **$\text{Se(IV)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$:**

Ein Einfluss von Rührgeschwindigkeit und Partikelgrösse wurden nur bei langsamer Überströmung (50 rpm) und bei grosser Korngrösse (0.80 mm) beobachtet. Die Ergebnisse der Unterbrechungstests ergaben für Chlorid und Nitrat Partikeldiffusion als langsamstem Schritt. Für Se(IV) konnte der Mechanismus an Hand der Unterbrechung nicht klar identifiziert werden.

In weiterführenden Untersuchungen konnten die Stoffübergangskoeffizienten (β) und die Partikeldiffusionskoeffizienten (D_p) für die Sorption von $\text{Se(IV)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ ermittelt werden. Die D_p -Werte wurden für verschiedene Rührerdrehzahlen und Partikelgrösse ermittelt und in einem Bereich zwischen $0,42 \cdot 10^{-08}$ und $5,68 \cdot 10^{-08} \text{ m}^2/\text{min}$ gefunden. Erwartungsgemäss konnte keine Abhängigkeit der Partikeldiffusionskoeffizienten (von Se(IV) und Chlorid) von der Rührung und der Partikelgrösse festgestellt werden. Für Nitrat wurde eine Abhängigkeit von der Rührung (bei 50 rpm) und von der Partikelgrösse beobachtet. Die Bi-Zahlen lagen zwischen 14,81 und 47,64; damit beeinflussen beide Mechanismen den Ablauf des Austauschs.

Mit der Auswertung mit dem Shrinking-Core-Modell wurden effektive intrapartikuläre Diffusionskoeffizienten ermittelt. Hierbei ergaben sich Werte im Bereich von $1,08 \cdot 10^{-08}$ m²/min bis $15,2 \cdot 10^{-08}$ m²/min. Se(IV) und Chlorid diffundieren deutlich langsamer als Nitrat, wobei Nitrat den grössten in dieser Arbeit gemessenen Stoffübergangs- und Diffusionskoeffizienten aufweist.

- **Se(VI)/Cl⁻/NO₃⁻:**

In diesem System wird die Sorption von Se(VI) und Chlorid durch Rührgeschwindigkeit und die Partikelgrösse beeinflusst. Die Sorption von Nitrat hängt nur von der Rührgeschwindigkeit ab.

Die Unterbrechungstests ergaben die Filmdiffusion als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt für das Se(VI)/NO₃⁻/Cl⁻-System. Die Unterbrechung erfolgte 16 Minuten nach Beginn des Versuchs. In diesem Zeitbereich ist der Einfluss der Filmdiffusion stärker ausgeprägt als der Einfluss der Partikeldiffusion.

Die Auswertung der Kinetik der Sorption von Se(VI)-Spezies bei verschiedener Rührung und Partikelgrösse zeigen, dass die Aufnahme von Se(VI) durch reine Filmdiffusion kontrolliert wird. Es wurden $\beta_{\text{Se(VI)}}$ -Werte zwischen $2,89 \cdot 10^{-03}$ und $5,07 \cdot 10^{-03}$ m/min gefunden.

Die Auswertung der Chlorid- und Nitratverläufe wurden mit dem gewöhnlichen Ansatz für Partikeldiffusion und mit dem Shrinking-Core-Modell für Partikeldiffusion durchgeführt. Chlorid diffundiert dabei deutlich langsamer ins Korninnere als Se(VI) und Nitrat. Die Partikeldiffusionskoeffizienten (D_p) von Chlorid und Nitrat liegen zwischen $0,43 \cdot 10^{-08}$ und $5,14 \cdot 10^{-08}$ m²/min. Die \bar{D}_{eff} -Werte sind grösser als die D_p -Werte (zwischen $1,90 \cdot 10^{-08}$ m²/min und $15,30 \cdot 10^{-08}$ m²/min).

- **Sb(III)/Cl⁻:**

Die Versuchsergebnisse zur Sorptionskinetik von Sb(III)/Cl⁻ ergaben, dass kein Einfluss der Rührgeschwindigkeit für Sb(III) beobachtbar war; nur bei 50 rpm wurde die Kinetik der Sorption von Chlorid deutlich langsamer. Die Partikelgrösse beeinflusst die Sorption in dem System Sb(III)/Cl⁻ stark. Das Ergebnis des Unterbrechungstests ergab klare Hinweise für Vorliegen überwiegender Partikeldiffusion.

Die Auswertung mit dem gewöhnlichen Partikeldiffusionsansatz ergaben eine gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment. Die Bi-Zahlen-Werte (zwischen 53 – 100) von Sb(III) zeigen dass Sb(III) durch reine Partikeldiffusion bei 100 und 200 rpm kontrolliert wird. Bei 50 rpm und bei Partikelgrössen von 0.50 und 0.36 wird ein Einfluss beider Mechanismen beobachtet (Bi-Zahlen zwischen 12 – 47). Die D_p -Werte von Sb(III) liegen zwischen $0,51$ und $1,89 \cdot 10^{-08}$ m²/min und sind grösser als die D_p -Werte von Cl⁻. Das bedeutet, dass Sb(III) schneller durch das Korninnere diffundiert.

Die \overline{D}_{eff} -Werte von Sb(III)/Cl⁻ sind grösser als die D_p-Werte, aber sie zeigen ebenfalls, dass Sb(III) als „schnellstes“ Anion angesehen werden kann.

- **Sb(V)/Cl⁻/NO₃⁻:**

Ein Einfluss der Rührerdrehzahlen und der Einfluss der Partikelgrösse in der Sorption von Sb(V) waren nur bei 50 rpm und bei 0.36 mm zu beobachten. Chlorid und Nitrat zeigten einen Verlauf, der eindeutig durch Partikeldiffusion kontrolliert ist. Dies wurde mit dem Unterbrechungstest bestätigt. Das Ergebnis des Unterbrechungstests von Sb(V) war positiv für Partikeldiffusion.

Die Berechnung der Stoffübergangskoeffizienten lieferte Werte zwischen $1,42 \cdot 10^{-04}$ und $2,41 \cdot 10^{-04}$ m/min. Die Werte von Sb(V) weisen tendenziell darauf hin, dass die Stoffübergangskoeffizienten unabhängig von der Rührung und der Partikelgrösse sind.

Für Chlorid und Nitrat wurde eine gute Übereinstimmung zwischen Berechnung und Experiment für den gewöhnlichen Partikeldiffusionsansatz gefunden. Die D_p-Werte von Chlorid liegen zwischen $0,45 \cdot 10^{-08}$ und $0,84 \cdot 10^{-08}$ m²/min und für Nitrat zwischen $1,86 \cdot 10^{-08}$ und $3,87 \cdot 10^{-08}$ m²/min. Die Bi-Zahlen liegen zwischen 11,93 und 53,83; damit beeinflussen beiden Mechanismen den Ablauf des Austauschs. Die effektiven Diffusionskoeffizienten \overline{D}_{eff} von Sb(V)/Cl⁻/NO₃⁻ liegen zwischen $0,77 \cdot 10^{-08}$ und $8,25 \cdot 10^{-08}$ m²/min.

- AMBERLITE IRA-67

- **Se(IV)/Cl⁻/NO₃⁻:**

Die Sorption von Se(IV)/Cl⁻/NO₃⁻ an AMBERLITE IRA-67 wird von der Rührgeschwindigkeit stark beeinflusst. Der Unterbrechungstest zeigte, dass Filmdiffusion als transportgeschwindigkeitsbestimmender Schritt angesehen werden kann. Der Grund ist, dass die Unterbrechung in dem Zeitbereich durchgeführt wurde, wo der Einfluss der Filmdiffusion grösser war als der Einfluss der Partikeldiffusion. Die Auswertung wurde nur mit den gewöhnlichen Filmdiffusions- und Partikeldiffusionsansätzen durchgeführt. Die Stoffübergangskoeffizienten von Se(IV) liegen zwischen $1,07 \cdot 10^{-03}$ und $6,08 \cdot 10^{-03}$ m/min. Die Bi-Zahlen ergaben Werte zwischen 5,5 – 13,4.

Se(IV) diffundiert sich langsam durch den Film und durch das Korninnere (D_p-Werte zwischen $3,19 - 37,50 \cdot 10^{-08}$ m²/min).

- **Se(VI)/Cl⁻/NO₃⁻:**

Das Se(VI)/Cl⁻/NO₃⁻-System- ergab ähnliche Ergebnisse wie bei DUOLITE A7. Die Sorption von Se(VI)-Spezies wird nur durch reine Filmdiffusion kontrolliert. Die Stoffübergangskoeffizienten liegen zwischen $0,98 \cdot 10^{-03} - 3,74 \cdot 10^{-03}$ m/min. Die D_p-Werte und

\bar{D}_{eff} -Werte von Chlorid und Nitrat zeigen, dass Cl^- und NO_3^- mit unterschiedlicher Geschwindigkeit ins Korninnere diffundieren. Die D_p -Werte (von Chlorid und Nitrat) liegen zwischen $1,93 \cdot 10^{-08} - 9,97 \cdot 10^{-08} \text{ m}^2/\text{min}$ und die \bar{D}_{eff} -Werte zwischen $6,64 \cdot 10^{-08} - 14,50 \cdot 10^{-08} \text{ m}^2/\text{min}$. Es werden Abweichungen bei beiden Arten der Auftragung (gewöhnliche Partikeldiffusion und Partikeldiffusion mit dem Shrinking-Core-Modell) gefunden, weil am Anfang der Versuche der Einfluss der Filmdiffusion gross ist.

- **Sb(V)/Cl⁻/NO₃⁻:**

Die Verläufe der Sorption von Sb(V)/Cl⁻/NO₃⁻ werden von der Überströmung deutlich beeinflusst. Filmdiffusion kann als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angesehen werden. Dies wurde auch von den Ergebnissen der Unterbrechungstests bestätigt. Die Auswertung der kinetischen Daten erfolgte ausschliesslich mit den Ansätzen für reine Film- und Partikeldiffusion. Die beste Übereinstimmung zwischen Berechnung und Experiment wurde für den Filmdiffusionsansatz gefunden. Die Stoffübergangskoeffizienten wurden durch Anpassung an die experimentellen Daten ermittelt. Sb(V) diffundiert langsam in Film und ins Korninnere. Die Bi-Zahlen lagen zwischen 3,76 – 10,48.

8 Versuchsergebnisse und Diskussion der Filterversuche

8.1. Versuche im Laboratoriumsmassstab

8.1.1. Sorption von Selen und Antimon an DUOLITE A7

Die Sorption von Selen und Antimon an schwach basischen Anionenaustauschern in Sorptionsfiltern sind in den nächsten Abbildungen dargestellt.

Die Ergebnisse von Versuchen mit ungesiebttem Material der Harze DUOLITE A7 mit Se(IV)/Se(VI)/HNO₃-Lösung mit 1 mg/l Se-Gesamt und einem pH-Wert von 2,5 ist in Abb. 8.1 dargestellt. Die Verläufe der Konzentrationen der Anionen im Filterablauf sind ganz unterschiedlich. Der Verlauf der Durchbruchkurven verdeutlicht die bevorzugte und wirkungsvolle Elimination von Se(VI). Das erste Plateau in der Abbildung 8.1 ergibt sich hier aus der Verdrängung der Vorsättigungslösung mit vollständiger Sorption von Nitrat und Se(VI) bei 300 BV. Ein weiteres Plateau ist für einen Durchsatz < 500 BV erkennbar.

Aus den Versuchen kann für den Austauscher DUOLITE A7 die folgende Reihenfolge der Bevorzugung abgeleitet werden: Se(VI) > NO₃⁻ > Se(IV).

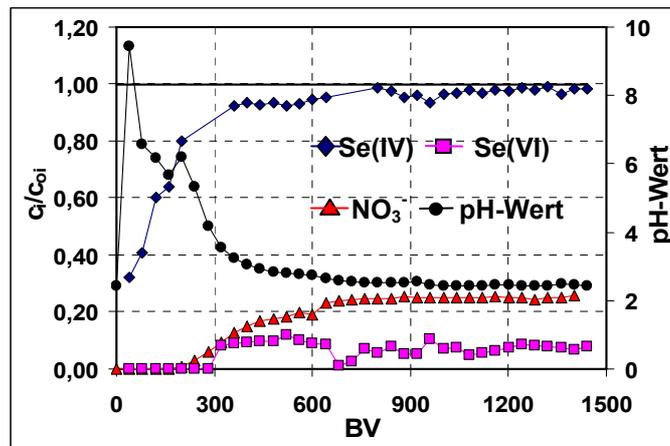


Abb. 8.1: Durchbruchkurven für DUOLITE A7, $c(\text{Se(IV)}+\text{Se(VI)})_0 = 1 \text{ mg/l}$, $BV=78,5 \text{ ml}$, $\dot{V} = 20 \text{ BV/h}$, $h_f=24 \text{ cm}$.

Der Verlauf des pH-Wertes in Abb. 8.1 wird von dem Durchbruchverhalten der Anionen stark beeinflusst. Zu Beginn der Beladung des Filters kommt es zu einem (plötzlichen) Anstieg des pH-Werts auf 9,5. Anschliessend fällt der pH-Wert allmählich auf den Wert von ca. 2,5 (Anfangs-pH-Wert) ab. Das Ansteigen des pH-Werts wird durch die Bildung und Freisetzung von Hydroxyl-Ionen während der Sorption von Anionen bzw. Säuren des Wassers (HNO₃, H₂SeO₃ und H₂SeO₄) verursacht.

Aufgrund der starken Bevorzugung von Se(VI) gegenüber Se(IV) und NO₃⁻-Anionen wurde wegen der zu erwartenden langen Laufzeit eine kleinere Filtersäule mit 1 cm

Innendurchmesser und 9 cm Länge benutzt. Die Durchbruchkurven (in Abb. 8.2) verdeutlichen, dass Se(VI) und NO_3^- bis zu einem Gesamtdurchsatz von 1500 BV praktisch nicht nachweisbar ist und somit quantitativ eliminiert wird. Zu Beginn des Versuchs wird wiederum ein erhöhter Ablauf-pH-Wert beobachtet. Ab 300 BV sinkt des pH-Werts bis 2,5 (Anfangs-pH-Wert).

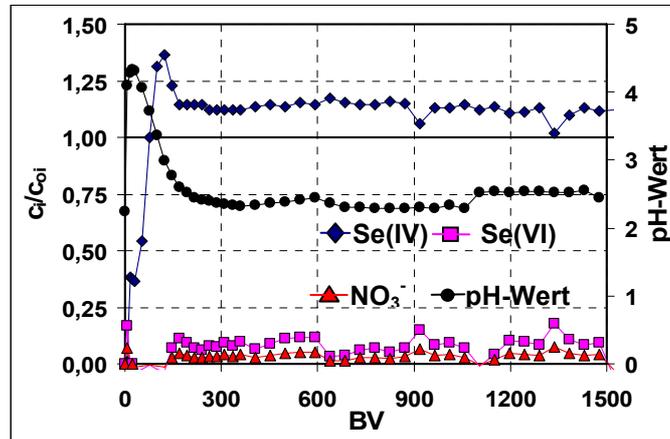


Abb. 8.2: Durchbruchkurven für DUOLITE A7 $c(\text{Se(IV)}+\text{Se(VI)})_0 = 1 \text{ mg/l}$, $\text{BV}=28,27 \text{ ml}$, $\dot{V} = 20 \text{ BV/h}$, $h_F = 9 \text{ cm}$.

Die Ergebnisse für die Sorption von $\text{Sb(III)/Sb(V)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ an DUOLITE A7 sind in Abb. 8.3 dargestellt. Es ist zu beobachten, dass Sb(III) -Spezies besser sorbiert werden als Sb(V) -Spezies. Sorption und Durchbruchverhalten von Sb(V) hängen offensichtlich stark vom pH-Wert ab; was die Untersuchungen zur pH-Wertabhängigkeit der Sorption bestätigt. Bei pH-Werten oberhalb von 4 wird Sb(V) zunehmend schlechter sorbiert. Bis zu einem Durchsatz von 170 BV liegen die Ablaufkonzentrationen bei bis zu 40 % der Zulaufkonzentration, weil die pH-Werte zwischen 5,5 und 8 liegen. Ab 500 BV lag der pH-Wert bei 2,70, wodurch auch eine befriedigende Elimination von Sb(V) erreicht wird. Bei Durchsätzen oberhalb von 700 BV beginnt die Verdrängung, dabei wird ein Anstieg der Sb(V) -Konzentration beobachtet. Die Ergebnisse für NO_3^- und Cl^- ergaben dagegen eine typische Durchbruchkurve. Für die Versuche mit DUOLITE A7 brachen NO_3^- und Cl^- zwischen 200 und 500 BV durch, d.h. erheblich früher als Sb(V) und Sb(III) .

Aus den Versuchen kann für den Austauscher DUOLITE A7 die folgende Reihenfolge der Bevorzugung abgeleitet werden: $\text{Sb(III)} > \text{Sb(V)} > \text{Cl}^- \approx \text{NO}_3^-$.

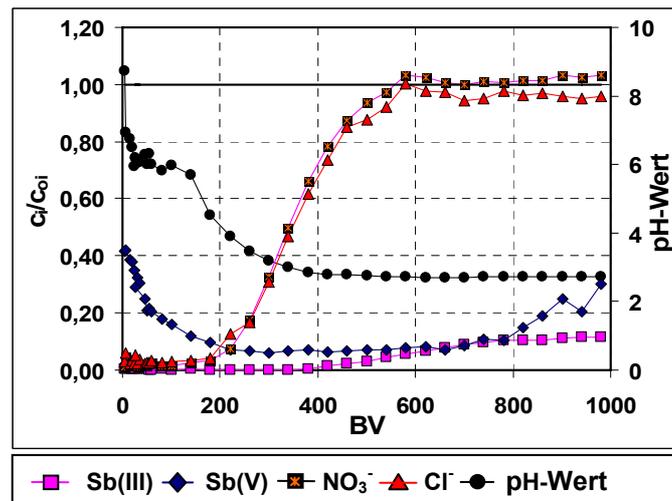


Abb. 8.3: Durchbruchskurven für DUOLITE A7, $c(\text{Sb(III)}+\text{Sb(V)})_0 = 1 \text{ mg/l}$, $\text{BV}=78,5 \text{ ml}$, $\dot{V} = 20 \text{ BV/h}$, $h_F=24 \text{ cm}$.

8.1.2. Sorption von Selen und Antimon an AMBERLITE IRA-67

Der Austauscher AMBERLITE IRA 67 zeigt insgesamt vergleichbare Sorptionseigenschaften wie DUOLITE A7. Der Verlauf der Konzentration von Se(VI) zeigt in beiden Austauschern, dass Se(VI) und Nitrat eine starke Adsorbierbarkeit gegenüber Se(IV) aufweisen. Ferner zeigen die Verläufe die starke Selektivität für Se(VI), sowohl an DUOLITE A7 als auch an AMBERLITE IRA-67. Die Reihenfolge der Selektivität für die verschiedenen Anionen ist jedoch für beide Austauscher gleich: $\text{Se(VI)} > \text{NO}_3^- > \text{Se(IV)}$.

Se(IV)-Spezies werden bis zu einem Durchsatz von 300 BV vollständig eliminiert, danach erfolgt eine massive Verdrängung, die sich in einer starken Konzentrationsüberhöhung äußert. Ab 600 BV entspricht die Ablauf- der Zulaufkonzentration. Die Durchbruchskurven verdeutlichen, dass Se(VI) und NO_3^- bis zu einem Gesamtdurchsatz von 1500 BV praktisch nicht nachweisbar sind und somit quantitativ eliminiert werden.

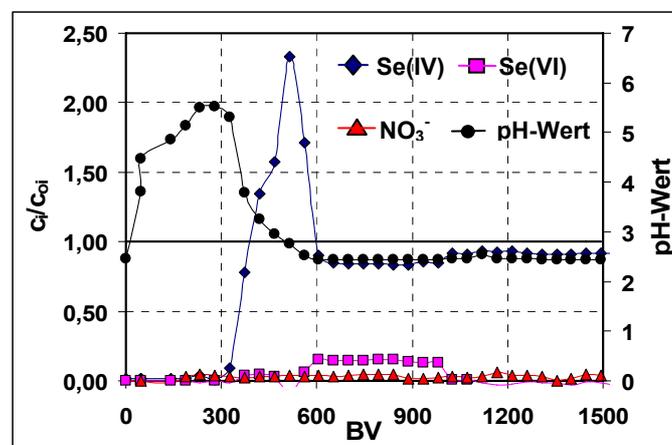


Abb. 8.4: Durchbruchskurven für AMBERLITE IRA 67 $c(\text{Se(IV)}+\text{Se(VI)})_0 = 1 \text{ mg/l}$, $\text{BV}=28,27 \text{ ml}$, $\dot{V} = 20 \text{ BV/h}$, $h_F = 9 \text{ cm}$.

Abb. 8.5 zeigt die Ergebnisse der Sorption von Sb(III)/Sb(V)/Cl⁻/NO₃⁻ an AMBERLITE IRA-67. Die Reihenfolge der Selektivität für die verschiedenen Anionen ist für diesen Austauscher jedoch anders als bei DUOLITE A7. Anhand der Filterverläufe ergibt sich folgende Selektivitätsreihe: Cl⁻ ≈ NO₃⁻ > Sb(V) >> Sb(III).

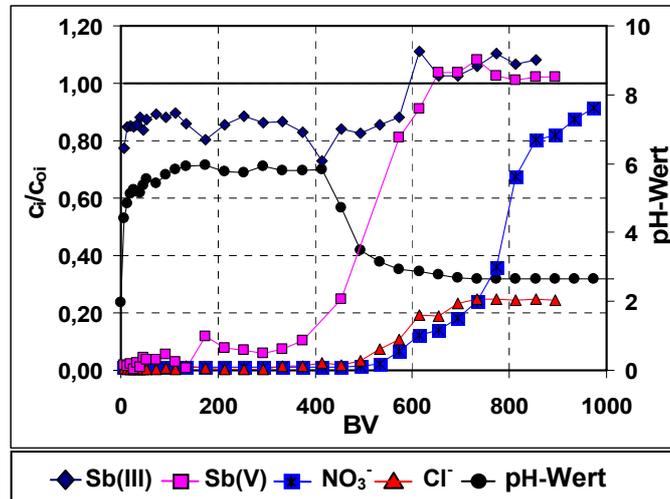


Abb. 8.5: Durchbruchkurven für AMBERLITE IRA-67, $c(\text{Sb(III)}+\text{Sb(V)})_0 = 1 \text{ mg/l}$, $BV=78,5 \text{ ml}$, $\dot{V} = 20 \text{ BV/h}$, $h_F = 24 \text{ cm}$.

8.1.3. Regeneration mit Salzsäure

Die Regeneration beladener Austauscherharze wurde im Zusammenhang mit den Versuchen mit Mischungen (Se(IV)/Se(VI)/NO₃⁻ und Sb(III)/Sb(V)/Cl⁻/NO₃⁻) Lösungen untersucht, indem die Austauscher nach jedem Filterlauf mit HCl behandelt wurden. Abbildungen 8.6 und 8.7 zeigen den Verlauf der Selenkonzentration im Ablauf während der Regeneration mit Salzsäure (1 mol/l) für die beiden unterschiedlich hohen Filterkolonnen zwischen von 0 bis 250 min bzw. 0 – 60 min.

Die Verläufe verdeutlichen, dass einerseits Gesamt-Se quantitativ eluiert wird und dass relativ hohe Konzentrationen erreicht werden. Die Regeneration von Selen ist bei Filterlänge von 9 cm an DUOLITE A7 und AMBERLITE IRA-67 nach 30 Minuten abgeschlossen, wenn der Ablauf-pH bei Werten nahe Null liegt. Der Austauscher liegt dann praktisch vollständig in der Säure-Form (HCl-Form) vor. Die während des Beladungszyklus sorbierten Anionen sind durch die Säure eluiert und aus dem Filterbett ausgewaschen.

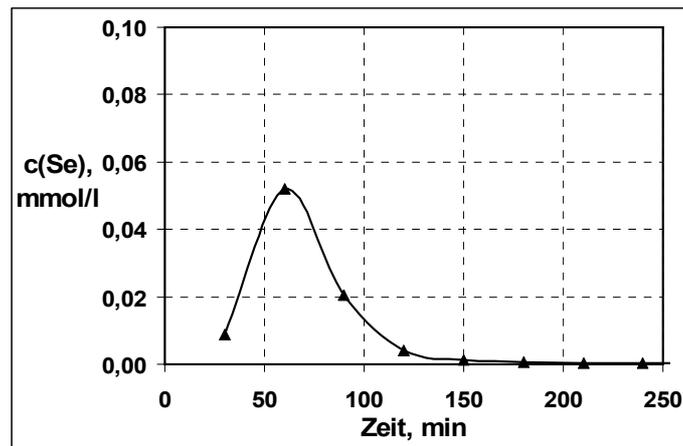


Abb. 8.6: Verlauf der Regeneration von Se(IV)/Se(VI)/NO₃⁻-beladenem DUOLITE A7 mit HCl (1 mol/l); $\dot{V} = 10$ BV/h, $h_F = 24$ cm.

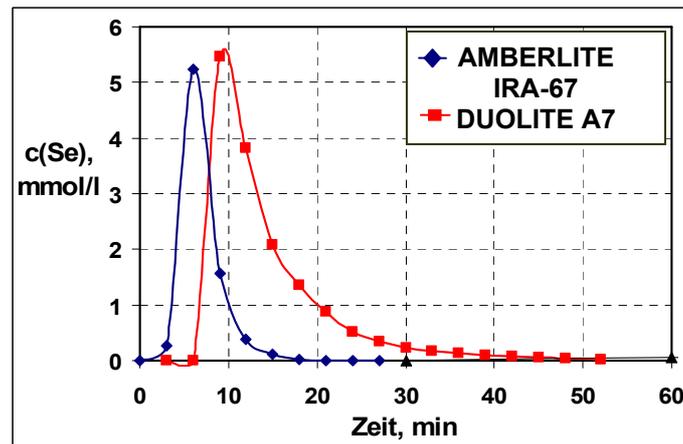


Abb. 8.7: Verlauf der Regeneration von Se(IV)/Se(VI)/NO₃⁻-beladenem DUOLITE A7 und AMBERLITE IRA-67 mit HCl (1 mol/l); $\dot{V} = 10$ BV/h, $h_F = 9$ cm

Die Säuregeneration von Sb-Gesamt zeigt einen etwas anderen. Während bei DUOLITE A7 die Verdrängung der Sb-Spezies nach 30 Minuten abgeschlossen ist, dauert die Verdrängung an AMBERLITE IRA-67 erheblich länger und ist nach 150 Minuten noch nicht abgeschlossen. Ursache hierfür ist die Bevorzugung der Antimonpezies, d.h. deren Verdrängung mit einer nicht bevorzugten Ionenart. Das Ergebnis ist in Abbildung 8.8 dargestellt.

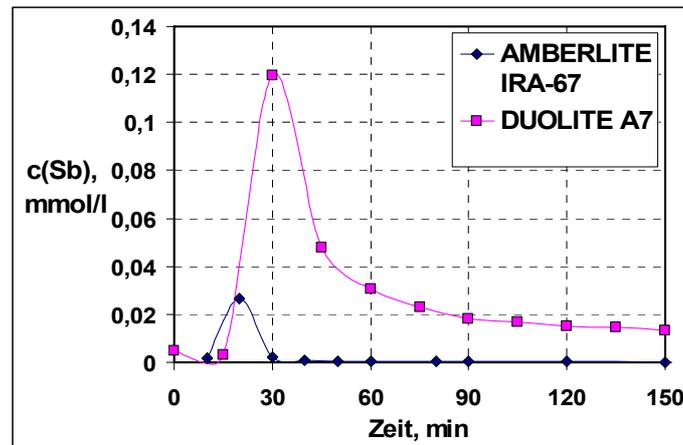


Abb. 8.8: Verlauf der Regeneration von Sb(III)/Sb(V)/Cl⁻/NO₃⁻-beladenem DUOLITE A7 und AMBERLITE IRA-67 mit HCl (1 mol/l); $\dot{V} = 10 \text{ BV/h}$, $h_F = 24 \text{ cm}$

8.2. Fazit der Ergebnisse der Filterversuche

Für beide Austauscher und an Hand der Versuche mit Filtern unterschiedlicher Betthöhe lassen sich folgende Reihenfolgen der Bevorzugungen abgeleitet werden:

- Für das Se-System an DUOLITE A7 ($h_F = 24 \text{ cm}$): Se(VI) > NO₃⁻ > Se(IV).
- Für das Se-System an DUOLITE A7 und AMBERLITE IRA-67 ($h_F = 9 \text{ cm}$): Se(VI) ≈ NO₃⁻ > Se(IV).
- Für das Sb-System an DUOLITE A7 ($h_F = 24 \text{ cm}$): Sb(III) > Sb(V) > Cl⁻ ≈ NO₃⁻
- Für Sb-System an AMBERLITE IRA -67 ($h_F = 24 \text{ cm}$): Cl⁻ ≈ NO₃⁻ > Sb(V) >> Sb(III)

Zur Regeneration der Harze wurde Salzsäure verwendet. Die Regeneration von Selen mit Salzsäure war effektiv. Die Regeneration ist bei Filterlänge von 24 cm an DUOLITE A7 nach 150 Minuten abgeschlossen und bei Filterlänge von 9 cm an DUOLITE A7 und AMBERLITE IRA-67 nach 30 Minuten.

Die Regeneration des Antimon-beladenen Austauschers DUOLITE A7 mit Salzsäure ist nach 30 Minuten abgeschlossen während Antimon von AMBERLITE IRA-67 auch nach 150 Minuten noch nicht total verdrängt war. Ursache ist hier die Aufnahme einer nicht bevorzugten Ionenart.

9 Schlussfolgerungen

Anhand der in den vorangehenden Kapiteln (Kapitel 6, 7 und 8) vorgestellten Ergebnisse lassen sich Schlussfolgerungen für die Praxis der Selen- und Antimonentfernung durch schwach basische Anionenaustauscher ziehen. Die Untersuchungen zur Entfernung geben Aufschluss über die Wertigkeitsstufen des Selen und Antimons und über die Einflüsse des pH-Werts, von Chlorid und Nitrat wodurch sich das Verhalten der Selen- und Antimonspezies bzw. vergleichend einordnen und charakterisieren lässt.

9.1. Selenentfernung mit DUOLITE A7

Bei der Se(IV) und Se(VI)-Entfernung mit DUOLITE A7 sind folgende Aspekte zu berücksichtigen:

- Im pH-Bereich zwischen 2,8 -4 können mit dem Harz DUOLITE A7 eine Sorption von 85% (Anfangskonzentration 1 mg/l Se(IV)) erreicht werden; wobei Se(IV) als HSeO_3^- -Spezies vorliegt. Im pH-Bereich zwischen 2-6 werden bessere Ergebnisse in der Sorption von SeO_4^{2-} erzielt (> 98%). Die Sorption von Chlorid und Nitrat wird oberhalb pH = 3 (> 98%) beobachtet.
- Anhand von Laborversuchen wurde zunächst die Gleichgewichtslage der Sorption von Selen und Antimons-Spezies in Spurenkonzentrationen (1 mg/l und 10 mg/l) in Anwesenheit von Chlorid und Nitrat untersucht. Die Gleichgewichtsdaten waren für die Ableitung der Oberflächenkomplexbildungsparameter geeignet. Die anschließenden Modellberechnungen zeigten eine gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Daten. Für DUOLITE A7 ergab sich als Schichtenfolge: Oberfläche \rightarrow SeO_3^{2-} \rightarrow SeO_4^{2-} \rightarrow $\text{Cl}^- \rightarrow \text{NO}_3^-$. Die grössten log K-Werten wurde für die Sorption von Nitrat gefunden (5,40 bis 16,81).
- In Untersuchungen zur Kinetik der Sorption konnte die Partikeldiffusion als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Aufnahme von Se(IV)/Cl⁻/NO₃⁻ identifiziert werden. Die Werte des effektiven Partikeldiffusionskoeffizienten wurden ermittelt. Hierbei ergaben sich Werte im Bereich von 10^{-07} m²/min bis 10^{-09} m²/min. Es konnte keine Abhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten von Se(IV) und Chlorid von den Strömungsbedingungen festgestellt werden.
- In weiteren Untersuchungen konnte reine Filmdiffusion als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Sorption von SeO_4^{2-} aus SeO_4^{2-} /Cl⁻/NO₃⁻ identifiziert werden. Die Kinetischen Daten von Chlorid und Nitrat wurden mit dem gewöhnlichen Partikeldiffusionsansatz und mit dem Shrinking-Core-Modell für Partikeldiffusion ausgewertet. Hierbei ergab sich D_p -Werte im Bereich von $0,43 \cdot 10^{-08}$

m^2/min bis $5,14 \cdot 10^{-08} m^2/\text{min}$ und \overline{D}_{eff} -Werte zwischen $1,90 \cdot 10^{-08} m^2/\text{min}$ bis $15,3 \cdot 10^{-08} m^2/\text{min}$. Der Einfluss der Filmdiffusion in der Sorption von Chlorid und Nitrat wurde in einen Zeitbereich zwischen 16 und 90 Minuten gefunden.

- Bei Filterversuchen im Labormassstab von $\text{Se(IV)/Se(VI)/NO}_3^-$ (bei 0,5 mg/l von Se(IV) und 0,5 mg/l von Se(VI)) wurde für DUOLITE A7 als Selektivitätsreihe $\text{Se(VI)} > \text{NO}_3^- > \text{Se(IV)}$; bei $h_f = 9 \text{ cm}$: $\text{Se(VI)} \approx \text{NO}_3^- > \text{Se(IV)}$ gefunden.

9.2. Antimonentfernung mit DUOLITE A7

Bei der Sb(III) und Sb(V)-Entfernung mit DUOLITE A7 sind folgende Aspekte zu berücksichtigen:

- Die Entfernung des dreiwertigen Antimons ist effizient ($> 98\%$ bei einer Anfangskonzentration von 1 mg/l) und weist einige vorteilhafte Merkmale auf: die Entfernbarkeit wird nicht durch den pH-Wert beeinflusst; Anionen wie Chlorid und Nitrat mindert nicht die Sb(III)-Elimination.
- Durch die pH-Abhängigkeit der Sb(V)-Elimination sind nur niedrige pH-Wert um 0-5 für eine gezielte Entfernung geeignet. Bei pH-Werte zwischen 0-2,7 liegt Sb(V) als Sb(OH)_5 vor und zwischen 2,7 – 5 als Sb(OH)_6^- .
- Die Gleichgewichtsdaten von Sb(III) konnten nicht modelliert werden. Sb(III) liegt in einen breiten pH-Bereich als Sb(OH)_3 vor. Der Mechanismus der Sorption von Sb(III) ist wahrscheinlich nicht Ionenaustausch.
- Die Gleichgewichtsversuche von Sb(V) wurde bei beiden Anfangskonzentrationen (1 mg/l und 10 mg/l) in Anwesenheit von Chlorid und Nitrat untersucht. Auch hier wurden die Gleichgewichtsdaten von Sb(V) mit der Theorie der Oberflächenkomplexbildung korreliert. Dabei wurden jedoch negative Steigungen gefunden. Es ist zu vermuten, dass die Bedingung, dass nur Sb(OH)_6^- -Spezies in Lösung vorliegen, nicht zutrifft.
- In weiteren Untersuchungen konnte die Partikeldiffusion als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Sorption von Sb(III)/Cl^- identifiziert werden. Die Kinetischen Daten wurden mit dem gewöhnlichen Partikeldiffusionsansatz und mit dem Shrinking-Core-Modell für Partikeldiffusion ausgewertet. Die D_{pi} -Werte liegen unter die \overline{D}_{eff} -Werte. Die ermittelten \overline{D}_{eff} -Werten liegen zwischen $1,70 \cdot 10^{-09} - 3,91 \cdot 10^{-08} m^2/\text{min}$.
- Die kinetische Daten der Sorption von $\text{Sb(V)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ wurden mit den gewöhnlichen Filmdiffusion- und Partikeldiffusionsansätze und mit dem Shrinking-Core-Modell für Partikeldiffusion ausgewertet. Für Chlorid und Nitrat wurde eine gute Übereinstimmung

zwischen Berechnung und Experiment für den gewöhnlichen Partikeldiffusionsansatz gefunden. Die D_p -Werte von Chlorid und Nitrat liegen zwischen $0,45 \cdot 10^{-08}$ und $3,87 \cdot 10^{-08}$ m^2/min . Die Berechnung der Stoffübergangskoeffizienten (β) von Sb(V) ergaben Werte zwischen $1,42 \cdot 10^{-04}$ und $2,41 \cdot 10^{-04}$ m/min . Die \bar{D}_{eff} -Werte von Sb(V)/Cl⁻/NO₃⁻ liegen zwischen $0,76 \cdot 10^{-08}$ und $8,52 \cdot 10^{-08}$ m^2/min . Ein Grund für das unterschiedliche Sorptionsverhalten dieser drei Anionen ist möglicherweise die unterschiedliche Gleichgewichtslage der Sorption. Nitrat wird deutlich stärker sorbiert als Sb(V) und Chlorid.

- Bei Filterversuchen im Labormassstab von Sb(III)/Sb(V)/Cl⁻/NO₃⁻ (bei 0,5 mg/l von Sb(III) und 0,5 mg/l von Sb(V)) wurde für DUOLITE A7 als Selektivitätsreihe Sb(III) > Sb(V) > Cl⁻ ≈ NO₃⁻ gefunden.

9.3. Selen- und Antimonentfernung mit AMBERLITE IRA-67

In Vergleich mit DUOLITE A7 wurde ein breiterer pH-Bereich für die Entfernung von Se(IV) und Se(VI) gefunden. Hingegen gibt es keine quantitative Entfernung von Sb(III). Sb(V) konnte nur in einen engeren pH-Bereich entfernt werden.

Die Auswertung der Gleichgewichtsdaten mit der Theorie der Oberflächenkomplexbildung ergab grössere Werte von log K und m als an DUOLITE A7, jedoch wurde eine ähnliche Schichtenfolge wie an DUOLITE A7 gefunden.

Die Verläufe der Sorption von Se(IV), Se(VI) und Sb(V) lassen erkennen, dass die Sorptionsgeschwindigkeit zur Aufnahme von schwachen und starken Säure generell grösser als an DUOLITE A7 sind. Der Einfluss der Filmdiffusionsmechanismus in den gesamten Sorptionsvorgänge von Se(IV)/Cl⁻/NO₃⁻, Se(VI)/Cl⁻/NO₃⁻ und Sb(V)/Cl⁻/NO₃⁻ ist grösser als an DUOLITE A7.

Bei Filterversuchen im Labormassstab an AMBERLITE IRA-67 wurde die Selektivitätsreihe gefunden:

- Für Se-System bei $h_f = 9$ cm: Se(VI) ≈ NO₃⁻ > Se(IV).
- Für Sb-System bei $h_f = 24$ cm: Cl⁻ ≈ NO₃⁻ > Sb(V) >> Sb(III)

Insgesamt war zu beobachten, dass die Selektivitätsreihen an DUOLITE A7 und AMBERLITE IRA-67 in allen Arten von Untersuchungen stark von den pH-Werten abhängen.

10 Literaturverzeichnis

- [1] Heinrichs, H.
Die Untersuchung von Gesteine und Gewässern auf Cd, Sb, Hg, Tl, Pb und Bi mit der flammenlosen Atomabsorptionsspektrometrie. Dissertation Göttingen, 1975.
- [2] Stabel, H.-H., Kleiner, J., Merkele, P. u. Sinemus, W.
Stoffkreisläufe ausgewählter Spurenelemente im Bodensee.
Vom Wasser 76, 73-91 (1991).
- [3] Enders, R., Vater, C. u. Jekel, M.
Antimon in Abwasser von Abfallverbrennungsanlagen.
Müll und Abfall 22, 784-787 (1990).
- [4] Enders, R., Vater, C. u. Jekel, M.
NaCl aus Abfallverbrennungsanlagen.
Müll und Abfall 23, 482-490 (1991).
- [5] Enders, R. u. Jekel, M.
Entfernung von Antimon(V) und Antimon(III) aus wässrigen Lösungen - Teil I: Mitfallung und Adsorption bei der Flockung mit Eisen(III)-Salzen.
gwf, Wasser-Abwasser 135, 632-641 (1994 a).
- [6] Enders, R. u. Jekel, M.
Entfernung von Antimon(V) und Antimon(III) aus wässrigen Lösungen - Teil II: Sulfidfallung und anschließende Flockung Eisen(III)-Salzen.
gwf, Wasser-Abwasser 135, 690-695 (1994 b).
- [7] Enders, R., Ritz, J. u. Jekel, M.
Rauchgaswaschwässer – Behandlung mit Fällungsverfahren. In: Thomé-Kozmiensky, K.J.(Hrsg.): Thermische Abfallbehandlung.
EF-Verlag f. Energie- u. Umwelttechnik, 1994, 650-665.
- [8] Agrawal, Y.K. u. Patke, S.K.
Extraction and spectrophotometric determination of antimony in the environment.
Intern. J. Anal. Chem. 10, 175 (1981).
- [9] Parker, C.L., Livshits, E. u. McKeon, K.
Antimony removal technology for mining wastewaters.
U.S. EPA rep., EPA-600/7-79-129, 1979.
- [10] Ayranci, H.
Laboruntersuchungen zur Reinigung von Abwasser aus Anodenschlammverarbeitungsanlagen bei türkischen Kupferindustrien. Marmara Univ., Fen Bilimleri Dergisi 3, 149 (1986).
- [11] Enders, R. u. Jekel, M.
Entfernbarkeit von Antimon(V) aus Rauchgaswaschwässern.
Von Wasser 84, 325-338 (1995).
- [12] Kanoh, G. u. Nagai, T.
Removal of Antimony, bismuth and iron from electrolyte by a chelating resin.
Proceedings Symposium of Solvent Extraction, 147-154 (1983).

- [13] Kappel, J., Bischof, J., Hutter, F. u. Kaiser, A.
Recent developments for the removal of arsenic and antimony from processing waters of the glass industry.
Glastech. Ber. 64, 109-113 (1991).
- [14] Meyer, K.
The David Bell Mine water quality management strategy.
CIM Bulletin 85, 27-30 (1992).
- [15] Adrian, Dr., H. Reubach GmbH
Mündliche Mitteilung, (1991).
- [16] Hemming, M.L.
Effluent treatment in the paint and surface coating manufacturing industry.
Paint Manufacture, 8-29 (1976).
- [17] Roennefahrt, K.W.
Aufbereitung von sauren schwermetallhaltigen Abwässern aus Zink- und Bleihüttenbetrieben mit Fällungs-, Flockungs- und Filtrationsverfahren.
BBR 39, 521-525 (1988).
- [18] Shapira, N.I., Liu, H.L., Santo, J.E., Furman, D., Darvin, C., Baranski, J. u. Mihalik, K.
Demonstration of a cross-flow microfiltration system for the removal of toxic heavy metals from battery manufacturing wastewaters effluents.
In Cooper, W.J.(Hrsg.): Chem. Water Reuse, Vol. 1., Ann Arbor Sci. Ann Arbor, Mich., (1981).
- [19] Squires, R.C.
Removal of heavy metals from industrial effluent by crossflow microfiltration.
Wat. Sci. Tech. 25, 55-67 (1992).
- [20] Broom, G.P., Squires, R.C., Simpson, M.P.J. u. Martin, I.
The treatment of heavy metal effluents by crossflow microfiltration.
J. Membrane Sci. 87, 219-230 (1994).
- [21] Hennig, H. u. Klein, W.
Reinigung von schwermetallhaltigem Grundwasser.
In: Kongress Grundwassersanierung – Sanierungs- und Reinigungsziele, Technischen Lösungen, IWS-Schriftenreihe, Bd. 11, Erich Schmidt Verlag (1991).
- [22] Wagner, J. u. Calmano, W.
Reinigung von Abwässern aus der Dekontamination schwermetallbelasteter Böden:
Untersuchungen zur elektrolytischen Metallabtrennung aus sauren Bodenextrakten.
Kurzfassung zu einer Posterpräsentation. Kurzfassung und Teilnehmerverzeichnis,
Jahrestagung der Fachgruppe Wasserchemie (1994).
- [23] Gerhartz, W. (Hrsg.).
Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, 5th Edition, Vol. 3, VCH Verlagsgesellschaft (1985).
- [24] Friberg, L., Nordberg, G.F. u. Vouk, V.B. (Hrsg.).
Handbook on the toxicology of metals.
Voll. II: Specific Metals, Elsevier, Amsterdam-New York-Oxford, Sec. Ed. (1986).
- [25] Haberer, K. u. Normann, S.
Metallspuren im Wasser – ihre Herkunft, Wirkung und Verbreitung.
Vom Wasser 38, 157-182 (1971).

- [26] Zullei, N.
Schadstoffeliminierung bei der Wasseraufbereitung. Literaturstudie i. A. d. DVGW (1977).
- [27] Gannon, K. U. Wilson, D.J.
Removal of antimony from aqueous systems.
Sep. Sci. Technol. 21, 475-493 (1986).
- [28] Hannah, A., Jelus, M. u. Cohen, J.M.
Removal of uncommon trace metals by physical and chemical treatment processes.
J. WPCF 49, 2297-2309 (1977).
- [29] Wömmel, S. u. Calmano, W.
Sorption von Schwermetallen durch Eisenphosphatkolloide in essigsäuren Bodenextrakten.
Acta hydrochim. Hydrobiol. 23, 76-79 (1995).
- [30] Grigor'ev, Y.O. u. Pushkarev, V.V.
Sorption of antimony and arsenic from aqueous solutions by inorganic sorbents.
Zhurnal Prikladnoi Khimii 59, 700-703 (1986).
- [31] Thanabalasingam, p. U. Pickering, W.F.
Specific Sorption of Antimony(III) by hydrous Oxides of Mn, Fe, and Al.
Wat. Air Soil Poll. 49, 175-185 (1990).
- [32] Leyva, A., Marrero, J., Smichowski, P., u. Cicerone D.
Sorption of Antimony onto Hydroxyapatite.
Environ. Sci. Technol. 35, 3669-3675 (2001).
- [33] Liang, R., Kikichi, E., Watanabe, H., u. Salamoto H.
Removal of Toxic Ions from Wastewater with Iron-Manganese Compound Adsorbent.
The Minerals, Metals and Materials Society.
EPD Congress, 705 (2004)
- [34] Schönfeld, T. u. Friedmann, C.
Aufnahme von Spuren Mengen Antimon (Radioantimon) durch einige Metalloxidhydrat-Niederschläge.
Monat. Chemie 101, 1518-1531 (1970).
- [35] Kang, M., Kamai, T., u. Magara Y.
Comparing polyaluminium chloride and ferric chloride for antimony removal.
Water Research 37, 4171-4179 (2003).
- [36] Ambe, S.
Adsorption kinetics of antimony(V) ions onto α -Fe₂O₃ surfaces from aqueous solutions.
Langmuir 3, 489-493 (1987).
- [37] Abdel-Shafy, H.I. u. Abo-El-Wafa, O.
Adsorption isotherm of metals by activated carbon.
In: Lindberg, S.E., T.C. Hutchinson: Heavy metals in the environment, Vol. 1, New Orleans, La, USA, 15 Sep. 236-238 (1987).
- [38] Ambe, S.
Separation of trace elements, In(III), Sn(IV), Sb(V) and Te(IV) by adsorption on activated carbon and graphite.
J. Radioanal. Nuc. Chem. 81, 77-87 (1984).

- [39] Navarro, P., u. Alguacil, F. J.
Adsorption of antimony and arsenic from a copper electrorefining solution onto activated carbon.
Hydrometallurgy, 66, 101-105 (2002).
- [40] Koshima, H. u. Onishi, H.
Adsorption of metal ions on activated carbon from aqueous solutions at pH 1-13th. Talanta 33, 391 (1986).
- [41] Cullen, G.V. u. N.G. Siviour.
Removing metals from waste solutions with low rank coals and related materials.
Wat. Res. 16, 1357-1366 (1982).
- [42] Coupal, B. u. Lalancette, J-M.
The treatment of waste waters with peat moss.
Wat. Res. 10, 1071-1076 (1976).
- [43] Navarro, P., Simpson, J., u. Alguacil F. J.
Removal of antimony(III) from copper in sulphuric acid solutions by solvent extraction with LIX 1104SM.
Hydrometallurgy 53, 121-131 (1999).
- [44] Xu., Y., Ohki, A., u. Maeda
Adsorption and removal of antimony from aqueous solution by an activated alumina:
1. Adsorption capacity of adsorbent and effect of process variables.
Toxicological and Environmental Chemistry, 80, 133-144 (2001).
- [45] Koparal, A. S., Özgür, R., Ögütveren Ü., u. Bergamann H.
Antimony removal from model acid solutions by electrodeposition.
Separation and Purification Technology, 37, 107-116 (2004).
- [46] Tomonori S. und et.al.
Removal of Antimony(III) using Polyol-Ligand-Containing Porous Hollow-Fiber Membranes.
Separation Science and Technology, Vol 39, No. 13, pp 3011 (2004).
- [47] Tomonori S. und et.al.
High-speed recovery of antimony using chelating porous hollow-fiber membrane.
Journal of Membranes Science, 214, 275-281 (2003).
- [48] Aurand, K., Hässelbarth, U., Lange-Asschenfeld, H., u. Steuer, W.
Die Trinkwasserverordnung. Einführung und Erläuterungen für
Wasserversorgungsunternehmen und Überwachungsbehörden. 3., Auflage.
Erich Schmidt Verlag.325, (1991).
- [49] Knoch, W.
Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Abfallentsorgung. 2., aktualisierte Auflage. VCH-
Weinheim, 205, (1984).
- [50] Dittmeyer R., Keim W., Kreysa G., u. Oberholz A.
Chemische Technik.
WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.,123-126, Weinheim (2006).
- [51] Lemly A. D.
Aquatic selenium pollution is a global environmental safety issue.
Ecotoxicology and Environmental Safety, 59, 44-56 (2004).

- [52] Ramos Batista, J.
Removal of Aqueous Selenium by Activated Alumina Adsorption: the influence of calcium and aqueous silica.
Dissertation, (1995).
- [53] Ghosh et al.
Committee report: Research needs for inorganic contaminants.
American Water Works Association Journal, 106-113 (1993).
- [54] Cawley, W.
Treatability Manual: Vol III. Technologies for Control/Removal of pollutants.
USEPA 600-8-80-042-C (1980).
- [55] Logsdon, G.S., T. J. Sorg, u. J. M. Symons.
Removal of heavy metals by conventional treatment.
Proceedings of the 16th Water Quality Conference: Urbana, IL, University of Illinois, 12-13, (1974).
- [56] Sorg, T. J. u. Logsdon, G. S.
Treatment technologies to meet the interim primary drinking water regulations for inorganic.
Part 2, Journal of American Water Works Association 69(7), 379-396 (1978).
- [57] Trussel et al.
Selenium Removal from Ground Water Using Activated Alumina. EPA-600/2-80-153.
Drinking Water Research Division, Cincinnati, OH (1980).
- [58] Patterson, J.W.
Industrial Wastewater Treatment Technology.
Butterworth-Heinemann, (1985).
- [59] Sorg, T.J. u. Logsdon, G.S.
Removal of Selenium from Water State of Art", Proceedings of the Symposium on Selenium-Tellurium in the environment. University of Notre Dame, Notre Dame, Indiana, 114-128 (1976).
- [60] Fox, K.R und Sorg, T. J.
Controlling arsenic, fluoride, and Uranium by point of use treatment.
Journal of American Water Works Association, 79 (10), 81- 84 (1987).
- [61] Murphy, P. M.
Removal of Selenate from water by chemical Reduction.
Industrial Engineering Chemical Research 27, 187-191 (1988).
- [62] Gerhardt, M. B., Green, F. B., Newman, R.D., Lundquist, T. J., Tresan, R.B. und Oswald, W. J.
Removal of selenium using a novel algal-bacterial process.
Research Journal Water Pollution Control Federation 63(5), 799-805 (1991).
- [63] Twidwell, L., McCloskey, J., Miranda, P. u. Gale M.
Potential Technologies for Removing Selenium from Process and Mine Wastewater.
Proceedings REWAS, 1645-1656 (1999).
- [64] Kapoor, A., Tanjore, S. u. Viraraghana, T.
Removal of Selenium from Water and Wastewater.
Intern. J. Environmental Studies, Vol. 49, pp. 137-147 (1995).

- [65] Linsted et al.
Trace elements Removals in Advanced Wastewater Treatment Process.
Journal Water Pollution Control Federation 43, 1507-1513 (1971).
- [66] Boegel, et al.
Selenium Oxidation and Removal by Ion Exchange. EPA-600/2-86/031.
Drinking Water Research Division, Cincinnati, OH (1986).
- [67] Wagner, I.
Entfernung von Selen aus einem Tiefengrundwasser, unveröffentl. Gutachten der DVGW-Forschungsstelle Karlsruhe, Bereich Wasserchemie (1982).
- [68] Koren, D. W., Gould, W.D. u. Lortie L.
Selenium Removal from Waste Water,
Waste Processing and Recycling in Min. and Met. Industries, 23-27, 171-182 (1992).
- [69] Höll, W.
Elimination von Schwermetallsalzen aus Wasser durch Adsorption an schwach basischen Anionenaustauschern.
Von Wasser, Band 89 (1997).
- [70] Baes, C.F. u. Mesmer, R.E.
The hydrolysis of cations. Malabar, Robert E. Krieger Publishing Company (1986).
- [71] Pitman, A.L., Pourbaix, M. u. de Zoubov, N.
Potential-pH diagram of the antimony-water system.
J. Electrochem. Soc. 104, 594-600 (1957).
- [72] Anderegg, G. u. Malik, S.
Die Komplexbildungstendenz des dreiwertigen Antimons in wässriger Lösung.
Helv. Chim. Acta, 53, 577-600 (1970).
- [73] Dawson, J.L., Wilkinson, J. u. Gillibrand, M.I.
Antimony species in aqueous sulphuric acid solutions.
J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 501-517 (1970).
- [74] Enders, R.
Untersuchung und Modellierung der Antimonentfernung aus wässriger Lösungen durch Fällung, Mitfällung und Adsorption.
Universität Berlin, Dissertation (1996).
- [75] Falbe, J. u. Regitz, M.
Rompp Chemie Lexikon : Band 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1989).
- [76] Jekel M. u. Va Dyck-Jekel.
Spezifische Entfernung von anorganischen Spurenstoffen bei Trinkwasseraufbereitung.
DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V., Wasser Nr. 62, 115-121, Eschborn (1989).
- [77] Helfferich, F.
Ionenaustauscher, Band 1, Grundlagen - Struktur, Herstellung, Theorie.
Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1959)

- [78] Höll, W.
Elimination von Schwermetallsalzen aus Wässern durch Adsorption an schwach basischen Anionenaustauschern.
Vom Wasser, 89, 13-24 (1997).
- [79] Kopylova, V.D.
Complexation in Ion Exchanger Phase. Properties and Application of Ion Exchanger Complexes.
Solvent Extraction and Ion Exchange, 16(1), S. 267-343, (1998).
- [80] Saldadze, K. M., u. Kopylova, V. D.
Complex-forming Properties of Ion Exchange Resins and their Use in Analytical Chemistry (Review).
Russian Journal of Analytical Chemistry, 27(5), S. 956-970, (1972).
- [81] Höll, W.
Ionenaustausch. Grundlagen und Anwendung in der Wassertechnologie (Vorlesung).
Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie, Bereich WGT.
- [82] Dorfner, K.
Ionenaustauscher.
Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin (1970).
- [83] Helfferich, F.
Ion Exchange.
McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, San Francisco, Toronto, London, (1962).
- [84] Stöhr, C.
Einsatz schwach basischer Austauscher zur Elimination und Trennung von Schwermetallen aus Abwässern.
Dissertation (2001).
- [85] Sontheimer, H., Frick, B. R., Fettig, J., Hörner, G., Hubele, C., u. Zimmer, G.
Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung.
DVGW- Forschungsstelle am Engler- Bunte – Institut der Universität Karlsruhe (TH) (1985).
- [86] Bartosch, C.
Entfernung von Schwermetallen aus Trinkwässern mit Hilfe schwach basischer Anionenaustauscher.
Forschungszentrum Karlsruhe, Dissertation (2001).
- [87] Davis, J.A., James, R. O., u. Leckie, J. O.
Surface Ionisation and Complexation at the Oxide/Water Interface, I: Computation of Electrical Double Layer Properties in simple Elektrolytes.
J. Coll. Int. Sci. 63, 480-499 1978).
- [88] Horst, J.
Beschreibung der Gleichgewichtslage des Ionenaustauschs an schwach sauren Harzen mit Hilfe eines Modells der Oberflächenkomplexbildung.
Dissertation, Universität Karlsruhe (1988).
- [89] Höll, W. H., Franzeb, M., Horst, u. Eberle, S. H.
Description of Ion-Exchange Equilibria by Means of the Surface Complexations Theory.
Marinsky, J.A., Marcues, Y. (Hrsg.): Ion Exchange and Solvent Extraction, Vol. 11, Verlag Marcel Dekker Inc. New York (1993).

- [90] Becker, J.
Regeneration schwermetallbeladener magnetischer Mikro-Anionenaustauscher mit Hilfe von Komplexbildnern.
Forschungszentrum Karlsruhe, Diplomarbeit, (2004).
- [91] Kümmel, R. u. Worch, E.
Adsorption aus wässrigen Lösungen
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig (1989).
- [92] Dzul Erosa, M.S., Saucedo Medina, M.T., Navarro Mendoza, R. u. Guibal E.
Cadmium Sorption on Chitosan Sorbens: Kinetic und Equilibrium Studies
Hydrometallurgy, 61, 157-167 (2001).
- [93] Levenspiel, O.
Chemical Reaction Engineering, Third Edition, John Wiley & Sons (1999).
- [94] Gopala Rao, M., Gupta, A. K., Williams, E.S. u. Aguwa, A.
Sorption of Heavy Metals Ions on Chelex 100 Resin.
The American Institute of Chemical Engineers, 103-111 (1982).
- [95] Gopala Rao, M. u. Gupta, A. K.
Ion Exchange Processes Accompanied by Ionic Reactions
The Chemical Engineering Journal, 24, 181-190 (1982).
- [96] Helfferich, T.G., Liberti, L., Petruzzelli, D. u. Passino, R.
Anion Exchange Kinetics in Resins of High Selectivity. Part I: Analysis of Theoretical Models.
Israel Journal of Chemistry, 26, 3-7 (1985).
- [97] Helfferich, T.G., Liberti, L., Petruzzelli, D. u. Passino, R.
Anion Exchange Kinetics in Resins of High Selectivity. Part II: The case of Chloride/Sulphate Exchange.
Israel Journal of Chemistry, 26, 8-16 (1985).

Anhang 1

A1.1. Formelzeichen und Symbolverzeichnis

A1.1.1. Lateinische Formelzeichen und Symbole

Symbol	Bezeichnung	Einheit
a_v	Volumenbezogene äussere Oberfläche	L^{-1}
A_o	Oberflächen Parameter	m^2/g
B_i	Biot-Zahl (s. Gleichung A8.12)	
$c(i)$	Konzentration der Spezies i	mmol/l
\bar{c}_i	Gleichgewichtskonzentration der Komponente „i“ in der Harzphase	mmol/l
$c_o(i), C_{oi}$	Anfangskonzentration der Spezies i	mmol/l
$c_D(i)$	Konzentration der Spezies i in der diffusen Doppelschicht	mmol/l
$c_L(i)$	Konzentration der Spezies i in der freien Lösung	mmol/l
$c_{st.}(i)$	Konzentration der Spezies i in der Sternschicht J	mmol/l
$c_x(i)$	Konzentration der Spezies i an der Stelle x im elektrischen Feld	mmol/l
$C(I,J)$	Doppelschichtkapazität des Kondensators, der von den Schichten I und J gebildet wird	F/m^2
$C(t)_i$	Konzentration bei $t \neq 0$	mmol/l
D_i	Diffusionskoeffizient der Komponent i in der Lösung	m^2/min
D_p	Partikeldiffusionskoeffizient in der Harzphase	m^2/min
\bar{D}_{eff}	Effektiver Diffusionskoeffizient in der Harzphase	m^2/min
d_p	Partikeldurchmesser	m
F	Faraday-Konstante	C/mol
$F(j,i)$	Verteilungsfaktor	-
J_i	Stoffstrom	mmol/s
K^i	Konstante für die Bildung eines Oberflächenkomplexes mit der Ionenspezies i	-
k	Reaktionskonstante	m/min
K_j^i	Quotient der Oberflächenkomplexbildungskonstanten K_i und K_j	-
K_L	Langmuir Konstante $K_L = K_A/K_B$	mol/l
K_{A-B}^c	Selektivitätskoeffizient	-
L	Lösungsvolumen	l
$m(i,j)$	Geradensteigung, definiert durch Gl. (4.21)	-
m	Masse	g
Me	beliebiges Metall	-
$q(i)$	spezifische Harzbeladung der Komponente i	mmol/g
$q_{i,max}$	maximale spezifische Harzbeladung der Komponente i	mmol/g
q_3	Verteilungsdichte $q_3 = V_i / \sum V_i \cdot \Delta x_i$	mm^{-1}

Q_j^i	Selektivitätskoeffizient für den Austauscher der Ionen „i“ und „j“, definiert durch die Gleichung 4.19	-
R	universelle Gaskonstante	J/K·mol
r_{ads}	Adsorptionsgeschwindigkeit	mol/s
r_{des}	Desorptionsgeschwindigkeit	mol/s
r_p	Partikelradius	m
r_{RF}	Radius der Reaktionsfront	m
Sb	Antimongesamt (Sb(III)+Sb(V))	-
Se(IV)	Se(IV)-Spezies: H_2SeO_3 , $HSeO_3^-$, SeO_3^{2-} in wässriger Lösung	-
Se(VI)	Se(VI)-Spezies: H_2SeO_4 , $HSeO_4^-$, SeO_4^{2-} in wässriger Lösung	-
Sb(III)	Sb(III)-Spezies: $Sb(OH)_2^+$, $Sb(OH)_3$, $Sb(OH)_4^-$ in wässriger Lösung	-
Sb(V)	Sb(V)-Spezies: $Sb(OH)_5$, $Sb(OH)_6^-$, SbO_3^- in wässriger Lösung	-
T	Absolute Temperatur	K
V_i	Partikelvolumen	ml
$\sum V_i$	Gesamtpartikelvolumen	ml
pK_s	Negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante	-
pH	pH-Wert	-
x_i	Dimensionslose Konzentration in der wässrigen Phase	-
\bar{x}_i	Intervallmitte	mm
Δx_i	Intervallbreite	mm
$y(i)$	Dimensionslose Beladung $y_i = q_i / q_{i,max}$	-
$y_R(i)$	Wahrscheinlichkeit, definiert in Gl. (A4.52)	-
$y_s(i)$	Summe der Gesamtbeladungsanteile für Spezies gleicher Wertigkeit	-
$z(i)$	Stöchiometrische Wertigkeit der Komponenten i	eq/mol

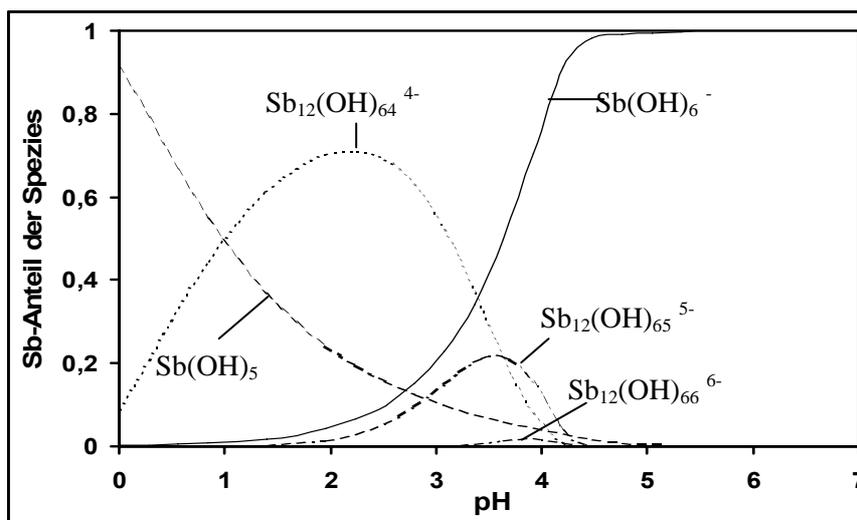
A1.1.2. Griechische Formelzeichen und Symbole

Symbol	Bezeichnung	Einheit
α_{A-B}	Trennfaktor	
β	Stoffübergangskoeffizient	m/s
δ	Filmdicke	m
Φ	Elektrische Potential	V
σ_D	Flächenladungsdichte in der Diffuse Doppelschicht	C/m ²
σ_s	Flächenladungsdichte an der Austauschoberfläche	C/m ²
$\sigma_{St,i}$	Flächenladungsdichte in der Sternschicht i	C/m ²
ρ_P	Dichte einer Partikel	g/m ³
ψ_D	elektrisches Potential in der diffusen Doppelschicht	V
ψ_s	elektrisches Potential an der Austauschoberfläche	V
$\psi_{St,i}$	elektrisches Potential in der Sternschicht i	V

Anhang 2

Tabelle A2.1: Löslichkeiten der Antimonsulfide u. -oxide in Wasser

	Bedingungen	Löslichkeit d. Verbindung in mg/l	Sb-Konzentration		Quelle
Sb ₂ O ₃	25 °C	8.4	5.75*10 ⁻⁵	7.01	Baes u. Mesmer (1986)
	35 °C	13.05	8.95*10 ⁻⁵	10.9	Wedepohl (1969-1978)
	20 °C	4.1-4.7	2.8*10 ⁻⁵	3.4-3.9	Fahrenhorst (1993)
	pH 4- 7.5		3.2*10 ⁻⁵		
Sb ₂ O ₅	35 °C	64.5	1.995*10 ⁻⁴	24.3	Baes und Mesmer (1986)
	35 °C	87.7	5.4*10 ⁻⁴	66	Wedepohl (1969-1978)
Sb ₂ S ₃	25 °C; pH 7	0.278	1.64*10 ⁻⁶	0.2	Linke (1965)
	20 °C	1.7	1*10 ⁻⁵	1.22	DVGM—Studie
Sb₂S₅	26 °C	7	3.47*10 ⁻⁵	4.22	Linke (1965)



Berechnet mit Gleichungen (A2.1 bis A2.4). nach Baes und Mesmer [73]:

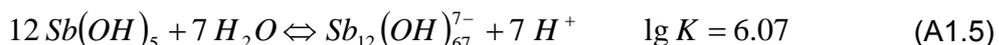
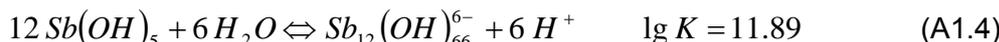
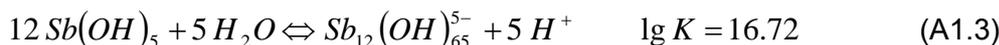
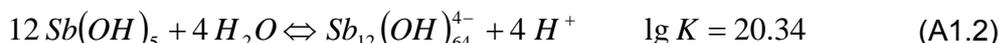


Abb. A2.1: Verteilung der Spezies in Abhängigkeit des pH-Wertes für $I=0 \text{ mol/l}$ und $c(\text{Sb(V)})=0.01 \text{ mol/l}$.

Anhang 3

A3.1. Analysenparameter der Antimonbestimmung

Das Analysenverfahren zur Antimonbestimmung ist oben beschrieben. Nachfolgend sind einige wichtige Analysenparameter des Atomabsorptionsspektrometers sowie der Online-Probenvorbehandlung bei der Gesamtantimon- und selektiven Sb(III)-Bestimmung wiedergegeben.

Tabelle A3.1: Instrumentenparameter der Antimonanalytik

Wellenlänge	217,6 nm
Spektrale Bandbreite	0,2 nm
Lampentyp	Sb- Hohlkathodenlampe
Atomisierung	Flammebeheizte Quarzglaszelle
Messmethode	Integration
Messzeit	45 s
Replikationen	3
Verzögerungszeit vor Messbeginn	
Inertgas	N ₂

Tabelle A3.2: Volumenströme der Proben und Reagenzien bei der Sb(III)- und Antimongesamtbestimmung

	Sb _{ges}	Sb(III)
Probe	8 ml/min	8 ml/min
10 mol/l HCl	1 ml/min	1 ml/min
0,5 mol/l Essigsäure	-----	1 ml/min
0,5 mol/l Natriumacetat		
6 g/l NaBH ₄ ; 5 g/l NaOH	1 ml/min	1 ml/min

Tabelle A3.3: Instrumentenparameter der Selenanalytik

Wellenlänge	217,6 nm
Spektrale Bandbreite	0,2 nm
Lampentyp	Se- Hohlkathodenlampe
Atomisierung	Flammebeheizte Quarzglaszelle
Messmethode	Integration
Messzeit	75 s
Replikationen	3
Verzögerungszeit vor Messbeginn	
Inertgas	N ₂

Tabelle A3.4: Volumenströme der Proben und Reagenzien bei der Se(IV)- und Selengesamtbestimmung

	Se _{ges}	Se(IV)
Probe	8 ml/min	8 ml/min
10 mol/l HCl	1 ml/min	1 ml/min
0,6 g/l NaBH ₄ + 0.5 g/l NaOH	1 ml/min	1 ml/min

Anhang 4

A4.1. Ableitung der Gleichgewichtsbeziehungen für binären Systeme A / B

Zur Ableitung der Gleichgewichtsbeziehungen soll von A / B Modellsystemen ausgegangen werden. Die Reaktionen an den Oberflächen werden als lokale Gleichgewichtsreaktionen aufgefasst und mit dem Massenwirkungsgesetz beschrieben (mit $z(A) = z(B) = 1$).

$$\overline{R^+} + A^- \Leftrightarrow \overline{R-A} \quad K^A = \frac{q(\overline{R-A})}{q(\overline{R^+}) \cdot c(A^-)_{St,A}} \quad (A4.1)$$

$$\overline{R^+} + B^- \Leftrightarrow \overline{R-B} \quad K^B = \frac{q(\overline{R-B})}{q(\overline{R^+}) \cdot c(B^-)_{St,B}} \quad (A4.2)$$

mit: K^i : Bildungskonstanten für die Sorption von i

$c_{st,i}$: lokale Gleichgewichtskonzentrationen von i-Ionen an der Oberfläche

$q(\overline{R-A})$, $q(\overline{R^+})$: Beladungen (auf die Austauscherphase bezogene Gleichgewichtskonzentrationen).

Die Konzentration in der Sternschicht $c(i)_{St,i}$ kann mit der korrespondierenden Konzentration in der freien Lösung $c(i)_L$ und dem elektrischen Potential in der Ebene der Sternschicht $\psi_{St,i}$ mit Hilfe der Boltzmann-Verteilung verknüpft werden:

$$c(i)_{St,i} = c(i)_L \cdot \exp\left\{-\frac{z(i) \cdot F}{R \cdot T} \cdot \psi_{St,i}\right\} \quad (A4.3)$$

Für die A- und B-Ionen ergibt sich damit folgender Zusammenhang:

$$c(A)_{St,A} = c(A)_L \cdot \exp\left\{-\frac{z(A) \cdot F}{R \cdot T} \cdot \psi_{St,A}\right\} \quad (A4.4)$$

$$c(B)_{St,B} = c(B)_L \cdot \exp\left\{-\frac{z(B) \cdot F}{R \cdot T} \cdot \psi_{St,B}\right\} \quad (A4.5)$$

Nach einsetzen in Gl (A.3.1) und (A3.2) bzw. und Umformen folgt:

$$q(\overline{R-A}) = K^A \cdot q(\overline{R^+}) \cdot c(A) \cdot \exp\left\{-\frac{z(A) \cdot F}{R \cdot T} \cdot \psi_{St,A}\right\} \quad (A4.6)$$

$$q(\overline{R-B}) = K^B \cdot q(\overline{R^+}) \cdot c(B) \cdot \exp\left\{-\frac{z(B) \cdot F}{R \cdot T} \cdot \psi_{St,B}\right\} \quad (A4.7)$$

Da die Gleichgewichtskonstanten K^A und K^B die Affinität des Harzes zu den Gegenionen A und B beschreiben, drückt das Verhältnis der beiden Konstanten das Austauschgleichgewicht aus:

$$\frac{q(\overline{R-A})}{q(\overline{R-B})} = K^A \frac{c(A) \cdot \exp\left\{-\frac{z(A) \cdot F}{R \cdot T} \cdot \psi_{St,A}\right\}}{c(B) \cdot \exp\left\{-\frac{z(B) \cdot F}{R \cdot T} \cdot \psi_{St,B}\right\}} \quad (A4.8)$$

logarithmieren und Umformen folgende Beziehung:

$$\log \frac{q(\overline{R-A}) \cdot c(B)}{q(\overline{R-B}) \cdot c(A)} = \log K_B^A - \frac{F}{RT \cdot \ln 10} (\psi_{St,A} - \psi_{St,B}) \quad (\text{A4.9})$$

$$\text{mit } Q_B^A = \frac{q(\overline{R-A}) \cdot c(B)}{q(\overline{R-A}) \cdot c(A)}$$

Die durch die Stern-Schichten gebildeten Doppelschichten werden als zueinander parallel betrachten, wodurch die Analogie zum Plattenkondensator hergestellt ist. Für die geordneten Stern-Schichten gelten damit unter Annahme konstanter elektrischer Kapazitäten $C(i,j)$:

$$\sigma_S = C(S,A) \cdot (\psi_S - \psi_{St,A}) \quad (\text{A4.10})$$

$$\sigma_{St,A} = C(S,A) \cdot (\psi_{St,A} - \psi_S) + C(A,B) \cdot (\psi_{St,A} - \psi_{St,B}) \quad (\text{A4.11})$$

$$\sigma_{St,B} = C(A,B) \cdot (\psi_{St,B} - \psi_{St,A}) + C(B,C) \cdot (\psi_{St,B} - \psi_D) \quad (\text{A4.12})$$

$$\sigma_D = C(B,D) \cdot (\psi_D - \psi_{St,B}) \quad (\text{A4.13})$$

mit σ_i : Ladungsdichte in der Ebene „i“

$C(i,j)$: Spezifische Kapazität des Plattenkondensators

ψ_i : Potential in der Ebene „i“

Durch Addition der Ladungsdichte in den Gleichungen (A4.10) bis (A4.13) kann die Elektroneutralität im Harzinnern ausgedrückt werden als:

$$\sigma_S + \sigma_{St,A} + \sigma_{St,B} + \sigma_D = 0 \quad (\text{A4.14})$$

Die Ladungsbilanzen für die verschiedenen Ebenen lauten:

$$\sigma_S = \frac{L \cdot F}{A_o \cdot S} \cdot [q(\overline{R^+}) + q(\overline{R-A}) + q(\overline{R-B})] \quad (\text{A4.15})$$

mit F : Faraday-Konstante

A_o : Oberflächenparameter

Die Ladungsdichten σ_A und σ_B erhält man aus einer Ladungsbilanz über die einzelnen Stern-Schichten:

$$\sigma_{St,A} = \frac{L \cdot F}{A_o \cdot S} \cdot [q(\overline{R-A})] \quad (\text{A4.16})$$

$$\sigma_{St,B} = -\frac{L \cdot F}{A_o \cdot S} \cdot [q(\overline{R-B})] \quad (\text{A4.17})$$

Eine Berechnungsgleichung für die Ladungsdichte in der diffusen Doppelschicht ergibt sich aus der Theorie von Gouy und Champam durch Integration über die gesamte Dicke der Doppelschicht:

$$\sigma_D = \sqrt{2 \cdot R \cdot T \cdot \varepsilon \cdot \sum_i z(i) \cdot c(i) \cdot \left[\exp\left(-\frac{z(i) \cdot F}{R \cdot T} \cdot \psi_D\right) - 1 \right]} \quad (\text{A4.18})$$

Die Gesamtbeladung des Harzes entspricht der Summe aus den komplexierten und nicht komplexierten Gegenionen in den Sternschichten und den Gegenionen in der diffusen Doppelschicht. Die Harzbeladungen der Gegenionen A und B berechnen sich zu:

$$q(\overline{R-A}) - z(A) \cdot c(A)_D = q(A) \cdot \frac{S}{L} \quad (\text{A4.19})$$

und

$$q(\overline{R-B}) - z(B) \cdot c(B)_D = q(B) \cdot \frac{S}{L} \quad (\text{A4.20})$$

Die Harzbeladung $q(i)$ besitzt die Einheit eq/g, die Konzentration c die Einheit mol/l. Es wird nun angenommen, dass die Ladungsdichte in der diffusen Doppelschicht im Vergleich zu der in den Sternschichten vernachlässigbar werden kann [92]. Damit reduzieren sich Gl. (A4.19) und (A4.20) zu (mit $z_A=z_B=1$):

$$q(\overline{R-A}) = q(A) \cdot \frac{S}{L} \quad (\text{A4.21})$$

und

$$q(\overline{R-B}) = q(B) \cdot \frac{S}{L} \quad (\text{A4.22})$$

Auch Gl. (A4.12) wird durch die Vernachlässigung der Ladungsdichte in der diffusen Doppelschicht vereinfacht zu:

$$\sigma_{St,B} = C(A,B) \cdot (\psi_{St,B} - \psi_{St,A}) \quad (\text{A4.23})$$

Durch eine Verknüpfung von Gl. (A4.12) mit Gl. (A4.23) ergibt sich für die Differenz der elektrischen Potentiale in den Sternschichten A und B folgender Zusammenhang:

$$\psi_{St,A} - \psi_{St,B} = - \frac{F \cdot L}{A_o \cdot S \cdot C(A,B)} \cdot [q(\overline{R-B})] \quad (\text{A4.24})$$

Die Differenz in der eckigen Klammer kann durch Gl. (A4.22) ersetzt werden. Durch Einsetzen von Gl. (A4.24) in Gl. (A4.9) erhält man die Gleichung (4.22):

$$\log Q_B^A = \log K_B^A - \frac{z(R)}{\ln 10} \cdot \frac{F^2}{A \cdot C(A,B) \cdot R \cdot T} \cdot q(B) \quad (\text{A4.25})$$

mit $y = \left(\frac{q_B}{q_{\max}} \right)$ ergibt sich:

$$\log Q_B^A = \log K_B^A - \frac{z(R)}{\ln 10} \cdot \frac{F^2 \cdot q_{\max}}{A \cdot C(A,B) \cdot R \cdot T} \cdot y(B) \quad (\text{A4.26})$$

A4.2. Säuresorption

Die Sorption von Anionen kann nur erfolgen, wenn die funktionellen Gruppen protoniert sind. Insgesamt liegt daher eine Aufnahme von Säure vor. Das Gleichgewicht der Säuresorption kann daher durch das Produkt der Bildungskonstanten $K_H^+ \cdot K_{Cl}^-$ charakterisiert werden.

(a) Protonierung



$$K_H^+ = \frac{q(\overline{R'-R_2NH^+})}{c(H^+)_{st} \cdot q(\overline{R'-R_2N})} \quad (A4.28)$$

(b) Sorption von Anionen



$$K_{Cl}^- = \frac{q(\overline{R'-R_2NHCl})}{c(Cl^-)_{st} \cdot q(\overline{R'-R_2NH^+})} \quad (A4.30)$$

$$q(\overline{R'-R_2NH^+}) = K_H^+ \cdot q(\overline{R'-R_2N}) \cdot c(H^+) \cdot \exp\left\{-\frac{F}{RT} \cdot \psi_s\right\} \quad (A4.31)$$

und

$$q(\overline{R'-R_2NHCl}) = K_{Cl}^- \cdot q(\overline{R'-R_2NH^+}) \cdot c(Cl^-) \cdot \exp\left\{+\frac{F}{R \cdot T} \cdot \psi_{st,Cl}\right\} \quad (A4.32)$$

Aus den Gleichungen (A4.31) und (A4.32). erhält man durch Elimination von $q(\overline{R'-R_2NH^+})$,
Logarithmieren und Umformen folgende Beziehungen:

$$\log \frac{q(\overline{R'-R_2NHCl})}{q(\overline{R'-R_2N}) \cdot c(H^+) \cdot c(Cl^-)} = \log K_H^+ K_{Cl}^- - \frac{F}{RT \cdot \ln 10} (\psi_s - \psi_{st,Cl}) \quad (A4.33)$$

$$\text{mit } Q_{Cl}^H = \frac{q(\overline{R'-R_2NHCl})}{q(\overline{R'-R_2N}) \cdot c(H^+) \cdot c(Cl^-)}$$

Für die geordneten Stern-Schichten gelten damit unter Annahme konstanter elektrischer Kapazitäten $C(i,j)$:

$$(\psi_s - \psi_{st,Cl}) \cdot C(H, Cl) = \sigma_s \quad (A4.34)$$

$$C(H, Cl) \cdot (\psi_{st,Cl} - \psi_s) = \sigma_{st,Cl} \quad (A4.35)$$

Zur Wahrung der Elektroneutralität müssen die Ladungen an den Oberflächen durch die Beladungen mit Chlorid in der einzelnen Doppelschicht ausgeglichen werden:

$$\sigma_s + \sigma_{st,Cl} + \sigma_D = 0 \quad (A4.36)$$

Die Ladungsdichte an den Oberflächenebenen und über die einzelnen Sternschichten:

$$\sigma_s = \frac{F \cdot L}{A_o \cdot S} \cdot \left\{ q(\overline{R'-R_2NH^+}) + q(\overline{R'-R_2NHCl}) \right\} \quad (A4.37)$$

$$\sigma_{st,Cl} = -\frac{F \cdot L}{A_o \cdot S} \cdot \left[q(\overline{R'-R_2NHCl}) \right] \quad (A4.38)$$

Durch die Gleichsetzen der beiden Gleichungen (A4.35) und (A4.38) und durch die Elimination von $\sigma_{st,Cl}$ resultiert daraus folgender Zusammenhang:

$$\psi_{st,H} - \psi_{st,Cl} = -\frac{F \cdot L}{A_o \cdot S \cdot C(H, Cl)} \cdot \left[q(\overline{R'-R_2NHCl}) \right] \quad (A4.39)$$

mit

$$\left[q(\overline{R'-R_2NHCl}) \right] = q(Cl^-) \frac{S}{L} \quad (A4.40)$$

lässt sich die Gleichung (A4.33) in die folgende Grundgleichung überprüfen, die die Sorption der Anionen beschreibt:

$$\log Q_{Cl}^H = \log K_H K_{Cl} + \frac{F^2 \cdot q_{\max}}{RT \cdot \ln 10 \cdot C(H, Cl) \cdot A_o} \cdot \left\{ -y(Cl^-) \right\} \quad (A4.41)$$

Zur vollständigen Beschreibung der Sorptionsgleichgewichte muss noch eine Beladungsbilanz durchgeführt werden, aus der folgende Gleichung resultiert:

$$y(H) + y(Cl) = 1 \quad (A4.42)$$

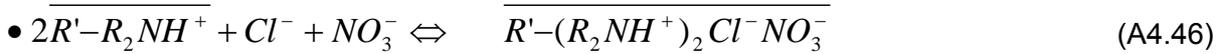
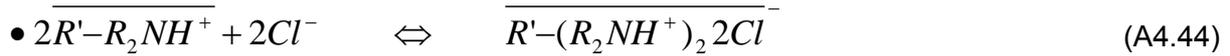
Durch die Gleichungen A4.41 und A4.42 werden die Beladungen mit den Gleichgewichtskonzentrationen in der Lösung verknüpft. Bei Kenntnis der Modellparameter lassen sich zu vorgegebenen Lösungskonzentrationen die Gleichgewichtsbeladungen berechnet, oder umgekehrt zu vorgegebenen Beladungen die entsprechenden Gleichgewichtskonzentrationen in der Lösungsphase.

A4.2.1. Berücksichtigung von Ionen unterschiedlicher Wertigkeit

Bisher wurde die Theorie der Oberflächenkomplexbildung nur anhand von Modellsystemen erläutert, die ausschliesslich einwertige Ionenspezies enthielten. Die Dissoziation von Selenpezies in wässrigen Lösungen enthalten einwertige und auch zweiwertige Ionen. Deshalb soll hier ein Modellsystem betrachtet werden, das neben den Komponenten Chlorid und Nitrat zusätzlich Selenationen enthält.

In der Harzphase wird von zweiwertigen Oberflächengruppen ausgegangen, bestimmend hierfür ist das Selenat als die Komponente mit der höchsten Wertigkeit im System. In einem System mit ein- und zweiwertigen Ionen können mit zweiwertigen Ankergruppen folgende Oberflächenkomplexe gebildet werden:





Als Beispiel für diese Transformation kann das binäre System $H^+ / SeO_4^{2-} / NO_3^-$ angeführt werden. Hat man die Gleichgewichtsparameter $K_{SeO_4^{2-}}^{H^+}$, $K_{NO_3^-}^{H^+}$ mit $m(H^+, SeO_4^{2-})$ und $m(H^+, NO_3^-)$ aufgenommen, so können die fehlenden Parameter $K_{NO_3^-}^{SeO_4^{2-}}$ und $m(SeO_4^{2-}, NO_3^-)$ folgendermassen berechnet werden:

$$\frac{m(SeO_4^{2-}, NO_3^-)}{2} = \frac{m(H^+, SeO_4^{2-})}{2} - \frac{m(H^+, NO_3^-)}{1} \quad \text{und} \quad (A4.47)$$

$$\frac{\log K_{NO_3^-}^{SeO_4^{2-}}}{2} = \frac{\log K_{SeO_4^{2-}}^{H^+}}{2} - \frac{\log K_{NO_3^-}^{H^+}}{1} \quad (A4.48)$$

Zur Berechnung der statistischen Verteilung der Oberflächenkomplexe müssen zunächst die Summen der Gesamtbeladungsanteile für gleichwertige Spezies gebildet werden [92;95]:

$$y_s(z_j) = \sum_{i=1}^n y_i(z_i = z_j) \quad (A4.49)$$

Die Wertigkeit der Spezies j wird hier mit z_j bezeichnet. Für das binäre System $H^+ / SeO_4^{2-} / NO_3^-$ ergeben sich folgende Gesamtbeladungsanteile:

$$y_s(1) = y(NO_3^-) + y(H^+) \quad (A4.50)$$

$$y_s(2) = y(SeO_4^{2-}) \quad (A4.51)$$

Die Beladungsanteile der Oberflächenkomplexe, die nur aus einer Ionenart bestehen, lassen sich berechnen durch:

$$y_R(i) = \left[\frac{y(i)}{\sum y_s(z)} \right]^{W_i} \cdot \sum_{z(z_{\max})} y_s(z) \quad (A4.52)$$

z_{\max} ist hier die höchste im System vorkommende Gegenionenwertigkeit.

Der Beladungsanteil der (H^+) - und $(NO_3^-)_2$ -Oberflächenkomplexe im System $H^+ / SeO_4^{2-} / NO_3^-$ ergibt sich zu:

$$y_R(H^+)_2 = \left[\frac{y(H^+)}{y(NO_3^-) + y(H^+)} \right]^2 \cdot [y(NO_3^-) + y(H^+)] = \frac{y(H^+)^2}{y(H^+) + y(NO_3^-)} \quad \text{mit} \quad (A4.53)$$

$$y_R(H^+) = y(\overline{R'-R_2NH^+}) \quad (A4.54)$$

und

$$y_R(NO_3^-)_2 = \left[\frac{y(NO_3^-)}{y(NO_3^-) + y(H^+)} \right]^2 \cdot [y(NO_3^-) + y(H^+)] = \frac{y(NO_3^-)^2}{y(H^+) + y(NO_3^-)} \quad (A4.55)$$

Für das hier betrachtete System lassen sich für die Ausdrücke $\log Q_i^H$ folgende Ausdrücke formulieren:

$$\log Q_{SeO_4^{2-}}^{H^+} = \log \frac{y(SeO_4^{2-}) \cdot [y(NO_3^-) + y(Cl^-)]}{y(H^+)^2 \cdot c(H^+)^2 \cdot c(SeO_4^{2-})} \quad (A4.56)$$

$$\log Q_{NO_3^-}^{H^+} = \log \frac{y(NO_3^-)^2}{y(H^+)^2 \cdot c(H^+)^2 \cdot c(NO_3^-)^2} \quad (A4.57)$$

A4.2.1.1. Umrechnung der Gleichgewichtsparameter

Wird bei der Berechnung von Systemen mit nur einwertigen Ionen von der Annahme zweiwertiger Ankergruppen ausgegangen, so können die für dieses System ermittelten Modellparameter $\log K_{\text{Zweiwertig}}(H,i)$ und $m_{\text{Zweiwertig}}(H,i)$ auf die Modellparameter für einwertige Ankergruppen nach folgenden Beziehungen umgerechnet werden:

$$\log K_{\text{Einwertiges Anion}}(H,i) = \frac{\log K_{\text{Zweiwertiges Anion}}(H,i)}{2} \quad (A4.58)$$

$$m_{\text{Einwertiges Anion}}(H,i) = \frac{m_{\text{Zweiwertiges Anion}}(H,i)}{2} \quad (A4.59)$$

Sind in einem System auch zweiwertige Ionen enthalten, so muss das gesamte System mit zweiwertigen Ankergruppen berechnet werden. Die aus der Betrachtung von Systemen mit einwertigen Ionen ermittelten Modellkonstanten müssen dann nach den oben aufgeführten Beziehungen auf zweiwertige Ankergruppen umgerechnet werden [95].

Anhang 5

A5.1. Beschreibung der Anwendungen mit dem Programm *lonex*

Die Abbildung A2 zeigt den Ablauf der Titration in Form eines Flussdiagrammes.

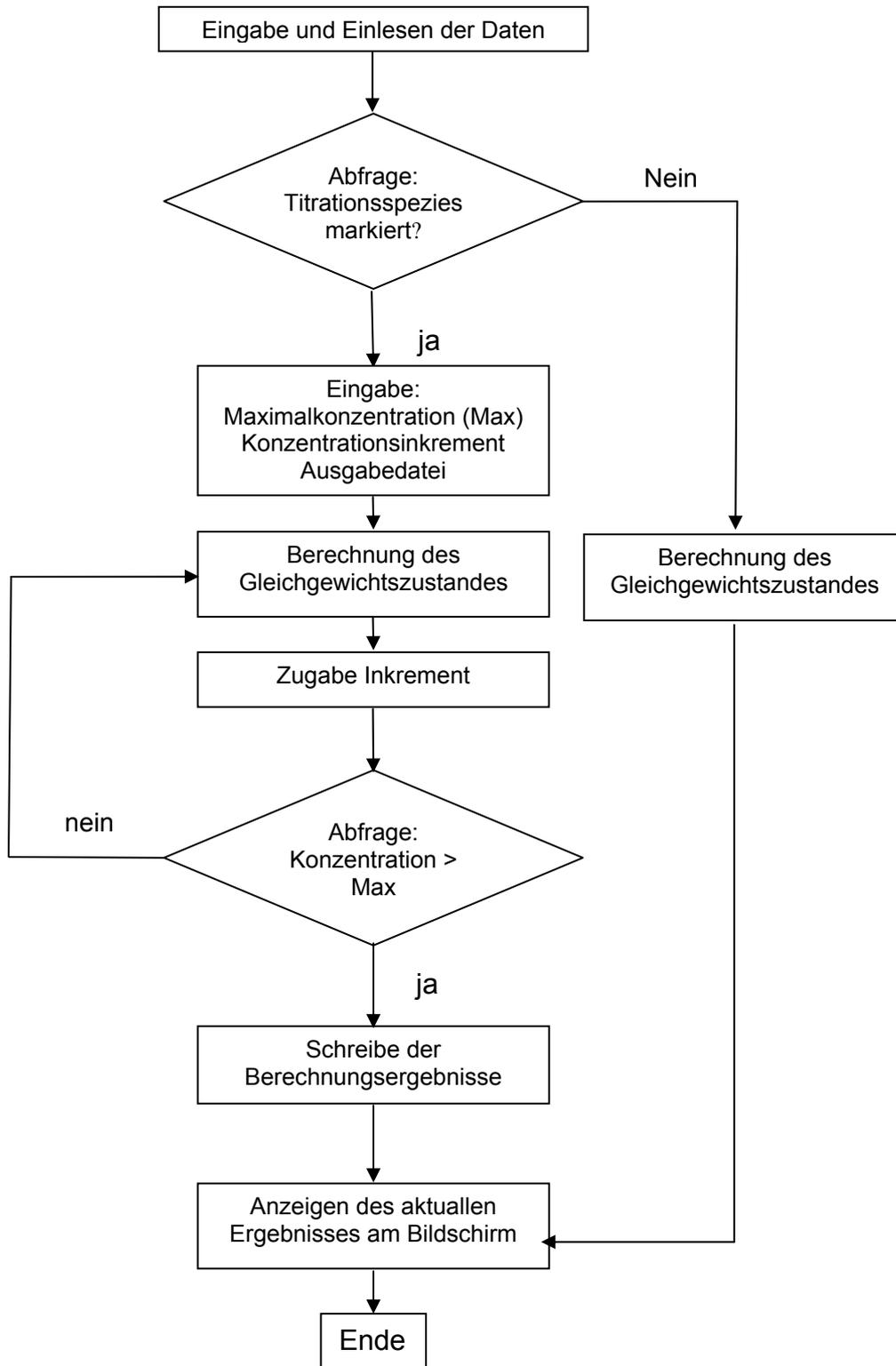


Abb. A5.1: Flussdiagramm zum Ablauf des Programms *lonex*.

A5.2. Eingabe von Parametern, Versuchsbedingungen und Konzentrationen

In dem Unterprogramm Datin des Hauptprogramms werden die Dateien *lonex.db4* und *lonex.db1* geöffnet und gelesen. In der Datei *lonex.db4* sind die gewünschten Spezies, schwerlösliche Verbindungen und Gasphasen mit einem „#“ zu markieren und Anfangskonzentrationen einzugeben. Die in die Rechnung einzubeziehenden Oberflächenspezies (Komplexe) werden ebenso auf diese Weise gekennzeichnet und Eingabewerte für die Vorbeladungen angegeben, die in der Summe Eins ergeben müssen. Die Säure oder Base, mit der titriert werden soll, ist mit einem „=“ zu versehen. Auch hier muss eine Anfangskonzentration, in der Regel Null, angegeben werden.

Die Datei *lonex.db1* enthält die thermodynamischen Konstanten der berücksichtigten gelösten Spezies, schwerlöslichen Verbindungen und Gasphase, einschliesslich einer Speziesidentifikation, der Ladung und des Ion-Size-Parameters. Ausserdem sind in dieser Matrix gegebenenfalls die Modellparameter für die Harzankergruppen des gewählten Kationen- oder Anionenaustauschers bzw. für die Oberflächenkomplexe der DUOLITE A7/ AMBERLITE IRA-67 einzugeben. Das Unterprogramm reduziert auf der Grundlage der markierten Komponenten die Eingabematrix auf die im System tatsächlich vorhandenen Spezies und ihre Stoffdaten. Folgende Eingabengrössen werden im Bildschirmdialog abgefragt:

- Berechnungstemperatur
- Harzmenge
- Maximalkonzentration der zur Titration verwendeten Säuren oder Base
- Konzentrationsinkrement für die Titration
- Name für die Ausgabedatei
- Konzentrationen und Beladungen, die in die Ausgabedatei geschrieben werden sollen.

Anhang 6

A6.1. Ergänzende Abbildungen der Sorptionskinetik an AMBERLITE IRA-67

A6.1.1. Beladungs-Zeit-Kurven

- Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf die Sorption von $\text{Se(IV)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$,
 $\text{Se(VI)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$, und $\text{Sb(V)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$.

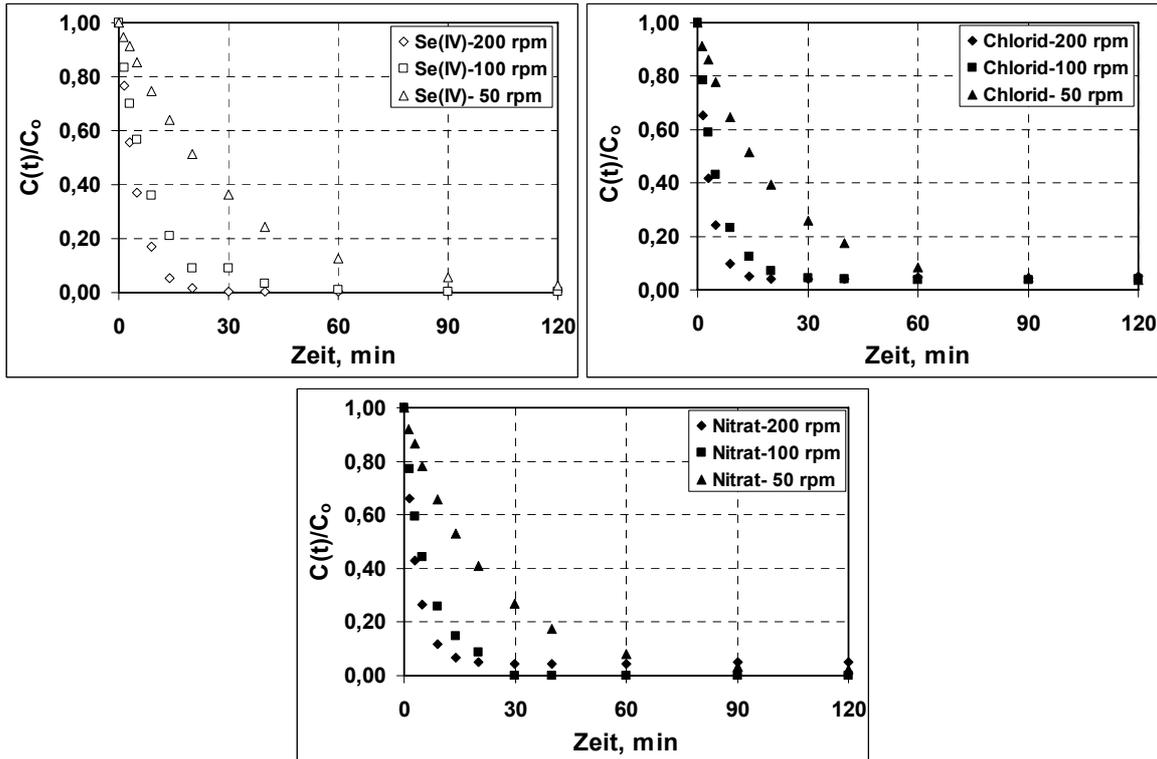


Abb.A6.1: Einfluss der Rührgeschwindigkeit in der Sorption von $\text{Se(IV)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ an AMBERLITE IRA-67 bei 200 rpm, 100 rpm und 50 rpm. Partikelgröße: 0.80 mm, Lösungsvolumen: 2 l, Harzmenge: 6 g und $\text{pH}_0=2,5$.

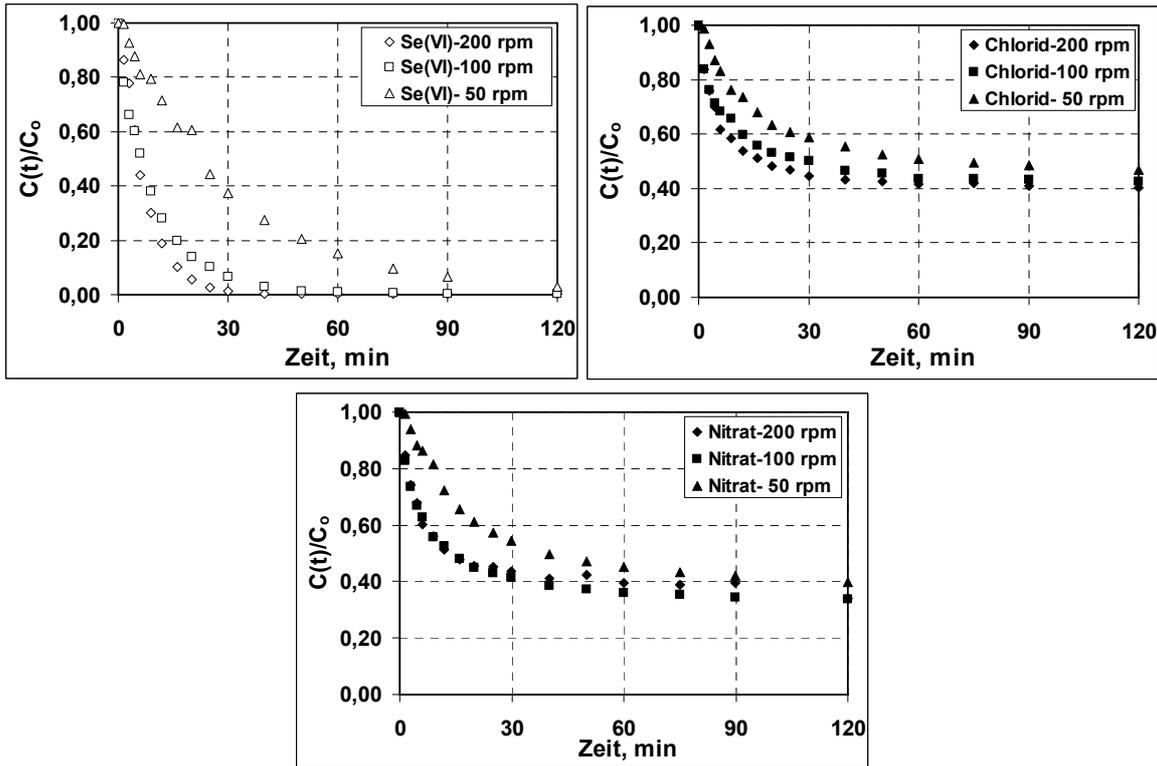


Abb. A6.2: Einfluss der Rührgeschwindigkeit in der Sorption von $\text{Se(VI)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ an AMBERLITE IRA-67 bei 200 rpm, 100 rpm und 50 rpm. Partikelgröße: 0.80 mm, Lösungsvolumen: 2 l, Harzmenge: 6 g und $\text{pH}_0=2,5$.

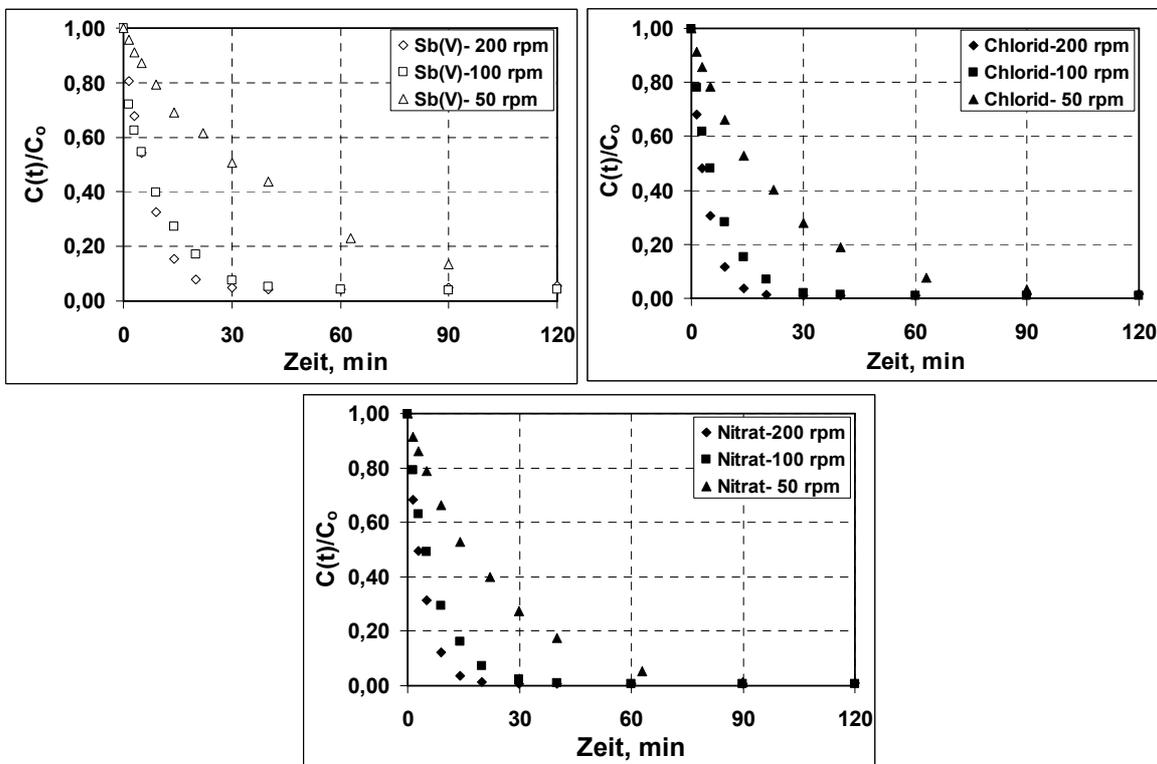


Abb. A6.3: Einfluss der Rührgeschwindigkeit in der Sorption von $\text{Sb(V)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ an AMBERLITE IRA-67 bei 200 rpm, 100 rpm und 50 rpm. Partikelgröße: 0.80 mm, Lösungsvolumen: 2 l, Harzmenge: 6 g und $\text{pH}_0=2,5$.

Anhang 7

A7.1. Ergänzende Abbildungen zu den Unterbrechungstests an AMBERLITE

IRA-67

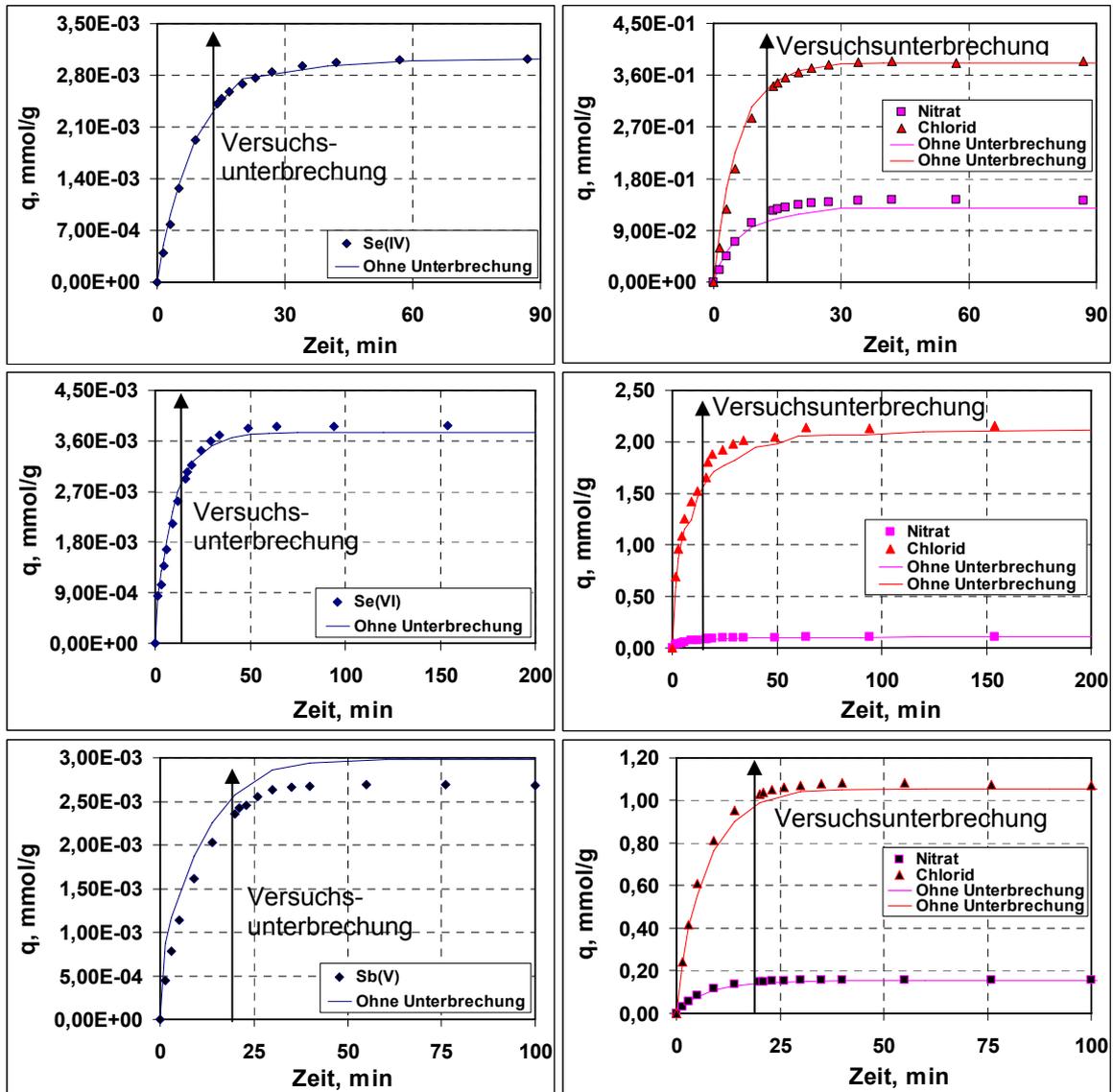


Abb. A7.1: Auswirkung der Versuchsunterbrechung auf den Beladungs-Zeit-Verlauf des Systems Se(IV)/Cl/NO₃⁻, Se(VI)/Cl/NO₃⁻ und Sb(V)/Cl/NO₃⁻ im geschlossenen System an AMBERLITE IRA-67.

Anhang 8

A8.1. Vereinfachte Beschreibung der Teilschritte der Sorption

A8.2. Beschreibung der Filmdiffusion

Beim Transport nach dem Modell der Filmdiffusion nimmt die Konzentration ausgehend von der Lösungskonzentration in einem das Sorbens umhüllenden Flüssigkeitsfilm der Dicke δ linear ab. Dabei wird die Krümmung der Partikeloberfläche vernachlässigt und stattdessen eine ebene Fläche angenommen. Abbildung A8.1 verdeutlicht die Modellvorstellung an einem kugelförmigen Partikel. Mit diesen Annahmen erhält man für den Stoffstrom J [85;91]:

$$J_i = \frac{D_i}{\delta} \cdot (C_{\text{Lösung}} - C^*) = \beta \cdot (C_{\text{Lösung}} - C^*) \quad (\text{A8.1})$$

In Gleichung (A8.1) wird der Quotient D_i / δ durch den Stoffübertragungskoeffizient β ersetzt, $C_{\text{Lösung}}$ ist die Konzentration in der freien Lösung und C^* die Konzentration an der Partikeloberfläche. Die Beladung des Partikels wird als konstant über den gesamten Durchmesser angenommen.

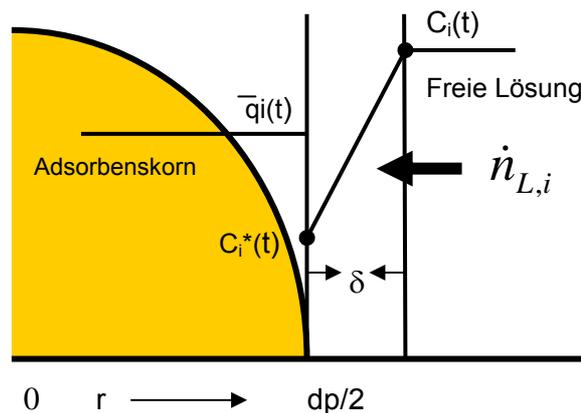


Abb. A8.1: Konzentrations- und Beladungsprofil bei Filmdiffusion [85].

A8.2.1. Bestimmung der Stoffübergangskoeffizienten β

Der Stoffübergangskoeffizient β kann durch Anpassung des nach dem Filmdiffusionsmodell berechneten Verlaufs an die experimentellen Daten ermittelt werden, wenn der äussere Stofftransport über dem gesamten Verlauf des Adsorptionsprozesses geschwindigkeitsbestimmend ist. Dies ist jedoch nur selten der Fall; oft wird die Kinetik der Sorption nur im Anfangsstadium allein durch die Filmdiffusion bestimmt. Es ist deshalb günstiger, β aus dem Anfangsabschnitt der kinetischen Kurve zu berechnen [91].

Aus Gleichung

$$-\frac{dC}{dt} = \beta \cdot a_v (C_{\text{Lösung}} - C^*) \quad (\text{A8.2})$$

folgt mit:

$$t = 0 \rightarrow C = C_o, C^* = 0 \quad (\text{A8.3})$$

$$\beta \cdot a_v = -\frac{1}{c_o} \left(\frac{dC}{dt} \right)_{t=0} \quad (\text{A8.4})$$

$\beta \cdot a_v$ lässt sich damit aus dem Anstieg der kinetischen Kurve bei $t=0$ ermitteln. Eine weitere Möglichkeit ergibt sich durch Integration der Gleichung (A8.4) unter Beachtung der Bedingung (A8.3):

$$\ln \frac{C(t)}{C_o} = -\beta \cdot a_v \cdot t \quad (\text{A8.5})$$

Hierbei wird $\beta \cdot a_v$ aus dem Anstieg des linearen Anfangsabschnitts der Funktion $\ln C(t)/C_o = f(t)$ bestimmt.

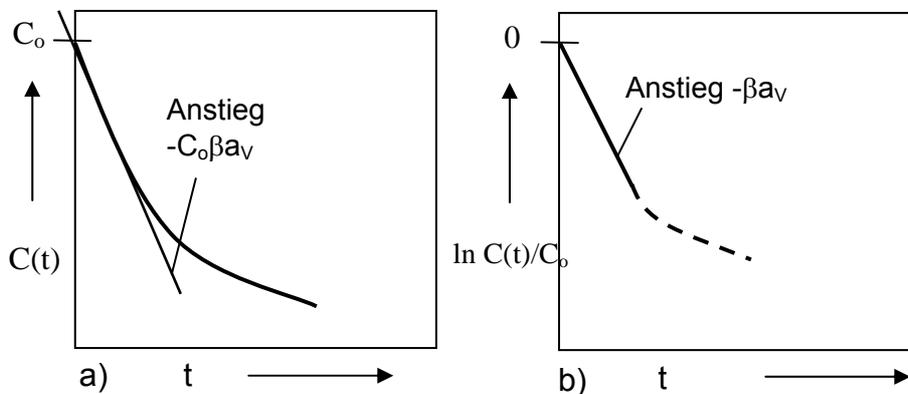


Abb. A8.2: Möglichkeiten der Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten β aus dem Anfangsabschnitt der kinetischen Kurve [91].

A8.3. Beschreibung der Partikeldiffusion

Der weitaus grössere Oberflächenanteil eines Adsorbenskorns befindet sich im Inneren des Korns. Die mit Lösung gefüllten Poren (Abb. A8.3) ermöglichen den Ionen die Diffusion ins Poreninnere. Dieser Effekt hat einen bedeutenden Einfluss auf die Kinetik der Sorption [85;91].

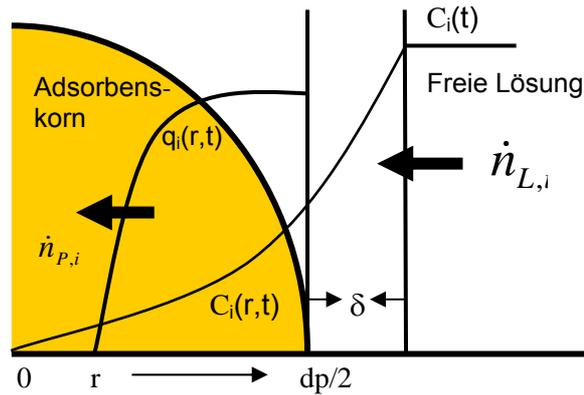


Abb. A8.3: Konzentrations- und Beladungsprofil bei Partikeldiffusion [85].

Die Beschreibung der Diffusion von Ionen im Partikelinneren erfolgt ebenfalls unter Anwendung des ersten Fickschen Gesetzes (Gleichung (4.27)). Als Ergebnis der Bilanzierung der resultierenden Stoffströme innerhalb eines sphärischen Partikels ergibt sich das 2. Fick'sche Gesetz für Partikeldiffusion in folgender Form [85;91]:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_{p,i} \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (\text{A8.6})$$

Als Lösung von Gleichung (A8.6) für eine ideal durchmischte Lösung eines endlichen Volumens wird in der Literatur angegeben [91]:

$$y = \frac{q(t)}{q_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha+1)\exp\left(-\frac{D_{p,i}q_n^2 t}{d^2}\right)}{9+9\alpha+q_n^2\alpha^2} \quad (\text{A8.7})$$

mit q_n als die n-te (von Null verschiedene) positive Lösung der Gleichung:

$$\tan q_n = \frac{3q_n}{3+\alpha q_n^2} \quad (\text{A8.8})$$

Darin ist α das Verteilungskoeffizient zwischen Harzphase und Lösungsvolumen:

$$\alpha = \frac{mq_\infty}{VC_o} \quad (\text{A8.9})$$

mit

m = Masse des Ionenaustauschers, g

V = Volumen der Lösung, l

q_∞ = unendlichen Beladung, mmol/g

C_o = Anfangskonzentration, mmol/l

Beide Gleichungen müssen simultan gelöst werden. Für die vorliegende Arbeit wurde dies mit dem Stoffwarepaket Mathcad bis zu einem Wert von $n=19$ durchgeführt.

Die $D_{p,i}$ (Partikeldiffusionskoeffizienten) wurden durch eine Regressionsrechnung bestimmt, bei der die Summe der Quadrate der Abweichungen (minimizing the sum of the square (MSR)) zwischen gemessenen und berechneten Daten einen Minimalwert dargestellt [92]:

$$MSR = \left[\frac{\sum_{i=1}^n [(y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{calc}})^2]}{n} \right]^{1/2} \quad (\text{A8.10})$$

mit n = Zahl von experimentellen Daten

Ein Mass für das Verhältnis zwischen dem inneren- und äusseren Transportwiderstand bietet die dimensionslose Biot-Zahl. Es gilt für das Porendiffusions-Modell [85;91]:

$$Bi_{P,i} = \frac{\beta_{L,i} \cdot d_p}{2 \cdot D_{p,i}} \quad (\text{A8.11})$$

Anhang 9

A9.1. Reaktionsgekoppelte Sorption

Wenn Ionen durch chemische Reaktionen weggefangen werden (Assoziation, Neutralisation, Komplexbildung) handelt es sich um eine Diffusion im „Senkenfeld“. Der so beschriebene Sorptionsmechanismus ist gekennzeichnet durch das Ausbilden einer Reaktionsfront, die von aussen nach innen wandert. Innerhalb der beladenen Zone existieren keine Beladungsgradienten. Dieses Verhalten lässt sich durch die Modellvorstellung des Shell-Core oder Shrinking Core-Mechanismus beschreiben. Hierbei ist die Sorption in drei Schritte unterteilt: Die Filmdiffusion aus der Flüssigkeit zur Partikeloberfläche, die Korndiffusion im Partikelinneren und die Reaktion mit den funktionellen Gruppen. Abbildung A9.1 zeigt schematisch den zeitlichen Ablauf der Beladung. Zum Zeitpunkt $t=0$ ist das Partikel unbeladen. Mit fortschreitender Zeit bewegt sich die Reaktionsfront in das Partikelinnere, wobei der Diffusionsweg immer länger wird.

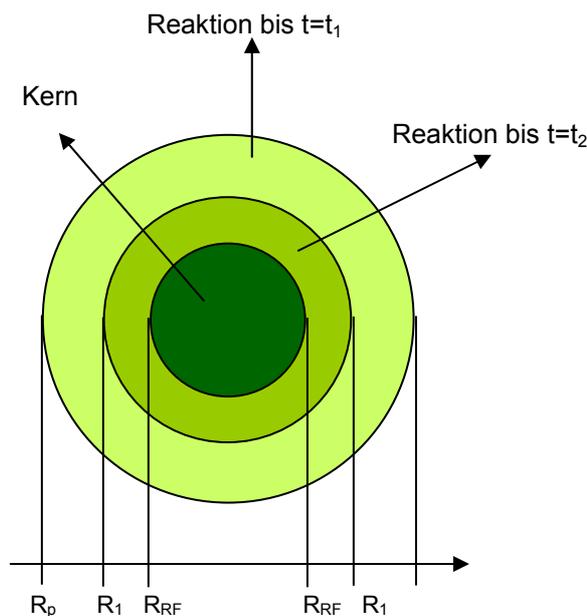


Abb. A9.1: Beladungsverlauf in einem Partikel nach dem Shell-Core-Modell.

Wie oben beschrieben hängt die Sorptionsgeschwindigkeit von den drei Prozessen ab. Nimmt man an, dass ein Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist, so können nach den unten aufgeführten, vereinfachenden Annahmen (mittels der Bilanzierung des sorbierten Ions) einfache, lineare Beziehungen hergeleitet werden, mit denen gezeigt werden kann, welcher der drei Einzelprozesse die Sorption bestimmt. Es gelten folgende Annahmen [93]:

1. der Sorptionsvorgang verläuft quasi-stationär
2. die Partikel sind sphärisch und uniform

3. die Diffusionskoeffizienten sind konstant und Konzentrationsunabhängig
4. die Konzentration C_A ist konstant (nicht für Batch Verfahren)
5. Temperatur und Druckeinflüsse werden vernachlässigt.

Die vollständige Herleitung wurde nach Gopala et. al [94:95] durchgeführt. Mit den Gleichungen A9.12, A9.21 und A9.27 können die Stoffübergangskoeffizient (β), die effektive Diffusionskoeffizient (\bar{D}_{eff}) und die chemische Reaktionskonstant (k) bzw. bestimmt werden.

Kontrolle durch Filmdiffusion

Die Herleitung der Gleichungen zur Bestimmung des geschwindigkeitbestimmenden Schrittes bei reaktionsgekoppelter Sorption basiert auf einer Bilanzierung einer Spezies A, die auf einem Partikel sorbiert wird.

Für die pro Zeiteinheit in einem Austauscherpartikel mit dem Radius r_p nach dem Shell-Core-Mechanismus sorbierte Menge an Ionen A gilt:

$$\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r_p^2 \frac{D}{\delta} (C_A - C_{A,RF}) \quad (A9.1)$$

mit C_A = Konzentration des Ions A in der Lösung

$C_{A,RF}$ = Konzentration des Ions A an der Reaktionsfront (RF)

Wenn die Ionen im Austauscher irreversibel und sehr schnell gebunden werden, ist die Konzentration von A an der Reaktionsfront praktisch gleich Null.

$$C_{A,RF} \approx 0 \quad (A9.2)$$

Die Menge der für die Sorption bei der jeweiligen Konzentration an A maximal zur Verfügung stehenden Sorptionsplätze $Q_A(r_{RF})$ in einem Austauscherpartikel berechnet sich aus dem Volumen eines Partikels und der Kapazität $q_{A,max}$ des Austauschers nach:

$$Q_A = \frac{4}{3} \pi r_{RF}^3 \cdot q_{A,max} \cdot \rho_p \quad (A9.3)$$

Aus der Bilanz für ein einzelnes Austauscherkorn ergibt sich

$$\frac{dN_A}{dt} = - \frac{dQ_A}{dt} \quad (A9.4)$$

Somit wird Gleichung (A9.1) zu:

$$\frac{dQ_A}{dt} = -4\pi r_{RF}^2 q_{A,max} \cdot \rho_p \frac{dr_{RF}}{dt} \quad (A9.5)$$

Aus Gleichungen (A9.1) und (A9.5)

$$- \frac{q_{A,max} \cdot \rho_p}{r_p^2} r_{RF}^2 \frac{dr_{RF}}{dt} = \frac{D}{\delta} C_A \quad (A9.6)$$

Für Batch-Verfahren ist C_A abhängig von der Zeit t und ist experimentell bestimmbar. Integration von $t=0$ bis $t=t$ mit den Randbedingungen $r_{RF}(t=0) = r_p$ führt zu:

$$-\frac{q_{A,\max} \cdot \rho_p}{r_p^2} \int_{r_p}^{r_{RF}} r_{RF}^2 dr_{RF} = \frac{D}{\delta} \int_0^t C_A dt \quad (\text{A9.7})$$

oder

$$\int_0^t C_A dt = \frac{q_{A,\max} r_p \delta \rho_p}{3 \cdot D} \left[1 - \left(\frac{r_{RF}}{r_p} \right)^3 \right] \quad (\text{A9.8})$$

Für den Fall der kompletten Beladung eines Austauscherpartikels bei $t=\tau$ und $r_{RF}(t=\tau)=0$ wird Gleichung (A9.8) zu:

$$\int_0^\tau C_A dt = \frac{q_{A,\max} r_p \delta \rho_p}{3 \cdot D} \quad (\text{A9.9})$$

Für die normierte Beladung des Partikels y_A in Abhängigkeit vom Radius der Reaktionsfront gilt die Beziehung

$$F(y_A) = 1 - \left(\frac{r_{RF}}{r_p} \right)^3 \quad (\text{A9.10})$$

dann

$$\frac{\int_0^t C_A dt}{\int_0^\infty C_A dt} = \left[1 - \left(\frac{r_{RF}}{r_p} \right)^3 \right] = F(y_A)_F \quad (\text{A9.11})$$

Zusammen mit Gleichung (A9.9), (A9.10) und (A9.11) erhält man so:

$$F(y_A)_F = \frac{3 \cdot D}{q_{A,\max} r_p \delta \rho_p} \int_0^t C_A dt \quad (\text{A9.12})$$

C_A = Konzentration in der Lösung des Anions A (A = Se(IV), Se(VI), Sb(III), Sb(V), Cl⁻ oder NO₃⁻)

Im Falle eines filmdiffusionskontrollierten Shell-Core-Verhaltens hängt die normierte Beladung also linear von der Beladungszeit ab. Wird $F(y_A)_F$ über $\int C_A dt$ aufgetragen, so kann aus der Steigung der effektive Stoffübergangskoeffizient berechnet werden.

Kontrolle durch Partikeldiffusion

Zur Vereinfachung der mathematischen Behandlung des partikeldiffusionskontrollierten Shell-Core-Mechanismus wird die Partikeldiffusion als quasistationär angesehen. Hierbei wird angenommen, dass die Bewegung der Reaktionsfront sehr viel langsamer ist als die Diffusion durch die beladene äussere Schicht.

Die pro Zeiteinheit in einem Partikel sorbierte Menge an Ionen A ist somit definiert durch

$$\frac{dN_A}{dt} = -4\pi r_{RF}^2 J_A \Big|_r = const \quad (A9.13)$$

Hierbei gilt $r_{RF} \leq r \leq r_P$. Der diffusive Stoffstrom von A wird durch das 1. Ficksche Gesetz definiert:

$$J_A = -\bar{D}_{eff} \frac{d\bar{C}_A}{dr_{RF}} \quad (A9.14)$$

Aus Gleichung (A9.13) und (A9.14) ergibt sich so:

$$\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r_{RF}^2 \bar{D}_{eff} \frac{d\bar{C}_A}{dr_{RF}} = const \quad (A9.15)$$

Bei der Integration von Gleichung (A9.15) innerhalb der Integrationsgrenzen von $r=r_P$ bis $r=r_{RF}$ gelten für C_A die Randbedingungen $\bar{C}_A(r=r_P) = C_A$ und $\bar{C}_A(r=r_{RF}) = 0$

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{4\pi \bar{D}_{eff} C_A}{\left(\frac{1}{r_{RF}} - \frac{1}{r_P} \right)} \quad (A9.16)$$

Gleichung beschreibt den Stoffstrom von A für jeden Zeitpunkt t im quasistationären Zustand. Der Stoffstrom dN_A/dt ist jedoch nur für kurze Zeiträume konstant und wird mit abnehmendem Radius der Reaktionsfront kleiner.

Aus der Differenzierung der Mengenbilanz für ein Partikel aus den Gleichung (A9.3) und (A9.4) nach dt folgt:

$$\frac{dN_A}{dt} = -4\pi q_{A,max} \rho_P r_{RF}^2 \frac{dr_{RF}}{dt} \quad (A9.17)$$

Zusammen mit Gleichung (A9.16) ergibt sich

$$-q_{A,max} \rho_P r_{RF}^2 \frac{dr_{RF}}{dt} \left(\frac{1}{r_{RF}} - \frac{1}{r_P} \right) = \bar{D}_{eff} C_A \quad (A9.18)$$

und weiter

$$-q_{A,max} \rho_P \int_{r_P}^{r_{RF}} \left(\frac{1}{r_{RF}} - \frac{1}{r_P} \right) r_{RF}^2 dr_{RF} = \bar{D}_{eff} \int_0^t C_A dt \quad (A9.19)$$

Die Integration der linken Seite der Gleichung liefert dann die Beziehung

$$F(y_A)_P = \left[1 - 3 \left(\frac{r_{RF}}{r_P} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_{RF}}{r_P} \right)^3 \right] = \frac{6\bar{D}_{eff}}{q_{A,max} \rho_P r_P^2} \int_0^t C_A dt \quad (A9.20)$$

Durch Einführung der dimensionslosen Beladung y_A nach Gleichung (A9.10) ergibt sich:

$$F(y_A)_P \left[= 1 - 3(1 - y_A)^{2/3} + 2(1 - y_A) \right] = \frac{6\bar{D}_{eff}}{q_{A,max} \rho_P r_P^2} \int_0^t C_A dt \quad (A9.21)$$

Wird die Beladung des Austauschers in Form der linken Seite von Gleichung über der Zeit $\int C_A dt$ aufgetragen, so ergibt sich im Falle der partikeldiffusionskontrollierten Sorption ein linearer Verlauf aus dessen Steigung der effektive Partikeldiffusionskoeffizient berechnet werden kann.

Kontrolle durch Chemische Reaktion

Die pro Zeiteinheit an der Reaktionsfront sorbierte Menge an Ionen A wird durch eine chemische Reaktion erster Ordnung beschrieben [86;93;95]:

$$\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r_{RF}^2 k C_{A,RF} \quad (A9.22)$$

Die Konzentration der Spezies A an der Reaktionsfront ist gleich der Konzentration in der freien Lösung:

$$C_{A,RF} = C_A \quad (A9.23)$$

Durch Verknüpfung mit den Bilanzgleichungen (A9.3) und (A9.4) ergibt sich

$$k C_A = -q_{A,max} \rho_P \frac{dr_{RF}}{dt} \quad (A9.24)$$

Die Integration mit den vorher genannten Integrationsgrenzen liefert:

$$k \int_0^t C_A dt = q_{A,max} \rho_P (r_P - r_{RF}) \quad (A9.25)$$

Und durch Einführung der dimensionslosen Beladung (A9.10)

$$\frac{k}{q_{A,max} \rho_P r_P} \int_0^t C_A dt = \left[1 - (1 - y_A)^{1/3} \right] = F(y_A)_C \quad (A9.26)$$

$$\boxed{F(y_A)_C = \left(1 - (1 - y_A)^{1/3} \right) = \frac{k}{q_{A,max} \rho_P r_P} \cdot \int_0^t C_A dt} \quad (A9.27)$$

Die drei Bestimmungsgleichungen A9.12, A9.21 und A9.27 sind linear in der Auftragung des

Ausdrucks auf der linken Seite gegen $\int_0^t C_A dt$. Trägt man jeweils die linke Seite als Funktion

der Zeit auf, so kann aus der Steigung der Geraden der effektive Diffusionskoeffizient bzw. die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion ermittelt werden. Abb. A9.2 zeigt die Auswertung für den Fall der Filmdiffusion.

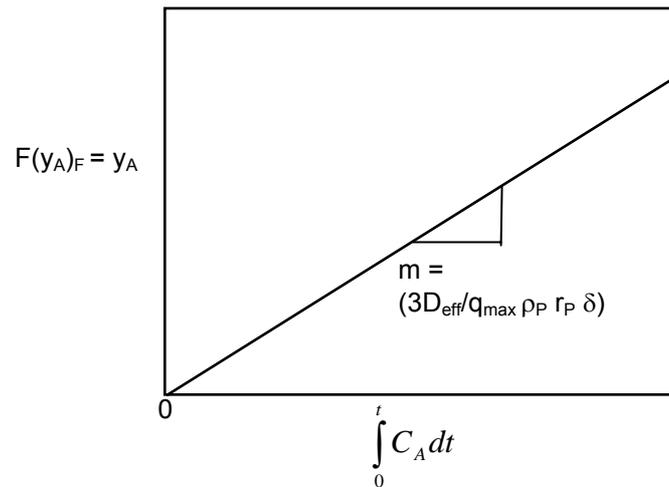


Abb. A9.2: Ermittlung des effektiven Diffusionskoeffizienten bei Kontrolle durch Filmdiffusion nach dem Shell-Core-Modell.

Helfferich et al. haben diese Modellvorstellung analysiert und mit anderen Ansätzen verglichen [96:97]. Das Shell-Core-Modell gilt zwar nicht allgemein für alle Ionenaustauschvorgänge, zu den Fällen, bei denen die Gültigkeit gezeigt wurde, gehören jedoch Sorptionsvorgänge mit chemischer Reaktion an schwach basische Anionenaustauscher. Experimentelle Resultate von Versuchen zur Sorptionskinetik mit schwach basischen Austauschern bestätigen dies [86].

Anhang 10

A10.1. Auswertung der kinetischen Daten der Sorption des Systems Sb(III)/Cl⁻ an DUOLITE A7

A10.1.1. Auswertungen mittels der gewöhnlichen Ansätze für Filmdiffusion und Partikeldiffusion

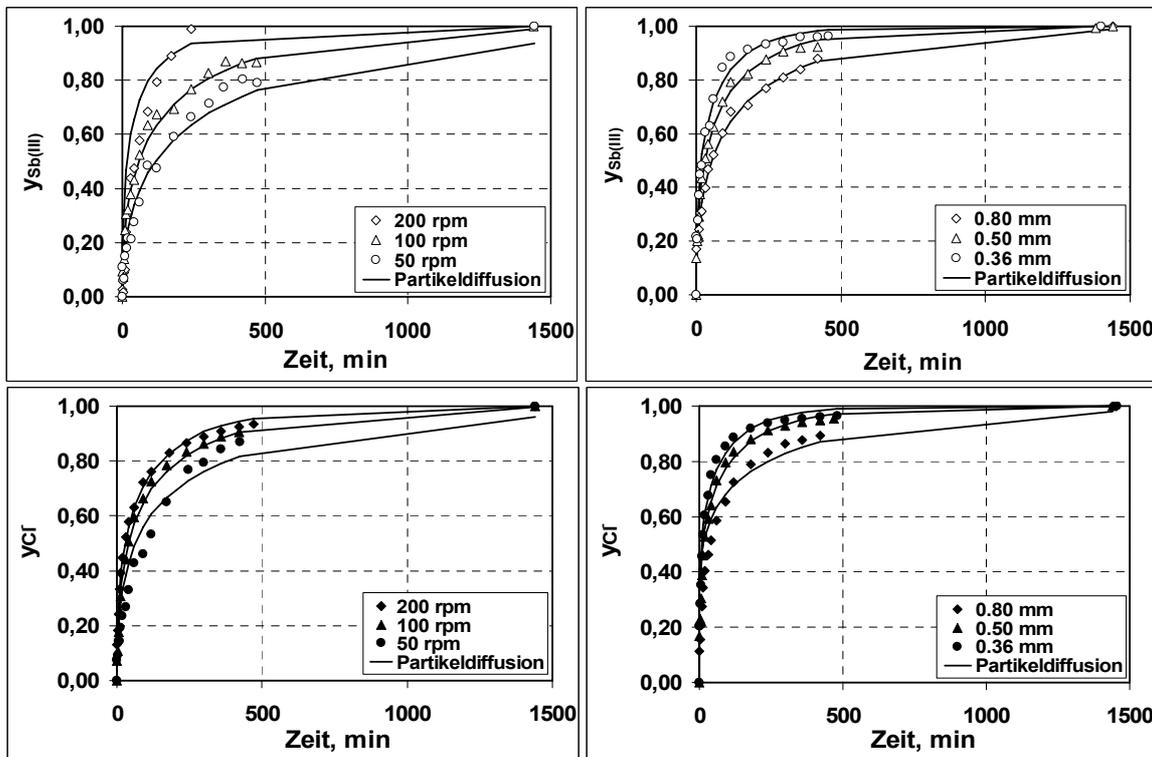


Abb. A10.1: Bestimmung der intrapartikulären Diffusionskoeffizienten (D_{pi}) durch Anpassung des Partikeldiffusionsansatzes an die experimentellen Daten für das System Sb(III)/Cl⁻ bei verschiedenen Rührerdrehzahlen.

Abb. A10.2: Bestimmung der intrapartikulären Diffusionskoeffizienten (D_{pi}) durch Anpassung des Partikeldiffusionsansatzes an die experimentellen Daten für das System Sb(III)/Cl⁻ bei verschiedenen Partikelgrößen.

Tabelle A10.1: Ergebnisse der Auswertung der Versuche zur Kinetik des Systems Sb(III)/Cl⁻ an DUOLITE A7 mittels der gewöhnlichen Ansätze für Filmdiffusion und Partikeldiffusion

Anion	Partikelgrösse (mm)	rpm	Zeitbereich der Linearisierung (min)	$\beta_i \cdot 10^{-03}$ (m min ⁻¹)	R ²	$D_{pi} \cdot 10^{-08}$ (m ² min ⁻¹)	MSR	Bi
Sb(III) Cl ⁻	0.80	200	0-14	4,74	0,9442	1,89	0,1711	100,32
			0-14	1,53	0,8265	1,37	0,0140	44,83
Sb(III) Cl ⁻	0.80	100	0-60	1,31	0,9584	0,98	0,0283	53,52
			0-14	1,07	0,9174	0,95	0,0312	45,01
Sb(III) Cl ⁻	0.80	50	0-420	0,20	0,9298	0,51	0,0455	15,69
			0-14	0,23	0,8051	0,24	0,0753	37,99
Sb(III) Cl ⁻	0.50	200	0-120	0,43	0,7982	0,74	0,0144	14,28
			0-14	1,17	0,7719	0,62	0,0600	47,25
Sb(III) Cl ⁻	0.36	200	0-120	0,42	0,8760	0,61	0,0286	12,42
			0-14	1,01	0,7750	0,45	0,0588	40,40

¹ Zeitbereich der Linearisierung für die Bestimmung von β_i

A10.2.2. Auswertungen mit Hilfe des Shrinking-Core-Ansatzes

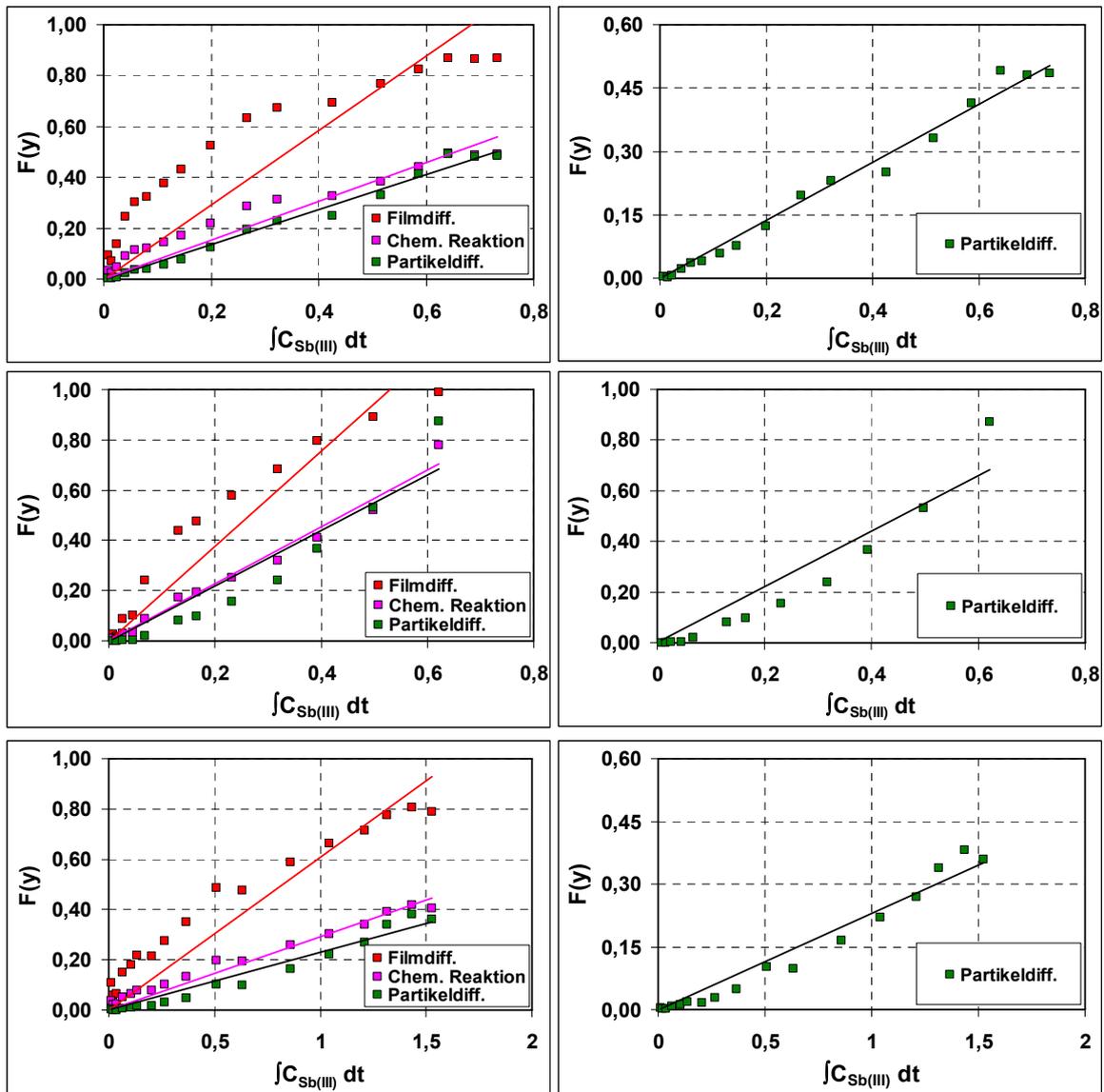


Abb. A10.3: Auftragung nach dem Shrinking-Core-Modell für die Sorption von Sb(III) (aus dem System Sb(III)/Cl) bei verschiedenen Rührerdrehzahlen (200, 100 und 50 rpm bzw.) an DUOLITE A7.

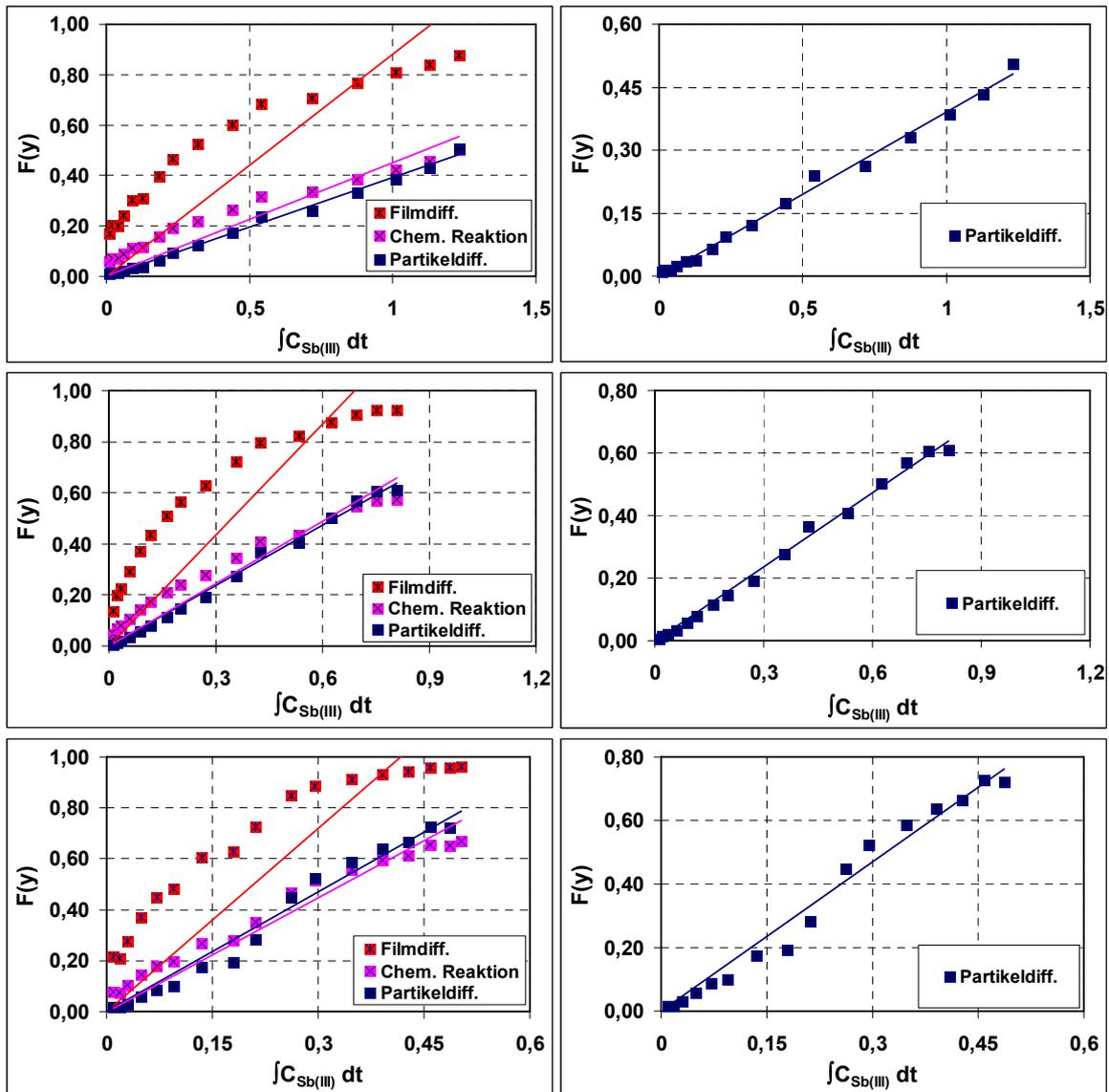


Abb. A10.4: Auftragung nach dem Shrinking-Core-Modell für die Sorption von Sb(III) (aus dem System Sb(III)/Cl⁻) bei verschiedenen Partikelgrößen (0.80, 0.50 und 0.36 mm bzw.) an DUOLITE A7.

Tabelle A10.2: Ergebnisse der Auswertung der Kinetikversuche des Systems Sb(III)/Cl⁻ für Partikeldiffusion nach dem Shrinking-Core-Modell an DUOLITE A7

Lineare Regression Partikeldiffusion					
Anion	Partikelgrösse (mm)	rpm	m	R ²	$\bar{D}_{eff} \cdot 10^{-08}$ m ² min ⁻¹
Sb(III) Cl ⁻	0.80	200	0,6859	0,9875	3,22
			0,0012	0,9725	3,35
Sb(III) Cl ⁻	0.80	100	1,0965	0,9027	3,91
			0,0010	0,9886	2,71
Sb(III) Cl ⁻	0.80	50	0,2707	0,9622	1,73
			0,0005	0,9889	0,85
Sb(III) Cl ⁻	0.50	200	0,7882	0,9947	2,35
			0,0008	0,9912	0,87
Sb(III) Cl ⁻	0.36	200	1,5645	0,9786	2,16
			0,0003	0,9813	0,17

A10.2. Auswertung der kinetischen Daten der Sorption des Systems $\text{Sb(V)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ an DUOLITE A7

A10.2.1. Auswertungen mittels der gewöhnlichen Ansätze für Filmdiffusion und Partikeldiffusion

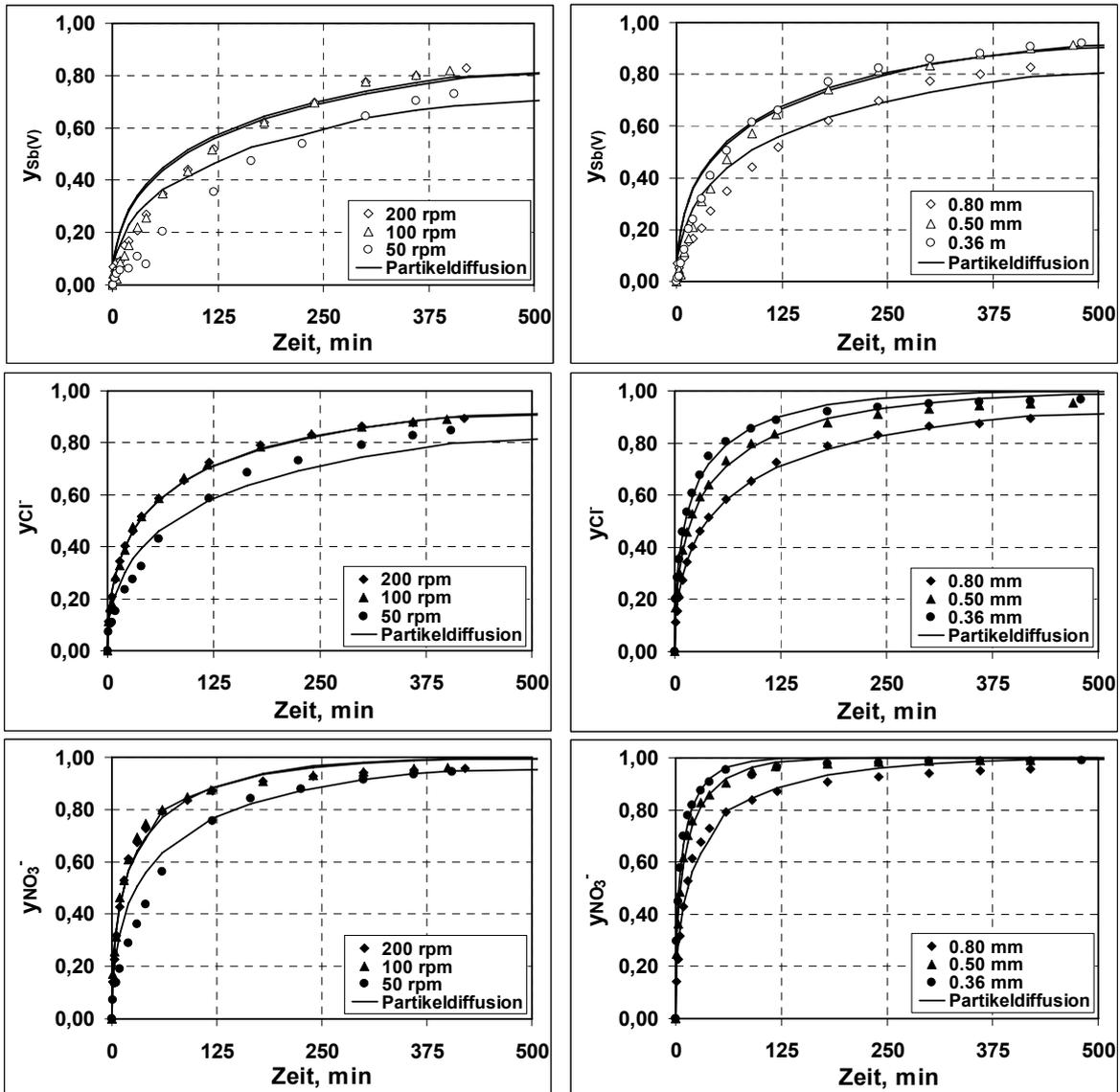


Abb. A10.5: Bestimmung der intrapartikulären Diffusionskoeffizienten (D_{pi}) durch Anpassung des Partikeldiffusionsansatzes an die Experimentellen Daten für das System $\text{Sb(V)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ bei verschiedenen Rührerdrehzahlen.

Abb. A10.6: Bestimmung der intrapartikulären Diffusionskoeffizienten (D_{pi}) durch Anpassung des Partikeldiffusionsansatzes an die Experimentellen Daten für das System $\text{Sb(V)/Cl}^-/\text{NO}_3^-$ bei verschiedenen Partikelgrößen.

Tabelle A10.3: Ergebnisse der Auswertung der Versuche zur Kinetik des Systems Sb(V)/Cl⁻/NO₃⁻ an DUOLITE A7 mittels der gewöhnlichen Ansätze für Filmdiffusion und Partikeldiffusion

Anion	Partikelgrösse (mm)	rpm	Zeitbereich der Linearisierung ¹ (min)	$\beta_i \cdot 10^{-03}$ (m min ⁻¹)	R ²	$D_{pi} \cdot 10^{-08}$ (m ² min ⁻¹)	MSR	Bi
Sb(V) Cl ⁻ NO ₃ ⁻	0.80	200	0-420	0,17	0,9400	0,60	0,0735	12,43
			0-14	1,07	0,8253	0,80	0,0138	53,83
			0-14	2,50	0,9207	3,49	0,0349	28,68
Sb(V) Cl ⁻ NO ₃ ⁻	0.80	100	0-400	0,19	0,9536	0,64	0,0893	11,93
			0-14	1,02	0,7959	0,77	0,0166	53,18
			0-14	2,62	0,8739	3,70	0,0334	28,35
Sb(V) Cl ⁻ NO ₃ ⁻	0.80	50	0-400	0,14	0,9907	0,34	0,1145	16,68
			0-165	0,23	0,8904	0,45	0,0522	20,60
			0-165	0,48	0,9550	1,86	0,0844	10,41
Sb(V) Cl ⁻ NO ₃ ⁻	0.50	200	0-180	0,24	0,9523	0,44	0,0882	13,67
			0-14	1,17	0,7717	0,84	0,0169	34,87
			0-14	2,70	0,8771	3,87	0,0224	17,45
Sb(V) Cl ⁻ NO ₃ ⁻	0.36	200	0-180	0,19	0,9406	0,24	0,0782	14,06
			0-14	1,01	0,7650	0,66	0,0222	27,61
			0-14	2,39	0,8446	3,00	0,0260	14,35

¹ Zeitbereich der Linearisierung für die Bestimmung von β_i

A10.1.2. Auswertungen mit Hilfe des Shrinking-Core-Ansatzes

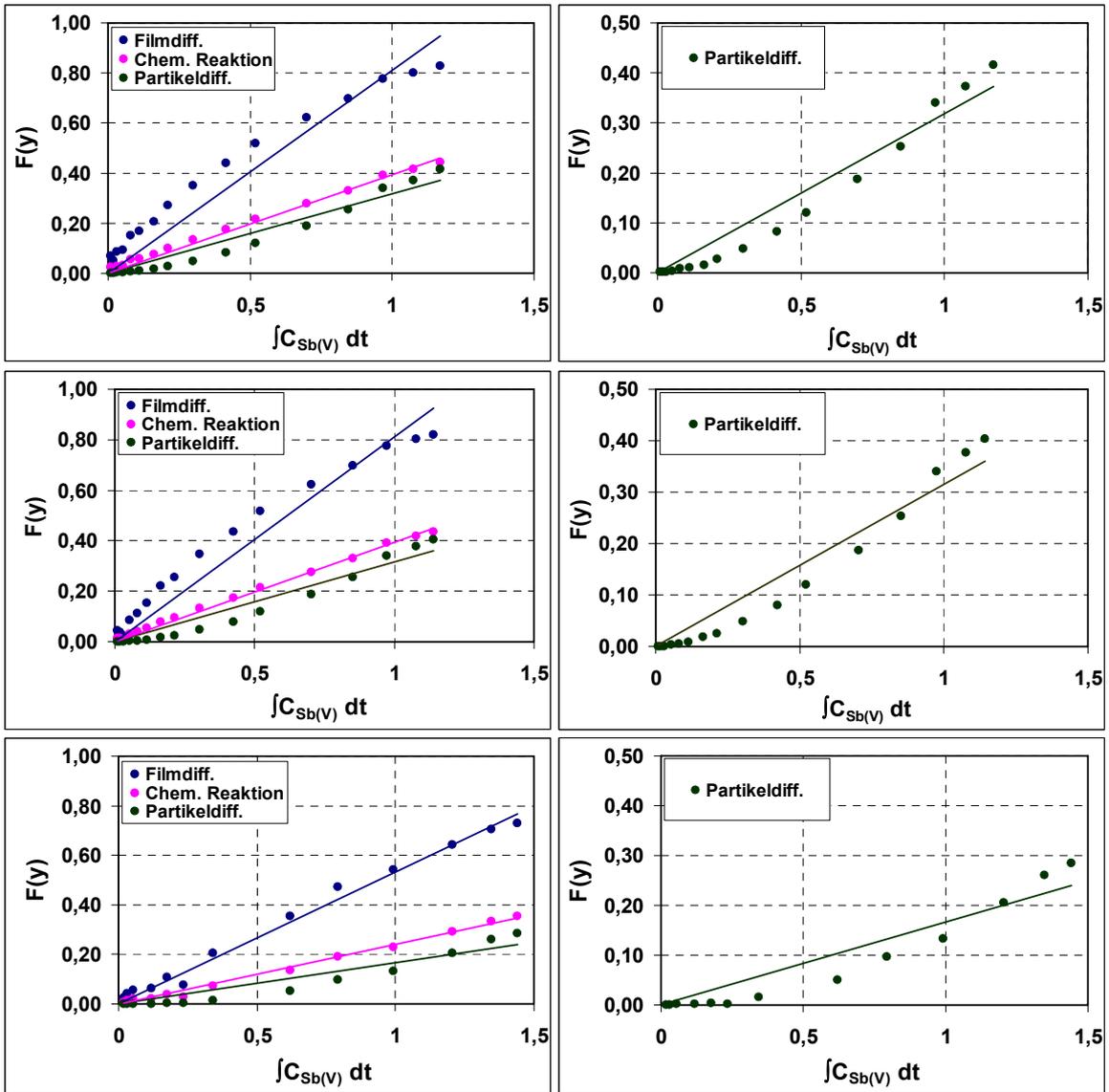


Abb. A10.7: Auftragung nach dem Shrinking-Core-Modell für die Sorption von Sb(V) (aus dem System Sb(V)/Cl⁻/NO₃⁻) bei verschiedenen Rührerdrehzahlen (200, 100 und 50 rpm bzw.) an DUOLITE A7.

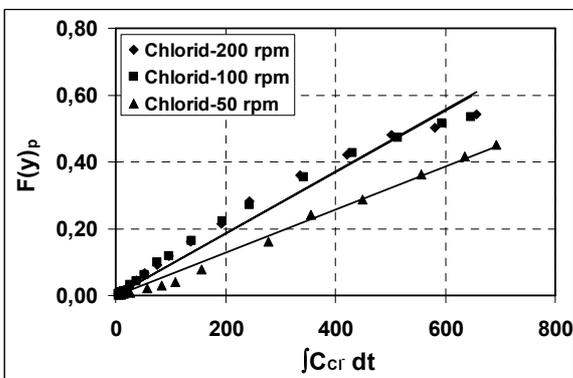


Abb. A10.8: Auftragung für Partikeldiffusion nach dem Shrinking-Core-Modell für Cl⁻ (aus dem System Sb(V)/Cl⁻/NO₃⁻) bei verschiedenen Rührerdrehzahlen an DUOLITE A7.

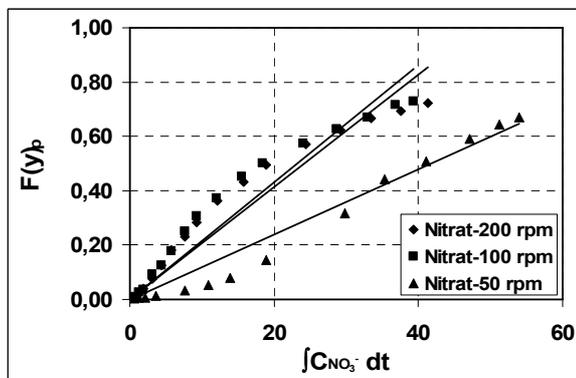


Abb. A10.9: Auftragung für Partikeldiffusion nach dem Shrinking-Core-Modell für NO₃⁻ (aus dem System Sb(V)/Cl⁻/NO₃⁻) bei verschiedenen Rührerdrehzahlen an DUOLITE A7.

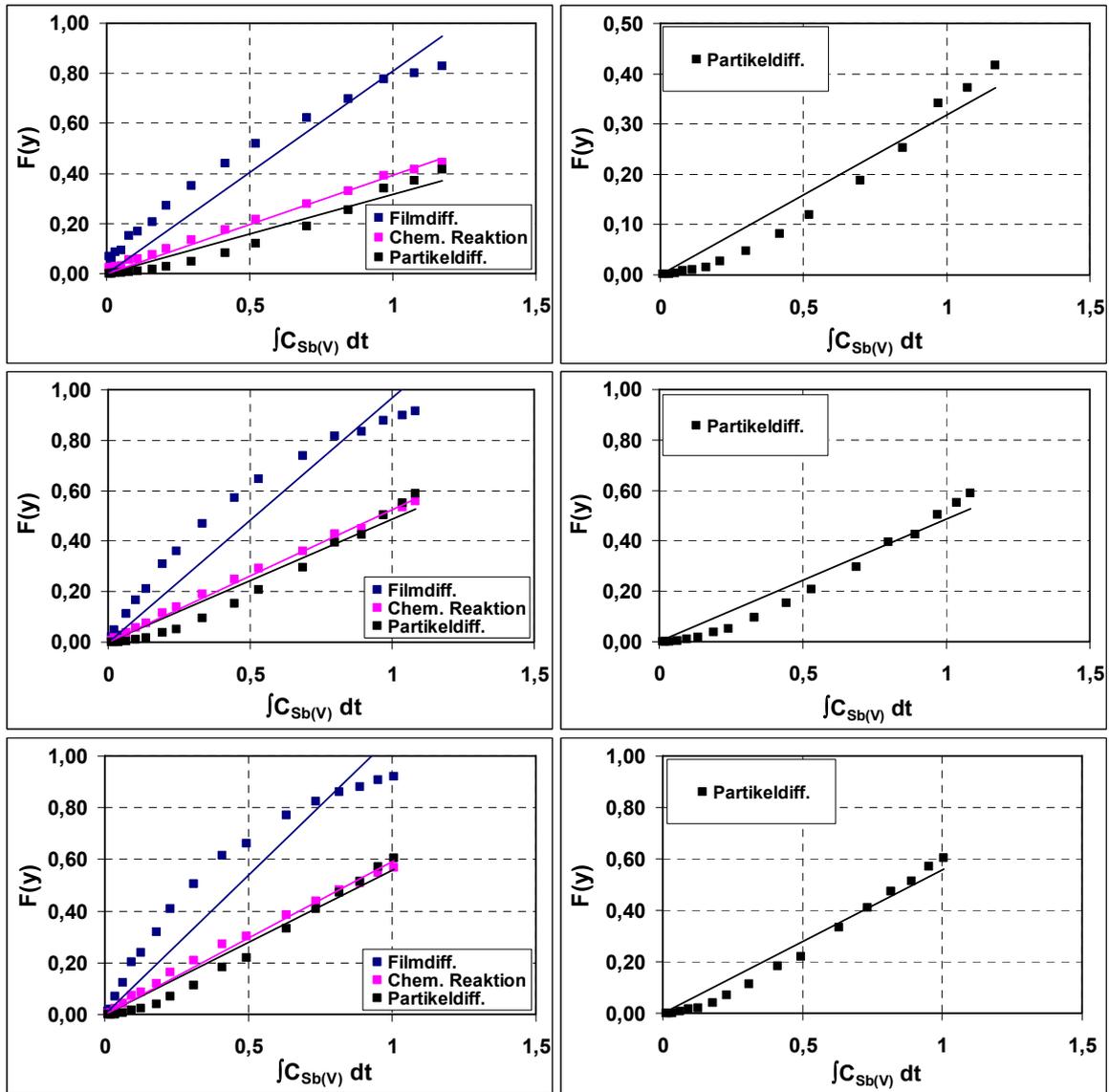


Abb. A10.10: Auftragung nach dem Shrinking-Core-Modell für Sb(V) (aus dem System Sb(V)/Cl⁻/NO₃⁻) bei verschiedenen Partikelgrößen (0.80, 0.50 und 0.36 mm bzw.) an DUOLITE A7.

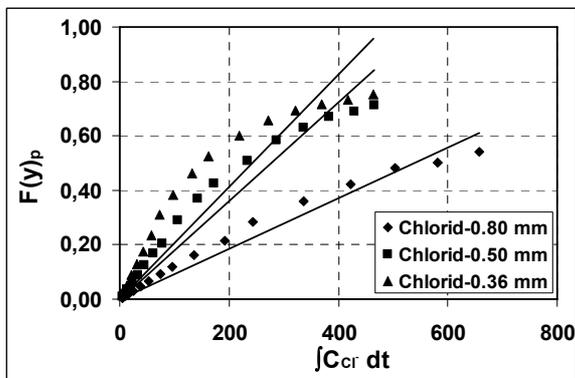


Abb. A10.11: Auftragung nach dem Partikeldiffusion-Modell (Shrinking-Core-Modell) für Cl⁻ (aus dem System Sb(V)/Cl⁻/NO₃⁻) bei verschiedenen Partikelgrößen an DUOLITE A7.

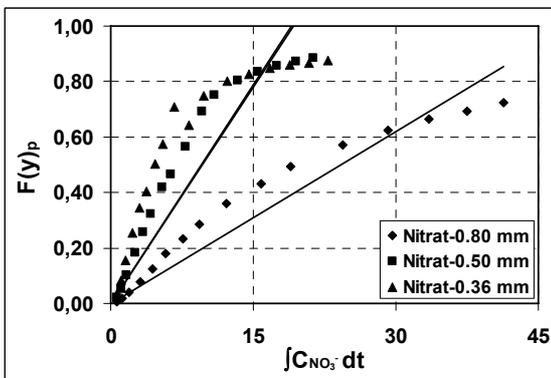


Abb. A10.12: Auftragung nach dem Partikeldiffusion-Modell (Shrinking-Core-Modell) für NO₃⁻ (aus dem System Sb(V)/Cl⁻/NO₃⁻) bei verschiedenen Partikelgrößen an DUOLITE A7.

Tabelle A10.4: Ergebnisse der Auswertung der Kinetikversuche des Systems Sb(V)/Cl⁻/NO₃⁻ für Partikeldiffusion nach dem Shrinking-Core-Modell an DUOLITE A7

Lineare Regression Partikeldiffusion					
Anion	Partikel- grösse (mm)	rpm	m	R ²	$\bar{D}_{eff} \cdot 10^{-08}$ m ² min ⁻¹
Sb(V) Cl ⁻ NO ₃ ⁻	0.80	200	0,3181 0,0009 0,0206	0,9510 0,9703 0,9176	1,43 1,94 8,25
Sb(V) Cl ⁻ NO ₃ ⁻	0.80	100	0,3159 0,0009 0,0215	0,9460 0,9745 0,9155	1,75 1,92 8,23
Sb(V) Cl ⁻ NO ₃ ⁻	0.80	50	0,1657 0,0006 0,0120	0,9066 0,9908 0,9623	0,93 1,40 5,03
Sb(V) Cl ⁻ NO ₃ ⁻	0.50	200	0,4867 0,0018 0,0526	0,9579 0,9234 0,8427	1,34 1,72 8,52
Sb(V) Cl ⁻ NO ₃ ⁻	0.36	200	0,5574 0,0021 0,0519	0,9687 0,7924 0,5104	0,76 1,05 4,50

A10.3. Auswertung der kinetischen Daten der Sorption des Systems $\text{Se(IV)}/\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$ an AMBERLITE IRA-67

A10.3.1. Auswertungen mittels der gewöhnlichen Ansätze für Filmdiffusion und Partikeldiffusion

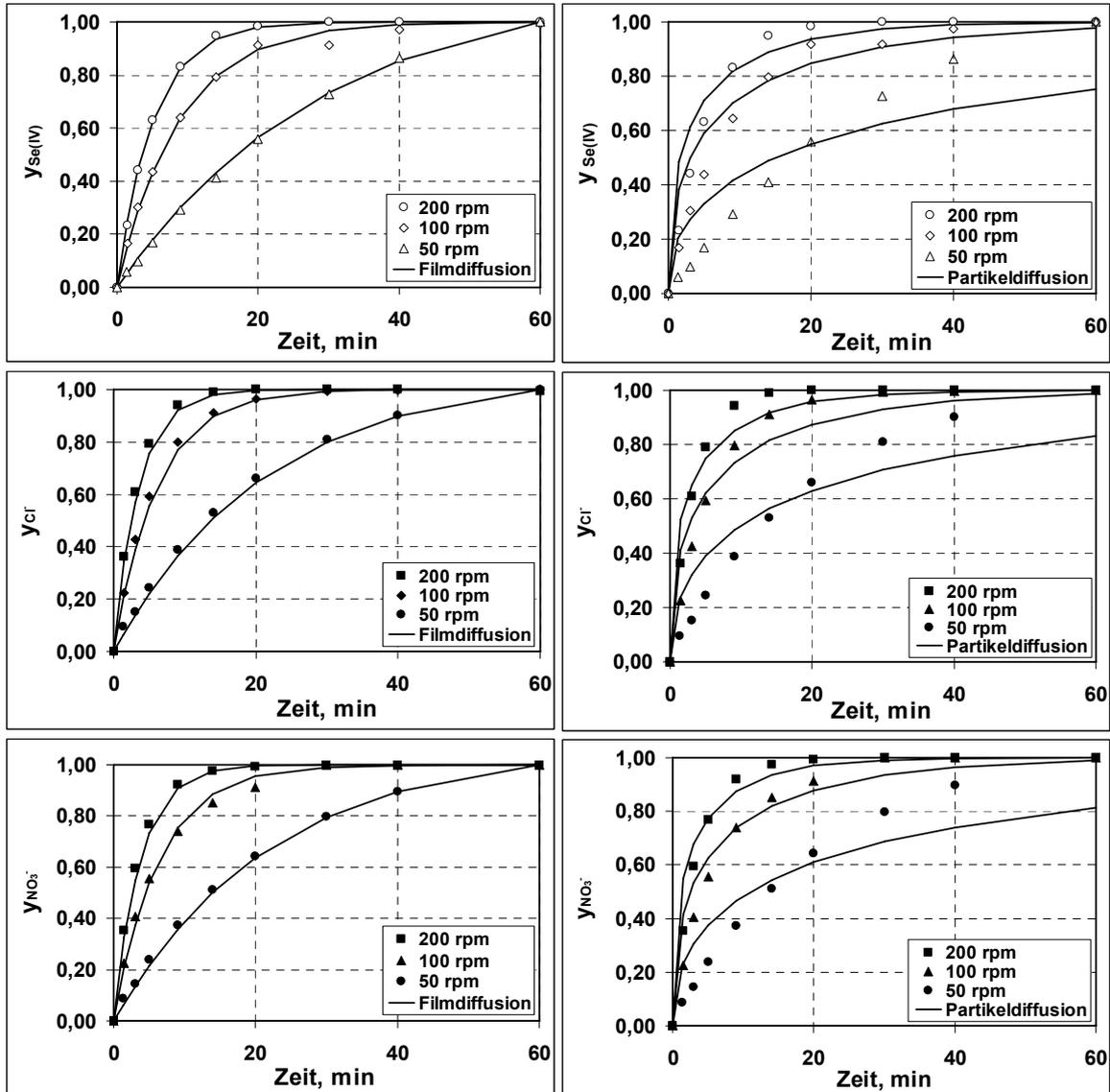


Abb. A10.13: Vergleich der experimentell und berechneter Daten nach dem gewöhnlichem Filmdiffusionsansatz für Se(IV) aus dem System $\text{Se(IV)}/\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$ bei verschiedenen Rührerdrehzahlen an AMBERLITE IRA-67.

Abb. A10.14: Bestimmung der intrapartikuläre Diffusionskoeffizienten (D_{pi}) durch Anpassung des Partikeldiffusionsansatzes an die experimentellen Daten für das System $\text{Se(IV)}/\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$ bei verschiedenen Rührerdrehzahlen an AMBERLITE IRA-67.

Tabelle A10.5: Ergebnisse der Auswertung der Versuche zur Kinetik des Systems Se(IV)/Cl⁻/NO₃⁻ an AMBERLITE IRA-67 mittels der gewöhnlichen Ansätze für Filmdiffusion und Partikeldiffusion

Anion	Partikelgrösse (mm)	rpm	Zeitbereich der Linearisierung ¹ (min)	$\beta_i \cdot 10^{-03}$ (m min ⁻¹)	R ²	D _{pi} 10 ⁻⁰⁸ (m ² min ⁻¹)	MSR	Bi
Se(IV) Cl ⁻ NO ₃ ⁻	0.80	200	0-40	6,08	0,9677	37,50	0,1086	6,48
			0-14	8,75	0,9614	42,84	0,0712	8,17
			0-14	8,23	0,9540	49,50	0,0746	6,65
Se(IV) Cl ⁻ NO ₃ ⁻	0.80	100	0-60	3,51	0,9604	20,00	0,1146	7,02
			0-20	5,07	0,9796	22,61	0,0905	8,97
			0-20	4,84	0,9770	24,80	0,0846	7,82
Se(IV) Cl ⁻ NO ₃ ⁻	0.80	50	0-60	1,07	0,9991	3,19	0,1519	13,41
			0-60	1,44	0,9983	5,36	0,1250	10,74
			0-60	1,40	0,9948	4,87	0,1264	11,51

¹ Zeitbereich der Linearisierung für die Berechnung von β_i

A10.4. Auswertung der kinetischen Daten der Sorption des Systems Se(VI)/Cl⁻/NO₃⁻-System an AMBERLITE IRA-67

A10.4.1. Auswertungen mittels der gewöhnlichen Ansätze für Filmdiffusion und Partikeldiffusion

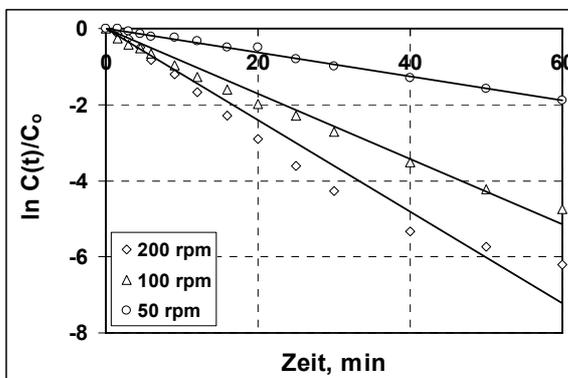


Abb. A10.15: Auftragung nach dem gewöhnlichem Filmdiffusionsansatz (Gl. A8.5) für Se(VI) aus dem System Se(VI)/Cl⁻/NO₃⁻ bei verschiedenen Rührerdrehzahlen an AMBERLITE IRA-67.

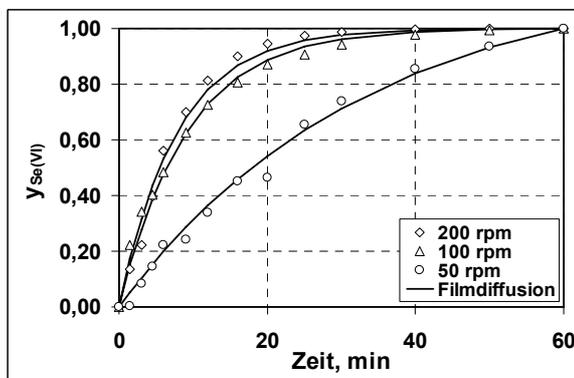


Abb. A10.16: Vergleich der experimentell und berechneter Daten nach dem gewöhnlichem Filmdiffusionsansatz für Se(VI) aus dem System Se(VI)/Cl⁻/NO₃⁻ bei verschiedenen Partikelgrösse an AMBERLITE IRA-67.

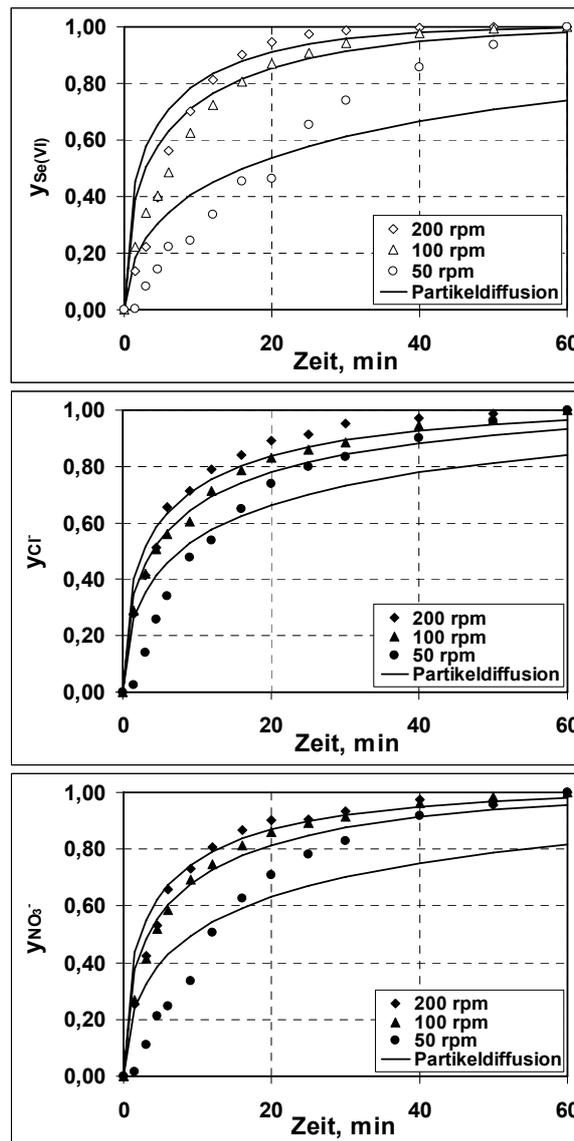


Abb. A10.17: Bestimmung der intrapartikulären Diffusionskoeffizienten (D_{pi}) durch Anpassung des Partikeldiffusionsansatzes an die experimentellen Daten, System Se(VI)/Cl⁻/NO₃⁻ bei verschiedenen Rührerdrehzahlen an AMBERLITE IRA-67.

Tabelle A10.6: Ergebnisse der Auswertung der Versuche zur Kinetik des Systems Se(VI)/Cl⁻/NO₃⁻ an AMBERLITE IRA-67 mittels der gewöhnlichen Ansätze für Filmdiffusion und Partikeldiffusion

Anion	Partikelgrösse (mm)	rpm	Zeitbereich der Linearisierung ¹ (min)	$\beta_i \cdot 10^{-03}$ (m min ⁻¹)	R ²	$D_{p,i} \cdot 10^{-08}$ (m ² min ⁻¹)	MSR	Bi
Se(VI) Cl ⁻ NO ₃ ⁻	0.80	200	0-60	3,74	0,9581	29,90	0,1584	5,00
			0-9	2,18	0,8824	7,49	0,0603	11,65
			0-9	2,34	0,9044	9,97	0,0691	9,39
Se(VI) Cl ⁻ NO ₃ ⁻	0.80	100	0-60	2,67	0,9832	20,90	0,0964	5,11
			0-9	1,81	0,7062	5,14	0,0452	14,10
			0-9	2,32	0,8838	7,97	0,0495	11,64
Se(VI) Cl ⁻ NO ₃ ⁻	0.80	50	0-60	0,98	0,9942	2,76	0,1592	14,17
			0-30	0,65	0,9217	1,93	0,1340	13,44
			0-30	0,71	0,9707	1,99	0,1556	14,17

¹ Zeitbereich der Linearisierung für die Bestimmung von β_i

A10.4.1. Auswertungen mit Hilfe des Shrinking-Core-Ansatzes

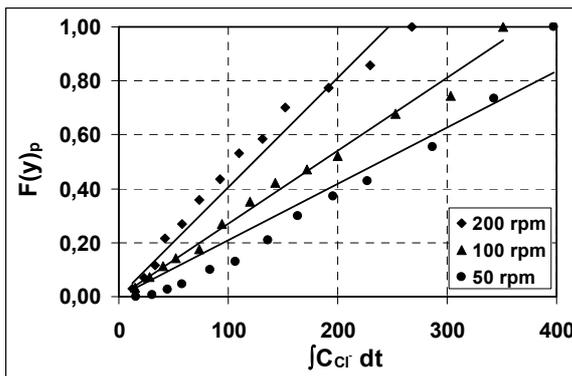


Abb. A10.18: Auftragung für Partikeldiffusion nach dem Shrinking-Core-Modell bei verschiedenen Rührerdrehzahlen für Cl⁻ aus Se(VI)/Cl⁻/NO₃⁻ an AMBERLITE IRA-67.

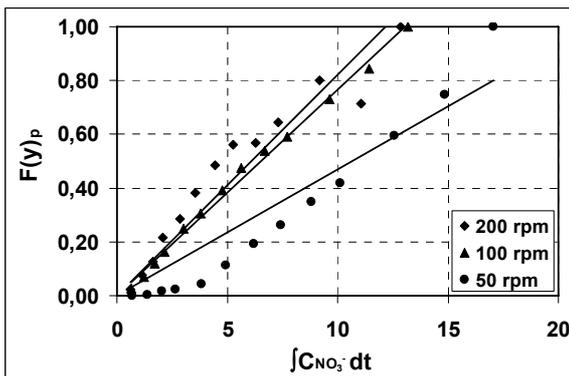


Abb. A10.19: Auftragung für Partikeldiffusion nach dem Shrinking-Core-Modell bei verschiedenen Rührerdrehzahlen für NO₃⁻ aus Se(VI)/Cl⁻/NO₃⁻ an AMBERLITE IRA-67.

Tabelle A10.7: Ergebnisse der Auswertung der Kinetikversuche des Systems Se(VI)/Cl⁻/NO₃⁻ für Partikeldiffusion nach dem Shrinking-Core-Modell an AMBERLITE IRA-67

Lineare Regression Partikeldiffusion					
Anion	Partikel- grösse (mm)	rpm	m	R ²	$\bar{D}_{eff} \cdot 10^{-08}$ m ² min ⁻¹
Se(VI)	0.80	200	8,1886	0,6819	58,50
Cl ⁻			0,0041	0,9641	13,10
NO ₃ ⁻			0,0820	0,9148	13,40
Se(VI)	0.80	100	6,2576	0,7593	43,70
Cl ⁻			0,0027	0,9890	10,40
NO ₃ ⁻			0,0767	0,9951	14,50
Se(VI)	0.80	50	1,6879	0,6577	10,70
Cl ⁻			0,0021	0,9391	6,64
NO ₃ ⁻			0,0471	0,9028	7,46

A10.5. Auswertung der kinetischen Daten der Sorption des Systems Sb(V)/Cl⁻/NO₃⁻ an AMBERLITE IRA-67

A10.5.1. Auswertungen mittels der gewöhnlichen Ansätze für Filmdiffusion und Partikeldiffusion

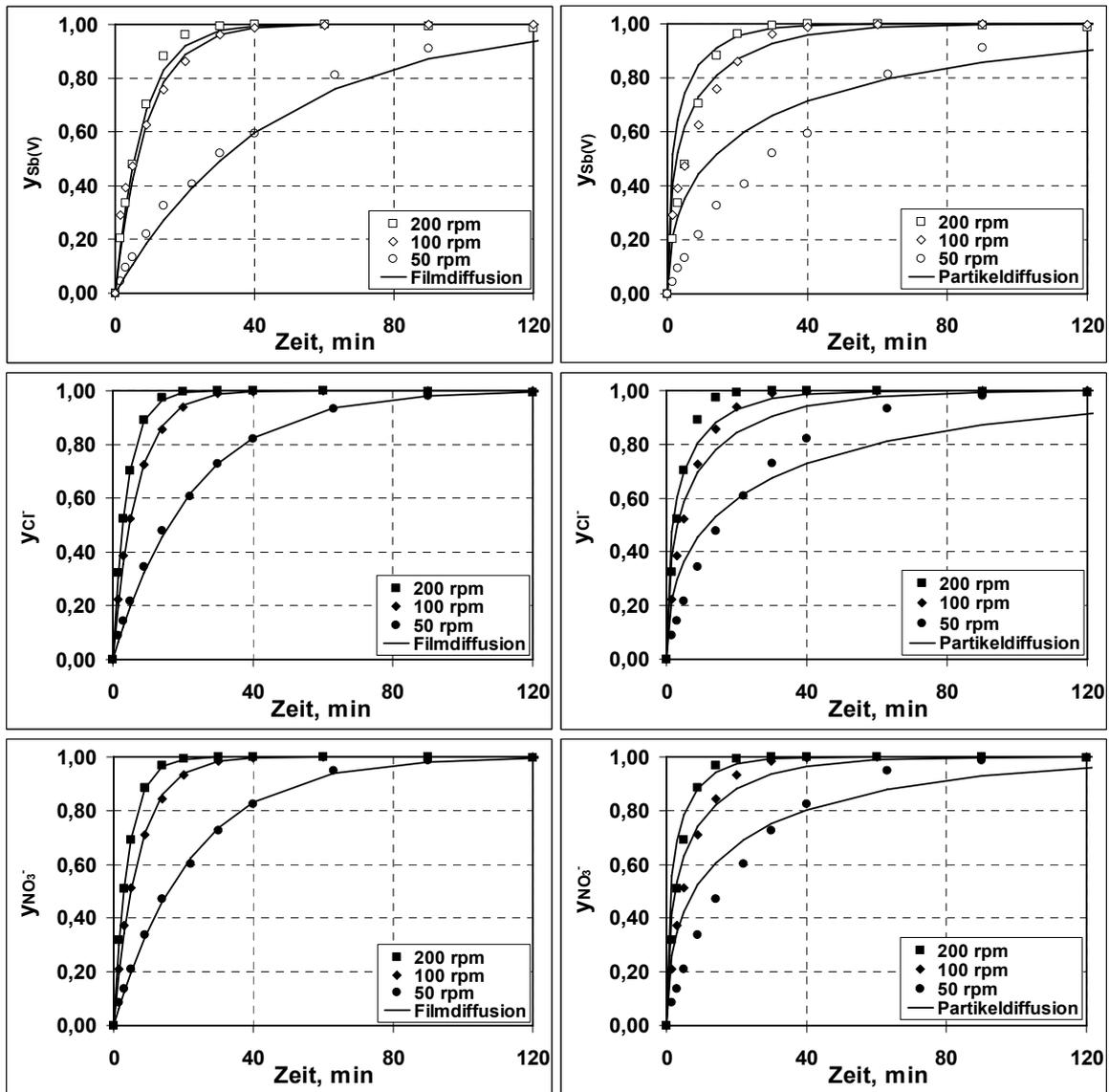


Abb. A10.20: Bestimmung der Stoffübergangskoeffizienten (β_i) durch Anpassung des Filmdiffusionsansatzes (Gl. A8.2) an die experimentellen Daten für das System Sb(V)/Cl⁻/NO₃⁻ bei verschiedenen Rührerdrehzahlen an AMBERLITE IRA-67.

Abb. A10.21: Bestimmung der intrapartikulären Diffusionskoeffizienten (D_{pi}) durch Anpassung des Partikeldiffusionsansatzes an die experimentellen Daten für das System Sb(V)/Cl⁻/NO₃⁻ bei verschiedenen Rührerdrehzahlen an AMBERLITE IRA-67.

Tabelle A10.8: Ergebnisse der Auswertung der Versuche zur Kinetik des Systems Sb(V)/Cl⁻/NO₃⁻ an AMBERLITE IRA-67 mittels der gewöhnlichen Ansätze für Filmdiffusion und Partikeldiffusion

Anion	Partikelgrösse (mm)	rpm	$\beta_i \cdot 10^{-03}$ (m min ⁻¹)	MSR	$D_{pi} \cdot 10^{-08}$ (m ² min ⁻¹)	MSR	Bi
Sb(V) Cl ⁻ NO ₃ ⁻	0.80	200	3,94	0,0265	41,90	0,1485	3,76
			7,54	0,0093	35,21	0,0625	8,57
			7,36	0,0074	55,90	0,0873	5,27
Sb(V) Cl ⁻ NO ₃ ⁻	0.80	100	3,42	0,0640	21,90	0,0716	6,25
			4,54	0,0162	19,55	0,0720	9,29
			4,36	0,0139	24,90	0,0839	7,00
Sb(V) Cl ⁻ NO ₃ ⁻	0.80	50	0,70	0,0306	4,44	0,1465	6,31
			1,35	0,0178	5,15	0,0971	10,48
			1,38	0,0128	7,89	0,1222	7,00

¹ β_i wurde durch Anpassung des Filmdiffusionsansatzes an den experimentellen Daten ermittelt

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Mercy Sughey Dzul Erosa
Geburtsdatum: 20. September 1976
Geburtsort: Valladolid, Yucatán
Nationalität: Mexikanisch
Familienstand: Verheiratet

Schulbildung

09/1982-06/1988 Colegio Hispano Mexicano (Grundschule)
09/1988-06/1991 Escuela Antonio Mediz Bolio (Gymnasium)
09/1991-06/1994 Escuela Preparatoria Felipe Carrillo Puerto (Gymnasium)

Hochschulausbildung

09/1994 – 02/1999 Hauptstudium Lebensmittelchemie an der Universität
Autónoma von Yucatán.
19. November 1999 Diplom, Note: Mención Honorífica
08/1999 – 07/2001 Magisterarbeit in der Wissenschaftler Chemie (Master in
Science in Chemistry) Universität von Guanajuato
19. Juli. 2001 Magisterarbeit, Note: Sehr Gut
01. Oktober 2002 Beginn der Promotion am Forschungszentrum Karlsruhe

Ich versichere, dass die hier vorliegende Dissertation mit dem eingereichten und genehmigten Prüfungsexemplar der Doktorarbeit übereinstimmt.

Mercy Sugey Dzul Erosa