

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6414

**Untersuchungen zur
Elimination und Trennung
von Schwermetallen
aus Abwässern mit
Kationenaustauschverfahren**

R. Kiefer

Institut für Technische Chemie

Mai 2000

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6414

Untersuchungen zur Elimination und Trennung
von Schwermetallen aus Abwässern
mit Kationenaustauschverfahren

Randolf Kiefer

Institut für Technische Chemie

Von der Fakultät für Chemieingenieurwesen der
Universität Karlsruhe (TH) genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
2000

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe
Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)
ISSN 0947-8620

Kurzfassung

Ein bedeutendes Problem bei der Aufbereitung von Spülwässern und Regeneraten der metallverarbeitenden Industrie sind die Schwermetall-Restgehalte. Zur Problemlösung wurden im ersten Teil der Arbeit chelatbildende Kationenaustauscher mit Aminomethylphosphonsäuregruppen im Hinblick auf ihre Eignung zur Schwermetallentfernung in Gleichgewichts- und Filterversuchen untersucht.

Zunächst wurden die Harze in bezug auf ihre Kapazität und vor allem unterschiedliche Selektivität charakterisiert. Dazu wurden Gleichgewichtsversuche durchgeführt, die zeigten, daß Cu vor Zn und Cd sowie Co und Ni bevorzugt wird. Das Sorptionsverhalten wurde über die Theorie der Oberflächenkomplexbildung beschrieben, wobei die Gültigkeit des Modells über die Berechnung ternärer und quaternärer Gleichgewichte nachgewiesen worden war. In Filterversuchen wurde die effektive Verwendung der chelatbildenden Harze zur quantitativen Schwermetallentfernung experimentell demonstriert. Darüber hinaus wurde das Filterverhalten von Schwermetallmehrkomponentensystemen vorausgerechnet. Dies erfolgte entweder unter der Annahme spontaner Gleichgewichtseinstellung oder über Nichtgleichgewichtsansätze, die reine Film- oder reine Korndiffusion voraussetzten. Die Berechnungsmodelle wurden dazu in Simulationsprogramme umgesetzt und über den Vergleich der Berechnungen mit den Ergebnissen chromatographischer Filterversuche erfolgreich getestet.

In Regeneraten und Halbkonzentraten liegen üblicherweise Mischungen gelöster Schwermetalle in erhöhten Konzentrationen vor, die meist nicht getrennt werden können. Zur Lösung dieses Problems wurde im zweiten Teil der Arbeit das Verfahren des parametrischen Pumpens bei Variation des pH-Werts eingesetzt, wobei ein stark saurer Kationenaustauscher und der Komplexbildner Citronensäure verwendet wurden. In Laborversuchen wurden die optimalen Betriebsparameter in bezug auf Harz- und Komplexbildnermenge sowie die günstigste pH-Wert-Differenz für binäre und ternäre Schwermetallsysteme bestimmt. Darauf aufbauend wurde das Verfahren im Hinblick auf die möglichst weitgehende Auftrennung bestimmter Schwermetallsysteme untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, daß Kupfer und dreiwertige Komponenten sehr gut von anderen zweiwertigen Schwermetallen getrennt werden können. Abschließend wurde das Verfahren in Form einer Pilotanlage im Maßstab vergrößert und erfolgreich getestet. Des Weiteren wurde ein Simulationsprogramm entwickelt, das die Vorausberechnung des Trennverfahrens mit hoher Genauigkeit erlaubt und umfangreiche Trennversuche unnötig macht.

Abstract

Investigations for Removal and Separation of Heavy Metals from Waste Waters by Means of Cation Exchange Processes

Residual concentrations in waste solutions of metallurgical processes present severe problems. To solve this problem chelating ion exchange resins with aminophosphonate functional groups were studied with respect to their usefulness for removal of heavy metals. Investigations of this first part comprised both equilibrium and column performance studies.

In a basic part all chelating resins were characterised concerning capacities and selectivity. Equilibrium experiments revealed that Cu is preferred before Zn and Cd followed by Co and Ni. The sorption behaviour was modelled by means of the surface complexation theory. The application of the existing theory was verified by modelling ternary and quaternary equilibria leading to an excellent agreement with experimental data. Column experiments were subsequently carried out to demonstrate the successful employment of these chelating resins for the quantitative removal of heavy metals from metal-bearing solutions. In addition, the filter behaviour of multicomponent systems of heavy metals was predicted. The filter models used were based either on pure equilibria or using non-equilibrium approaches with pure film diffusion or pure intraparticle diffusion. These models were transformed into simulation programs and successfully tested by comparing the calculations with corresponding experimental results.

Regenerant solutions usually contain large amounts of different dissolved metals which usually cannot be separated. To solve this problem, the process of pH parametric pumping was intensively studied in the second part. A strong acid cation exchanger and citric acid were used. The optimum process parameters were determined in lab-scale experiments which comprised the optimum amounts of exchanger and complexing agent needed as well as favourable pH differences. Based on these results, the process was used for separating different binary and ternary systems of heavy metals. Results revealed that copper and trivalent metals can be separated fairly well from other divalent metals. The process was subsequently scaled up by constructing a pilot plant and successfully tested by confirming previous lab-scale separation results. A simulation program was generated showing an excellent agreement between experimentally obtained and predicted separation developments. Therefore, conducting large number of experiments is no longer necessary.

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung	1
1.1 Schwermetallentfernung aus Industrieabwässern	1
1.2 Elimination von Schwermetallen über Sorptionsfilter	3
1.2.1 Chelatbildende Kationenaustauscher	3
1.2.2 Das Modell der Oberflächenkomplexbildung	5
1.2.3 Erster Teil der Aufgabenstellung	5
1.3 Parametrisches Pumpen	6
1.3.1 Einleitung	6
1.3.2 Thermisches Parametrisches Pumpen	6
1.3.3 Parametrisches Pumpen mit Variation des pH-Wertes	7
1.3.4 Zweiter Teil der Aufgabenstellung	8
2. Allgemeine Grundlagen	9
2.1 Kationenaustauscher	9
2.1.1 Allgemeines und Austauschertypen	9
2.1.2 Eigenschaften chelatbildender Austauscher	10
2.1.3 Synthese	11
2.1.4 Dissoziationsverhalten	12
2.1.5 Austauschkapazität	14
2.1.6 Empirische Beschreibung der Gleichgewichtslage	14
2.1.7 Das Modell der Oberflächenkomplexbildung	16
2.2 Metallkomplexverbindungen	20
2.2.1 Allgemeines und Anwendung	20
2.2.2 Citronensäure als Komplexbildner	21
3. Theoretische Grundlagen der Trennung von Schwermetall- Mehrkomponentengemischen	22
3.1 Trennung in Filtern	22
3.1.1 Grundlagen der Ionenaustauschchromatographie	22
3.1.2 Die quantitative Behandlung des Filterverhaltens	23
3.1.3 Das Gleichgewichtsmodell von Mayer und Tompkins	24
3.1.4 Das Nicht-Gleichgewichtsmodell von Glueckauf	25
3.1.4.1 Ableitung der allgemeinen Stoffbilanz	25
3.1.4.2 Die Wellengleichung	27
3.1.4.3 Kinetik des Ionenaustauschs	28
3.2 Das Trennprinzip des Parametrischen Pumpens	31
4. Experimenteller Teil	34
4.1 Verwendete Ionenaustauscher	34
4.2 Vorbehandlung der Harze	34
4.3 Kapazitätsbestimmung	35
4.4 Ermittlung der Gleichgewichtslage	36
4.5 Filterversuche	36
4.6 Parametrisches Pumpen mit Variation des pH-Wertes	37
4.6.1 Versuche im Labormaßstab	37
4.6.2 Halbtechnische Versuche	39

5. Mathematische Modellierung	41
5.1 Modellierung von Gleichgewichten	41
5.2 Modellierung des Filterverhaltens	44
5.2.1 Das Gleichgewichts-Kaskadenmodell	44
5.2.2 Dynamisches Filtermodell für Film- und Korndiffusion	44
6. Ergebnisse der Gleichgewichtsversuche	47
6.1 Chelatbildende Kationenaustauscher	47
6.1.1 Kapazitätsbestimmungen	47
6.1.2 Binäre Gleichgewichte	48
6.1.3 Ternäre Gleichgewichte	53
6.1.3.1 Reine Schwermetall-Gleichgewichte	53
6.1.3.2 Schwermetall-Calcium-Gleichgewichte	56
6.1.4 Quaternäre Gleichgewichte	58
6.1.4.1 Reine Schwermetall-Gleichgewichte	58
6.1.4.2 Schwermetall-Calcium-Gleichgewichte	59
6.1.5 Gleichgewichte mit Modellabwässern	62
6.2 Stark saurer Kationenaustauscher	64
6.2.1 Kapazitätsbestimmungen	64
6.2.2 Binäre Gleichgewichtsparameter	64
6.3 Fazit der Gleichgewichtsversuche	66
7. Ergebnisse der Filterversuche	67
7.1 Durchbruchversuche mit reinen Schwermetalllösungen	67
7.1.1 Binäre Durchbruchversuche mit den Chelataustauschern S940 und S950	67
7.1.2 Bestimmung kinetischer Parameter für die Chelataustauscher S940 und S950	71
7.1.3 Binäre Durchbruchversuche mit den Chelataustauschern D3343 und D3342	73
7.1.4 Bestimmung kinetischer Parameter für die Chelataustauscher D3343 und D3342	75
7.1.5 Ternäre Durchbruchversuche	76
7.1.6 Quaternäre Durchbruchversuche	80
7.2 Durchbruchversuche mit Modellabwässern	82
7.3 Fazit der Filterversuche	84
8. Parametrisches Pumpen mit Variation des pH-Wertes	85
8.1 Vorbemerkungen	85
8.1.1 Ergebnisse der Speciationsberechnungen	86
8.1.1.1 Binäre Systeme mit Kupfer	86
8.1.1.2 Binäre Systeme mit Nickel	89
8.1.1.3 Ternäre Systeme	91
8.1.1.4 Fazit aus den Speciationsberechnungen	92
8.1.2 Überblick über die Trennversuche	93
8.2 Untersuchung verfahrenstechnischer Parameter	95
8.2.1 Variation des Komplexbildners	95
8.2.2 Variation der pH-Wert-Differenz	98
8.2.3 Variation der Harzmenge	100
8.2.4 Variation der Komplexbildnermenge	103
8.3 Trennung binärer Systeme im Labormaßstab	105
8.3.1 Äquimolare Gemische zweiwertiger Metalle	105
8.3.1.1 Binäre Systeme mit Kupfer	106
8.3.1.2 Binäre Systeme mit Nickel	107

8.3.2	Äquimolare binäre Systeme mit einer dreiwertigen Komponente	108
8.3.2.1	Binäre Systeme mit Chrom	108
8.3.2.2	Binäre System mit Eisen	109
8.3.3	Simulation einer zweiten Trennstufe für binäre Systeme	111
8.4	Trennung ternärer Systeme im Labormaßstab	113
8.4.1	Äquimolare Systeme	114
8.4.2	Simulation einer zweiten Trennstufe eines ternären Systems	116
8.5	Halbtechnische Trennversuche	118
8.6	Simulation der Trennversuche	120
8.6.1	Binäre Systeme	121
8.6.2	Ternäre Systeme	123
8.7	Fazit der Trennversuche und Modellierungen	124
9.	Zusammenfassung	126
10.	Literatur	128
11.	Anhang	135
11.1	Symbolverzeichnis	136
11.1.1	Lateinische Symbole	136
11.1.2	Griechische Symbole	138
11.2	Tabellenverzeichnis	139
11.3	Abbildungsverzeichnis	141
11.4	Analytische Bestimmungen	144
11.5	Numerisches Prinzip der verwendeten Rechenprogramme	145
11.6	Erläuterungen zu den verwendeten Rechenprogrammen	147
11.6.1	Das Gleichgewichtsprogramm EQX	147
11.6.2	Das Speciationsprogramm MULTICIT	149
11.6.3	Das Simulationsprogramm für den Parametrischen Pumpprozess MPP	149
11.6.4	Das Filterprogramm FILEQ	152
11.6.5	Das Filterprogramm DIEX	153
11.7	Reaktionsgleichungssysteme zur Beschreibung von Modellabwässern	154
11.8	Komplexbildungsreaktionen der Citronensäure	156
11.9	Ergänzende Abbildungen	157
11.10	Tabellen	164
11.10.1	Überblick Gleichgewichtsversuche	165
11.10.2	Überblick Filterversuche	169
11.10.3	Überblick Trennversuche nach dem Prinzip des parametrischen Pumpens	170

1. Einführung

1.1 Schwermetallentfernung aus Industrieabwässern

Das anthropogen bedingte Vorkommen von Schwermetallen in der Umwelt ist aus verschiedenen Gründen problematisch. Liegen Schwermetalle in erhöhten Konzentrationen in mineralischen oder organischen Substanzen innerhalb von Ökosystemen vor, so können die Schwermetalle über die Nahrungskette in den Organismus von Mensch oder Tier gelangen, wo sie die menschliche Gesundheit gefährden können. Darüber hinaus bedeutet der Eintrag von Schwermetallen in die Umwelt auch in ökonomischer Hinsicht ein Problem, da diese Substanzen industriell benötigt werden und somit wirtschaftliche Verluste entstehen. Die Notwendigkeit, effektive und wirtschaftliche Verfahren zur Schwermetallrückgewinnung zu entwickeln, ist daher von größter Wichtigkeit.

Schwermetalle gelangen im wesentlichen als industrielles Abfallprodukt in die Umwelt. Die Einträge erfolgen dabei über Spül- und Abwässer aus Prozessen der metallverarbeitenden Industrie. Beispielsweise lassen sich hier Galvanikbetriebe, Beizereien, Brünierereien, die Leiterplatten- und Batterieherstellung sowie weitere Oberflächenbehandlungsverfahren anführen, die verschiedene Schwermetalle wie Chrom, Kupfer, Zink, Quecksilber, Cadmium, Blei oder Nickel verwenden. Darüber hinaus fallen schwermetallbelastete Prozeßwässer als Beiprodukt verschiedenster chemischer Prozesse an. Abwässer mit Chrom aus Gerbereien bzw. der Lederindustrie, Titan und Quecksilber aus der Papier- und Pappherstellung sowie Silber aus der Glas- und Spiegelherstellung wären hier zu nennen [2;45].

Die Ziele der Abwasseraufbereitung in der Metallindustrie können in vier wesentlichen Forderungen zusammengefaßt werden [85]:

1. Einhaltung der Einleitergrenzwerte
2. Wassereinsparung
3. Stoffrecycling
4. Vermeidung von Abfällen

Die Realisierung dieser Ziele läßt sich anhand eines gewöhnlichen Galvanikprozesses bestehend aus den vier Prozeßschritten Entfetten, Beizen, Galvanisieren und Nachbehandlung verdeutlichen. Zwischen jedem dieser Prozeßschritte sind die behandelnden Teile zu spülen, um Kontaminationen der einzelnen Prozeßbäder durch den vorhergehenden Schritt zu vermeiden. Dies führt zu großen Mengen an Spülwässern, die regelmäßig erneuert bzw. regeneriert werden müssen. Die Forderungen 2 und 4 lassen sich erfüllen, indem Kaskadenspülungen sowie Trennungen und Kreislaufführungen der Spülwässer für jeden Prozeßteil eingeführt werden. Damit lassen sich die Betriebskosten sowohl durch Wassereinsparung als auch durch Verringerung der Sonderabfallmengen aus der Spülwasseraufbereitung reduzieren. In Übereinstimmung mit Forderung 3 läßt sich eine weitere Kostenersparnis durch die Einführung von prozeßnahen Aufbereitungsstufen und Rückgewinnungsverfahren erreichen. Sind alle Maßnahmen der Metallrückhaltung und Abwasserreduzierung erschöpft, sind die Spülwässer weitestgehend aufzubereiten, bevor sie letztlich abgeleitet werden, wobei Forderung 1 zu erfüllen ist. Dies bedeutet, daß die Endkonzentrationen unterhalb der Grenzwerte liegen müssen, die im Anhang 40 der Rahmen-Abwasser VwV für Abwässer aus der Metallbearbeitung bzw. -verarbeitung aufgeführt sind. Auszugsweise sind diese Grenzwerte für den Fall von Galvanikbetrieben in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Tabelle 1.1: Grenzwerte der Rahmen-Abwasser VwV für die Galvanik vom 30.06.94 [91]

Metall	GW in mg/l	Metall	GW in mg/l
Al	3,0	Cu	0,5
Fe	3,0	Ni	0,5
Zn	2,0	Cd	0,2
Co*	1,0	Cr VI	0,1
Pb	0,5	Ag*	0,1
Cr	0,5	Hg*	0,05

* Kobalt wird in der Galvanik nicht verwendet; der Grenzwert gilt für Abwässer aus Anodisierbetrieben. Quecksilberhaltige Abwässer fallen nur bei der Batterieherstellung an.

Schwermetallhaltige Abwässer werden üblicherweise über eine kombinierte Fällung/Flockung gereinigt, wobei die Schwermetalle in Form von Hydroxiden, Carbonaten, Sulfiden oder Organosulfiden ausgefällt werden. Dabei fallen in der Regel nicht verwertbare Mischschlämme an [72]. Nachteile dieser Fällungsverfahren sind neben den hohen Mengen an erforderlichen Fällmitteln insbesondere die erhaltenen Schlämme, die nicht getrennt werden können und teuer deponiert werden müssen. Hinzu kommt im Fall der üblichen Hydroxidfällung, daß Cadmium und Quecksilber nur unzureichend entfernt werden können [86]. Die Sulfidfällung ist hier weit effektiver und kann schon im sauren Milieu angewandt werden, führt aber häufig zu Problemen mit H₂S-Bildung, so daß dieser Prozeß luftabgeschlossen betrieben werden muß. Organosulfide können dieses Problem zwar verhindern, der Einsatz von Polythionsäuren als Fällmittel ist jedoch relativ teuer und aufgrund der Elementarschwefelbildung und der notwendig hohen Mengen an Fällmittel nur für verdünnte Lösungen geeignet [68].

Weitere mögliche Verfahren zur Regeneration der Prozeß- und Spülwässer sind die Elektrolyse zur Metallanreicherung, die Ultrafiltration zur Standzeitverlängerung von Entfettungsbädern sowie Säureretardation und Diffusionsdialyse zur Metallentfernung aus Beizbädern [85].

Ionenaustauschprozesse werden in der metallverarbeitenden Industrie zur Abwasserbehandlung verdünnter Lösungen sehr häufig verwendet [85]. Der Einsatz der Ionenaustauscher erfolgt dabei hauptsächlich bei der Kreislaufführung von Spülwässern zur Entfernung der Metallverunreinigungen. Nach Erschöpfung der Austauschkapazität müssen die Austauscher jedoch kostenintensiv regeneriert werden, wobei die vorab entfernten Metalle in Halbkonzentraten anfallen. Mit abgearbeiteten Aktivbädern und Standspülen werden diese Regenerate nach chromathaltig-sauer und cyanidisch-alkalisch getrennt und anschließend den Fällungsverfahren zugeführt. Als erstes wesentliches Problem läßt sich somit die nicht mögliche Selektion nach recyclingwürdigen Stoffen festhalten, die durch Einsatz entsprechender Schwermetallrückgewinnungsverfahren schon bei den Regeneraten vermieden werden könnte.

Den Abschluß der Abwasseraufbereitung bildet der nach den Hydroxid- oder Carbonatfällungsverfahren erfolgende Prozeßschritt der Schlußreinigung, der außer über Organosulfidfällungen mit Hilfe von chelatbildenden Selektivionenaustauschern durchgeführt wird. Diese Ionenaustauscher sind in der Lage, einzelne Metallionen spezifisch wie beispielsweise Quecksilber aus Abwässern der Chlor-Alkali-Elektrolyse oder bestimmte Schwermetalle aus Mehrkomponentenlösungen mit Alkali- und Erdalkalitionen zu entfernen [22]. Durch die Verschärfung der Schwermetall-Grenzwerte wurde es erforderlich, die Schwermetall-Restkonzentrationen in den weitgehend gereinigten Abwässern weiter zu verringern. Als zweites Problem läßt sich somit die Auswahl entsprechender Harze sowie deren Wirksamkeit zur Schwermetallelimination über den Einsatz in Sorptionsfiltern festhalten.

1.2 Elimination von Schwermetallen über Sorptionsfilter

1.2.1 Chelatbildende Kationenaustauscher

Ionenaustauscher, die Übergangsmetallkationen über die Bildung sehr stabiler ringförmiger Chelatkomplexe sorbieren können, werden als *chelatbildende Kationenaustauscher* bezeichnet. Da diese Koordinationsverbindung je nach Ionenart unterschiedlich stabil ist, ergibt sich eine ausgeprägte Selektivität der Chelatharze für verschiedene Schwermetallionen, die zur Trennung und Elimination von Schwermetallen aus Abwässern genutzt werden kann.

Die Entwicklung der Synthese von Chelataustauschern begann in der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts. Erste Überblicke über diese Austauschertypen sind 1954 von *Griesbach* [41] und 1957 von *Millar* [82] vorgestellt worden.

Mit der Synthese des ersten chelatbildenden Harzes mit Iminodiessigsäure-Gruppen, was zur ersten kommerziellen Herstellung durch die DOW Chemical Company 1959 in Form des Harzes Dowex A-1 führte, war ein wichtiger Schritt in Richtung Anwendung vorgenommen worden. Die Untersuchung der Eigenschaften dieses Harzes bildete den Schwerpunkt der Arbeiten der Folgejahre. Insbesondere *Hering* hat zahlreiche Beiträge zur Charakterisierung dieses Harztyps sowie seiner Derivate geliefert. Hierbei bildete die Verwendung der Iminodiessigsäure-Harze für die *Ionenaustauschchromatographie* einen Schwerpunkt seiner Arbeit. *Hering* wies beispielsweise nach, daß Schwermetalle wie Cu, Ni, Zn und Co wie auch die Seltenerdmetalle unter Verwendung chelatbildender Harze ionenchromatographisch aufgetrennt werden können. Dazu lieferte er viele fundamentale Kenntnisse zum Filterverhalten der Chelataustauscher [52].

Ein weiterer Übersichtsbeitrag über die Eigenschaften dieses Chelatharzes mit prinzipiellem Charakter ist von *Schmuckler* in zwei Arbeiten vorgelegt worden [97;99]. Darüber hinaus sind bis heute zahlreiche Beiträge erschienen, die sich mit der Struktur und den Eigenschaften der Metall-Koordinationsverbindungen sowie den Anwendungen dieses Chelatharztyps beschäftigten. Exemplarisch lassen sich hier die Arbeiten von *Eger* [28;29], *Hoek und Reedijk* [53], *Sides und Kenner* [101] sowie *Luttrell et al.* [76] anführen. Des Weiteren wurden viele Chelatharze mit den unterschiedlichsten funktionellen Gruppen synthetisiert, um für jeden Anwendungsfall ein passendes Harz herzustellen. Ein Überblick über typische Chelataustauscher und deren Eigenschaften kann bei *Millar* [83] und bei *Calmon* [8] gefunden werden.

Chelataustauscher mit Aminomethylphosphonsäuregruppen wurden zur Schwermetallentfernung bislang nur wenig eingesetzt und untersucht. Die Entwicklung von Synthese und Anwendung dieses Chelataustauschertyps bis 1990 ist bei *Klipper et al.* [69] sowie *Millar et al.* [83] zusammenfassend dargestellt. Begonnen wurde sie 1949 durch die erstmalige Herstellung von Aminoalkylphosphonsäure durch *Schwarzenbach et al.* [99]. Die Synthese der entsprechenden Styrol-Divinylbenzol-Polymerisate wurde 1956 von *Kennedy und Ficken* ausgeführt [67]. Dieses Harz war den modernen Aminomethylphosphonsäure-Harzen schon recht ähnlich, die erstmals um 1960 vorgestellt wurden.

Bisher erschienen eine ganze Reihe von Arbeiten, die diesen Austauschertyp zum Gegenstand hatten. In erster Linie wurden die Austauscher Duolite ES467 bzw. C467 von *Rohm und Haas* untersucht.

Jacquin et al. [63] trennten Ga(III) aus verdünnten Säuren ab, *Melling und West* [81] Cu von Fe(III) aus wäßrigen Lösungen. Beide wiesen auf das Problem langsamer Kinetik hin, das aber

durch den Nutzen bei der Entfernung wertvoller Metalle aus wäßrigen Lösungen aufgewogen wird. *Leinonen et al.* [75] bestätigten dies durch Anwendung dieses Austauschertyps zur Abtrennung von Ni und Zn aus Abwässern der metallverarbeitenden Industrie. *Wolf und Anderson* [119] zeigten die selektive Enthärtung von Lösungen für die Chlor-Alkali-Elektrolyse, *Vater* [112] die selektive Entfernung von Cu und Zn aus Calcium-haltigen Abwässern aus Müllverbrennungsanlagen. Ergänzend läßt sich bei *Brost et al.* [5] ein Gesamtüberblick über den bisherigen technischen Anwendungsbereich dieser Austauscher in der metallverarbeitenden Industrie finden:

- Entfernung von Erdalkalitionen aus Kochsalzsole der Chlor-Alkali-Elektrolyse nach dem Membranverfahren
- Entfernung von Zinn (Sn^{2+} und Sn^{4+}) und Blei (Pb^{2+}) aus Spülwässern der Leiterplattenherstellung
- Entfernung von störenden mehrwertigen Metallionen aus Bädern
- Entfernung von Uran aus Rohphosphorsäure

Seit einigen Jahren sind neue Aminophosphonsäureaustauscher kommerziell erhältlich, die von *Purolite International Ltd.* hergestellt werden. Beide Harze, bezeichnet als Purolite S940 und S950, unterscheiden sich im wesentlichen durch ihre unterschiedliche Kapazität und sind vom Hersteller für verschiedene Anwendungsbereiche vorgesehen. Die Entkarbonisierung wird als bevorzugtes Anwendungsgebiet für den Austauscher S940 vorgeschlagen, die selektive Entfernung toxischer Schwermetalle aus wäßrigen Lösungen als Einsatzbereich für S950 [89]. Damit sind im wesentlichen die Anwendungsgebiete bezeichnet, in denen sich bereits die günstigen Trenneigenschaften dieses Chelatharztyps durch die entsprechenden Austauscher Duolite ES467 bzw. Duolite C467 von *Rohm und Haas* gezeigt hatten.

Bislang liegt für die Purolite-Harze bezüglich ihrer Charakterisierung sowie des Austauschverhaltens und zur Selektivität nur wenig Datenmaterial vor. *Van der Walt und Coetzee* legten eine Vielzahl an Gleichgewichtsdaten für verschiedene Schwermetalle sowohl für Purolite S940 [110] als auch für Purolite S950 [111] vor, *Kabay et al.* zeigten die selektive Entfernung von Uran-Ionen aus Phosphorsäure mit Purolite S940 [65]. Die Anwendung dieser Harze auf die Entfernung von Schwermetallen wie Cu, Ni, Zn, Cd und Co aus Abwässern der metallverarbeitenden Industrie wurde hingegen noch nicht untersucht.

Darüber hinaus wurden von Purolite weitere Aminophosphonsäureharze als Versuchsmuster hergestellt, die nicht kommerziell erhältlich sind und Weiterentwicklungen von S950 darstellen [30]. Ebenso wie die kommerziell erhältlichen Austauscher S940 und S950 wurde auch das Sorptionsverhalten dieser Harze zur Schwermetallentfernung weder charakterisiert noch in entsprechenden Verfahren untersucht.

1.2.2 Das Modell der Oberflächenkomplexbildung

Zur theoretischen Beschreibung des Filterverhaltens der Chelatharze ist es erforderlich, die Gleichgewichtslage von Schwermetall-Mehrkomponentensystemen zu ermitteln. Hierzu wird das Modell der Oberflächenkomplexbildung herangezogen, das die Berechnung beliebig großer Mehrkomponenten-Gleichgewichte auf der Basis binärer Gleichgewichtsdaten erlaubt.

Die Theorie der Oberflächenkomplexbildung wurde ursprünglich von *Davis, James und Leckie* zur Beschreibung binärer Sorptionsgleichgewichte an Metalloxiden verwendet [23;24]. *Horst* übertrug diese Modellvorstellung 1988 erstmals auf Gleichgewichte an schwach sauren Kunstharzkationenaustauschern [60]. Weitere Anwendung auf unterschiedliche Sorbentien folgte in den Folgejahren [57-62]. Die Beschreibung der Gleichgewichte an unterschiedlichen Kationenaustauschertypen war bisher ein Schwerpunkt der Anwendung des Modells. *Höll et al.* [56] und *Wernet* [114] modellierten erfolgreich Mehrkomponenten-Gleichgewichte chelatbildender Austauscher mit Iminodiessigsäuregruppen, *Günter* [42] sowie *Borge et al.* [3] zeigten die Anwendung der Theorie auf stark saures Austauschermaterial. Ein Überblick über die meisten bisherigen Anwendungen des Modells kann bei *Höll et al.* [55] gefunden werden.

Die Anwendung der Theorie auf chelatbildende Harze mit weiteren funktionellen Gruppen besonders für die Modellierung von Schwermetallmehrkomponentensystemen wurde bisher nicht vorgenommen. Des weiteren existieren bislang kaum Arbeiten zur Betrachtung von Ionenaustausch-Gleichgewichten gekoppelt mit homogenen Reaktionsgleichgewichten in der Lösungsphase sowie zur Beschreibung der Gleichgewichte in Ionenaustauscherfiltern. Ansatzweise lassen sich hier die Arbeiten von *Höll* [54], *Widmer* [115] und *Stiefel* [104] anführen. *Höll* und *Widmer* beschrieben das Filterverhalten von Iminodiessigsäureaustauschern, *Stiefel* das von stark und schwach saurem Austauschermaterial.

1.2.3 Erster Teil der Aufgabenstellung

Entsprechend dem derzeitigen Stand des Wissens sollte im ersten Teil der Arbeit der Einsatz von Chelatharzen mit Aminomethylphosphonsäuregruppen für die Elimination von Schwermetallen aus verdünnten Abwässern in Sorptionsfiltern untersucht werden. Dazu wurden neben den kommerziell erhältlichen Austauschern Purolite S940 und S950 die Labormuster D3343 und D3342 verwendet.

Zunächst waren die genannten chelatbildenden Kationenaustauscher mit Aminomethylphosphonsäuregruppen zu charakterisieren, um einen Überblick über die Selektivitäts- und Sorptions-Eigenschaften zu gewinnen. Anschließend sollten die Harze in Sorptionsfiltern eingesetzt und das Filterverhalten bei der Elimination von Schwermetallen aus verdünnten Mehrkomponentenlösungen untersucht werden. Wesentliches Ziel war die Forderung, die Chelatharze im Rahmen einer End-of-Pipe-Technologie für die Schlußreinigung zur Schwermetallentfernung unter bestehende Grenzwerte einsetzen zu können.

Ein weiteres Ziel bestand in der praktischen Vorausberechnung des Filterverhaltens der Harze für die Schwermetallelimination bzw. -trennung. Zur Berechnung sollten dazu die Grundlagen der Ionenaustauschchromatographie sowie das Modell der Oberflächenkomplexbildung herangezogen werden, die in dieser Weise bislang nicht oder nur wenig verwendet worden waren.

Für die Untersuchungen zur Gleichgewichtslage bzw. zum Filterverhalten der Chelataustauscher waren sowohl reine Schwermetalllösungen als auch Modellabwässer einzusetzen.

1.3 Parametrisches Pumpen

1.3.1 Einleitung

Die Wiederverwertung von Schwermetallen aus Abwässern setzt die Trennung von Gemischen sowie die Gewinnung reiner Komponenten zwingend voraus. Diese Trennung bzw. Rückgewinnung reiner Komponenten kann mit einem innovativen Ionenaustauschverfahren, dem *Parametrischen Pumpen mit Variation des pH-Werts*, erreicht werden.

Unter parametrischen Pumpen wird allgemein ein zyklischer Trennprozeß verstanden, mit dem Mischungen von Flüssigkeiten oder Mehrkomponentenlösungen aufgetrennt werden können. Prinzipiell erfordert dies bei diskontinuierlicher Betriebsweise die Teilung der aufzubereitenden Charge eines mindestens zwei gelöste Komponenten enthaltenden Abwassers in zwei Teilvolumina. Das erste Halbvolumen wird daraufhin mit einem Sorbens solange in Kontakt gebracht, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Anschließend wird dasselbe Sorbens mit dem zweiten Halbvolumen ins Gleichgewicht gesetzt. Der Gesamtvorgang wird als *Zyklus* bezeichnet, jede einzelne Gleichgewichtseinstellung als *Halbzyklus*. Diese Zyklen werden so oft wiederholt, bis ein definiertes Prozeßende erreicht ist. Ein Trenneffekt wird durch die Variation eines thermodynamischen Parameters erreicht, der das Gleichgewicht zwischen Fest- und Flüssigphase beeinflusst und dementsprechend in beiden Teilvolumina unterschiedlich eingestellt wird. Im Fall günstiger Werte dieses Parameters werden Transportvorgänge ausgelöst, die zur Anreicherung der Komponenten in einer Teillösung und weiterer Komponenten in der anderen führen. Mögliche thermodynamische Parameter sind die Temperatur, die Ionenstärke oder der pH-Wert.

Hierbei ist zwischen sogenannten „schwachen“ und „starken“ Parametern zu unterscheiden. Ein Parameter, der das Gleichgewicht zwischen Sorbens und Lösung stark beeinflusst, ist ein „starker“ Parameter. Hingegen ist eine Größe, die nur wenig Einfluß auf das Sorptionsgleichgewicht besitzt, ein „schwacher“ Parameter. Entsprechend einer klassischen Auflistung gelten die Temperatur als starker, pH-Wert und Ionenstärke als schwache Parameter, da sie das Sorptionsgleichgewicht stark bzw. nur schwach beeinflussen.

1.3.2 Thermisches Parametrisches Pumpen

Erstmals wurde das Trennprinzip des parametrischen Pumpens bei Variation der Temperatur 1966 von *Wilhelm et al.* zur Auftrennung eines NaCl-Wasser-Gemischs mit Hilfe eines Ionenaustauscher-Mischbetts beschrieben [116]. Die technische Umsetzung des Verfahrens erfolgte dabei im sogenannten ‘recuperative mode’, bei dem nicht die Temperatur des Sorbens sondern die des Fluids über Wärmetauscher geändert wurde. *Wilhelm et al.* [118] sowie *Rolke und Wilhelm* [93] untersuchten diese Methode weiter, erreichten jedoch nur geringe Auftrennungen. Erst *Sweed und Rigadeau* [105] konnten dieses Verfahren entscheidend verbessern.

Die Umsetzung dieses Trennprinzips läßt sich jedoch auch im sogenannten ‘direct mode’ realisieren, bei dem das Festbett direkt beheizt oder gekühlt wird. Dieses Prinzip wurde erstmals von *Wilhelm und Sweed* [117] sowie *Wilhelm et al.* [118] zur Auftrennung eines Gemischs von Toluol und n-Heptan beschrieben, während *Jenczewski und Myers* [64] das direkte Verfahren zur Trennung eines binären Gasgemischs aus Ethan und Propan einsetzten.

Grundlegende Arbeiten zur Modellierung und numerischen Simulation des Trennprinzips sind von *Pigford, Baker und Blum* [87] und *Sweed und Wilhelm* [106] für die bestehenden Batch-Verfahren vorgelegt worden. In den Folgejahren wurde dieses Modell auf die Beschreibung kontinuierlicher und semikontinuierlicher Verfahren angewandt und weiterentwickelt. Die

Arbeiten von *Sweed und Gregory* [107], *Gupta und Sweed* [43], *Gregory* [33], *Chen und Hill* [11], *Chen et al.* [12;13] sowie *Chen und Manganaro* [14] sind hier anzuführen. Die Erweiterung des bereits verbesserten Modells von *Pigford, Baker und Blum* [87] auf Mehrkomponenten-Gemische wurde von *Butts et al.* [6] durchgeführt, die erstmals die kontinuierliche Auftrennung ionischer Species zeigten [7]. *Camero und Sweed* [9] entwickelten das bestehende Modell weiter, indem sie die Theorie der Mehrkomponenten-Chromatographie heranzogen, die ursprünglich von *Helfferich und Klein* [51] entwickelt worden war.

Die Grundlage der Arbeiten von *Grevillot und Tondeur* [34-36] bildete ein eigenes Gleichgewichtsmodell, das zunächst zur Beschreibung der Reinigung phenolhaltigen Abwassers angewandt worden war [38]. Ein wesentlicher Schwerpunkt der Arbeiten von *Grevillot et al.* lag jedoch auf der Trennung von Schwermetallen. In mehreren Publikationen wurde die Auftrennung von Cu^{2+} und Ag^+ [39;40] bzw. von Cu^{2+} , Ag^+ und Pd^{2+} [37] unter Verwendung eines stark sauren Kationenaustauschers vorgestellt, die nahezu vollständig erreicht wurde.

Szanja et al. [108] trennten Ca^{2+} - und K^+ -Ionen und wiesen anhand von Gleichgewichtsuntersuchungen nach, daß auch weitere Gemische von H^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} und Mg^{2+} durch thermisches parametrisches Pumpen getrennt werden können [109].

1.3.3 Parametrisches Pumpen mit Variation des pH-Wertes

Das Verfahren des Parametrischen Pumpens bei Variation des pH-Wertes wurde bisher nur wenig untersucht. *Sabadell und Sweed* [94] setzten es erstmals für die Trennung von Alkaliionen ein, wobei allerdings nur Anreicherungen beider Species und keine Auftrennung erreicht wurde. Die übrigen Arbeiten auf diesem Gebiet konzentrierten sich fast ausschließlich auf die Trennung biochemischer Substanzen. *Shaffer und Hamrin* [100] setzten das Verfahren zur Abreicherung eines Enzyms aus wäßriger Lösung ein. *Chen et al.* [15-21] sowie *Hollein et al.* [59] untersuchten neben der Enzym-Entfernung aus wäßriger Lösung die semikontinuierliche und kontinuierliche Auftrennung von Proteinen.

Für die Auftrennung von Schwermetallen in wäßriger Lösung wurde dieser Prozeß bisher nur wenig untersucht. Prinzipiell stellt der pH-Wert einen „schwachen“ Parameter dar, da er in reinen Lösungen das Gleichgewicht nur wenig beeinflusst. Bei Vorhandensein eines Komplexbildners in der aufzutrennenden Schwermetalllösung läßt sich jedoch die Konzentration freier, nicht komplexierter Schwermetallionen durch den pH-Wert deutlich beeinflussen, was zur Trennung der Schwermetalle ausgenutzt werden kann. Aufgrund der pH-abhängigen Speciation der Schwermetalle liegt ein Teil der gelösten Metallionen maskiert vor, so daß diese komplexierten Metallionen bei Verwendung eines stark sauren Kationenaustauschers nicht ausgetauscht werden können. Der Haupteinflußfaktor ist somit die pH-abhängige Speciation der Schwermetalle, die den pH-Wert nun zu einem „starken“ Parameter macht, der das Gleichgewicht zwischen Austauscher und Lösung zu einem erheblichen Ausmaß beeinflusst.

Marbach [78], *Maibach* [77], *Gutheil* [44] und *Schmitt* [96] nutzten diesen Effekt erstmals zur Trennung von Schwermetalllösungen, wobei sie zur pH-Beeinflussung CO_2 -Gas verwendeten. Diesem Prozeß waren aber dadurch Grenzen gesetzt, daß zum Erreichen einer größeren pH-Wert-Differenz aufgrund der geringen Gaslöslichkeit ein erheblicher Druck in einem Teilvolumen aufgebaut werden mußte, der dem Verfahren durch die hohen Kosten beim Anlagenbau Grenzen setzt. Das entscheidende Problem war jedoch das Fehlen einer pH-Wert-Regelung. Durch den mit zunehmender Zyklenzahl auftretenden pH-Ausgleich zwischen beiden Lösungen wurde die maximale Trennleistung nicht ausgenutzt.

1.3.4 Zweiter Teil der Aufgabenstellung

In Abschnitt 1.1 wurde dargelegt, daß bei der Aufbereitung von Abwässern der metallverarbeitenden Industrie ein wesentliches Problem in der mangelnden Trenn- und Recyclingmöglichkeit für Schwermetalle besteht, die in den Regeneraten und Halbkonzentraten anfallen.

Ausgehend von den bisher bekannten Untersuchungen sollte in der vorliegenden Arbeit zur Lösung des Problems das Verfahren des Parametrischen Pumpens bei Variation des pH-Werts herangezogen werden. Unter Verwendung der in den Abwässern bereits vorhandenen Komplexbildner sollte es möglich sein, die Schwermetallgemische weitgehend zu trennen und damit für die industriellen Verfahren zurückzugewinnen.

Zum Erreichen des jeweils maximalen Trenneffekts mußte das bereits beschriebene Problem des mit zunehmender Zyklenzahl auftretenden pH-Ausgleichs gelöst werden. Dazu wurde in der vorliegenden Arbeit erstmalig eine pH-Regelung verwendet, welche die pH-Werte in den Teillösungen durch Zudosieren von Säure bzw. Lauge aufrechterhält.

Das Verfahren sollte zunächst in bezug auf seine Betriebsparameter, wie pH-Wert-Differenz, verwendete Austauscher- bzw. Komplexbildnermengen sowie Komplexbildnertyp optimiert werden. Auf dieser Grundlage waren anschließend verschiedene Schwermetallösungen weitgehend aufzutrennen. Darauf aufbauend sollte eine Maßstabsvergrößerung des Verfahrens vorgenommen werden, um mögliche Probleme bei der technischen Anwendung zu identifizieren und zu lösen.

Ein weiteres Ziel bestand in der Simulation des Verfahrens, um auf die Durchführung zeit- und aufwendiger Versuche zur Ermittlung der Trennleistung verzichten zu können. Dazu war die Gleichgewichtslage am Austauscher mit Hilfe der Oberflächenkomplexbildungstheorie zu beschreiben. Entsprechende Versuche zur Bestimmung der Modellparameter des verwendeten stark sauren Austauschers Purolite C100E waren dazu durchzuführen. Die Berechnung der Speziation des Komplexbildners in der Lösungsphase sollte hingegen mit Hilfe entsprechender Literaturgleichgewichtsdaten vorgenommen werden.

2. Allgemeine Grundlagen

2.1 Kationenaustauscher

2.1.1 Allgemeines und Austauschertypen

Kationenaustauscher sind in der Regel Feststoffe, die aus Elektrolytlösungen positiv geladene Ionen aufnehmen und gegen eine äquivalente Anzahl Ionen gleichen Vorzeichens austauschen können. Charakteristisch für diese Austauschvorgänge sind die strenge Stöchiometrie und die Reversibilität.

In der industriellen Wasseraufbereitung kommt den Kunstharzaustauschern die größte Bedeutung zu, da sie sich durch große chemische und mechanische Widerstandsfähigkeit, hohe Kapazität und Reaktionsgeschwindigkeit sowie eine Vielzahl verfügbarer Typen mit bestimmten Eigenschaften auszeichnen. Jeder Kationenaustauschertyp besteht aus einer inerten Matrix, an der sich funktionelle Ankergruppen befinden, die negativ geladen sind und durch positiv geladene Gegenionen zur Einhaltung der Elektroneutralitätsbedingung kompensiert werden müssen. Die in der Lösung vorhandenen Ionen gleichen Vorzeichens wie die Festionen, in diesem Fall die Anionen, werden auch als Coionen bezeichnet. Schematisch ist dies in der folgenden Abbildung illustriert.

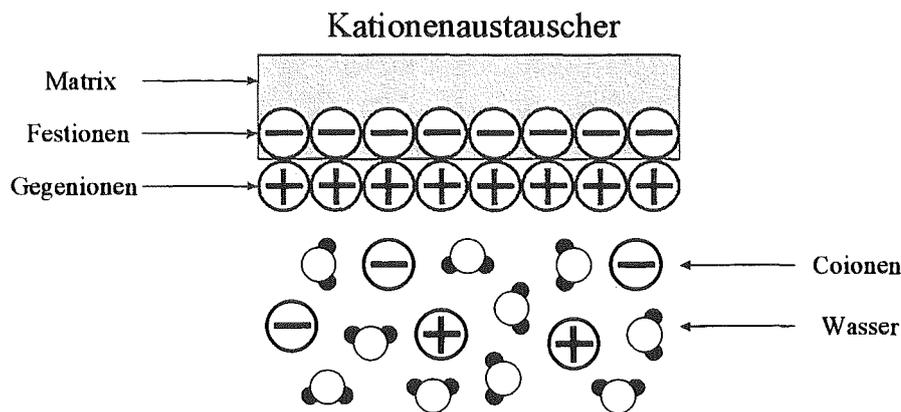


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung von Kationenaustauschern

Die Art der Festionen ist entscheidend für die Eigenschaften der Kationenaustauscher. Unter den konventionellen Harzen läßt sich zwischen Austauschern mit Sulfonsäuregruppen und Carboxylgruppen unterscheiden. Bei den Sulfonsäureaustauschern sind die Festionen über den gesamten pH-Bereich dissoziiert, während die Festionen der Kationenaustauscher mit Carboxylgruppen im neutralen und schwach sauren Milieu größtenteils undissoziiert vorliegen. In Analogie zu homogenen Säuren werden die Kationenaustauscher mit Sulfonsäuregruppen daher als *stark sauer*, die Austauscher mit Carboxylgruppen als *schwach sauer* bezeichnet.

Einen Sonderfall der Kationenaustauscher bilden die *chelatbildenden Harze*, die ähnlich wie schwach saure Harze im neutralen und schwach sauren pH-Bereich nicht vollständig dissoziiert sind, die Gegenionen aber über Komplexverbindungen sorbieren können. Im Unterschied zu stark sauren Sulfonsäureharzen und schwach sauren Austauschern mit Carboxylgruppen sind die funktionellen Gruppen dieses Austauschertyps nicht einheitlich. Der verbreitetste Typ verfügt über Iminodiessigsäuregruppen, während die in dieser Arbeit untersuchten Chelatharze mit Aminomethylphosphonsäuregruppen weit weniger bekannt sind.

Die folgende Tabelle gibt abschließend einen Überblick über die funktionellen Gruppen der genannten Kationenaustauscher:

Tabelle 2.1: Funktionelle Gruppen üblicher Kationenaustauscher

Kationenaustauschertyp	Funktionelle Gruppe	Bezeichnung
stark sauer	R-SO ₃ H	Sulfonsäuregruppe
schwach sauer	R-CH ₂ -COOH	Carboxylgruppe
chelatabbildend, z.B.	R-N-(CH ₂ -COOH) ₂	Iminodiessigsäuregruppen
	R-NH-CH ₂ -PO-(OH) ₂	Aminomethylphosphonsäuregruppen

2.1.2 Eigenschaften chelatbildender Austauscher

Chelatbildende Harze sind wie schwach saure Harze im neutralen und schwach sauren pH-Bereich nicht vollständig dissoziiert, können aber im Gegensatz zu Sulfonsäure- oder Carboxylaustauschern die Gegenionen nicht nur ionisch, sondern auch über sehr stabile ringförmige Chelatkomplexe binden. Während Alkali- und Erdalkalitionen rein ionisch gebunden werden, erfolgt die Bindung der Übergangsmetalle hauptsächlich über chelatförmige Koordinationsverbindungen.

Dies sei am Beispiel der Chelatharze mit Aminomethylphosphonsäuregruppen verdeutlicht, die in dieser Arbeit untersucht wurden: Austauscher dieses Typs verfügen üblicherweise über ein makroporöses Styrol-Divinylbenzol-Gerüst, an dem sich die Aminomethylphosphonsäuregruppen befinden. In der Natrium-Form verfügt dieses Chelatharz über zwei austauschbare Ionen, die besonders gut gegen zweiwertige Übergangsmetallionen ausgetauscht werden können. Das Kation kann damit nicht nur ionisch sondern auch komplex gebunden werden. Dazu wird mit dem zweiwertigen Metallkation, den freien Elektronenpaaren der Sauerstoffatome und dem Stickstoffatom der Amino-Gruppe eine Koordinationsverbindung gebildet, die zu einem sehr stabilen Chelatring führt:

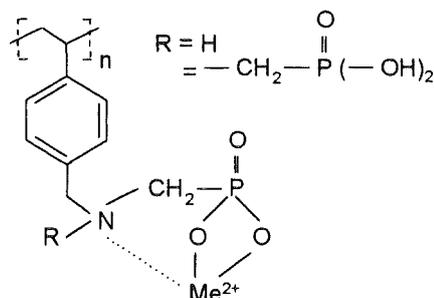


Abbildung 2.2: Chelatbindung eines zweiwertigen Übergangsmetalls am AMP-Harz

Abhängig von den Eigenschaften des Metallkations ist die Bindung über diesen Chelatring im Vergleich zu anderen Übergangsmetallionen unterschiedlich stabil, was entscheidend zu den Selektivitätseigenschaften dieses Austauschertyps beiträgt. Übergangsmetalle, also Schwermetalle, werden somit gegenüber Alkaliionen und meist auch Erdalkaliionen bevorzugt. Aufgrund des schwach sauren Charakters dieser Harze werden Wasserstoffionen weit stärker gebunden als die Metallionen, so daß aus stark sauren Lösungen Metalle praktisch nicht sorbiert werden können. Im neutralen bis basischen pH-Bereich unterliegen die Harze hingegen der Hydrolyse, da Wasserstoffionen aus wäßrigen Lösung unter Bildung von Hydroxid-Ionen sorbiert werden [73;74]. Als günstiger pH-Arbeitsbereich ist somit analog zu herkömmlichen schwach sauren Harzen ein pH-Bereich zwischen 2 und 8 zu wählen. Die Hydrolyse-Eigen-

schaft ist typisch für Chelatharze und zeigt, daß der Ionenaustausch bei diesen Austauschern von chemischen Reaktionen begleitet wird [47].

Aus der Praxis bekannt ist die empirische Beschreibung der Stärke der Komplexverbindung zwischen Metallion und Chelatharz über den sogenannten *Dekomplexierungs-pH-Wert*. Dieser besitzt den Charakter einer Komplexbildungskonstante und läßt sich in folgender Weise ermitteln: Wenn ein Chelatharz in der Natrium-Form in einer Filtersäule mit verschiedenen Metallionen beladen und anschließend mit einer verdünnten Säure eluiert wird, so erscheinen die Metallionen in der Reihenfolge zunehmender Selektivität mit einem jeweils charakteristischen pH-Wert im Filterablauf. Dieser pH-Wert, der *Dekomplexierungs-pH-Wert* DpH , beschreibt für jedes Metallion die Wasserstoffionenkonzentration, bei der die Zahl der funktionellen Gruppen beispielsweise im Fall zweiwertiger Metallionen genau zur Hälfte besetzt ist [52]. Er ist somit auch ein Selektivitätsmaß: Je höher der DpH , um so geringer die Bevorzugung für das betrachtete Metallion.

Neben der hohen Selektivität für bestimmte Metallionen sind weitere Eigenschaften der Chelatharze gewünscht. Hier zu nennen sind eine hohe Kapazität, schnelle Kinetik und möglichst große mechanische und chemische Beständigkeit [113]. Während Selektivität und Kapazität in gewünschter Form durch Zahl und Art der funktionellen Gruppen erreicht werden können, ist dies bei den übrigen beiden Eigenschaften problematisch. Schnelle Kinetik wird durch geringere Quervernetzungsgrade der Matrix erreicht, die sich aber negativ auf die mechanische Beständigkeit auswirken. Üblicherweise führen beide Eigenschaften zu einem Kompromiß, bessere mechanische und chemische Beständigkeit mit langsamerer Kinetik.

2.1.3 Synthese

Die Synthese von Kunstharzaustauschern erfolgt heutzutage fast ausschließlich über Perpolymerisation, wobei in der Regel Styrol und Divinylbenzol (DVB) als Vernetzungsmittel für die Herstellung der Matrix verwendet werden, bevor die Funktionalisierung, das heißt der Einbau der Ankergruppen erfolgt.

In der folgenden Abbildung ist zunächst der Syntheseweg eines stark sauren Harzes illustriert.

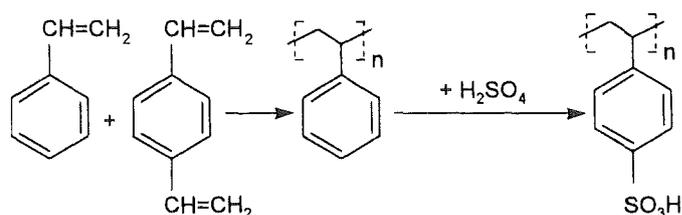


Abbildung 2.3: Syntheseweg der stark sauren Sulfonsäureaustauscher über Polymerisation

Nach Herstellung der Matrix über den genannten Vernetzungsprozeß wird mit Schwefelsäure sulfoniert. Ergebnis ist in der Regel ein Harz, das unabhängig vom Vernetzungsgrad einheitlich eine Ankergruppe pro Benzolring aufweist [48].

Die Synthese von chelatbildenden Austauschern mit Aminomethylphosphonsäuregruppen erfolgt heutzutage nach Chlormethylierung und Aminierung der DVB-Polymerisate durch Reaktion mit Formaldehyd, Phosphor- und Schwefelsäure [84]. Schematisch ist dies in der folgenden Abbildung dargestellt.

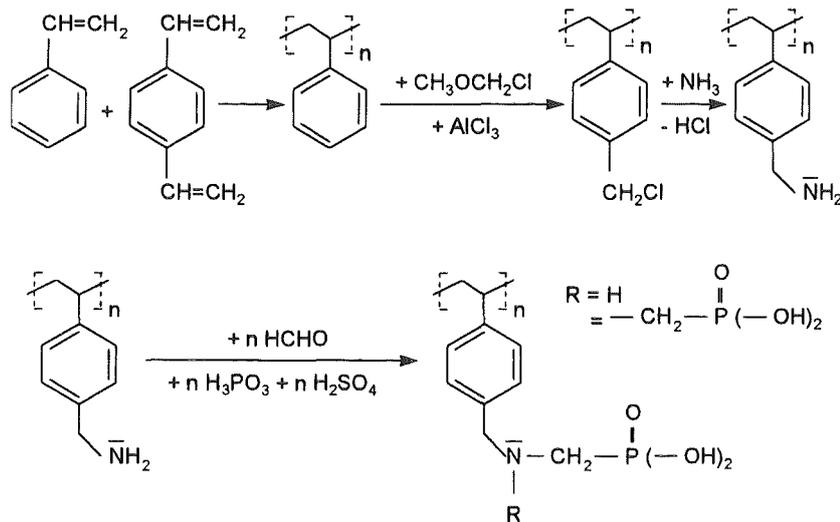


Abbildung 2.4: Syntheseweg der Aminomethylphosphonsäure-Austauscher über Polymerisation

Ergebnis der Synthese ist ein Harz mit im Vergleich zu Iminodiessigsäureharzen relativ großer Azidität, was sich sowohl auf die Selektivität als auch auf die kinetischen Eigenschaften des Austauschers auswirkt. Um das Selektivitätsverhalten zu optimieren, ist somit der Quervernetzungsgrad, die Porosität und die Zahl der funktionellen Gruppen anzupassen [69].

2.1.4 Dissoziationsverhalten

Formal betrachtet läßt sich der Dissoziationsvorgang eines reinen Kationenaustauschers ohne Komplexbildung wie folgt wiedergeben:



R bezeichnet hierbei die Matrix des Kationenaustauschers, überstrichene Größen repräsentieren die Harzphase. Formale Anwendung des Massenwirkungsgesetzes führt auf folgende Gleichung für die Dissoziationskonstante K_D eines Kationenaustauschers :

$$K_D = \frac{[\overline{\text{R}^-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\overline{\text{RH}}]} \quad \text{bzw.} \quad \text{p}K_D = -\log K_D \quad \text{Gleichung (2.2)}$$

Für die verschiedenen Arten an Kationenaustauschern gelten die folgenden $\text{p}K_D$ -Bereiche:

stark sauer $\text{p}K_D < 1$
 schwach sauer $\text{p}K_D \geq 4 - 6$

Üblicherweise werden die Einsatzbereiche von Ionenaustauschern durch einen pH-Bereich angegeben. Dabei wird vereinfachend davon ausgegangen, daß der pH-Wert der Austauscherphase gleich dem der umgebenden Lösung ist: $\overline{\text{pH}} \approx \text{pH}$. Durch Umformen der Definitionsgleichung für K_D wird folgende Beziehung erhalten:

$$\log \frac{[\overline{\text{R}^-}]}{[\overline{\text{RH}}]} = \overline{\text{pH}} - \text{p}K_D \quad \text{Gleichung (2.3)}$$

Als Untergrenze des Einsatzbereichs von Ionenaustauschern kann der Dissoziationsgrad der Austauschergruppen von 50 % angenommen werden, da in diesem Fall der pH-Wert gleich dem $\text{p}K_D$ -Wert ist. Daraus ergibt sich für den Arbeitsbereich eines Kationenaustauschers:

$$\overline{\text{pH}} \approx \text{pH} \geq \text{pK}_D \quad \text{Gleichung (2.4)}$$

Hieraus ist ersichtlich, daß stark saure Kationenaustauscher mit Sulfonsäuregruppen, die als starke Säuren vollständig dissoziiert vorliegen, über den gesamten pH-Bereich einsetzbar sind. Für schwach saure Kationenaustauscher gilt dies in der Regel nicht, da unterhalb eines dem pK_D -Wert entsprechenden pH-Werts zunehmend undissoziierte Gruppen mit Wasserstoffionen vorliegen, die aufgrund ihrer starken Affinität zum Harz nur schlecht ausgetauscht werden können.

Für chelatbildende Harze mit Aminomethylphosphonsäuregruppen lassen sich obige Betrachtungen nicht in dieser einfachen Weise vornehmen. Dieser Austauscher dissoziiert über den gesamten pH-Bereich in mehreren Dissoziationsstufen, was in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt ist.

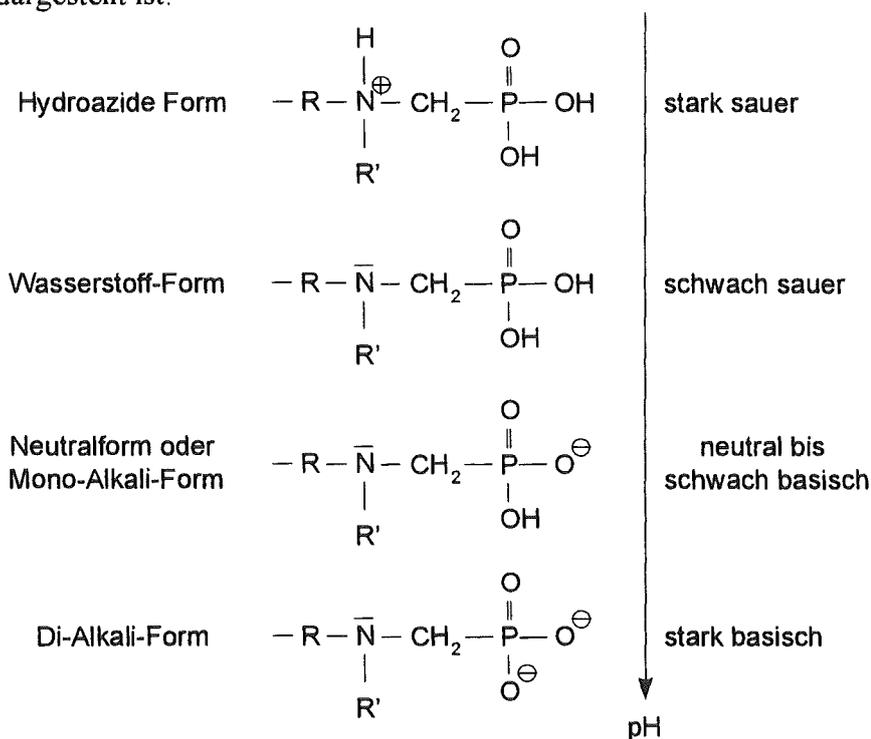


Abbildung 2.5: Dissoziation eines Chelatharzes mit Aminomethylphosphonsäuregruppen

Im stark sauren Bereich liegt die *Hydroazide Form* vor, die durch Protonierung des Stickstoffatoms entsteht und die beim Spülen mit Wasser in die reine *Wasserstoff-Form* übergeht. Diese Form besteht im schwach sauren Bereich und geht mit zunehmendem pH-Wert infolge Neutralisationsreaktionen in die *Mono-Alkali-Form* oder *Neutralform* über. Diese Form liegt im neutralen und schwach basischen Bereich vor und besteht vermutlich als zwitterionische Form, das heißt das verbliebene Proton wandert aus molekülsymmetrischen Gründen zum Stickstoffatom. Bei weiterer pH-Wert-Erhöhung geht der Austauscher dann sukzessive in die vollständig deprotonierte *Di-Alkali-Form* über.

Die Darstellung zeigt somit, daß Aminophosphonsäure-Austauscher über mehrere Dissoziationsstufen und dementsprechend Dissoziationskonstanten verfügen. Aus Untersuchungen an dem Harz Duolite C467 ergab sich, daß die pH_D -Werte nicht eindeutig bestimmbar sind. Die Titration dieses Harzes führte zu drei Wendepunkten in den Bereichen um $\text{pH}=4$, $\text{pH}=7-8$ und $\text{pH}=9-10$, die dem Übergang obiger Dissoziationsformen entsprechen dürften [74].

Für die Art der Bindung von Übergangsmetallionen ist die dissoziierte Form des Chelat-austauschers entscheidend. Während im stark basischen Bereich nur rein ionisch gebunden wird, erfolgt im stark sauren Bereich die Bindung der Metallionen im wesentlichen als Chelatkomplexe. Die Bindungsform in den übrigen pH-Bereichen ist demzufolge mehr oder weniger anteilig der einen oder anderen Form zuzuordnen.

2.1.5 Austauschkapazität

Das maximale Aufnahmevermögen eines Ionenaustauschers wird durch die *Gesamtkapazität* beschrieben, die je nach Definition masse- oder volumenbezogen sein kann. In dieser Arbeit wird zwischen folgenden Kapazitäten unterschieden:

$$q_{\max}^{(1)} = \frac{\text{Zahl der austauschbaren Ladungsäquivalente}}{\text{Austauschermasse}} \text{ in } \left[\frac{\text{meq}}{\text{g}} \right] \quad \text{Gleichung (2.5)}$$

$$q_{\max}^{(2)} = \frac{\text{Zahl der austauschbaren Ladungsäquivalente}}{\text{Austauscherschüttvolumen}} \text{ in } \left[\frac{\text{eq}}{\text{l}} \right] \quad \text{Gleichung (2.6)}$$

Unter Austauschermasse wird dabei die nach 20 Minuten bei 5000 U/min zentrifugierte feuchte Masse des Harzes verstanden, unter Austauscherschüttvolumen das Schüttvolumen eines Ionenaustauscherfilters.

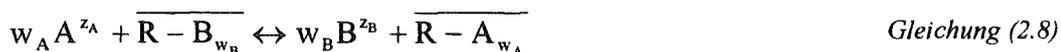
Zwischen beiden Kapazitäten besteht unter Berücksichtigung der Schüttdichte ρ_s der folgende Zusammenhang:

$$q_{\max}^{(2)} = q_{\max}^{(1)} \cdot \rho_s \quad \text{Gleichung (2.7)}$$

Hiervon zu unterscheiden ist die *nutzbare Volumenkapazität* oder *Durchbruchskapazität NVK* eines Ionenaustauscherfilters. Darunter wird im Gegensatz zur massebezogenen Kapazität das schüttvolumenbezogene Aufnahmevermögen eines Filters bis zu einem bestimmten Durchbruchgrad verstanden, beispielsweise 5% der Anfangskonzentration. Üblicherweise stellt dieser Wert die Betriebsgrenze dar, ab der das Filterbett wieder regeneriert, das heißt in den Anfangszustand zurückgeführt werden muß. Die *Durchbruchskapazität* ist prinzipiell kleiner als die *volumenbezogene Gesamtkapazität*, da zum Zeitpunkt des Durchbruchs noch Ionen der Vorbeladung vorhanden sind. Das Verhältnis beider Größen ist der *Ausnutzungsgrad*, der somit möglichst nahe bei 1 liegen sollte.

2.1.6 Empirische Beschreibung der Gleichgewichtslage

Das Gleichgewicht des Austauschprozesses zweier Kationen A und B kann formal als chemische Reaktionsgleichung dargestellt werden:



Hierbei ist w_i der stöchiometrische Faktor der betrachteten Komponente i und errechnet sich unter Annahme einer Harzwertigkeit z_R , die dem kleinsten gemeinsamen Vielfachen der Ionenwertigkeiten z_i entspricht, nach

$$w_i = - \frac{z_R}{z_i} \quad \text{Gleichung (2.9)}$$

Zur Charakterisierung der Gleichgewichtslage läßt sich durch formale Anwendung des Massenwirkungsgesetzes unter Vernachlässigung von Aktivitätskoeffizienten der *Selektivitäts-*

koeffizient K_B^A definieren, dessen Zahlenwert Aussagen über die Affinität der beteiligten Kationen zum Harz zulässt:

$$K_B^A = \frac{\overline{c_A} \cdot (c_B)^{w_B}}{c_B \cdot (c_A)^{w_A}} \quad \text{Gleichung (2.10)}$$

Die Größen c_i und \overline{c}_i bezeichnen die Konzentrationen in der Lösung und in der Harzphase.

Darüber hinaus läßt sich ein sogenannter *Trennfaktor* α_B^A definieren, der ebenfalls die Selektivität des Austauschers bezüglich zweier beliebiger Kationen A und B charakterisiert und als Quotient der Verteilungskoeffizienten $K_{d,A}$ und $K_{d,B}$ zwischen Harz- und Flüssigphase definiert ist:

$$\alpha_B^A = \frac{K_{d,A}}{K_{d,B}} = \frac{\overline{c_A} \cdot c_B}{c_B \cdot c_A} \quad \text{mit} \quad K_{d,i} = \frac{\overline{c}_i}{c_i} \quad \text{Gleichung (2.11)}$$

Durch Einführung der dimensionslosen Äquivalentanteile der Ionen in Harz- und Flüssigphase

$$x_i = \frac{z_i c_i}{\sum_{j=1}^n z_j c_j} = \frac{z_i c_i}{c_{\text{ges}}} \quad \text{und} \quad y_i = \frac{z_i \overline{c}_i}{\sum_{j=1}^n z_j \overline{c}_j} = \frac{q_i}{q_{\text{max}}} \quad \text{Gleichung (2.12)}$$

wird folgender Zusammenhang für α_B^A erhalten:

$$\alpha_B^A = \frac{y_A \cdot x_B}{y_B \cdot x_A} \quad \text{Gleichung (2.13)}$$

Die graphische Darstellung des Austauschgleichgewichts erfolgt über *Austauschisothermen*. Hierunter wird die Abhängigkeit der Gleichgewichtsbeladung mit einer Ionenart von der Konzentration dieser Species in der Flüssigphase verstanden. Dieser Zusammenhang wird vielfach in dimensionsloser Form dargestellt. Die graphische Auftragung der Äquivalentanteile führt auf die Darstellung der *Austauschisothermen* im *McCabe-Thiele-Diagramm*:

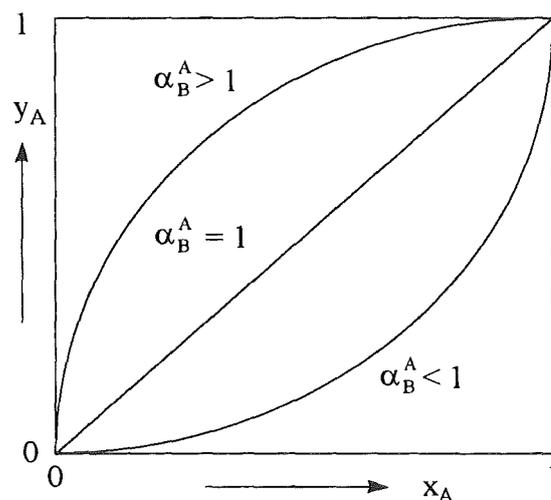


Abbildung 2.6: Austauschisothermen im McCabe-Thiele-Diagramm

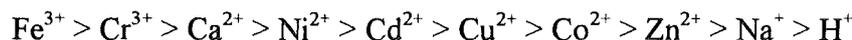
Aus dieser Abbildung ist der Zusammenhang zwischen Isotherme und Trennfaktor ersichtlich. Liegt ein günstiges Gleichgewicht vor, verläuft die Isotherme oberhalb der Diagonalen. Die Komponente A wird also bevorzugt aufgenommen und der Trennfaktor ist somit größer als 1.

Im ungünstigen Fall verläuft die Isotherme unterhalb der Diagonalen, woraus ein Trennfaktor kleiner als 1 resultiert. Je näher also die Isotherme zu Abszisse bzw. Ordinate in der oberen Diagrammhälfte verläuft, um so größer ist die Bevorzugung der betrachteten Ionenart.

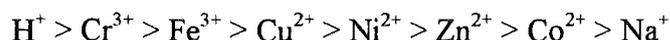
Für die Frage der Präferenz einzelner Komponenten, was als *Selektivität* des Austauschers bezeichnet wird, lassen sich aus der thermodynamischen Betrachtung des Austauschprozesses die nachfolgenden Regeln ableiten [48;49]. Bevorzugt werden

- Höherwertige Gegenionen
- Ionen mit kleinerer Hydrathülle
- Stärker polarisierbare Ionen
- Ionen mit größerer Ähnlichkeit zur Matrix des Austauschers
- Ionen, die in Wechselwirkung mit den Festionen treten können, z.B. durch Assoziation oder Komplexbildung mit den Festionen
- Ionen, deren Wechselwirkungen mit der Lösung schwächer sind, z.B. geringere Komplexbildung in der Lösung

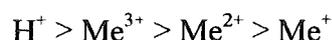
Im allgemeinen nimmt die Selektivität noch mit der Kapazität und dem Vernetzungsgrad des Austauschers zu. Für die verschiedenen Kationenaustauscher lassen sich aufgrund von Erfahrungswerten sogenannte Selektivitätsreihen für die einzelnen Kationen aufstellen. Für stark saure Kationenaustauscher mit Sulfonsäuregruppen ergibt sich [48]:



Für chelatbildende Harze ist das Selektivitätsverhalten weit stärker ausgeprägt und hängt von der Art der funktionellen Gruppen ab. Eine allgemeine Selektivitätsreihe läßt sich somit nicht aufstellen. Für Chelatharze mit Iminodiessigsäuregruppen läßt sich beispielsweise folgende Selektivitätsreihe formulieren [52]:



Generell ergibt sich für beliebige Kationen definierter Wertigkeit folgender Zusammenhang [52]:



2.1.7 Das Modell der Oberflächenkomplexbildung

Zur Beschreibung der Gleichgewichtslage wird in der vorliegenden Arbeit das *Modell der Oberflächenkomplexbildung* verwendet. Hierbei wird unter einem Oberflächenkomplex kein Koordinationskomplex, sondern die Bindung von Gegenionen an die Festionen der funktionellen Gruppen des Austauschers verstanden. Die innere Oberfläche der Harzkörner wird als homogene ebene Fläche angenommen, an der die Festionen gleichmäßig verteilt sind. Die Gegenionen lagern sich in ionenspezifischen Schichten, den sogenannten Sternschichten, in einem bestimmten Abstand zur Harzmatrix an. Diese Folge von ladungstragenden Schichten wird als Reihenschaltung von Plattenkondensatoren betrachtet, wobei davon ausgegangen wird, daß sich jede Ionensorte in einer bestimmten Schicht befindet. Aufgrund der Dissoziation der Festionen bildet sich im Fall eines Kationenaustauschers ein negatives Oberflächenpotential. Dieses Potentials wird in jeder Schicht durch die Gegenionen in Richtung der elektroneutralen freien Lösung abgebaut. Der Austauscher ist somit bezüglich der Umgebung

elektroneutral. Zur mathematischen Beschreibung der Gleichgewichte zwischen Austauscher und Lösung werden folgende vereinfachende Annahmen getroffen:

- Die Quellung des Harzes während des Austauschs wird vernachlässigt.
- Elektrostatische Wechselwirkungen zwischen benachbarten Sternschichten bzw. Oberflächengruppen werden vernachlässigt.
- Die Aktivitätskoeffizienten der am Austausch beteiligten Ionen in der Lösung und in der Harzphase haben den Wert eins.

Wenn die in Gleichung (2.8) beschriebene Reaktion des Ionenaustauschvorgangs unter Berücksichtigung der Konzentrationen der Ionen in den jeweiligen Sternschichten verwendet wird, kann mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes die Gleichgewichtskonstante aus Gleichung (2.10) neu definiert werden. K_B^A bezeichnet jetzt das Gleichgewicht zwischen den Oberflächenkomplexen (symbolisiert durch überstrichenen Größen) und den freien Ionen in den Sternschichten. Diese Größe ist somit auch ein Selektivitätsparameter. Wird A als Referenzion betrachtet, so ist die Selektivität des Austauschers für verschiedene Ionen B um so größer, je kleiner der numerische Wert von K_B^A ist.

$$K_B^A = \frac{\overline{c_A} \cdot (c_{St,B})^{w_B}}{c_B \cdot (c_{St,A})^{w_A}} \quad \text{Gleichung (2.14)}$$

Die in Gleichung (2.14) verwendeten Konzentrationen der beteiligten Ionen in den Sternschichten sind zur Berechnung nicht geeignet, da sie einer Messung, die nur in der freien Lösung erfolgen kann, nicht zugänglich sind. Ein Zusammenhang zwischen der Konzentration in der freien Lösung c_i und der Konzentration in der Sternschicht $c_{St,i}$ liefert die *Poisson-Boltzmann-Verteilung*. Sie gibt die Konzentration c_i als Funktion des in der Sternschicht bestehenden Potentials $\psi_{St,i}$ wieder.

$$c_{St,i} = c_i \exp\left(-\frac{z_i F}{RT} \psi_{St,i}\right) \quad \text{Gleichung (2.15)}$$

Ersetzen der Konzentrationen $c_{St,A}$ und $c_{St,B}$ in Gleichung (2.14) durch Gleichung (2.15) ergibt:

$$K_B^A = \frac{\overline{c_A} \cdot (c_B)^{w_B}}{c_B \cdot (c_A)^{w_A}} \exp\left(-\frac{z_R F}{RT} (\psi_{St,A} - \psi_{St,B})\right) \quad \text{Gleichung (2.16)}$$

Unter der formalen Betrachtung, daß es sich bei den Sternschichten um ein Hintereinanderschalten ebener geladener Oberflächen handelt, kann zur weiteren mathematischen Beschreibung die Analogie zu einer Reihenschaltung von Plattenkondensatoren herangezogen werden. Diese führt nach einigen mathematischen Umformungen auf einen Zusammenhang für die Gleichgewichtskonstante K_B^A , aus dem die Potentiale und Oberflächenkomplexe eliminiert wurden und der nur noch experimentell zugängliche Größen enthält:

$$K_B^A = \frac{q_A \cdot (c_B)^{w_B}}{q_B \cdot (c_A)^{w_A}} \exp\left(-\frac{z_R F^2}{R \cdot T \cdot A_0 C_{St,B}} q_B\right) \quad \text{Gleichung (2.17)}$$

Der erste Faktor in Gleichung (2.17) wird als *verallgemeinerter Trennfaktor* Q_B^A bezeichnet.

$$Q_B^A = \frac{q_A \cdot (c_B)^{w_B}}{q_B \cdot (c_A)^{w_A}} \quad \text{Gleichung (2.18)}$$

Einsetzen von Gleichung (2.18) in Gleichung (2.17) und anschließendes Logarithmieren führt unter Einsetzen der Äquivalentanteile x_i und y_i zu einer Geradengleichung der allgemeinen Form $y = mx + b$:

$$\log Q_B^A = \log K_B^A - \frac{1}{\ln 10} \cdot \frac{z_R F^2 q_{\max}}{R \cdot T \cdot A_0 C_{St,B}} y_B \quad \text{Gleichung (2.19)}$$

Hierbei ist der Achsenabschnitt b gegeben durch

$$b = \log K_B^A \quad \text{Gleichung (2.20)}$$

und die Steigung $m(A,B)$ wie folgt definiert:

$$m(A,B) = - \frac{1}{\ln 10} \cdot \frac{z_R F^2 q_{\max}}{R \cdot T \cdot A_0 C_{St,B}} \quad \text{Gleichung (2.21)}$$

Die Kapazität $C_{St,B}$ ist umgekehrt proportional zum Kondensatorplattenabstand, m wiederum umgekehrt proportional zur Kapazität. Daher ergibt sich, daß aufgrund der Analogie zum Plattenkondensator der m -Wert eine direkte Funktion des Abstands zwischen den Sternschichten der Ionensorten A und B ist.

Der *verallgemeinerte Trennfaktor* läßt sich mit dimensionslosen Größen wie folgt darstellen:

$$Q_B^A = \frac{y_A \cdot \left(\frac{x_B}{z_B} C_{ges} \right)^{w_B}}{y_B \cdot \left(\frac{x_A}{z_A} C_{ges} \right)^{w_A}} \quad \text{Gleichung (2.22)}$$

Mit Gleichung (2.21) läßt sich Gleichung (2.19) schließlich folgendermaßen umformen:

$$\log Q_B^A = \log K_B^A + m(A,B) y_B \quad \text{Gleichung (2.23)}$$

In Abbildung 2.7 ist die geometrische Bedeutung der beiden Oberflächenkomplexbildungsparameter $\log K_B^A$ und $m(A,B)$ aus Gleichung (2.23) illustriert.

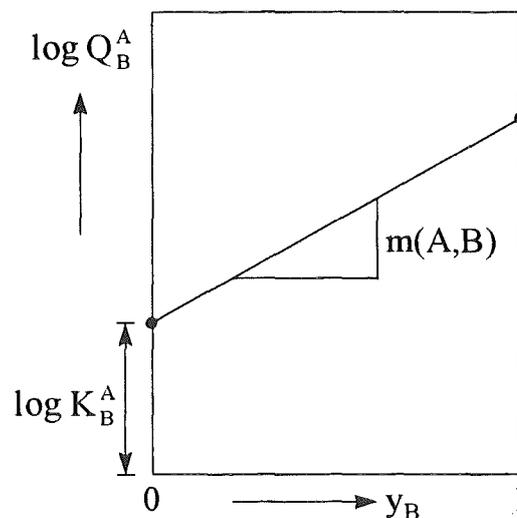


Abbildung 2.7: Geometrische Bedeutung von Gleichung (2.23)

Die Auftragung des logarithmierten *verallgemeinerten Trennfaktors* gegen die dimensionslose Harzbeladung führt somit auf eine lineare Abhängigkeit. Lineare Regression entsprechender experimenteller Ergebnisse führt somit zu den gesuchten Parametern, die dem Achsenabschnitt und der Steigung der resultierenden Regressionsgeraden entsprechen.

Die Erweiterung des Modells auf ein System mit n Komponenten erfolgt analog dem bisher betrachteten binären System. Es wird angenommen, daß die verschiedenen Kationen sich in spezifischen, parallelen Sternschichten anlagern, die wieder als Reihenschaltung von Plattenkondensatoren aufgefaßt werden. Für n Komponenten werden somit $n-1$ aufeinanderfolgende binäre Gleichgewichtssysteme erhalten. Damit ergibt sich die Gleichgewichtskonstante für zwei benachbarte Schichten i und j (mit $j = i+1$) zu:

$$K_j^i = \frac{\bar{c}_i \cdot (c_j)^{w_j}}{c_j \cdot (c_i)^{w_i}} \exp\left(-\frac{z_R F}{RT} (\psi_{st,i} - \psi_{st,j})\right) \quad \text{Gleichung (2.24)}$$

Für den verallgemeinerten Trennfaktor resultiert dann die folgende Beziehung:

$$\log Q_j^i = \log K_j^i + m(i, j) \sum_{k=j}^n y_k \quad \text{Gleichung (2.25)}$$

An dem mit $j = i+1$ beginnenden Summationsindex läßt sich erkennen, daß die Äquivalentanteile aller Species, deren Sternschichten einen größeren Abstand zur Austauscheroberfläche haben als das Ion i , in die Gleichgewichtsbeziehung zwischen den Species i und j miteingehen. Außerdem ist zu beachten, daß die Harzwertigkeit z_R abhängig vom jeweiligen binären System ist.

Aus den $n-1$ Gleichgewichtsbeziehungen ergeben sich $2(n-1)$ Gleichgewichtsparameter, die aus den jeweiligen binären Gleichgewichtsbeziehungen hergeleitet werden müssen. Die Messung all dieser Parameter ist jedoch nicht nötig, da die Definition der Komplexbildungskonstanten die folgenden Umrechnungen auf andere binäre Systeme zuläßt. Dabei ist jeweils die Harzwertigkeit des betrachteten binären Systems zu beachten. Es gilt:

$$\frac{K_C^A}{z_R^{A,C}} = \frac{K_B^A}{z_R^{A,B}} \cdot \frac{K_C^B}{z_R^{B,C}} \quad \text{Gleichung (2.26)}$$

Daraus folgt in logarithmischer Schreibweise:

$$\frac{\log K_C^A}{z_R^{A,C}} = \frac{\log K_B^A}{z_R^{A,B}} - \frac{\log K_C^B}{z_R^{C,B}} \quad \text{Gleichung (2.27)}$$

Für die Geradensteigung ergibt sich dann analog:

$$\frac{m(A, C)}{z_R^{A,C}} = \frac{m(A, B)}{z_R^{A,B}} - \frac{m(C, B)}{z_R^{C,B}} \quad \text{Gleichung (2.28)}$$

Auf diese Weise lassen sich die Parameter in Mehrkomponentensystemen mit Hilfe binärer Parameter bezogen auf ein Referenzion berechnen. Eine ausführlichere Herleitung der Modelltheorie kann bei *Horst* [60] und *Höll* [55] gefunden werden.

2.2 Metallkomplexverbindungen

2.2.1 Allgemeines und Anwendung

Eine Metallkomplexverbindung besteht aus einem elektropositivem Zentralkation und einem oder mehreren Liganden, die das Zentralion in einer bestimmten Anordnung umgeben. Diese Liganden, die den eigentlichen Komplexbildner darstellen, können Ionen oder polare Moleküle sein. Sie besitzen in der Regel wenigstens ein freies Elektronenpaar, das sie in die Komplexverbindung einbringen. Sie sind deshalb Substanzen, die als Lewis-Basen fungieren können, während sich das zentrale Metallion als Lewis-Säure verhält [45].

Die Struktur der Komplexverbindungen hängt von der Zahl der Koordinationsplätze des Zentralions, die von Liganden besetzt werden können und von der Art der Liganden ab. Die Anzahl der Liganden ist von der Oberfläche des Zentralions, dessen Ladungsdichte sowie sterischem Platzbedarf und gegenseitigen Abstoßungen der Liganden abhängig. Je kleiner die Oberfläche des Zentralions, um so größer ist die Ladungsdichte und somit in der Regel auch die Neigung zur Komplexbildung. Schwermetalle bilden aufgrund dieser Eigenschaft bevorzugt Komplexverbindungen, die typischerweise tetraedrische, oktaedrische oder Würfelform besitzen. Darüber hinaus ist die Zähigkeit der Liganden von Bedeutung, das heißt die Zahl der Koordinationsplätze, die ein Ligand eingehen kann. Mehrzählige Liganden können auch mehrkernige Komplexverbindungen bilden, das heißt Komplexe, die zwei oder mehrere Zentralionen enthalten.

Eine besondere Rolle bei der Komplexbildung spielen mehrzählige Liganden, die mehrere Koordinationsplätze einnehmen können. Sie bilden sehr stabile Komplexe, sogenannte *Chelatkomplexe*. Chelatbildende Liganden bilden mit dem Zentralion bevorzugt Ringstrukturen, wobei die fünf- und sechsgliedrigen Ringe die stabilsten sind. Die Bezeichnung *Chelatkomplex* beruht auf der Art der Ringbildung, bei der das Zentralion aus mehreren Richtungen quasi „in die Zange“ genommen wird. Die besondere Stabilität dieser Komplexe liegt nicht in der Art der Bindung begründet, sondern thermodynamisch in der größeren Entropiezunahme bei der Chelatbildung gegenüber der Bildung eines Komplexes mit einzähligen Ionen [45]. Daher sind auch heterogene Chelatkomplexe zwischen Übergangsmetallionen und Chelataustauscher weit stabiler als rein ionische Bindungen der Harze mit beispielsweise Alkalimetallen.

Je größer die Stabilität eines Komplexes, um so geringer ist seine Tendenz zu dissoziieren. Das sich bei der Bildung eines Komplexes aus Liganden und einem Zentralion einstellende Gleichgewicht wird durch das Massenwirkungsgesetz beschrieben. Die daraus resultierende Konstante K_b wird als *Komplexbildungskonstante* bezeichnet. Dies sei am Beispiel eines zweiwertigen Metallions mit vier ungeladenen Liganden verdeutlicht:



Daraus ergibt sich die Komplexbildungskonstante K_b , die ein Maß für die Stabilität eines Komplexes ist. Je größer K_b , um so stabiler der Komplex.

$$K_b = \frac{c([\text{MeLig}_4]^{2+})}{c(\text{Me}^{2+}) \cdot c(\text{Lig})^4} \quad \text{Gleichung (2.30)}$$

In der metallverarbeitenden Industrie werden die Komplexbildner bei der Behandlung von Oberflächen eingesetzt. Nach *Hartinger* [45] und *Schlegel* [95] lassen sich die Gründe für ihren Einsatz wie folgt zusammenfassen:

- Lösen von Metallen, Metalloxiden und anderen Korrosionsprodukten in neutralem bis alkalischen Medien ohne Beeinträchtigung des Grundmaterials
- Metalle unter Bedingungen in Lösung halten, bei denen sie normalerweise aufgrund der Hydrolyse ausfallen
- Metallkonzentrationen für bestimmte Prozesse gering und konstant zu halten
- Bindung und Maskierung von Härtebildnern
- Auflösung von Metallgemischen in Legierungsbädern oder Entmetallisierungs-Elektrolyten

Da die Komplexbildner somit in den Abwässern der metallverarbeitenden Industrie bereits vorhanden sind, wäre die Rückgewinnung oder Abtrennung der Schwermetalle mit Hilfe dieser Substanzen wünschenswert.

2.2.2 Citronensäure als Komplexbildner

Für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurde im wesentlichen der Komplexbildner Citronensäure eingesetzt. Bei diesem handelt es sich um eine dreiwertige Carbonsäure mit der Summenformel $C_6H_8O_7$. In Übereinstimmung mit der IUPAC-Nomenklatur wird die Citronensäure als 2-Hydroxy-1,2,3 Propantricarbonsäure bezeichnet.

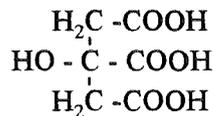


Abbildung 2.8: Strukturformel der Citronensäure

Die Citronensäure besitzt vier funktionelle Gruppen (drei Carboxylgruppen, eine Hydroxylgruppe), die bei der Komplexbildung aktiv werden können. Sie gilt als mittelstarker Komplexbildner, ihre Salze werden als Citrate bezeichnet. In der Tabelle 11.6 des Anhangs sind die Dissoziationsreaktionen der Citronensäure, die relevanten Komplexbildungsreaktionen einiger Schwermetallionen sowie die zugehörigen Stabilitätskonstanten aufgelistet.

Es gilt auch für die Citronensäure die Regel, daß Kupferkomplexe stabiler sind als die Komplexe anderer zweiwertiger Metalle. Vor allem mehrkernige Komplexe weisen eine sehr hohe Stabilität auf, was besondere Folgen für die Speciation von Kupfer in wäßriger Lösung hat. Nur die dreiwertigen Eisen(III)-Citrat-Komplexe sind noch stabiler, was auf die höhere Ladung des Zentralions zurückzuführen ist.

In der metallverarbeitenden Industrie wird die Citronensäure zum Entrosten und Reinigen von Oberflächen verwendet, sowie speziell in galvanischen Verfahren beim Dekapieren und Neutralisieren. Darüber hinaus wird sie auch beim Entmetallisieren, dem Chemischen und elektrolytischem Glänzen sowie der Metallabscheidung eingesetzt [95].

3. Theoretische Grundlagen der Trennung von Schwermetall-Mehrkomponentengemischen

3.1 Trennung in Filtern

3.1.1 Grundlagen der Ionenaustauschchromatographie

Eine klassische Möglichkeit zur Entfernung oder Trennung unerwünschter Lösungsbestandteile stellt der Einsatz von Ionenaustauscherfiltern dar. Dazu wird eine Austauscherschüttung als Festbett in eine Filtersäule gefüllt und diese mit der aufzubereitenden Lösung beschickt. Die Zulauflösung wird für den Fall der Chromatographie auch als *Eluent* bezeichnet.

Beim Durchströmen der Schüttung ersetzen die Ionen des Eluenten die Ionen der Vorbeldung. Dabei bildet sich eine Übergangszone im Filter, in der beide Ionensorten vorhanden sind, während sich am Säulenkopf nur noch Ionen des Eluenten, am Säulenende nur Ionen der Vorbeldung befinden. Mit zunehmender Filterlaufzeit wandert diese Austauschzone zum Säulenende, an dem die Ionen des Eluenten schließlich durchbrechen.

Die Ablaufkonzentration dieser Ionen als Funktion der Filterlaufzeit bzw. des durchgesetzten Eluentvolumens wird als *Durchbruchskurve* bezeichnet. Oft wird diese auch als Funktion der durchgesetzten *Bettvolumina* dargestellt, worunter das Eluentvolumen bezogen auf das Schüttvolumen des Filters zu verstehen ist. Einen theoretischen Ansatz zur Beschreibung des *Filter-* oder *Durchbruchverhaltens* liefert die *Ionenaustauschchromatographie*.

Bei diesem Verfahren ist im Gegensatz zu herkömmlichen chromatographischen Trennverfahren nicht die unterschiedliche Wanderungsgeschwindigkeit der zu trennenden Stoffe in der Sorptionssäule maßgeblich, sondern vor allem der stöchiometrische Ionenaustausch. Die Verwendung eines reinen Lösungsmittels zur Sorption und Desorption der gelösten Substanzen ist nicht möglich, ein Elektrolyt wird benötigt, der die zum Austausch notwendigen Gegenionen bereitstellt.

Die Verfahren der Ionenaustausch-Chromatographie werden nach ihrer Betriebsweise eingeteilt, wobei zwischen *Frontenanalyse* oder *Frontalchromatographie*, *Verdrängungschromatographie* und *Elutionschromatographie* unterschieden wird [48].

Bei der *Verdrängungschromatographie* und der *Elutionschromatographie* wird das aufzu trennende Metallionengemisch am Säulenkopf aufgegeben und bis zu einem gewissen Grad sorbiert, bevor mit einer geeigneten Lösung eluiert wird. Der Austauscher in der Filtersäule ist dabei mit einer Ionenspecies beladen, die geringere Affinität zum Austauscher aufweist als die zu trennenden Metallionen.

Im Fall der *Verdrängungschromatographie* enthält der Eluent ein Ion mit größerer Affinität zum Austauscher als die Ionen des zu trennenden Gemischs. Im Verlauf des Trennvorgangs verdrängen die Eluentenionen die bereits sorbierten Metallionen, die sich ihrerseits mit abnehmender Selektivität auftrennen und somit in entsprechender Reihenfolge am Säulenende in scharfen Fraktionen abgetrennt werden können.

Bei der *Elutionschromatographie* wird mit der gleichen Ionenspecies eluiert, mit der der Austauscher vorbeladen ist. Aufgrund der geringen Selektivität überholt diese Species die zu trennenden Metallionen, welche jedoch aufgrund des Eluentenüberschusses nach und nach aus der Filtersäule verdrängt werden und im Ablauf in der Reihenfolge abnehmender Selektivität

als diffuse Peaks erscheinen. Dieses Verfahren ist somit den klassischen Chromatographieverfahren sehr ähnlich und wird in der quantitativen Analytik zur Bestimmung geringer Substanzmengen eingesetzt. Beide beschriebenen Betriebsweisen eignen sich somit sehr gut zur Rückgewinnung reiner Fraktionen.

Bei der *Frontenanalyse* oder *Frontalchromatographie* wird das zu trennende Metallionengemisch fortlaufend am Säulenansatz aufgegeben und die Auftrennung in einzelne „Fronten“ am Säulenende verfolgt. Die Trennung innerhalb der Säule erfolgt in Abhängigkeit der Affinität der unterschiedlichen Species zum Austauscherelement. Die verschiedenen Ionenarten brechen somit nach vollständiger Verdrängung der Ionenart der Vorbeladung in der Reihenfolge zunehmender Selektivität durch. Typisches Merkmal dieser Betriebsweise ist das Auftreten gemischter Fraktionen. Nur die vom Austauscherelement am wenigsten bevorzugte Ionenart kann in reiner Form am Säulenende zurückgewonnen werden, während alle übrigen Species sukzessive durchbrechen. Nach vollständigem Durchbruch aller Species liegt am Säulenende die gleiche Lösungszusammensetzung wie im Eluenten vor. Typischerweise lassen sich im Verlauf des Trennversuchs im Ablauf Konzentrationsüberhöhungen aller Ionenarten bis auf die bevorzugteste beobachten, die aus der Summe der aufgegebenen Menge und der bereits sorbierten und jetzt verdrängten Menge herrühren [49].

Aufgrund der Selektivitätseigenschaften chelatbildender Ionenaustauscher ist die *Elutionschromatographie* zur technischen Trennung von Metallionen wenig geeignet, da zu große Eluentvolumina benötigt würden. Das Verfahren der *Verdrängungschromatographie* bietet sich hier eher an, wird aber bevorzugt für analytische Zwecke verwendet [52]. Im weiteren wird daher das Verfahren der *Frontenanalyse* zur Berechnung der Elimination und Trennung binärer, ternärer und quaternärer Schwermetall-Mehrkomponentensysteme herangezogen.

3.1.2 Die quantitative Behandlung des Filterverhaltens

Zur mathematischen Beschreibung des Filterverhaltens existieren bislang eine Reihe verschiedener Theorien, die aufgrund der schwierig zu beschreibenden Vorgänge in durchströmten Filterpackungen zwar exakt aber sehr kompliziert sind. Die Mehrkomponentenchromatographie von *Helfferrich und Klein* [51] läßt sich hier beispielsweise anführen.

In der vorliegenden Arbeit bestand ein wesentliches Ziel darin, das Filterverhalten auf der Grundlage möglichst einfacher theoretischer Zusammenhänge zu berechnen, um für praktische Zwecke verwendbar zu sein. In der industriellen Praxis wird üblicherweise nur bis zu einem Durchbruch von beispielsweise 5% der Ausgangskonzentration gefahren, daher würde ein theoretischer Ansatz genügen, der die Vorausberechnung des ersten Teils der Durchbruchkurve gestattet. Aus diesem Grund wurden zur Modellierung des Filterverhaltens relativ alte Ansätze gewählt, die aber der oben formulierten Anforderung genügen.

Die beiden gewählten theoretischen Ansätze lassen sich grundsätzlich zwei verschiedenen Gruppen zuordnen. Im Fall der ersten Gruppe wird davon ausgegangen, daß prinzipiell lokales Gleichgewicht zwischen flüssiger und fester Phase herrscht, wobei kinetische Ansätze vernachlässigt werden können. Die zweite Gruppe betrachtet Systeme ohne lokales Gleichgewicht, wobei die Kinetik des Stoffaustauschs berücksichtigt werden muß. Diese kompliziertere Behandlung des Filterverhaltens erfordert eine ideale Betrachtung der Strömungsverhältnisse in der Austauscherelementpackung, da die mathematische Beschreibung sonst nicht möglich ist.

3.1.3 Das Gleichgewichtsmodell von Mayer und Tompkins

Ein erster Ansatz für die Beschreibung des Filterverhaltens ist die sogenannte „Stufen- oder Plattentheorie“. Analog zu dem bekannten Konzept aus der Destillation wurde dieser Ansatz 1941 von *Martin und Synge* [79] auf die Chromatographie angewandt und 1947 von *Mayer und Tompkins* [80] auf die *Ionenchromatographie* übertragen, wobei diese noch von lokalem Gleichgewicht ausgingen. Unter dieser Voraussetzung können kinetische Effekte vernachlässigt werden, das heißt die Reaktionsgeschwindigkeit ist unendlich groß.

Die theoretische Beschreibung beginnt mit der Einteilung der Filtersäule in eine Zahl von Schichten („Theoretische Stufen“), deren Höhe über die sogenannten Plattenhöhe HETP (= „Effective Height of the Theoretical Plate“) definiert ist. Für einen Filter der Länge l_F ergibt sich somit für die Zahl der theoretischen Stufen:

$$n_{th} = \frac{l_F}{\text{HETP}} \quad \text{Gleichung (3.1)}$$

Der Filter wird als diskontinuierlich durchströmt aufgefaßt, wobei jede Stufe einem ideal durchmischten Rührkessel entspricht, in dem sich das Gleichgewicht zwischen dem Austausch und zuströmender Lösung innerhalb eines Verweilzeitintervalls Δt einstellt. Dieses errechnet sich anhand folgender Gleichung:

$$\Delta t = \frac{\varepsilon \cdot A \cdot \text{HETP}}{\dot{V}} \quad \text{Gleichung (3.2)}$$

A stellt hierbei den Filterquerschnitt, \dot{V} den Durchsatz und ε die Porosität dar. Für ein Filterelement der Höhe $\Delta z = \text{HETP}$ läßt sich für die massebezogenen Äquivalentbeladungsänderungen des Austauschers $q(i)$ einer Species i sowie die volumenbezogenen molaren Konzentrationsänderungen $c(i)$ in der Lösung unter Berücksichtigung der Porosität ε , der Schüttdichte ρ_s und der Wertigkeit z_i folgende Bilanz aufstellen:

$$\rho_s \cdot \{q_z(i) - q_{z+\Delta z}(i)\} + \varepsilon \cdot z_i \cdot \{c_z(i) - c_{z+\Delta z}(i)\} = 0 \quad \text{Gleichung (3.3)}$$

Dabei wird angenommen, daß sich nach Ablauf des Zeitintervalls Δt das Gleichgewicht in der Stufe eingestellt hat, bevor die Lösung in die folgende Stufe abfließt. Die Endkonzentrationen und Endbeladungen der Stufe bilden die Anfangswerte der folgenden, so daß das Filterverhalten über die Betrachtung einer Rührkesselkaskade beschrieben werden kann.

Dieses Modell läßt sich auf die Beschreibung realen Filterverhaltens recht gut anwenden, da die Abweichung vom lokalen Gleichgewicht über die Zahl der Rührkesselstufen berücksichtigt werden kann. Dabei hat die Stufenzahl großen Einfluß auf das Konzentrationsprofil der einzelnen Komponenten. Je höher diese gewählt wird, um so schärfer ist das Profil und nähert sich mit zunehmender Anzahl immer mehr einer idealen Propfenströmung und somit einer idealen Durchbruchkurve an [50].

3.1.4 Das Nicht-Gleichgewichtsmodell von Glueckauf

3.1.4.1 Ableitung der allgemeinen Stoffbilanz

Glueckauf hat das von Mayer und Tompkins weiterentwickelte Stufenmodell überarbeitet und ein Konzept entwickelt, das lokales Nicht-Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase berücksichtigt. Ein sehr guter Überblick über diesen Ansatz wurde 1955 für die *Elutionschromatographie* unter Verwendung linearer Isothermen vorgestellt [32].

Die Ableitung der später verwendeten Gleichungen für Stoffbilanz und Kinetik wird zunächst allgemein durchgeführt und anschließend durch entsprechend weiter getroffene Annahmen vereinfacht. Darüber hinausgehende Betrachtungen können bei Glueckauf [32], Dorfner [27], Helfferich [50] sowie Rieman und Walton [92] gefunden werden.

Ausgangspunkt der Betrachtungen ist zunächst das horizontale Filterelement einer senkrecht durchströmten Austauschersäule im stationären Zustand.

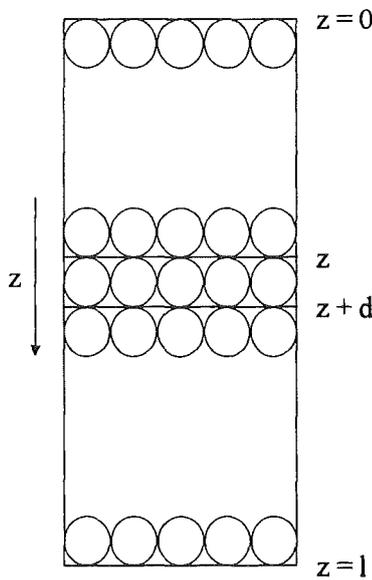


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung eines infinitesimalen Filterelements der Höhe dz

Die sphärischen Austauscherkörner werden als dichtest gepackt betrachtet, so daß als kleinste Filterschicht ein Element ungefähr eines Korndurchmessers gewählt werden kann.

$$dz = 1.64 \cdot r_0 \quad \text{Gleichung (3.4)}$$

Zur Aufstellung der Stoffbilanz für eine beliebige Komponente i wird das Zuströmen einer Volumenmenge dV in das Filterelement betrachtet, nachdem ein Volumen V dieses bereits passiert hat.

Die im zuströmenden Volumen vorhandene Konzentration sei $c_i(z)$, die Ablaufkonzentration $c_i(z+dz)$. Die im Filterelement bereits vorhandene Stoffmenge sei $X_i(V)Adz$, die nachher vorhandene $X_i(V+dV)Adz$. A bezeichnet hierbei die Querschnittsfläche des Filters und X_i die auf das Schüttvolumen bezogene Gesamtmenge im Filterelement. Unter Berücksichtigung der Schüttporosität ϵ errechnet sich diese anhand der folgenden Gleichung:

$$X_i = q_i + \frac{\epsilon}{1 - \epsilon} \cdot c_i \quad \text{Gleichung (3.5)}$$

Die Konzentrationen in Harz- und Flüssigphase q_i und c_i sind hierbei als äquivalentbezogene Größen einzusetzen. Die gesamte Bilanz für die Stoffmengenänderung dX der Komponente i läßt sich wie folgt formulieren:

$$dX_i = dV \{ c_i(z) - c_i(z + dz) \} = A \cdot dz \{ X_i(V + dV) - X_i(V) \} \quad \text{Gleichung (3.6)}$$

Eine Taylorentwicklung für $X_i(V+dV)$ und Abbrechen nach dem ersten Glied unter der Annahme infinitesimal kleiner Volumenströme führt auf folgende Gleichung.

$$X_i(V + dV) \cong X_i(V) + \left(\frac{\partial X_i}{\partial V} \right)_z dV \quad \text{Gleichung (3.7)}$$

Aufgrund der definierten Untergrenze für dz nach Gleichung (3.4) läßt sich der Term $(dz)^2$ nach Anwendung der Taylorentwicklung für $c_i(z+dz)$ an dieser Stelle zunächst nicht vernachlässigen. Somit ergibt sich

$$c_i(z + dz) \cong c_i(z) + \left(\frac{\partial c_i}{\partial z}\right)_v dz - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2}\right)_v dz^2 \quad \text{Gleichung (3.8)}$$

Einsetzen von Gleichung (3.7) und Gleichung (3.8) in Gleichung (3.6) führt auf folgende Stoffbilanz:

$$A \left(\frac{\partial X_i}{\partial V}\right)_z + \left(\frac{\partial c_i}{\partial z}\right)_v - \frac{dz}{2} \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2}\right)_v \cong 0 \quad \text{Gleichung (3.9)}$$

In dieser Gleichung stellt dz die Höhe einer theoretischen Stufe HETP dar. Die das Filterelement durchströmende Volumenmenge dV läßt sich mit Hilfe der *Leerrohrgeschwindigkeit* oder *Filtergeschwindigkeit* u ersetzen:

$$dV = A \cdot u \cdot dt \quad \text{Gleichung (3.10)}$$

Mit Gleichung (3.5) und Gleichung (3.10) wird Gleichung (3.9) wie folgt transformiert:

$$\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \left(\frac{\partial q_i}{\partial t}\right)_z + \left(\frac{\partial c_i}{\partial t}\right)_z + u \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \left(\frac{\partial c_i}{\partial z}\right)_t - u \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2}\right)_t \frac{dz}{2} \cong 0 \quad \text{Gleichung (3.11)}$$

Gleichung (3.11) stellt die allgemeine Stoffbilanz aufgrund von zeitabhängigem Stoffaustausch und konvektivem Stofftransport dar. In dieser Gleichung ist die *Longitudinaldiffusion* (auch *Axialdiffusion* oder *Längsdiffusion*) noch nicht berücksichtigt. Unter dieser wird die Diffusion im Zwischenraumvolumen der Schüttung längs zum Filterelement verstanden. Nach *Helferich* [50] ergibt die Einführung der Longitudinaldiffusion einen zusätzlichen Summanden in der allgemeinen Stoffbilanz. Wird κ für das auf das Austauschervolumen bezogene Porenvolumen eingeführt

$$\kappa = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \quad \text{Gleichung (3.12)}$$

ergibt sich schließlich folgende Stoffbilanzgleichung:

$$\kappa \left(\frac{\partial q_i}{\partial t}\right)_z + \left(\frac{\partial c_i}{\partial t}\right)_z + u\kappa \left(\frac{\partial c_i}{\partial z}\right)_t - u\kappa \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2}\right)_t \frac{dz}{2} - \frac{D_1 \kappa}{u\sqrt{2}} \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2}\right)_t \cong 0 \quad \text{Gleichung (3.13)}$$

D_1 bezeichnet den *effektiven Diffusionskoeffizienten* in der Lösung, der Faktor $\sqrt{2}$ folgt aus der gewundenen Strömungsführung um die Austauscherkörner herum.

Für die *Verdrängungschromatographie* bzw. die *Frontenanalyse*, die bei den meisten technischen Anwendungen zu betrachten sind, lassen sich zur Lösung dieser allgemeinen Stoffbilanz einige Vereinfachungen vornehmen.

Unter der Annahme, daß die Partikel infinitesimal klein und somit keinen endlichen Durchmesser aufweisen, läßt sich der vierte Summand vernachlässigen. Die Longitudinaldiffusion wird lediglich bei sehr geringen Strömungsgeschwindigkeiten einen merklichen Einfluß haben, so daß dieser Anteil bei den später verwendeten experimentellen Bedingungen ebenfalls vernachlässigbar ist. Gleichung (3.13) vereinfacht sich damit zu folgender Beziehung:

$$\kappa \left(\frac{\partial q_i}{\partial t}\right)_z + \left(\frac{\partial c_i}{\partial t}\right)_z + u\kappa \left(\frac{\partial c_i}{\partial z}\right)_t \cong 0 \quad \text{Gleichung (3.14)}$$

3.1.4.2 Die Wellengleichung

Wie im letzten Abschnitt bereits dargelegt, bilden sich zwischen den Gegenionenspecies scharfe Fronten aus, die im Fall günstigen Gleichgewichts selbstschärfend sind. Diese Frontenform ergibt sich aus der Bevorzugung der nachfolgenden Kationenspecies gegenüber den voraus-eilenden. Die Sorptionsisotherme ist folglich gekrümmt, so daß Gleichung (3.14) sich anders als bei *Glueckauf* für die *Elutionschromatographie* beschrieben nicht mit Hilfe einer linearen Isotherme lösen läßt. Die Form dieser *Front* oder *Welle* sollte möglichst scharf sein, das heißt sich dem Profil einer Propfenströmung annähern. Sie hängt von der Austauschkinetik, dem Durchsatz und vor allem der Gleichgewichtslage des Austauschers ab.

Quantitativ läßt sich die Geschwindigkeit, mit der eine bestimmte Zusammensetzung bzw. Konzentration c_i einer Species i im stationären Fall durch den Filter wandert, durch die *Wellengleichung* beschreiben, die im folgenden abgeleitet wird. Diese Geschwindigkeit sei

$$v_{c_i} = \left(\frac{\partial z}{\partial t} \right)_{c_i} \quad \text{Gleichung (3.15)}$$

Anwendung der Kettenregel für partielle Ableitungen bei drei voneinander abhängigen Variablen (z, t, c_i) führt zu folgender Beziehung:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial t} \right)_{c_i} = - \frac{\left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right)_z}{\left(\frac{\partial c_i}{\partial z} \right)_t} \quad \text{Gleichung (3.16)}$$

Mit Hilfe der Gesamtkonzentrationen in fester und flüssiger Phase q_{\max} und c_{ges} lassen sich dimensionslose Größen entsprechend Gleichung (2.12) einführen. Mit dessen Hilfe führt Einsetzen von Gleichung (3.14) in Gleichung (3.16) auf die *Wellengleichung*:

$$v_{c_i} = \left(\frac{\partial z}{\partial t} \right)_{c_i} = \frac{\kappa u}{1 + \kappa \frac{q_{\max}}{c_{\text{ges}}} \left(\frac{\partial y_i}{\partial x_i} \right)_z} \quad \text{Gleichung (3.17)}$$

Zur Erläuterung der Frontform werden nun die *Wellengleichung* sowie das *McCabe-Thiele-Diagramms* aus Abbildung 2.6 herangezogen. Dabei wird davon ausgegangen, das die Front, also die Übergangszone des Ionenaustauschs, eine mittlere Beladung aufweist. Für verschiedene Fälle der Gleichgewichtslage werden im folgenden die Extrema betrachtet:

- Günstige Gleichgewichtslage, d. h. $\alpha_B^A > 1$ oder $\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} < 0$:

In diesem Fall gilt, daß kleine Beladungen in der Austauschisothermen eine große Steigung aufweisen. Ionen, die der Front voraus-eilen, haben somit eine langsame Ausbreitungsgeschwindigkeit. Im umgekehrten Fall, also bei großen Beladungen, weist die Isotherme kleine Steigungen auf. Für das Filterverhalten bedeutet dies, daß zurückgebliebene Ionen aus der Harzphase verdrängt und in der Lösung mit größerer Geschwindigkeit die Front einholen. Insgesamt ist das Konzentrationsprofil also *selbstschärfend*, das heißt es richtet sich auf und wandert als *konstantes Muster* der Beladung durch den Filter, der demzufolge gut ausgenutzt wird.

- Ungünstige Gleichgewichtslage, d. h. $\alpha_B^A < 1$ oder $\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} < 0$:

Beim Vorliegen dieses Falls besitzen kleine Beladungen in der Austauschisothermen eine kleine Steigung, was entsprechend der Wellengleichung zu einer größeren Ausbreitungsgeschwindigkeit der Konzentration führt. Große Beladungen haben hingegen in der Isothermen eine große Steigung und dementsprechend kleine Konzentrationsgeschwindigkeit. Die Welle verbreitert sich demzufolge mit zunehmender Filterlaufzeit und bildet ein sogenanntes *proportionales Muster* der Beladung aus. Dieser ungünstige Fall führt somit zu einem schlechten Ausnutzungsgrad des Filters.

Für praktische Zwecke bedeuten diese Überlegungen, daß zum Erreichen eines hohen Ausnutzungsgrads des Filters eine günstige Gleichgewichtslage bestehen muß. Dies wird genau dann erreicht, wenn das Ion der Vorbeladung vom Austauscher weniger bevorzugt ist, als die Ionen im Eluenten. Um den Verlauf der Front theoretisch vorzuberechnen, muß die allgemeine Stoffbilanz bzw. die Wellengleichung gelöst werden. Dazu wird ein Funktionalzusammenhang zwischen den Konzentrationen in flüssiger und fester Phase q_i und c_i benötigt. Zur Lösung dieses Problems muß der zeitabhängige Stofftransport betrachtet werden.

3.1.4.3 Kinetik des Ionenaustauschs

Die Kinetik des Ionenaustauschs wird von zwei wesentlichen Kräften beeinflusst. Zum einen ist dies die Diffusion, das heißt der Ionenwanderung aufgrund des bestehenden Konzentrationsgradienten. Darüber hinaus ist aber beim Ionenaustausch die Elektroneutralitätsbedingung einzuhalten. Der stöchiometrische Ionenaustausch verlangt somit, daß die Diffusionsflüsse der beiden Gegenionen zu jeder Zeit und an jedem Ort gleich sind. Unterschiedliche Beweglichkeiten der Ionen bewirken jedoch den kurzzeitigen Aufbau eines Ladungspotentials und damit eines elektrischen Feldes bzw. Potentialgradienten, welcher das langsamere Ion beschleunigt und das schnellere abbremst. Beide treibenden Kräfte sind in der *Nernst-Planck-Gleichung* zusammengefaßt, die den Fluß eines Ions i beschreibt:

$$\Phi_i = (\Phi_i)_{\text{diff}} + (\Phi_i)_{\text{el}} = -D_i \left(\text{grad } c_i + \frac{z_i c_i F}{RT} \text{grad } \varphi \right) \quad \text{Gleichung (3.18)}$$

Für den Fall einer Austauscherschüttung ist die Lösung dieser Gleichung relativ aufwendig. Für praktische Erwägungen ist es nicht erforderlich, den genauen Mechanismus des Stofftransports zu beschreiben, da eine möglichst einfache Berechnung des Filterverhaltens mit hinreichender Genauigkeit das Ziel ist. Daher wird in der vorliegenden Arbeit die Tatsache vernachlässigt, daß das durch die Diffusion erzeugte elektrische Feld auf die Ionen einwirkt. Die *Nernst-Planck-Gleichung* vereinfacht sich somit unter Vernachlässigung des zweiten Summanden zum *ersten Fick'schen Gesetz*:

$$\Phi_i = (\Phi_i)_{\text{diff}} = -D_{i,i} \cdot \text{grad } c_i \quad \text{Gleichung (3.19)}$$

Für den rein diffusiven, zeitabhängigen Stofftransport muß zwischen Film- und Korndiffusion unterschieden werden. Beide Diffusionsprozesse treten immer gleichzeitig auf, zur weiteren Vereinfachung wird aber davon ausgegangen, daß entweder der eine oder andere Diffusionsprozeß geschwindigkeitsbestimmend ist. Schematisch lassen sich die Konzentrationsverhältnisse am Korn anhand Abbildung 3.2 für beide Grenzfälle verdeutlichen.

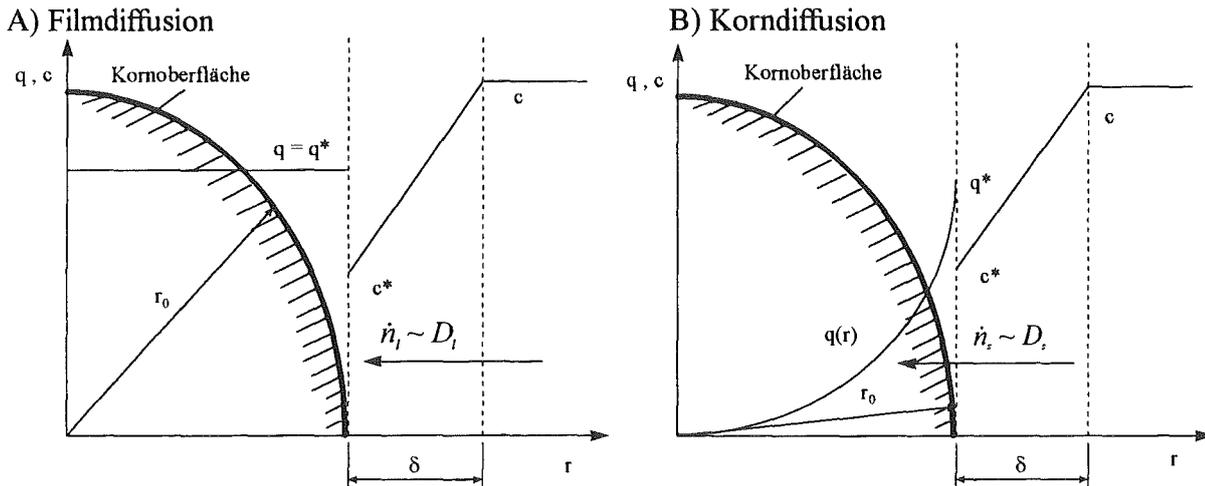


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Konzentrationsverhältnisse beim Stoffübergang

Unter der Annahme, daß die Austauschgeschwindigkeit jeweils proportional zur momentanen Abweichung vom lokalen Gleichgewichtszustand ist, lassen sich zwei kinetische Ansätze für reine Film- bzw. Korndiffusion formulieren. Im Fall der Filmdiffusion führt die Anwendung des *ersten Fick'schen Gesetzes* auf folgenden linearen Ansatz:

$$\left(\frac{\partial q_i}{\partial t} \right)_z = \beta_{l,i} (c_i - c_i^*) \quad \text{Gleichung (3.20)}$$

Im Fall der Korndiffusion muß eigentlich für die Formulierung des Stofftransports ins Korn das *zweite Fick'sche Gesetz* verwendet werden, das die ortsabhängige Beladung des Korns berücksichtigt:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = D_{s,i} \cdot \left(\frac{\partial^2 q_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_i}{\partial r} \right) \quad \text{Gleichung (3.21)}$$

Diese Beziehung ist in der oben dargestellten Form nicht in einfacher Weise verwertbar, daher führte *Glueckauf* zur Vereinfachung eine Näherung ein, die eine aus der Massenbilanz zu gewinnende mittlere Beladung \bar{q}_i verwendet.

$$\left(\frac{\partial q_i}{\partial t} \right)_z = \beta_{s,i} (q_i^* - \bar{q}_i) \quad \text{Gleichung (3.22)}$$

Für die Berechnung der *effektiven Stofftransportkoeffizienten* β leitete *Glueckauf* folgende empirische Näherungen ab:

$$\beta_{l,i} = \frac{D_{l,i} (1 + 70 \cdot r_0 \cdot u)}{0.133 \cdot r_0^2} \quad \text{und} \quad \beta_{s,i} = \frac{D_{s,i}}{0.071 \cdot r_0^2} \quad \text{Gleichung (3.23)}$$

Die effektiven Diffusionskoeffizienten werden hierbei als konstant angenommen. Da deren Werte normalerweise jedoch nicht bekannt sind, werden die Stofftransportkoeffizienten über die Höhe einer theoretischen Stufen HETP_i ermittelt. Darüber hinaus gilt näherungsweise folgender Zusammenhang zwischen beiden effektiven Diffusionskoeffizienten [46]:

$$D_{s,i} = D_{l,i} \left(\frac{\varepsilon}{2 - \varepsilon} \right)^2 \quad \text{Gleichung (3.24)}$$

Auf der Grundlage der allgemeinen Stoffbilanz nach Gleichung (3.14) läßt sich mit Hilfe eines konstanten, *dimensionslosen Verteilungskoeffizienten* K_d der folgende Zusammenhang für $HETP_i$ ableiten:

$$HETP_i = \frac{2u}{\beta_{s,i}} \frac{K_d}{\left(K_d + \frac{1}{\kappa}\right)^2} + \frac{2u}{\beta_{l,i}} \frac{K_d^2}{\left(K_d + \frac{1}{\kappa}\right)^2} \quad \text{Gleichung (3.25)}$$

$HETP_i$ setzt sich also additiv aus Beziehungen für die Film- und die Korndiffusion zusammen. Der dimensionslose Verteilungskoeffizient K_d errechnet sich nach der Beziehung

$$K_d = \frac{q_{\max}}{c_{\text{ges}}} \quad \text{Gleichung (3.26)}$$

Die Umrechnung der *Leerrohrgeschwindigkeit* u in die *tatsächliche Strömungsgeschwindigkeit* u_0 läßt sich folgendermaßen vornehmen:

$$u_0 = \kappa \cdot u \quad \text{Gleichung (3.27)}$$

Somit ergeben sich schließlich für $HETP_{l,i}$ im Falle der reinen Filmdiffusion sowie $HETP_{s,i}$ im Falle der reinen Korndiffusion für eine beliebige Species i die folgenden Zusammenhänge:

$$HETP_{l,i} = \frac{2u_0 \kappa \left(\frac{q_{\max}}{c_{\text{ges}}}\right)^2}{\beta_{l,i} \left(1 + \kappa \frac{q_{\max}}{c_{\text{ges}}}\right)^2} \quad HETP_{s,i} = \frac{2u_0 \kappa \frac{q_{\max}}{c_{\text{ges}}}}{\beta_{s,i} \left(1 + \kappa \frac{q_{\max}}{c_{\text{ges}}}\right)^2} \quad \text{Gleichung (3.28)}$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen können die gesuchten effektiven Stofftransportkoeffizienten $\beta_{l,i}$ bzw. $\beta_{s,i}$ als Funktion von $HETP_{l,i}$ bzw. $HETP_{s,i}$ aus einfachen binären Filterversuchen ermittelt werden. Dabei wird jeweils davon ausgegangen, daß entweder reine Film- oder reine Korndiffusion vorliegt, da das gekoppelte System nicht ohne weitere Betrachtungen lösbar ist. $HETP$ ist dazu quantitativ so lange zu variieren, bis Modellrechnung und experimentell bestimmter Konzentrationsverlauf übereinstimmen. Der Filter ist grundsätzlich in der gleichen Vorbeladung einzusetzen und die Abhängigkeit von Schüttporosität, Filtergeschwindigkeit und dem Verteilungskoeffizienten zu beachten. Ist letzterer genügend groß, ist dessen Einfluß vernachlässigbar. Die Schüttporosität und die Filtergeschwindigkeit sind hingegen konstant zu halten, wenn mit den so bestimmten Stofftransportkoeffizienten das Filterverhalten von ternären und quaternären Mehrkomponentensystemen berechnet werden soll. In diesem Fall lassen sich Stoffbilanz und kinetischer Ansatz für jede Komponente additiv verknüpfen. Die unbekanntes Gleichgewichtskonzentrationen im linearen Zeitgesetz werden mit Hilfe der in Kapitel 2.1.7 vorgestellten Theorie der Oberflächenkomplexbildung berechnet, die Umsetzung der vorgestellten Filterberechnungsmodelle in Rechenprogramme erfolgt in Abschnitt 5.

3.2 Das Trennprinzip des Parametrischen Pumpens

Der Prozeß des parametrischen Pumpens bei Variation des pH-Wertes wird hauptsächlich durch die pH-bedingte Beeinflussung des Gleichgewichtes zwischen Sorbens und Lösephase gesteuert. Ein Trenneffekt wird genau dann erreicht, wenn das Konzentrationsverhältnis freier, nicht komplexierter Metallkationen in beiden Teilvolumina unterschiedlich ist. Dieses Prinzip kann anhand des folgenden vereinfachten Beispiels erläutert werden.

Ein binäres System bestehend aus zwei gelösten Metallen A und B sowie einem Komplexbildner wird unter der Annahme betrachtet, daß der verwendete Ionenaustauscher beide Komponenten unselektiv sorbiert. Der entsprechende Gleichgewichtszustand läßt sich dann folgendermaßen darstellen:

$$\frac{q_A}{q_B} = \frac{c(A^+)}{c(B^+)} \quad \text{Gleichung (3.29)}$$

Das Verhältnis der Austauscherbeladungen der Komponenten A und B ist gleich dem Konzentrationsverhältnis der entsprechenden gelösten Ionen in der Lösung.

Ausgangspunkt der weiteren Betrachtungen sind die folgenden Annahmen: In Teilvolumen 1, eingestellt auf pH_1 , sei die Komponente A vollständig komplexiert und die Komponente B nur zur Hälfte. In Teilvolumen 2, eingestellt auf einen niedrigeren pH_2 , sei keine Komponente komplexiert. Der Ionenaustauscher sei gleichmäßig mit beiden Komponenten beladen. Zuerst wird nun der Ionenaustauscher mit dem ersten Teilvolumen bis zur Gleichgewichtseinstellung in Kontakt gebracht, was aufgrund der Komplexbildung und somit Maskierung der Komponente A zu einer Aufnahme von B unter gleichzeitiger Abgabe von A führt. Anschließend wird nun der Austauscher mit Teilvolumen 2 in Kontakt gebracht. Entsprechend der in Gleichung (3.29) formulierten Gleichgewichtsbedingung gibt der hauptsächlich mit B beladene Austauscher diese Ionen ab und tauscht sie dabei gegen A aus. Nachfolgend wird der jetzt vorwiegend mit A beladene Austauscher wieder mit Teilvolumen 1 in Kontakt gebracht, wo wiederum aufgrund der Maskierung von A diese Ionen vom Sorbens gegen die in der Lösung vorhandenen freien Kationen B ausgetauscht werden.

Es zeigt sich also, daß aufgrund der pH-abhängigen Komplexbildung in Halblösung 1 Ionen der Komponente A angereichert und Ionen der Komponente B entfernt werden. In Halblösung 2 erfolgt genau der entgegengesetzte Vorgang. Die konsequente Fortführung dieser Zyklen führt im günstigsten Fall zu einer reinen Lösung A in Teilvolumen 1 und reinen Lösung B in Teilvolumen 2.

Begrenzt ist dieser Prozeß allerdings durch das Sorptions-Gleichgewicht. Sobald das Konzentrationsverhältnis der freien, unkomplexierten Kationen A und B in beiden Teillösungen gleich ist, ist das Endgleichgewicht erreicht, bei dem das Sorbens sich mit beiden Lösungen im Gleichgewicht befindet und kein Transport mehr stattfindet. Somit sollte der Unterschied des Konzentrationsverhältnisses an freien, nicht komplexierten Schwermetallkationen A und B zu Versuchsbeginn in beiden Teillösungen möglichst groß sein. Dieses Verhältnis läßt sich durch den Parameter γ wie folgt definieren:

$$\gamma(A, B) = \frac{c_0(A^{z+})}{c_0(B^{z+})} \quad \text{Gleichung (3.30)}$$

In bisherigen Untersuchungen hat sich gezeigt, daß die Wahl zweier experimenteller Parameter einen großen Einfluß auf den möglichen Trenneffekt des jeweils untersuchten Systems hat [96].

Zum einen handelt es sich dabei um das Verhältnis der Menge des eingesetzten Komplexbildners zur Gesamtmenge der gelösten Metallionen. Diese Größe wird als K_{KB} bezeichnet:

$$K_{KB} = \frac{m_{KB}}{L \cdot \tilde{M}_{KB} \cdot \sum_{i=1}^n c_{0,i}} \quad \text{Gleichung (3.31)}$$

m_{KB} ist die Masse des zugegebenen Komplexbildners, \tilde{M}_{KB} dessen Molmasse, L das Volumen der Halblösung und $c_{0,i}$ die molare Anfangskonzentration der jeweiligen Komponente i .

Zum anderen läßt sich die Größe K_{AT} einführen, die das Verhältnis der vorhandenen Austauschermenge zur Äquivalentmenge der gelösten Metallionen beschreibt.

$$K_{AT} = \frac{S \cdot q_{\max}}{L \cdot \sum_{i=1}^n z_i \cdot c_{0,i}} \quad \text{Gleichung (3.32)}$$

S bezeichnet die Sorbensmasse, q_{\max} die massebezogene Gesamtkapazität des Austauschers.

Der Trenneffekt kann in einem Gleichgewichtsdiagramm dargestellt und detailliert erläutert werden. Als Beispiel diene ein System mit zwei Teillösungen (A und B) gleichen Volumens und der Ausgangskonzentration c_0 sowie der Vorbeladung q_0 . Der Konzentrationsverlauf in Fest- und beiden Flüssigphasen ist in Abbildung 3.3 für eine Komponente dargestellt.

In den Lösungen wird eine thermodynamische Größe auf jeweils einem bestimmten Wert konstant gehalten, so daß für die zwei Teillösungen unterschiedliche Sorptionsisothermen (A und B) erhalten werden. Die Darstellung ist dabei nicht auf den pH-Wert als thermodynamischer Parameter beschränkt, auch andere Größen wie die Temperatur sind denkbar.

Im ersten Halbzyklus wird das Sorbens mit der ersten Teillösung so lange in Kontakt gebracht, bis sich ein Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen eingestellt hat. Danach erfolgt die Gleichgewichtseinstellung des Sorbens mit der anderen Teillösung, was einem Zyklus entspricht. Dieser Vorgang wird mehrfach wiederholt.

Halbzyklus 1,A:

Lösung A (Anfangskonzentration $c_{A,0}$) wird mit dem vorbeladenen Sorbens (q_0) in Kontakt gebracht, worauf es zum Stoffaustausch zwischen beiden Phasen kommt. Die Zustandsänderung der Lösung und des Sorbens wird im Diagramm durch die sogenannte Arbeitsgerade beschrieben. Der Anfangspunkt der Arbeitsgeraden ist durch die Koordinate $(c_{A,0}, q_0)$ charakterisiert. Die Steigung m der Arbeitsgeraden ist der negative Quotient aus dem Volumen L der Lösung und der Masse S des Sorbens und für den Gesamtprozeß konstant. Daher läßt sich der Prozeß im Gleichgewichtsdiagramm über parallele Arbeitsgeraden beschreiben.

$$m = -\frac{L}{S} \quad \text{Gleichung (3.33)}$$

Nach einer ausreichenden Reaktionszeit hat sich der Gleichgewichtszustand zwischen Lösung und Sorbens eingestellt. Dieser Zustand ist im Diagramm durch den Schnittpunkt der Isothermen A mit der Arbeitsgeraden gekennzeichnet. An diesem Punkt liegen die Konzentration $c_{1,A}$ und die Beladung $q_{1,A}$ vor.

Halbzyklus 1,B:

Die Lösung B (Anfangskonzentration $c_{1,B}$) wird mit dem im Halbzyklus 1,A beladenen Sorbens in Kontakt gebracht, die Beladung des Sorbens ist also gleich der Endbeladung des vorangegangenen Halbzyklus. Der Anfangspunkt der Arbeitsgeraden hat somit die Koordinaten $(c_{1,B}, q_{1,A})$. Der Endpunkt der Arbeitsgeraden, der den Gleichgewichtszustand beschreibt, ist der Schnittpunkt mit der Isothermen B ($c_{B,1}, q_{B,1}$).

Halbzyklus 2,A:

Die Teillösung A mit der im Halbzyklus 1,A erreichten Konzentration $c_{1,A}$ wird mit dem Sorbens (Beladung $q_{1,B}$) in Kontakt gebracht. Während der Gleichgewichtseinstellung durchläuft das System die Arbeitsgerade vom Anfangspunkt $(c_{1,A}, q_{1,B})$ bis zum Schnittpunkt mit der Isothermen A ($c_{2,A}, q_{2,A}$).

Halbzyklus 2,B:

Die Teillösung B mit der im Halbzyklus 1,B erreichten Konzentration $c_{1,B}$ wird mit dem Sorbens (Beladung $q_{2,A}$) in Kontakt gebracht. Die Arbeitsgerade läuft diesmal von der Koordinate $(c_{1,B}, q_{2,A})$ bis zum Schnittpunkt mit der Isothermen B ($c_{2,B}, q_{2,B}$). Der Ablauf weiterer Zyklen erfolgt analog zu dem der zwei beschriebenen Zyklen.

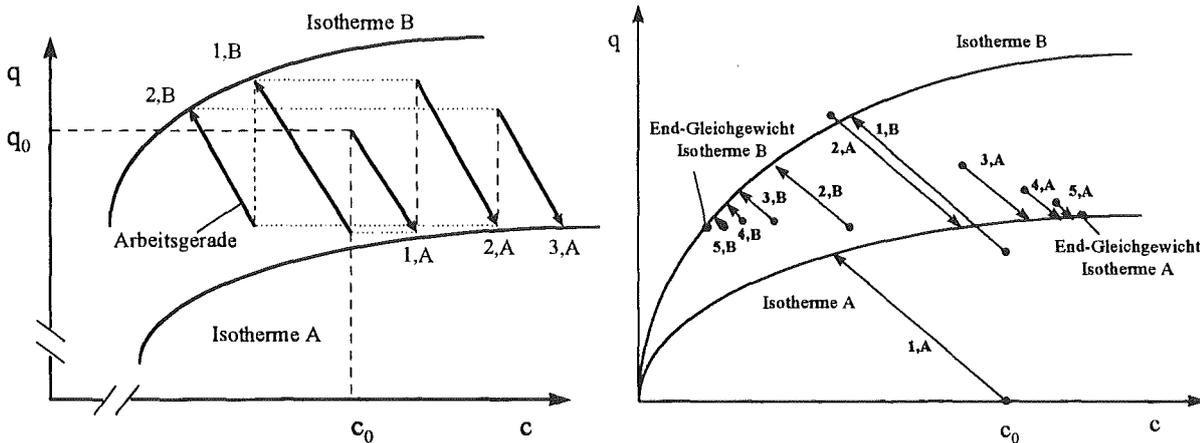


Abbildung 3.3: Konstruktion der Arbeitsgeraden im Gleichgewichtsdiagramm (links) und Darstellung des Prozessverlaufs bis zum Erreichen des Endgleichgewichts (rechts)

Aus der Darstellung des Trennverlaufs in Abbildung 3.3 (links) ist ersichtlich, daß die Konzentration des Sorptivs in der Teillösung A mit jedem Zyklus zunimmt, während sie in Teillösung B abnimmt, so daß sich insgesamt ein Transport des Sorptivs von einer Lösung in die andere ergibt. Gleichzeitig erfolgt gemäß dem anfänglich beschriebenen Modell ein entgegengesetzter Transport der anderen Komponente, so daß insgesamt eine Auftrennung erzielt wird.

Nach einer bestimmten Anzahl von Zyklen wird ein Zustand erreicht, in dem in beiden Teillösungen kein Transport zwischen Lösung und Sorbens mehr stattfindet. Die Sorbensbeladung sowie die Konzentrationen in den beiden Teillösungen bleiben konstant. In diesem Zustand ist ein Endgleichgewicht zwischen dem Sorbens und den beiden Lösungen erreicht, das dem maximal möglichen Trenneffekt entspricht. Dieser Gleichgewichtszustand ist dadurch gekennzeichnet, daß eine einzige Austauscherbeladung mit zwei unterschiedlichen Lösungszusammensetzungen im Gleichgewicht steht. In Abbildung 3.3 (rechts) ist das Erreichen dieses Endgleichgewichts im Gleichgewichtsdiagramm dargestellt. Beide Teillösungen besitzen wieder die Anfangskonzentration c_0 , das Sorbens ist zu Beginn unbeladen. Auf das Einzeichnen der Hilfslinien zur Konstruktion der Arbeitsgeraden wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet.

4. Experimenteller Teil

4.1 Verwendete Ionenaustauscher

Für die verschiedenen Untersuchungen wurden Austauscher der Firma Purolite International Ltd. verwendet. Bei den Chelatharzen handelte es sich um zwei kommerziell erhältliche Harze mit den Bezeichnungen S940 und S950 sowie um zwei Weiterentwicklungen von S950 mit den Bezeichnungen D3342 und D3343, die zu Testzwecken im Rahmen eines EU-Projekts hergestellt wurden [30]. Produktdaten des Herstellers sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

Tabelle 4.1: Produktdaten der verwendeten Chelatharze [89;91]

Charakteristika	S 940	S 950	D 3342	D 3343
Polymermatrix	Makroporös, Polystyrol vernetzt mit DVB			
Funktionelle Gruppe	Polystyrol- Aminomethylphosphorsäure			
Partikelgröße	0.425-0.85 mm	0.3-1.2 mm	k.A.	k.A.
Partikeldichte	1.11 kg/l	1.13 kg/l	k.A.	k.A.
Schüttdichte	710-745g/l	710-745g/l	k.A.	k.A.
Maximale Temperatur	90 °C	90 °C	k.A.	k.A.
pH-Bereich	2-11	2-11	k.A.	k.A.
Wassergehalt	61 %	61 %	60%	58%
<u>Gesamtkapazität</u>				
H ⁺ -Form (feucht)	1.70 eq/l	2.40 eq/l	4.41 eq/l	2.66 eq/l
H ⁺ -Form (trocken)	4.85 meq/g	6.80 meq/g	8.42 meq/g	5.95 meq/g
Na ⁺ -Form (feucht)	1.00 eq/l	1.20 eq/l	k.A.	k.A.
Ca ²⁺ -Aufnahme	1.14 mol/l	1.25 mol/l	1.19 mol/l	0.86 mol/l
<u>Bemerkungen:</u>	Osmotisch besonders stabiler S950	Standard-Harz; Basis für die übrigen Austauscher	verringerte Makroporosität; geringster Quervernetzungsgrad	verringerte Makroporosität; geringer Quervernetzungsgrad

Für die Trennversuche nach dem Prinzip des parametrischen Pumpens wurde der stark saure Kationenaustauscher Purolite C100E verwendet. Die entsprechenden Herstellerangaben zu diesem Harz sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 4.2: Produktdaten des stark sauren Kationenaustauschers Purolite C100E [90]

Charakteristika	Purolite C100E
Polymermatrix	Polystyrol vernetzt mit DVB
Funktionelle Gruppe	Polystyrol-Sulfonsäure
Partikelgröße	0.3-1.2 mm
Partikeldichte	1.27 kg/l
Schüttdichte	850 g/l
Maximale Temperatur	150 °C
pH-Bereich	0-14
Wassergehalt	46-50 %
<u>Gesamtkapazität</u>	
Na ⁺ -Form (trocken)	4.50 eq/kg (minimum)
Na ⁺ -Form (feucht)	1.90 eq/l (minimum)

4.2 Vorbehandlung der Harze

Vor Verwendung der Harze war zunächst eine Vorbehandlung notwendig, um Monomere und Schwermetallspuren sowie andere Verunreinigungen vom Herstellprozeß zu entfernen. Dazu wurde das entsprechende Austauschermaterial in eine Glassäule mit Fritte eingefüllt und aus einem Vorratsgefäß oberhalb der Säule entsprechend notwendige Mengen an Lösung zuge-

tropft. Eine Charge von etwa 30g Austauschermaterial wurde zunächst mit 2 Litern 1 molarer Salzsäure beschickt und anschließend mit deionisiertem Wasser solange gewaschen, bis der pH-Wert im Ablauf mit dem im Zulauf übereinstimmte. Nachfolgend wurde die in die H^+ -Form überführte Charge im Fall der Chelatharze mit 2 Litern Natronlauge oder im Fall des stark sauren Harzes mit 2 Litern Natriumchlorid-Lösung beschickt und daraufhin wiederum mit deionisiertem Wasser gespült. Die Konzentration der Salzlösungen betrug dabei 1 mol/l. Der Waschvorgang war nach Erreichen eines Ablauf-pH-Wertes von etwa 7-8 beendet.

Dieser sogenannte Einfahrprozeß wurde dreimal wiederholt. Die Überführung in den gewünschten Beladungszustand erfolgte dann durch Beschickung der Charge mit 2 Litern entsprechender Metallchlorid-Lösung der Konzentration 0.5 mol/l. Die Regeneration der verwendeten Harze wurde analog durchgeführt. Hier wurde ein Zyklus als ausreichend erachtet.

4.3 Kapazitätsbestimmung

Die Kapazitäten für die Chelatharze wurden in Batch-Versuchen bestimmt. Dazu wurde vorab eine definierte Harzmenge 20 Minuten bei 5000 U/min zentrifugiert, um das Harz in einen Bezugszustand zu überführen. Dazu stand die Zentrifuge „Hermle ZK401“ zur Verfügung. Anschließend wurden Austauschermengen von 1.5 g in 250 ml Erlenmeyerkolben eingewogen und jeweils 200 ml Salzsäure der Konzentration 0.1 mol/l zupipettiert. Die Lösung wurde dann im temperierten Wasserbad von 25°C 7 Tage stehen gelassen. Die Lösungskonzentration wurde mit Standard AAS-, ICP- oder IC-Methoden gemessen. Die Kapazität konnte entsprechend folgender Gleichung in meq/g zentrifugierten Harzes errechnet werden:

$$q_{\max,i} = \frac{L}{S} z_i c_i \quad \text{Gleichung (4.1)}$$

L bezeichnet das Lösungsvolumen, S die Harzmenge, z_i die Wertigkeit der Metallspecies und c_i die Lösungskonzentration nach 7 Tagen.

Einen Sonderfall bildete die Bestimmung der Kupferkapazität. Aufgrund der hohen Selektivität für Kupfer war eine höhere Konzentration der Säure zur vollständigen Kupferentfernung notwendig, so daß in diesem Fall mit Salzsäure der Konzentration 1 mol/l gearbeitet wurde.

Die Kapazitätsbestimmungen für den stark sauren Austauscher wurden in Säulenversuchen durchgeführt. Dazu wurde wiederum eine definierte Menge Harz in der entsprechenden Beladungsform 20 Minuten bei 5000 U/Min zentrifugiert, in diesem Bezugszustand Harzproben von 2 g abgewogen und in eine Säule mit Fritte eingefüllt. Diese Probe wurde anschließend mit einem Liter Calciumchloridlösung im Gegenstrom diskontinuierlich eluiert. Dies bedeutet, daß die Lösung eine Minute lang gepumpt wurde, bevor zur Gleichgewichtseinstellung 15 Minuten lang unterbrochen wurde. Das Eluat wurde aufgefangen, auf 2 Liter aufgefüllt und die Metallkonzentration über Standard-AAS-, ICP- oder IC-Methoden gemessen. Die Kapazität für die entsprechenden Metallionen i errechnet sich nach Gleichung (4.1). L ist in diesem Fall das Eluatvolumen, c_i die Eluatkonzentration.

4.4 Ermittlung der Gleichgewichtslage

Zur Ermittlung der Gleichgewichtslage bzw. für die Bestimmung der Oberflächenkomplexbildungsparameter wurden zunächst Stammlösungen der entsprechenden Metalllösung angesetzt. Im Fall der Chelatharze enthielten diese neben 10 mmol/l HCl zusätzlich noch 0 mmol/l, 5 mmol/l, 10 mmol/l oder 25 mmol/l Metallchlorid. Im Fall des stark sauren Harzes wurden Metallchloridlösungen der Konzentration 5 mmol/l, 10 mmol/l oder 25 mmol/l und keine Säure verwendet. Nur für die Gleichgewichte mit Wasserstoffionen wurden Lösungen mit 10 mmol/l, 25 mmol/l, 50 mmol/l oder 200 mmol/l Salzsäure angesetzt. Für ternäre und quaternäre Gleichgewichte der Chelatharze wurden entsprechende Lösungen vorbereitet, die neben 10 mmol/l HCl ein oder zwei verschiedene Metallchloride von 5 mmol/l oder 10 mmol/l enthielten.

Anschließend wurde Austauschermaterial in der entsprechenden Metall-Beladungsform im Fall der Chelatharze bzw. in der Natrium-Form im Fall des stark sauren Austauschers durch 20-minütiges Zentrifugieren bei 5000 U/Min in den Bezugszustand überführt. Harzmengen zwischen 0.5 g und 12 g wurden in 250 ml Erlenmeyerkolben eingewogen, bevor jeweils 200 ml der entsprechenden Stammlösung zupipettiert wurde. Die so vorbereiteten Proben wurden zur Gleichgewichtseinstellung im auf 25°C temperierten Wasserbad stehen gelassen. Im Fall der Chelatharze betrug die Versuchsdauer mindestens 7 Tage, im Fall des stark sauren Harzes mindestens 72 Stunden. Anschließend wurden der Gleichgewichts-pH-Wert gemessen, Proben genommen und über Standard-AAS-, ICP- oder IC-Methoden die Gleichgewichtskonzentrationen der Metallionen sowie die Ausgangskonzentrationen in den Stammlösungen bestimmt. Die Gleichgewichtsbeladungen ließen sich anhand folgender Gleichung berechnen:

$$q_i = q_{0,i} - \frac{L}{S} \cdot (c_i - c_{0,i}) \cdot z_i \quad \text{Gleichung (4.2)}$$

Wenn die Vorbeladung $q_{0,i}$ nicht null ist bzw. wenn eine Gleichgewichtsbeladung q_i nicht aus direkten Messungen zugänglich ist, läßt sich der interessierende Wert aus einer Massenbilanz aller Komponenten in der Harzphase ermitteln:

$$\sum_{i=1}^n q_{0,i} = \sum_{i=1}^n q_i = q_{\max,i} \quad \text{Gleichung (4.3)}$$

4.5 Filterversuche

Alle Filterversuche wurden in einer Anlage durchgeführt, die schematisch in Abbildung 4.1 dargestellt ist. Der Versuchsaufbau der Filteranlage bestand aus einem 25 Liter Reservoir für den Eluenten, einem Ausgleichsbehälter, einer Membranpumpe, einer HPLC-Membrankolbenpumpe, einer Filtersäule, einer Anordnung zur Messung des pH-Wertes sowie der Probenehmereinheit. Die Anordnung zur pH-Wertmessung bestand aus der Elektrode, dem pH-Meßgerät sowie einem Schreiber zur kontinuierlichen Erfassung des Ablauf-pH-Wertes. Proben am Säulenablauf wurden automatisch durch einen Probenehmer genommen, der über ein Timerkontrolliertes Dreiwegeventil angesteuert werden konnte.

Vor Versuchsbeginn wurde die gesamte Anlage zunächst mit deionisiertem Wasser gespült, um eventuelle Verunreinigungen oder Rückstände des Vorversuchs zu entfernen. Anschließend wurde das Austauschermaterial in die Filtersäule eingefüllt und der Eluent im Reservoir angesetzt. Mit einer Membranpumpe wurde die Lösung vom Reservoir in den Ausgleichsbehälter

gepumpt und über einen Überlaufschlauch zurückgeführt. Eine HPLC-Kolbenpumpe förderte dann den Eluenten im Gegenstrom mit präzise eingestelltem Durchsatz vom Ausgleichbehälter durch die Filtersäule. Diese Strömungsrichtung wurde zur Vermeidung von Kanalbildung und ungleichmäßiger Strömung gewählt. Der Ablauf-pH wurde beim Durchströmen einer Meßstelle nach dem Filter gemessen und aufgezeichnet. Das Dreiwegeventil wurde über einen Timer angesteuert und leitete das Eluat zu definierten Zeitpunkten zum Probenehmer. Die Probelösungen wurden in 20 ml Vials aufgefangen. Die Konzentrationen wurden anschließend nach entsprechenden Verdünnungen mit Standard-AAS- oder ICP-Methoden bestimmt.

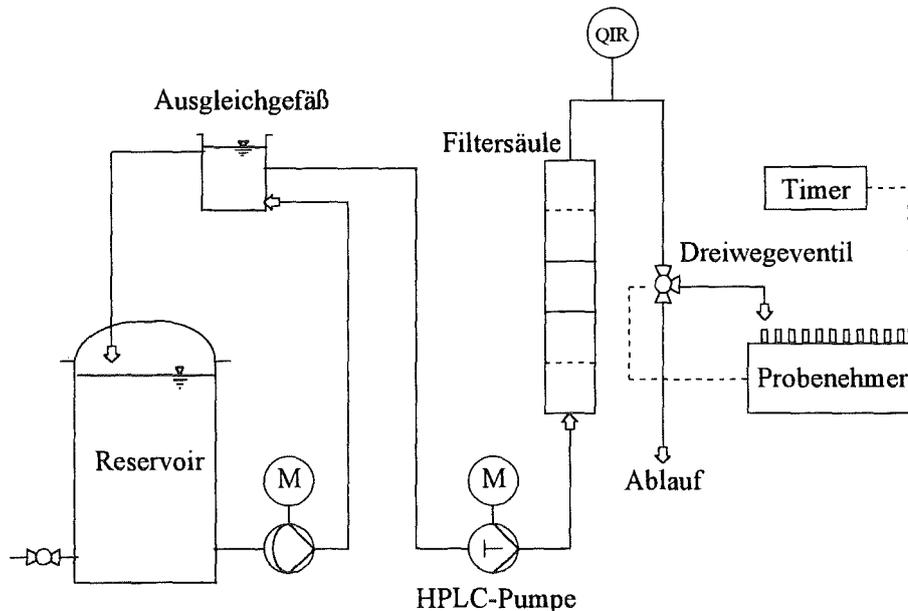


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Labor-Filteranlage

Die Versuchsdaten für den Betrieb der Filteranlage sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

Tabelle 4.3: Betriebsdaten der Filteranlage

Versuchsdaten	Werte
Säulendurchmesser	20 mm
Säulenlänge	60 mm
Bettvolumen	18.85 ml
Durchsatz	125 ml/h , 6.67 BV/h
Leerrohrgeschwindigkeit	0.53 cm/min bzw. 0.31 m/h

4.6 Parametrisches Pumpen mit Variation des pH-Wertes

4.6.1 Versuche im Labormaßstab

Die Laboranlagen für die Trennversuche nach dem Prinzip des Parametrischen Pumpens bestanden aus jeweils 2 Rührbehältern aus Glas oder Plexiglas mit einem Fassungsvermögen von 2 L, einem Fliehkraftfrüher für das Austauschermaterial und einem pH-Regelungssystem. Die Anordnung zur Regelung bestand aus einer pH-Elektrode mit der Bezeichnung „Schott N65“ bzw. „Prominent PHEX 112SE“, zwei Dosiermembranpumpen zur Säure- oder Laugezugabe der Bezeichnung Prominent Gamma 4/A bzw. A1002, einem Temperaturmeßstab „PT100SE“, dem pH-Regler „Dulcometer DIC“ der Firma Prominent sowie entsprechenden Vorratsbehältern. Der Versuchsaufbau ist in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt:

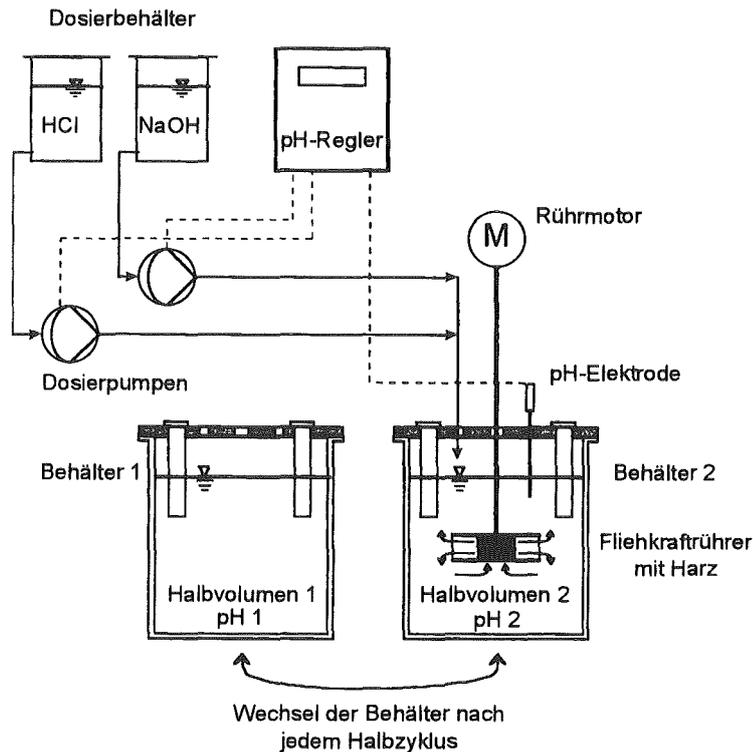


Abbildung 4.2: Experimentelle Anordnung für die Laborversuche zum Parametrischen Pumpen

Zu Beginn jedes Trennversuchs wurde eine Harzcharge des verwendeten stark sauren Kationenaustauschers in Natrium-Form 20 Minuten bei 5000 U/Min zentrifugiert und in diesem Bezugszustand in der gewünschten Menge eingewogen. Nach Einfüllen des Harzes in den Rührer wurden 3 L einer Versuchslösung mit den entsprechenden Konzentrationen an Schwermetallsalzen und Komplexbildner angesetzt. Nach Aufteilen der Lösung zwischen beiden Behältern sowie Einstellung unterschiedlicher pH-Werte durch Zugabe von Natronlauge bzw. Salzsäure wurde der eigentliche Versuch begonnen. Dieser bestand aus zwei Teilen.

Zunächst wurde ein Vorversuch durchgeführt, der sogenannte „Vorlauf“. Dieser diente dazu, das Harz zu konditionieren, das heißt in einen Vorbeladungszustand zu überführen, der annähernd der Gleichgewichtsbeladung mit der zu trennenden Lösung entspricht. Diese Verfahrensweise war deshalb zwingend notwendig, da nur in diesem Zustand das Harz als reines Transportmedium für die Metallionen dient und somit ein optimales Trennergebnis gewährleistet ist. Dazu wurde der Rührer mit dem Austauschermaterial 30 Minuten bei einer Drehzahl von 50 U/min mit der ersten Halblösung in Kontakt gebracht und somit ins Gleichgewicht gestellt. Änderungen des pH-Werts aufgrund des Sorptionsvorgangs wurden durch das pH-Regelsystem durch automatisches Zudosieren von Säure bzw. Lauge ausgeglichen. Anschließend wurde der Rührer aus der Lösung gehoben und 10 Minuten bei 125 U/min geschleudert, um Restlösung aus der Harzschüttung zu entfernen und ein Verschleppen zu verhindern. Damit war der erste Halbzyklus beendet. Der Vorgang wurde mit dem zweiten Teilvolumen wiederholt, was nach Abschluß einem Zyklus entsprach. Nach insgesamt drei Zyklen war der Vorlauf beendet und das Harz in den gewünschten Vorbeladungszustand überführt.

Für den eigentlichen Trennversuch, den sogenannten „Hauptlauf“, der die Aufbereitung einer entsprechenden Abwassercharge repräsentiert, war die Lösung erneut anzusetzen. Die Halbzyklen wurden dann mit dem vorbereiteten Austauschermaterial analog durchgeführt. Nach 12 Zyklen war der Versuch beendet, da kein Transport mehr stattfand und das Endgleichgewicht erreicht war. Nach jedem Halbzyklus wurden Proben entnommen, verdünnt und die Konzen-

trationen nach Standard-AAS- oder ICP-Methoden gemessen. Die Betriebsparameter der Laboranlage sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 4.4: Betriebsparameter der Laboranlage für Parametrische Pump-Versuche

Parameter	Wert
Reaktionsdauer	30 Minuten
Rührerdrehzahl	50 U/min
Dauer Schleuderphase	10 Minuten
Rührerdrehzahl beim Schleudern	125 U/min
Konzentration HCl-Dosierlösung	0.2 mol/l
Konzentration NaOH-Dosierlösung	0.2 mol/l
Anzahl der Zyklen im Vorlauf	3
Anzahl der Zyklen im Hauptlauf	12

4.6.2 Halbtechnische Versuche

Weitere Trennversuche nach dem Prinzip des parametrischen Pumpens bei Variation des pH-Werts wurden im halbtechnischen Maßstab durchgeführt. Die entsprechende Pilotanlage ist in Abbildung 4.3 schematisch dargestellt.

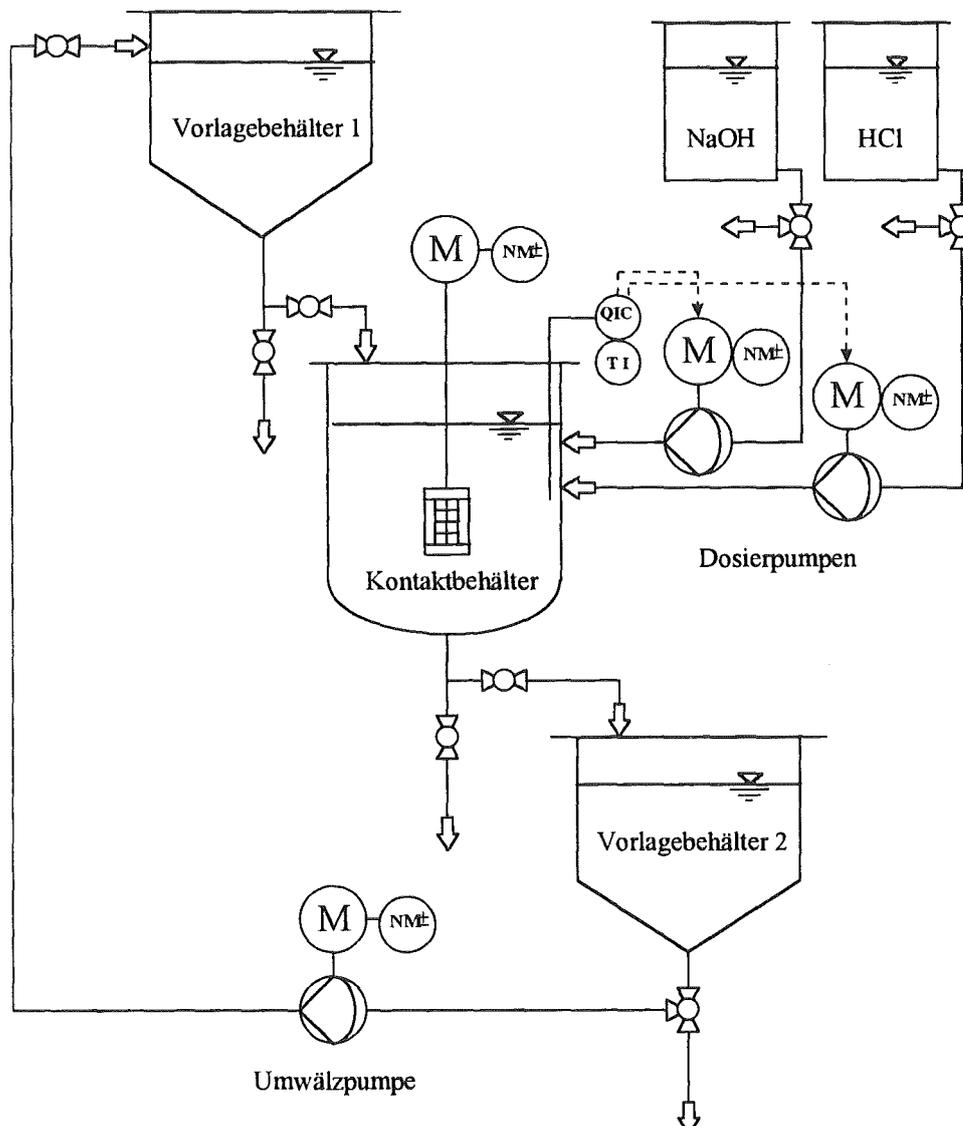


Abbildung 4.3: Halbtechnische Pilotanlage für Parametrische Pump-Versuche

Die Hauptbestandteile der Pilotanlage waren:

- 2 Vorlagebehälter, PVC, 30 L
- 1 Kontaktbehälter, Plexiglas, 25 L
- 1 Fliehkraftührer mit Austauschermaterial
- 1 pH-Regelsystem
- 1 Rührwerk, stufenlos verstellbar
- 1 Membranumwälzpumpe

Zu Versuchsbeginn wurde analog wie im letzten Abschnitt beschrieben eine Charge stark sauren Austauschermaterials in Natrium-Form für 20 Minuten bei 5000 U/min zentrifugiert, eine definierte Menge eingewogen und in den Fliehkraftührer gefüllt. 40 L der aufzubereitenden Lösung mit Schwermetallsalzen und Komplexbildner wurden in einem 50 L Behälter angesetzt und 20 L als erstes Teilvolumen in den oberen Vorlagebehälter gepumpt. Das Teilvolumen wurde in den Kontaktbehälter abgelassen und das restliche Halbvolumen in den oberen Vorlagebehälter gefördert. Der pH-Wert in der Teillösung im Kontaktbehälter wurde eingestellt und der Austauscher 60 Minuten bis zur Gleichgewichtseinstellung mit der Lösung in Kontakt gebracht. Die Aufrechterhaltung des pH-Wertes erfolgte hierbei mit Hilfe des gleichen Reglersystems wie bei der Laboranlage. Die Rührerdrehzahl betrug 100 U/min. Anschließend wurde die Lösung in den unteren Vorlagebehälter überführt und der Austauscher bei maximaler Drehzahl kurz trockengeschleudert. Das zweite Teilvolumen wurde nun in den Kontaktbehälter abgelassen, der pH-Wert eingestellt und das Gleichgewicht innerhalb der 60 Minuten Versuchsdauer eingestellt. Währenddessen wurde das erste Halbvolumen in den oberen Vorlagebehälter umgepumpt. Nach Beenden des Halbzyklus wurde das zweite Teilvolumen abgelassen, der Austauscher trockengeschleudert und wiederum das erste Teilvolumen aus dem oberen Behälter in den Kontaktbehälter gefördert. Anschließend konnte der zweite Zyklus beginnen.

Aufgrund der größeren Austauschermenge wurde die Versuchsdauer verdoppelt und beim Vorlauf 5 Zyklen zur Konditionierung durchgeführt. Nach Herstellung einer neuen Lösung und Austausch der Vorlauflösung gegen die Hauptlauflösung erfolgte der Hauptlauf mit insgesamt 12 Zyklen analog. Die Betriebsparameter sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 4.5: Betriebsparameter der halbtechnischen Pilotanlage

Parameter	Wert
Reaktionsdauer	60 Minuten
Rührerdrehzahl	75 U/min
Dauer Schleuderphase	5 Minuten
Rührerdrehzahl beim Schleudern	300 U/min
Konzentration H ₂ SO ₄ -Dosierlösung	1.0 mol/l
Konzentration NaOH-Dosierlösung	1.0 mol/l
Anzahl der Zyklen im Vorlauf	5
Anzahl der Zyklen im Hauptlauf	12

5. Mathematische Modellierung

5.1 Modellierung von Gleichgewichten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für verschiedene Anwendungsfälle Modellrechnungen durchgeführt. Im einzelnen umfaßte dies die Berechnung von

- rein heterogenen Mehrkomponenten-Gleichgewichten
- kombiniert homogen-chemischen und heterogenen Mehrkomponenten-Gleichgewichten
- rein homogen-chemischen Mehrkomponenten-Gleichgewichten

Die prinzipielle Vorgehensweise bei der Modellierung wird nun anhand der Berechnung von Mehrkomponenten-Gleichgewichten nach dem Oberflächenkomplexbildungsmodell erläutert:

Dazu ist zunächst das Gesamtsystem der beteiligten Ionen in Lösungs- und Harzphase heranzuziehen. Dies bedeutet, daß alle homogen-chemischen und heterogenen Gleichgewichte simultan betrachtet werden müssen. Im folgenden sei dies anhand eines zunächst rein heterogenen Systems bestehend aus den zweiwertigen Metallkationen A^{2+} , B^{2+} , und C^{2+} sowie H^+ -Ionen beschrieben. Mit diesen vier Species gibt es vier unbekannte Beladungen und vier unbekannte Konzentrationen, allgemein also $2n$ Komponenten. Die Lösung erfordert somit acht unabhängige Gleichungen.

Für die Berechnung des Austauschgleichgewichts wird angenommen, daß die Schichtenreihenfolge entsprechend den Werten $m(H,Me)$ H/A/B/C sei und das Harz zweiwertig. Die system-spezifischen Gleichgewichtsparameter $\log K(H,A)$, $\log K(A,B)$, $\log K(B,C)$, $m(H,A)$, $m(A,B)$ und $m(B,C)$ sowie die Versuchsparameter müssen vorgegeben werden: Dies umfaßt das Volumen der Lösung L , die Harzmenge S , die Anfangskonzentrationen $c_{0,i}$ und die Anfangsbeladungen $q_{0,i}$ von allen vier Species. Die Gesamtbeladung q_{max} sowie die Gesamtkonzentration in der Lösung c_{ges} lassen sich aus den entsprechenden Anfangsgrößen durch Aufsummierung ermitteln. Da diese Größen aufgrund des stöchiometrischen Ionenaustauschs im System konstant bleiben, können die dimensionslosen Anfangskonzentrationen und Beladungen $x_{0,i}$ und $y_{0,i}$ in der üblichen Weise errechnet werden. Mit diesen Festlegungen ergeben sich zunächst für das Austauschgleichgewicht entsprechend Kapitel 2.1.7 folgende drei Gleichungen:

$$f_1 = \log K_A^H + m(H, A) \{y_A + y_B + y_C\} - \log \frac{y_H \cdot x_A}{y_A \cdot x_H^2 \cdot 2c_{ges}} = 0 \quad \text{Gleichung (5.1)}$$

$$f_2 = \log K_B^A + m(A, B) \{y_B + y_C\} - \log \frac{y_A \cdot x_B}{y_B \cdot x_A} = 0 \quad \text{Gleichung (5.2)}$$

$$f_3 = \log K_C^B + m(B, C) \cdot y_C - \log \frac{y_B \cdot x_C}{y_C \cdot x_B} = 0 \quad \text{Gleichung (5.3)}$$

Zwei weitere Gleichungen folgen aus den Elektroneutralitätsbedingungen für beide Phasen:

$$f_4 = x_H + x_A + x_B + x_C - 1 = 0 \quad \text{Gleichung (5.4)}$$

$$f_5 = y_H + y_A + y_B + y_C - 1 = 0 \quad \text{Gleichung (5.5)}$$

Die restlichen drei notwendigen Beziehungen ergeben sich aus den Massenbilanzen für die drei Species A, B und C:

$$f_6 = L \cdot c_{\text{ges}} \cdot \{x_{0,A} - x_A\} + S \cdot q_{\text{max}} \cdot \{y_{0,A} - y_A\} = 0 \quad \text{Gleichung (5.6)}$$

$$f_7 = L \cdot c_{\text{ges}} \cdot \{x_{0,B} - x_B\} + S \cdot q_{\text{max}} \cdot \{y_{0,B} - y_B\} = 0 \quad \text{Gleichung (5.7)}$$

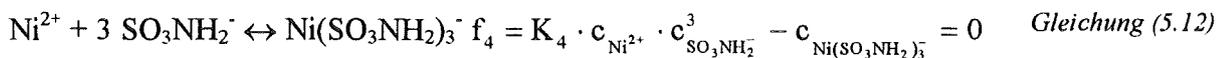
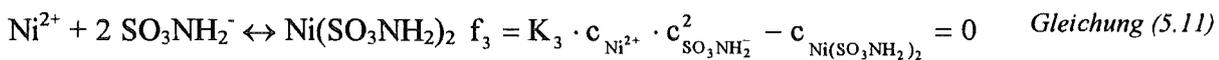
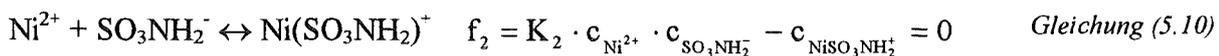
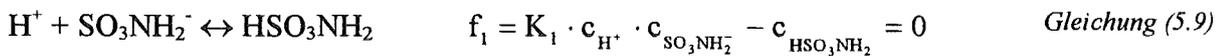
$$f_8 = L \cdot c_{\text{ges}} \cdot \{x_{0,C} - x_C\} + S \cdot q_{\text{max}} \cdot \{y_{0,C} - y_C\} = 0 \quad \text{Gleichung (5.8)}$$

Das so erhaltene Gleichungssystem ist nichtlinear und muß durch ein entsprechendes numerisches Iterationsverfahren gelöst werden. Die hierzu verwendete Methode der Linearisierung von *Newton-Kantorowitsch* ist in Abschnitt 11.5 des Anhangs erläutert. Das resultierende lineare Gleichungssystem läßt sich dann durch das *Gauss'sche Eliminationsverfahren* lösen.

Ergebnis des numerischen Lösungsverfahrens sind die acht unbekannt dimensionlosen Gleichgewichtskonzentrationen und -beladungen in fester und flüssiger Phase x_H , x_A , x_B , x_C sowie y_H , y_A , y_B und y_C . Die entsprechenden Werte lassen sich wieder in dimensionsbehaftete Größen umrechnen. Für binäre und ternäre Gleichgewichtssysteme vereinfacht sich das System entsprechend. Im binären Fall sind somit nur vier Gleichungen, im ternären Fall sechs Gleichungen anzusetzen.

Die Erweiterung des Modells für reaktionsgekoppelten Systeme erfordert nur wenig Veränderung des bestehenden Systems. Da neben heterogenen nun auch homogen-chemische Gleichgewichte in der flüssigen Phase betrachtet werden, sind weitere Gleichgewichtsreaktionen in der Lösungsphase miteinzubeziehen. Dazu werden die entsprechende Elektroneutralitätsbedingung sowie die Massenbilanzen den zusätzlich vorkommenden Species angepaßt.

Am Beispiel des einfachen binären Austauschs H^+/Ni^{2+} in Gegenwart von Sulphamatanionen läßt sich dies demonstrieren. In der Flüssigphase sind vier weitere Gleichgewichtsreaktionen zu berücksichtigen:



In der Massenbilanz für Nickel werden die drei Nickelsulphamatspecies zusätzlich aufgenommen, ferner gibt es eine zusätzliche Sulphamatbilanz. Mit der Größe Y zur Bezeichnung des Sulphamatanions ergibt sich somit

$$f_4 = L \cdot c_{\text{ges}} \cdot \{x_{0,Ni} - x_{Ni^{2+}} - x_{NiY^+} - x_{NiY_2} - x_{NiY_3}\} + S \cdot q_{\text{max}} \cdot \{y_{0,Ni} - y_{Ni}\} = 0 \quad \text{Gleichung (5.13)}$$

$$f_5 = x_{Y^-} + x_{HY} + x_{NiY^+} + x_{NiY_2} + x_{NiY_3} - 1 = 0 \quad \text{Gleichung (5.14)}$$

Darüber hinaus muß das Ionenprodukt des Wassers in die Rechnung miteinbezogen werden:

$$K_w = c(H^+)c(OH^-) = 10^{-14} \text{ (mol}^2/\text{l}^2) \quad f_6 = K_w - c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = 0 \quad \text{Gleichung (5.15)}$$

Mit Gleichung (5.14), der veränderten Ladungsbilanz und den obigen vier Gleichgewichtsreaktionen ist das Gesamtsystem vollständig beschrieben und kann in der bereits gezeigten Weise gelöst werden. Eine detaillierte Aufstellung der reaktionsgekoppelten Mehrkompo-

nten-Gleichgewichtssysteme wird in Abschnitt 11.7 des Anhangs vorgenommen. Ein Fließschema des resultierenden Rechenprogramms EQX ist in Abbildung 11.1 des Anhangs dargestellt.

Die gerade beschriebene Vorgehensweise zur Modellierung von Mehrkomponenten-Gleichgewichten wurde jedoch nicht nur für die Berechnung von Sorptionsisothermen, sondern auch für die Simulation des Parametrischen Pumprozesses verwendet. Vom Prinzip her handelt es sich dabei um die Berechnung von Gleichgewichten in einem reaktionsgekoppelten System. Während bei den übrigen Modellrechnungen die Gleichgewichte jedoch abhängig vom pH-Wert oder der Harzmenge S fortlaufend neu berechnet werden, muß in diesem Fall eine Parameterübergabe implementiert werden. Die Endbeladungen eines Halbzyklus sind als Anfangsbeladungen an den darauffolgenden zu übergeben, die Gesamtkonzentrationen der Kationensorten zwischenspeichern und erst im übernächsten Halbzyklus als Anfangs-Gesamtkonzentrationen heranzuziehen. Der Ablauf des resultierenden Rechenprogramms MPP ist in Abbildung 11.3 des Anhangs schematisch dargestellt und dort näher erläutert.

Darüber hinaus wurden auch Speciationen in flüssiger Phase berechnet, die nur die Betrachtung homogen-chemischer Gleichgewichte erforderten. Im wesentlichen umfaßte dies die Berechnung der Komplexbildungsgleichgewichte der Citronensäure mit verschiedenen Schwermetallspecies. Die mathematische Vorgehensweise erfolgt analog den oben gemachten Ausführungen. Ein Überblick über die einzelnen Speciationssysteme, die jeweiligen Komplexbildungsgleichgewichte sowie ein Fließschema des Rechenprogramms MULTICIT ist in Abbildung 11.2 des Anhangs dargestellt.

5.2 Modellierung des Filterverhaltens

5.2.1 Das Gleichgewichts-Kaskadenmodell

Wie in Kapitel 3 bereits beschrieben handelt es sich bei dem Kaskaden-Filtermodell um ein reines Gleichgewichtsmodell, das heißt kinetische Einflüsse werden vernachlässigt und spontane Gleichgewichtseinstellung vorausgesetzt. Der Ionenaustauscherfilter wird dazu durch eine Rührkesselkaskade ersetzt, wobei die Zulauflösung in jeder einzelnen Rührkesselstufe für die Dauer des Zeitintervalls Δt gemäß Gleichung (3.2) verweilt, wonach das Gleichgewicht zwischen Flüssig- und Festphase eingestellt ist. Anschließend fließt die Lösung in die nächste Stufe ab. Für die Umsetzung in ein Rechenmodell waren die Konzentrationen und Beladungen für jede Komponente i als Vektoren zu behandeln, die jeweils von der Rührkesselstufe n und der Zahl der Zeitintervalle t abhängig sind. Gleichung (3.3) ändert sich somit zu

$$\rho_s \cdot \{q(i, n, t) - q(i, n, t)\} + \varepsilon \cdot z_i \cdot \{c(i, n, t) - c(i, n, t)\} = 0 \quad \text{Gleichung (5.16)}$$

Die Berechnung erfolgt analog der von Mehrkomponentengleichgewichten wie in Kapitel 5.1 beschrieben unter Zusatz zweier Schleifen in Richtung der Kaskadenlänge und in Richtung der Filterlaufzeit. Nach Berechnung des Gleichgewichts in der ersten Stufe werden die Gleichgewichtskonzentrationen als Anfangskonzentrationen an die nächste Stufe übergeben und die Gleichgewichtsberechnung wiederholt. Dieser Prozeß erfolgt solange, bis die vorgegebene Maximalzahl an Stufen erreicht ist. Anschließend wird die Filterlaufzeit entsprechend Gleichung (3.2) um den Wert Δt erhöht. Die Berechnungen werden nun für die erste Stufe wiederholt, wobei die Anfangsbeladungen des Harzes der Gleichgewichtsbeladungen aus der Berechnung zum letzten Zeitpunkt entsprechen. Der weitere Programmverlauf erfolgt wieder in Richtung der Stufenzahl mit der bereits dargestellten Variablenübergabe.

Die einzelnen Berechnungsschritte werden solange fortgeführt, bis ein Abbruchkriterium wie die maximale Filterlaufzeit erfüllt ist. Ein Berechnungsschema für das entsprechende Rechenprogramm FILEQ ist in Abbildung 11.4 des Anhangs dargestellt und dort kurz erläutert. Für weitergehende Beschreibungen und Anwendungen dieses Filtermodells sei auf die Arbeiten von Höll [54], Widmer [115] und Stiefel [104] verwiesen.

5.2.2 Dynamisches Filtermodell für Film- und Korndiffusion

Im Gegensatz zum Kaskadenmodell mit der Betrachtung von reinen Gleichgewichten ist die mathematische Behandlung eines Nicht-Gleichgewichtsmodells mit Berücksichtigung kinetischer Effekte ungleich komplizierter. Zur numerischen Berechnung des Filterverhaltens eines solchen Mehrkomponentensystems ist zunächst das zu lösende nichtlineare Gleichungssystem zu formulieren. Dazu ist die allgemeine Stoffbilanz aufzustellen. Mit Gleichung (3.14), in die mit Hilfe von Gleichung (2.12) dimensionslose Konzentrationen und Beladungen eingeführt werden, ergibt sich:

$$\kappa \cdot \frac{q_{\max}}{c_{\text{ges}}} \left(\frac{\partial y_i}{\partial t} \right)_z + \left(\frac{\partial x_i}{\partial t} \right)_z + u_0 \cdot \left(\frac{\partial x_i}{\partial z} \right)_i \cong 0 \quad \text{Gleichung (5.17)}$$

Für den Fall der reinen Filmdiffusion lassen sich dazu folgende Gleichungen für die Kinetik bzw. den Stofftransportkoeffizienten ansetzen:

$$\kappa \cdot \frac{q_{\max}}{c_{\text{ges}}} \left(\frac{\partial y_i}{\partial t} \right)_z = \beta_{1,i} (x_i - x_i^*) \quad \text{Gleichung (5.18)}$$

mit

$$\beta_{l,i} = \frac{2u_0\kappa}{\text{HETP}_{l,i}} \left(\frac{q_{\max}}{c_{\text{ges}}} \right)^2 \left(1 + \kappa \frac{q_{\max}}{c_{\text{ges}}} \right)^{-2} \quad \text{Gleichung (5.19)}$$

Für den Fall der reinen Korndiffusion folgt analog:

$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial t} \right)_z = \beta_{s,i} (y_i^* - y_i) \quad \text{Gleichung (5.20)}$$

mit

$$\beta_{s,i} = \frac{2u_0\kappa}{\text{HETP}_{s,i}} \left(\frac{q_{\max}}{c_{\text{ges}}} \right) \left(1 + \kappa \frac{q_{\max}}{c_{\text{ges}}} \right)^{-2} \quad \text{Gleichung (5.21)}$$

Stoffbilanz und kinetischer Ansatz sind für jede Komponente i getrennt berechenbar, die Verknüpfung erfolgt über die Berechnung der Sorptionsgleichgewichte:

$$x_i^* = f(y_{i>i=1,n}) \quad \text{bzw.} \quad y_i^* = f(x_{i>i=1,n}) \quad \text{Gleichung (5.22)}$$

Dazu wird die Theorie der Oberflächenkomplexbildung verwendet, welche die Berechnung der Mehrkomponenten-Gleichgewichte über die folgende Gleichung erlaubt (vgl. Abschnitt 2.1.7):

$$\ln K_i^{i+1} + \ln 10 \cdot m(i, i+1) \cdot \sum_{k=i+1}^n y_k = \ln Q_i^{i+1} \quad \text{Gleichung (5.23)}$$

Der verallgemeinerte Trennfaktor wird dabei mit dimensionlosen Größen gebildet:

$$Q_i^{i+1} = \frac{y_i \cdot \left(\frac{X_{i+1}}{Z_{i+1}} \right)^{w_{i+1}} \cdot c_{\text{ges}}^{w_i}}{y_{i+1} \cdot \left(\frac{X_i}{Z_i} \right)^{w_i} \cdot c_{\text{ges}}^{w_{i+1}}} \quad \text{Gleichung (5.24)}$$

Zur numerischen Lösung werden die Differentiale in Quotienten endlicher Differenzen umgewandelt. Für die Stoffbilanz und den kinetischen Ansatz ergibt sich im Falle der Filmkinetik das folgende Berechnungsschema:

$$\kappa \cdot \frac{q_{\max}}{c_{\text{ges}}} \cdot \frac{y_{i,s}^{t+1} - y_{i,s}^t}{\tau} + \frac{x_{i,s}^{t+1} - x_{i,s}^t}{\tau} + u_0 \cdot \frac{x_{i,s}^t - x_{i,s-1}^t}{h} = 0 \quad \text{Gleichung (5.25)}$$

$$\kappa \cdot \frac{q_{\max}}{c_{\text{ges}}} \cdot \frac{y_{i,s}^{t+1} - y_{i,s}^t}{\tau} = \beta_{l,i} (x_{i,s}^t - x_{i,s}^{t*}) \quad \text{Gleichung (5.26)}$$

Für die Kornkinetik muß hingegen folgendes Gleichungssystem gelöst werden:

$$\kappa \cdot \frac{q_{\max}}{c_{\text{ges}}} \cdot \frac{y_{i,s}^{t+1} - y_{i,s}^t}{\tau} + \frac{x_{i,s}^{t+1} - x_{i,s}^t}{\tau} + u_0 \cdot \frac{x_{i,s}^t - x_{i,s-1}^t}{h} = 0 \quad \text{Gleichung (5.27)}$$

$$\frac{y_{i,s}^{t+1} - y_{i,s}^t}{\tau} = \beta_{s,i} (y_{i,s}^{t*} - y_{i,s}^t) \quad \text{Gleichung (5.28)}$$

Die folgende Abbildung zeigt das zweidimensionale Berechnungsschema, das zu jedem Zeitpunkt $t'=t\tau$ die unbekannt dimensionlosen Konzentrationen und Beladungen $x_{i,s}^{t+1}$ und $y_{i,s}^{t+1}$ an der Stelle $z=s\cdot h$ auf der Basis der bekannten Werte $x_{i,s}^t$ und $y_{i,s}^t$ ermittelt. Dazu werden die Zeitdifferenz τ vorgegeben und alle Größen entlang des Filters an den möglichen Stellen s berechnet. Die Wegdifferenz h ergibt sich aus dem Quotienten der Filterlänge l_F und der Zahl der Filterschichten N .

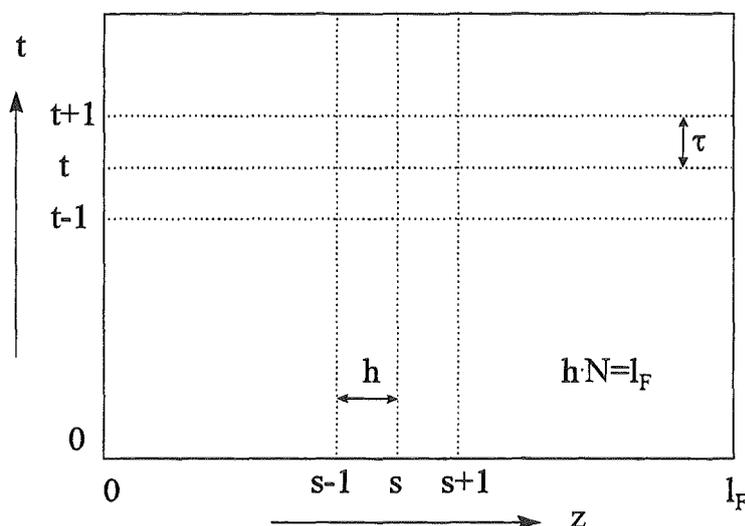


Abbildung 5.1: Zeit-Länge-Diagramm für die numerische Filterberechnung

Die außerdem noch unbekannt Gleichgewichtskonzentrationen

$$x_{i,s}^{t*} = f(y_{1,s}^t, y_{2,s}^t, y_{3,s}^t, \dots) \quad \text{bzw.} \quad y_{i,s}^{t*} = f(x_{1,s}^t, x_{2,s}^t, x_{3,s}^t, \dots)$$

werden dabei nach Gleichung (5.23) und Gleichung (5.24) berechnet, bevor obige Bilanzen gelöst werden. Für die Lösung dieses nichtlinearen Gleichungssystems wird wieder die Methode von *Newton-Kantorowitch* zur Linearisierung verwendet, bevor das entstehende lineare Gleichungssystem nach dem *Gauss'schen Eliminationsverfahren* gelöst werden kann.

Der gesamte numerische Algorithmus wurde von *Kalinitchev* aufgestellt und im Rahmen eines NATO-Projekts in ein Rechenprogramm umgesetzt [66]. Für detailliertere Betrachtungen sei auf den Projektabschlussbericht verwiesen. Ein vereinfachtes Fließschema für dieses Programm DIEX ist in Abbildung 11.5 des Anhangs dargestellt.

6. Ergebnisse der Gleichgewichtsversuche

6.1 Chelatbildende Kationenaustauscher

6.1.1 Kapazitätsbestimmungen

Die maximalen Austauschkapazitäten und Wassergehalte der verwendeten Chelatharze für fünf verschiedene Schwermetallionen sowie Natrium und Calcium-Ionen sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 6.1: Austauschkapazitäten der Aminophosphonsäureharze in meq/g zentrifugierter Harz

meq/g	$q_{\max}(\text{Cu})$	$q_{\max}(\text{Ni})$	$q_{\max}(\text{Zn})$	$q_{\max}(\text{Cd})$	$q_{\max}(\text{Co})$	$q_{\max}(\text{Na})$	$q_{\max}(\text{Ca})$
S 940	1.77	1.82	1.64	1.46	1.65	1.36	1.70
S 950	2.37	2.24	2.03	2.00	2.16	1.87	2.20
D3343	2.19	2.08	2.14	2.16	1.98	1.72	2.02
D3342	2.90	2.70	2.92	2.68	2.62	2.12	2.75

Tabelle 6.2: Wassergehalte der Aminophosphonsäureharze in %

%	WG (Cu)	WG (Ni)	WG (Zn)	WG (Cd)	WG (Co)	WG (Na)	WG (Ca)
S 940	49.3	51.2	50.1	49.2	51.9	60.6	51.7
S 950	50.7	52.4	49.3	47.9	52.9	59.2	53.3
D3343	46.7	44.9	43.2	41.2	46.0	56.7	46.7
D3342	40.1	44.4	43.2	43.1	46.6	61.7	45.0

Tabelle 6.3: Austauschkapazitäten der Aminophosphonsäureharze in mmol/g tr.

mmol/g tr.	$q_{\max}(\text{Cu})$	$q_{\max}(\text{Ni})$	$q_{\max}(\text{Zn})$	$q_{\max}(\text{Cd})$	$q_{\max}(\text{Co})$	$q_{\max}(\text{Na})$	$q_{\max}(\text{Ca})$
S 940	1.75	1.86	1.64	1.44	1.72	1.73	1.76
S 950	2.40	2.35	2.00	1.92	2.29	2.29	2.36
D3343	2.02	1.89	1.89	1.84	1.84	1.98	1.92
D3342	2.46	2.43	2.57	2.36	2.45	2.76	2.50

Aus Tabelle 6.1 ergibt sich folgende Reihenfolge für die Kapazität:

$$S940 < D3343 < S950 < D3342$$

Gleichung (6.1)

Die geringste Kapazität weist Purolite S940 auf, die höchste D3342. D3343 und S950 besitzen eine Kapazität in ähnlicher Größenordnung. Wird jedoch der unterschiedliche Wassergehalt berücksichtigt, der bei den Harzen D3343 und D3342 meist 10% geringer ist als bei den Harzen S940 und S950, so ergeben sich auf die trockene Harzmasse bezogene Kapazitäten, welche die oben angeführte Reihenfolge bestätigen und die Kapazitätsunterschiede noch verstärkt zeigen. Die Unterschiede in bezug auf die verschiedenen Metalle lassen sich dabei im wesentlichen auf sterische Gründe infolge unterschiedlicher Ionenradien bzw. Hydrathüllen sowie unterschiedlich starke Komplexbildung zurückführen.

Die Harze D3343 und D3342 wurden vom Hersteller mit geringerer Porosität sowie zur Verminderung der Selektivitätseffekte mit geringerem Quervernetzungsgrad hergestellt [90]. Die Zahl der funktionellen Gruppen und somit der Kapazität war zwischen den kommerziell erhältlichen Harzen S940 und S950 angesetzt. Diese Eigenschaft läßt sich hier jedoch nicht bestätigen, da der Chelatharz D3342 prinzipiell die höchsten Werte für die Kapazität aufwies,

die in der Regel um 10-20% über denen von S950 lagen. Die Ergebnisse für S940 liegen hingegen generell unterhalb denen für D3343, was den Angaben des Herstellers deutlich widerspricht [90].

6.1.2 Binäre Gleichgewichte

Aus der Auftragung des logarithmierten verallgemeinerten Selektivitätskoeffizienten gegen die dimensionslose Metallbeladung ergeben sich nach linearer Regression aus der Steigung und dem Achsenabschnitt der Regressionsgeraden die Modellparameter m und $\log K$ für den Austausch H^+/Me^{2+} . Hierbei wurde H^+ aus zwei Gründen als Referenzion gewählt. Einerseits ist H^+ aufgrund des schwach sauren Charakters der Chelatharze das prinzipiell am stärksten bevorzugte Kation, andererseits werden die H^+ -Ionen nach der Modellvorstellung an der Sorbenoberfläche sorbiert, so daß sich aus dem $m(H,Me)$ -Wert gezielt die Reihenfolge der metallionenspezifischen Sternschichten ermitteln läßt.

Der Austausch gegen H^+ wurde bei allen vier Harzen mit den Schwermetallionen Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} und Co^{2+} sowie den Alkali- bzw. Erdalkalimetallen Na^+ und Ca^{2+} experimentell untersucht. Die Auswertung der experimentellen Ergebnisse der Gleichgewichtsversuche mit allen zweiwertigen Metallen ist in den Abbildungen 6.1 bis 6.4 dokumentiert.

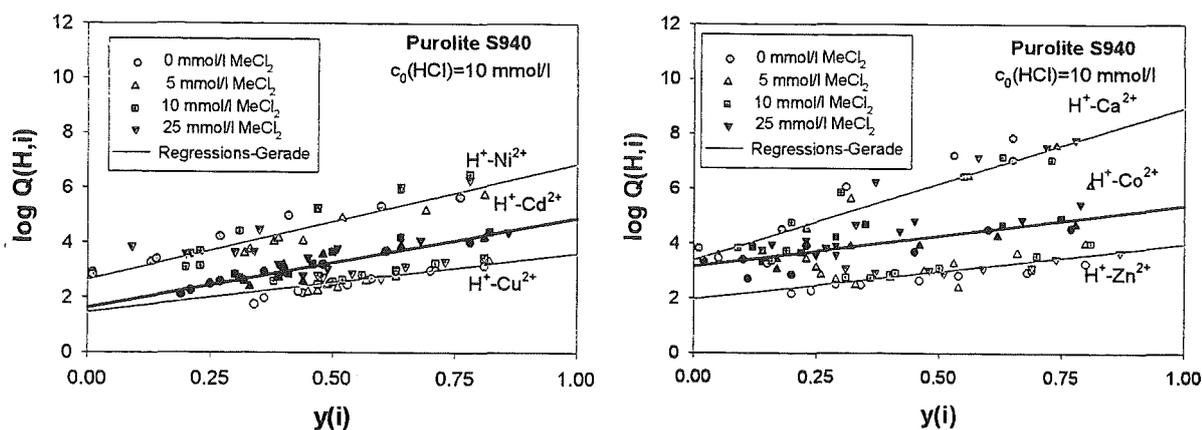


Abbildung 6.1: Ableitung der Modellparameter aus den Gleichgewichtsdaten für Purolite S940

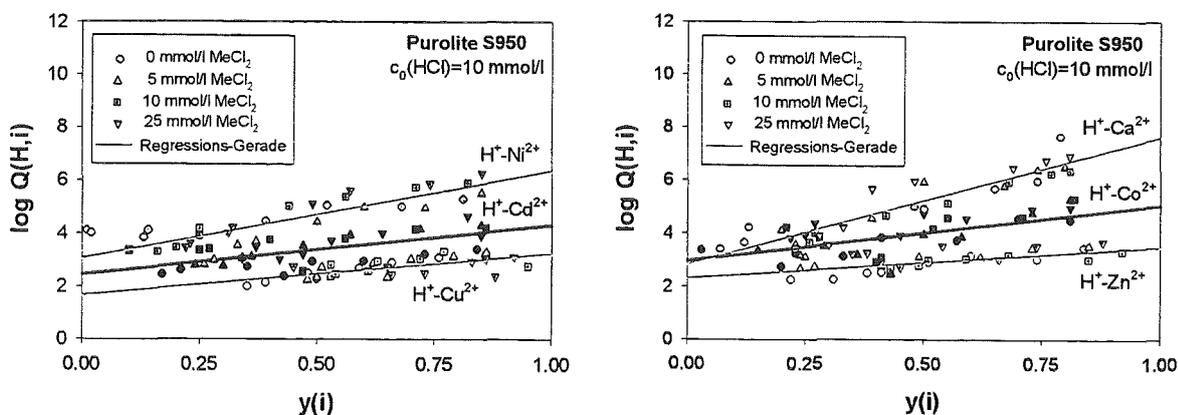


Abbildung 6.2: Ableitung der Modellparameter aus den Gleichgewichtsdaten für Purolite S950

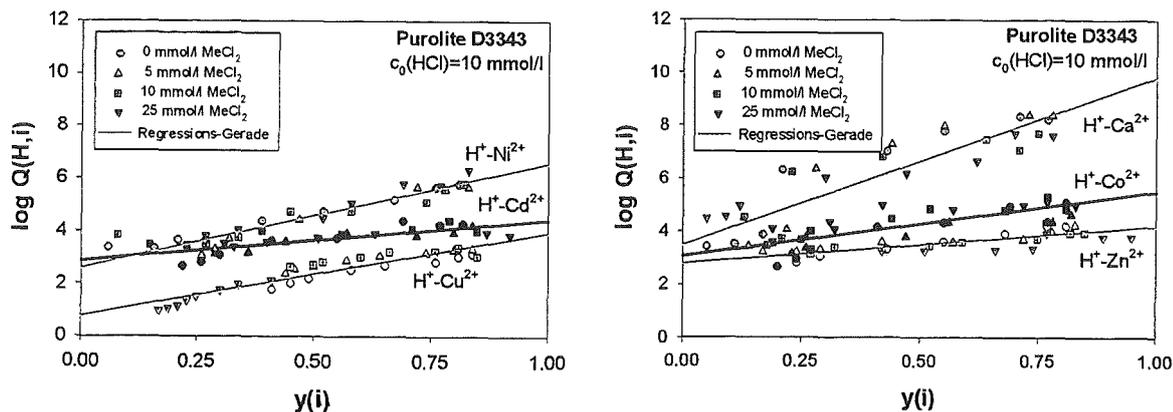


Abbildung 6.3: Ableitung der Modellparameter aus den Gleichgewichtsdaten für Purolite D3343

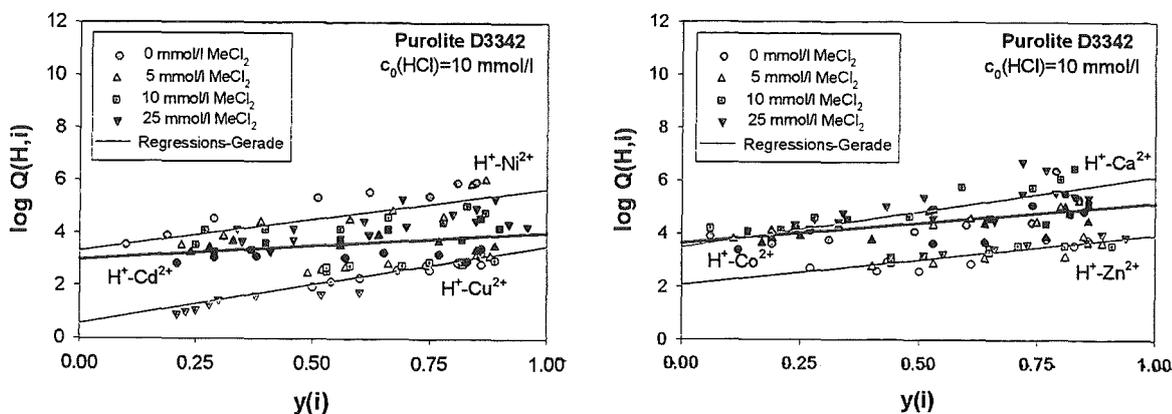


Abbildung 6.4: Ableitung der Modellparameter aus den Gleichgewichtsdaten für Purolite D3342

Aus den Abbildungen ist ersichtlich, daß die Gleichgewichtsdaten der Versuche mit Cu, Zn und Cd generell die besseren Übereinstimmungen mit der Regressionsgeraden liefern, während die Auswertung der Daten von Ni, Co und Ca größere Streuungen und somit Abweichungen von der idealen Regressionsgeraden zeigen. Eine Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten läßt sich finden, wenn eine Selektivitätsreihe für jeden einzelnen Austauscher über die numerischen Werte für $\log K(H,Me)$ abgeleitet wird, die in der folgenden Tabelle zusammen mit den entsprechenden $m(H,Me)$ -Werten aufgelistet sind. Zur Vereinfachung der Schreibweise wurde auf die Darstellung der Ladungen verzichtet.

Tabelle 6.4: Abgeleitete Modellparameter aus den binären Gleichgewichtsdaten

-	$\log K(H,Cu)$	$\log K(H,Ni)$	$\log K(H,Zn)$	$\log K(H,Cd)$	$\log K(H,Co)$	$\log K(H,Ca)$	$\log K(H,Na)$
S 940	1.44	2.63	1.96	1.65	3.11	3.37	1.34
S 950	1.66	3.03	2.30	2.44	2.96	2.81	1.95
D3343	0.74	2.56	2.78	2.86	3.05	3.48	1.74
D3342	0.56	3.30	2.06	2.99	3.63	3.47	1.40

-	$m(H,Cu)$	$m(H,Ni)$	$m(H,Zn)$	$m(H,Cd)$	$m(H,Co)$	$m(H,Ca)$	$m(H,Na)$
S 940	2.15	4.22	2.02	3.28	2.22	5.62	3.71
S 950	1.56	3.31	1.18	1.88	2.11	4.81	1.82
D3343	3.17	4.00	1.40	1.56	2.45	6.34	2.86
D3342	2.95	2.38	1.89	1.05	1.55	2.69	3.86

Aus diesen Werten ergeben sich folgende austauscherspezifische Selektivitätsreihen:

S940:	$H^+ > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Ca^{2+} > Na^+$	<i>Gleichung (6.2)</i>
S950:	$H^+ > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Ca^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Na^+$	<i>Gleichung (6.3)</i>
D3343:	$H^+ > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+} > Ca^{2+} > Na^+$	<i>Gleichung (6.4)</i>
D3342:	$H^+ > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Ca^{2+} > Co^{2+} > Na^+$	<i>Gleichung (6.5)</i>

Aus diesen Ergebnissen ist ersichtlich, daß mit Ausnahme von D3343 Cu, Cd und Zn deutlich gegenüber Ni, Co und Ca bevorzugt werden, was sich offensichtlich in leichterer Einstellung des Sorptionsgleichgewichts und somit geringeren Abweichungen vom Modell zeigt. Bei D3343 läßt sich eine hohe Präferenz für Ni feststellen, was sich auch in den geringen Abweichungen von der Modellgeraden zeigt und somit obige Überlegung bestätigt. Darüber hinaus ergeben sich trotz des ähnlichen chemischen Charakters der Harze doch einige Unterschiede in der Selektivität.

Gemeinsam ist allen Austauschern zunächst nur die Bevorzugung von Cu gegenüber allen anderen Metallen sowie die geringe Affinität zum einwertigen Na, die neben der geringen Valenz auf der mangelnden Fähigkeit zur stabilen koordinativen Bindung beruht. Im Fall der kommerziell erhältlichen Chelatharze S940 und S950 lassen sich zwei Kationen-Paare bilden, die sich recht ähnlich verhalten. Zum einen sind dies Zn und Cd, zum anderen Ni und Co. Die Selektivitätsunterschiede gemäß den log K-Werten sind gering, so daß an dieser Stelle keine eindeutige Bevorzugung eines Kations im Vergleich zum anderen festzuhalten ist. Eine Sonderstellung nimmt Ca ein, daß als Erdalkaliumion zwar nur über weniger stabile ionische Bindungen sorbiert wird, aber im Fall des Austauschers S950 trotzdem noch vor Ni und Co bevorzugt wird. Die Ursache dürfte in der geringen Größe des Ions liegen, das aus sterischen Gründen besser sorbiert werden kann.

Bei D3343 läßt sich keine ausgeprägte Selektivität für die Schwermetalle feststellen, da die log K-Werte alle sehr ähnlich sind. Ca wird hingegen deutlich weniger bevorzugt sorbiert. Der Austauscher D3342 zeigt eine ausgesprochen hohe Affinität für Cu und sorbiert auch sonst die übrigen Kationen in ähnlicher Präferenz wie S950. Ca fällt wiederum auf, da es noch vor Co bevorzugt wird. Die Ursache für dieses Verhalten war bereits in der geringen Größe des Ions vermutet worden.

Zur Überprüfung dieser Überlegungen sind in Abbildung 6.5 die binären Gleichgewichte der jeweils ersten Versuchsreihe wiedergegeben. In allen Fällen wurde der metallbeladene Ionenaustauscher mit einer Lösung von 10 mmol/l HCl ins Gleichgewicht gesetzt. Die resultierende Isotherme wird als dimensionslose Metallbeladung $y(i)$ gegen den Gleichgewichts-pH-Wert dargestellt. Zusätzlich wurde jede Isotherme mit Hilfe der Modellparameter auch rechnerisch ermittelt. Auf die Darstellung der Natrium-Isotherme wird verzichtet, da dieses Ion generell am wenigsten bevorzugt wird.

Die übliche Darstellung von Gleichgewichts-Beladung $q(i)$ oder $y(i)$ gegen Gleichgewichtskonzentration $c(i)$ oder $x(i)$ würde aufgrund der starken Bevorzugung des H^+ -Ions im unteren Teil zu sehr steilen und nach einer Übergangsphase im oberen Teil der Isotherme zu einem fast parallelen Verlauf zur Abszisse führen. Unterschiede zwischen den einzelnen Isothermen wären nicht mehr erkennbar, daher erfolgt die Auftragung in Form der Harzbeladung gegen den Gleichgewichts-pH-Wert. Die Darstellung der Isothermen entspricht somit der von Titrationskurven.

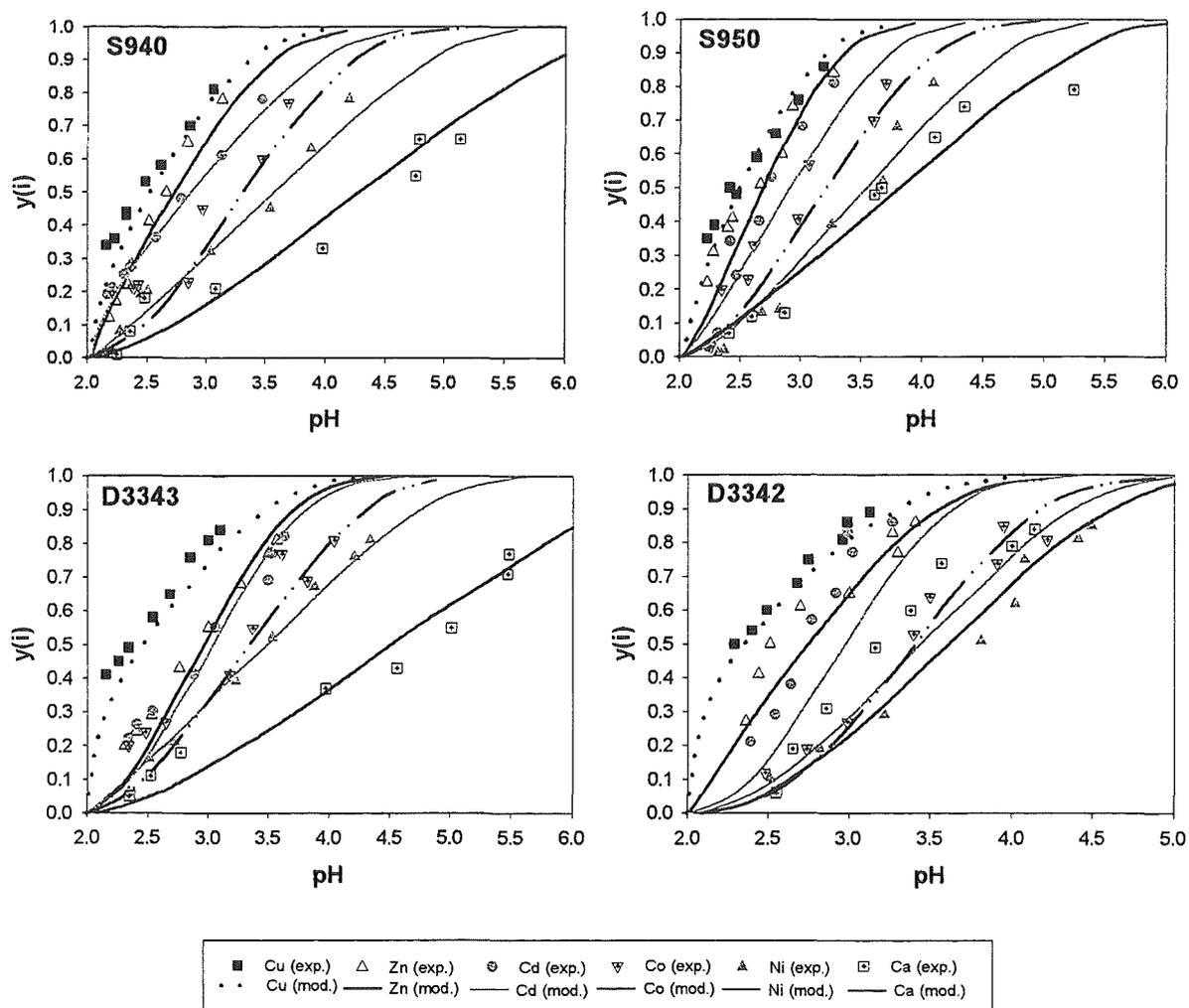
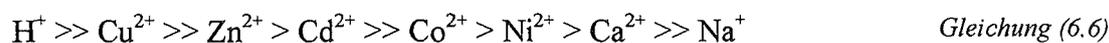


Abbildung 6.5: Experimentell ermittelte und theoretisch berechnete binäre Sorptionsisothermen für H^+/Me^{2+}

Die Darstellungen zeigen recht gute Übereinstimmungen zwischen experimentellen und modellierten Werten. Eine gewisse Streuung der experimentellen Ergebnisse um die berechnete Isotherme ergibt sich daraus, daß die Modellparameter das Ergebnis der Auswertung aller vier Versuchsreihen sind und somit zu keiner absoluten Übereinstimmung führen. Die Abfolge der einzelnen Isothermen für jeden Austauscher sind der entscheidende Gesichtspunkt, da sie die Selektivitätsreihe wiedergeben. Je flacher der Verlauf der Isotherme und je weiter sie zu höheren pH-Werten verschoben ist, desto geringer ist die Bevorzugung für das betreffende Kation. Die so korrigierten Selektivitätsreihen sind für alle vier Harze identisch und ergeben sich zu:



Die Ergebnisse zeigen, daß im Falle der Austauscher S940 und S950 die anfänglich durchgeführten Überlegungen bestätigt werden. Cu wird vor Zn/Cd sowie Co/Ni bevorzugt, wobei die Unterschiede bei Zn/Cd einerseits und Co/Ni andererseits bei geringen Beladungen vernachlässigbar klein sind. Eine Sonderstellung von Ca bei S950 ist nur für kleine Beladungen ersichtlich, für größere Beladungen gilt die gleiche Abfolge wie bei den anderen Aminophosphonsäureaustauschern.

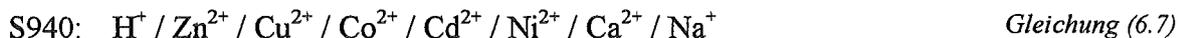
Für den Austauscher D3343 ergibt sich die gleiche Selektivitätsreihe wie bei S940, die Bevorzugung von Ni läßt sich nicht mehr feststellen. Bei geringen Metall-Beladungen bis etwa 20% der Kapazität sind die Isothermen praktisch deckungsgleich, eine ausgeprägte Selektivität nicht ersichtlich.

Der Austauscher D3342 zeigt die geringsten Selektivitätsunterschiede. Die Reihenfolge ist im Prinzip identisch mit der aus den Modellparametern abgeleiteten. Zwischen Co, Ni und Ca lassen sich aber praktisch keine Selektivitätsunterschiede feststellen. Problematisch ist in diesem Spezialfall auch die zum Teil starke Abweichung der Modellisothermen von den experimentellen Ergebnissen. Da die Modellparameter aus der Regression aller vier Versuchsreihen resultieren, können bei größerer Streuung der Meßwerte stärkere Abweichungen zwischen berechneten und experimentellen Ergebnissen einzelner Versuchsreihen auftreten. In diesem Fall führt das dazu, daß keine genaue Beurteilung über die Selektivitätsunterschiede der genannten Schwermetallspecies mehr vorgenommen werden kann.

Zusammenfassend lassen sich dennoch die aus den Gleichgewichtsparametern abgeleiteten Selektivitätsreihen bestätigen, wenn von den vermuteten Sonderstellungen von Ni bei D3343 und Ca bei S950 abgesehen wird. Die vom Hersteller beabsichtigte Verringerung der Selektivität bei den Harzen D3342 und D3343 ist signifikant, wobei dieser Effekt entgegen der Absicht des Herstellers bei D3343 ausgeprägter ist. Dieses Harz weist somit auch aufgrund seiner geringen Kapazität die schlechtesten Eigenschaften auf. D3342 zeigt hingegen eine sehr hohe Kapazität, eine ausgeprägte Selektivität für Cu, während abgesehen von der leichten Bevorzugung für Zn und Cd keine ausgeprägten Selektivitätseigenschaften zu finden sind. Zu bemerken ist noch das Quellungsverhalten der Harze D3343 und D3342. Aufgrund ihres im Vergleich zu S940 und S950 deutlich geringeren Quervernetzungsgrads quellen diese Harze bei der Überführung von der H^+ -Form in die Na^+ -Form um bis zu 100%, während der Quellungsfaktor bei beiden kommerziell erhältlichen Harzen weniger als 20% ausmacht. Dieser Faktor ist bei technischen Anwendungen als Einflußgröße nicht zu unterschätzen.

Somit besitzen die kommerziell erhältlichen Harze S940 und S950 die günstigeren Eigenschaften, was in vergleichenden Filterversuchen noch überprüft wurde. Daher wurden im weiteren für die Betrachtung und Vorausberechnung von Mehrkomponenten-Gleichgewichten nur diese beiden Harze herangezogen.

Neben diesen reinen Selektivitätsbetrachtungen läßt sich auch die Reihenfolge der ionenspezifischen Sternschichten ermitteln. Da die H^+ -Ionen an der Austauschoberfläche sorbiert werden, gibt die Größe des Parameters $m(H,Me)$ Auskunft über den Abstand der Sternschicht des Metalls Me zur Oberfläche. Je größer der numerische Wert von $m(H,Me)$, um so größer der Abstand. Im folgenden ist die Reihenfolge der Sternschichten für die vier untersuchten Aminophosphonsäure-Harze wiedergegeben:



Ein Vergleich der Schichtenabfolge mit der Selektivitätsreihe zeigt signifikant, daß zwischen Affinität zum Harz und Anordnung der Sternschichten offensichtlich kein Zusammenhang besteht. Abgesehen von Na, daß mit Ausnahme von S950 von der Sorbensoberfläche am weitesten entfernt sorbiert wird, ergeben sich somit bei der räumlichen Sorption der Kationen noch weitere sich überlagernde harzspezifische Einflußfaktoren, von denen die Ionengröße sowie die Porosität des Harzes vermutlich die bestimmenden sind. Eine allgemeingültige Vorhersage der Schichtenabfolge läßt sich demzufolge nicht finden.

6.1.3 Ternäre Gleichgewichte

6.1.3.1 Reine Schwermetall-Gleichgewichte

Zur Überprüfung der abgeleiteten Modellparameter sowie der Anwendbarkeit der Oberflächenkomplexbildungstheorie für die Vorausberechnung von Mehrkomponenten-Gleichgewichten wurden zunächst verschiedene ternäre Gleichgewichtsversuche mit H^+ -Ionen sowie zwei verschiedenen Schwermetallionen durchgeführt. Die Darstellung der Isothermen erfolgt wie bereits im letzten Abschnitt dargelegt als dimensionslose Harzbeladung $y(i)$ als Funktion des Gleichgewichts-pH-Werts. Die daraus resultierende Form der Isothermen ist jedoch recht unterschiedlich. Für das Ion der Vorbeladung ist die Form vergleichbar einer Titrationskurve. Das aus der Lösung sorbierte Ion durchläuft hingegen mit zunehmendem Gleichgewichts-pH-Wert ein Beladungsmaximum.

Die beiden Isothermenformen beruhen auf der Erhöhung der Austauschermenge im betrachteten System. Je größer die Harzmenge, um so mehr bevorzugte H^+ -Ionen können sorbiert werden, so daß der pH-Wert zunimmt. Das Ion der Anfangsbeladung nimmt aber gleichzeitig anteilmäßig zu, so daß dessen Beladungsanteil $y(i)$ grundsätzlich ansteigt. Die Isothermenform des aus der Lösung sorbierten Schwermetalls hängt sowohl von der Anfangskonzentration als auch der chemischen Natur der beteiligten Schwermetallionen und des Austauschers ab. Die Affinität dieses Schwermetalls zum Harz ist dabei entscheidend.

In Abbildung 6.6 sind für die beiden Harze S940 und S950 jeweils in Nickel-Form die Ergebnisse ternärer Gleichgewichtsversuche des Systems $H^+/Cu^{2+}/Ni^{2+}$ dokumentiert. Die Kupferanfangskonzentration betrug im ersten Fall 5 mmol/l, im zweiten Fall 10 mmol/l bei jeweils gleichem Anfangs-pH-Wert von 2.

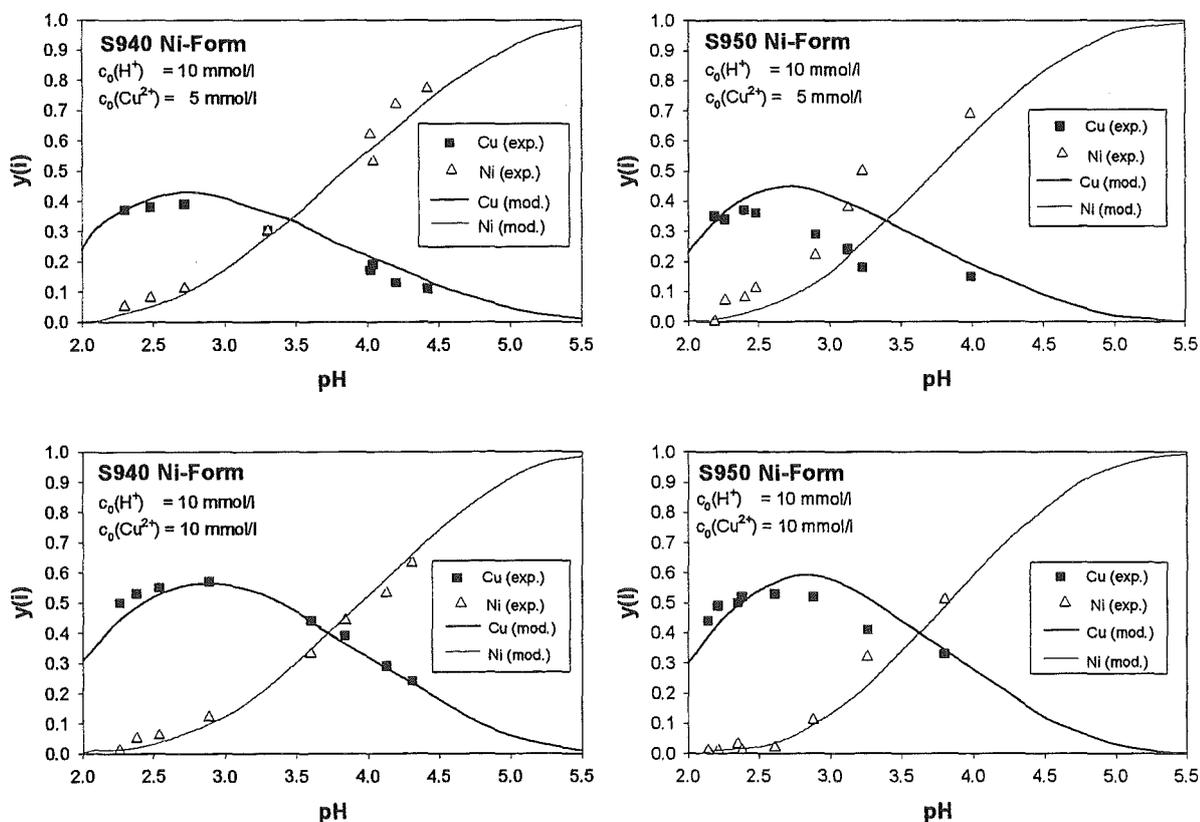


Abbildung 6.6: Ternäre Sorptionsisothermen für das System $H^+/Cu^{2+}/Ni^{2+}$ bei S940 und S950

Die Kurven zeigen zunächst im wesentlichen eine sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentellen Ergebnissen und den berechneten Isothermen. Für diesen Fall läßt sich somit die Anwendbarkeit des Modells verifizieren. Im direkten Vergleich zwischen den Ergebnissen der Harze mit verschiedenen Kupferanfangskonzentrationen zeigt sich eine Verschiebung der Kupferbeladungskurve. Je höher die Anfangskonzentration, desto höher ist dementsprechend die Gleichgewichtsbeladung des Kupfers bei gleichem pH-Wert. Gleiches gilt für das Beladungsmaximum, welches sich zu höheren Werten verschiebt. Bei S950 ist dieser Effekt nicht ganz so deutlich, da hier eine geringe Abweichung vom Modell festzustellen ist, die vermutlich auf experimentelle oder analytische Probleme zurückzuführen ist.

Der pH-Bereich, in dem die Isothermen verlaufen, ist mit 2 bis 5.5 recht groß, was auf die geringe Affinität des Austauschers zu Nickel im Vergleich zu den anderen beiden Kationen hinweist. Für das Kation der Vorbeladung gilt folgender Zusammenhang: Je größer der Gleichgewichts-pH-Wert bei einer definierten Harzbeladung ist, um so geringer ist die Präferenz für dieses Ion.

Zum Vergleich sind in Abbildung 6.7 und Abbildung 6.8 für die beiden Harze S940 und S950 jeweils in Zink-Form einige weitere Ergebnisse ternärer Gleichgewichtsversuche dargestellt.

Werden zunächst die Ergebnisse für das System $H^+/Cu^{2+}/Zn^{2+}$ betrachtet, so zeigt sich im Falle des Austauschers S950 eine nahezu quantitative Übereinstimmung zwischen experimentell ermittelten und berechneten Isothermen. Bei S940 ist hingegen eine geringfügige Abweichung festzustellen, die sich auf analytische Ungenauigkeiten zurückführen lassen dürfte. Die Isothermen-Form ist vergleichbar mit denen des Systems $H^+/Cu^{2+}/Ni^{2+}$, wenn auch das Maximum in der Kupferkurve nicht ganz so stark ausgeprägt ist. Etwas anders sind die Ergebnisse für das System $H^+/Zn^{2+}/Cd^{2+}$. Die Kurvenform des im Vergleich zu Kupfer weniger bevorzugten Cadmiums ist deutlich flacher, was auch für den Verlauf der Zink-Kurve festzustellen ist, deren Form einer schwach ausgeprägten Titrationskurve ähnelt. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell erhaltenen Isothermen ist hingegen praktisch quantitativ und bestätigt die Anwendbarkeit des Modells sehr klar.

Die Gleichgewichtsbeladungen von Cadmium sind im Vergleich zu Kupfer signifikant geringer, was die Bevorzugung von Kupfer unterstreicht. Die Verschiebung der Kupfer- bzw. Cadmiumisotherme zu höheren Gleichgewichtsbeladungen aufgrund höher Anfangskonzentrationen ist bei allen Versuchsreihen erkennbar. Der pH-Bereich, in dem die Isothermen verlaufen, ist mit $pH=2-4$ deutlich enger als beim System $H^+/Cu^{2+}/Ni^{2+}$, was die Präferenz der Harze für Zink bzw. Cadmium im Vergleich zu Nickel demonstriert.

Bei technischen Anwendungen werden jedoch keine Harze in Schwermetallbeladung eingesetzt, sondern in Natrium- oder Calcium-Form. Daher wurden im weiteren ternäre Gleichgewichtsversuche mit den beiden Chelatharzen S940 und S950 in Calcium-Form vorgenommen, um auch die Vorausberechnung für den Fall eines in der Praxis einsetzbaren Erdalkalimetalls zu überprüfen.

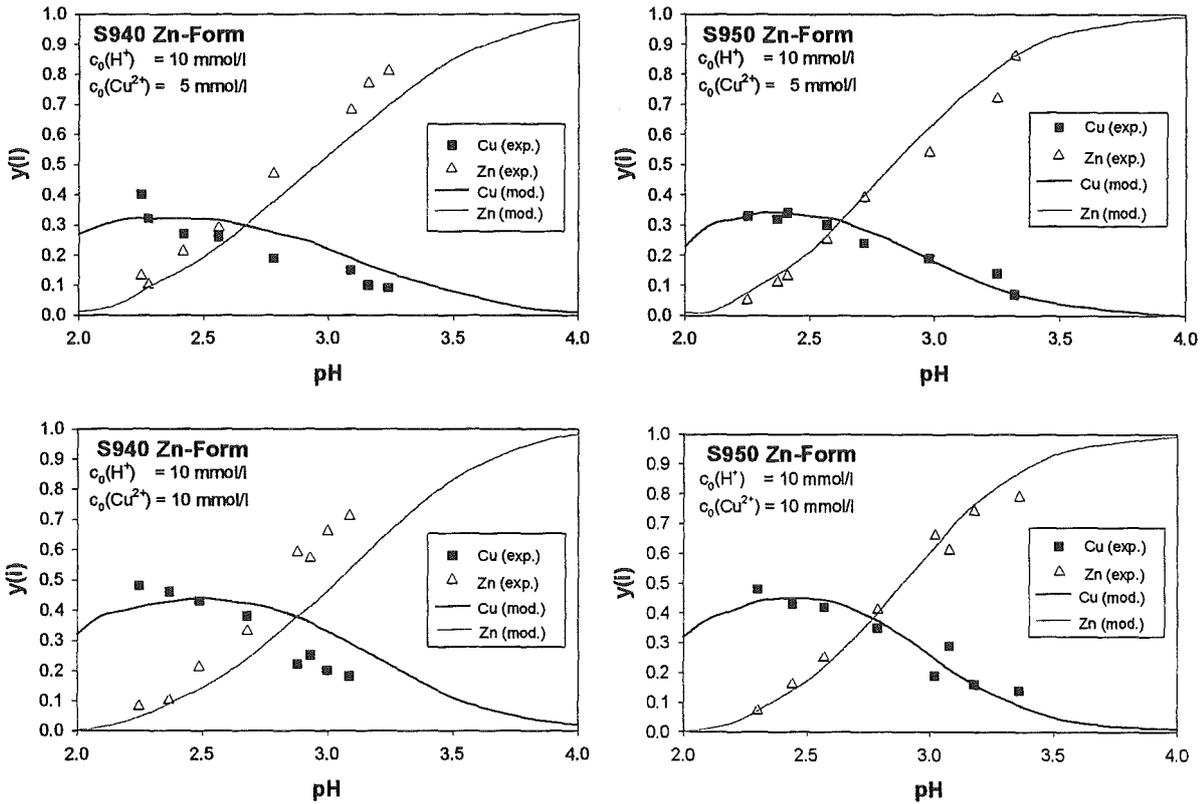


Abbildung 6.7: Ternäre Sorptionsisothermen für das System $H^+/Cu^{2+}/Zn^{2+}$ bei S940 und S950

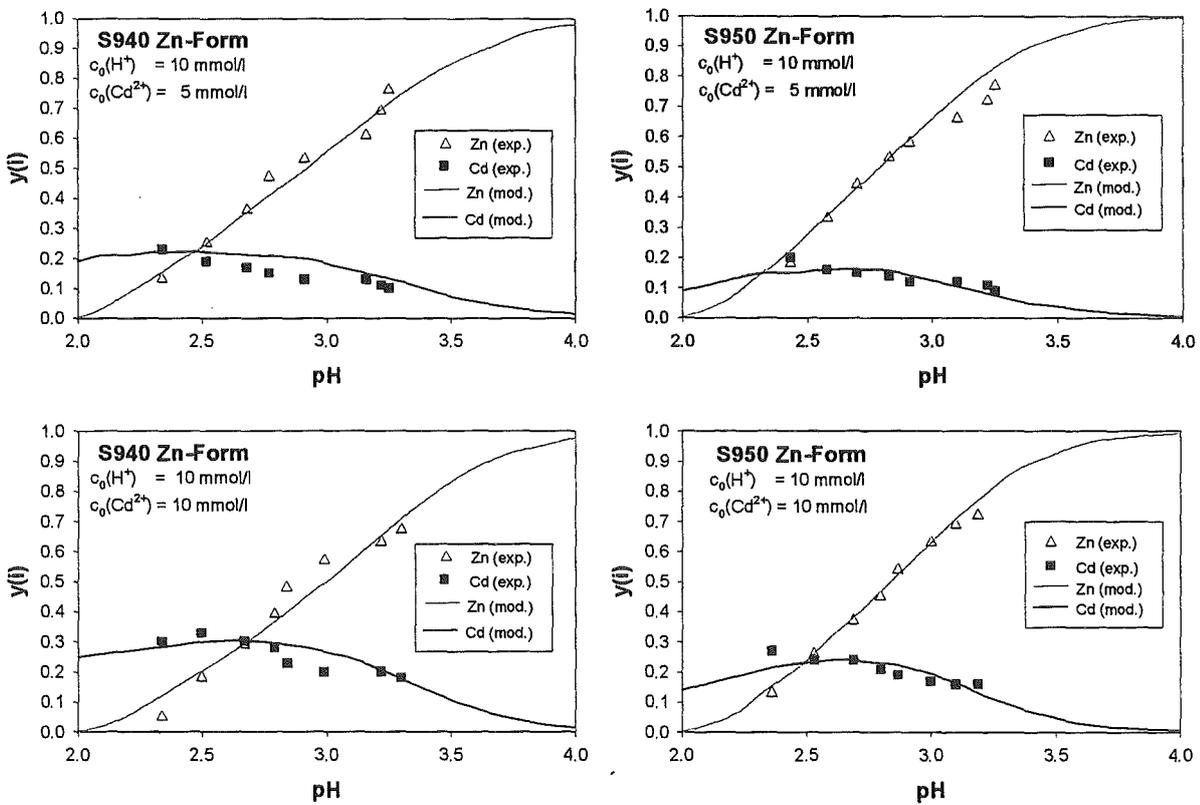


Abbildung 6.8: Ternäre Sorptionsisothermen für das System $H^+/Zn^{2+}/Cd^{2+}$ bei S940 und S950

6.1.3.2 Schwermetall-Calcium-Gleichgewichte

In Abbildung 6.9 bis Abbildung 6.11 sind die Ergebnisse ternärer Gleichgewichtsversuche mit den Chelatharzen S940 und S950 in Calcium-Form dargestellt. Zum Vergleich wurde prinzipiell das System $H^+/Me^{2+}/Ca^{2+}$ betrachtet, wobei Me für eines der Schwermetalle Cu, Ni, Co, Zn oder Cd steht. Die Anfangskonzentration sowohl der Metall- als auch der H^+ -Ionen war generell 10 mmol/l.

Im wesentlichen lassen sich gute Übereinstimmungen zwischen den experimentellen Daten und den berechneten Isothermen feststellen. In einigen Fällen liegen die experimentellen Gleichgewichtswerte der Schwermetallionen etwas tiefer als die berechneten. Vermutliche Ursache dürften Ungenauigkeiten bei der Analytik sein. Erwartungsgemäß zeigen die Kupferversuche die höchsten Gleichgewichtsbeladungen, was auf der starken Bevorzugung von Kupfer beruht. Die Nickel- bzw. Cobalt-Isothermen verlaufen weit flacher, was die geringe Präferenz der Chelatharze für diese Schwermetalle bestätigt. Im direkten Vergleich zwischen den Nickel- und Cobalt-Isothermen lassen sich die in Abschnitt 6.1.2 gefundenen geringen Selektivitätsunterschiede bestätigen. Die Verläufe beider Isothermen sowohl für S940 als auch S950 sind recht ähnlich. Die gleiche Übereinstimmung liefert der Vergleich der Zink- bzw. Cadmium-Isothermen für die beiden Austauschere. Die anfänglich gefundenen geringen Selektivitätsunterschiede zwischen beiden Schwermetallen zeigen sich auch hier in ähnlichen Isothermenverläufen

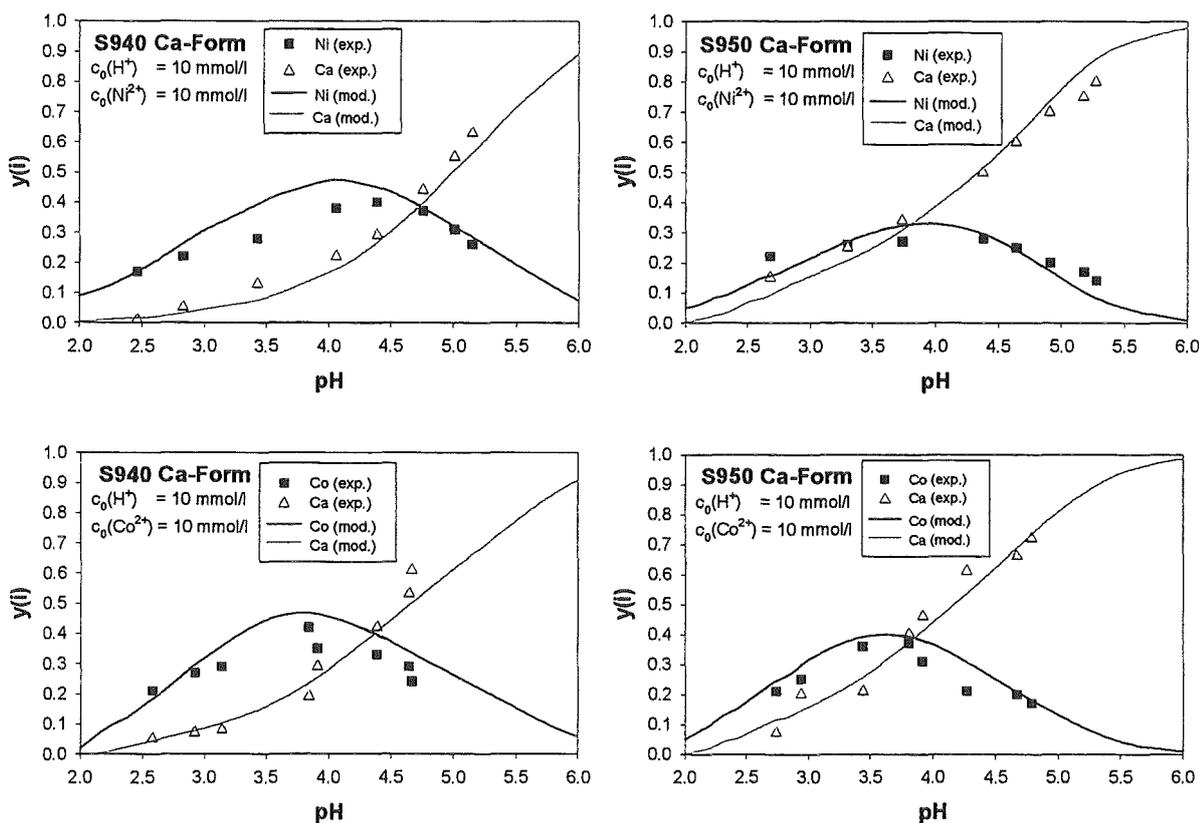


Abbildung 6.9: Ternäre Isothermen für die Systeme $H^+/Ni^{2+}/Ca^{2+}$ und $H^+/Co^{2+}/Ca^{2+}$ bei S940 und S950

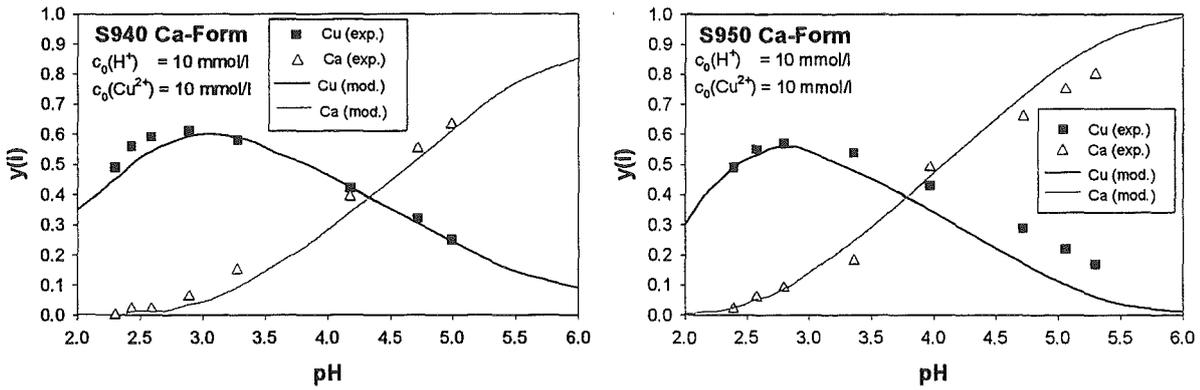


Abbildung 6.10: Ternäre Isothermen für das System $H^+/Cu^{2+}/Ca^{2+}$ bei S940 und S950

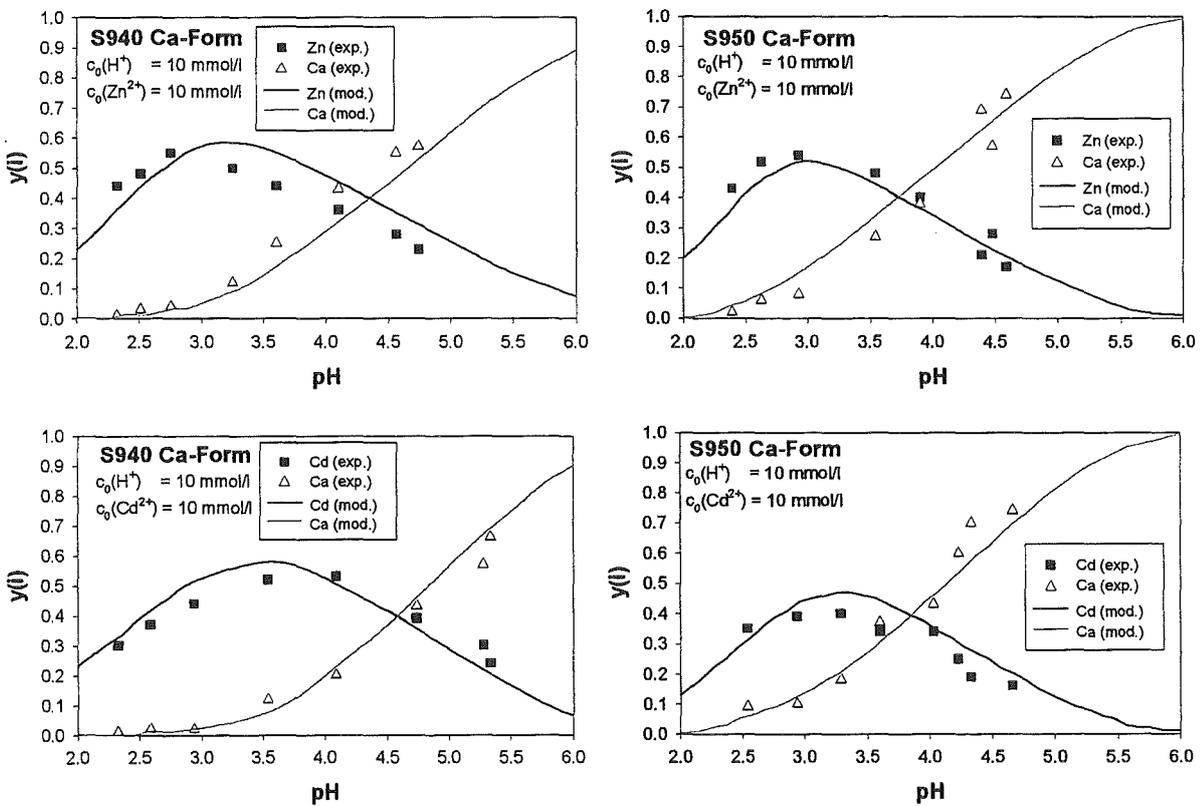


Abbildung 6.11: Ternäre Isothermen für die Systeme $H^+/Zn^{2+}/Ca^{2+}$ und $H^+/Cd^{2+}/Ca^{2+}$ bei S940 und S950

Werden die Beladungsmaxima der Schwermetalle betrachtet, so zeigt sich eine weitere Bestätigung der Selektivitätsunterschiede. Die pH-Werte, bei denen die schwermetallspezifischen Maxima auftreten, sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

Tabelle 6.5: pH-Werte der Beladungsmaxima

Schwermetall	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
pH (S940)	3.0-3.1	3.2-3.3	3.4-3.5	3.6	4.0-4.2
pH (S950)	2.8-2.9	3.0	3.2-3.4	3.6	3.9-4.0

Die pH-Werte sind um so kleiner, je größer die Affinität des Schwermetalls zum Harz. Insofern ist das Beladungsmaximum unter gleichen Bedingungen als Indikator für die Selektivität zu

werten. Die Reihenfolge $\text{Cu}^{2+} \gg \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} \gg \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ läßt sich bestätigen. Diese Tendenz läßt sich auch über den pH-Bereich verifizieren, in dem die Isothermen verlaufen. Bei S950 erstreckt dieser sich grundsätzlich bis $\text{pH}=6$, bei S940 sogar etwas darüber hinaus, so daß S950 insgesamt eine etwas höhere Präferenz für die Schwermetalle gegenüber Ca aufweist.

6.1.4 Quaternäre Gleichgewichte

6.1.4.1 Reine Schwermetall-Gleichgewichte

Für die Betrachtung der Anwendung des Modells auf die Berechnung quaternärer Gleichgewichte wurden zunächst wiederum reine Schwermetall-Gleichgewichte in unterschiedlichen Konzentrationen untersucht. In Abbildung 6.12 sind die Ergebnisse zweier Gleichgewichtsversuche von S950 in Zink-Form mit jeweils konstanter Kupfer- und H^+ -Anfangskonzentration unter Variation der Cadmium-Anfangskonzentration dokumentiert.

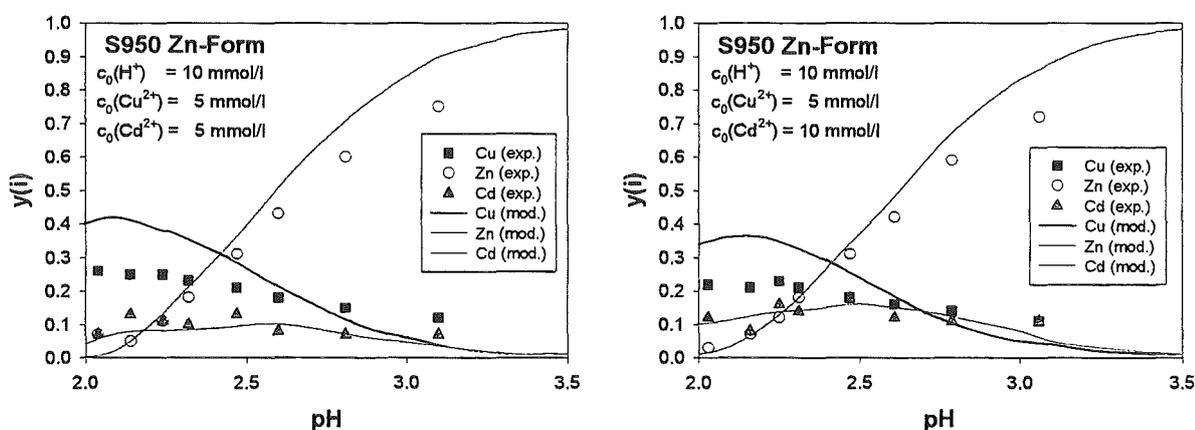


Abbildung 6.12: Quaternäre Isothermen für das System $\text{H}^+/\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ bei S950

Die Darstellungen zeigen eine nur teilweise Übereinstimmung der experimentellen Daten mit der Modellrechnung. Der Verlauf der Cadmiumbeladung wird gut wiedergegeben, die Kupferwerte sind im Vergleich zur Rechnung aber deutlich kleiner, insbesondere bei kleinen Harzmengen im ersten Teil der Kurve. Für Zink ist die Übereinstimmung zumindest im ersten Teil der Isotherme recht gut, zu größeren Beladungen hin weichen Rechnung und Experiment voneinander ab. Die Ursache für diese Diskrepanz wurde im letzten Abschnitt bereits angesprochen. Mit zunehmender Zahl an verschiedenen Kationen gewinnen Konkurrenzeffekte immer mehr an Bedeutung, so daß Abweichungen vom Modell besonders bei kleinen Austauschermengen auftreten. Die starke Abweichung bei Kupfer läßt sich damit aber nicht hinreichend erklären.

In Abbildung 6.13 sind weitere Ergebnisse quaternärer Gleichgewichtsversuche dargestellt. In diesem Fall wurden die Harze S940 und S950 in Nickel-Form eingesetzt und das System $\text{H}^+/\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ untersucht. Wiederum betragen bei allen Versuchsreihen die Kupferanfangskonzentration 5 mmol/l und die H^+ -Anfangskonzentration 10 mmol/l, während die Zink-Anfangskonzentration zwischen 5 und 10 mmol/l variiert worden war.

Die Ergebnisse zeigen für S940 eine teilweise quantitative Übereinstimmung zwischen Modellrechnung und experimentell ermittelten Isothermen. Lediglich die Zink-Werte weichen im Isothermenanfang etwas ab. Für S950 ergaben sich ähnliche Ergebnisse wie beim System $\text{H}^+/\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$. Diesmal wird aber der Verlauf der Kupferbeladung recht gut wiederge-

geben, während der theoretische Verlauf der Werte für Zink deutlich tiefer ist. Die Gleichgewichtswerte von Nickel liegen im Isothermenanfang recht gut auf der Modellisothermen, weichen im weiteren Verlauf aber zu größeren Beladungswerten hin ab. Der direkte Vergleich für jeden Austauscher liefert aber die erwartete Verschiebung der Zink-Isothermen zu höheren Beladungswerten bei gleichzeitigem Verschieben der Kupfer-Isothermen zu kleineren.

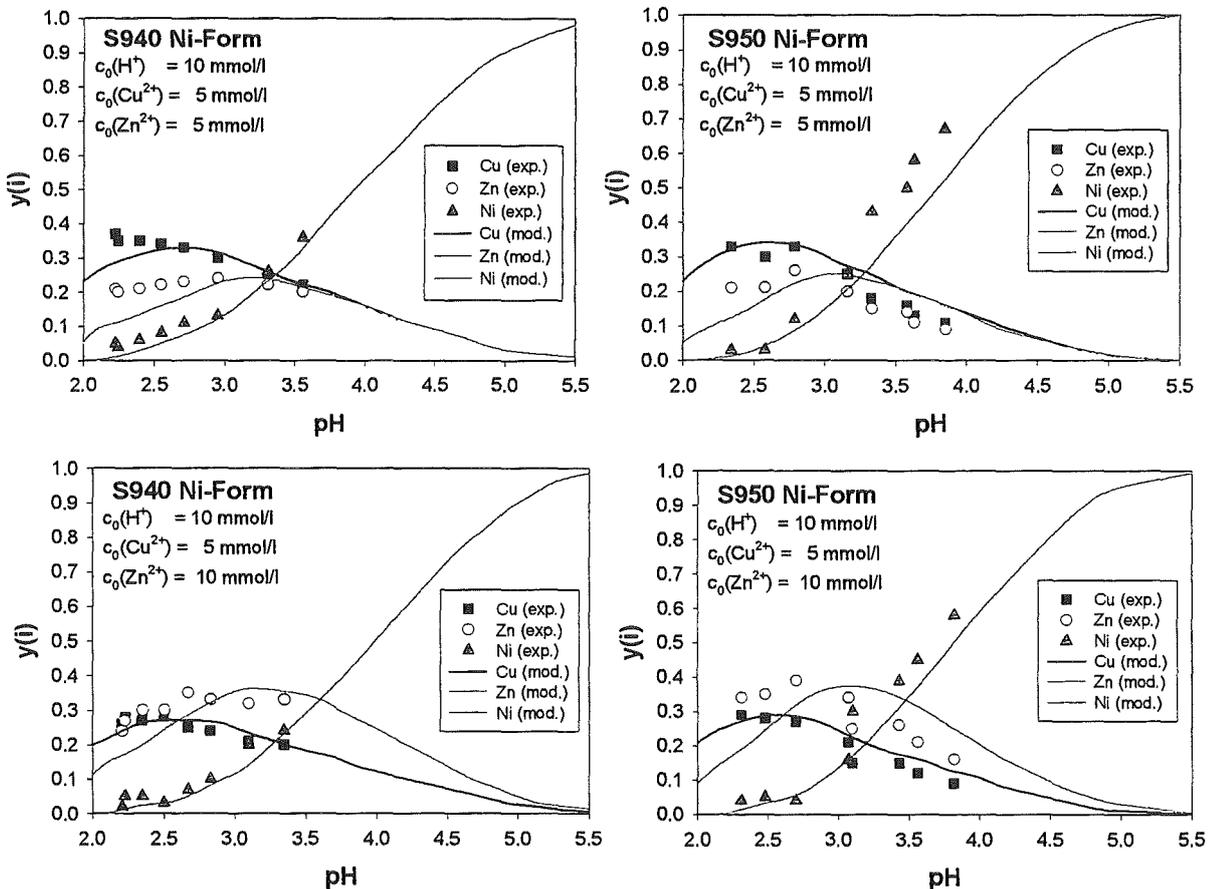


Abbildung 6.13: Quaternäre Isothermen für das System $H^+/Cu^{2+}/Ni^{2+}/Zn^{2+}$ bei S940 und S950

Zusammenfassend kann aber eine quantitativ recht gute Vorausberechnung quaternärer Gleichgewichte mit Schwermetallen aus den binären Daten festgehalten werden. Wie bereits für ternäre Gleichgewichte ausgeführt wurden auch quaternäre Gleichgewichte mit den Harzen in Calcium-Form untersucht. Die Ergebnisse dieser technisch relevanteren Untersuchungen sind im folgenden Abschnitt dargestellt.

6.1.4.2 Schwermetall-Calcium-Gleichgewichte

In den Abbildungen 6.14 bis 6.16 sind die Ergebnisse quaternärer Gleichgewichtsversuche mit den Austauschern S940 und S950 in Calcium-Form dokumentiert. Die Auftragung der Sorptionsisothermen erfolgt wieder über die dimensionslose Gleichgewichtsbeladung als Funktion des Gleichgewichts-pH-Werts.

Generell zeigen die experimentellen Ergebnisse der quaternären Gleichgewichtsversuche mit den Chelatharzen in Calcium-Form ähnlich gute Übereinstimmungen mit den rechnerisch ermittelten Modellisothermen wie die Versuche des letzten Abschnitts. Nur der Austauscher S950 zeigt für Systeme ohne Cu Abweichungen im Gleichgewichts-pH-Bereich größer 4. Der Isothermenverlauf des vom Austauscher bevorzugten Zinks in den Systemen $H^+/Zn^{2+}/Cd^{2+}/Ca^{2+}$

und $H^+/Ni^{2+}/Zn^{2+}/Ca^{2+}$ sowie von Cadmium im System $H^+/Ni^{2+}/Cd^{2+}/Ca^{2+}$ ist merklich höher als vom Modell berechnet. Dieses Phänomen kann mit Problemen bei der pH-Wert-Messung zusammenhängen. Im Einzelfall konnten im pH-Bereich größer 4 Schwankungen und Abweichungen bei wiederholten Messungen beobachtet werden, welche die Ungenauigkeiten bei der Bestimmung des Gleichgewichts-pH-Werts vermutlich verursachten. Die ansonsten zu beobachtende Streuung der Meßergebnisse läßt sich auf experimentelle Einflüsse zurückführen, die auf analytischen Ungenauigkeiten sowie Nichterreichen des Gleichgewichtszustands beruhen dürften.

Aus dem direkten Vergleich der beiden Schwermetallisothermen in jeder Versuchsreihe läßt sich folgende Beobachtung festhalten: Die Bevorzugung von Cu gegenüber Zn, Ni oder Cd ist aus dem Verlauf der Kupfer-Isothermen oberhalb der jeweils anderen zu erkennen. Die Nickel-Isotherme ist sogar besonders flach, so daß auch hier die geringe Affinität dieses Schwermetalls zu dem Aminophosphonsäure-Austauscher deutlich wird. Die leichte Bevorzugung von Zn gegenüber Cd ist aus der Darstellung der Ergebnisse in den entsprechenden Diagrammen ersichtlich. Bei S940 ist dieser Unterschied besonders gering, da die Isothermen fast deckungsgleich verlaufen. Die letzten vier Darstellungen zeigen die signifikante Bevorzugung von Zn und Cd vor Ni, sind aber nicht so stark ausgeprägt wie bei Cu. Die in Abschnitt 6.1.2 abgeleitete Selektivitätsreihe läßt sich somit anhand obiger Diagramme sehr deutlich bestätigen.

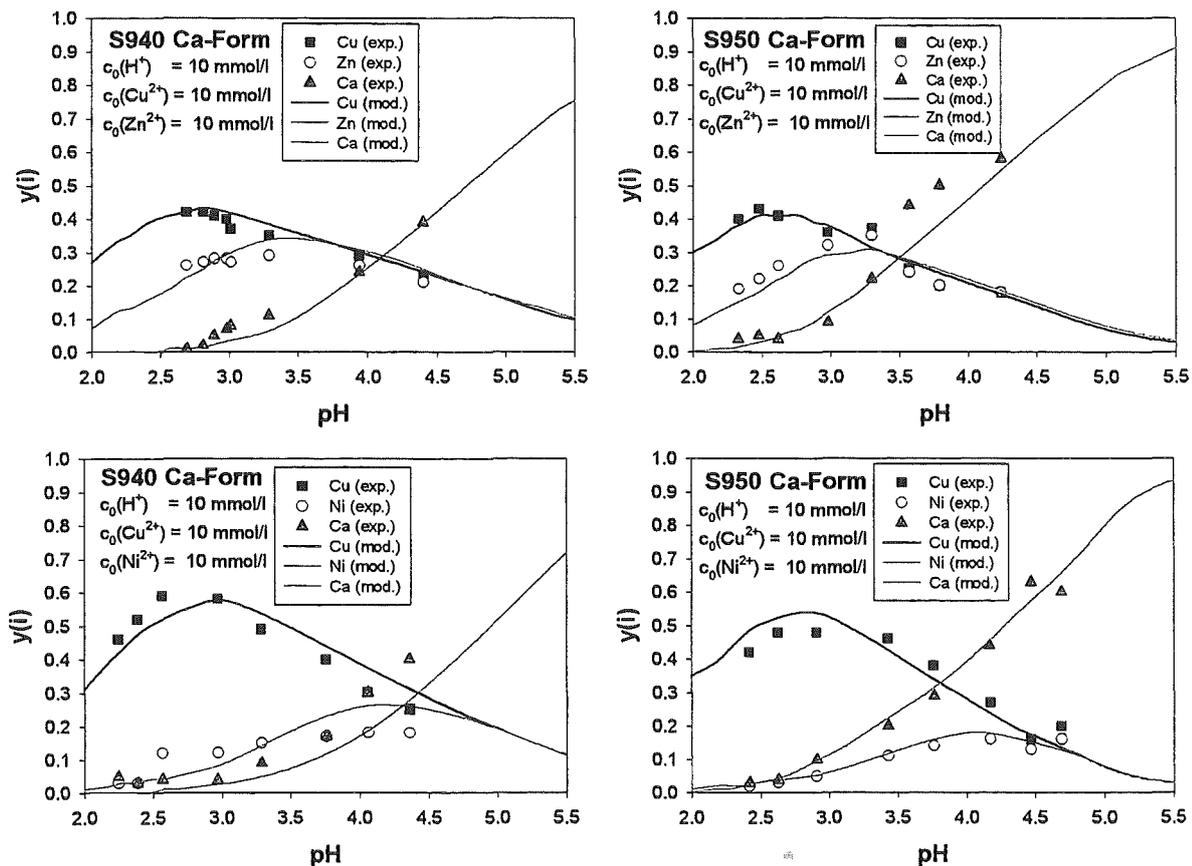


Abbildung 6.14: Quaternäre Isothermen für die Systeme $H^+/Cu^{2+}/Zn^{2+}/Ca^{2+}$ und $H^+/Cu^{2+}/Ni^{2+}/Ca^{2+}$

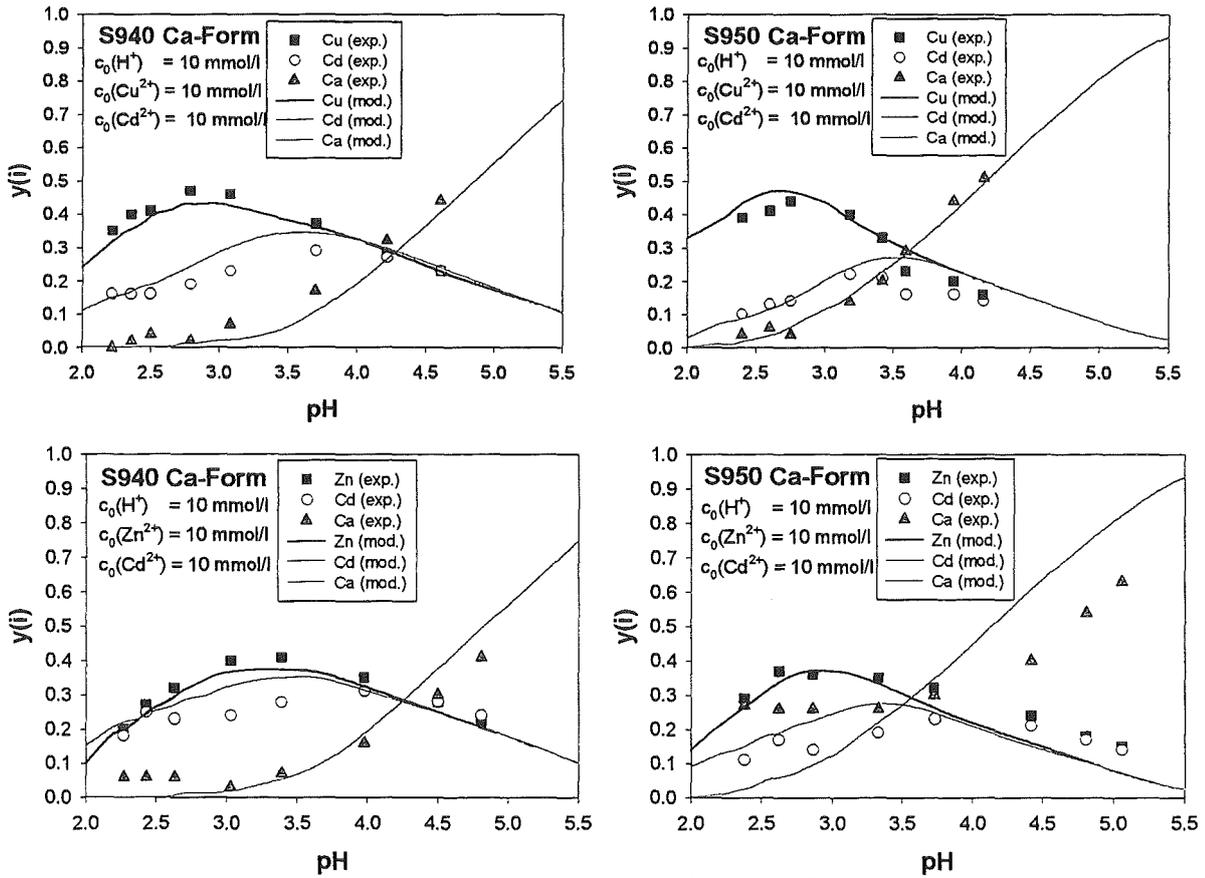


Abbildung 6.15: Quaternäre Isothermen für die Systeme $H^+/Cu^{2+}/Cd^{2+}/Ca^{2+}$ und $H^+/Zn^{2+}/Cd^{2+}/Ca^{2+}$

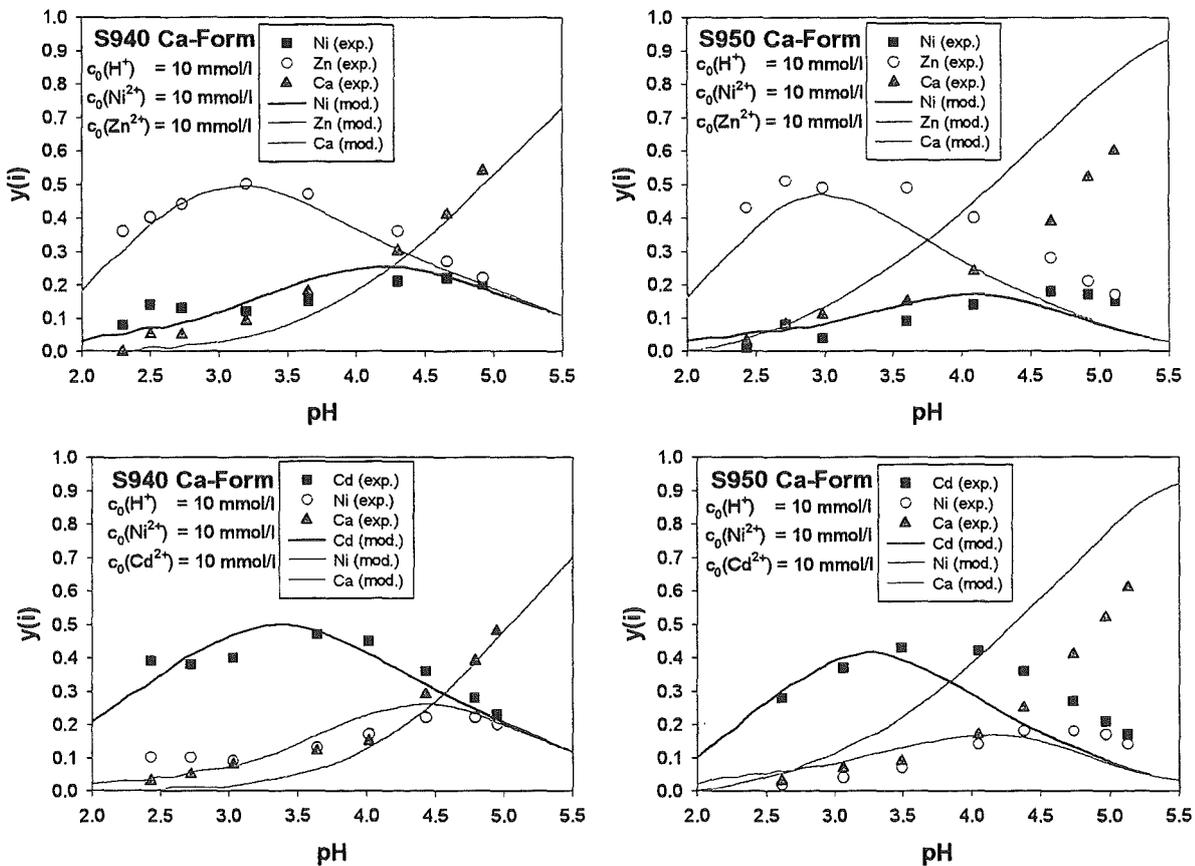


Abbildung 6.16: Quaternäre Isothermen für die Systeme $H^+/Ni^{2+}/Zn^{2+}/Ca^{2+}$ und $H^+/Ni^{2+}/Cd^{2+}/Ca^{2+}$

6.1.5 Gleichgewichte mit Modellabwässern

In einem letzten Schritt wurden ternäre und quaternäre Gleichgewichtsversuche mit Modellabwässern durchgeführt. Die Zusammensetzung dieser Lösungen ist in der folgenden Tabelle dokumentiert.

Tabelle 6.6: Zusammensetzung der Modellabwässer [31]

Modellabwasser	Zusammensetzung
Watt's Nickel-Galvanik-Bad (100fache Verdünnung)	6 mM $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, 4 mM $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, 5 mM H_3BO_3 , 10 mM HCl
Sulfamat-Nickel-Galvanik-Bad (100fache Verdünnung)	10 mM $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$, 5 mM H_3BO_3 , 10 mM HCl
Schwach saures Galvanik-Bad (34fache Verdünnung)	10 mM ZnCl_2 , 50 mM NH_4Cl , 10 mM HCl
Bad zur Cadmium-Entfernung (13fache Verdünnung)	10 mM $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, 10 mM NH_4NO_3 , 10 mM HNO_3
Saures Kupfer-Bad (80fache Verdünnung)	10 mM $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, 5 mM H_2SO_4

Für die Versuche wurde der chelatbildende Austauschere S950 verwendet, da dieser die am stärksten ausgeprägten Selektivitätseigenschaften und eine gegenüber S940 höhere Kapazität besitzt, die seinen Einsatz zur Schwermetallentfernung aus Spülwässern der Galvanik begünstigen. Vorab wurden noch binäre Gleichgewichtsversuche mit S950 in Ammonium-Form durchgeführt, um die Oberflächenkomplexbildungsparameter des Systems H^+/NH_4^+ bereitzustellen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 11.6 des Anhangs dokumentiert.

Zur Vorausberechnung der Sorptionsisothermen waren wie bereits in Abschnitt 5 dargelegt neben den reinen Ionenaustauschprozessen die homogen-chemischen Reaktionsgleichgewichte in der Flüssigphase zu betrachten. Die dazu notwendigen Gleichgewichtskonstanten wurden entsprechenden Tabellenwerken entnommen [102]. Für die fünf betrachteten Modellabwässer sind die verwendeten Gleichgewichtsreaktionen und -konstanten in Abschnitt 11.7 des Anhangs aufgelistet.

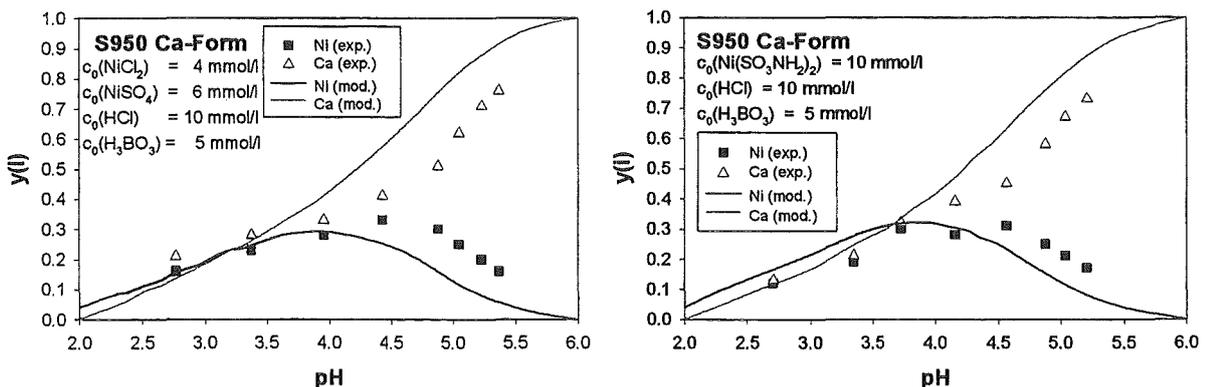


Abbildung 6.17: Ternäre Isothermen von S950 für Modellabwässer mit Nickel

Obige Abbildung 6.17 zeigt zunächst die Ergebnisse der Versuche mit Nickelsalzen. In beiden Fällen lassen sich relativ gute Übereinstimmungen zwischen Experiment und Rechnung festhalten. Die Unterschiede zwischen berechneten und experimentell ermittelten Sorptionsisothermen oberhalb $\text{pH}=4$ sind vermutlich auf Probleme bei der pH -Wert-Messung zurückzuführen, die in diesem Bereich bei wiederholten Messungen Schwankungen aufwies. Eine weitere Ursache könnte auch im Nichterreichen den Gleichgewichtszustands liegen, da für Ergebnisse in diesem pH -Bereich relativ große Harzmengen verwendet wurden.

In der folgenden Abbildung sind die Ergebnisse quaternärer Gleichgewichtsversuche mit Zink- bzw. Cadmiumsalzen in Anwesenheit von Ammoniumsalzen dargestellt.

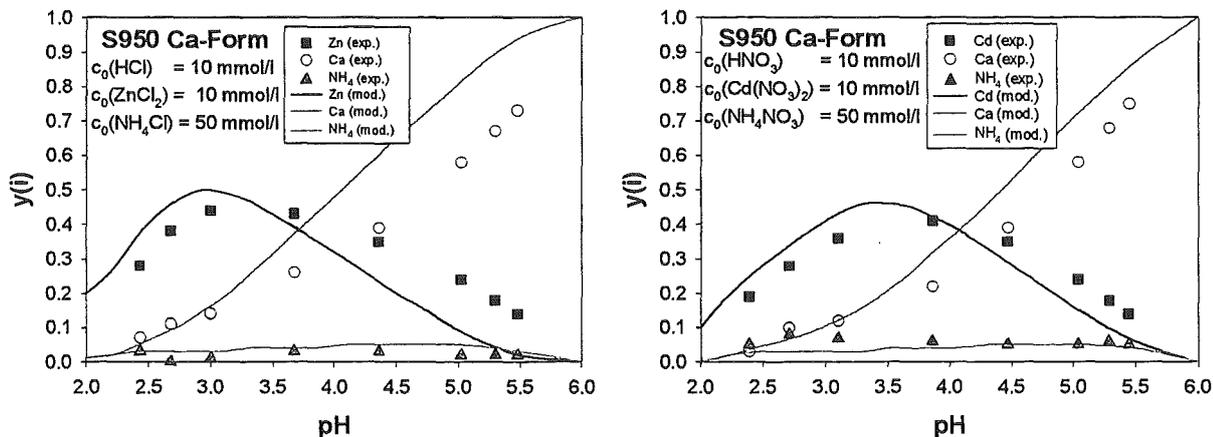


Abbildung 6.18: Quaternäre Isothermen von S950 für Modellabwasser mit Zink oder Cadmium

Die geringe Bevorzugung des Chelataustauschers S950 für NH_4^+ zeigt sich in beiden Fällen in sehr geringen Gleichgewichtsbeladungen, die aber nahezu quantitativ vorausberechnet werden konnten. Die jeweils übrigen beiden Isothermen für Ca und Zn bzw. Cd verlaufen in ähnlicher Weise wie bei den Versuchen mit Nickel. Sehr gute Übereinstimmungen im ersten Teil der Kurven und Unterschiede im Bereich oberhalb $\text{pH}=4$ sind das Ergebnis. Die vermutlichen Ursachen sind bereits genannt worden.

In Abbildung 6.19 ist das Ergebnis des Versuchs mit Kupfersulfat dokumentiert. Hier zeigt sich über den gesamten pH -Bereich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen berechnetem Verlauf und experimentellem Ergebnis, wenn von zwei einzelnen Kupferwerten abgesehen wird.

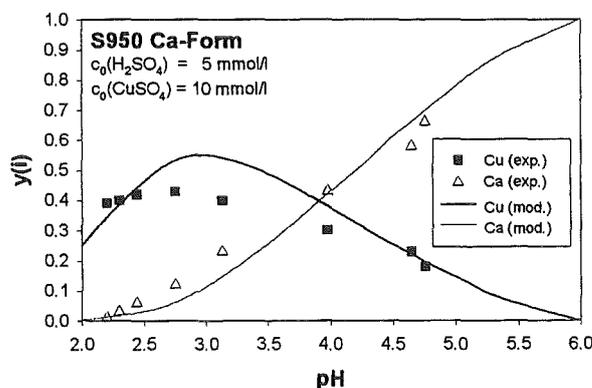


Abbildung 6.19: Ternäre Isothermen von S950 für ein Modellabwasser mit Kupfer

Abschließend läßt sich somit festhalten, daß auch Gleichgewichte mit Modellabwässern nahezu quantitativ vorausberechnet werden können. Im Vergleich zu den Versuchen mit reinen Chloridlösungen zeigte sich außerdem, daß der Aminophosphonsäureaustauscher die verschiedenen Schwermetallionen aus den Modellabwässern in gleicher Weise gut sorbieren und damit entfernen kann. Ein Einsatz des Harzes in Sorptionsfiltern zur technischen Schwermetall-elimination aus Abwässern bietet sich somit an.

6.2 Stark saurer Kationenaustauscher

6.2.1 Kapazitätsbestimmungen

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Kapazität des stark sauren Kationenaustauschers Purolite C100E für verschiedene Gegenionen sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Die Werte sind dabei wiederum auf die Masse des zentrifugierten Harzes bezogen.

Tabelle 6.7: Kapazitäten des stark sauren Kationenaustauschers Purolite C100E für verschiedene Gegenionen

Schwermetallion	Na ⁺	Ca ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Cr ³⁺	Fe ³⁺
q _{max} in meq/g	2.42	2.82	2.31	2.15	2.45	2.20	2.40	2.26	3.10

Die numerischen Resultate zeigen für die verschiedenen Metalle einen Kapazitätsbereich zwischen etwa 2.1 und 3.1 meq/g. Diese Unterschiede lassen sich auf zwei wesentliche Ursachen zurückführen. Zum einen beruhen sie auf sterischen also Größenunterschieden, da dieses Harz die Metalle weitgehend unselektiv aufnimmt. Weit bedeutender ist aber der Bezugszustand. Die Wassergehalte des Harzes in den verschiedenen Beladungsformen sind unterschiedlich, so daß bei Bezug auf die Masse zentrifugierten Austauschers die Zahl der eigentlich relevanten funktionellen Gruppen nicht konstant ist und somit zu den ermittelten Differenzen beiträgt.

6.2.2 Binäre Gleichgewichtsparameter

Für die Gleichgewichtsversuche mit dem stark sauren Austauscher wurde die Na⁺-Beladungsform aus zwei verschiedenen Gründen gewählt: Zum einen werden einwertige Na⁺-Ionen gegenüber den Schwermetallionen vom Harz weit weniger bevorzugt. Zum anderen werden die Na⁺-Ionen von stark sauren Harzen nach der Modellvorstellung in einer Stern-Schicht sorbiert, die von der Sorbenoberfläche am weitesten entfernt ist, wie Untersuchungen von Günter gezeigt hatten [42]. Daher läßt sich aus den Werten für m(Me,Na) gezielt die Reihenfolge der metallionenspezifischen Sternschichten ermitteln

Experimentell wurde dies mit den Schwermetallionen Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ und Co²⁺ sowie H⁺-Ionen durchgeführt. Die Auswertung der experimentellen Ergebnisse der Gleichgewichtsversuche ist exemplarisch für den Cu²⁺/Na⁺ bzw. H⁺/Na⁺-Austausch in der folgenden Abbildung dokumentiert. Die entsprechenden Darstellungen für die übrigen Schwermetalle befinden sich in Abschnitt 11.9 des Anhangs.

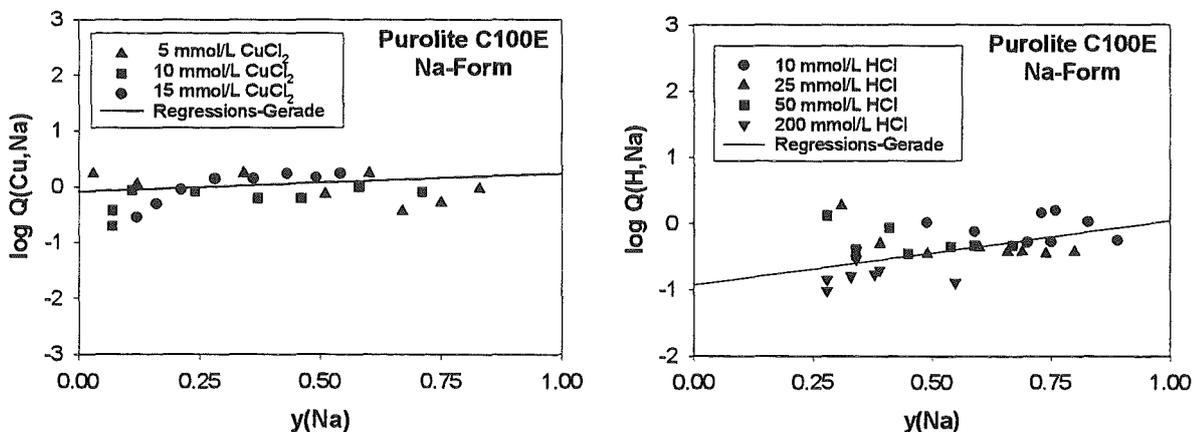


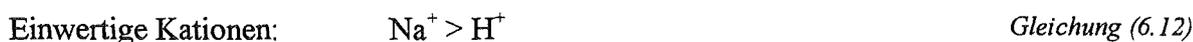
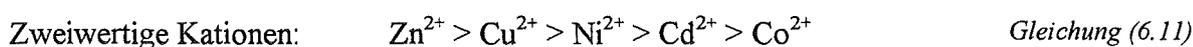
Abbildung 6.20: Ableitung der Modellparameter aus den Gleichgewichtsdaten für Purolite C100E

Die aus den Gleichgewichtsdaten bestimmten Modellparameter sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

Tabelle 6.8: Modellparameter des stark sauren Kationenaustauschers Purolite C100E

log K(Cu,Na)	log K(Ni,Na)	log K(Zn,Na)	log K(Cd,Na)	log K(Co,Na)	log K(H,Na)
-0.10	-0.13	-0.08	-0.33	-0.98	-0.93
m(Cu,Na)	m(Ni,Na)	m(Zn,Na)	m(Cd,Na)	m(Co,Na)	m(H,Na)
0.33	0.34	0.00	0.33	0.99	0.96

Aus den Parametern läßt sich wiederum eine Selektivitätsreihe ableiten, wobei zwischen den ein- und zweiwertigen Kationen unterschieden wird.



Die geringen Unterschiede zwischen den Werten deuten darauf hin, daß der stark saure Kationenaustauscher die Schwermetallionen im Vergleich zu den Chelatharzen weit unselektiver aufnimmt.

Die Schichtenabfolge läßt sich in ähnlicher Weise ableiten. Ausgangspunkt war die bereits gemachte Annahme, daß die am wenigsten bevorzugten Natrium-Ionen in der von der Sorbensoberfläche entferntesten Schicht sorbiert werden. Je kleiner der Wert für den Parameter $m(Me,Na)$ ist, desto geringer der Abstand zwischen Sternschicht des betrachteten Kations und der Natrium-Ebene. Die sich hieraus ergebende Abfolge lautet somit:



Die Unterschiede sind jedoch auch hier zum Teil so gering oder die Werte identisch, daß eine stark ausgeprägte Schichtenfolge nicht festzustellen ist.

Als Fazit läßt sich somit festhalten, daß die Auswertung der Gleichgewichtsdaten relativ problematisch ist. Die Streuung der erhaltenen Werte war ungewöhnlich hoch, so daß die Versuchsreihen mehrfach wiederholt werden mußten, um auswertbare Darstellungen zu erhalten. Im Vergleich zu den Ergebnissen mit den chelatbildenden Austauschern zeigt sich, daß sowohl die Selektivitätsunterschiede als auch die Schichtenabstände für die verschiedenen Schwermetallionen weit geringer sind. Auf die Untersuchung von Mehrkomponentensystemen wurde daher verzichtet.

6.3 Fazit der Gleichgewichtsversuche

Aus den Gleichgewichtsversuchen mit den verschiedenen Kationenaustauschern sowie den dazu durchgeführten Modellrechnungen läßt sich folgendes Fazit ziehen.

Aus den Ergebnissen der binären Gleichgewichtsversuche konnten die Oberflächenkomplexbildungsparameter abgeleitet werden. Die nach Umsetzung des Modells in ein Computerprogramm anschließenden Modellrechnungen führten zu guten Übereinstimmungen der berechneten Isothermen mit den experimentell ermittelten Gleichgewichtsdaten.

Aus den binären Gleichgewichtsdaten, der Lage binärer Isothermen zueinander sowie der Betrachtung der Beladungsmaxima der metallspezifischen Isothermen bei ternären und quaternären Gleichgewichtsversuchen konnten die Selektivitätsreihen für alle vier Aminophosphonsäureharze abgeleitet und verifiziert werden. Eine Übereinstimmung zwischen Selektivitätsreihe und Abfolge der spezifischen Sternschichten wurde nicht gefunden.

Die kommerziell erhältlichen Austauscher Purolite S940 und S950 zeigten insgesamt eine wesentlich stärker ausgeprägte Selektivität als die neu entwickelten Harze D3343 und D3342. Die vom Hersteller beabsichtigte Verringerung dieser Effekte konnte somit bestätigt werden. Ebenso ließen sich die unterschiedlichen Kapazitätswerte der vier Chelataustauscher in Übereinstimmung mit den Herstellerangaben finden.

Die Untersuchung ternärer und quaternärer Gleichgewichte mit den Harzen S940 und S950 in allen drei betrachteten Metall-Formen zeigte sehr signifikant, daß das Modell der Oberflächenkomplexbildung sehr gut für die Vorausberechnung von reinen Mehrkomponenten-Gleichgewichten auf der Grundlage binärer Daten verwendet werden kann. Die Übereinstimmung der Modellisothermen mit den experimentellen Ergebnissen war bei den ternären Gleichgewichten besser als bei den quaternären, was sich vermutlich auf experimentelle und analytische Ursachen zurückführen läßt.

Nach Erweiterung der Rechenprogramme um homogen-chemische Lösungsgleichgewichte zur Modellierung der Schwermetallsorption aus Modellabwässern konnte die entsprechenden Isothermen gut vorausberechnet werden. Dabei zeigte sich, daß die Vorausberechnung der Gleichgewichtsbeladungen bei kleineren Harzmengen besser als bei größeren Mengen erfolgt. Die Sorption von Schwermetallen aus Modellabwässern im Vergleich zu reinen Metallchloridlösungen wurde erfolgreich demonstriert und zeigt somit, daß die Chelataustauscher zur Schwermetallelimination aus verdünnten Abwässern geeignet sind.

Die Gleichgewichts-Untersuchungen des stark sauren Harzes Purolite C100E ergaben eine weit weniger ausgeprägte Selektivität im Vergleich zu den Chelataustauschern. Die Untersuchungen dienten in erster Linie der Bereitstellung von Modellparametern für später durchgeführte Simulationen von Trennversuchen nach dem Prinzip des parametrischen Pumpens. Ein Fazit über die Anwendung des Modells auf die Beschreibung von reaktionsgekoppelten Mehrkomponenten-Gleichgewichten mit dem Komplexbildner Citronensäure wird in Kapitel 8.6 vorgenommen.

7. Ergebnisse der Filterversuche

7.1 Durchbruchversuche mit reinen Schwermetallösungen

7.1.1 Binäre Durchbruchversuche mit den Chelataustauschern S940 und S950

Zur Beurteilung des Filterverhaltens wurden in einem ersten Schritt binäre Schwermetallsysteme untersucht. Dazu wurden die vier Aminophosphonsäure-Harze S940 und S950 sowie D3343 und D3342 in Calcium-Form eingesetzt und in jeweils vier Versuchen Filterdurchbruchkurven für den Austausch gegen Kupfer, Nickel, Zink oder Cadmium aufgenommen.

Versuche mit Cobalt wurden nicht durchgeführt, da dieses Schwermetall in der metallverarbeitenden Industrie nur für die Batterieherstellung verwendet wird und daher bei der Schwermetallentfernung aus Galvanikabwässern nur eine marginale Rolle spielt. Ferner wurden alle Schwermetalle als Sulfatsalze anstatt als Chloride eingesetzt, um mögliche Korrosionseffekte zu vermeiden.

Zum Vergleich des schwermetallspezifischen Verhaltens der chelatbildenden Austauscher sind die resultierenden Durchbruchkurven in den folgenden Abbildungen als auf die Anfangskonzentration normierte Ablaufkonzentration des betrachteten Schwermetallions gegen die durchgesetzten Bettvolumina der Zulauflösung aufgetragen. Die Konzentration in der Zulauflösung war grundsätzlich 10 mmol/l des Schwermetallsulfats. Sonstige Versuchsdaten sind im experimentellen Teil aufgeführt.

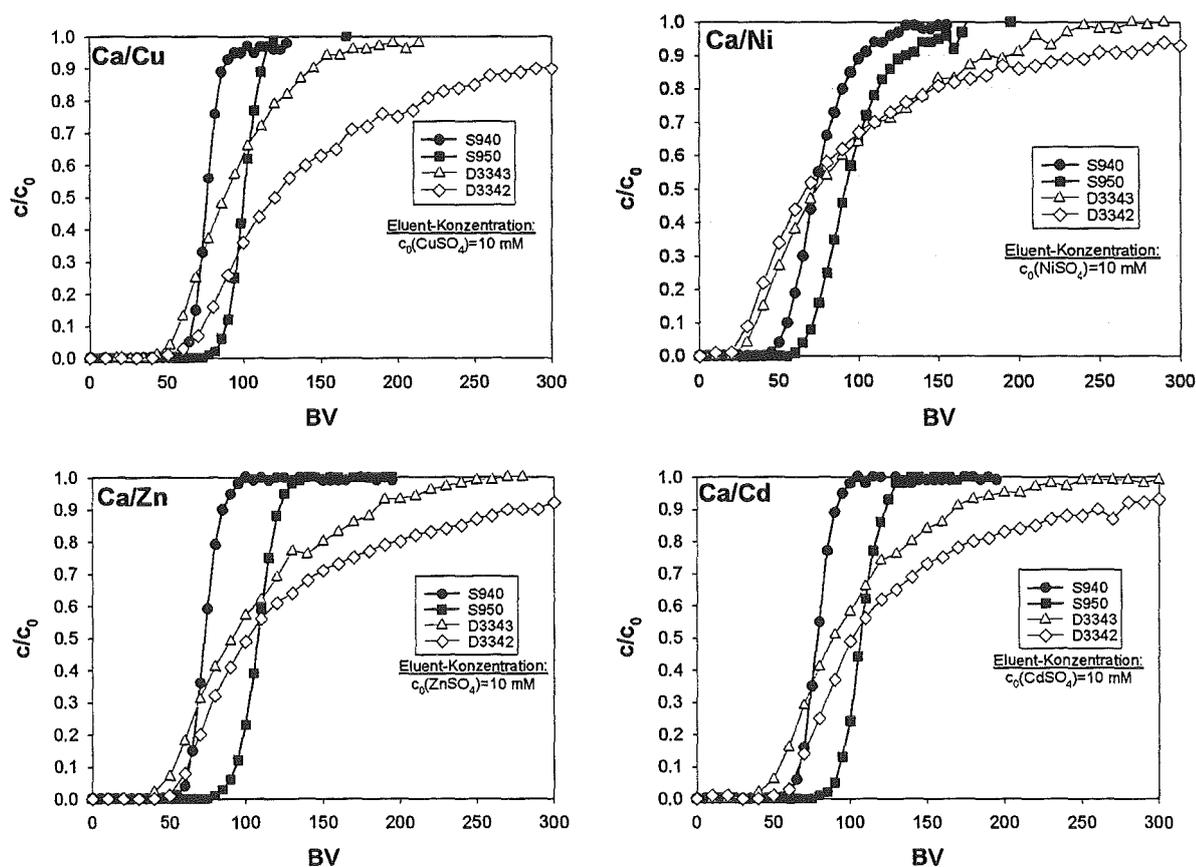


Abbildung 7.1: Durchbruchkurven für den binären Austausch Ca/Cu, Ca/Ni, Ca/Zn und Ca/Cd

Abgesehen von Nickel zeigen alle Kurven einen Durchbruchbeginn zwischen 40 und 100 Bettvolumina. Im Vergleich der Harze wird dabei deutlich, daß eine höhere Austauschkapazität

nicht notwendigerweise zu einer höheren nutzbaren Volumenkapazität führt. Die Reihenfolge steigender Kapazitäten war zu

$$S940 < D3343 < S950 < D3342 \quad \text{Gleichung (7.1)}$$

gefunden worden. Aus den Filterversuchen ergibt sich hingegen die Durchbruchsabfolge zu

$$D3343 < S940 < D3342 < S950 \quad \text{Gleichung (7.2)}$$

Die Unterschiede sind hierbei vor allem zwischen S940 und D3342 bezüglich des Durchbruchpunkts recht gering. Bei D3343 brechen die Schwermetallionen immer als erstes durch, dieses Harz zeigt also die schlechteste nutzbare Volumenkapazität. Das beste Filterverhalten läßt sich immer für S950 finden, dessen Durchbruch generell bei etwa 80 Bettvolumen beginnt.

Eine Ausnahme bilden die Nickel-Versuche. Nickel wird generell von allen vier Austauschern am geringsten bevorzugt, zum Teil sogar weniger als Calcium. Daher zeigen die Nickel-Durchbruchskurven eine etwas andere Abfolge. Hier brechen die Schwermetallionen bei D3342 als erstes durch, S940 und D3343 sind etwa ähnlich, während der Durchbruch bei S950 wiederum als letztes erfolgt, wenn auch diesmal schon bei etwa 70 BV. Die nutzbare Volumenkapazität für Nickel ist somit in allen Fällen deutlich schlechter im Vergleich mit den Ergebnissen für die anderen Schwermetalle.

Die Form der Durchbruchskurve gibt Auskunft über die bestimmenden kinetischen Transportvorgänge. Dabei zeigt sich, daß die Verwendung von S940 und S950 sehr steile Durchbruchskurven mit guter Kapazitätsausnutzung ergibt, während der Einsatz der beiden Harze D3343 und D3342 zu flachen Kurven mit „Schweifbildung“ und dementsprechend schlechter Kapazitätsausnutzung führt. Die beiden kommerziell erhältlichen Harze weisen also einen im wesentlichen filmdiffusionskontrollierten Stofftransport auf, während die Durchbruchskurven für die beiden neu entwickelten Harze D3343 und D3342 auf korndiffusionskontrollierten und somit sehr langsamen Stofftransport hindeuten. Die Korndiffusion wird bei den Austauschern S940 und S950 erst bei Beladungsanteilen größer 0.8 bestimmend, während die Filmdiffusion bei D3343 und D3342 nur bei Versuchsbeginn bedeutsam ist.

Zur Erklärung der unterschiedlichen kinetischen Eigenschaften lassen sich die in Tabelle 6.2 dokumentierten Ergebnisse der Wassergehaltsbestimmung heranziehen. Die Harze D3343 und D3342 haben weitgehend unabhängig von der Beladungsform einen Wassergehalt, der etwa 10% niedriger ist als der von den Harzen S940 und S950. Ein geringerer Wassergehalt bewirkt aber eine geringere Mobilität der Ionen in der Harzphase und somit langsamere Diffusionsprozesse. Insofern ist bei den Harzen D3343 und D3342 nicht die Filmdiffusion, sondern die Korndiffusion transportbestimmend.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Untersuchungen war die Vorausberechnung des experimentell ermittelten Filterverhaltens. Dazu wurde im Fall der Chelatharze D3343 und D3342 ein rein korndiffusionskontrolliertes Filtermodell gewählt, im Falle der Harze S940 und S950 ein rein filmdiffusionskontrolliertes. Die theoretischen Ansätze wurden in Kapitel 3.1.1 vorgestellt, die Umsetzung in ein Rechenprogramm in Abschnitt 5.2.2.

Zum Vergleich wurde in beiden Fällen die Berechnung unter der Annahme spontaner Gleichgewichtseinstellung durchgeführt, also ohne direkte Berücksichtigung der Kinetik. Dispersive Phänomene infolge Nichterreichen des Gleichgewichts werden bei diesem Modell über die Zahl theoretischer Trennstufen erfaßt, wobei dies allerdings nur eine grobe Näherung des kinetischen Einflusses liefert.

Die Ergebnisse der Anwendungen dieser Filterberechnungsmodelle auf die Filterversuche mit den Austauschern S940 und S950 werden im folgenden diskutiert. Für jeden Austausch ist dazu das experimentelle Ergebnis gegenüber den beiden rechnerisch ermittelten Filterdurchbruchkurven graphisch dargestellt. Die Auftragung erfolgt wieder als auf die Anfangskonzentration normierte Ablaufkonzentration gegen die durchgesetzten Bettvolumina der Zulauf-lösung.

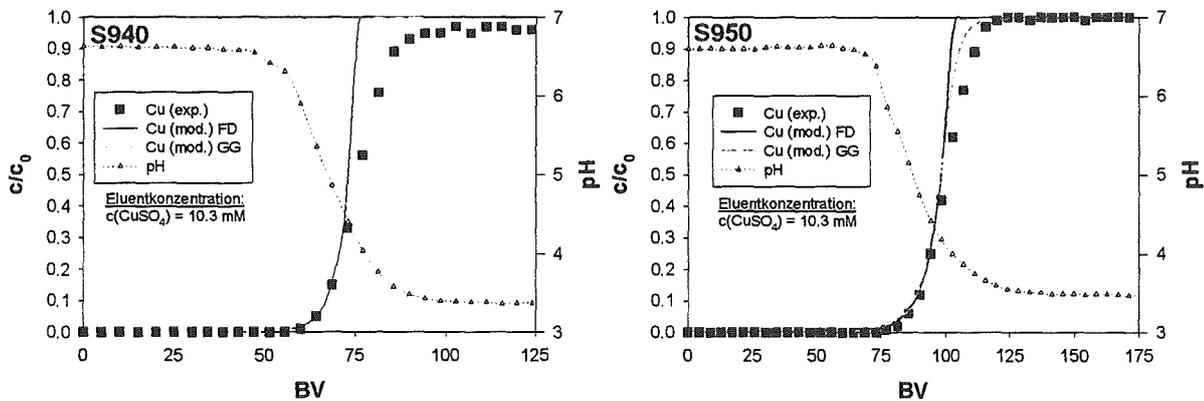


Abbildung 7.2: Vergleich experimentell ermittelter und theoretisch berechneter Durchbruchkurven für den Austausch Cu/Ca bei S940 und S950

Als erstes sind die Ergebnisse des Ca/Cu-Austauschs wiedergegeben. Anhand des Verlaufs experimentell ermittelter und berechneter Durchbruchkurven lassen sich einige grundsätzliche Aussagen formulieren.

Der Ablauf-pH-Wert zeigt generell einen starken Abfall um etwa drei pH-Einheiten in genau dem Bereich, in dem die Kupferionen durchbrechen. Die Übereinstimmung zwischen den Modellkurven und dem Versuchsergebnis ist zumindest bis zum Durchbruch von 50% nahezu quantitativ. Der Verlauf unter Annahme reiner Filmdiffusion muß im weiteren Kurvenverlauf abweichen, da bei hohen Beladungen die Korndiffusion stofftransportbestimmend wird. Der Verlauf unter Annahme spontaner Gleichgewichtseinstellung zeigt aber auch bei S950 noch eine Übereinstimmung im letzten Kurventeil. Generell kann festgehalten werden, daß die Simulation der Durchbruchkurven im Vergleich zum Experiment bei S950 erheblich besser ist als bei S940.

In den folgenden Abbildungen sind die analogen Resultate für die übrigen Schwermetalle wiedergegeben.

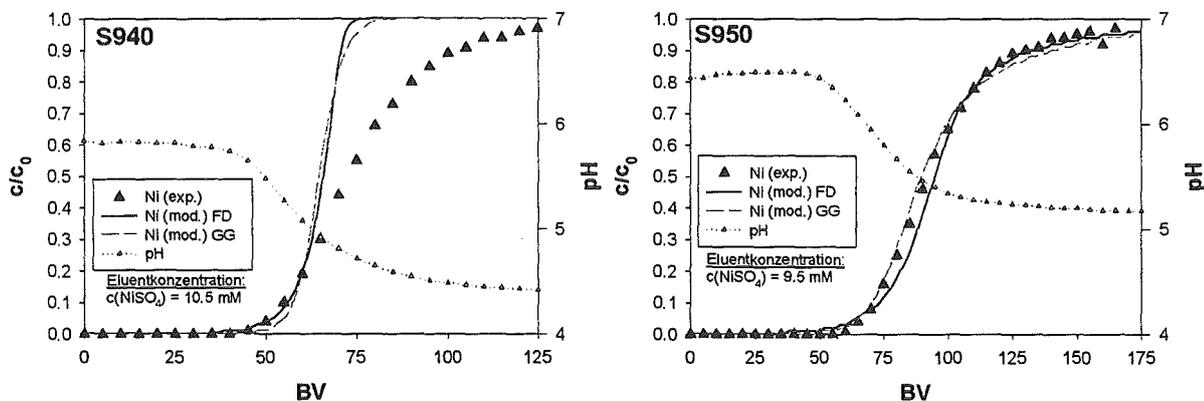


Abbildung 7.3: Vergleich experimentell ermittelter und theoretisch berechneter Durchbruchkurven für den Austausch Ni/Ca bei S940 und S950

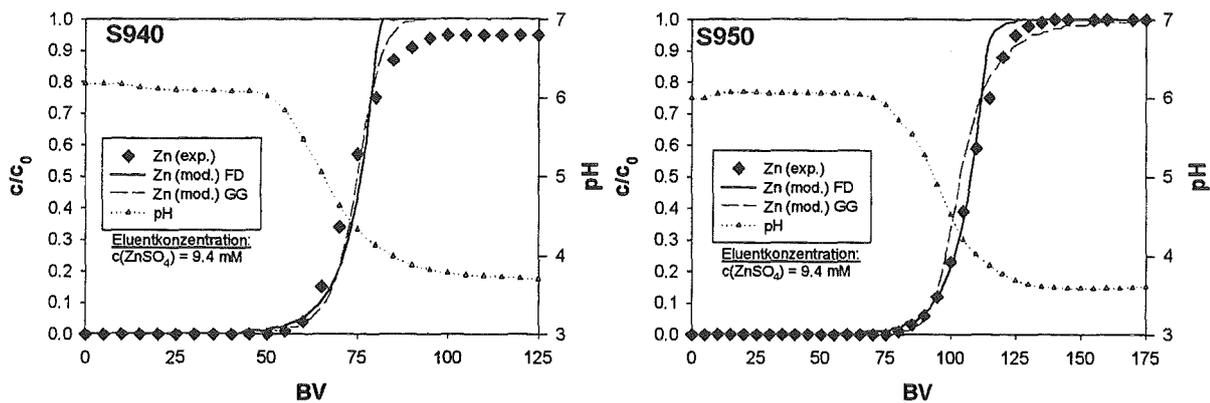


Abbildung 7.4: Vergleich experimentell ermittelter und theoretisch berechneter Durchbruchkurven für den Austausch Zn/Ca bei S940 und S950

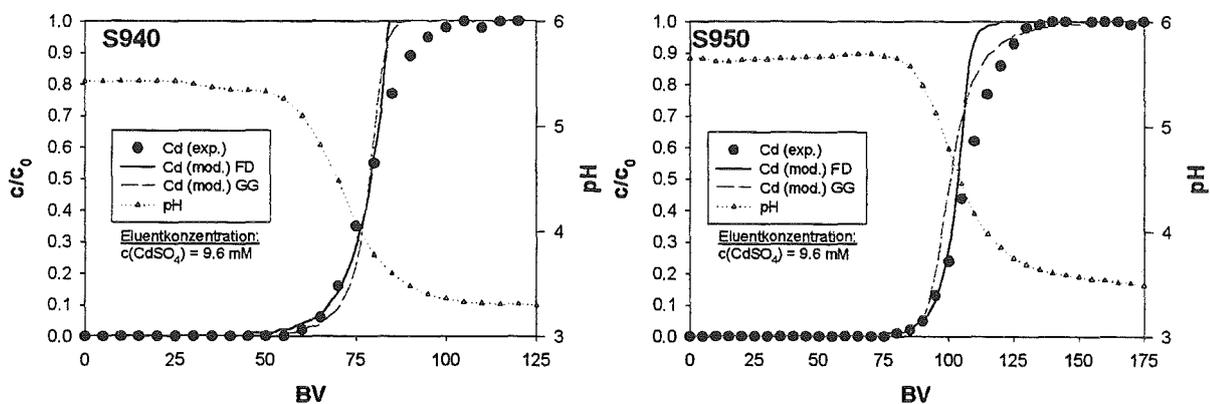


Abbildung 7.5: Vergleich experimentell ermittelter und theoretisch berechneter Durchbruchkurven für den Austausch Zn/Ca bei S940 und S950

Die für den Ca/Cu-Austausch gemachten Aussagen lassen sich für die drei übrigen Systeme bestätigen. Der starke pH-Wert-Abfall im Bereich des Durchbruchs ist auch bei den anderen Schwermetallionen zu beobachten, wobei der pH bei vollständigem Durchbruch normalerweise um so höher ist, je geringer das jeweilige Ion bevorzugt wird. Größere Unterschiede zwischen Kupfer einerseits, sowie Zink und Cadmium andererseits lassen sich aber nicht feststellen. Anders ist dies bei dem wenig bevorzugten Nickel, das einen Ablauf-pH-Wert von 4.4 bei S940 und sogar 5.2 bei S950 aufweist, während dieser Wert bei den anderen Versuchen zwischen 3.3 und 3.5 lag. Insofern lässt sich hier die Selektivitätstendenz, die das Konzept der Dekomplexierungs-pH-Werte liefert, bestätigen. Die DpH -Werte sind um so höher, je geringer die Affinität des betrachteten Ions zum Harz, was bei Nickel eindeutig der Fall ist.

Die Simulation der Durchbruchversuche mit Nickel, Zink oder Cadmium führt zu ähnlichen Ergebnissen wie bei Kupfer. Die Annahme spontaner Gleichgewichtseinstellung gibt die experimentelle Durchbruchkurve von S950 in ihrem gesamten Verlauf nahezu quantitativ wieder. Selbst die im Vergleich zu den übrigen Kurven relativ flach verlaufende Durchbruchkurve für den Ni/Ca-Austausch, die auf den geringen Selektivitätsunterschieden zwischen beiden Species beruht, wird korrekt wiedergegeben. Die Annahme reiner Filmdiffusion führt hier nur zu Übereinstimmungen bis etwa zwischen 50 und 70% Durchbruch. Wie bereits eingangs ausgeführt, ist die steigende Bedeutung der Korndiffusion die Ursache für diese Abweichungen. Bei S940 sind die Übereinstimmungen zwischen Rechnung und experimentellem Ergebnis durchweg geringer, die Abweichungen vor allem im letzten Teil der Durchbruchkurve größer. Beim Ca/Zn- und Ca/Cd-Austausch stimmen hingegen beide Modellrechnungen mit dem experimen-

tellen Ergebnis bis etwa 70% Durchbruch nahezu quantitativ überein. Beim Ca/Ni-Austausch scheint von der Kurvenform her die Korndiffusion einen größeren Anteil am Stofftransport zu besitzen, so daß keines der beiden Modelle Übereinstimmungen über einen Durchbruch von 30% hinaus liefert.

Zusammenfassend läßt sich somit festhalten, daß die Berechnung der Durchbruchkurven sowohl unter der Annahme reiner Filmdiffusion als auch unter der Annahme spontaner Gleichgewichtseinstellung zu nahezu quantitativen Übereinstimmungen mit dem experimentell ermittelten Kurven für den Fall rein binärer Austauschsysteme führen. Einzige Ausnahme bildete die Berechnung des Ni/Ca-Austauschs bei S940, wo aber zumindest der erste Teil der Durchbruchkurve korrekt berechnet werden konnte.

7.1.2 Bestimmung kinetischer Parameter für die Chelataustauscher S940 und S950

Für die Berechnung des Filterverhaltens der Chelatharze bei Schwermetallmehrkomponentenlösungen sind bei Anwendung des Modells mit reiner Filmdiffusion die effektiven Diffusions- bzw. Stofftransportkoeffizienten zu verwenden, die aus binären Filterversuchen mit dem gleichen Vorbeladungszustand bestimmt werden können. Diese Koeffizienten lassen sich wie in Abschnitt 3.1.4 dargelegt, aus der theoretischen Plattenhöhe HETP ableiten. In den folgenden Tabellen sind die aus den binären Filterversuchen empirisch ermittelten HETP_{i,i}-Werte und die daraus resultierenden kinetischen Parameter D_{i,i} sowie β_{i,i} zusammengefaßt. Zur Berechnung von β_{i,i} wurde Gleichung (3.28), zur Berechnung von D_{i,i} Gleichung (3.23) herangezogen. Weitere für die Berechnung notwendige Größen sind ebenfalls aufgeführt. Außerdem ist die Zahl der theoretischen Stufen n_{th} für jedes untersuchte System aufgelistet, die bei den Berechnungen unter der Annahme spontaner Gleichgewichtseinstellung angepaßt worden war.

Tabelle 7.1: Zur Berechnung von HETP_{i,i} sowie β_{i,i} und D_{i,i} notwendige Größen

Austauscher	S940	S950
q _{max} (Ca) in eq/l	1.50	2.00
Schüttungs-Porosität ε	0.35	0.35
mittlerer Partikelradius r ₀ in cm	0.025	0.025
Filtergeschwindigkeit u in cm/s	2.07·10 ⁻²	2.07·10 ⁻²

Tabelle 7.2: Empirisch ermittelte kinetische Parameter für S940

System	Cu/Ca	Ni/Ca	Zn/Ca	Cd/Ca
HETP _{i,i} in cm	0.6	1.0	1.0	1.0
β _{i,i} in 1/s	3.7·10 ⁻²	2.2·10 ⁻²	2.2·10 ⁻²	2.2·10 ⁻²
D _{i,i} in cm ² /s	3.0·10 ⁻⁶	1.8·10 ⁻⁶	1.8·10 ⁻⁶	1.8·10 ⁻⁶
n _{th}	1	3	1	1

Tabelle 7.3: Empirisch ermittelte kinetische Parameter für S950

System	Cu/Ca	Ni/Ca	Zn/Ca	Cd/Ca
HETP _{i,i} in cm	0.8	1.3	0.9	1.0
β _{i,i} in 1/s	2.8·10 ⁻²	1.7·10 ⁻²	2.5·10 ⁻²	2.2·10 ⁻²
D _{i,i} in cm ² /s	2.3·10 ⁻⁶	1.4·10 ⁻⁶	2.0·10 ⁻⁶	1.8·10 ⁻⁶
n _{th}	1	3	2	3

Die Berechnungsergebnisse unter der Annahme spontaner Gleichgewichtseinstellung lassen für beide Harze keine signifikante Tendenz für die Zahl notwendiger theoretischer Stufen erkennen. Dieser rein empirische Parameter ist somit nur zur Kurvenanpassung zu verwenden.

Aus den Berechnungsergebnissen unter der Annahme reiner Filmkinetik läßt sich bei S940 zunächst nur ein höherer effektiver Diffusionskoeffizient für den Cu/Ca-Austausch feststellen. Etwas differenzierter sind die Resultate für den Austauscher S950. Die Reihenfolge für die Größe der effektiven Diffusionskoeffizienten des Me/Ca-Austauschs ergeben sich zu

$$\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Ni} \quad \text{Gleichung (7.3)}$$

Diese Abfolge stimmt exakt mit der Selektivitätsreihe überein. Es zeigt sich somit, daß eine Bevorzugung eines bestimmten Schwermetalls zu einem höheren effektiven Diffusionskoeffizienten und damit einer höheren Geschwindigkeit des Ionenaustauschs führt. Die Größe der hydratisierten Ionen scheint hingegen keine Rolle zu spielen, da beispielsweise Nickel als Schwermetall mit dem kleinsten Ionenradius am schlechtesten sorbiert wird.

Die Reihenfolge in der Größe der Diffusionskoeffizienten ist bereits von *Vater* [112] für einen Austauscher mit Iminodiessigsäure-Gruppen gefunden worden. Er ermittelte für den Aminophosphonsäure-Austauscher Duolite C467 für den Ca/Cu-Austausch einen sehr kleinen effektiven Diffusionskoeffizienten, wobei allerdings ein Ansatz für die Korndiffusion zugrunde gelegt worden war. Unter der gleichen Voraussetzung ermittelten *Melling und West* [81] unter Verwendung des Chelataustauschers Duolite ES467 für den Cu/H-Austausch einen ähnlich großen effektiven Diffusionskoeffizienten. *Price et al.* [88] untersuchten ebenfalls die kinetischen Eigenschaften dieses Harzes für den Ni/Na-Austausch und ermittelten unter Annahme der Korndiffusion einen sehr geringen Wert. *Price et al.* stellten aber auch fest, daß verschiedene parallel ablaufenden Diffusionsprozesse die Kinetik des Ionenaustauschs bei diesem Harz entscheidend bestimmen. Die einzelnen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 7.4: Effektive Diffusionskoeffizienten für verschiedene Aminophosphonsäure-Harze

Autor	Eigene Ergebnisse	Vater [112]	Melling / West [81]	Price et al. [88]
Harz	Purolite S950	Duolite C467	Duolite ES467	Duolite ES467
Partikel-Radius	0.025 cm	0.025 cm	0.031 cm	0.028 cm
Austausch	Cu/Ca	Cu/Ca	Cu/H	Ni/Na
$D_{s,i}$	$1.2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ (*)	$4.6 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$	$0.91 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$	$1.63 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$
$D_{l,i}$	$2.3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$	-	-	-

* Abschätzung

Da für die Kinetik der Austauscher S940 und S950 die Filmdiffusion als geschwindigkeitsbestimmend angenommen wurde, sind die Diffusionskoeffizienten der Theorie entsprechend um Zehnerpotenzen größer als bei *Price et al.* bzw. *Vater* und lassen sich mit diesen nicht vergleichen. Mit Hilfe von Gleichung (3.24) läßt sich aber der effektive Diffusionskoeffizient für die Korndiffusion abschätzen, dessen Ergebnis in obiger Tabelle festgehalten ist. Dieser Wert ist aber nur mit dem von *Melling und West* bestimmten Wert für Duolite ES467 vergleichbar, die übrigen Literaturwerte sind erheblich kleiner.

Für rein praktische Anwendungen ist noch die Zahl theoretischer Stufen zu betrachten, die sich aus dem Quotienten von Filterlänge und Plattenhöhe ermitteln läßt. Aus den Berechnungen ergaben sich hier Zahlenwerte zwischen 5 und 10, die in ähnlicher Größenordnung liegen, wie von *Helferich* als zur Trennung ausreichend erachtet worden war [48].

7.1.3 Binäre Durchbruchversuche mit den Chelataustauschern D3343 und D3342

Zum Vergleich mit den bisherigen Resultaten der Austauscher S940 und S950 wird im folgenden die Anwendung des Modells für die Korndiffusion auf die Filterversuche mit den Harzen D3343 und D3342 diskutiert. Dazu sind in Abbildung 7.6 bis Abbildung 7.9 für jeden untersuchten binären Austausch die experimentellen Ergebnisse gegenüber den berechneten Filterdurchbruchkurven dargestellt. Aufgetragen ist wiederum die auf die Anfangskonzentration normierte Ablaufkonzentration als Funktion der durchgesetzten Bettvolumina der Zulauflösung. Das Durchbruchverhalten dieser Harze wurde nicht unter der Annahme spontaner Gleichgewichtseinstellung berechnet, da erste orientierende Berechnungsversuche zu keinerlei Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen geführt hatten.

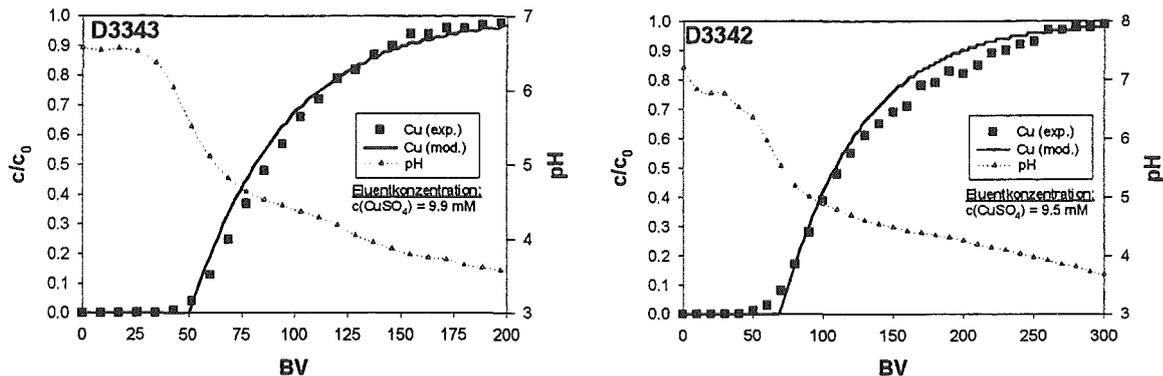


Abbildung 7.6: Vergleich experimentell ermittelter und theoretisch berechneter Durchbruchkurven für den Austausch Cu/Ca bei D3343 und D3342

Zunächst werden wieder die experimentellen und berechneten Ergebnisse des Austauschs von Ca gegen Cu betrachtet, um einige generelle Aussagen zu machen. Der Durchbruch beginnt bei D3343 bei etwa 50 Bettvolumen, bei D3342 aufgrund dessen höherer Calcium-Kapazität bei etwa 70 Bettvolumen. Demzufolge wird vollständiger Durchbruch bei D3343 schon bei etwa 200 Bettvolumen erreicht, beim Austauscher D3342 erst bei ungefähr 300 Bettvolumen.

Die Kurven zeigen die für korndiffusionskontrollierte System typisch konvexe Form. Der Ausnutzungsgrad des Filterbetts ist somit deutlich schlechter als bei Verwendung der Harze S940 und S950. Der pH-Wert im Filterablauf weist keine starke Abnahme auf, da der Ionenaustausch der Kornkinetik entsprechend langsam verläuft. Auffällig ist nur der zunächst höhere Abfall, der auf anfängliche Filmdiffusion hindeutet und im weiteren Verlauf des Durchbruchs erheblich schwächer wird. Die Übereinstimmung zwischen der Modellkurve und dem Versuchsergebnis ist für den Cu/Ca-Austausch bei beiden Austauschern nahezu quantitativ. Die Sorption des Kupfers lässt sich somit unter Annahme reiner Korndiffusion gut berechnen.

In Abbildung 7.7 bis 7.9 sind die analogen Resultate für die Filterversuche mit den übrigen Schwermetallen Nickel, Zink und Cadmium wiedergegeben. Hier lassen sich generell ähnliche Beobachtungen wie beim Cu/Ca-Austausch machen. Beim Zn/Ca- und Cd/Ca-Austausch erfolgt der Durchbruchbeginn bei D3343 knapp unter 50 Bettvolumen, bei D3342 etwas später, während vollständiger Durchbruch bei D3343 bei etwa 250 Bettvolumen, bei D3342 erst bei mehr als 300 Bettvolumen erreicht wird. Der Verlauf der Ablauf-pH-Werte ist ähnlich denen der Kupfer-Versuche. Die Berechnung unter Annahme reiner Korndiffusion führt zu nahezu quantitativen Übereinstimmungen mit dem experimentellen Ergebnis.

Beim Ni/Ca-Austausch lassen sich die bisherigen Beobachtungen nur bedingt bestätigen. Der Durchbruch erfolgt bei den Versuchen mit beiden Chelataustauschern früher als bei den übrigen Versuchen, was auf die starke Präferenz der Harze für Calcium hindeutet. Die Anwen-

dung des Rechenmodells führt nur bei D3343 zu guten Ergebnissen, bei D3342 läßt sich der Kurvenverlauf nur qualitativ wiedergeben. Ob diese Abweichung auf Kanalbildung oder Probleme mit ungleichmäßiger Strömung bei der experimentellen Versuchsdurchführung zurückzuführen ist, läßt sich an dieser Stelle nicht mehr klären.

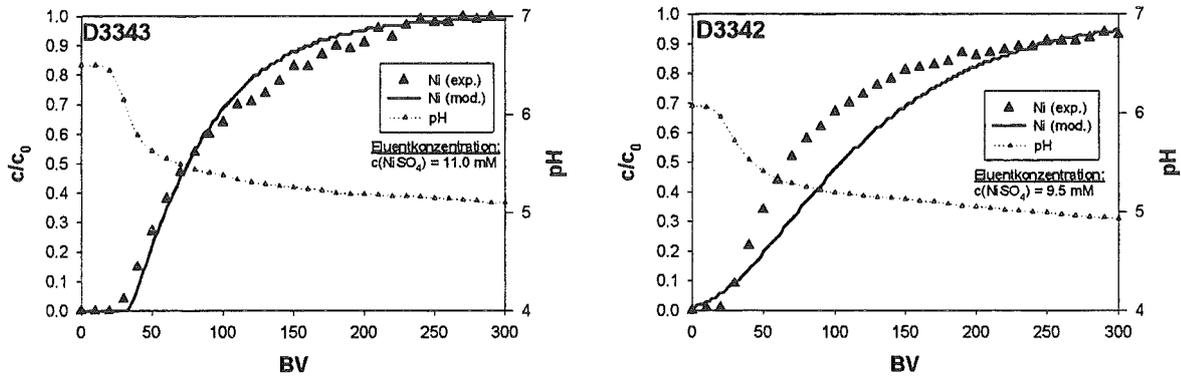


Abbildung 7.7: Vergleich experimentell ermittelter und theoretisch berechneter Durchbruchkurven für den Austausch Ni/Ca bei D3343 und D3342

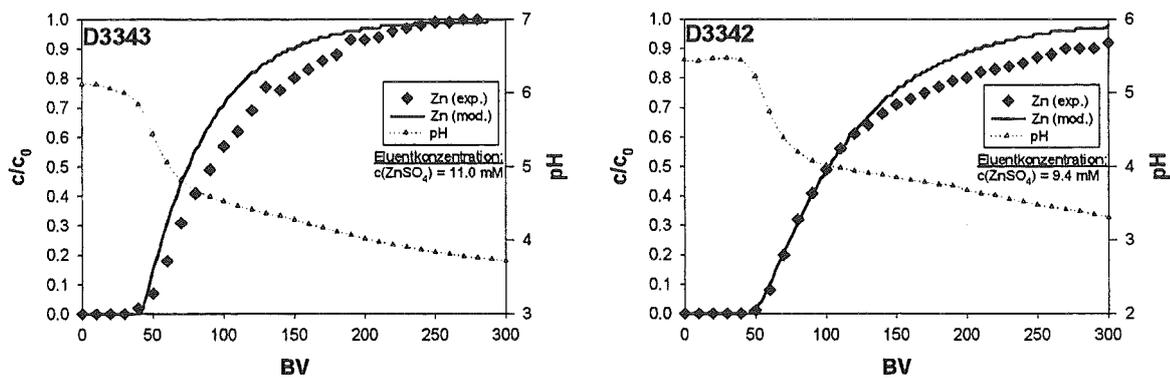


Abbildung 7.8: Vergleich experimentell ermittelter und theoretisch berechneter Durchbruchkurven für den Austausch Zn/Ca bei D3343 und D3342

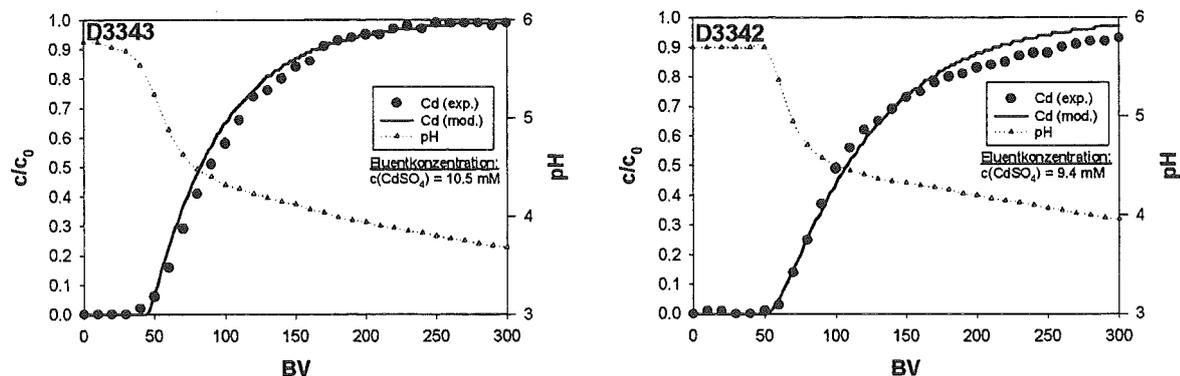


Abbildung 7.9: Vergleich experimentell ermittelter und theoretisch berechneter Durchbruchkurven für den Austausch Cd/Ca bei D3343 und D3342

7.1.4 Bestimmung kinetischer Parameter für die Chelataustauscher D3343 und D3342

Für die Berechnung des Durchbruchverhaltens unter Berücksichtigung des Ansatzes für die Korndiffusion wurden wiederum die theoretische Plattenhöhen $HETP_{s,i}$ bestimmt, um daraus die notwendigen effektiven Diffusions- bzw. Stofftransportkoeffizienten wie in Abschnitt 3.1.4 dargelegt, abzuleiten, die für die Berechnung chromatographischer Trennprozesse von Mehrkomponentensystemen notwendig sind.

In den folgenden Tabellen sind die aus den binären Filterversuchen empirisch ermittelten $HETP_{s,i}$ -Werte und die daraus resultierenden kinetischen Parameter $D_{s,i}$ sowie $\beta_{s,i}$ zusammengefaßt. Zur Berechnung von $\beta_{s,i}$ wurde Gleichung (3.28), zur Berechnung von $D_{s,i}$ Gleichung (3.23) herangezogen. Dazu notwendige sonstige Größen sind ebenfalls aufgeführt.

Tabelle 7.5: Zur Berechnung von $HETP_{s,i}$ sowie $\beta_{s,i}$ und $D_{s,i}$ notwendige Größen

Austauscher	D3343	D3342
$q_{\max}(\text{Ca})$ in eq/l	2.05	2.50
Schüttungs-Porosität ε	0.35	0.35
mittlerer Partikelradius r_0 in cm	0.025	0.025
Filtergeschwindigkeit u in cm/s	$2.07 \cdot 10^{-2}$	$2.07 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 7.6: Empirisch ermittelte kinetische Parameter für D3343

System	Cu/Ca	Ni/Ca	Zn/Ca	Cd/Ca
$HETP_{s,i}$ in cm	6.0	6.0	5.0	5.0
$\beta_{s,i}$ in 1/s	$3.6 \cdot 10^{-5}$	$3.9 \cdot 10^{-5}$	$4.7 \cdot 10^{-5}$	$4.3 \cdot 10^{-5}$
$D_{s,i}$ in cm^2/s	$1.6 \cdot 10^{-9}$	$1.8 \cdot 10^{-9}$	$2.1 \cdot 10^{-9}$	$1.9 \cdot 10^{-9}$

Tabelle 7.7: Empirisch ermittelte kinetische Parameter für D3342

System	Cu/Ca	Ni/Ca	Zn/Ca	Cd/Ca
$HETP_{s,i}$ in cm	6.0	9.0	6.0	5.0
$\beta_{s,i}$ in 1/s	$2.8 \cdot 10^{-5}$	$1.9 \cdot 10^{-5}$	$2.9 \cdot 10^{-5}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$
$D_{s,i}$ in cm^2/s	$1.3 \cdot 10^{-9}$	$8.3 \cdot 10^{-10}$	$1.3 \cdot 10^{-9}$	$1.5 \cdot 10^{-9}$

Signifikante Unterschiede in bezug auf die kinetischen Parameter lassen sich nur für den Ni/Ca-Austausch verglichen mit dem Austausch der übrigen Schwermetalle gegen Calcium feststellen. Aufgrund der Präferenz der Harze für Calcium erfolgt der Austausch gegen Nickel deutlich langsamer. Die Unterschiede bei den Parametern der übrigen Schwermetalle sind gering. Werden die Absolutwerte der effektiven Diffusionskoeffizienten betrachtet, so sind diese in der Größenordnung von 10^{-9} bis 10^{-10} cm^2/s sehr klein. Die Betrachtung der Ergebnisse für $HETP_{s,i}$ führt bei der verwendeten Versuchsanordnung nur zu maximal einer Trennstufe oder weniger. Dieser Wert ist für eine Auftrennung unter technischen Gesichtspunkten viel zu klein, so daß weitere Filterversuche mit diesen Harzen wenig sinnvoll sind. Insgesamt ist somit die Verwendung dieser Austauscher für die Schwermetalltrennung weit schlechter zu bewerten als der Einsatz der kommerziell erhältlichen Harze S940 und S950. Daher wurde im weiteren für die Durchbruchversuche von Mehrkomponentensystemen auf die Verwendung der chelatbildenden Austauscher D3343 und D3342 verzichtet.

7.1.5 Ternäre Durchbruchversuche

Für die Versuche zum Durchbruchverhalten von Mehrkomponentensystemen wurden die Chelataustauscher S940 und S950 in Calcium-Form eingesetzt und die in der folgenden Tabelle aufgelisteten Systeme untersucht. Die Konzentration der als Sulfatsalze eingesetzten Schwermetalle in der Zulauflösung betrug jeweils 5 mmol/l, die entsprechenden Versuchsparameter sind detailliert im experimentellen Teil aufgelistet.

Tabelle 7.8: Untersuchte Ternäre Systeme

$\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$
--	--	--	--	--	--

Für die Vorausberechnung des Filterverhaltens wurden wiederum die beiden beschriebenen Modellansätze verwendet. Die Anpassung der Modellkurve erfolgte unter Annahme spontaner Gleichgewichtseinstellung über die Variation der Zahl theoretischer Stufen, während bei der Simulation des Filterverhaltens über den Ansatz der Filmdiffusion die im letzten Abschnitt bestimmten Werte für die Höhe einer theoretischen Stufe $\text{HETP}_{1,i}$ verwendet wurden.

In den folgenden Abbildungen sind die experimentellen Ergebnisse der Filterversuche mit den jeweiligen Resultaten der beiden Modellrechnungen in üblicher Weise dargestellt.

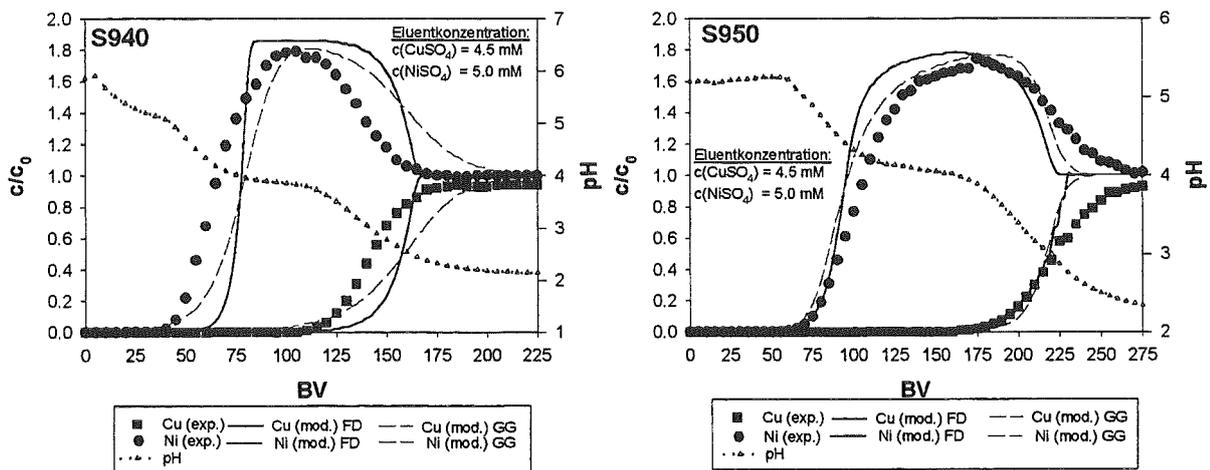


Abbildung 7.10: Vergleich experimentell ermittelter und theoretisch berechneter Durchbruchkurven für den Austausch Cu/Ni/Ca bei S940 und S950

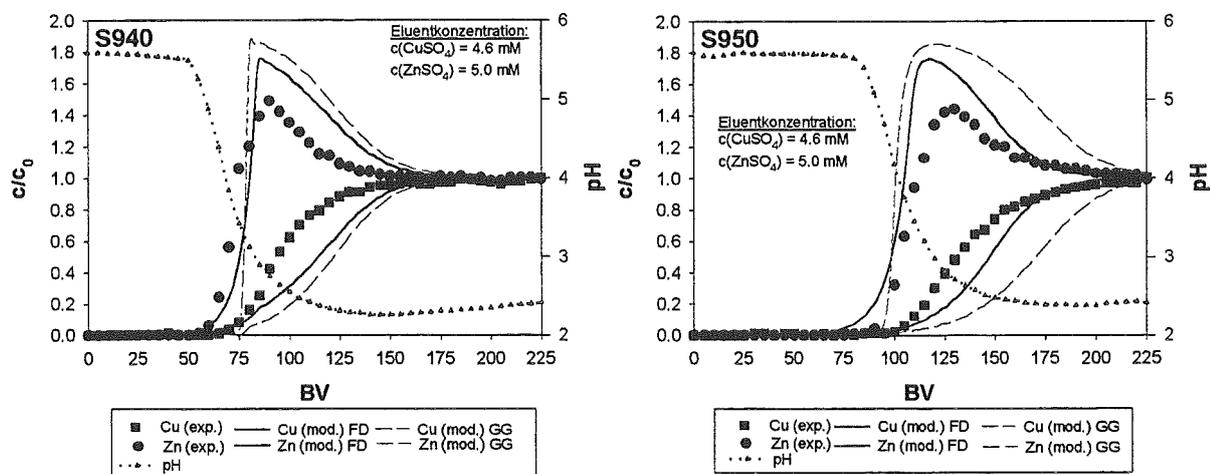


Abbildung 7.11: Vergleich experimentell ermittelter und theoretisch berechneter Durchbruchkurven für den Austausch Cu/Zn/Ca bei S940 und S950

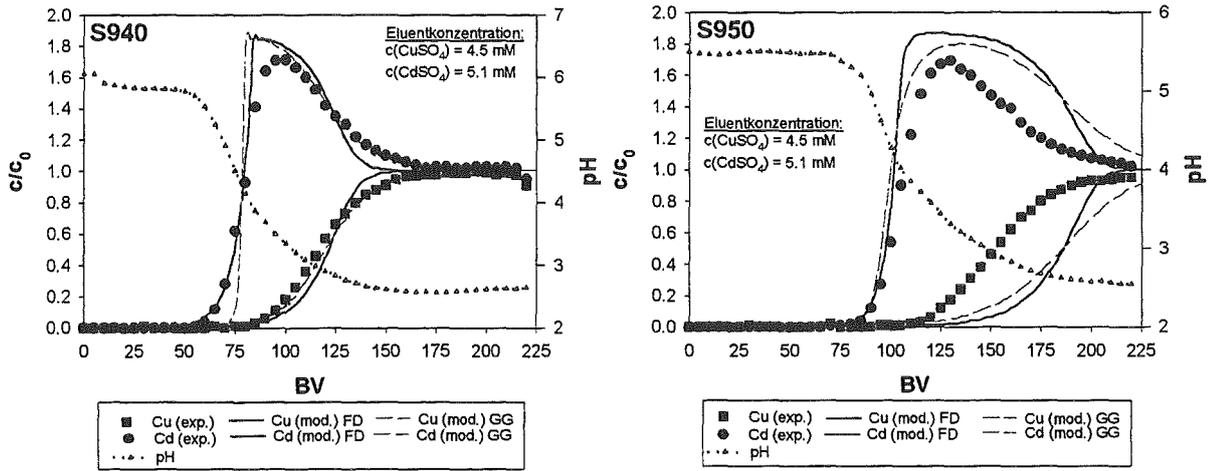


Abbildung 7.12: Vergleich experimentell ermittelter und theoretisch berechneter Durchbruchkurven für den Austausch Cu/Cd/Ca bei S940 und S950

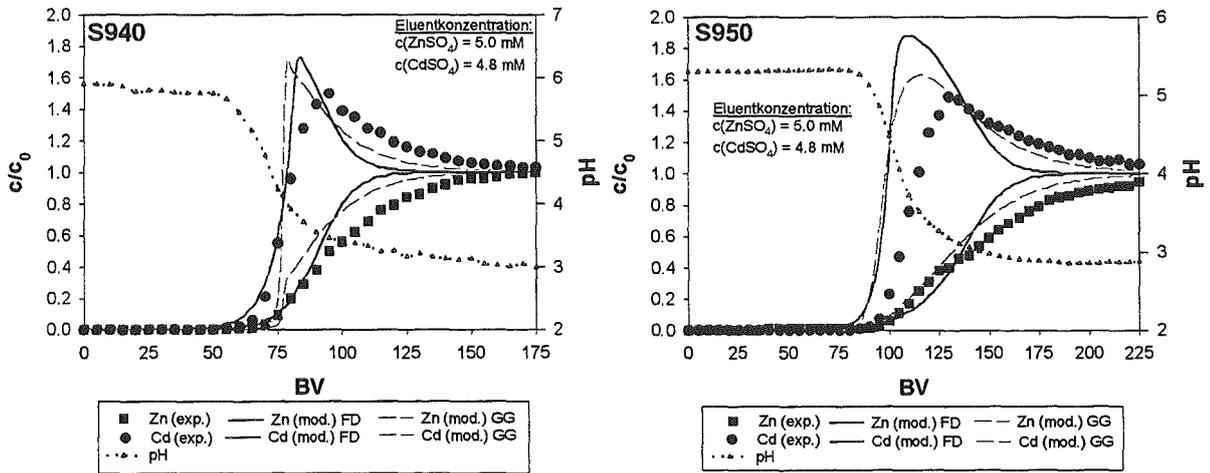


Abbildung 7.13: Vergleich experimentell ermittelter und theoretisch berechneter Durchbruchkurven für den Austausch Zn/Cd/Ca bei S940 und S950

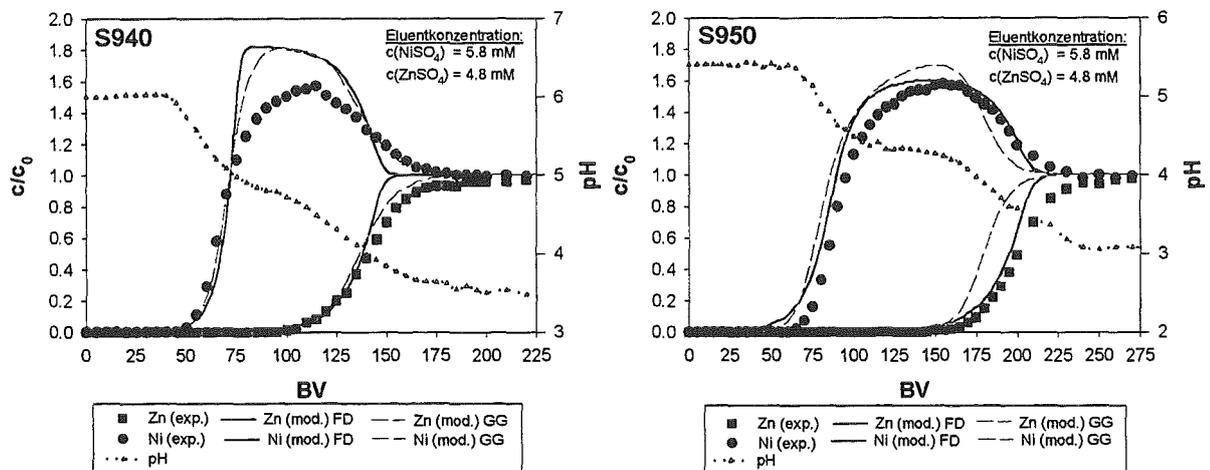


Abbildung 7.14: Vergleich experimentell ermittelter und theoretisch berechneter Durchbruchkurven für den Austausch Ni/Zn/Ca bei S940 und S950

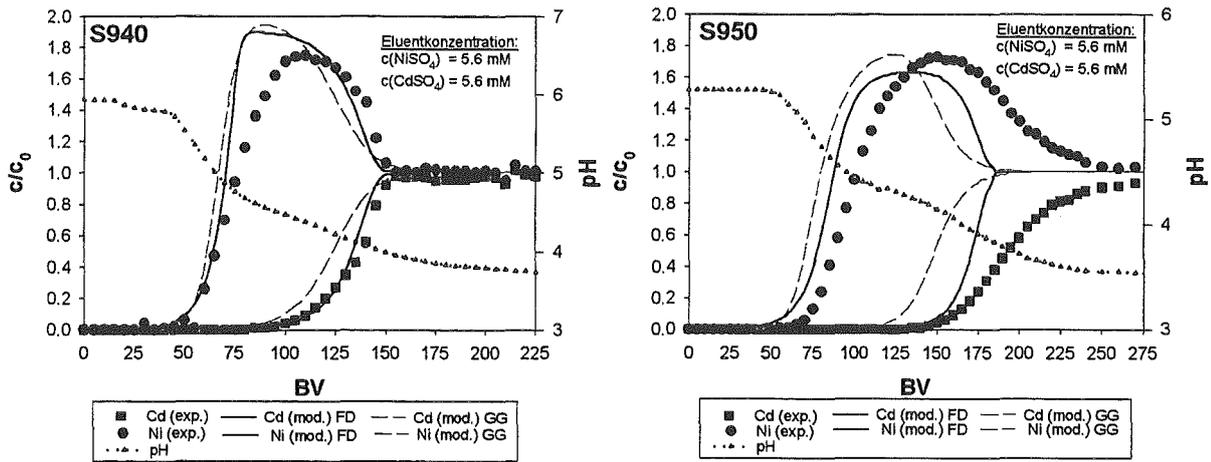


Abbildung 7.15: Vergleich experimentell ermittelter und theoretisch berechneter Durchbruchkurven für den Austausch Ni/Cd/Ca bei S940 und S950

Anhand der Abbildungen lassen sich zunächst folgende Beobachtungen festhalten. Die Kapazität des Harzes S940 ist um 30% geringer als die von S950. Daraus resultiert ein Durchbruch beider Komponenten im Bereich zwischen 50 und 150 Bettvolumen bei S940 und zwischen 75 und 225 Bettvolumen bei S950.

Aus der Theorie der Ionenaustauschchromatographie ergibt sich, daß die weniger bevorzugte Schwermetallkomponente prinzipiell als erstes durchbricht, wobei es zu einer Konzentrationsüberhöhung im Filterablauf infolge der chromatographischen Verdrängung kommt. Dies zeigt sich anhand obiger Versuchsergebnisse. Kupfer ist das Kation mit größter Affinität zum Harz, folglich brechen Nickel, Zink bzw. Cadmium in den entsprechenden Versuchen früher durch.

Zink wird gegenüber Cadmium bevorzugt, was in den beiden entsprechenden Filterversuche zu beobachten ist. Das Versuchsergebnis zeigt einen frühen Durchbruch des Cadmiums unter Bildung von Konzentrationsüberhöhungen.

Nickel ist das am wenigsten bevorzugte Schwermetall, dementsprechend bricht diese Komponente bei allen Versuchen mit Kupfer, Zink bzw. Cadmium früher durch. Dabei wird ein Bereich ausgeprägter Konzentrationsüberhöhung ausgebildet, der die Abtrennung des Nickels von der jeweils anderen Komponente ermöglichen würde.

Der Verlauf des Ablauf-pH-Wertes zeigt nur im Fall der Filterversuche mit Nickel einen deutlich zweistufigen Verlauf. Hier läßt sich das von *Hering* entdeckte Konzept des Dekomplexierungs-pH-Wertes bestätigen. Dieses sagt für den Fall der *Elutionschromatographie* aus, daß jedes mit verdünnten Mineralsäuren eluierte Schwermetall mit charakteristischem Ablauf-pH-Wert erscheint. Aufgrund überlagernder Effekte läßt sich ein quasi-DpH-Wert für Nickel mit etwa 4 aber nur näherungsweise aus dem pH-Plateau ableiten. Das pH-Plateau für die jeweils bevorzugte Komponente läßt sich in dieser Weise nicht auswerten, da bei Durchbruch dieses Schwermetalls beide Komponenten vorliegen.

Für die drei Versuche ohne Nickel läßt sich für die weniger bevorzugte Komponente keine Auswertung des DpH vornehmen, da aufgrund geringer Selektivitätsunterschiede zwischen Kupfer, Zink und Cadmium kein Plateau des pH-Werts auftritt.

Die Ergebnisse der Modellrechnungen zeigen, daß sich beide Filtermodelle zumindest zur qualitativen Vorausberechnung des Filterverhaltens verwenden lassen.

Bei der Anwendung des Gleichgewichtsmodells wurde die Zahl theoretischer Stufen variiert. Die einzelnen empirisch ermittelten Werte für jedes berechnete System sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 7.9: Empirisch ermittelte Zahl theoretischer Stufen und HETP-Werte für jedes modellierte System

System	n_{th} für S940	HETP für S940	n_{th} für S950	HETP für S950
$Cu^{2+}/Ni^{2+}/Ca^{2+}$	1	6.0 cm	3	2.0 cm
$Cu^{2+}/Zn^{2+}/Ca^{2+}$	5	1.2 cm	5	1.2 cm
$Cu^{2+}/Cd^{2+}/Ca^{2+}$	3	2.0 cm	3	2.0 cm
$Zn^{2+}/Cd^{2+}/Ca^{2+}$	3	2.0 cm	3	2.0 cm
$Ni^{2+}/Zn^{2+}/Ca^{2+}$	2	3.0 cm	3	2.0 cm
$Ni^{2+}/Cd^{2+}/Ca^{2+}$	2	3.0 cm	3	2.0 cm

Der Vergleich der Berechnungen unter Annahme spontaner Gleichgewichtseinstellung mit den experimentellen Ergebnissen zeigt auffallend, daß vor allem in den Systemen mit Nickel zum Teil nahezu quantitative Übereinstimmungen festzustellen sind. Zwei Ausnahmen sind dabei festzuhalten: Zum einen ist dies das System $Ni^{2+}/Cd^{2+}/Ca^{2+}$ bei S950, zum anderen das System $Cu^{2+}/Ni^{2+}/Ca^{2+}$ bei S940, wo die Rechnungen zu keinem befriedigendem Ergebnis führten. Die Zahl notwendiger theoretischer Stufen war hierbei mit 2-3 etwas höher im Vergleich zu den Ergebnissen der Durchbruchversuche mit binären Systemen, wo bereits meist die Annahme einer theoretischen Stufe für eine zufriedenstellende Berechnung ausgereicht hatte.

Bei S940 läßt sich vor allem das Ergebnis für das System $Cu^{2+}/Cd^{2+}/Ca^{2+}$ herausgreifen, das ausgesprochen gute Übereinstimmungen zeigte. Bei S950 führt die Berechnung unter Annahme spontaner Gleichgewichtseinstellung ansonsten zu nur qualitativ guten Ergebnissen.

Die Anwendung des Nicht-Gleichgewichts-Modells mit reiner Filmdiffusion führt hingegen zu durchweg besseren Resultaten. Abgesehen von den beiden oben genannten Ausnahmen lassen sich die Verläufe in praktisch allen Fällen recht gut vorausberechnen. Dies gilt vor allem für die Systeme mit Nickel. Eine Ausnahme bildet aber der Maximal-Bereich der Konzentrationsüberhöhung, wo die Berechnung generell höhere Konzentrationen liefert als experimentell erhalten wurden. Bei S950 müssen jedoch bei der Modellierung des Kupferdurchbruchs im Fall der Systeme $Cu^{2+}/Cd^{2+}/Ca^{2+}$ und $Cu^{2+}/Zn^{2+}/Ca^{2+}$ einige Abweichungen hingenommen werden. Eine Ursache kann jedoch auch in Problemen bei der experimentellen Durchführung liegen. Vereinzelt traten Schwankungen des Durchsatzes auf, die möglicherweise das ansonsten gute Ergebnis der Modellrechnung verfälschen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß sich beide theoretischen Ansätze für die Vorausberechnung des Filterverhaltens eignen. Die Anwendung des Nicht-Gleichgewichts-Modells führt dabei zu durchweg besseren Ergebnissen. Dazu konnten die $HETP_{1,i}$ -Werte aus den binären Versuchen für eine direkte Berechnung unverändert übernommen werden. Die Verwendung des theoretischen Ansatzes mit spontaner Gleichgewichtseinstellung erfordert hingegen eine empirische Anpassung der Zahl theoretischer Stufen, die aus binären Ergebnissen nicht ableitbar ist. Insofern ist die Verwendung des Nicht-Gleichgewichtsmodell vorteilhafter, da auf der Basis der vorab bestimmten $HETP_{1,i}$ -Werte das Filterverhalten direkt vorausberechnet werden kann, ohne Experimente durchführen zu müssen.

7.1.6 Quaternäre Durchbruchversuche

Das Durchbruchverhalten quaternärer Systeme wurde in zwei weiteren Filterversuche mit den beiden Austauschern S940 und S950 untersucht. Die beiden quaternären Systeme waren $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ sowie $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$. Die Harze wurden in Calcium-Form eingesetzt und als Zulaufkonzentration für die drei Schwermetallkomponenten jeweils 5 mmol/l eingestellt. Die Ergebnisse der Filterversuche und Modellrechnungen sind in den am Abschnittende dargestellten Abbildungen wieder in Form der dimensionslosen Ablaufkonzentration gegen die durchgesetzten Bettvolumina aufgetragen. Ebenfalls dargestellt ist der Ablauf-pH-Wert.

Festgehalten sei zunächst die Reihenfolge des Durchbruchs, die mit Ni bzw. Cd vor Zn und Cu der bereits gefundenen Selektivitätsreihe der Harze für die Schwermetalle entspricht. Für das am wenigsten bevorzugte Ni zeigt das Durchbruchverhalten des quaternären Systems $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ aufgrund der Selektivitätsunterschiede eine ausgeprägte Konzentrationsüberhöhung, die für Zn etwas schwächer ausfällt. Das Durchbruchverhalten des Systems $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ zeigt hingegen erheblich schwächer ausgeprägte Konzentrationspeaks für Zn und Cd, da beide Schwermetalle eine ähnliche Affinität zu den Chelatharzen aufweisen. Die Selektivitätsunterschiede zu Cu sind außerdem so gering, daß die Konzentrationsmaxima von Zn und Cd mit 20 bzw. 50% Durchbruch von Cu zusammenfallen. Unter den gewählten Versuchsbedingungen ist somit eine Trennung der am wenigsten bevorzugten Komponente nicht möglich. Die Nickelionen ließen sich dagegen im Filterversuch mit dem System $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ recht gut abtrennen, da aufgrund relativ schlechter Sorption dieses Schwermetalls ein ausgeprägt breiter Konzentrationspeak erhalten wurde.

Die Anwendung beider Filtermodelle führt zu recht guten Ergebnissen. Die Durchbruchkurven des Systems $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ (Abbildung 7.16) lassen sich für beide Harze bis etwa zu den Konzentrationsmaxima nahezu quantitativ vorausberechnen. Das Filmmmodell liefert hier vor allem bei S950 etwas bessere Übereinstimmungen. Die Höhe der Konzentrationsmaxima ist in keinem Fall berechenbar, hier weichen Simulation und Experiment voneinander ab. Besonders ausgeprägt ist dieser Unterschied bei der Berechnungen des Durchbruchverhaltens für das System $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$, wo die Verläufe der Zink- und Cadmium-Konzentration nur im Anfang gut berechnet werden können.

Für die Berechnungen unter der Annahme spontaner Gleichgewichtseinstellung mußten in allen vier Fällen vier theoretische Stufen angesetzt werden. Im Vergleich zu den binären und ternären Filterversuchen zeigt sich somit eine Erhöhung der Stufenzahl, um rein empirisch zu besseren Resultaten zu kommen. Eine Vorausberechnung mit diesem Modell ist somit nur bedingt möglich, da die Stufenzahl selbst für zumindest qualitative Voraussagen empirisch angepaßt werden muß.

Das Nicht-Gleichgewichtsmodell erweist sich als wesentlich besser anwendbar, da die $\text{HETP}_{1,i}$ -Werte aus den binären Filterversuchen zur Vorausberechnung verwendet werden können. Da die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu besseren Ergebnissen führt, ist dieses Modell zur Simulation des Filterverhaltens vorzuziehen.

Als Fazit ergibt sich somit, daß die Anwendung eines Nicht-Gleichgewichtsmodells für reine Filmdiffusion zu signifikant guten Übereinstimmungen führt, so daß dieses Modell für praktische Anwendungen als sehr geeignet erscheint.

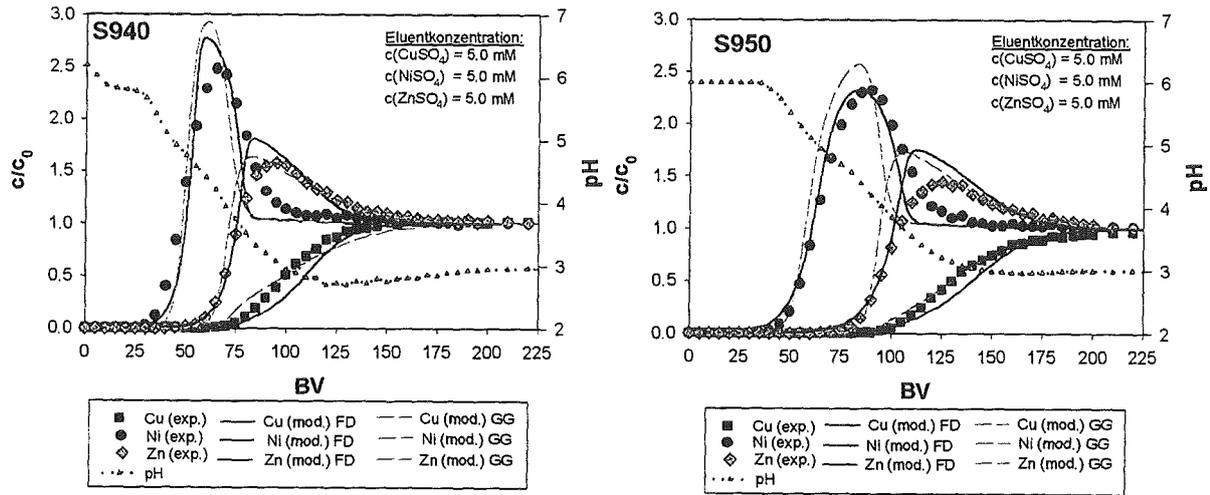


Abbildung 7.16: Vergleich experimentell ermittelter und theoretisch berechneter Durchbruchkurven für den Austausch Cu/Ni/Zn/Ca bei S940 und S950

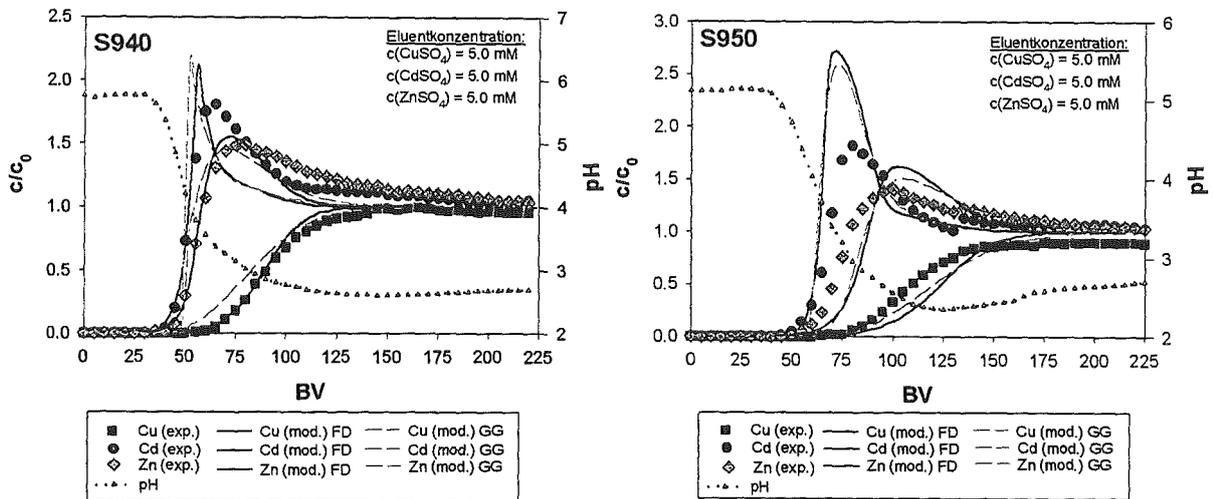


Abbildung 7.17: Vergleich experimentell ermittelter und theoretisch berechneter Durchbruchkurven für den Austausch Cu/Cd/Zn/Ca bei S940 und S950

7.2 Durchbruchversuche mit Modellabwässern

Die bisherigen Filterversuche wurden mit reinen Schwermetalllösungen durchgeführt, um zu einer generellen Beurteilung der verwendeten Filtermodelle zu kommen. Im weiteren sollte überprüft werden, in wieweit sich das Filterverhalten der Chelataustauscher in bezug auf schwermetallhaltige Abwässer vorausberechnen läßt. Dazu wurden eine Reihe von Filterversuchen mit dem Harz S950 durchgeführt. Zur Simulation der Abwässer wurden verschiedene Modelllösungen angesetzt, deren Zusammensetzung in Tabelle 7.10 angegeben ist. Die experimentellen Parameter sind die gleichen, wie bei den Versuchen mit reinen Lösungen und sind im experimentellen Teil dokumentiert.

Tabelle 7.10: Zusammensetzung der Modellabwässer [31]

Modellabwasser	Zusammensetzung
Sulfamat-Nickel-Galvanik-Bad (200fache Verdünnung)	5 mM Ni(SO ₃ NH ₂) ₂ x 4H ₂ O, 2.5 mM H ₃ BO ₃
Schwach saures Galvanik-Bad (68fache Verdünnung)	5 mM ZnCl ₂ , 10 mM NH ₄ Cl
Bad zur Cadmium-Entfernung (52fache Verdünnung)	5 mM Cd(NO ₃) ₂ , 50 mM NH ₄ NO ₃
Saures Kupfer-Bad (180fache Verdünnung)	5 mM CuSO ₄ x 5H ₂ O, 0.5 mM H ₂ SO ₄

Die Berechnungen wurden nur unter der Annahme spontaner Gleichgewichtseinstellung durchgeführt, da zur Modellierung des Filterverhaltens relativ komplexe Lösungsgleichgewichte betrachtet werden mußten. Die Berechnung dieser reaktionsgekoppelten Systeme führte teilweise zu Schwierigkeiten in bezug auf das numerische Konvergenzverhalten, so daß auf die Anwendung des komplexen Ansatzes für die Filmdiffusion verzichtet worden war. Die für die Rechnung verwendeten Gleichungssysteme sind im Anhang beschrieben. Die Illustration der Ergebnisse ist in Abbildung 7.18 und Abbildung 7.19 am Abschnittsende dokumentiert.

Zunächst läßt sich festhalten, daß in allen vier Fällen relativ scharfe Durchbruchkurven erhalten werden, die auf den bereits beobachteten Fall der stofftransportbestimmenden Filmkinetik hindeuten. Der Durchbruch von Kupfer und Nickel, dargestellt in Abbildung 7.18, beginnt bereits ab 125 BV, während Zink und Cadmium wie in Abbildung 7.19 illustriert, erst nach 150 BV durchbrechen. Ursache hierfür ist die zusätzliche Anwesenheit erhöhter Mengen an Ammoniumionen in den Zulaufösungen. NH₄⁺ wird vom Chelataustauscher wenig bevorzugt und bricht als erste Ionenart praktisch sofort durch, was allerdings aus Gründen der Übersichtlichkeit in den Abbildungen nicht wiedergegeben ist.

Die Ergebnisse der Simulation zeigen deutliche Unterschiede zwischen experimentellem Ergebnis und Berechnung. Im Fall von Kupfer läßt sich der Verlauf der Kupferkonzentration quantitativ nur im Anfang des Durchbruchs berechnen, der Verlauf des Ablauf-pH-Werts nur qualitativ. Insbesondere die Konzentrationsüberhöhung von Kupfer bei gleichzeitigem pH-Wert-Abfall wird nicht wiedergegeben. Die Ergebnisse der Filterversuche mit Nickel und Zink zeigen hingegen quantitativ gute Übereinstimmung der jeweiligen Schwermetalldurchbruchskurve mit den berechneten Werten, im Fall von Cadmium allerdings wiederum nur qualitativ. Der Verlauf des Ablauf-pH-Werts läßt sich hingegen gar nicht vorausberechnen, da der Austauscher infolge seines Dissoziationsverhaltens noch protonierte Gruppen mit H⁺-Ionen enthält, deren Austausch gegen Schwermetallionen bei der Berechnung nicht erfaßt wird.

Das Ergebnis der empirischen Variation der Zahl theoretischer Trennstufen bei diesen Systemen ist in Tabelle 7.11 zusammengefaßt.

Tabelle 7.11: Empirisch ermittelte Zahl theoretischer Trennstufen und daraus abgeleitete HETP-Werte

System	H/Cu/Ca	H/Ni/Ca	H/Zn/Ca/NH ₄	H/Cd/Ca/NH ₄
n_{th}	3	3	2	1
HETP	2 cm	2 cm	3 cm	6 cm

Es zeigt sich, daß eine theoretische Stufenzahl zwischen 1 und 3 zu den besten Übereinstimmungen führt. Die Höhe der theoretischen Stufe ist in diesen Fällen mit 2 bis 6 cm ähnlich hoch wie bei den reinen Schwermetalllösungen und liegt somit in üblichen Bereichen [48].

Als Fazit läßt sich festhalten, daß die Schwermetalle aus den Modellabwässern gut entfernt werden können, was den Einsatz der Harze im Rahmen einer Schlußreinigungsstufe rechtfertigt. Die Berechnung des Filterverhaltens unter Annahme spontaner Gleichgewichtseinstellung wäre für die Beurteilung des technischen Filterverhaltens ausreichend. Die Anwendung des Modells führt zwar zu keiner quantitativen Voraussage des Filterverhaltens, im praktischen Filterbetrieb reicht aber die Vorhersage des ersten Kurventeils völlig aus, was mit dem verwendeten Modell erreicht wurde.

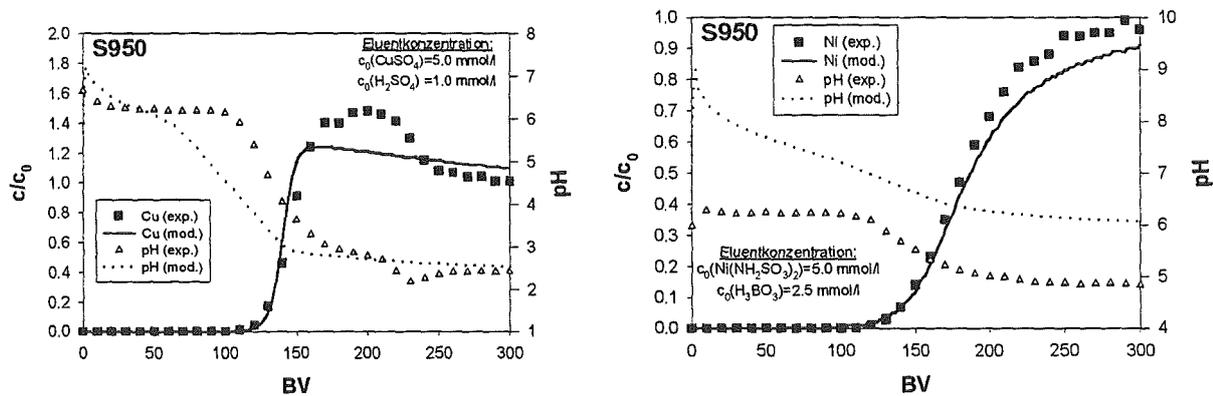


Abbildung 7.18: Vergleich experimentell ermittelter und theoretisch berechneter Durchbruchkurven für Modellabwässer mit Cu und Ni bei Purolite S950

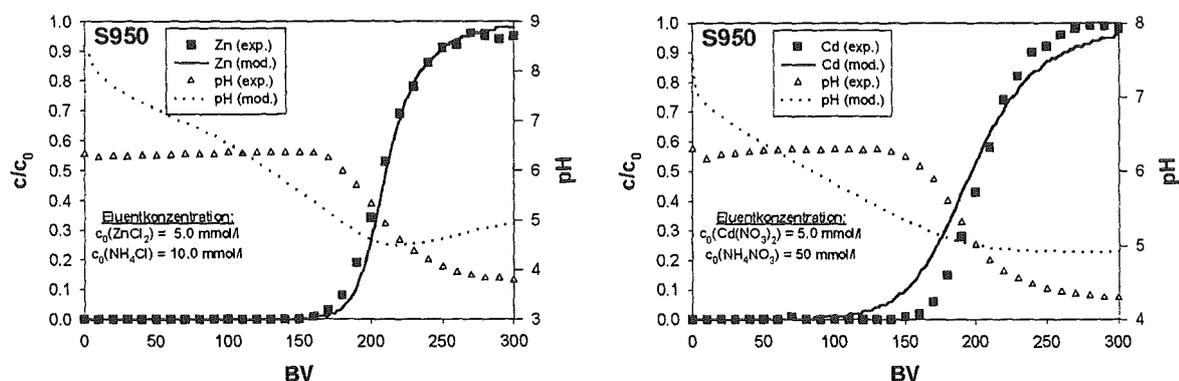


Abbildung 7.19: Vergleich experimentell ermittelter und theoretisch berechneter Durchbruchkurven für Modellabwässer mit Zn und Cd bei Purolite S950

7.3 Fazit der Filterversuche

Die Ergebnisse der Filterversuche und Berechnungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Im Hinblick auf die technische Verwendung konnte gezeigt werden, daß alle vier Amino-phosphonsäureaustauschern generell geeignet sind, im Rahmen einer End-of-Pipe-Technologie im letzten Prozeßschritt zur Schwermetallentfernung aus verdünnten Lösungen eingesetzt zu werden. Aufgrund der unterschiedlichen nutzbaren Volumenkapazität ist aber festzuhalten, daß die kommerziell erhältlichen Chelataustauscher S940 und S950 den Anforderungen an eine solche Verwendung eher gerecht werden als die neu entwickelten Harze D3343 und D3342.

Die Filterdurchbruchskurven der Austauscher lassen sich in zwei signifikant unterschiedliche Formen einteilen: Bei S940 und S950 ist der Durchbruch eher filmdiffusionskontrolliert und führt zu scharfen Fronten mit ausgeprägter Selektivität, während das Filterverhalten der Harze D3343 und D3342 eher korndiffusionskontrolliert ist, was frühen Durchbruch und breite konvexe Fronten ergibt. Ursache dürfte der bei D3343 und D3342 etwa 10% niedrigere Wassergehalt sein, der zu erheblich geringerer Mobilität der Ionen in der Harzphase führt.

Das Filterverhalten der Chelataustauscher D3343 und D3342 konnte mit dem Ansatz für die Korndiffusion erfolgreich berechnet werden. Die sehr kleinen effektiven Diffusionskoeffizienten und demzufolge großen theoretischen Plattenhöhen $HETP_{s,i}$ lassen unter den gewählten experimentellen Bedingungen keine Trennungen der Schwermetalle zu. Die wenig ausgeprägte Selektivität für die einzelnen Schwermetalle und die langsame Geschwindigkeit des Ionenaustauschs läßt diese Harze somit für praktische Belange als wenig geeignet erscheinen.

Das Filterverhalten der Chelataustauscher S940 und S950 für binäre, ternäre und quaternäre Austauschsysteme konnte mit beiden herangezogenen Filtermodellen berechnet werden. Die Berechnungen unter Annahme spontaner Gleichgewichtseinstellung führten aber mit zunehmender Zahl an Komponenten zu immer schlechteren Übereinstimmungen mit den experimentellen Ergebnissen. Weiterer Nachteil ist die Zahl der theoretischer Trennstufen, die generell empirisch ermittelt werden muß. Eine direkte Berechnung ist somit nicht möglich.

Das Nicht-Gleichgewichtsmodell unter Berücksichtigung von Filmkinetik und der Oberflächenkomplexbildungstheorie zur Gleichgewichtsberechnung erwies sich als durchweg erfolgreich anwendbar. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung wird zwar ebenfalls mit zunehmender Komponentenzahl schlechter, ist aber wesentlich besser als beim Gleichgewichtsmodell. Vorteil des Filmmodells ist die Berechnung auf der Grundlage rein binärer Daten. Die aus den binären Filterversuchen bestimmten Werte für die theoretische Plattenhöhe $HETP_{l,i}$ gestatten die erfolgreiche Vorausberechnung der Filterversuche mit Mehrkomponentenlösungen. Die Kombination dieses Modells mit der Oberflächenkomplexbildungstheorie erweist sich somit als sehr leistungsfähig.

Bei reaktionsgekoppelten Systemen erwies sich die Vorausberechnung des Filterverhaltens unter der Annahme spontaner Gleichgewichtseinstellung als bedingt praktikabel. Während die Schwermetallablaufkonzentrationen relativ gut wiedergegeben werden, ist dies beim Ablauf-pH-Wert nicht der Fall. Weiterer Nachteil ist auch hierbei die zu wählende Zahl theoretischer Trennstufen, die immer empirisch zu ermitteln ist. Für die Vorausberechnung des Durchbruchs im praktischen Filterbetrieb ist das Modell aber geeignet, da hier nur der anfängliche Kurvenverlauf ermittelt werden muß, um den Zeitpunkt für die Regeneration des Filters zu bestimmen.

8. Parametrisches Pumpen mit Variation des pH-Wertes

8.1 Vorbemerkungen

Das Trennprinzip des Parametrischen Pumpens unter Variation des pH-Wertes wurde zur Schwermetalltrennung bisher kaum genutzt. Daher war es zunächst erforderlich, diesen Prozeß im Labormaßstab grundlegend zu untersuchen. Die Ergebnisse sollten der Optimierung der Betriebsbedingungen dienen.

Dazu wurden verschiedene Einflußfaktoren untersucht, um das Konzept der Trennversuche zu optimieren. Vier Einflußgrößen wurden variiert:

- Der verwendete Komplexbildner
- Die pH-Wert-Differenz zwischen beiden Teilvolumina
- Die relative Ionenaustauschermenge, bezogen auf die Menge gelöster Schwermetalle (K_{AT})
- Die relative Komplexbildnermenge bezogen auf die Menge gelöster Schwermetalle (K_{KB})

Wie bereits ausgeführt wurde, hängt die Trennleistung bei diesem Verfahren wesentlich von der Speciation in der flüssigen Phase ab. Daher wurden für einige der untersuchten Schwermetallösungen die Speciationen berechnet, um die günstigste pH-Wert-Differenz für den jeweiligen Trennprozeß zu ermitteln. Das Ergebnis wurde in entsprechenden Versuchen überprüft.

Wesentliches Anliegen war die möglichst weitgehende Auftrennung ausgewählter Schwermetallösungen. Auf der Grundlage von Trennergebnissen binärer und ternärer Schwermetallsysteme wurde in günstigen Fällen die weitergehende Trennung in Form einer zweiten Trennstufe simuliert. Die so im Labormaßstab gewonnenen Erkenntnisse sollten dann auf ihre praktische Anwendbarkeit überprüft werden. Dazu wurde eine halbtechnische Pilotanlage gebaut, mit der die Trennleistungen bei einigen Systemen überprüft werden konnte. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse über die Maßstabsvergrößerung erlaubten dann die Bewertung der technischen Anwendbarkeit.

Bei den experimentellen Untersuchungen trat zunächst generell das Problem auf, daß frischer Austauscher erst in einen Vorbeladungszustand zu überführen war. Theoretisch läßt sich zeigen, daß beste Trennergebnisse genau dann erreicht werden, wenn die Anfangsbeladung des Austauschers der Gleichgewichtsbeladung entspricht. Daher wurde der Austauscher zunächst in einem sogenannten „Vorlauf“ in den Gleichgewichtszustand überführt und somit für den eigentlichen Versuch, den sogenannten „Hauptlauf“, konditioniert. Die aufzutrennende Lösung hatte dabei notwendigerweise die gleiche Zusammensetzung an Schwermetallen, wie im eigentlichen Hauptversuch. Auf die Darstellung der Trennverläufe der Konditionierungsvorläufe wurde im weiteren der Übersichtlichkeit halber verzichtet.

Neben rein experimentellen Untersuchungen bildete die Vorausberechnung der Trennverläufe ein weiteres Ziel. Dazu wurde ein entsprechendes Computerprogramm entwickelt, welches auf der Grundlage der Oberflächenkomplexbildungstheorie sowie der Komplexbildungsgleichgewichte in der Lösung die Berechnung des Gleichgewichtszustands nach jedem Halbzyklus erlaubt. Praktisch bedeutete dies, daß die Kontaktzeiten zur Gleichgewichtseinstellung entsprechend hoch gewählt wurden, um das Erreichen des Gleichgewichtszustands zu gewährleisten. Der anschließende Vergleich zwischen Simulation und experimentellen Resultaten sollte Auskunft geben, in wieweit auf praktische Vorversuche zur Ermittlung der Trennleistung bei ausreichender Kenntnis der Lösungszusammensetzung verzichtet werden kann.

8.1.1 Ergebnisse der Speciationsberechnungen

Die Ermittlung der optimalen pH-Wert-Differenz für die Trennversuche bildete den Ausgangspunkt der Untersuchungen. Dazu wurden eine Reihe von Speciationsberechnungen durchgeführt, welche die Bestimmung der größtmöglichen Differenz an freien, nicht komplexierten Schwermetallionen des jeweils betrachteten Systems in den Teillösungen zum Ziel hatten. Die Berechnungen wurden nur für den Komplexbildner Citronensäure durchgeführt, da erste Untersuchungen gezeigt hatten, daß dessen Verwendung die besten Trennergebnisse erbringt. Die Berechnungen erfolgten in der in Abschnitt 5.1 beschriebenen Weise, das verwendete Rechenprogramm MULTICIT ist im Anhang beschrieben.

8.1.1.1 Binäre Systeme mit Kupfer

Gegenstand der ersten Experimente waren binäre Systeme gelöster Schwermetalle mit Kupfer, einem weiteren Schwermetall wie Nickel, Zink, Cadmium oder Cobalt sowie Natriumcitrat als Komplexbildner. Für diese Systeme sind in den folgenden Abbildungen die auf die Ausgangskonzentrationen normierten Konzentrationen der freien, unkomplexierten Metallionen gegen den Gleichgewichts-pH-Wert aufgetragen. Die Komplexbildnerkonzentration und die jeweilige Metallgesamtkonzentration betrug 5 mmol/l, was den in den meisten Trennversuchen eingestellten Ausgangskonzentrationen entspricht. Dies bedeutet, daß der Komplexbildner unterstöchiometrisch vorliegt und bei Annahme von reinen 1:1-Komplexen maximal 50% der Schwermetallionen komplexieren kann. Zusätzlich ist das Konzentrationsverhältnis beider freier Schwermetallionensorten gegen den Gleichgewichts-pH-Wert in Form des Verhältnisparameters $\gamma(i,j)$ dargestellt.

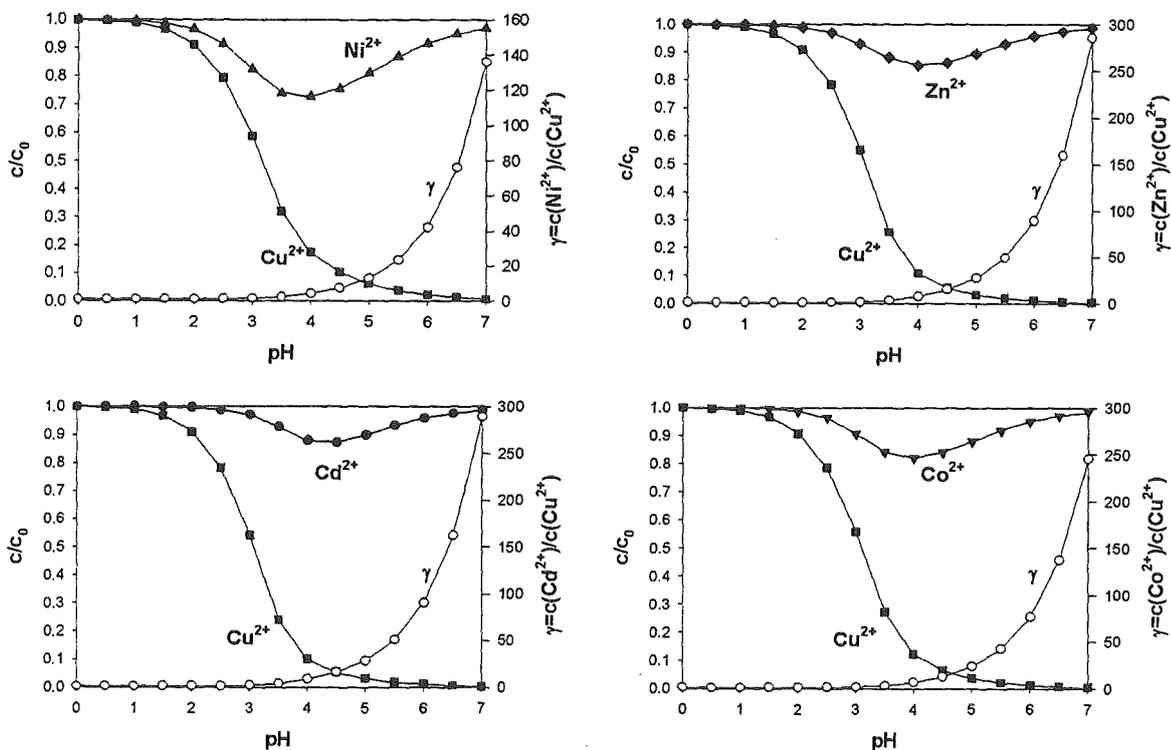


Abbildung 8.1: Anteile der freien Metallionen in binären Systemen mit Kupfer und einem weiteren Schwermetall; $c_0(\text{Cu})=c_0(\text{Me})=c_0(\text{Cit})=5 \text{ mmol/l}$

Die Abbildungen zeigen für alle vier betrachteten Systeme ähnliche Verläufe der freien Metallionenkonzentrationen. Unterhalb eines pH-Wertes von ungefähr 1 sind die Metallionen prak-

tisch nicht komplexiert, die Citronensäure liegt hier hauptsächlich undissoziiert als dreiprotonige H_3Cit -Species vor.

Mit zunehmendem pH-Wert nimmt die Komplexbildung im Fall des Kupfers immer stärker zu, wobei der Verlauf einer punktsymmetrischen Titrationskurve ähnelt. Der Wendepunkt läßt sich ungefähr im Bereich $pH=3$ lokalisieren. Etwa ab $pH=6$ liegen keine merklichen Mengen an freien Kupferionen mehr vor, alles Kupfer ist komplexiert.

Der Verlauf der freien Metallionen der jeweils zweiten Komponente ist hingegen völlig anders. Der Anteil dieser Komponente nimmt von etwa $pH=1$ ab und erreicht bei etwa $pH=4$ ein Minimum. Im weiteren Verlauf nimmt die Konzentration der freien Metallionen dagegen wieder zu, was bei Extrapolation der Kurve zu keiner Komplexbildung im leicht basischen Bereich führen würde. Das Minimum ist für alle vier Schwermetalle zwar etwa im selben Bereich zu lokalisieren, das Ausmaß ist aber infolge der verschiedenen Komplexbildungsneigung unterschiedlich. Beim Nickel liegen etwa 70% der Ionen unkomplexiert vor, beim Cobalt etwa 80%, 85% beim Zink und sogar etwa 90% beim Cadmium. Nickel wird also am stärksten komplexiert, Cadmium am wenigsten.

Die Ursache für den ungewöhnlichen Verlauf der freien Metallionenkonzentration der zweiten Komponente im Vergleich zum Kupfer liegt in der Bildung mehrkerniger Kupfercitrat-Komplexe. Zur Veranschaulichung ist für den Fall des Cu/Ni-Systems die Kupfer- bzw. Nickel-Speciation in den folgenden Darstellungen dokumentiert. Dabei sind die dimensionslosen Anteile der vorliegenden Species gegen den Gleichgewichts-pH-Wert logarithmisch aufgetragen.

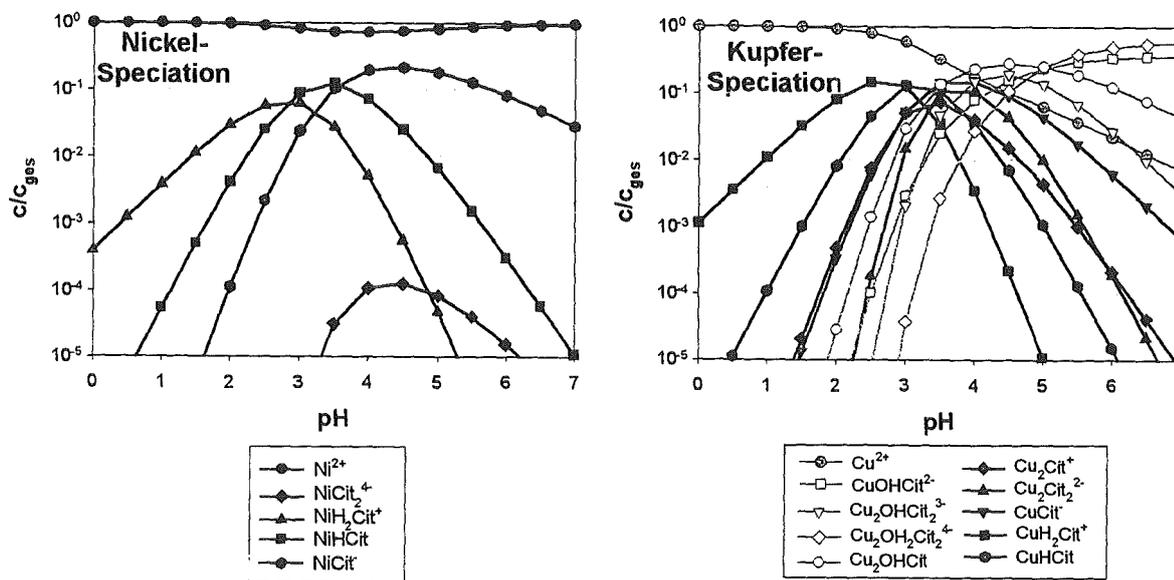


Abbildung 8.2: Kupfer- bzw. Nickel-Speciation im System $Cu/Ni/Na_3Cit$; $c_0(Cu)=c_0(Ni)=c_0(Cit)=5\text{ mmol/l}$

Die Komplexbildung von Nickel im betrachteten System führt zur Bildung von vier Nickel-Citrat-Species, von denen nur $NiHCit$ und $NiCit^-$ in nennenswertem Umfang auftreten. Dabei zeigt sich, daß die Anteile aller Nickel-Citrat-Species oberhalb $pH=4$ abnehmen, während die freie Nickelionen-Konzentration gleichzeitig zunimmt. Erklärt werden kann dieser Effekt über die Komplexbildung des Kupfers.

Beim Kupfer treten neun verschiedene Kupfer-Citrat-Species in Erscheinung, von denen praktisch alle ein pH-abhängiges Maximum durchlaufen, bei dem sie im Umfang von etwa 10%

aufzutreten. Im Bereich bis $\text{pH}=4$ trifft dies zunächst auf die Species CuH_2Cit^+ mit 15% ($\text{pH}=2.5$), CuHCit mit 13% ($\text{pH}=3$) und CuCit^- mit 15% ($\text{pH}=3.5-4$) zu. Im pH -Bereich zwischen 3.5 und 4 treten auch mehrkernige Komplexe in merklichen Konzentrationen auf, deren Maxima bei $\text{Cu}_2\text{Cit}_2^{2-}$ einen Anteil von 11% und beim Cu_2Cit^+ von 7% ausmachen. Oberhalb $\text{pH}=4$ nimmt die Neigung des Kupfers zur Bildung dieser mehrkernigen Komplexe stark zu. Bei $\text{pH}=6$ liegen etwa 3% des gesamten Kupfers als $\text{Cu}_2\text{OHCit}_2^{3-}$, 12% als Cu_2OHCit , 33% als CuOHCit^{2-} und sogar 49% als $\text{Cu}_2\text{OH}_2\text{Cit}_2^{4-}$ -Komplexe vor. Da die Kupfer-Komplexe weit stabiler sind als die anderer zweiwertiger Schwermetalle, wird die sich im System befindende Citronensäure oberhalb $\text{pH}=4$ bevorzugt als Kupferkomplexe gebunden, im Neutralbereich sogar fast ausschließlich. Aus diesem Effekt heraus läßt sich auch der Rückgang der Nickelkomplexierung erklären, da die Citronensäure in diesem pH -Bereich vornehmlich als Kupfer-Citrat-Komplex vorliegt.

Dementsprechend läßt sich der mit steigendem pH -Wert stetig zunehmende Verlauf des Verhältnisparameters $\gamma(\text{Me}^{2+}, \text{Cu}^{2+})$ in Abbildung 8.1 erläutern. Infolge der starken Komplexbildung des Kupfers hat der Konzentrationsverlauf der freien Ionen der zweiten Komponente kaum Einfluß auf die Form der Kurve, die kontinuierlich ansteigt. Unterhalb eines pH -Werts von 3 ist dieser Parameter aber etwa konstant. Für einen guten Trenneffekt beim Parametrischen Pumpen ist ein möglichst großer Unterschied der Werte dieses Verhältnisparameters bei den beiden gewählten pH -Werten entscheidend. Als unterer pH -Wert bietet sich somit $\text{pH}=3$ an, da eine Verringerung keine erkennbare Steigerung des Unterschieds an freien Metallionen erbringen würde. Die Wahl des oberen pH -Wertes ist somit nur durch die konzentrationsabhängige Fällung der vorhandenen Schwermetalle als Hydroxide begrenzt. Diese pH -Bereiche sollten möglichst vermieden werden, um durch Fällungen mögliche Trenneffekte nicht zunichte zu machen.

Nach *Hartinger* [45] lassen sich die Fällungs- pH -Werte für die in der vorliegenden Arbeit betrachteten Schwermetalle bei Anwendung von Natronlauge wie folgt zusammenfassen.

Tabelle 8.1: Hydroxid-Fällungs- pH -Bereiche für verschiedene Schwermetalle [45]

Schwermetall	pH -Fällungsbeginn	Quantitativer Fällungs- pH *
Kupfer	5.8	7.6 $(c(\text{Cu}^{2+}) < 0.5 \text{ mg/l})$
Zink	7.6	9.0 $(c(\text{Zn}^{2+}) < 0.5 \text{ mg/l})$
Nickel	8.0	9.9 $(c(\text{Ni}^{2+}) < 0.5 \text{ mg/l})$
Cadmium	9.1	10.4 $(c(\text{Cd}^{2+}) < 0.5 \text{ mg/l})$
Cobalt	6.8	9.2 $(c(\text{Co}^{2+}) < 0.5 \text{ mg/l})$
Chrom(III)	5.5	6.8 $(c(\text{Cr}^{3+}) < 0.5 \text{ mg/l})$
Eisen (III)	2.8	3.5 $(c(\text{Fe}^{3+}) < 3.0 \text{ mg/l})$

* Grenzwerte der Rahmen-Abwasser VwV für die Galvanik vom 30.06.94 [91]

Da im Fall zweiwertiger Schwermetalle nur Kupfer als Hydroxid schon im schwach sauren Bereich ausfallen kann, muß der obere pH -Wert für den Parametrischen Pump-Prozeß auf $\text{pH}=6$ begrenzt bleiben. Der Verhältnisparameter $\gamma(\text{Me}^{2+}, \text{Cu}^{2+})$ hat hier einen Wert von 42 bei Nickel, 77 bei Cobalt und etwa 90 bei Zink oder Cadmium als zweiter Komponente. Daher wurden bei den weiteren Versuchen im wesentlichen die pH -Werte 3 und 6 für die beiden Teillösungen gewählt. Im Fall der dreiwertigen Metalle Chrom und Eisen muß hingegen der obere pH -Wert niedriger gewählt werden. Die Wahl der entsprechenden pH -Werte wird in einem der folgenden Abschnitte diskutiert.

8.1.1.2 Binäre Systeme mit Nickel

Neben binären Systemen mit Kupfer wurden auch binäre Trennversuche durchgeführt, bei denen grundsätzlich Nickel eine der Komponenten war. Dazu wurden Speciationen für die Systeme Ni/Zn, Ni/Cd, Ni/Co und Ni/Fe(III) berechnet. Auf die detaillierte Darstellung der Speciationen wird verzichtet, da aus den Species-Verteilungen keine relevanten Erkenntnisse für die Wahl günstiger pH-Wert-Differenzen zu ziehen sind. Bedeutsam ist dagegen der pH-abhängige Verlauf der freien Metallionenkonzentration und damit die pH-Abhängigkeit des Verhältnisparameters $\gamma(i,j)$.

In den folgenden Diagrammen ist wieder der auf die jeweilige Schwermetall-Gesamtkonzentration normierte Verlauf der freien Metallionenkonzentrationen sowie des Verhältnisparameters $\gamma(i,j)$ gegen den Gleichgewichts-pH-Wert abgebildet. Die Berechnungen gelten für Systeme unterschiedlicher zweiwertiger Schwermetalle mit Gesamtkonzentrationen von 5 mmol/l sowohl für die Schwermetalle als auch für die Citronensäure. Für die Berechnung des Ni/Fe(III)/Citronensäure-Systems wurden hingegen Konzentrationen von jeweils 1 mmol/l gewählt.

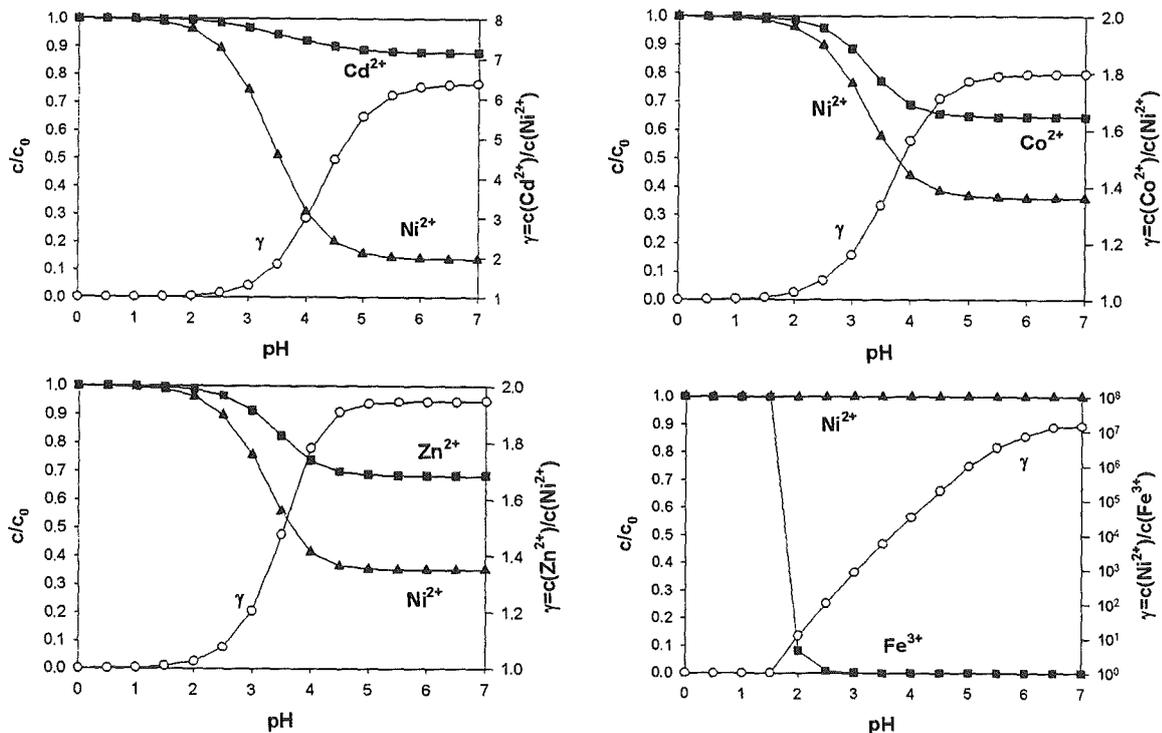


Abbildung 8.3: Anteil der freien Metallionen in binären Systemen mit Nickel, einem weiteren Schwermetall und Citronensäure; $c_0(\text{Cu})=c_0(\text{Me})=c_0(\text{Cit})=5 \text{ mmol/l}$ (1 mmol/l)

Die Abbildungen zeigen für die ersten drei betrachteten Systeme mit Cadmium, Zink und Cobalt als zweiter Komponente ähnliche Verläufe der freien Metallionenkonzentrationen in Form von Titrationskurven. Oberhalb $\text{pH}=6$ ändert sich die freie Metallionenkonzentration für jedes der betrachteten Schwermetalle praktisch nicht mehr. Unterhalb $\text{pH}=1$ liegen die gelösten Schwermetalle fast ausschließlich frei und unkomplexiert vor, relevante Komplexbildung setzt erst oberhalb $\text{pH}=2$ ein. Dabei zeigt sich, daß Nickel prinzipiell stärker zur Citrat-Komplexbildung neigt als die zweite Komponente. Zink und Cobalt zeigen hier einen ähnlichen Verlauf, Cadmium wird selbst bei hohen pH-Werten nur zu maximal 10% komplexiert. Daher kann für das System Ni/Cd der stärkste Trenneffekt erwartet werden.

Wird der Verlauf des Verhältnisparameters $\gamma(\text{Me}^{2+}, \text{Ni}^{2+})$ herangezogen, so bestätigen sich die bereits gemachten Beobachtungen. Oberhalb $\text{pH}=6$ ändert sich der Parameter ebensowenig wie unterhalb $\text{pH}=1$, ein merklicher Anstieg ist aber erst ab $\text{pH}=2$ zu beobachten. Die hieraus resultierenden pH-Wert-Einstellungen von 2 und 6 sind aber aus experimentellen Überlegungen problematisch. Ein Verschleppen von geringen Mengen an Flüssigkeit mit $\text{pH}=2$ in die Lösung mit $\text{pH}=6$ würde eine starke Absenkung des pH-Wertes bewirken, da in gleichen Volumina beider Teillösungen um den Faktor 10000 unterschiedliche Mengen an H^+ -Ionen enthalten sind. Der untere pH-Wert wurde daher mit 3 etwas höher gewählt, um diesen Effekt zu berücksichtigen und zu minimieren. Erwähnenswert ist noch der geringe numerische Wert des Parameters. Erreichten die Verhältnisse der freien Metallionen im Fall der Kupfersysteme noch Werte größer 100, so liegt bei Ni/Co und Ni/Zn dieser Wert unter 2 und selbst bei Ni/Cd noch kaum oberhalb 6. Insofern lassen diese Systeme im Vergleich zu den Kupfersystemen einen geringeren Trenneffekt erwarten.

Das Ni/Fe(III)/Citronensäure-System zeigt einen völlig anderen Verlauf der freien Metallionenkonzentration als Funktion des Gleichgewichts-pH-Werts. Die Neigung des dreiwertigen Eisens zur Citrat-Komplexbildung ist weit stärker ausgeprägt als bei den zweiwertigen Schwermetallen. Die Eisen-Ionen sind bis etwa $\text{pH}=1.5$ praktisch nicht komplexiert, zwischen $\text{pH}=1.5$ und 2.5 erfolgt dagegen eine fast vollständige Eisen-Citrat-Komplexbildung. Oberhalb dieses pH-Werts von 2.5 liegt kein unkomplexiertes Eisen mehr in der Lösung vor. Dementsprechend ist Nickel über den gesamten betrachteten pH-Bereich nicht komplexiert und liegt ausschließlich in Form freier Ni^{2+} -Ionen vor. Ähnlich wie bei Kupfer sind die Eisen(III)-Citrat-Komplexe weit stabiler als die Nickel-Citrat-Komplexe, so daß annähernd die gesamte Citronensäure als Eisen-Citrat-Komplex gebunden wird. Daraus resultiert ein entsprechender Verlauf des Verhältnisparameters $\gamma(\text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{3+})$, dessen Werte von $\text{pH}=1.5$ an um mindestens eine Zehnerpotenz pro pH-Schritt zunehmen.

Aufgrund der bei niedrigen pH-Werten beginnenden Hydroxid-Fällung des dreiwertigen Eisens muß eine pH-Wert-Differenz im stark sauren Bereich gewählt werden. Aus verschiedenen Gründen ist diese mit $\text{pH}=2$ und $\text{pH}=4.5$ etwas zu höheren pH-Werten verschoben ausgefallen, als mit $\text{pH}=1$ und $\text{pH}=3$ wie entsprechend der Rechnung ersichtlich. Die Komplexbildungskonstanten des Eisens soweit sie in der Literatur zu finden sind, weisen stark unterschiedliche Werte auf, so daß der „reale“ Verlauf der freien Eisenionenkonzentration nur unter Einschränkung vorausberechnet werden kann. Zur Vermeidung größerer Mengen an Säure erscheint ein Arbeiten im schwächer sauren Bereich günstiger, so daß die pH-Werte der Lösungen etwas höher gewählt wurden. Die Gesamtkonzentrationen waren mit je 1 mmol/l etwas niedriger als bei den Systemen mit rein zweiwertigen Schwermetallen, um dem sehr geringen Löslichkeitsprodukt des Eisen(III)-Hydroxids Rechnung zu tragen.

Analoge Berechnungen für Chrom(III) konnten nicht durchgeführt werden. Ein Grund hierfür ist, daß Komplexbildungskonstanten in der Literatur nicht zu finden waren. Ein weiterer Grund ist rein praktischer Natur: Die Dauer der Trennversuche erstreckt sich insgesamt über einen mehrtägigen Zeitraum. Da gelöste Chrom(III)-Ionen aber zu einem erheblichen Ausmaß einer langsamen Hydrolyse unterliegen, sind Berechnungen zur Speciation des Chroms nicht sinnvoll, da über die Natur der momentan in Lösung befindender Chrom-Hydroxo-Komplexe keine Aussagen gemacht werden können. Aus diesem Grund wurden für die Versuche mit Chrom(III) die aus der Eisen(III)-Speciationsberechnung resultierenden Überlegungen als Basis für die Versuchskonzeption verwendet.

8.1.1.3 Ternäre Systeme

Neben der Trennung von Lösungen mit zwei gelösten Schwermetallen war auch von Interesse, wie sich das Trennverhalten von der Anwesenheit einer weiteren Komponente beeinflussen läßt. Auf der Grundlage des binären Systems Cu/Ni/Citronensäure wurde daher die Speciation für die ternären Systeme mit Zink, Cadmium oder Cobalt als dritter Komponente berechnet. Die Ergebnisse sind wiederum in Form des Verlaufs der normierten freien Metallionenkonzentrationen gegen den Gleichgewichts-pH-Wert aufgetragen. In ternären Systemen lassen sich zwei Verhältnisparameter formulieren. Dabei steht prinzipiell die freie Metallionenkonzentration der Komponente, welche die geringste Neigung zur Komplexbildung zeigt, im Zähler. Die resultierenden Verläufe sind jeweils in bekannter Weise aufgetragen.

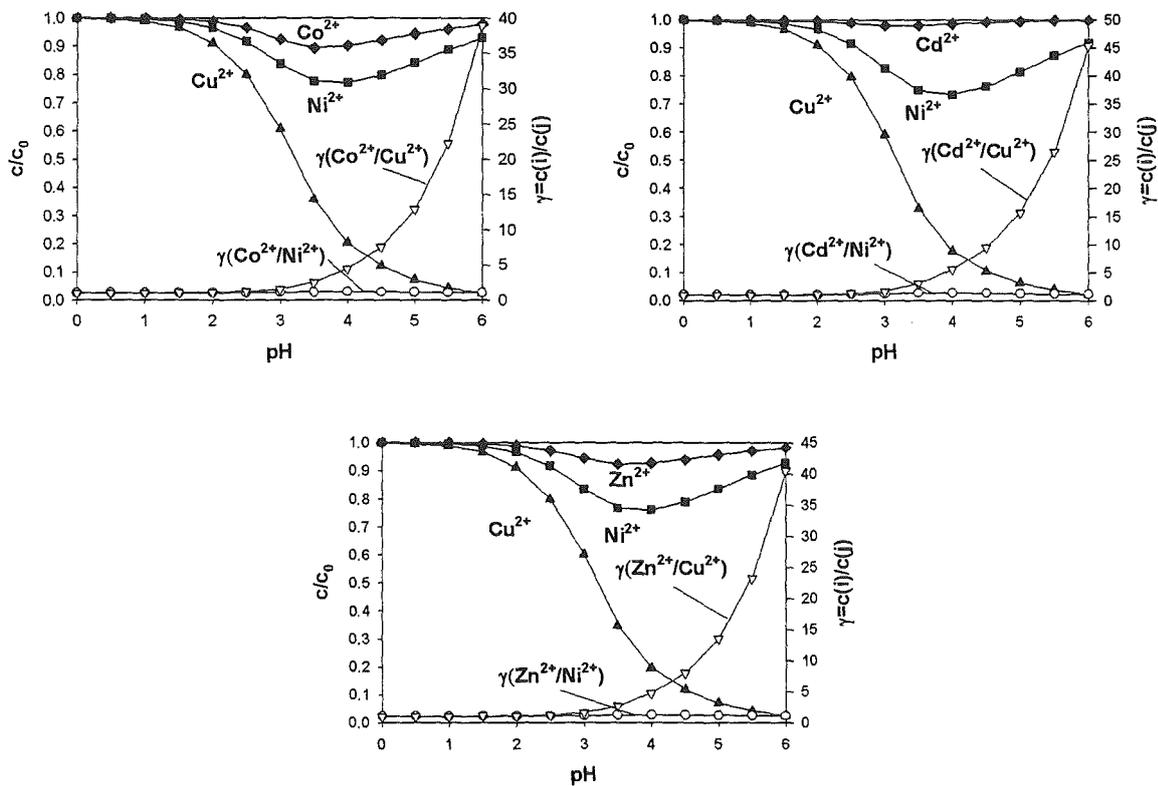


Abbildung 8.4: Anteil der freien Metallionen in ternären Systemen mit Kupfer, Nickel, einer weiteren Schwermetallkomponente sowie Citronensäure; $c_0(\text{Me}) = c_0(\text{Cit}) = 5 \text{ mmol/l}$

Die drei Berechnungsergebnisse zeigen ein ähnliches Bild, wie für das binäre System bestehend aus Kupfer und einer weiteren zweiwertigen Schwermetallkomponente. Unterhalb $\text{pH}=1$ ist praktisch keine Citrat-Komplexbildung für die Schwermetalle festzustellen. Während diese jedoch von $\text{pH}=1$ bis $\text{pH}=6$ beim Kupfer stetig zunimmt, durchläuft die freie Metallionenkonzentration der beiden anderen Komponenten wie im binären Fall bei $\text{pH}=3.5-4$ ein Minimum, bevor sie zum basischen Bereich hin wieder zunimmt. Ursache ist die Bildung sehr stabiler, mehrkerniger Kupfer-Citrat-Komplexe, welche den Großteil der im System vorhandenen Citronensäure binden. Im Vergleich der normierten Konzentrationsverläufe für Nickel und die dritte Komponente zeigt sich signifikant, daß Nickel deutlich mehr zur Komplexbildung neigt als Zink, Cadmium oder Cobalt. Die Nickel-Kurve verläuft immer unterhalb der Kurve der dritten Komponente. Cadmium besitzt die geringste Neigung zur Citrat-Komplexbildung und wird nur sehr geringfügig komplexiert.

Dementsprechend verlaufen auch die Ergebnisse beider Verhältnisparameter. Der Kupferbezogene Parameter nimmt von etwa pH=3 an stetig zu, bis bei pH=6 ein Wert von etwa 40 erreicht wird. Im Vergleich ändert sich der andere Parameter nur wenig. Wird nun der Verhältnisparameter $\gamma(\text{Me}^{2+}, \text{Cu}^{2+})$ als Beurteilungskriterium für die günstigste pH-Wert-Differenz gewählt, so ergibt sich die bereits für binäre Systeme abgeleitete Differenz von 3/6, die demzufolge in den Teillösungen bei den nachfolgenden Trennversuchen eingestellt wurden.

8.1.1.4 Fazit aus den Speciationsberechnungen

Aus den verschiedenen Speciationsberechnungen sowohl für binäre als auch ternäre Systeme lassen sich folgende Ergebnisse zusammenfassen:

Für die Systeme mit Kupfer:

- Die Komplexbildung der zweiten bzw. dritten Komponente in binären bzw. ternären Systemen mit Kupfer ist wesentlich schwächer als die Bildung der Kupfer-Citrat-Komplexe.
- Infolge der Bildung stabiler mehrkerniger Kupfer-Citrat-Komplexe ergibt sich ein Minimum der freien Ionenkonzentration der übrigen Komponenten im Bereich von pH=3-4.
- Nickel zeigt eine größere Tendenz zur Citrat-Komplexbildung als die weitere Komponente Zink, Cadmium oder Cobalt.
- Die freie Kupferionenkonzentration sinkt mit fast 100% bei pH=3 auf weit unter 1% bei pH=6 infolge der Bildung mehrkerniger Komplexe.
- Als günstige pH-Wert-Differenz wurde die Werte 3 und 6 festgelegt, da einerseits unterhalb pH=3 keine nennenswerte Verringerung von $\gamma(\text{Me}^{2+}, \text{Cu}^{2+})$ festzustellen ist, andererseits oberhalb pH=6 mit verstärkter Kupferhydroxid-Fällung gerechnet werden muß.

Für die Systeme mit Nickel:

- Beide Schwermetallkomponenten in den untersuchten Systemen Ni/Cd, Ni/Co und Ni/Zn zeigen eine erheblich weniger stark ausgeprägte Citrat-Komplexbildung als Kupfer in den binären Kupfer-Systemen.
- Im Vergleich zweiwertiger Schwermetalle zeigt Nickel vor Cobalt, Zink und letztlich Cadmium die stärkste Tendenz zur Komplexbildung. Das System Ni/Cd sollte daher den größten Trenneffekt zeigen.
- Der Verhältnisparameter liegt in den binären Systemen mit rein zweiwertigen Schwermetallen im gesamten betrachteten pH-Bereich stets unter 10. Änderungen sind unterhalb pH=1 und oberhalb pH=6 nicht zu erkennen.
- Unter Berücksichtigung der Rechnungen und aus experimentellen Gründen wurden die pH-Werte für die binären Trennversuche der Nicht-Kupfer-Systeme auf pH=3/6 festgelegt.
- Im System Ni/Fe(III) wird alles Eisen zwischen pH=1.5 und pH=2.5 komplexiert, während Nickel prinzipiell unkomplexiert vorliegt. Unabhängig von den Berechnungsergebnissen wurden unter Berücksichtigung experimenteller Gründe und des geringen Löslichkeitsprodukts von Eisen(III)-Hydroxid die Anfangskonzentration jeder Komponente und der Citronensäure auf 1 mmol/l und die pH-Werte für die Trennversuche auf pH=2/4.5 festgelegt.
- Für dreiwertiges Chrom konnten aufgrund mangelnder Literaturdaten und des Hydrolyseproblems keine Speciationsberechnungen durchgeführt werden. Daher werden die Folgerungen für Eisen(III) als Basis für die Versuchskonzeption übernommen.

8.1.2 Überblick über die Trennversuche

Alle Trennversuche wurden mit dem stark sauren Kationenaustauscher Purolite C100E in Natrium-Form durchgeführt. Der Komplexbildner Citronensäure wurde als Natriumsalz eingesetzt, die zu trennenden Schwermetalle bei den Laborversuchen als Chloridsalze und bei den halbtechnischen Versuchen als Sulfatsalze. Während der Versuchsdurchführung wurde zur Aufrechterhaltung des pH-Wertes Natronlauge bzw. Salz- oder Schwefelsäure zudosiert. Die zugegebenen Volumina waren in der Regel so gering, daß der Einfluß der Volumenvergrößerung bei den analytischen Konzentrationsbestimmungen vernachlässigt werden konnte.

Die experimentellen Ergebnisse der jeweiligen Versuche sind in den folgenden Unterkapiteln für jede Teillösung dokumentiert, wobei die Gleichgewichtskonzentrationen der Schwermetallkomponenten nach jedem Halbzyklus aufgetragen werden. Die Darstellung erfolgt in der Regel dimensionslos durch Normierung aller Konzentrationen auf die Ausgangskonzentration in der Teillösung. Im Rahmen der Diskussion wird dabei die Lösung mit dem niedrigeren pH-Wert immer als Lösung 1 bezeichnet, das Halbvolumen mit dem höheren pH-Wert als Lösung 2.

Alle experimentellen Untersuchungen und Berechnungen sind der Übersicht wegen in verschiedene Gruppen und Versuchsreihen aufgeteilt, die im folgenden aufgelistet sind.

Gruppe 1: Untersuchung verfahrenstechnischer Parameter (Abschnitt 8.2)

- *Versuchsreihe 1: (Abschnitt 8.2.1)*

Einfluß verschiedener Komplexbildner auf die Trennung einer äquimolaren Kupfer-Nickel-Lösung (Weinsäure, Citronensäure, Nitrilotriessigsäure, Gluconsäure)

Aufgrund des vielversprechenden Ergebnisses aus Versuchsreihe 1 wurde bei allen folgenden Experimenten Citronensäure als Komplexbildner verwendet.

- *Versuchsreihe 2: (Abschnitt 8.2.2)*

Einfluß der pH-Wert-Differenz auf die Trennleistung eines binären Schwermetallsystems (Cu/Ni ; Ni/Cd)

- *Versuchsreihe 3: (Abschnitt 8.2.3)*

Einfluß der eingesetzten Harzmenge auf die Trennleistung eines binären, äquimolaren Schwermetallsystems (Cu/Ni ; Ni/Cd); Variation des Parameters K_{AT} und damit des Verhältnisses Austauscherkapazität zu Äquivalentgesamtionenkonzentration

- *Versuchsreihe 4: (Abschnitt 8.2.4)*

Einfluß der eingesetzten Komplexbildnermenge auf die Trennleistung eines binären Schwermetallsystems (Cu/Ni ; Ni/Cd); Variation des Parameters K_{KB} und damit des Verhältnisses Komplexbildnermenge zu Schwermetallionenmenge

Gruppe 2: Trennung binärer Schwermetallsysteme im Labormaßstab (Abschnitt 8.3)

- *Versuchsreihe 5: (Abschnitt 8.3.1)*
Trennung äquimolarer Gemische zweiwertiger Schwermetalle
(Binäre Systeme mit/ohne Kupfer:
Cu/Ni ; Cu/Zn ; Cu/Cd ; Cu/Co ; Ni/Zn ; Ni/Cd ; Ni/Co)
- *Versuchsreihe 6: (Abschnitt 8.3.2)*
Trennung äquimolarer Gemische mit dreiwertigem Chrom bzw. Eisen
(Cu/Cr ; Ni/Cr ; Cu/Fe ; Ni/Fe)
- *Versuchsreihe 7: (Abschnitt 8.3.3)*
Simulation einer zweiten Trennstufe unter Verwendung der Trennergebnisse äquimolarer Schwermetallgemische (Cu/Ni ; Ni/Cd)

Gruppe 3: Trennung ternärer Schwermetallsysteme im Labormaßstab (Abschnitt 8.4)

- *Versuchsreihe 8: (Abschnitt 8.4.1)*
Trennung äquimolarer Gemische
(Cu/Ni/Zn; Cu/Ni/Cd; Cu/Ni/Co; Cu/Ni/Cr(III); Cu/Ni/Fe(III))
- *Versuchsreihe 9: (Abschnitt 8.4.2)*
Simulation einer zweiten Trennstufe unter Verwendung des Trennergebnisses für das äquimolare System Cu/Ni/Zn

Gruppe 4: Trennversuche im halbtechnischen Maßstab (Abschnitt 8.5)

- *Versuchsreihe 10: (Abschnitt 8.5)*
Trennung äquimolarer Schwermetallgemische und Vergleich mit den Laborversuchen
(Cu/Ni ; Ni/Cd ; Ni/Fe(III) ; Cu/Ni/Zn) ; Vergleich mit den Laborversuchen

8.2 Untersuchung verfahrenstechnischer Parameter

Die Kenntnis des Einflusses verschiedener verfahrenstechnischer Parameter auf den Trennverlauf eines interessierenden Systems bildete die Basis für weitergehende Trennversuche. Ausgangspunkt der Untersuchungen des Trennprozesses nach dem Prinzip des Parametrischen Pumpens bei Variation des pH-Wertes war daher die Studie folgender Einflußgrößen:

- Die Wahl des Komplexbildners
- Die pH-Wert-Differenz
- Die Menge an Harz und damit an Austauscherkapazität im Vergleich zur Gesamtionenkonzentration (Parameter K_{AT})
- Die Mengen an Komplexbildner und damit das Verhältnis dessen Konzentration zur Gesamtschwermetallkonzentration in der Lösung (Parameter K_{KB})

8.2.1 Variation des Komplexbildners

Zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Komplexbildner wurden zunächst vier Trennversuche durchgeführt, aus denen der effektivste Komplexbildner für die anstehenden experimentellen Untersuchungen ermittelt wurde. Die ausgewählten Komplexbildner, die alle in der metallverarbeitenden Industrie bei Galvanikprozessen eingesetzt werden, waren Weinsäure (als Natrium-Tartrat), Citronensäure (als Natrium-Citrat), Nitrioltriessigsäure (NTA) und Gluconsäure (als Natrium-Gluconat).

Als Beispielsystem diente eine Lösung mit Kupfer- und Nickelionen in äquimolaren Konzentrationen. Die pH-Werte wurden zunächst mit pH=3 und pH=6 gewählt, beide Parameter K_{AT} und K_{KB} mit jeweils 0.5. Infolge geringer Komplexierungswirkung von Gluconsäure trat bei diesem Versuch eine Ausfällung von Kupferhydroxid auf. Für die Wiederholung des Versuchs wurden die pH-Werte auf 2 bzw. 5 korrigiert, um unterhalb des Fällungs-pH-Werts von 5.6 zu bleiben.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Versuchsparameter.

Tabelle 8.2: Versuchsparameter für die Trennversuche zur Wahl des Komplexbildners

Versuch	KB1	KB2	KB3	KB4
Komplexbildner	Natrium-Tartrat	Natrium-Citrat	NTA	Natrium-Gluconat
$c_0(KB)$	5 mmol/l	5 mmol/l	5 mmol/l	5 mmol/l
$c_0(CuCl_2)$	5 mmol/l	5 mmol/l	5 mmol/l	5 mmol/l
$c_0(NiCl_2)$	5 mmol/l	5 mmol/l	5 mmol/l	5 mmol/l
Harzmenge	7 g	7 g	7 g	7 g
Volumen Teillösung	1.5 L	1.5 L	1.5 L	1.5 L
pH-Werte	3/6	3/6	3/6	2/5
$K_{AT} ; K_{KB}$	0.5	0.5	0.5	0.5

Die Versuchsergebnisse sind in Abbildung 8.5 bis Abbildung 8.8 für jede Lösung getrennt dargestellt.

Beim Vergleich der Systeme läßt sich zunächst festhalten, daß im Versuch mit NTA als Komplexbildner praktisch keine signifikante An- oder Abreicherung der Komponenten zu beobachten ist. NTA ist ein sehr starker Komplexbildner, so daß schon im stark sauren Bereich eine vollständige Komplexierung der Schwermetalle erfolgt. Bei den betrachteten pH-Werten ergibt sich aufgrund des gleichen Komplexbildungsausmaßes beider Metalle somit kein Transport.

Die Verwendung der anderen drei Komplexbildner führt zu jeweils ähnlichen Trennverläufen. Kupfer wird in der Lösung mit höherem pH-Wert angereichert, Nickel in der Lösung mit niedrigerem pH-Wert. Entsprechend verringert sich die jeweilige Schwermetallkonzentration in der anderen Lösung. Die Nickel-Konzentration ändert sich ab dem 4. bis 5. Zyklus nicht mehr, abgesehen vom Versuch mit Citronensäure, wo sie wieder abnimmt. Die Kupferkonzentration nimmt hingegen in Lösung 1 kontinuierlich ab, in Lösung 2 entsprechend kontinuierlich zu. Beim Kupfer ist auch bei den letzten Zyklen noch eine Konzentrationsänderung zu erkennen.

Das Trennergebnis mit Gluconsäure als Komplexbildner ist deutlich schlechter als die Ergebnisse mit Wein- und Citronensäure. Dies liegt hauptsächlich in den relativ schlechten Komplexbildungseigenschaften der Gluconsäure begründet. Der Einfluß der von den anderen Versuchen abweichenden pH-Wert-Differenz dürfte nur gering sein.

In der folgenden Tabelle sind die erreichten Trenneffekte in Form der normierten Endkonzentrationen und deren Verhältnisse aufgelistet.

Tabelle 8.3: Trennergebnisse für das System Cu/Ni bei Variation des Komplexbildners

Komplexbildner	Natrium-Tartrat		Natrium-Citrat		NTA		Natrium-Gluconat	
	pH=3	pH=6	pH=3	pH=6	pH=3	pH=6	pH=2	pH=5
pH-Wert								
Kupfer, c/c ₀	0.27	1.64	0.26	1.83	0.97	0.96	0.84	1.16
Nickel, c/c ₀	1.41	0.58	1.34	0.60	0.94	1.00	1.17	0.61
Verhältnis	1 : 5.2	2.8 : 1	1 : 5.2	3.1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1.4	1.9 : 1

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß die beste Auftrennung mit Citronensäure als Komplexbildner erreicht wurde. Daher wurden die übrigen Versuchsreihen ausschließlich mit Citronensäure durchgeführt.

Die oben beschriebene Auftrennung des Gemischs (Anreicherung von Kupfer bei pH=6; Anreicherung von Nickel bei pH=3) kann durch die unterschiedliche Speciation der Metallionen in den beiden Teillösungen erklärt werden. Unter den vereinfachenden Annahmen, daß der Austauscher die Komponenten Kupfer und Nickel unselektiv aufnimmt bei gleichzeitiger Vernachlässigung der Beladung des Austauschers mit H⁺- und Na⁺-Ionen, ist im Gleichgewichtszustand das Verhältnis der Nickel- zur Kupferbeladung gleich dem Verhältnis der Konzentration freier Nickelionen zur Konzentration freier Kupferionen.

$$\frac{q_{\text{Ni}}}{q_{\text{Cu}}} = \frac{c(\text{Ni}^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+})} = \gamma(\text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}) \quad \text{Gleichung (8.1)}$$

Zu Versuchsbeginn liegt bei einer Kupfer- und Nickelkonzentration von jeweils 5 mmol/l entsprechend der Speciationsberechnung (vgl. Abbildung 8.1) ein Konzentrationsverhältnis freier, unkomplexierter Nickel- zu Kupferionen von 1.4 bei pH=3 in Lösung 1 und von über 40 bei pH=6 in Lösung 2 vor.

Hieraus ist ersichtlich, daß in Lösung 2 mit pH=6 bezogen auf das freie Kupfer mehr freies Nickel enthalten ist, als in Lösung 1 bei pH=3. Während des parametrischen Pumpens ergibt sich somit ein Transport von Kupferionen von Lösung 1 in Lösung 2 sowie ein Transport von Nickelionen in umgekehrter Richtung. Mit dieser einfachen Vorstellung kann der Trenneffekt aufgrund der Speciation der Metallionen qualitativ erklärt werden. Diese Erklärung reicht indes nur für eine ungefähre Vorhersage des Trennergebnisses aus, da der Einfluß der Beladung mit Na⁺-Ionen sowie der zumindest schwache Selektivitätseinfluß des Austauschers nicht berücksichtigt werden können.

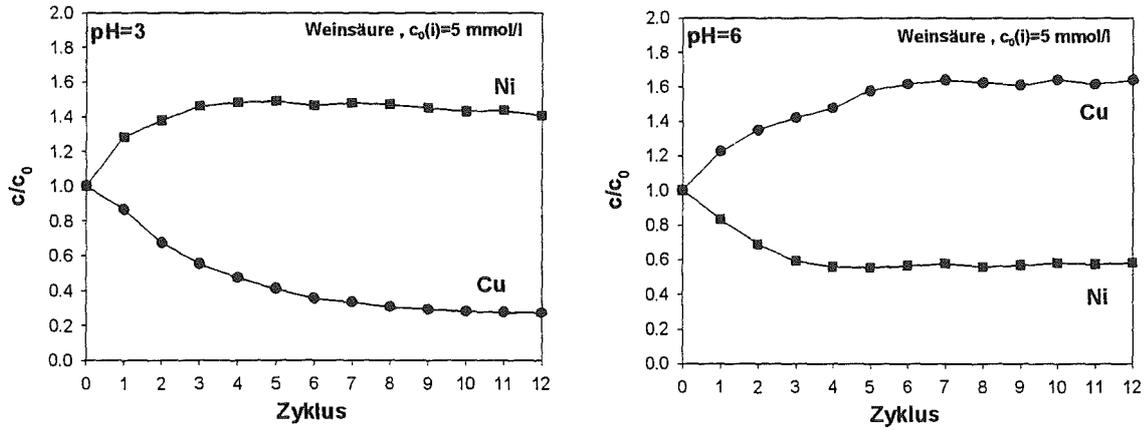


Abbildung 8.5: Trennversuch mit Weinsäure: $c_0(\text{Cu}) = c_0(\text{Ni}) = c_0(\text{Tartrat}) = 5$ mmol/l

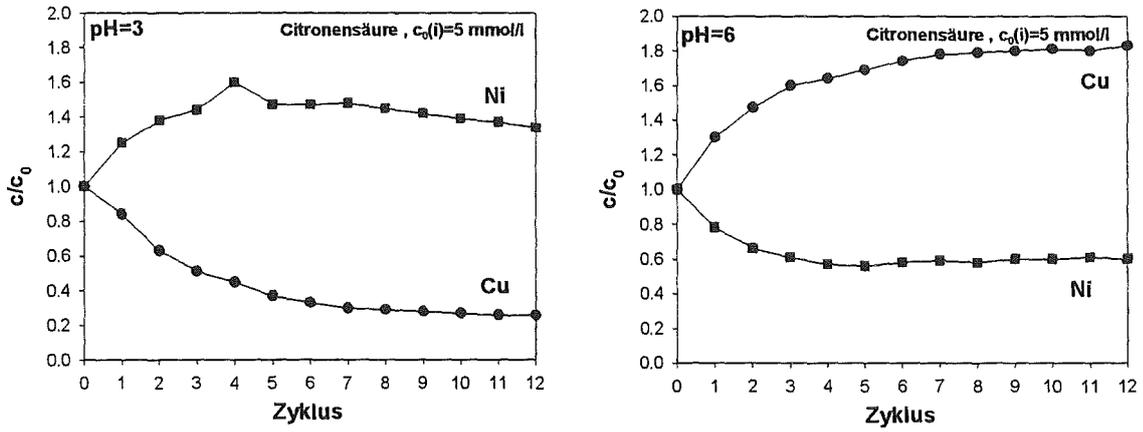


Abbildung 8.6: Trennversuch mit Citronensäure: $c_0(\text{Cu}) = c_0(\text{Ni}) = c_0(\text{Citrat}) = 5$ mmol/l

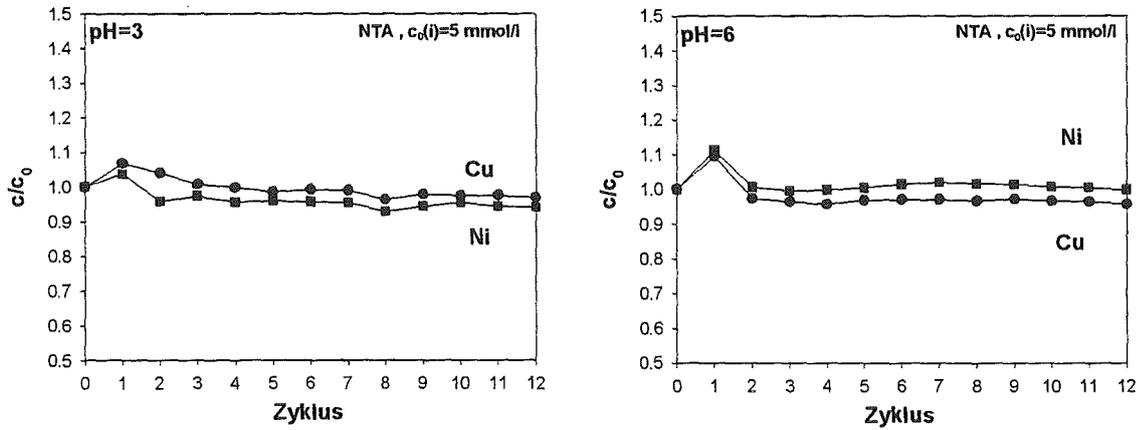


Abbildung 8.7: Trennversuch mit NTA: $c_0(\text{Cu}) = c_0(\text{Ni}) = c_0(\text{NTA}) = 5$ mmol/l

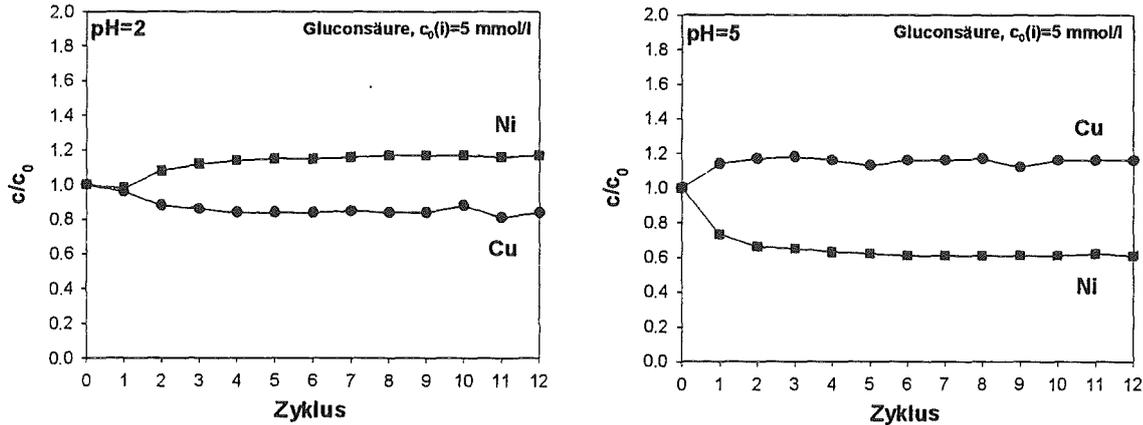


Abbildung 8.8: Trennversuch mit Gluconsäure: $c_0(\text{Cu}) = c_0(\text{Ni}) = c_0(\text{Gluconsäure}) = 5 \text{ mmol/l}$

8.2.2 Variation der pH-Wert-Differenz

Hauptergebnis der Speciationsberechnungen war die Festlegung günstiger pH-Werte, die für die Trennung zweiwertiger Schwermetalle pH=3 und pH=6 ergab. Zur Überprüfung dieser Schlußfolgerung wurde der Einfluß der verwendeten pH-Wert-Differenz auf das Trennergebnis anhand der äquimolaren Systeme Kupfer-Nickel-Citronensäure sowie Nickel-Cadmium-Citronensäure untersucht. Die Parameter K_{AT} - bzw. K_{KB} waren bei allen Versuchen gleich. In Abbildung 8.9 und Abbildung 8.10 sind die Ergebnisse der Trennversuche wieder in Form der dimensionslosen Konzentrationsverläufe gegen die Zahl der Zyklen dargestellt.

Tabelle 8.4: Versuchparameter für die Trennversuche zur Wahl des Komplexbildners

Versuch	Cu/Ni ; Ni/Cd	Cu/Ni ; Ni/Cd	Cu/Ni ; Ni/Cd
$c_0(\text{Citrat})$	5 mmol/l	5 mmol/l	5 mmol/l
$c_0(\text{MeCl}_2)$	5 mmol/l	5 mmol/l	5 mmol/l
Harzmenge	7 g	7 g	7 g
Volumen Teillösung	1.5 L	1.5 L	1.5 L
pH-Werte	3/6	2/6	3/5
K_{AT} ; K_{KB}	0.5	0.5	0.5

Für die Trennung von Kupfer und Nickel zeigen sich nur geringe Unterschiede für die Versuche mit den pH-Wert-Differenzen 2/6 und 3/6. In Lösung 1 mit dem niedrigeren pH-Wert sind beide Konzentrationsverläufe sowohl für Kupfer als auch für Nickel fast identisch, in Lösung 2 mit pH=6 wird bei pH 2/6 eine etwas größere Nickelanreicherung erreicht, während die Ergebnisse für Kupfer ähnlich sind.

Ausnahme bilden die Konzentrationsverläufe im Fall der pH-Wert-Differenz 3/5. Hier konnte nach Ende des 3. Zyklus eine Ausfällung beobachtet werden, die aber vermutlich nicht auf reine Hydroxide zurückgeführt werden kann, sondern auf die Bildung nichtionischer Kupfer-Hydroxo-Citrat-Misch-Komplexe. Wird Abbildung 8.1 herangezogen, so ergibt sich bei pH=5 ein Maximum des Anteils der Species Cu_2OHCit mit etwa 25%. Deren Löslichkeitsprodukt ist naturgemäß kleiner als das einer ionischen Species, so daß mit großer Wahrscheinlichkeit das Auftreten dieser Species die Ursache für die Ausfällung ist. Zur Versuchsfortsetzung wurde angesäuert, der Rückstand gelöst und anschließend der Lösungs-pH-Wert wieder unter NaOH-Zusatz auf pH=5 eingestellt. Die nachfolgend beobachtbare Umkehrung des Trennverlaufs mit Anreicherung von Nickel bei pH=6 und Abreicherung bei pH=3 läßt sich somit auf die erhöhten Konzentrationen von Natrium-Ionen zurückführen, die nun den Großteil der Austauschplätze besetzen und Nickel verdrängen. Der Kupferverlauf bleibt hingegen unbeeinflusst.

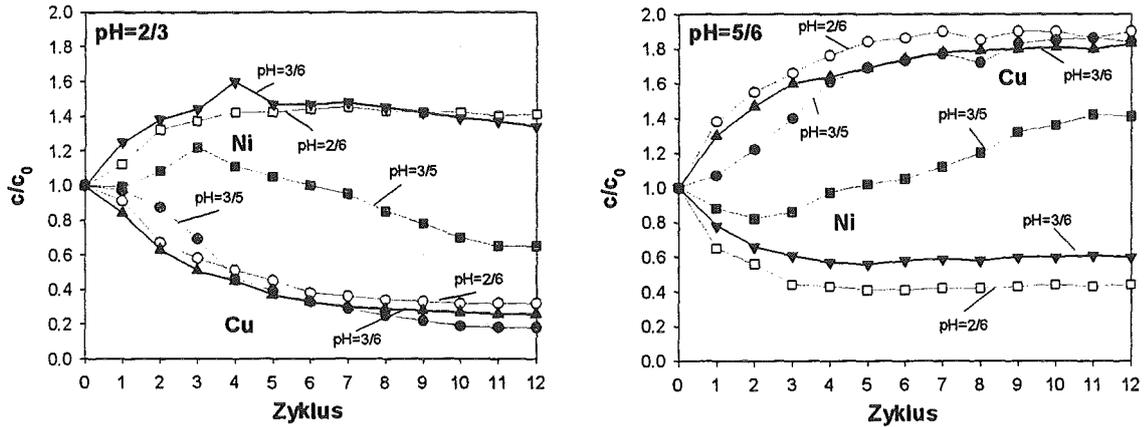


Abbildung 8.9: Trennversuch zur pH-Wert-Differenz: $c_0(\text{Cu}) = c_0(\text{Ni}) = c_0(\text{Citrat}) = 5 \text{ mmol/l}$

Die Betrachtung des Systems Nickel/Cadmium/Citronensäure liefert ähnliche Resultate. Der Trennverlauf ist aber umgekehrt, da Nickel als stärker komplexierte Komponente in Lösung 2 mit dem höheren pH-Wert angereichert wird, während der Transport von Cadmium in die Lösung 1 des geringeren pH-Werts erfolgt. Generell ist das Trennverhältnis schlechter als bei der Kupfer/Nickel-Trennung, die Unterschiede bei den Ergebnissen für die pH-Wert-Differenzen aber ebenso. Die Verläufe der Cadmiumkonzentration für die Versuche mit den pH-Werten 3/6 und 3/5 sind nahezu identisch, die Nickel-Ergebnisse zeigen hingegen etwas bessere Resultate bei Anwendung der Differenz 3/6. Die Wahl der pH-Wert-Differenz von 2/6 bringt für Cadmium in den jeweiligen Lösungen die eindeutig besten An- und Abreicherungen, die Ergebnisse für Nickel unterscheiden sich aber nur wenig von denen der anderen beiden Trennversuche und sind etwas schlechter gegenüber dem Trennversuch mit der Differenz 3/6.

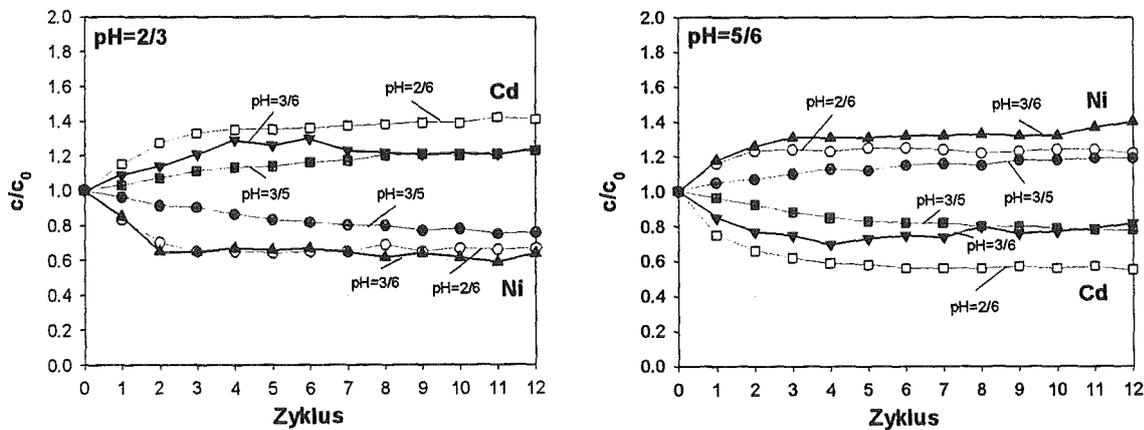


Abbildung 8.10: Trennversuche zur pH-Wert-Differenz: $c_0(\text{Ni}) = c_0(\text{Cd}) = c_0(\text{Citrat}) = 5 \text{ mmol/l}$

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß in beiden Systemen die pH-Werte 3/5 die schlechtesten Trennergebnisse liefern, während die Einstellung von 2/6 anstelle 3/6 praktisch keine Verbesserung erbringt. Insofern wurden die pH-Werte 3/6 für weitere Trennversuche gewählt.

Im direkten Vergleich der Cu/Ni-Trennung gegenüber der Ni/Cd-Trennung zeigt sich, daß die starke Komplexbildung des Kupfers im Vergleich zu den anderen Schwermetallen zu besseren Trennergebnissen führt. Zur Veranschaulichung sind in der folgenden Tabelle die Endkonzentrationsverhältnisse aller sechs betrachteten Versuche aufgeführt.

Tabelle 8.5: Trennergebnisse für die Systeme Cu/Ni und Ni/Cd bei verschiedenen pH-Werten

pH-Werte	2 / 6		3 / 6		3 / 5	
	pH=2	pH=6	pH=3	pH=6	pH=3	pH=5
Cu, c/c ₀	0.32	1.86	0.26	1.83	0.18	1.84
Ni, c/c ₀	1.34	0.46	1.34	0.60	0.65	1.41
Ni, c/c ₀	0.67	1.22	0.64	1.40	0.76	1.23
Cd, c/c ₀	1.41	0.55	1.24	0.82	1.19	0.78

8.2.3 Variation der Harzmenge

Der Einfluß der Harzmenge wird über den Parameter K_{AT} erfaßt, der das Verhältnis der Austauschermenge in Form der Kapazität auf die Gesamtschwermetallionenäquivalente in der Teillösung bezieht. Für die Versuche wurden die pH-Werte 3/6 und die Anfangskonzentrationen der beteiligten Komponenten mit 5 mmol/l gewählt. Als Beispiele dienten wieder die Systeme Kupfer/Nickel/Citronensäure sowie Nickel/Cadmium/Citronensäure.

Tabelle 8.6: Versuchsparameter für die Trennversuche zur Wahl des Parameters K_{AT}

Versuch	Cu/Ni ; Ni/Cd	Cu/Ni ; Ni/Cd	Cu/Ni ; Ni/Cd
c ₀ (Citrat)	5 mmol/l	5 mmol/l	5 mmol/l
c ₀ (MeCl ₂)	5 mmol/l	5 mmol/l	5 mmol/l
Harzmenge	3.5 g	7 g	10.5 g
K_{AT}	0.25	0.5	1.0
Volumen Teillösung	1.5 L	1.5 L	1.125 L
pH-Werte	3/6	3/6	3/6
K_{KB}	0.5	0.5	0.5

Der Einfluß der Harzmenge auf den Trennprozeß in Form des Parameters K_{AT} läßt sich durch die unterschiedlich starke Konzentrationsabnahme bei der Beladung des Austauschers während des Vorlaufs feststellen, wie die in Abbildung 8.11 und Abbildung 8.12 dokumentierten Konzentrationsverläufe zeigen.

Für $K_{AT}=0.25$ kann der Austauscher theoretisch 25% der in der Lösung vorhandenen Ionen aufnehmen. Für das System Kupfer-Nickel zeigt sich, daß die Konzentrationen im ersten Vorlaufzyklus in Lösung 1 (pH=3) um durchschnittlich 24% verringert werden, für das System Nickel-Cadmium dagegen nur um etwa 6%. Erst im ersten Vorlaufzyklus von Lösung 2 (pH=6) werden die Konzentrationen weiter um etwa 25% verringert. Bei $K_{AT}=0.5$, einem theoretischen Aufnahmevermögen von 50% der Ionen entsprechend, gehen die Konzentrationen bei beiden Systemen um etwa 45% zurück. Bei $K_{AT}=1.0$ schließlich werden die Konzentrationen beim System Cu/Ni um ca. 80% verringert, beim System Ni/Cd dagegen nur um durchschnittlich 20%. Die weitere Beladung des Austauschers erfolgt erst im nächsten Vorlaufzyklus mit Lösung 2, bei der die Konzentration von Cadmium um 80% verringert wird, von Nickel aufgrund dessen Komplexbildung allerdings nur um 7%. Die Vorbeladung des Austauschers beim Ni/Cd-System ist somit weniger aussagekräftig als beim Cu/Ni-System.

Die Differenz zwischen der theoretischen Aufnahmekapazität des Austauschers und der tatsächlich aufgenommenen Ionenmenge nimmt somit mit steigendem K_{AT} zu, die relative Beladung des Austauschers dementsprechend ab. Darüber hinaus zeigt sich am weiteren Konzentrationsverlauf während des Vorlaufs in Lösung 2 mit pH=6, daß die Kupfer-Anreicherung und die Nickel-Abnahme mit steigendem K_{AT} zunehmen. Die gleiche Tendenz ergibt

sich auch aus den Ergebnissen der Nickel-Cadmium-Trennungen. Die Nickel-Anreicherung in Lösung 2 sowie die Cadmium-Abreicherung in Lösung 1 nehmen mit größerem K_{AT} ebenfalls zu.

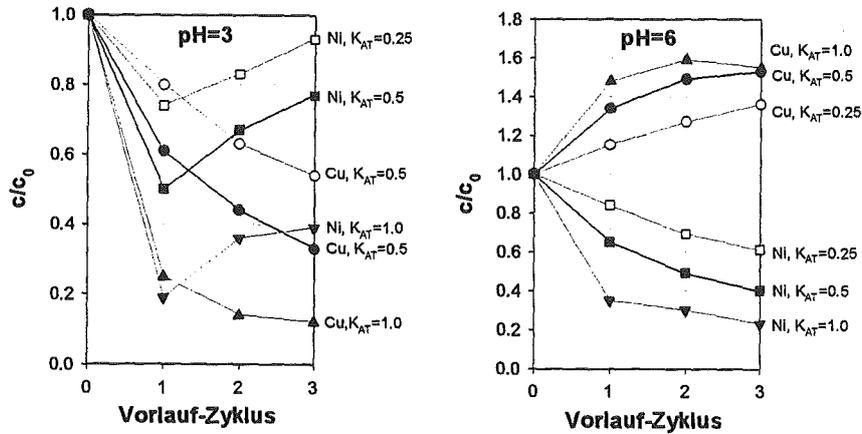


Abbildung 8.11: Konditionierungsvorläufe der Trennversuche zum Einfluß der Harzmenge, $c_0(\text{Cu}) = c_0(\text{Ni}) = c_0(\text{Citrat}) = 5 \text{ mmol/l}$

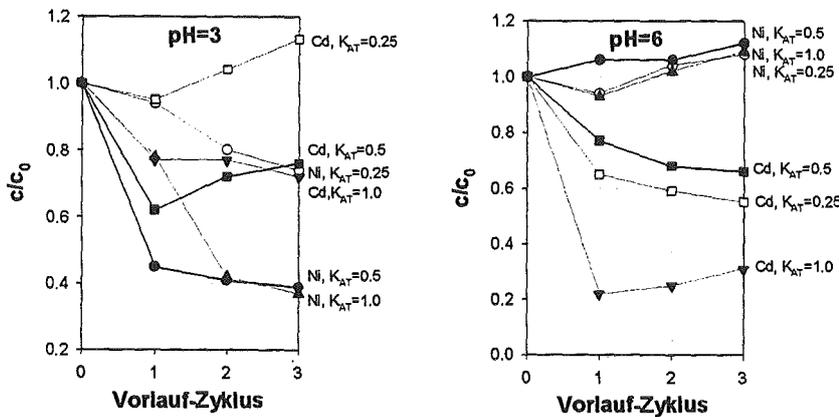


Abbildung 8.12: Konditionierungsvorläufe der Trennversuche zum Einfluß der Harzmenge, $c_0(\text{Ni}) = c_0(\text{Cd}) = c_0(\text{Citrat}) = 5 \text{ mmol/l}$

Die Ergebnisse der eigentlichen Trennversuche in Form der relativen Endkonzentrationen sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben, die Trennverläufe in Abbildung 8.13 und 8.14.

Tabelle 8.7: Trennergebnisse für die Systeme Cu/Ni und Ni/Cd bei verschiedenen K_{AT} -Werten

K_{AT}	0.25		0.50		1.00	
	pH=3	pH=6	pH=3	pH=6	pH=3	pH=6
Cu, c/c_0	0.31	1.67	0.26	1.83	0.24	1.81
Ni, c/c_0	1.39	0.56	1.34	0.60	1.14	0.54
Ni, c/c_0	0.75	1.36	0.65	1.38	0.71	1.36
Cd, c/c_0	1.36	0.82	1.26	0.81	1.19	0.82

Anhand der Trennergebnisse beider Systeme lassen sich folgende Beobachtungen festhalten.

- Beim System Cu/Ni unterscheiden sich die Kupfer-Endkonzentrationen für $K_{AT}=1.0$ und $K_{AT}=0.5$ kaum, für $K_{AT}=0.25$ fällt die An- bzw. Abreicherung etwas geringer aus.
- Beim System Ni/Cd unterscheiden sich die Endkonzentrationen in Lösung 2 für alle Werte von K_{AT} praktisch nicht. In Lösung 1 nimmt die Cadmiumanreicherung mit steigendem K_{AT} ab, die Nickelabreicherung ist aber etwa konstant.
- Mit zunehmendem K_{AT} werden weniger Zyklen benötigt, um beim System Cu/Ni die Kupfer-Endkonzentration und beim System Ni/Cd die Nickel-Endkonzentrationen zu erreichen.

- Beim System Cu/Ni werden die Nickel-Endkonzentrationen in Lösung 2 mit zunehmendem K_{AT} in weniger Zyklen erreicht. In Lösung 1 ist diese Tendenz nur für $K_{AT}=0.5$ und $K_{AT}=0.25$ erkennbar. Der gleiche Effekt läßt sich beim System Ni/Cd für den Verlauf der Cadmium-Konzentration beobachten.
- Für $K_{AT}=1.0$ sind beim System Cu/Ni die Nickelanreicherungen in Lösung 1 deutlich geringer als bei Verwendung kleinerer Harzmengen. Für das System Ni/Cd ergibt sich der gleiche Effekt für das Cadmium.

Die Trennverläufe zeigen, daß der Einfluß von K_{AT} auf das Endgleichgewicht zwischen dem Austauscher und den beiden Teillösungen nur sehr gering ist. Andere mögliche Einflußgrößen auf das Endgleichgewicht wie die Vorbeladung des Austauschers nach dem Vorlauf haben keinen Einfluß. Die Lage des Endgleichgewichts hängt demnach hauptsächlich von der Komplexierung der Schwermetallionen ab, die für beide Systeme bei allen Versuchsreihen gleich ist.

Beim System Cu/Ni wird bei $K_{AT}=0.25$ die Kupferendkonzentration in Lösung 2 nicht erreicht, was vermutlich auf die geringe Austauschermenge zurückzuführen ist, welche die zugehörige Ionenmenge in nur 12 Zyklen nicht von einer Lösung in die andere transportieren kann. Mit größeren Austauschermengen wird das Endgleichgewicht hingegen schneller erreicht, da aufgrund der größeren Gesamtkapazität mehr Ionen pro Zyklus von einem in den anderen Behälter transportiert werden können.

Beim System Ni/Cd wird das Endgleichgewicht in Lösung 2 hingegen bei allen drei Versuchen erreicht, wobei wie beim Cu/Ni-System das Erreichen der Endkonzentrationen mit größeren Austauschermengen schneller erfolgt.

Der Verlauf der Nickelkonzentrationen in Lösung 2 des Cu/Ni-Systems bzw. Cadmiumkonzentration des Ni/Cd-Systems bestätigt diese Tendenz. Je größer K_{AT} , desto weniger Zyklen sind zum Erreichen des Endgleichgewichts erforderlich. Die Nickel- bzw. Cadmiumendkonzentrationen sind für alle drei K_{AT} -Werte nahezu identisch, die Lage des Endgleichgewichts wird also von K_{AT} nur wenig beeinflusst. Beim System Cu/Ni wird auch für $K_{AT}=0.25$ das Endgleichgewicht erreicht, da die Nickelanreicherung geringer ist als die von Kupfer. Der Austauscher muß somit nur eine relativ geringe Ionenmenge transportieren, wofür 12 Zyklen ausreichen. In Lösung 1 bei $\text{pH}=3$ führt die K_{AT} -Erhöhung ebenfalls zu weniger Zyklen zum Erreichen des Endgleichgewichts. Gleiches gilt auch für das Ni/Cd-System.

Eine Ausnahme bildet der Konzentrationsverlauf bei $K_{AT}=1.0$, der deutlich geringere Anreicherungen von Ni beim System Cu/Ni bzw. von Cd beim System Ni/Cd erbringt. Das betreffende Schwermetall wird in diesem Fall auf dem Austauscher angereichert, da während des Vorlaufs vermutlich nicht genügend Metallionen aufgenommen wurden. Zu Beginn des Hauptlaufs sind dann noch nicht ausreichend viele Austauscherplätze mit Ni bzw. Cd besetzt, so daß während des ersten Halbzyklus des Hauptlaufs weitere Ionen sorbiert werden.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zeigen, daß ein K_{AT} -Wert von 0.5 für die Trennung optimal ist. Unter Voraussetzung ausreichender Vorbeladung ist das Endgleichgewicht relativ unabhängig vom K_{AT} -Wert, wird aber mit steigendem K_{AT} schneller erreicht. Für K_{AT} -Werte größer 0.5 muß allerdings wieder eine Verschlechterung des Trenneffekts in Kauf genommen werden, da mit steigenden Harzmengen mehr Austauscherplätze zur Verfügung stehen, woraus Abreicherungen der Metallionen ohne Transport in die andere Lösung resultieren könnten. Es ist daher sinnvoll, die Harzmenge auf den betrachteten Bereich um $K_{AT}=0.5$ zu beschränken.

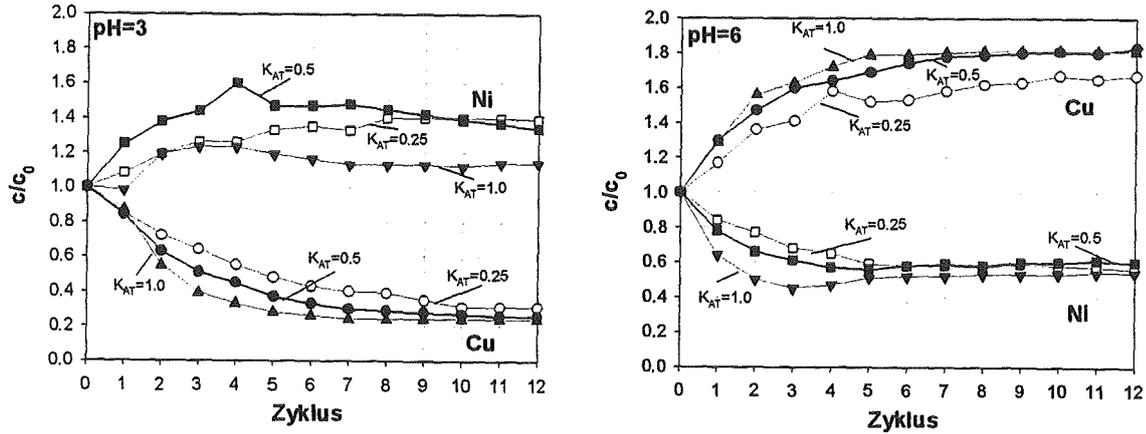


Abbildung 8.13: Trennversuche zum Einfluß der Harzmenge: $c_0(\text{Cu}) = c_0(\text{Ni}) = c_0(\text{Citrat}) = 5 \text{ mmol/l}$

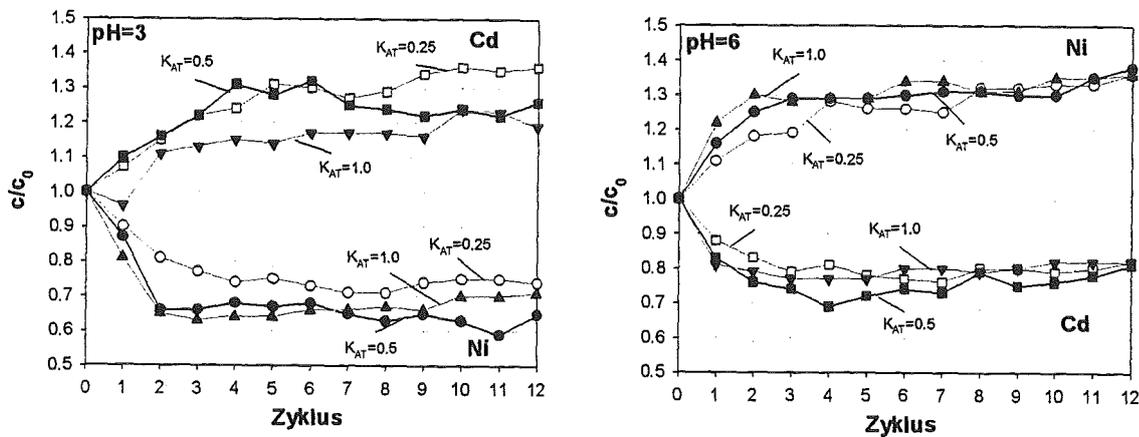


Abbildung 8.14: Trennversuche zum Einfluß der Harzmenge: $c_0(\text{Ni}) = c_0(\text{Cd}) = c_0(\text{Citrat}) = 5 \text{ mmol/l}$

8.2.4 Variation der Komplexbildnermenge

Der Einfluß der Komplexbildnermenge und damit des Ausmaßes der Schwermetallkomplexierung auf das Trennergebnis ist von erheblicher Bedeutung. Im vorliegenden Abschnitt wurde dazu die Konzentration der Citronensäure variiert, um die Auswirkung unterschiedlicher Komplexbildnermengen auf den Trennverlauf beurteilen zu können. Die Quantifizierung wird über den Parameter K_{KB} vorgenommen, der die Komplexbildnermenge auf die Gesamtschwermetallmenge bezieht. Als Beispiele wurden wiederum die beiden Systeme Kupfer/Nickel/Citronensäure und Nickel/Cadmium/Citronensäure herangezogen. Die entsprechenden Versuchsparameter sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

Tabelle 8.8: Versuchsparameter für die Trennversuche zur Wahl des Parameters K_{KB}

Versuch	Cu/Ni ; Ni/Cd	Cu/Ni ; Ni/Cd	Cu/Ni ; Ni/Cd
$c_0(\text{Citrat})$	5 mmol/l	5 mmol/l	5 mmol/l
$c_0(\text{MeCl}_2)$	2.5 mmol/l	5 mmol/l	10 mmol/l
K_{KB}	0.25	0.5	1.0
Harzmenge	7 g	7 g	7 g
K_{AT}	0.5	0.5	0.5
Volumen Teillösung	1.5 L	1.5 L	1.5 L
pH-Werte	3/6	3/6	3/6

Die erreichten Endkonzentrationen beider Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt, die Trennverläufe in der üblichen Weise am Abschnittende dargestellt.

Tabelle 8.9: Trennergebnisse für die Systeme Cu/Ni und Ni/Cd bei verschiedenen K_{KB} -Werten

K_{KB}	0.25		0.50		1.00	
	pH=3	pH=6	pH=3	pH=6	pH=3	pH=6
Cu, c/c_0	0.77	1.22	0.26	1.83	0.10	1.87
Ni, c/c_0	1.24	0.73	1.34	0.60	0.91	0.80
Ni, c/c_0	0.92	1.08	0.68	1.20	0.23	1.86
Cd, c/c_0	1.18	0.91	1.28	0.75	1.23	0.74

Der Trennversuch mit Kupfer und Nickel bei $K_{KB}=0.25$ konnte nicht vollständig durchgeführt werden, da bereits nach dem vierten Zyklus Cu als Hydroxid ausfiel. Die verwendete Komplexbildnermenge reichte somit nicht aus, um alle Schwermetalle bei pH=6 in Lösung zu halten. Es muß daher festgehalten werden, daß die Komplexbildnermenge in der zu trennenden Lösung so hoch sein muß, daß keine Fällungen auftreten können.

Werden zunächst alle Trennverläufe undifferenziert betrachtet, so zeigen die Konzentrationsverläufe beider Metalle eine typische Tendenz: Je höher die Komplexbildnermenge im System, desto größer ist die An- bzw. Abreicherung der Komponenten und dementsprechend die erreichten Endkonzentrationen. Die Auftrennung wird somit effektiver.

Einige Einschränkungen müssen jedoch hingenommen werden. Für das System Cu/Ni gilt die obige Aussage nur für einen bestimmten Bereich des Parameters K_{KB} . Zwei Grenzfälle müssen berücksichtigt werden: Ist einerseits die Komplexbildnermenge zu gering, so besteht die Gefahr von Fällungen, wie das Kupfer-Beispiel gezeigt hat. Ist hingegen die Komplexbildnermenge zu groß, zeigt sich ein Phänomen, das anhand des Nickel-Konzentrationsverlaufs bei $K_{KB}=1.0$ zu erkennen ist. In diesem Fall wurde der Nickelgehalt in beiden Teillösungen verringert und Nickel reicherte sich somit auf dem Austauscher an. Zu erklären ist dieser Effekt über die hohe Komplexbildnerkonzentration. Kupfer wird schon bei $K_{KB}=0.5$ bei pH=6 fast vollständig komplexiert, da die Nickel-Komplexe weit weniger stabil sind und somit bei pH=6 wieder überwiegend freie Nickelionen vorliegen (vgl. Abschnitt 8.1.1.1). Bei $K_{KB}=1.0$ reicht die Komplexbildnermenge aus, um auch Nickel beim hohen pH-Wert fast völlig zu komplexieren. Da demzufolge bei pH=6 nur sehr wenig freies Nickel vorliegt und praktisch kein freies Kupfer, reicht die Nickel-Menge zur Belegung der zur Verfügung stehenden Austauscherplätze nicht mehr aus. Nickel wird somit in der anderen Teillösung nicht abgegeben, sondern weitere Nickelionen zur Beladung des Austauschers aufgenommen und keine Trennung erreicht.

Der Trennversuch mit Nickel und Cadmium bestätigt hingegen die anfangs aufgestellte These, daß die Verwendung größer Komplexbildnermengen zu einer Verbesserung des Trennergebnisses führt. Bei diesem System gilt die Aussage zumindest für Nickel ohne Einschränkung. Das Ausmaß des Nickeltransports von Lösung 1 nach Lösung 2 ist mit zunehmendem K_{KB} deutlich größer. Bei Cadmium ist hingegen nur im Vergleich der Trennverläufe für $K_{KB}=0.25$ bzw. 0.5 eine Verbesserung zu erkennen, weitere Erhöhung der Komplexbildnermenge führt zu keiner verbesserten Trennleistung.

Zusammenfassend läßt sich somit festhalten, daß die Auftrennung der Systeme beim parametrischen Pumpen mit zunehmendem K_{KB} -Wert verbessert werden kann, wobei dieser Variation systemspezifisch Grenzen gesetzt sind. Beim Cu/Ni-System ist die Trennung mit einem K_{KB} -Wert von 0.5 am effektivsten, beim Ni/Cd-System bezogen auf Nickel mit $K_{KB}=1.0$, während für den Cadmium-Transport der Wert 0.5 ausreicht. Um somit physikalische Effekte wie das Fällungsproblem einerseits und eine zu starke Komplexbildnerkonzentration andererseits zu vermeiden, ist als Kompromiß der Wert $K_{KB}=0.5$ anzusetzen, der für die weiteren Experimente als Basis gewählt

wurde. Für den speziellen Einzelfall ist aber darauf hinzuweisen, daß eine Erhöhung der Komplexbildnerkonzentration verbesserte Trennleistungen erbringen kann, wie die Auftrennung des Ni/Cd-Systems gezeigt hat.

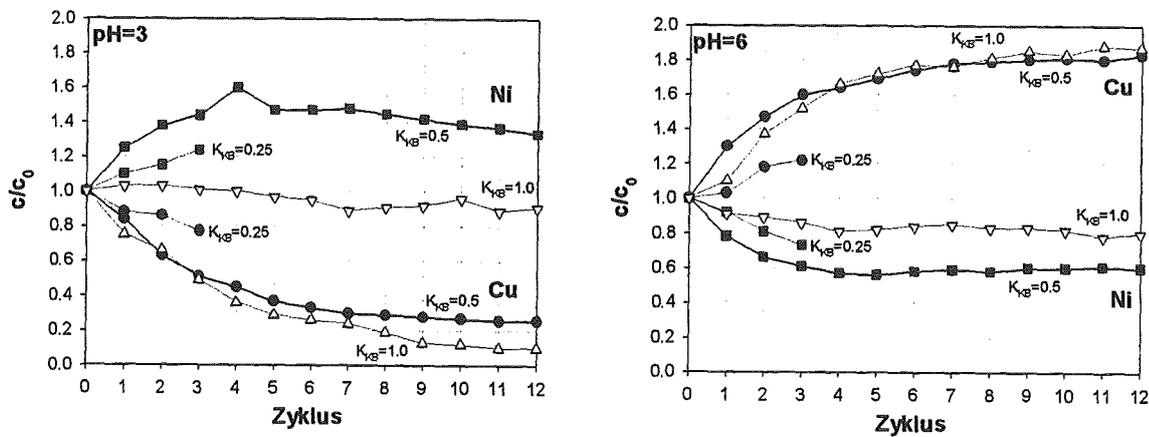


Abbildung 8.15: Trennversuch zum Einfluß der Komplexbildnermenge; $c_0(\text{Cu}) = c_0(\text{Ni}) = 5 \text{ mmol/l}$

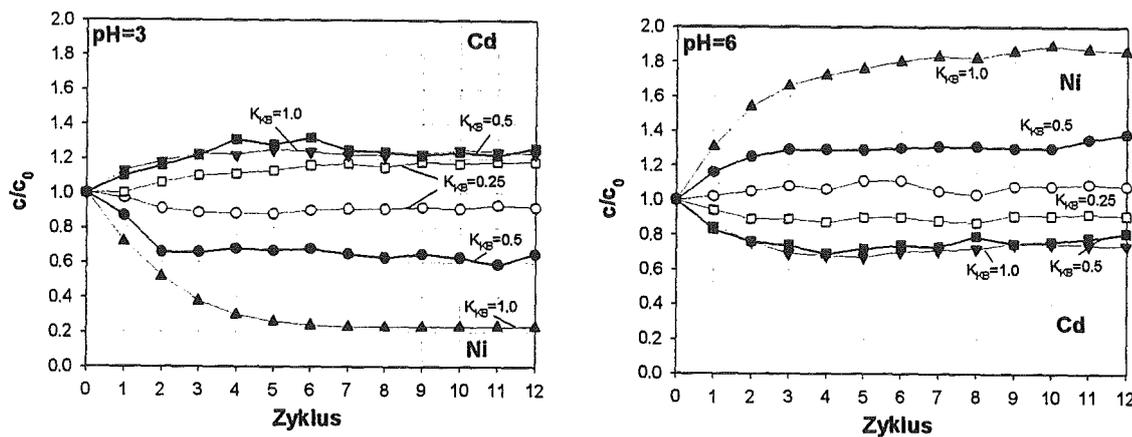


Abbildung 8.16: Trennversuch zum Einfluß der Komplexbildnermenge; $c_0(\text{Ni}) = c_0(\text{Cd}) = 5 \text{ mmol/l}$

8.3 Trennung binärer Systeme im Labormaßstab

Auf der Grundlage der bisher untersuchten Einflußgrößen Komplexbildnerwahl, pH-Wert-Differenz, notwendige Harzmenge (K_{AT} -Wert) und Komplexbildnermenge (K_{KB} -Wert) ergaben sich optimale Werte für die Durchführung der Trennversuche. Im nachstehenden Kapitel ist dargestellt, in wieweit sich auf der Basis dieser Parameterwerte binäre und ternäre Schwermetallsysteme auftrennen lassen. Im Einzelfall wurden exemplarisch weitere Trennstufen simuliert, um zu überprüfen, ob vollständige Auftrennungen zu erzielen sind.

8.3.1 Äquimolare Gemische zweiwertiger Metalle

Die Trennung binärer Systeme wird zunächst für zweiwertige Schwermetalle diskutiert, wobei die Komponenten in äquimolaren Konzentrationen eingesetzt wurden. Aufgrund der besonderen Komplexbildungseigenschaften von Kupfer wird zwischen Kupfer-Systemen einerseits und sonstigen Systemen mit und ohne Nickel unterschieden. Entsprechend den Ergebnissen des letzten Abschnitts wurden die Versuchsparameter wie folgt gewählt:

Tabelle 8.10: Experimentelle Parameter für die nachfolgenden Trennversuche

$c_0(\text{KB})$	$c_0(\text{Me}^{2+})$	pH-Werte	K_{KB} bzw. K_{AT}	Teilvolumen
5 mmol/l	5 mmol/l	3/6	0.5	1.5 L

8.3.1.1 Binäre Systeme mit Kupfer

Die folgende Tabelle gibt Auskunft über die Trennergebnisse der untersuchten binären Systeme mit Kupfer. Da die Trennungen prinzipiell sehr ähnlich verlaufen, ist in der nächsten Abbildung am Abschnitende exemplarisch nur das Versuchsergebnis für den Cu/Zn-Trennversuch dargestellt. Die übrigen drei Versuchsergebnisse befinden sich in Abschnitt 11.9 des Anhangs.

Tabelle 8.11: Trennergebnisse von binären Systemen zweiwertiger Schwermetalle mit Kupfer

System	Cu/Ni		Cu/Zn		Cu/Cd		Cu/Co	
	pH=3	pH=6	pH=3	pH=6	pH=3	pH=6	pH=3	pH=6
Cu, c/c_0	0.26	1.83	0.32	1.53	0.36	1.55	0.39	1.55
Me, c/c_0	1.34	0.60	1.26	0.45	1.24	0.60	1.31	0.67
$c(\text{Cu})/c(\text{Me})$	1 : 5.2	5.2 : 1	1 : 3.9	3.4 : 1	1 : 3.4	2.6 : 1	3.4 : 1	1 : 2.3

Werden zunächst die Trennverläufe betrachtet, so zeigte sich in Lösung 2 mit pH=6 eine Anreicherung von Kupfer mit gleichzeitiger Abreicherung der zweiten Komponente, während in Lösung 1 der entgegengesetzte Vorgang zu beobachten ist. Ursache ist die starke Komplexierung von Kupfer beim hohen pH-Wert, was zu fast ausschließlich freien Ionen der anderen Komponente bei pH=6 führt. Hieraus resultierte bei allen vier Systemen ein ausgesprochen guter Trenneffekt mit Konzentrationsverhältnissen von etwa 2.5-5 : 1 in beiden Lösungen. Das System mit Nickel zeigte dabei die größte Auftrennung, das System mit Cobalt die geringste.

Mit den Speciationsberechnungen war gezeigt worden, daß in der Reihenfolge Cadmium vor Zink, Cobalt und Nickel die Neigung zur Citratkomplexbildung im betrachteten System mit Kupfer zunimmt. Daher wäre die stärkste Auftrennung beim Cu/Cd-System zu erwarten, während sie beim Cu/Ni-System am wenigsten ausgeprägt wäre. Dieser Effekt zeigte sich jedoch nicht, da die Komplexierungsunterschiede bei diesen Metallen zu gering sind. Die An- bzw. Abreicherungen waren aber so bemerkenswert, daß sich eine zweite Trennstufe zur vollständigen Auftrennung der Systeme anbot. Eine Simulation auf der Grundlage der Endkonzentrationsverhältnisse ist einem späteren Abschnitt dargestellt.

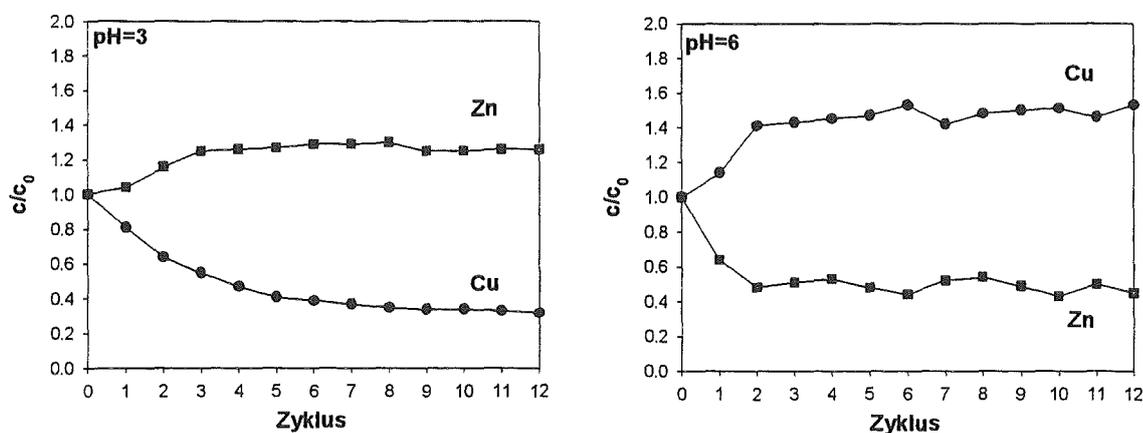


Abbildung 8.17: Trennverlauf beim binären äquimolaren System Cu/Zn/Citronensäure

8.3.1.2 Binäre Systeme mit Nickel

Die Ergebnisse äquimolarer binärer Trennversuche mit Nickel sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. Da die Trennungen prinzipiell sehr ähnlich verlaufen, ist in der nächsten Abbildung exemplarisch nur das Versuchsergebnis für Ni/Cd in der bekannten Weise dargestellt. Die Trennverläufe von Ni/Zn bzw. Ni/Co befinden sich in Abschnitt 11.9 des Anhangs.

Tabelle 8.12: Trennergebnisse von binären Systemen zweiwertiger Schwermetalle mit Nickel

System	Ni/Zn		Ni/Co		Ni/Cd		Ni/Cu	
	pH=3	pH=6	pH=3	pH=6	pH=3	pH=6	pH=3	pH=6
Ni, c/c_0	0.84	1.13	0.83	1.16	0.68	1.20	1.34	0.60
Me, c/c_0	1.06	0.93	1.07	0.99	1.28	0.75	0.26	1.83
$c(\text{Ni})/c(\text{Me})$	1 : 1.2	1.2 : 1	1 : 1.3	1.2 : 1	1 : 1.9	1.6 : 1	5.2 : 1	1 : 5.2

Grundsätzlich zeigt sich hier wieder die Sonderstellung von Kupfer. Bei diesem Trennversuch reicherte sich Nickel in Lösung 1 mit dem geringeren pH-Wert an. Gegenüber den anderen drei Schwermetallen Zink, Cadmium und Cobalt hatte sich bereits bei den Speciationsberechnungen gezeigt, daß Nickel von Citronensäure stärker komplexiert wird. Da die stärker komplexierte Komponente bei hohem pH-Wert im Unterschluß vorhanden ist und demzufolge in dieser Lösung angereichert wird, zeigt sich dieser Effekt auch bei den drei Systemen Ni/Zn, Ni/Co und Ni/Cd, wobei Nickel in die Lösung 2 transportiert wurde. Darüber hinaus waren die Trennergebnisse weit weniger ausgeprägt als beim Kupfer-Versuch, da Unterschiede in der Komplexbildungsneigung zwischen Nickel, Zink, Cobalt und Cadmium eher gering sind.

Die aus den Speciationsberechnungen bekannte Tendenz zur Komplexbildung zeigte sich sehr deutlich in den Trennergebnissen. Das Ni/Cd-System wies aufgrund der geringen Komplexbildungsneigung von Cadmium im Vergleich zu Ni/Zn und Ni/Co das beste Trennergebnis auf. Der Unterschied in deren Trennergebnissen ist infolge der ähnlichen Citrat-Komplexbildungsneigung bei Zink und Cobalt sehr gering. Daher muß an dieser Stelle festgehalten werden, daß abgesehen vom Ni/Cu-System lediglich das Ni/Cd-System geeignet ist, weiter untersucht zu werden. Eine weitergehende Auftrennung von Nickel und Zink bzw. Cobalt ist mit dem Komplexbildner Citronensäure nicht hinreichend gut.

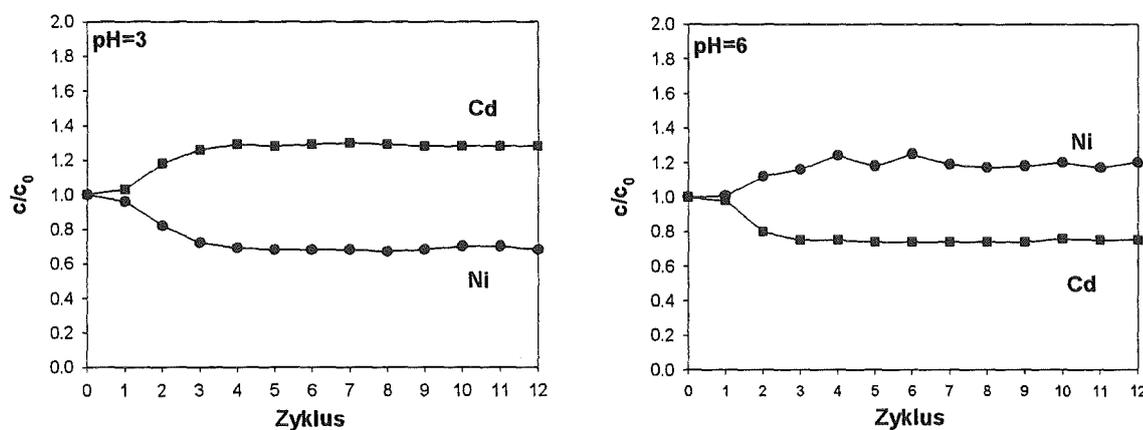


Abbildung 8.18: Trennverlauf beim binären äquimolaren System Ni/Cd/Citronensäure

8.3.2 Äquimolare binäre Systeme mit einer dreiwertigen Komponente

Neben der Trennung zweiwertiger Schwermetalle bildete die Auswirkung der Anwesenheit dreiwertiger Schwermetallionen einen weiteren Schwerpunkt der Untersuchungen zum Trennprozeß des parametrischen Pumpens. Im vorliegenden Abschnitt wurde dazu das Trennverhalten äquimolarer Systeme untersucht, bei denen Chrom(III)- oder Eisen(III)-Ionen in Lösung vorlagen.

Die Versuchsparameter mußten aufgrund der sehr geringen Löslichkeitsprodukte der Hydroxide von Chrom und Eisen etwas anders als bisher gewählt werden. Da insbesondere schon bei einem pH-Wert kleiner 3 die Möglichkeit der Eisen(III)-Hydroxid-Fällung besteht, wurden in bezug auf pH-Wert-Differenz und Anfangskonzentrationen einige Änderungen vorgenommen.

Tabelle 8.13: Experimentelle Parameter für die nachfolgenden Trennversuche

$c_0(\text{KB})$	$c_0(\text{Me}^{2+})$	pH-Werte	K_{KB} bzw. K_{AT}	Teilvolumen
1 mmol/l	1 mmol/l	2/4.5	0.5	1.5 L

Wie die Speciationsberechnungen für Eisen gezeigt haben, hätte die pH-Wert-Differenz noch geringer gewählt werden können, da das Verhältnis $\gamma(\text{Me}^{2+};\text{Fe}^{3+})$ mit jedem pH-Wert-Schritt um Größenordnungen mehr zunimmt, als in jedem System mit rein zweiwertigen Schwermetallen. Da aber die Komplexbildung der zweiten Komponente auch von Bedeutung ist, war die gewählte Differenz ein guter Kompromiß.

8.3.2.1 Binäre Systeme mit Chrom

Die folgende Tabelle gibt Auskunft über die untersuchten binären Systeme mit Chrom und die dabei erreichten Trennergebnisse. Die entsprechenden Trennverläufe sind am Abschnittende in der bekannten Weise dargestellt.

Tabelle 8.14: Trennergebnisse von binären Systemen mit dreiwertigem Chrom

System	Cr/Ni		Cr/Cu	
	pH=2	pH=4.5	pH=2	pH=4.5
Cr, c/c_0	0.92	1.01	1.00	0.84
Me, c/c_0	1.36	0.72	1.69	0.54
$c(\text{Me})/c(\text{Cr})$	1 : 1.5	1.4 : 1	1 : 1.7	1.9 : 1

Die Trennverläufe beider Versuche zeigen zunächst bei pH=2 eine Anreicherung sowohl von Nickel (140%) als auch von Kupfer (170%), während die Chrom-Konzentration annähernd konstant bleibt. Bei pH=4.5 wird Nickel auf etwa 70% abgereichert, Kupfer sogar auf 55% der Anfangskonzentration, wobei der Transportprozeß aber erst nach Ablauf des dritten Zyklus zu beobachten ist. Der Verlauf der Chromkonzentration ist im System mit Nickel wieder konstant. Im Trennversuch mit Kupfer reichert sich Chrom dagegen auf ein Niveau von etwa 80% ab, auf dem die Konzentration konstant bleibt.

Bei den Speciationsberechnungen hatte sich die starke Citrat-Komplexbildung des dreiwertigen Eisens gezeigt, die um Größenordnungen stärker ist als bei zweiwertigen Komponenten. Eine ähnliche Eigenschaft wird auch für Chrom(III) vermutet, kann an dieser Stelle aber nicht belegt werden, da keine Bildungskonstanten in der Literatur zu finden waren. Der konstante Konzentrationsverlauf von Chrom läßt sich somit über die nahezu vollständige Bildung von Citrat-Komplexen erklären, so daß in beiden Lösungen Chrom weder sorbiert noch desorbiert wurde.

Die somit bei pH=2 nahezu vollständig unkomplexierte zweite Komponente wurde sorbiert und bei pH=4.5 abgegeben. Der Austausch mußte über sorbierte Na^+ -Ionen erfolgen, welche die geringste Affinität zum Kationenaustauscher besitzen. Da die Natrium-Konzentrationen nicht gemessen wurden, läßt sich diese Überlegung an dieser Stelle nicht weiter belegen.

Die Konzentrationsverläufe der Cu/Cr-Trennung bei pH=4.5 lassen sich über eine unzureichende Beladung des Austauschers während des Vorlaufs erklären. Das Sorbens war noch nicht ausreichend mit Chrom vorbeladen, so daß während der ersten beiden Hauptlauf-Zyklen noch Chrom aufgenommen und Kupfer abgegeben wurde, bevor der eigentliche Transportprozeß einsetzen konnte. Trotz dieses Phänomens wurde bei der Cu/Cr-Trennung eine größere Anreicherung der zweiwertigen Komponente in der Lösung 1 bei stärkerer Abnahme der Konzentration in der Lösung 2 erzielt, was auf die stärkeren Komplexbildungseigenschaften von Kupfer zurückzuführen ist. Kupfer ist bei pH=4.5 stärker komplexiert als Nickel, woraus eine größere Abgabe von Kupfer vom Austauscher im Vergleich zu Nickel resultierte.

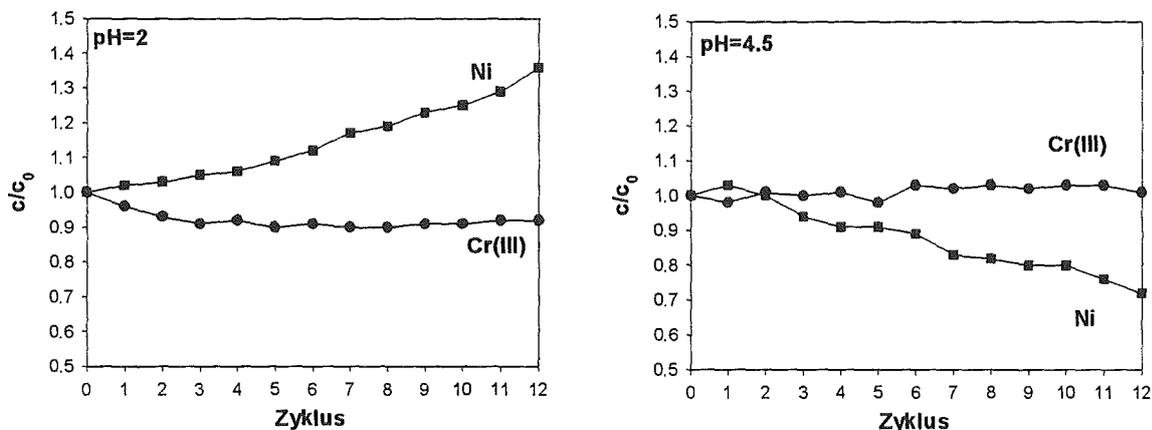


Abbildung 8.19: Trennverlauf beim binären äquimolaren System Cr/Ni/Citronensäure

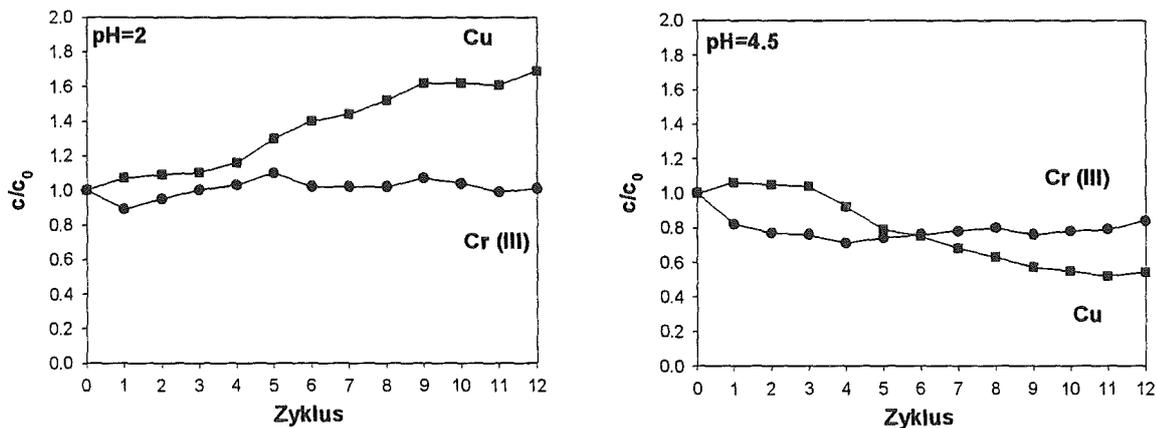


Abbildung 8.20: Trennverlauf beim binären äquimolaren System Cr/Cu/Citronensäure

8.3.2.2 Binäre System mit Eisen

Die Trennversuche mit dreiwertigem Eisen wurden analog durchgeführt, wobei die gleichen Systeme wie mit Chrom untersucht wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8.15 aufgelistet, die Trennverläufe in der üblichen Weise illustriert.

Die Trennversuche führten zu ähnlichen Tendenzen, wie sie bei den Chrom-Versuchen beobachtet worden waren. Im allgemeinen ändert sich die Eisen-Konzentration nicht, während

die zweiwertige Komponente von der Lösung 2 mit pH=4.5 in die Lösung 1 mit pH=2 transportiert wird. Unterschiedlich ist lediglich das Transportausmaß und damit der Ab- bzw. Anreicherungsgrad. Der stärkste Effekt wurde beim Trennversuch mit Nickel beobachtet, wo die Endkonzentration in der Lösung 2 bei etwa 5% der Anfangskonzentration lag, was ungefähr 6 mg/l Nickel entspricht. Bei Kupfer war der Effekt mit 15% (10 mg/l) etwas geringer, da Kupfer bei pH=4.5 stabilere Citrat-Komplexe bildet als Nickel und somit zu einem geringeren Ausmaß sorbiert und transportiert wird. Die erzielten Anreicherungen in der Lösung 1 lagen in allen Fällen um 200%, bei Nickel sogar höher, was auf zusätzliche Nickel-Abgabe des Austauschers der aus dem Vorlaufzyklus aufgenommenen Menge hinweist.

Tabelle 8.15: Trennergebnisse von binären Systemen mit dreiwertigem Eisen

System	Fe/Ni		Fe/Cu	
	pH=2	pH=4.5	pH=2	pH=4.5
Fe, c/c_0	1.00	1.00	0.84	1.00
Me, c/c_0	2.00	0.05	1.90	0.15
$c(\text{Me})/c(\text{Fe})$	1 : 2.0	20 : 1	1 : 2.3	6.7 : 1

Vorteil des Trennverfahrens bei Anwesenheit dreiwertiger Komponenten ist somit der nahezu vollständige Transport und die damit einhergehende Entfernung der zweiwertigen Komponente aus einer Teillösung. Durch weitere Optimierung der Betriebsbedingungen sollte es daher möglich sein, das Trennergebnis weiter bis zur vollständigen Entfernung der zweiwertigen Komponente zu verbessern.

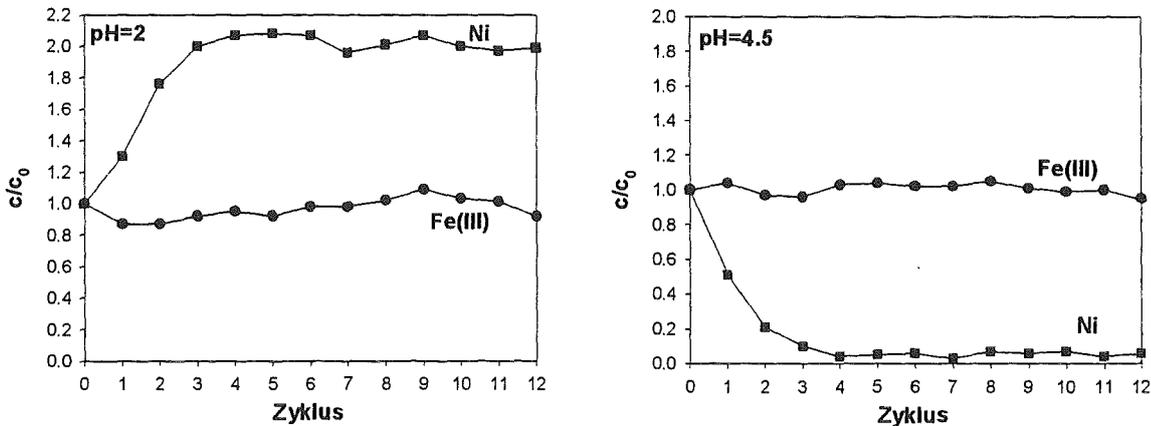


Abbildung 8.21: Trennverlauf beim binären äquimolaren System Fe/Ni/Citronensäure

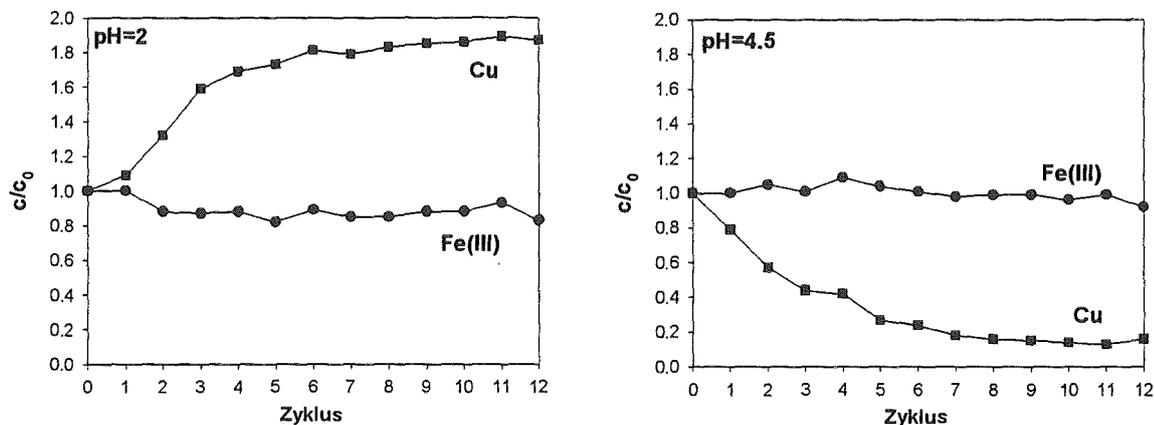


Abbildung 8.22: Trennverlauf beim binären äquimolaren System Fe/Cu/Citronensäure

8.3.3 Simulation einer zweiten Trennstufe für binäre Systeme

Aus den bisher untersuchten Systemen hatte sich gezeigt, daß die binären Kupfer-Systeme und das Nickel-Cadmium-System unter Verwendung von Citronensäure als Komplexbildner soweit aufgetrennt werden können, daß der Einsatz einer zweiten Trennstufe zu einer weitergehenden Trennung sinnvoll erscheint. Exemplarisch wurde dies im Fall der binären Systeme Cu/Ni und Ni/Cd-System durchgeführt.

Die Durchführung einer zweiten Trennstufe verlangt die weitere Aufteilung der beiden erhaltenen Teillösungen des Trennversuchs mit äquimolaren Konzentrationen in jeweils zwei neue Teillösungen. Jede Teillösung der ersten Trennstufe wird somit in der zweiten Trennstufe getrennt aufgearbeitet, so daß insgesamt vier Teillösungen erhalten werden.

Zur Simulation einer zweiten Trennstufe wurde das erreichte Konzentrationsverhältnis der ersten Trennstufe in einer neuen Lösung angesetzt, wobei die Gesamtkonzentration der Schwermetallionen konstant gehalten wurde. Neues Austauschermaterial wurde in einem Vorlauf beladen, bevor der eigentliche Trennversuch begonnen werden konnte. Die übrigen Versuchsparameter waren mit denen der äquimolaren Versuche identisch.

Die Ergebnisse der Simulation der zweiten Trennstufe sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. Zur besseren Übersichtlichkeit der Trennverläufe sind in diesem Fall die Konzentrationen nicht in dimensionsloser Form sondern in Absolutkonzentrationen in mmol/l aufgeführt.

Tabelle 8.16: Trennergebnisse der 2. Trennstufe der Systeme Cu/Ni und Ni/Cd

System	Cu/Ni Lsg. 1 (pH=3)		Cu/Ni Lsg. 2 (pH=6)		Ni/Cd Lsg. 1 (pH=3)		Ni/Cd Lsg. 2 (pH=6)	
	pH=3	pH=6	pH=3	pH=6	pH=3	pH=6	pH=3	pH=6
Me, c_0 / mM	1.6	1.6	8.1	8.1	6.8	6.8	3.8	3.8
Ni, c_0 / mM	8.4	8.4	2.0	2.0	3.5	3.5	6.5	6.5
Me, c / mM	0.1	3.0	5.5	10.3	8.4	5.3	3.3	5.1
Ni, c / mM	9.1	7.5	2.9	0.8	1.6	5.5	7.2	4.5
$c(\text{Me})/c(\text{Ni})$	1 : 91	1 : 2.5	1.9 : 1	12.9 : 1	5.3 : 1	1 : 1	1 : 2.2	1.1 : 1
Me, c/c_0^*	0.02	0.60	1.10	2.06	1.68	1.06	0.66	1.02
Ni, c/c_0^*	1.82	1.50	0.58	0.16	0.32	1.10	1.44	0.90

c_0^* bezeichnet die Anfangskonzentration des äquimolaren Versuchs

Das in allen vier Versuchen beobachtete Trennverhalten entspricht dem der äquimolaren Versuche. Beim Cu/Ni-System wird Kupfer bei pH=6 angereichert, Nickel bei pH=3 bei gleichzeitig entgegengesetztem Konzentrationsverlauf der anderen Komponente. Beim Ni/Cd-System wird Nickel bei pH=6 angereichert und Cadmium bei pH=2, was mit der Tendenz des äquimolaren Versuchs übereinstimmt.

Daraus resultiert eine weitere Auftrennung der Systeme in einer Teillösung, während in der anderen der Trenneffekt verringert wird. Beim Ni/Cd-System wird in beiden Fällen ein annähernder Konzentrationsausgleich in der Lösung 2 erreicht, während sich in der Lösung 1 eine weitere Auftrennung ergibt. Die erzielte Cadmium-Anreicherung in der Lösung 1 beim ersten Teilversuch der zweiten Trennstufe beträgt dabei immerhin noch 168%, die Abreicherung von Nickel 30% jeweils bezogen auf die Ausgangskonzentration des Versuchs der ersten Trennstufe : Im zweiten Teilversuch der zweiten Trennstufe wird in der Lösung 2 eine Anreicherung von Nickel von 144% erzielt bei gleichzeitiger Cadmium-Verringerung auf 66%. Die zweite Trennstufe verbessert die Ni/Cd-Auftrennung nur geringfügig, der Sinn einer dritten Trennstufe ist somit fraglich.

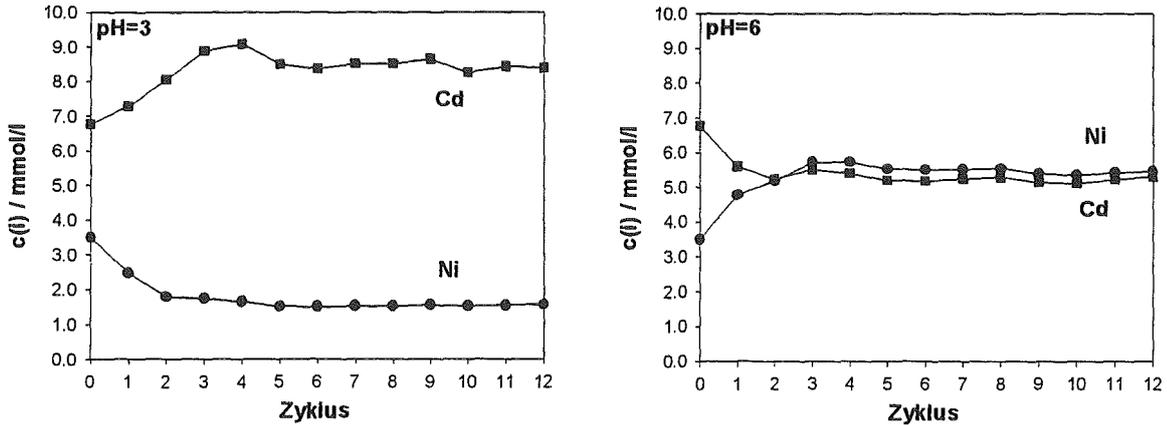


Abbildung 8.23: Trennverlauf der 2.Trennstufe beim binären System Ni/Cd /Citronensäure; Aufarbeitung von Lösung 1; $c_0(\text{Ni})=3.5 \text{ mmol/l}$; $c_0(\text{Cd})=6.8 \text{ mmol/l}$; $c_0(\text{Natriumcitrat})=5 \text{ mmol/l}$

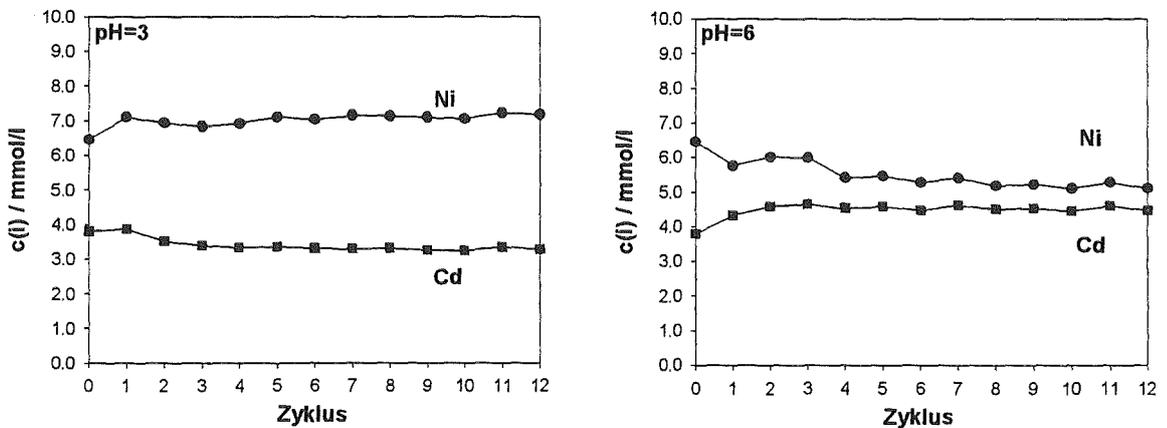


Abbildung 8.24: Trennverlauf der 2.Trennstufe beim binären System Ni/Cd /Citronensäure; Aufarbeitung von Lösung 2; $c_0(\text{Ni})=6.5 \text{ mmol/l}$; $c_0(\text{Cd})=3.8 \text{ mmol/l}$; $c_0(\text{Natriumcitrat})=5 \text{ mmol/l}$

Wesentlich vielversprechender war das Ergebnis der zweiten Trennstufe für das Cu/Ni-System. Die Simulation der Aufarbeitung von Lösung 1 des äquimolaren Versuchs führte mit einer Kupfer-Abnahme auf 0.02% zu einer fast vollständigen Entfernung von Kupfer aus der ersten Teillösung und somit einer nahezu reinen Nickellösung, die Rest-Kupfer-Konzentration beträgt lediglich 6 mg/L. Die Nickel-Konzentration wird hierbei mit 182% der Ausgangskonzentration fast verdoppelt. Der zweite Teilversuch führte zu einer Anreicherung von Kupfer bei pH=6 auf sogar 206% der Ausgangskonzentration des äquimolaren Versuchs, der Rest-Nickel-Gehalt beträgt mit 16% der Ausgangskonzentration des äquimolaren Versuchs noch etwa 40 mg/L. Eine reine Kupfer-Lösung ist somit entweder über Durchführung einer dritten Trennstufe oder über eine Optimierung der Betriebsbedingungen der zweiten Trennstufe zu erreichen.

In den übrigen Teillösungen der zweiten Trennstufe wird das Konzentrationsverhältnis zwischen Kupfer und Nickel wieder verringert. Eine erneute Aufarbeitung nach Verschneiden mit der äquimolaren Lösung bietet sich hier als technische Lösung für weitergehende Versuche an.

Die Simulation der zweiten Trennstufe für binäre System rein zweiwertiger Schwermetalle hat also gezeigt, daß eine Cu/Ni-Lösung nach dem Prinzip des parametrischen Pumpens sehr effektiv aufgetrennt werden kann, während dies für das Ni/Cd-System nur begrenzt möglich ist. Auf weitere Schwermetallsysteme erweitert läßt sich somit folgern, daß binäre Systeme mit Kupfer und einer weiteren zweiwertigen Komponente mit Citronensäure als Komplexbildner nahezu

vollständig aufgetrennt werden können, binäre Systeme der Schwermetalle Nickel, Cadmium, Zink oder Cobalt jedoch nicht oder nur begrenzt.

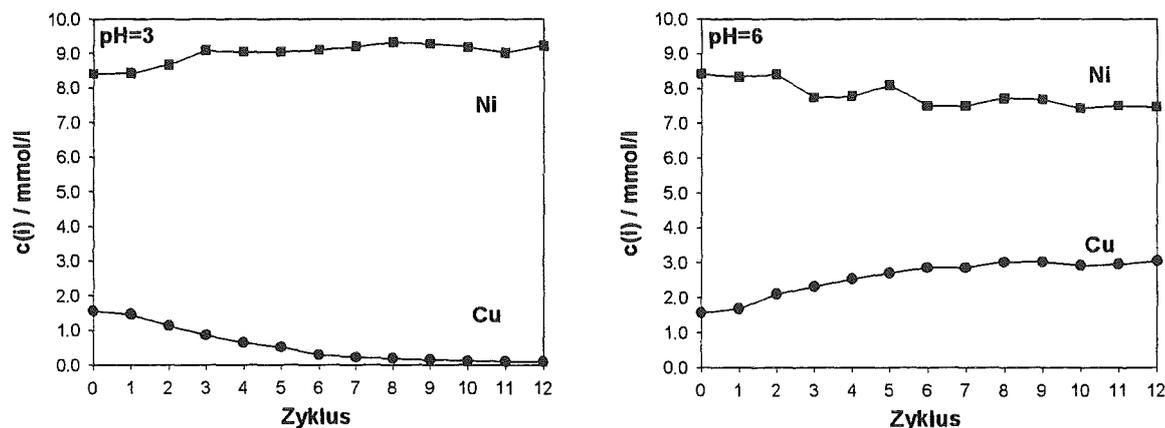


Abbildung 8.25: Trennverlauf der 2. Trennstufe beim binären System Cu/Ni /Citronensäure; Aufarbeitung von Lösung 1; $c_0(\text{Cu})=1.6 \text{ mmol/l}$; $c_0(\text{Ni})=8.4 \text{ mmol/l}$; $c_0(\text{Natriumcitrat})=5 \text{ mmol/l}$

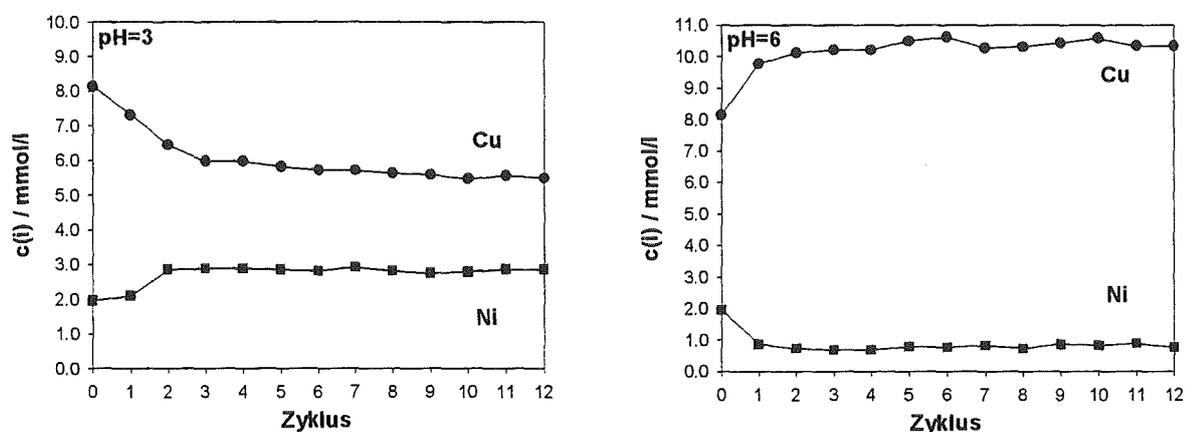


Abbildung 8.26: Trennverlauf der 2. Trennstufe beim binären System Cu/Ni /Citronensäure; Aufarbeitung von Lösung 2; $c_0(\text{Cu})=8.1 \text{ mmol/l}$; $c_0(\text{Ni})=2.0 \text{ mmol/l}$; $c_0(\text{Natriumcitrat})=5 \text{ mmol/l}$

8.4 Trennung ternärer Systeme im Labormaßstab

Auf der Grundlage der bisher gewonnen Kenntnisse konnten einige Aussagen zum prinzipiellen Trennverhalten verschiedener zwei- und dreiwertiger Schwermetalle gemacht werden. Der Einfluß einer dritten Schwermetallkomponente im System könnte die Trennleistung aber beeinflussen. Daher wurden im vorliegenden Abschnitt ternäre Systeme untersucht, bei denen die bisher betrachteten binären Systeme exemplarisch um eine Schwermetallkomponente erweitert wurden. Die experimentellen Einflußgrößen waren dabei den Ergebnissen der entsprechenden Untersuchungen binärer Systeme für günstige Trennbedingungen angepaßt worden. Die daraus resultierenden Versuchsparameter sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Tabelle 8.17: Versuchsparameter der äquimolaren ternären Trennversuche

Zusammensetzung	3 zweiwertige Metalle	2 zweiwertige + 1 dreiwertiges Metall
$c_0(\text{Citrat})$	7.5 mmol/l	1.5 mmol/l
$c_0(\text{Me}^{2+})$	5 mmol/l	1 mmol/l
Harzmenge	10.5 g	2.1 g
K_{AT} ; K_{KB}	0.5	0.5
Volumen Teillösung	1.5 L	1.5 L
pH-Werte	3/6	2/4.5

8.4.1 Äquimolare Systeme

Aus den Untersuchungen von binären Systemen zweiwertiger Schwermetalle hat sich gezeigt, daß Kupfer und ein weiteres Schwermetall wie Nickel, Zink, Cadmium oder Cobalt effektiv voneinander getrennt werden können. In einem weiteren Schritt wurde daher das binäre System Cu/Ni/Citronensäure exemplarisch herausgegriffen und das Trennverhalten bei Anwesenheit einer dritten Komponente untersucht. Die Trennergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgelistet. Da die drei untersuchten Systeme im Prinzip das gleiche Ergebnis zeigen, ist nur der Trennverlauf für das äquimolare System Cu/Ni/Zn/Citronensäure in der üblichen dimensionslosen Form der Konzentrationen gegen die Zahl der Zyklen am Abschnittende illustriert, die übrigen Darstellungen befinden sich in Kapitel 11.9 des Anhangs.

Tabelle 8.18: Trennergebnisse von ternären Systemen zweiwertiger Schwermetalle mit Kupfer

System	Cu/Ni/Zn		Cu/Ni/Cd		Cu/Ni/Co	
	pH=3	pH=6	pH=3	pH=6	pH=3	pH=6
Cu, c/c_0	0.16	2.01	0.14	1.81	0.14	1.90
Ni, c/c_0	1.15	0.77	1.16	0.72	1.19	0.84
Me, c/c_0	1.13	0.88	1.16	0.80	1.15	0.82
$c(\text{Cu})/c(\text{Ni})$	1 : 7.2	2.6 : 1	1 : 8.3	2.5 : 1	1 : 8.5	2.3 : 1
$c(\text{Cu})/c(\text{Me})$	1 : 7.1	1.3 : 1	1 : 8.3	2.3 : 1	1 : 8.2	2.3 : 1

Die Ergebnisse zeigen die gleiche Tendenz wie bei den entsprechenden binären Versuchen. Kupfer bildet die stabilsten Citrat-Komplexe und wird bei pH=6 am stärksten komplexiert, so daß in dieser Lösung kaum freie Kupferionen vorliegen. Die hieraus resultierende Kupferanreicherung führt in allen drei Systemen zur praktischen Verdopplung der Kupfer-Konzentration. Beim System mit Zink wird Kupfer sogar auf mehr als 200% angereichert, was auf eine Abgabe von Kupfer vom Harz schließen läßt. Die beiden übrigen Komponenten weisen im Trennverlauf praktisch keine Unterschiede auf, was die Sonderstellung von Kupfer herausstellt. Bei pH=6 werden beide Komponenten etwa 20 bis 30% abgereichert, bei pH=3 um maximal 20% angereichert. Gleichzeitig verringert sich in dieser Lösung die Kupferkonzentration in allen Fällen auf etwa 15% des Ausgangswerts.

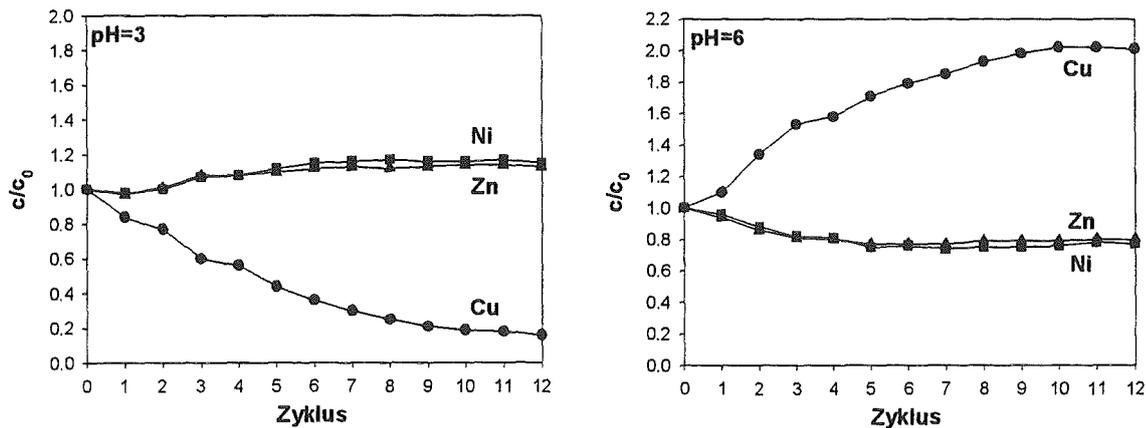


Abbildung 8.27: Trennverlauf beim ternären äquimolaren System Cu/Ni/Zn/Citronensäure

Die Ursache für dieses Verhalten liegt in der weitaus stärkeren Citrat-Komplexbildung von Kupfer begründet. Werden die Speciationsberechnungen der drei Systeme herangezogen (vgl. Abschnitt 8.1.1.3), so zeigt der Verlauf des Verhältnisparameters $\gamma(\text{Ni}^{2+}/\text{Cu}^{2+})$ zwischen pH=3 und pH=6 ein Ansteigen von etwa 1 auf über 40, während $\gamma(\text{Ni}^{2+}/\text{Me}^{2+})$ etwa konstant bei 1 bleibt. Kupfer wird bei pH=6 mit praktisch der gesamten im System vorhandenen Citronensäure komplexiert, während Nickel und die dritte Komponente in beiden Lösungen fast aus-

schließlich unkomplexiert vorliegen. Daher unterscheiden sich die Trennverläufe dieser beiden Komponenten aufgrund der unselektiven Eigenschaften des Austauschers nicht voneinander.

Tabelle 8.19: Trennergebnisse ternärer Systeme mit Cu/Ni und einem dreiwertigen Schwermetall

System	Cu/Ni/Cr(III)		Cu/Ni/Fe(III)	
	pH=2	pH=4.5	pH=2	pH=4.5
Cu, c/c_0	1.08	0.90	1.57	0.56
Ni, c/c_0	1.67	0.30	1.66	0.43
Me, c/c_0	0.92	1.11	0.67	1.36
$c(\text{Ni})/c(\text{Cu})$	1.5 : 1	1 : 3.0	1.1 : 1	1 : 1.3
$c(\text{Ni})/c(\text{Me})$	1.8 : 1	1 : 3.7	2.5 : 1	1 : 3.2

Neben der Betrachtung von Mischungen ausschließlich zweiwertiger Komponenten ist auch die Anwesenheit eines dreiwertigen Schwermetalls in der aufzutrennenden Lösung von Interesse. Die Ergebnisse der Versuche mit den äquimolaren Systemen Cu/Ni/Cr/Citronensäure bzw. Cu/Ni/Fe/Citronensäure sind in obiger Tabelle dargestellt.

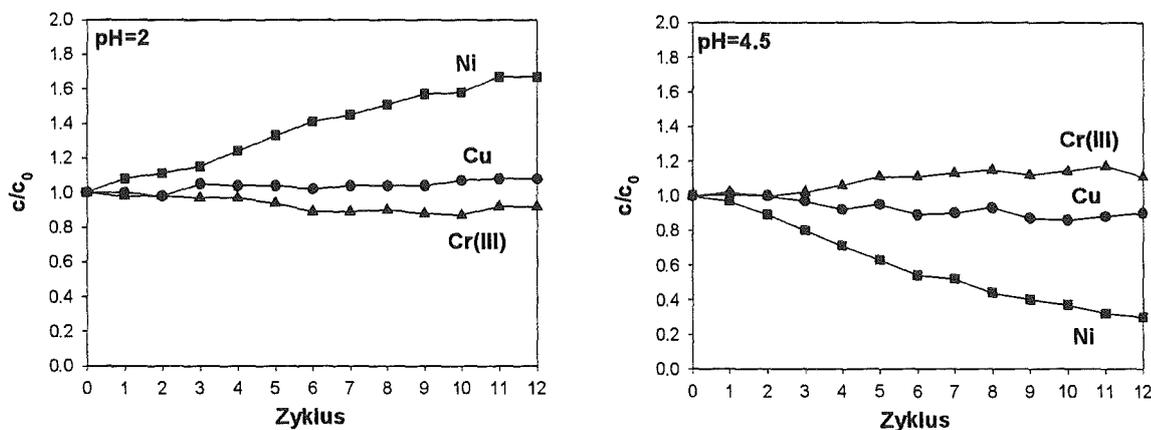


Abbildung 8.28: Trennverlauf beim ternären äquimolaren System Cu/Ni/Cr(III)/Citronensäure

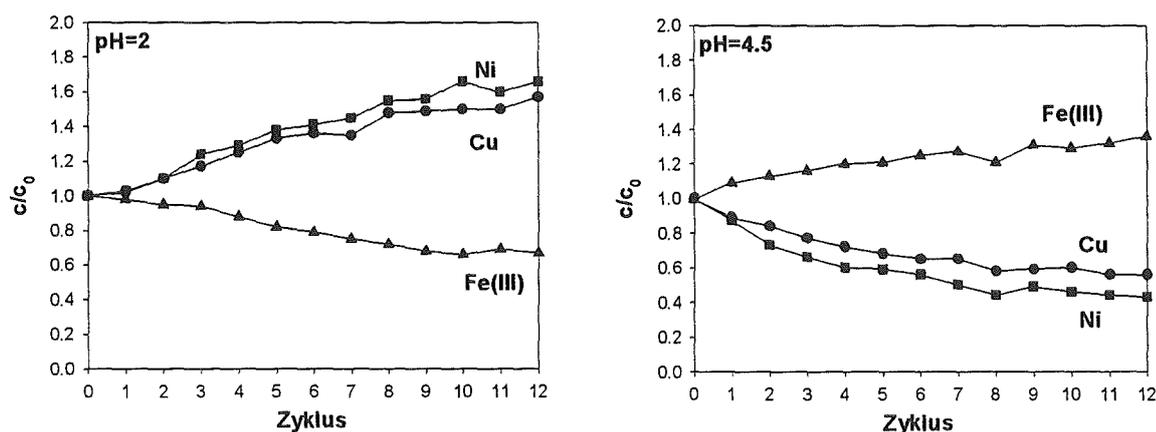


Abbildung 8.29: Trennverlauf beim ternären äquimolaren System Cu/Ni/Fe(III)/Citronensäure

Die beiden Trennverläufe unterscheiden sich erheblich von den äquimolaren ternären Systemen rein zweiwertiger Schwermetallionen. In diesen Fällen ist nicht mehr Kupfer die hauptsächlich transportierte Komponente sondern Nickel, das bei pH=2 auf knapp 170% angereichert wird unter gleichzeitiger Verringerung auf 30% bzw. 43% bei pH=4.5. Chrom reichert sich bei pH=4.5 um etwa 10% an, Eisen um 36%, während beide Metalle bei pH=2 im gleichen Ausmaß abgereichert werden. Für Kupfer ist hingegen genau der entgegengesetzte Transport zu beobachten. Während beim Chrom-Versuch nur knapp 10% des Kupfers transportiert

werden, ist das Ergebnis beim Eisenversuch mit etwa 57% deutlich besser und somit fast so gut wie der Nickel-Transport.

Die Ursache für dieses unterschiedliche Trennverhalten zwischen ternären Systemen mit und ohne dreiwertigen Schwermetallen liegt in deren starker Komplexbildungsneigung begründet. Die dreiwertigen Schwermetalle Chrom und Eisen komplexieren bei beiden pH-Werten stärker als Kupfer, das aufgrund der im Vergleich zu den binären Systemen größeren Komplexbildnermenge bei pH=4.5 ebenfalls in höherem Maße komplexiert wird. Der resultierende Transport des dreiwertigen Metalls von Lösung 1 in Lösung 2 verursacht den entgegengesetzten Transport der beiden anderen Schwermetalle, da die dreiwertige Komponente gegen andere Ionen ausgetauscht werden muß. Aufgrund der bei pH=4.5 stärkeren Komplexbildung von Kupfer sind dies im wesentlichen Nickel und Natrium. Dies läßt einen erhöhten Verbrauch an Lauge vermuten. Die dosierte Menge wurde jedoch nicht gemessen.

Als Fazit dieser Trennungen läßt sich also festhalten, daß in ternären Systemen mit Kupfer und rein zweiwertigen Schwermetallen Kupfer in erheblichem Ausmaß von Lösung 1 nach Lösung 2 transportiert wird, während die beiden übrigen Komponenten in entgegengesetzte Richtung transportiert werden und dabei kaum Unterschiede im Trennverlauf zeigen. Wird dagegen eine dreiwertige Komponente hinzugenommen, so wird diese bevorzugt komplexiert und dementsprechend nach Lösung 2 transportiert, während Kupfer und die dritte Komponente als Austauschaktionen in Lösung 1 angereichert werden.

8.4.2 Simulation einer zweiten Trennstufe eines ternären Systems

Die Ergebnisse des letzten Abschnitts haben gezeigt, daß Kupfer in einem ternären System rein zweiwertiger Schwermetalle auf unter 20% der Anfangskonzentration abgereichert und in der anderen Lösung auf nahezu 200% angereichert werden kann. Eine zweite Trennstufe erscheint somit sinnvoll, um eine vollständige Entfernung von Kupfer im Fall der Lösung 1 mit pH=3 zu erreichen, während die Aufarbeitung von Lösung 2 zu weiterer Entfernung der übrigen Schwermetalle und Anreicherung von Kupfer führen sollte.

Für die Simulation dieser Trennstufe wurde das System Cu/Ni/Zn/Citronensäure gewählt. Die Ausgangs- und erreichten Endkonzentrationen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. Zur besseren Übersichtlichkeit der Trennverläufe sind die Konzentrationen wieder in Absolutkonzentrationen in mmol/l dargestellt.

Tabelle 8.20: Trennergebnisse der 2. Trennstufe beim System Cu/Ni/Zn

Aufarbeitung von	Lösung 1 (pH=3)		Lösung 2 (pH=6)	
	pH=3	pH=6	pH=3	pH=6
Cu, c_0 / mM	1.08	1.08	10.33	10.33
Ni, c_0 / mM	8.01	8.01	3.31	3.31
Zn, c_0 / mM	7.87	7.87	3.26	3.26
Cu, c / mM	0.15	2.17	2.07	18.9
Ni, c / mM	7.28	8.40	3.41	1.34
Zn, c / mM	8.47	7.09	3.04	1.47
Cu, c/c_0^*	0.03	0.43	0.41	3.78
Ni, c/c_0^*	1.46	1.68	0.68	0.27
Zn, c/c_0^*	1.69	1.42	0.61	0.29

c_0^* bezeichnet die Anfangskonzentration des äquimolaren Versuchs

Wird zunächst die simulierte Aufarbeitung von Lösung 1 betrachtet, so zeigt sich ein weiterer Transport von Kupfer aus der Lösung mit pH=3 in die Lösung mit pH=6. Dabei wird das Ziel einer nahezu vollständigen Kupferentfernung erreicht, da nach Abschluß des Versuchs nur

noch 0.15 mmol/l Kupfer vorhanden waren, was einem Restgehalt von knapp 10 mg/L entspricht. Parallel wird aufgrund seiner etwas größeren Komplexbildungsneigung auch Nickel in die Lösung mit dem höheren pH-Wert transportiert und Zink in die Gegenrichtung. Kupfer hat auf deren Trennverlauf vermutlich wenig Einfluß, da die beiden übrigen Ionen in fast achtfacher Konzentration vorliegen. Wie bei dem binären Trennversuch Ni/Zn ändern sich beide Konzentrationen nur wenig.

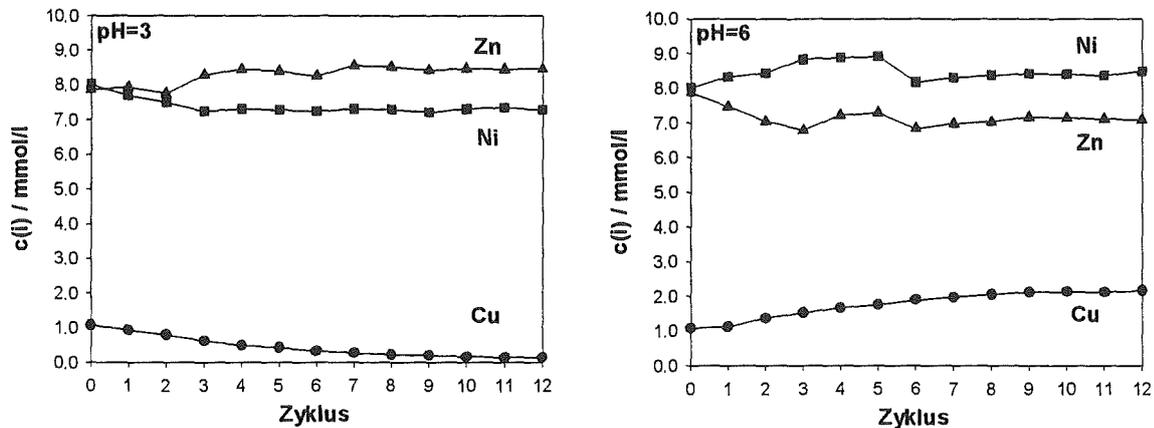


Abbildung 8.30: Trennverlauf der 2. Trennstufe beim ternären System Cu/Ni/Zn /Citronensäure; Aufarbeitung von Lösung 1; $c_0(\text{Cu})=1.1 \text{ mmol/l}$; $c_0(\text{Ni})=8.0 \text{ mmol/l}$; $c_0(\text{Zn})=7.9 \text{ mmol/l}$; $c_0(\text{Natriumcitrat})=7.5 \text{ mmol/l}$

Die Aufarbeitung der Lösung 2 des äquimolaren Versuchs zeigt die gleiche Tendenz für den Kupfertransport wie bisher. In der Lösung mit pH=3 wird Kupfer abgereichert und erreicht bei Versuchsende ein Konzentrationsniveau unterhalb der beiden anderen Schwermetalle, obwohl Kupfer in anfangs dreifacher Konzentration vorlag. Bei pH=6 reichert sich Kupfer auf fast 400% der Anfangskonzentration des äquimolaren Versuchs an, während Nickel und Zink so weit abgereichert werden, daß die Kupfermenge abschließend etwa 14mal höher ist. Dies entspricht einem Kupferanteil von 87% der Gesamtschwermetallmenge. Das Trennziel mit weitestgehender Anreicherung von Kupfer wird also auch bei diesem Versuch erreicht, eine dritte Trennstufe könnte dementsprechend zu einer reinen Kupfer-Lösung führen.

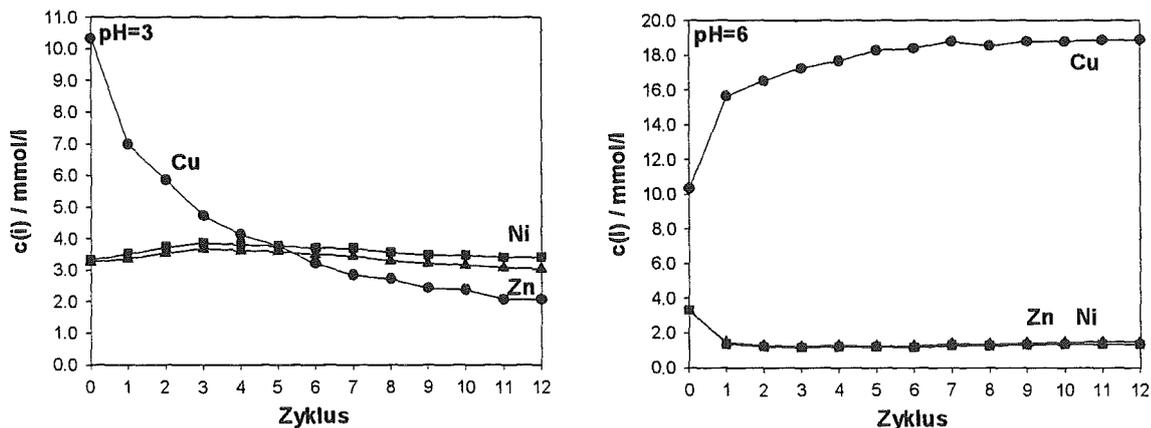


Abbildung 8.31: Trennverlauf der 2. Trennstufe beim ternären System Cu/Ni/Zn /Citronensäure; Aufarbeitung von Lösung 2; $c_0(\text{Cu})=10.3 \text{ mmol/l}$; $c_0(\text{Ni})=3.3 \text{ mmol/l}$; $c_0(\text{Zn})=3.3 \text{ mmol/l}$; $c_0(\text{Natriumcitrat})=7.5 \text{ mmol/l}$

Als Fazit läßt sich also festhalten, daß die simulierte Aufarbeitung beider Teillösungen der ersten Trennstufe die Ziele der reinen Kupfer-Lösung bzw. der weitgehenden Kupferentfernung erreichen. Die Verschlechterung des Trenneffekts in der jeweils zweiten Teillösung ist ebenso wie bei den binären Systemen zu beobachten. Ein Verschneiden mit der äquimolaren Ausgangslösung zur erneuten Aufarbeitung bietet sich auch hier an, um den gewünschten Trenneffekt zu erzielen, da die weitere Aufarbeitung dieser Lösungen wenig sinnvoll erscheint.

8.5 Halbtechnische Trennversuche

Die Ergebnisse der Versuche im Labormaßstab hatten gezeigt, daß das Prinzip des Parametrischen Pumpens eine günstige Möglichkeit zur Trennung von Schwermetallen darstellt. Für den praktischen Einsatz wurde die Laborversuchsordnung daher in ein technisches Verfahrenskonzept umgesetzt, das in Form einer entsprechenden Anlage im halbtechnischen Maßstab realisiert wurde. Die Pilotanlage ist in Aufbau und Funktionsweise im experimentellen Teil detailliert beschrieben.

Ziel der ersten orientierenden Experimente war die Überprüfung bisheriger Trennleistungen. Darüber hinaus sollte der experimentelle Ablauf kritisch analysiert werden, um Informationen über das Scale-up und die damit einhergehenden ingenieurtechnischen Probleme zu erhalten.

Für den Test der Anlage wurden vier der erfolgreichsten Laborversuche wiederholt. Die entsprechenden Systeme und Versuchsparameter sind nachfolgend aufgeführt.

Tabelle 8.21: Versuchsparameter für die halbtechnischen Trennversuche

System	Cu/Ni	Ni/Cd	Ni/Fe(III)	Cu/Ni/Zn
$c_0(\text{Me}^{z+})$	1 mmol/l	5 mmol/l	1 mmol/l	1 mmol/l
$c_0(\text{KB})$	1 mmol/l	5 mmol/l	1 mmol/l	1 mmol/l
Harzmenge	16.6 g	83.3 g	16.6 g	24 g
Volumen Teillösung	20 L	20 L	20 L	20 L
pH-Werte	3/6	2/6	2/4.5	3/6
K_{AT} ; K_{KB}	0.5	0.5	0.5	0.5

Die gewählten Bedingungen der halbtechnischen Versuche sind mit denen der entsprechenden Laborversuche im wesentlichen identisch. Unterschiede in beiden Versuchsabläufen lagen zunächst in der Vorbereitung.

Aufgrund der größeren Austauschermenge wurden im halbtechnischen Maßstab zur Konditionierung des Harzes sechs Vorlaufzyklen im Gegensatz zu dreien bei den Laborversuchen durchgeführt. Aus dem gleichen Grund wurde auch die Verweilzeit zur Gleichgewichtseinstellung im Versuchsbehälter auf eine Stunde erhöht, um dem Problem langsameren Stofftransports aufgrund größerer Harzmengen Rechnung zu tragen. Des Weiteren wurden die Konzentrationen der Dosierlösungen erhöht, um die Volumenerhöhung infolge der Säure- bzw. Laugedosierung möglichst gering zu halten.

Die erreichten Trennergebnisse sind in der folgenden Tabelle im Vergleich mit den Laborergebnissen aufgelistet, im Anschluß außerdem in Blockdiagrammen illustriert. Die entsprechenden Trennverläufe befinden sich in Abschnitt 11.9 des Anhangs.

Tabelle 8.22: Vergleich der Laborergebnisse (LT) mit den halbtechnischen Ergebnissen (HT)

	c/c ₀	Cu/Ni		c/c ₀	Ni/Cd		c/c ₀	Ni/Fe(III)		c/c ₀	Cu/Ni/Zn	
		pH=3	pH=6		pH=2	pH=6		pH=2	pH=4.5		pH=3	pH=6
LT	Cu	0.26	1.83	Ni	0.67	1.22	Ni	1.99	0.06	Cu	0.16	2.01
	Ni	1.34	0.60	Cd	1.41	0.55	Fe	0.92	0.95	Ni	1.15	0.77
										Zn	1.13	0.80
HT	Cu	0.40	1.63	Ni	0.73	1.31	Ni	2.17	0.003	Cu	0.19	1.88
	Ni	1.42	0.58	Cd	1.34	0.72	Fe	0.79	0.950	Ni	1.22	0.98
										Zn	1.20	0.91

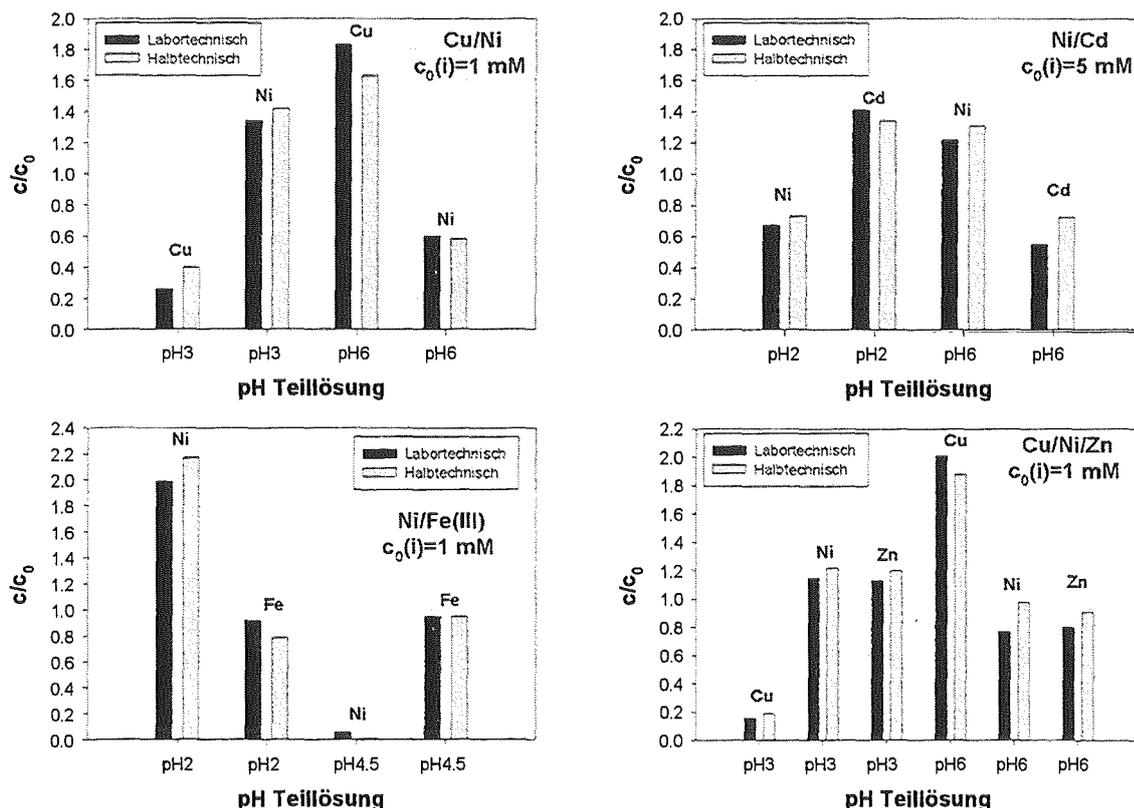


Abbildung 8.32: Vergleich der Trennleistung von Labor- und halbtechnischen Versuchen

Der Vergleich der Ergebnisse aus Labor- und halbtechnischen Versuchen zeigt keine signifikant großen Unterschiede. Bei der Cu/Ni-Trennung wurden im Labor etwas höhere Ab- bzw. Anreicherungen bei Kupfer erreicht, die Nickel-Werte sind jedoch nahezu identisch. Die Differenzen beim Ni/Cd-Trennversuch sind nur bei Cadmium bei pH=6 mit 25% Abweichung deutlich größer, bei Nickel jedoch mit 5-10% nicht. Die Trennung von Nickel und Eisen zeigt ein gegenüber dem Laborversuch noch verbessertes Ergebnis, da Nickel bis auf einen Restgehalt von 0.2 mg/L aus Lösung 2 entfernt wird. Die Anreicherung in der anderen Lösung um mehr als 200% weist auf zusätzliche Nickel-Abgabe des Austauschers hin, die dieser im Vorlauf aufgenommen hatte. Der ternäre Trennversuch schließlich zeigt ein ähnliches Bild beider Trennergebnisse. Die Kupferan- bzw. abreicherung war im Laborversuch etwas höher, die Nickel- und Zinkkonzentrationen sind jedoch jeweils in beiden Versuchen etwa gleich.

Die Unterschiede zwischen den Trennergebnissen von Labor- und halbtechnischen Versuchen können auf mehrere Ursachen zurückgeführt werden:

- Aufgrund der hohen Lösungsmengen im halbtechnischen Maßstab sind Ungenauigkeiten bei der Herstellung möglich, die sich im Falle des Komplexbildners sehr stark auf das Trennergebnis auswirken können. Vor allem die beiden Versuche mit Kupfer sind hier anzuführen, bei denen sich diese Konzentrationsunterschiede sehr stark auswirken. Da die halbtechnischen Versuche nur mit 1 mmol/l gegenüber 5 mmol/l im Labor durchgeführt worden waren, ergibt sich eine weitere Fehlerquelle. Diese Absenkung der Anfangskonzentration war insbesondere deswegen notwendig, da erste orientierende Versuche mit der höheren Konzentration zu Kupfer-Hydroxid-Fällungen geführt haben. Verunreinigungen in der halbtechnischen Anlage scheinen hier als Flockungs-Keime zu wirken, die den Fällungsvorgang begünstigen.

- Ein weiteres Problem liegt im zyklischen Wechsel der Lösungen. Der Ni/Cd-Trennversuch mit einer pH-Wert-Differenz von vier pH-Einheiten zeigte, daß schon geringe Mengen verschleppter Lösung mit pH=2 zu einer drastischen Absenkung des höheren pH-Werts führen. Für weitere Versuche wurde in der derzeitigen Anordnung daher nur mit einem Maximalunterschied von drei pH-Einheiten gearbeitet. Damit kann die Dosierung größerer Laugemengen vermieden werden, was auch deshalb von Vorteil ist, da die Anhebung der Natriumionen-Konzentration sich auf das Trennergebnis negativ auswirkt. Der stark saure Kationenaustauscher bevorzugt Natriumionen zwar am geringsten, aufgrund seines relativ unselektiven Charakters werden diese jedoch bei Anwesenheit höherer Konzentrationen in größerem Maße sorbiert und belegen Austauscherplätze, die zum Transport der Schwermetalle dann nicht mehr zur Verfügung stehen und demzufolge das Trennergebnis negativ beeinflussen. Als technische Lösung bietet sich hier eine getrennte Überführung beider Lösungen vom unteren in den oberen Vorlagebehälter in Form zweier Pumpen mit getrennten Schlauchleitungen an.
- Ein drittes Problem liegt im Kontakt zwischen Lösung und Harz. Je größer die zu behandelnde Lösungscharge, desto größer die Harzmenge und damit das Problem der Verweilzeit bis zur Gleichgewichtseinstellung, vorausgesetzt, die derzeitige Versuchsanordnung wird beibehalten. Abhilfe und Verkürzung der Kontaktzeit würde eine drehbare Siebkonstruktion bringen, bei der das Harz auf verschiedene, übereinander liegende, konzentrische Schichten aufgeteilt ist, da die Flüssigkeit auf diese Weise schnell mit einzelnen Fraktionen des Harzes in Kontakt kommt. Vorteile dieses Verfahrens wäre schnellere Gleichgewichtseinstellung, die Möglichkeit des Trockenschleuderns zur Vermeidung des Verschleppens von Lösung sowie eine weitere, unproblematische Maßstabsvergrößerung. Die technische Umsetzung des Trennverfahrens über Sorptionsfilter ist hingegen nur bedingt praktikabel, da insbesondere die Entfernung der Restflüssigkeit beim Wechsel der Halbvolumina nur schlecht gelingt. Da aber gerade diese Forderung entscheidend für den Erfolg des Trennverfahrens ist, können klassische Filter wohl nicht verwendet werden.

Die Ergebnisse der halbtechnischen Trennversuche belegen, daß eine Maßstabsvergrößerung sehr gut möglich ist. Darüber hinaus konnten Erkenntnisse gewonnen werden, welche das weitere Scale-up des Verfahrens und damit die Hinführung zum Einsatz im technischen Maßstab erlauben.

8.6 Simulation der Trennversuche

Zur Simulation der Trennversuche nach dem Prinzip des parametrischen Pumpens wurde ein Rechenprogramm entwickelt, das die Beschreibung des Trennverfahrens auf der Grundlage der homogenen Lösungsgleichgewichte des Komplexbildners Citronensäure mit der Beschreibung der Gleichgewichtslage am Austauscher durch die Oberflächenkomplexbildungstheorie kombiniert. Sowohl die experimentell bestimmten Modellparameter (siehe Abschnitt 6.2) als auch die aus der Literatur zusammengestellten Gleichgewichtsdaten für den Komplexbildner Citronensäure wurden hierbei verwendet [102]. Die Vorgehensweise ist in Abschnitt 5.1 erläutert.

Ziel dieser Modellrechnungen war es, zunächst festzustellen, ob die Trennverläufe auf der Grundlage reiner Gleichgewichtsdaten simuliert werden können. Damit konnte gleichzeitig überprüft werden, ob das Modell der Oberflächenkomplexbildung zur Beschreibung von Mehrkomponenten-Gleichgewichten an stark saurem Austauschermaterial herangezogen werden kann. Bei erfolgreicher Simulation können zeitraubende Experimente zur Optimierung der Betriebsparameter einer entsprechenden Anlage entfallen. Bei der Überlegung, das Trenn-

verfahren für ein bestehendes technisches Problem einzusetzen, ist dieser Punkt von erheblicher Bedeutung.

Im folgenden sind zunächst die Simulations-Ergebnisse einzelner exemplarischer Trennversuche im Vergleich mit den experimentellen Resultaten dargestellt. Auf die Darstellung der gesamten Modellrechnungsergebnisse wird verzichtet. Weitere ergänzende Abbildungen können in Abschnitt 11.9 des Anhangs eingesehen werden.

8.6.1 Binäre Systeme

Die erfolgreichsten Trennversuche mit rein zweiwertigen Schwermetallen wurden mit den äquimolaren binären Cu-Systemen sowie dem Ni/Cd-System durchgeführt. Exemplarisch sind daher zunächst der Ni/Cd-Versuch sowie der Trennverlauf des Cu/Co-Systems dargestellt.

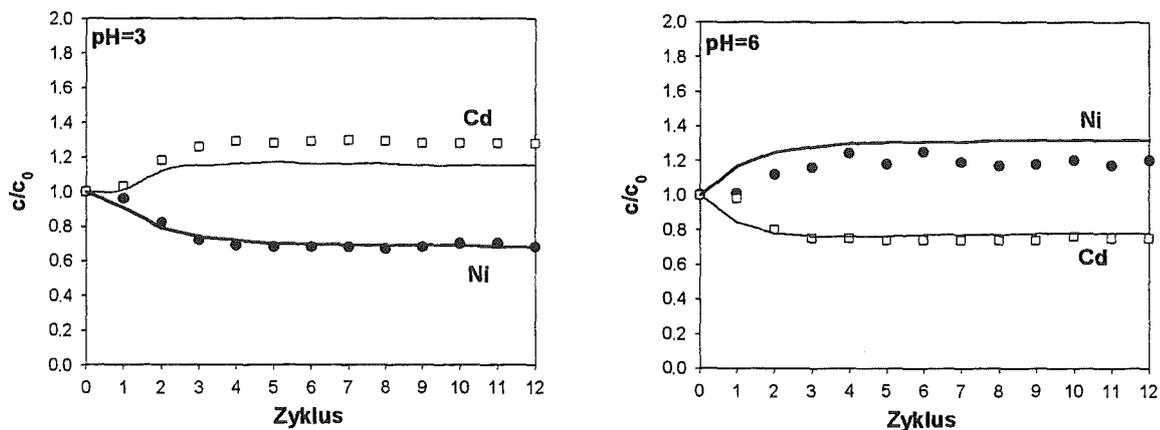


Abbildung 8.33: Simulation des Trennverlaufs beim äquimolaren binären Systems Ni/Cd/Citronensäure

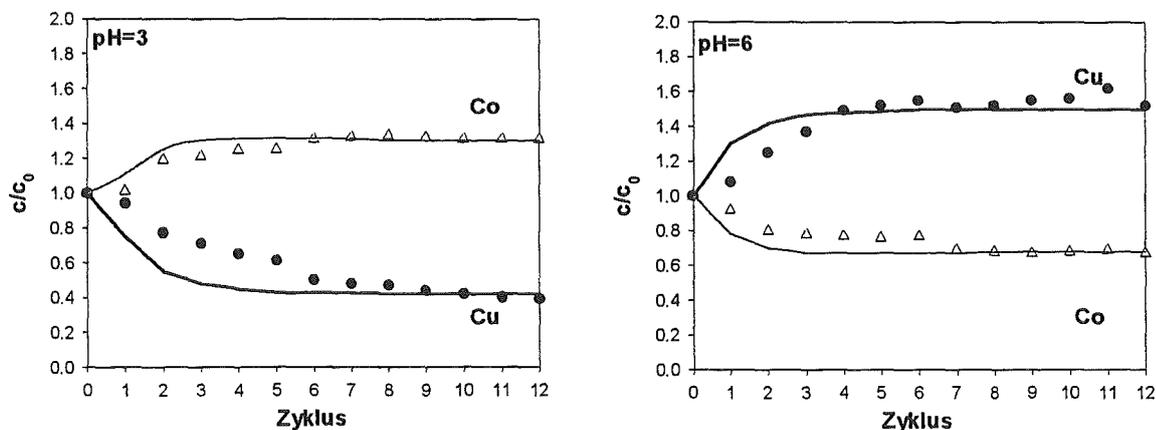


Abbildung 8.34: Simulation des Trennverlaufs beim äquimolaren binären Systems Cu/Co/Citronensäure

Wie aus den Abbildungen ersichtlich ist, sind die Ergebnisse von Modellrechnung und Experiment in der üblichen Darstellungsweise dokumentiert. Die Auftragung für das Ni/Cd-System zeigt, daß der Trennverlauf nahezu quantitativ vorausberechnet werden kann. Der berechnete Konzentrationsverlauf von Cadmium in Lösung 1 und von Nickel in Lösung 2 weichen um 5 bis 10% vom experimentellen Ergebnis ab, die übrigen Verläufe sind deckungsgleich.

Ein ähnliches Bild zeigt das Simulationsergebnis für den äquimolaren Cu/Co-Trennversuchs. Die Übereinstimmungen zwischen experimentellem und berechnetem Trennverlauf sind in diesem Fall etwas schlechter. Nahezu quantitativ läßt sich der Cobalt-Konzentrationsverlauf

vorausberechnen, während der simulierte Kupfer-Trennverlauf vor allem in Lösung 1 im Verlauf der ersten vier Zyklen vom Experiment abweicht.

Ursache für die auftretenden Differenzen dürfte in erster Linie die komplexe Speciation der Citronensäure sein. Allein für die Berechnung der Kupferkomplexierung wurden neun verschiedene Kupfer-Citrat-Species berücksichtigt. Es muß davon ausgegangen werden, daß die herangezogenen Species und damit die Komplexbildungsgleichgewichtskonstanten die tatsächlichen Verhältnisse in der Lösung nicht vollständig beschreiben können. Außerdem können auch experimentelle und analytische Ursachen in Form von Meßfehlern oder Abweichungen infolge Nichterreichen des Gleichgewichtszustands vorliegen. Des weiteren wurden die Konzentrationen der Natrium-Ionen bzw. des Komplexbildners nicht gemessen, so daß hier noch ein Unsicherheitsfaktor in bezug auf die Gesamtkonzentration hingenommen werden muß. Die Natrium-Konzentration ist infolge der Lauge-Dosierung über den gesamten Versuchsverlauf nicht konstant, was bei erhöhtem Dosierbedarf die Vorausberechnung verhindert.

Trotz dieser Einschränkungen ist die erreichte Simulation des Kupfer-Systems jedoch als Erfolg zu werten, da der Trennverlauf sehr gut wiedergegeben wird.

Die Speciation der übrigen zweiwertigen Schwermetalle wie in den vorliegenden Fällen für Nickel, Cadmium und Cobalt ist mit maximal vier Species weit einfacher und damit genauer als Kupfer zu berechnen. Die Simulation der Trennungen binärer Systeme ohne Kupfer ist demzufolge weit besser. Im Anhang sind dazu ergänzend die Simulationsergebnisse für die äquimolaren binären Systeme Ni/Zn und Ni/Co sowie Cu/Ni, Cu/Zn und Cu/Cd dargestellt. Aufgrund der einfacheren Reaktionssysteme konnten die Trennverläufe der Nicht-Kupfer-Systeme ebenfalls nahezu quantitativ vorausberechnet werden, während dies für die binären Kupfer-Systeme nur bedingt gilt.

Als Beispiel für nicht äquimolare Systeme wurden die Trennverläufe für die zweite Trennstufe des Systems Cu/Ni/Citronensäure berechnet. Die Simulationsergebnisse sind in den beiden folgenden Abbildungen in mmol/l gegen die Zahl der Zyklen dokumentiert.

Im Gegensatz zum äquimolaren Trennversuch stimmen die berechneten Konzentrationsverläufe praktisch quantitativ mit den experimentellen Werten überein. Das Problem der komplexen Citratspeciation ist somit in diesen Fällen weit weniger bedeutsam.

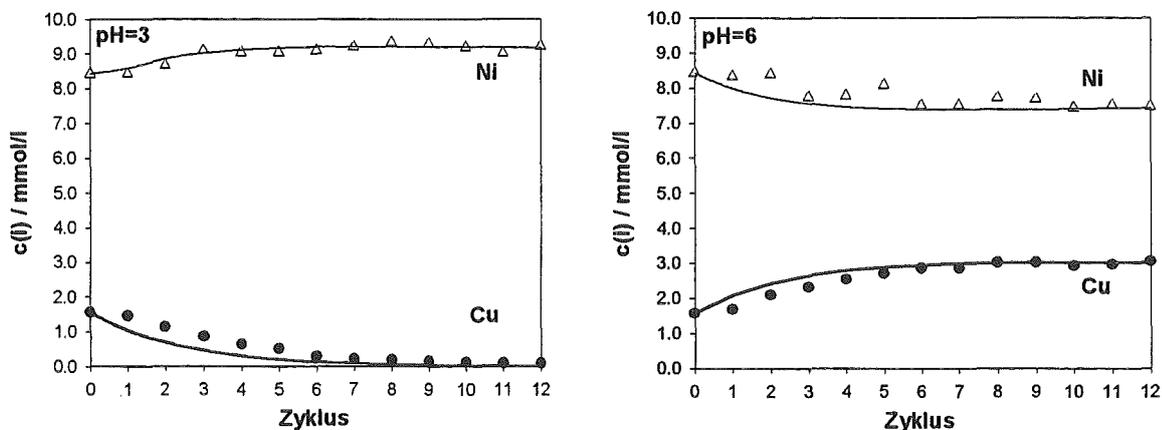


Abbildung 8.35: Simulation des Trennverlaufs der 2. Trennstufe beim binären Systems Cu/Ni/Citronensäure Aufarbeitung von Lösung 1; $c_0(\text{Cu})=1.6 \text{ mmol/l}$; $c_0(\text{Ni})=8.4 \text{ mmol/l}$; $c_0(\text{Natriumcitrat})=5 \text{ mmol/l}$

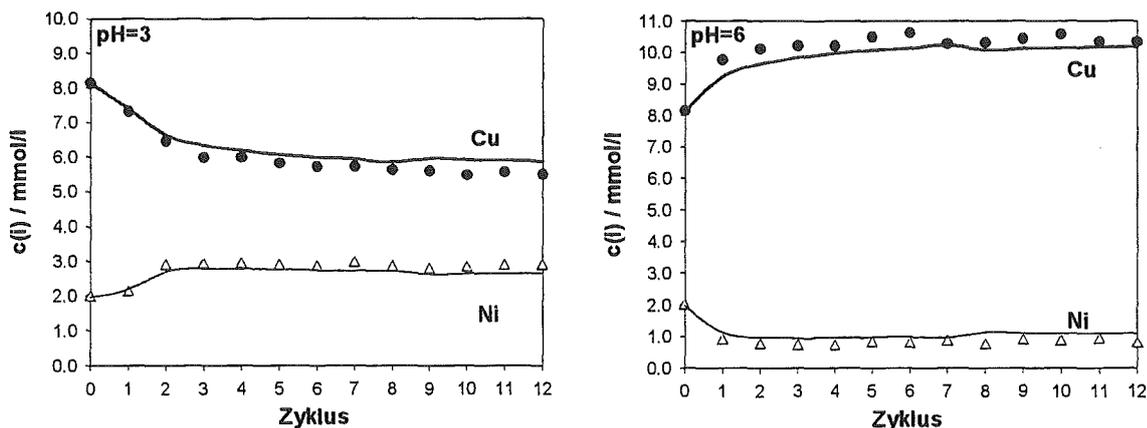


Abbildung 8.36: Simulation des Trennverlaufs der 2. Trennstufe beim binären System Cu/Ni/Citronensäure Aufarbeitung von Lösung 2; $c_0(\text{Cu})=8.1 \text{ mmol/l}$; $c_0(\text{Ni})=2.0 \text{ mmol/l}$; $c_0(\text{Natriumcitrat})=5 \text{ mmol/l}$

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß die Simulation der Trennverläufe binärer Schwermetallsysteme erfolgreich durchgeführt werden konnte. Die Anwendung der Oberflächenkomplexbildungstheorie zur Beschreibung der Schwermetall-Mehrkomponenten-Gleichgewichte in reaktionsgekoppelten Systemen mit dem stark sauren Kationenaustauscher konnte somit sehr gut nachgewiesen werden.

8.6.2 Ternäre Systeme

Neben den binären Trennversuchen wurden auch der Trennverlauf eines äquimolaren ternären Versuchs exemplarisch anhand des Systems Cu/Ni/Zn/Citronensäure simuliert. Dazu wurden wiederum die Komplexbildungsgleichgewichte der drei Schwermetalle sowie die resultierenden quinternären Gleichgewichte berücksichtigt. Die Auftragung erfolgt wieder in der üblichen dimensionslosen Darstellung der Konzentrationen gegen die Zyklenzahl.

Die Abbildungen zeigen ein recht einheitliches Ergebnis. Die berechneten Konzentrationsverläufe weichen generell um etwa 10% von experimentell ermittelten Konzentrationswerten ab. Ausnahme ist nur der Verlauf der Kupferkonzentration in Lösung 2. Hier erreicht die Abweichung einen Wert von ungefähr 20%, was auf die bereits angesprochene Problematik der komplizierten Kupferspeziation hinweist. Insgesamt ist jedoch auch die Simulation des ternären Trennversuchs als Erfolg zu bewerten, da eine halbquantitative Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment erreicht wurde.

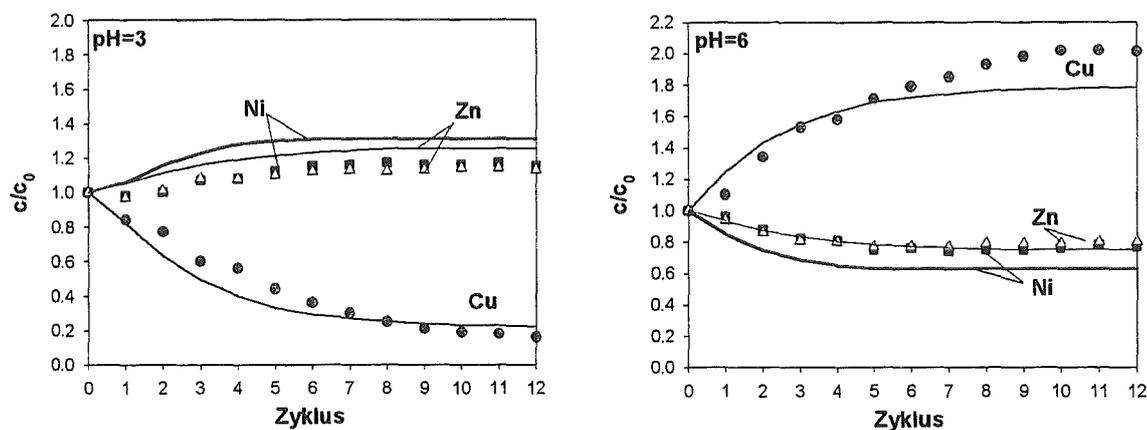


Abbildung 8.37: Simulation des Trennverlaufs beim ternären System Cu/Ni/Zn/Citronensäure

8.7 Fazit der Trennversuche und Modellierungen

Aus den Ergebnissen der Trennversuche nach dem Prinzip des Parametrischen Pumpens bei Variation des pH-Werts und den durchgeführten Modellrechnungen läßt sich folgendes Fazit ziehen:

- Unter den verwendeten Komplexbildnern Citronensäure, NTA, Gluconsäure und Weinsäure lieferte Citronensäure die besten Trennergebnisse, wie anhand der Trennung einer Modellösung mit Kupfer- und Nickel-Ionen gezeigt wurde.
- Unter Berücksichtigung von Literaturdaten konnte die Beschreibung der Komplexbildungsgleichgewichte mit Citronensäure in ein Computerprogramm zur Berechnung der Speziationen umgesetzt werden. Mit Hilfe dieses Programms wurden die optimalen pH-Wert-Differenzen für binäre und ternäre Schwermetallsysteme ermittelt.
- Mit den Ergebnissen der Speziationberechnungen und durch Variation der pH-Wert-Differenz anhand der äquimolaren Trennversuche Kupfer/Nickel und Nickel/Cadmium konnte gezeigt werden, daß für Lösungen mit rein zweiwertigen Schwermetallen die optimale pH-Wert-Differenz 3/6 beträgt. In bezug auf Lösungen mit dreiwertigen Schwermetallen hat sich die pH-Wert-Differenz 2/4.5 als effektiv erwiesen.
- Experimentelle Untersuchungen zum Einfluß der Mengen von Austauscherelementen und Komplexbildner zeigten, daß die Trennungen dann am effektivsten sind, wenn die Kapazität an Austauscherelementen und Komplexbildner so groß ist, daß theoretisch etwa 50% der in der Lösung vorhandenen Schwermetalle sorbiert bzw. komplexiert werden können.
- Versuche zur Auftrennung binärer Schwermetallsysteme zeigten, daß Lösungen mit Kupfer sowie Nickel, Zink, Cadmium oder Cobalt sehr weitgehend aufgetrennt werden können. Die exemplarische Durchführung einer zweiten Trennstufe anhand des Cu/Ni-Systems führte zu einer fast quantitativen Auftrennung. Untersuchungen von binären Schwermetallsystemen bestehend aus Nickel sowie Zink, Cadmium oder Cobalt führten nur im Fall des Ni/Cd-Systems zu zufriedenstellenden Trennergebnissen. Die Anwendung einer zweiten Trennstufe auf diesen Fall ergab aber nur eine wenig verbesserte Trennleistung.
- Die Auftrennung binärer Systeme bestehend aus dreiwertigem Chrom bzw. Eisen und einer weiteren zweiwertigen Komponente wie Kupfer oder Nickel führte für die Eisenlösung zu mindestens 80 prozentiger Entfernung der zweiwertigen Komponente aus einer der Teillösungen, im Fall des Chroms zu mindestens 60 prozentiger Entfernung. Die Optimierung der Versuchsbedingungen kann dieses Ergebnis sehr wahrscheinlich noch weiter verbessern.
- Experimentelle Untersuchungen zur Auftrennung ternärer Schwermetallsysteme zeigten, daß Kupfer aus Lösungen rein zweiwertiger Schwermetalle zu mehr als 80% entfernt werden kann. Die weitergehende Auftrennung in einer zweiten Trennstufe konnte anhand des Cu/Ni/Zn-Systems demonstriert werden, bei der das Ziel einer fast quantitativen Kupferentfernung erreicht wurde. Die Auftrennung ternärer Kupfer-Systeme mit dreiwertigem Chrom oder Eisen zeigte einen mindestens 60 prozentigen Transport der dritten zweiwertigen Komponente.
- Das Trennprinzip konnte erfolgreich in einer halbtechnischen Pilotanlage realisiert werden. Erste exemplarische Trennversuche zeigten, daß bei Berücksichtigung langsamerer Kinetik

infolge Stofftransportproblemen die Trennleistungen der Laborversuche im halbtechnischen Maßstab wiederholt werden können. Eine Maßstabsvergrößerung des Trennverfahrens ist somit leicht möglich.

- Das Speciationsprogramm erweitert um die Beschreibung der Gleichgewichtslage an einem stark sauren Austauscher mit Hilfe der Oberflächenkomplexbildungstheorie konnte in ein Simulationsprogramm für das Trennverfahren des parametrischen Pumpens umgesetzt werden. Die Anwendung des Rechenprogramms führte zu sehr guten Ergebnissen. Sowohl für binäre als auch ternäre Systeme konnte der Trennverlauf vorausberechnet werden, in vielen Fällen sogar nahezu quantitativ. Die Möglichkeit der Simulation des Trennverfahrens zur Vermeidung von zu umfangreichen Vorversuchen bei der technischen Verfahrenskonzeption konnte somit nachgewiesen werden.
- Die aus den Gleichgewichtsversuchen ermittelten Modellparameter des verwendeten Harzes Purolite C100E konnten erfolgreich auf die Beschreibung reaktionsgekoppelter Mehrkomponenten-Gleichgewichte angewendet werden. Die Anwendung der Theorie der Oberflächenkomplexbildung für die Beschreibung von Gleichgewichten an stark sauren Kationenaustauschern wurde somit bestätigt.

9. Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war das Problem der Schwermetallelimination und -rückgewinnung aus Spülwässern, Halbkonzentraten und Regeneraten aus der Aufbereitung von Abwässern der metallverarbeitenden Industrie mit Kationenaustauschverfahren. Dazu wurde im ersten Teil der Arbeit die Verwendung chelatbildender Austauscher mit Aminomethylphosphonsäuregruppen in klassischen Filterverfahren untersucht. Im zweiten Teil der Arbeit wurde zur Schwermetalltrennung aus Abwässern das Prinzip des parametrischen Pumpens unter Variation des pH-Werts herangezogen. Dabei handelt es sich um ein innovatives Trennverfahren, das in dieser Form erstmals angewandt wurde.

Der erste Teil der Arbeit umfaßte somit zunächst die Untersuchung des Sorptionsverhaltens schwermetallselektiver chelatbildender Aminomethylphosphonsäure-Harze sowie die Elimination bzw. Trennung der Schwermetallionen in klassischen Sorptionsfiltern. Zum Einsatz kamen hierbei die kommerziell erhältlichen Harze Purolite S940 und S950 sowie die neu entwickelten Chelataustauscher Purolite D3343 und D3342.

Die Kapazitätsbestimmungen der vier verwendeten Harze ergaben für die Metallionen die Reihenfolge $S940 < D3343 < S950 < D3342$. Daran anschließend wurden binäre Gleichgewichtsversuche für den Austausch verschiedener Metallionen gegen Wasserstoffionen durchgeführt, was die Ableitung einer Selektivitätsreihe ermöglichte. Diese ergab, daß Kupfer vor Zink und Cadmium einerseits sowie Cobalt und Nickel andererseits bevorzugt wird. Eine Sonderstellung wurde für Calcium gefunden, welches bei S950 teilweise noch vor Cobalt und Nickel bevorzugt wird. Außerdem wurden aus den Gleichgewichtsdaten die binären Oberflächenkomplexbildungsparameter abgeleitet. Diese wurden im weiteren verwendet, um die experimentell ermittelten Ergebnisse ternärer und quaternärer Gleichgewichtsversuche zu berechnen. Die hinreichend gute Vorausberechnung bestätigte die Anwendbarkeit des Modells der Oberflächenkomplexbildung auf die Beschreibung von Mehrkomponenten-Gleichgewichten bei Aminomethylphosphonsäureaustauschern. Die Erweiterung des Modells um homogene Lösungsgleichgewichte zur Berechnung reaktionsgekoppelter Gleichgewichte mit Modellabwässern führte zu einer zufriedenstellenden Übereinstimmung der Berechnungen mit den experimentellen Ergebnissen.

Die Ergebnisse von Filterversuchen mit binären Systemen zeigten im Vergleich der Durchbruchkurven folgende Abfolge für die nutzbare Volumkapazität: $D3343 < S940 < D3342 < S950$. Das Ergebnis ergab einen besseren Ausnutzungsgrad für die kommerziell erhältlichen Chelataustauschern im Vergleich zu den neu entwickelten Harzen. Die Betrachtung der Filterfronten lieferte die kinetischen Eigenschaften der Harze als Ursache für diese Unterschiede. Während bei Purolite S940 und S950 eher die Filmdiffusion transportbestimmend ist, folgt für D3343 und D3342 die Korndiffusion als geschwindigkeitsbestimmender Schritt. Die Ursache für diese unterschiedlichen Eigenschaften dürfte im unterschiedlichen Wassergehalt liegen, der bei den Harzen D3343 und D3342 generell 10 % niedriger war. Hieraus resultieren langsamere Diffusionsprozesse im Korn, die das unterschiedliche Filterverhalten bewirken.

Aufgrund ihres schlechten Ausnutzungsgrads wurden mit D3343 und D3342 nur binäre Filterversuche durchgeführt, während die Harze S940 und S950 mit den günstigeren Eigenschaften sowohl für binäre als auch ternäre und quaternäre Filterversuche eingesetzt wurden.

Zur Vorausberechnung des Filterverhaltens wurden zwei verschiedene theoretische Ansätze verwendet. Das erste Berechnungsmodell beschreibt das Filterverhalten unter der Annahme

spontaner Gleichgewichtseinstellung, während der zweite Ansatz lokales Nicht-Gleichgewicht infolge Film- bzw. Korndiffusionsprozessen berücksichtigt. Beide Modelle wurden in Simulationsprogramme zur Beschreibung des Filterverhaltens umgesetzt, wobei für das Nicht-Gleichgewichtsmodell auf zwei von *Kalimitchev* [66] entwickelte Programme für reine Filmkinetik bzw. Kornkinetik zurückgegriffen werden konnte. Die Anwendung der Programme führte in den meisten Fällen zu quantitativen Übereinstimmungen der experimentellen mit den berechneten Durchbruchkurven. Die Vorausberechnung der Ablaufkonzentrationsverläufe für binäre, ternäre und quaternäre Schwermetallssysteme lieferte mit dem Nicht-Gleichgewichtsmodell bessere Resultate als mit dem Gleichgewichtsmodell. Letzteres ist nur beschränkt anwendbar, da es generell eine empirische Anpassung zur korrekten Wiedergabe der Ergebnisse erfordert. Die Verwendung dieses Ansatzes zur Berechnung des Filterverhaltens bei Modellabwässern erwies sich jedoch für technische Zwecke als praktikabel. Das Nicht-Gleichgewichtsmodell erlaubt die direkte Berechnung des Filterverhaltens von Mehrkomponentensystemen unter Verwendung der aus binären Durchbruchversuchen bestimmten Transportkoeffizienten. Die direkte Vorausberechnung des Durchbruchverhalten von ternären und quaternären Schwermetallssystemen wurde mit diesem Ansatz erfolgreich demonstriert.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde der Trennprozeß des Parametrischen Pumpens bei Variation des pH-Werts untersucht. Dazu wurden zunächst die Prozeßparameter experimentell optimiert. Dabei stellte sich Citronensäure als der am effektivsten einsetzbare Komplexbildner heraus. Die optimale pH-Wert-Differenz wurde auf der Grundlage verschiedener Versuchreihen mit Cu/Ni- bzw. Ni/Cd-Ionen sowie von Speciationsberechnungen mit 3/6 gefunden. Bei Anwesenheit dreiwertiger Schwermetallionen erwiesen sich die Werte 2/4.5 als günstig. In weiteren Versuchen ergab sich, daß die Mengen an Austauscher und Komplexbildner dann optimal sind, wenn die Kapazität an Austauscher und Komplexbildner so groß ist, daß unter der Annahme von 1:1-Komplexen theoretisch die Hälfte der in der Lösung vorhandenen Schwermetalle sorbiert bzw. komplexiert werden können.

Versuche zur Trennung verschiedener Schwermetallssysteme haben gezeigt, daß Kupfer aus binären Systemen mit Nickel, Zink, Cadmium oder Cobalt sowie ternären Systemen mit Nickel sowie Zink, Cadmium oder Cobalt in maximal zwei Trennstufen nahezu vollständig aus einer Teillösung entfernt werden kann. Die fast völlige Abtrennung der zweiten Komponente in binären Systemen läßt sich dabei ebenfalls erreichen, während dies bei den übrigen zweiwertigen Komponenten in ternären Systemen nicht möglich ist. Die Auftrennung ternärer Kupfer-Systeme mit dreiwertigem Chrom oder Eisen zeigte hingegen eine weit bessere Auftrennung mit einem mindestens 60 prozentigen Transport der dritten zweiwertigen Komponente. Binäre Systeme mit Nickel und Cadmium, Zink oder Cobalt zeigten nur im Fall von Cadmium eine bessere Trennleistung, während binäre Systeme mit dreiwertigem Eisen oder Chrom und Kupfer oder Nickel zu einer nahezu vollständigen Entfernung der zweiwertigen Komponente führen konnten. Das Verfahren wurde anschließend erfolgreich in eine halbtechnische Pilotanlage umgesetzt, wobei die Trennleistungen einzelner Laborversuche erreicht wurden. Die Möglichkeit der Maßstabsvergrößerung wurde damit nachgewiesen.

Darüber hinaus wurde ein Simulationsprogramm für den Trennprozeß erstellt, das die Komplexbildungsgleichgewichte in homogener Lösungsphase sowie die vorab bestimmten Oberflächenkomplexbildungsparameter des verwendeten Austauschers Purolite C100E berücksichtigte. Mit diesem Rechenprogramm konnten die Trennverläufe mindestens halbquantitativ und in einigen Fällen sogar vollständig vorausberechnet werden. Die Möglichkeit der rechnerischen Simulation des Verfahrens zur Vermeidung aufwendiger Vorversuche zur Optimierung des technischen Prozesses wurde damit gezeigt.

10. Literatur

- [1] **Ahmed, Z.M.:**
Ionic Strength Parametric Pumping: Effect of Operation Parameters on the Separation Process.
In: *React. Poly., Ion Exch., Sorbents* 5 (1980) Nr.3, S.227-235
- [2] **Bischof, W.:**
Abwassertechnik.
B. G. Teubner Verlag Stuttgart, (1989)
- [3] **Borge, G.; Madariaga, J.M.; Höll, W.H.:**
Comparison of Thermodynamic Models for Ion Exchange between Strongly Acidic Resins and the Metal Transitions Ni(II) and Cu(II).
In: *Reactive and Functional Polymers* 33 (1997), Nr.1, S. 37-48
- [4] **Bronstein, I.N.; Semendjajew, K.A.:**
Taschenbuch der Mathematik.
24.Auflage, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt/Main, 1989
- [5] **Brost, H.R. et al.:**
Abwasserbehandlung mit Ionenaustauschern und Adsorberharzen.
In: *Korrespondenz Abwasser* 41 (1994), S. 1802-1810
- [6] **Butts, T.J.; Gupta, R.; Sweed, N.H.:**
Parametric Pumping Separations of Multicomponent Mixtures: An Equilibrium Theory.
In: *Chemical Engineering Science* 27 (1972) S. 855-866
- [7] **Butts, T.J.; Sweed, N.H.; Camero, A.A.:**
Batch Fractionation of Ionic Mixtures by Parametric Pumping.
In: *I&EC Fundam.* 12 (1973) Nr.4, S. 467-472
- [8] **Calmon, C.:**
Specific and Chelate Exchangers: New Functional Polymers for Water and Wastewater Treatment.
In: *Journal AWWA* 12 (1981), S. 652-656
- [9] **Camero, A.A.; Sweed, N.H.:**
Separation of Nonlinearly Sorbing Solutes by Parametric Pumping.
In: *AIChE Journal* 22 (1976) Nr.2, S. 369-376
- [10] **Cerjan-Stefanivic, S.; Grubisa, D.; Smid, V.:**
Separation of Copper, Nickel, Tin and Lead by Ion Exchange from Plating Rinsewaters.
In: *Plating & Surface Finishing* (1996), Nr.4, S. 74-79
- [11] **Chen, H.T.; Hill, F.B.:**
Characteristics of Batch, Semicontinuous and Continuous Equilibrium Parametric Pumps.
In: *Separation Science* 6 (1971) Nr.3, S. 411-433
- [12] **Chen, H.T.; Rak, J.L.; Stokes, J.D.:**
Separations via Continuous Parametric Pumping.
In: *AIChE Journal* 18 (1972) Nr.2, S. 356-361
- [13] **Chen, H.T.; Reiss, E.H.; Stokes, J.D.; Hill, F.B.:**
Separations via Semicontinuous Parametric Pumping.
In: *AIChE Journal* 19 (1973) Nr.3, S. 589-595
- [14] **Chen, H.T.; Manganaro, J.A.:**
Optimal Performance of Equilibrium Parametric Pumps.
In: *AIChE Journal* 20 (1974) Nr.5, S. 1020-1022
- [15] **Chen, H.T.; Hill, F.B.:**
Characteristics of Batch, Semicontinuous, and Continuous Parametric Pumps.
In: *Separation Science* 6 (1971) Nr.3, S. 411-434
- [16] **Chen, H.T.; Hsieh, T.K.; Lee, H.C.; Hill, F.B.:**
Separation of Proteins via Semicontinuous pH Parametric Pumping.
In: *AIChE Journal* 23 (1977) Nr.5, S. 695-701
- [17] **Chen, H.T.; Wong, Y.W.; Wu, S.:**
Continuous Fractionation of Protein Mixtures by Parametric Pumping.
In: *AIChE Journal* 25 (1979) Nr.2, S. 320-327
- [18] **Chen, H.T.; Pancharoen, U.; Yang, W.T.; Kerobo, C.O.; Parisi, R.J.:**
Separation of Proteins via pH Parametric Pumping.
In: *Separation Science and Technology* 15 (1980) Nr.6, S. 1377-1392

-
- [19] **Chen, H.T.; Yang, W.T.; Pancharoen, U.; Parisi, R.:**
Separation of Proteins via Multicolumn pH Parametric Pumping.
In: *AIChE Journal* 26 (1980) Nr.5, S. 839-849
- [20] **Chen, H.T.; Ahmed, Z.M.; Rollen, V.:**
Parametric Pumping with pH and Ionic Strength: Enzyme Purification.
In: *I&EC Fundam.* 20 (1981), S. 171-174
- [21] **Chen, H.T.; Yang, W. T.; Wu, C.M.; Kerobo, C.O.; Jajalla, V.:**
Semicontinuous pH Parametric Pumping: Process Characteristics and Protein Separations.
In: *Separation Science and Technology* 16 (1981) Nr.1, S. 43-61
- [22] **Cornel, P.:**
Abtrennung und Rückgewinnung von Stoffen durch Adsorption und Ionenaustausch.
In: *Chemie-Ingenieur-Technik* 63 (1991), Nr.10, S. 969-976
- [23] **Davis, J.A.; James, R.O., Leckie, J.O.:**
Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water Interface. I. Computation of Electrical Double Layer Properties in Simple Electrolytes.
In: *Journal of Colloid and Interface Science* 63 (1978), S. 480-499
- [24] **Davis, J.A.; Leckie, J.O.:**
Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water Interface. II. Surface Properties of Amorphous Iron Oxyhydroxide and Adsorption of Metal Ions.
In: *Journal of Colloid and Interface Science* 67 (1978), S. 90-107
- [25] **Dimova-Todorova, M.; Panajotova, T.; Dobrevski, I.:**
Die Verwendung schwachsaurer Kationenaustauscher zur Reinigung nickelhaltiger Abwässer aus Galvanobetrieben. In: *Galvanotechnik* 85 (1995), Nr.12, S. 4019-4021
- [26] **Dimova-Todorova, M.; Panajotova, T.; Dobrevski, I.:**
Reinigung kupferhaltiger Spülwässer mit Ionenaustauschern.
In: *Galvanotechnik* 86 (1995), Nr.1, S. 180-182
- [27] **Dorfner, K.:**
Ionenaustauscher.
Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin (1970)
- [28] **Eger, C.; Anspach, W.M., Marinsky, J.A.:**
The Co-ordination Behaviour of Co, Ni, Cu and Zn in a Chelating Ion-Exchange Resin - I.
In: *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry* 30 (1968), S. 1899-1909
- [29] **Eger, C.; Anspach, W.M., Marinsky, J.A.:**
The Co-ordination Behaviour of Co, Ni, Cu and Zn in a Chelating Ion-Exchange Resin - II.
In: *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry* 30 (1968), S. 1911-1924
- [30] **EU-Brite Euram III Projekt.** Contract No. BRPR-CT96-0158. Project No. BE95-2169
Development of Advanced Ion Exchange Materials and Methods for the Removal of Toxic Metals from Metallurgical Waste Effluents. April 1996
- [31] **Finnair Oy:** Zusammensetzung von Modellabwässern der Galvanik.
Persönliche Informationschrift von A. Yli-Pentti, Manager, Plating-Shop, Helsinki
EU-Brite Euram III Projekt, BE95-2169. April 1996
- [32] **Glueckauf, E.:**
Principles of Operation of Ion-Exchange Columns.
In: *Ion Exchange and its Applications*, Society of Chemical Industry, London (1955), S. 34-46
- [33] **Gregory, R.A.:**
Comparison of Parametric Pumping with Conventional Adsorption.
In: *AIChE Journal* 20 (1974) Nr.2, S. 294-300
- [34] **Grevillot, G.; Tondeur, D.:**
Equilibrium Staged Parametric Pumping. Part I: Single Transfer Step per Half-Cycle and Total Reflux - the Analogy with Distillation. In: *AIChE Journal* 22 (1976) Nr.6, S. 1055-1063
- [35] **Grevillot, G.; Tondeur, D.:**
Equilibrium Staged Parametric Pumping. Part II: Multiple Transfer Steps per Half-Cycle and Reservoir Staging. In: *AIChE Journal* 23 (1977) Nr.6, S. 840-851
- [36] **Grevillot, G.:**
Equilibrium Staged Parametric Pumping. Part III: Systems at Steady-State-McCabe-Thiele Diagrams.
In: *AIChE Journal* 26 (1980) Nr.1, S. 120-131
- [37] **Grevillot, G.; Dodds, J.A.; Marques, S.:**
Separation of Silver-Copper Mixtures by Ion-Exchange Parametric Pumping.
In: *Journal of Chromatography* 201 (1980), S. 329-342
-

- [38] **Grevillot, G.; Tondeur, D.; Costa, C.A.V.; Rodriguez, A.E.:**
Purification of Phenolic Wastewater by Parametric Pumping: Nonmixed Dead Volume Equilibrium Model. In: *AIChE Journal* 28 (1982) Nr.1, S. 73-85
- [39] **Grevillot, G.; Marques, S.; Tondeur, D.:**
Donnan Partition Parametric Pumping. Concentration and Dilution Effects in Ion Exchange Parametric Pumping. In: *Reactive Polymers* 2 (1984), S. 71-77
- [40] **Grevillot, G.; Tondeur, D.:**
Silver-Copper Separation by Continuous Ion Exchange Parametric Pumping.
In: *Ion Exchange Technology*, Hrsg. D.Naden und M.Streat, Ellis Horwood Limited, Chichester (1984), S. 653-660
- [41] **Griesbach, R.:**
Selektive Wirkung durch Ionenaustauscher.
In: *Angewandte Chemie* 66 (1954), S. 17-27
- [42] **Günter, J.:**
Anwendung der Theorie der Oberflächenkomplexbildung auf Gleichgewichte an stark sauren Austauschern.
Diplomarbeit, Kernforschungszentrum Karlsruhe, IRCh-WTL, und Universität Karlsruhe (TH), 1991
- [43] **Gupta, R.; Sweed, N.H.:**
Modeling of Nonequilibrium Effects in Parametric Pumping.
In: *I&EC Fundam.* 12 (1973) Nr.3, S. 335-341
- [44] **Gutheil, M.:**
Trennverhalten von Mehrkomponentengemischen an schwach saurem Austauschermaterial unter Verwendung des Prinzips des parametrischen Pumpens.
Diplomarbeit, Kernforschungszentrum Karlsruhe, IRCh-WTL, und Universität Karlsruhe (TH), 1993
- [45] **Hartinger, L.:**
Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik für die metallverarbeitende Industrie.
Carl Hanser Verlag München Wien, 2.Auflage, 1991
- [46] **Helfferich, F.; Hwang, Y.-L.:**
Ion-Exchange Kinetics
In: *Ion Exchangers*, Ed. K. Dorfner, de Gruyter, Berlin, New York, 1990, S. 1277-1310
- [47] **Helfferich, F.:**
Ion-Exchange Kinetics. V. Ion-Exchange Accompanied by Reactions.
In: *Journal of Physical Chemistry* 69 (1965), Nr.4, S. 1178-1187
- [48] **Helfferich, F.:**
Ionenaustauscher, Band 1, Grundlagen - Struktur, Herstellung, Theorie.
Verlag Chemie GmbH, Weinheim (Bergstraße), 1959
- [49] **Helfferich, F.:**
Ion Exchange.
McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, San Francisco, Toronto, London, 1962
- [50] **Helfferich, F.:**
Berechnung technischer Ionenaustauscherkolonnen.
In: *Chemie-Ingenieur-Technik* 34 (1962), Nr.4, S. 269-282
- [51] **Helfferich, F.; Klein, G.:**
Multicomponent Chromatography - Theory of Interference.
Marcel Dekker, Inc., New York, 1970
- [52] **Hering, R.:**
Chelatbildende Ionenaustauscher.
Akademie-Verlag Berlin, 1967
- [53] **Hoek, P.J.; Reedijk, J.:**
Coordination of Transition-Metal Ions by Chelating Cation-Exchange Resins; Co(II), Ni(II) and Cu(II) Coordinated by the Iminodiacetate Group in Chelex-100.
In: *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry* 41 (1979), S. 401-404
- [54] **Höll, W. et al.:**
Application of the Surface Complex Formation Model to the Prediction of Ion Exchange Column Behaviour. In: *New Developments in Ion Exchange; ICIE 1991*, Tokio, Japan, 2.-4-October 1991
- [55] **Höll, W.; Franzreb M.; Horst J.; Eberle, S.H.:**
Description of Ion-Exchange Equilibria by Means of the Surface Complexation Theory.
In: *Ion Exchange and Solvent Extraction Vol.II*, J.A.Marinsky, Y. Marcus (Hrsg.), Marcel Dekker, Inc., New York Basel Hongkong (1993), S. 151-209

- [56] Höll, W.; Horst J.; Wernet, M.:
Application of the Surface Complex Formation Model to Exchange Equilibria on Ion Exchange Resins, Part II: Chelating Resins. In: *Reactive Polymers* 14 (1991), S. 251-261
- [57] Höll, W.; Horst, J.; Franzreb M.:
Application of the Surface Complex Formation Model to Exchange Equilibria on Ion Exchange Resins, Part III: Anion Exchangers. In: *Reactive Polymers* 19 (1993), S. 123-136
- [58] Höll, W.H.; Horst, J.:
Description of Sorption Equilibria for Ions onto Activated Carbon Using the Surface Complexation Theory. In: *Water Science and Technology* 35 (1997) Nr.7, S. 287-294
- [59] Hollein, H.C.; Ma, H.-C.; Huang, C.-R.; Chen, H.T.:
Parametric Pumping with pH and Electric Field: Protein Separations.
In: *I&EC Fundam.* 21 (1982), S. 205-214
- [60] Horst, J.:
Beschreibung der Gleichgewichtslage des Ionenaustauschs an schwach sauren Harzen mit Hilfe eines Modells der Oberflächenkomplexbildung. Dissertation, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1988
- [61] Horst, J.; Höll, W.H.:
Application of the Surface Complex Formation Model to Ion Exchange Equilibria, Part IV: Amphoteric Sorption onto γ -Aluminum Oxide.
In: *Journal of Colloid and Interface Science* 195 (1997), S. 250-260
- [62] Horst, J.; Höll, W.H.; Eberle, S.H.:
Application of the Surface Complex Formation Model to Exchange Equilibria on Ion Exchange Resins, Part I: Weak-Acid Resins.
In: *Reactive Polymers* 13 (1990), S. 209-231
- [63] Jaquin, O.; Faux-Mallet, S.; Cote, G.; Bauer, D.:
The Recovery of Gallium (III) From Acid Leach Liquors of Zinc Ores Using Selective Ion Exchange Resins. In: *Recent Developments in Ion Exchange*, Eds. P.A. Williams, M.J.Hudson, Elsevier Applied Science, London, S. 213-220
- [64] Jenczewski, T.J.; Myers, A.L.:
Parametric Pumping Separates Gas Phase Mixtures.
In: *AIChE Journal* 14 (1968) Nr.3, S. 509
- [65] Kabay, N.; Streat, M. et al.:
Recovery of Uranium from Phosphoric Acid Solutions Using Chelating Ion-Exchange Resins.
In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) Nr.5, S. 1983-1990
- [66] Kalinitchev, A.I.; Kiefer, R.; Höll, W.H.:
Computerised Description of the Dynamic Behaviour of Non-linear Multicomponent Ion Exchange Systems on the Base of the Surface Complexation Model.
NATO-Projekt SA 12-2-02, CRG.971709, (1997)
- [67] Kennedy, J.; Ficken, G.E.
Syntheses of Metal-Complexing Polymers. Phosphoramidate and α -Aminophosphonate Polymers
In: *Journal of Applied Chemistry* 8 (1958) Nr.8, S. 465-468
- [68] Kerney, U.:
Schlämme und Abwässer: Wann und Wie werden Aufbereitung und Wiederverwertung wirtschaftlich?
In: *Metalloberfläche* 47 (1993), Nr.4, S. 170-179
- [69] Klipper, R.M.; Hoffmann, H.; Mitschker, A.; Wagner, R.:
The Influence of Morphology and Degree of Substitution on the Selectivity of Chelating Resins.
In: *Ion Exchange for Industry*, ed. By M. Streat, Ellis Horwood Limited, Chichester, S. 243-245
- [70] Kolosova, G.M.; Zaborskii, A.A.; Bytsan, N.V.:
Ion-Exchange Method for Removal of Iron and Copper Ions from Nickel-Plating Solutions.
In: *Zhurnal Prikladnoi Khimii* 64 (1991), Nr.6, S. 1252-1262
- [71] Koo, Y.-M.; Wankat, P.C.:
Size Exclusion Parametric Pumping
In: *I&EC Fundam.* 24 (1985), S. 108-112
- [72] Kunz, P.:
Behandlung von Abwasser.
Vogel Buchverlag, 4. Auflage, 1995
- [73] Lehto, J. et al.:
Hydrolysis and H^+/Na^+ Exchange by Chelex 100 Chelating Resin.
In: *Reactive Polymers* 23 (1994), S. 135-140

- [74] **Lehto, J.; Vaaramaa, K.:**
H⁺/Na⁺ Exchange in an Aminophosphonate-Chelating Resin.
In: *Reactive Polymers* 33 (1997), S. 19-24
- [75] **Leinonen, H.; Lehto, J.; Mäkelä, A.:**
Purification of Nickel and Zinc from Waste Waters of Metal-Plating Plants by Ion Exchange.
In: *Reactive Polymers* 23 (1994), S. 221-228
- [76] **Luttrell, G.H.; More, C.; Kenner, C.T.:**
Effect of Ionic Strength on Ion Exchange and Chelating Properties of an Iminodiacetate Ion Exchange Resin with Alkaline Earth Ions. In: *Analytical Chemistry* 43 (1971), Nr.11, S. 1370-1375
- [77] **Maibach, U.:**
Trennverhalten von Mehrkomponentengemischen an stark saurem Austauschermaterial unter Verwendung des Prinzips des parametrischen Pumpens.
Diplomarbeit, Kernforschungszentrum Karlsruhe, IRCh-WTL, Universität Karlsruhe (TH), 1994
- [78] **Marbach, P.:**
Einfluß von Komplexbildnern auf das Trennverhalten von Mehrkomponentengemischen an Kunstharzionenaustauschern unter Verwendung des Prinzips des parametrischen Pumpens.
Diplomarbeit, Kernforschungszentrum Karlsruhe, IRCh-WTL, Universität Karlsruhe (TH), 1994
- [79] **Martin, A.J.P.; Syngé, R.L.M.:**
In: *Biochemical Journal* 35 (1941), S. 1358
- [80] **Mayer, S.W.; Tompkins, E.R.:**
In: *Journal of the American Chemical Society* 69 (1947), S. 2866
- [81] **Melling, J.; West, D.W.:**
A Comparative Study of Some Chelating Ion Exchange Resins for Applications in Hydrometallurgy.
In: *Ion Exchange Technology*, Eds. D. Naden, M. Streat, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1984, S. 724-735
- [82] **Millar, J.R.:**
Some Aspects of Chelating and Complexing Resins.
In: *Chemistry and Industry* (1957) Nr.5, S. 606-612
- [83] **Millar, J.R.; Petruzelli, D.; Tiravanti, G.:**
Some Problems in the Use of Chelating Resins for Environmental Protection from Toxic Metals.
In: *Recent Developments in Ion Exchange Vol.2, Proceedings of the International Conference, ION-EX 1990*, Eds. P.A. Williams, M.J.Hudson, Elsevier Applied Science, London, S. 337-347
- [84] **Moedritzer, K.; Irani, R.R.:**
The Direct Synthesis of α -Aminomethylphosphonic Acids. Mannich-Type Reactions with Orthophosphorous Acid. In: *Journal of Organic Chemistry* 31 (1966), S. 1603-1607
- [85] **Nagel, R.:**
Behandlung von Abwasser aus der metallverarbeitenden Industrie.
In: *Galvanotechnik* 88 (1997), Nr.3, S. 914-923
- [86] **Peters, R.W.; Ku, Y.:**
Evaluation of Recent Treatment Techniques for Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters. In: *Separation of Heavy Metals, AIChE Symp. Series* 81 (1985), Nr.243, S. 165-203
- [87] **Pigford, R.L.; Baker, B.; B., D.E.:**
An Equilibrium Theory of the Parametric Pump.
In: *I&EC Fundam.* 8 (1969) Nr.1, S. 144-149
- [88] **Price, S.G.; Hebditch, D. J.; Streat, M.:**
Diffusion or Chemical Kinetic Control in a Chelating Ion Exchange Resin System.
In: *Ion Exchange for Industry*, Ed. M. Streat, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1988, S. 275-285
- [89] **Purolite International Ltd.:**
Purolite Ion Exchange Resins: Chelation Systems. Herstellerinformation
The Purolite Company and Purolite International Ltd. (1997)
- [90] **Purolite International Ltd.:**
Technische Datenblätter und Produktbeschreibungen.
The Purolite Company and Purolite International Ltd., ohne Datumsangabe
- [91] **Rahmen-AbwasserVwV:** Allgemeine Rahmen-Verwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer vom 30.06.1994, Anhang 40
- [92] **Rieman, W.; Walton, H.F.:**
Ion Exchange in Analytical Chemistry.
Pergamon Press Inc., Oxford, (1970)

- [93] **Rolke, R.W.; Wilhelm, R.H.:**
Recuperative Parametric Pumping - Model Development and Experimental Evaluation.
In: *I&EC Fundam.* 8 (1969) Nr.2, S. 337-349
- [94] **Sabadell, J.E.; Sweed, N.H.:**
Parametric Pumping with pH.
In: *Separation Science* 5 (1970) Nr.3, S. 171-181
- [95] **Schlegel, H.:**
Komplexe Schwermetallverbindungen im Abwasser.
In: *Galvanotechnik* 63 (1972), Nr.6, S. 514-522
- [96] **Schmitt, K.-P.:**
pH-parametrisches Pumpen von Schwermetall-Mehrkomponentengemischen an Ionenaustauscherharzen. Dissertation, Forschungszentrum Karlsruhe, ITC-WGT, in Vorbereitung
- [97] **Schmuckler, G.:**
Chelating Resins - Their Analytical Properties and Applications.
In: *Talanta* 12 (1965), S. 281-290
- [98] **Schmuckler, G.:**
An Analytical Approach to Chelating Resins.
In: *Talanta* 10 (1963), S. 745-751
- [99] **Schwarzenbach, G.; Ackermann, H.; Ruckstuhl, P.:**
Neue Derivate der Imino-diessigsäure und ihre Erdalkalikomplexe. Beziehungen zwischen Acidität und Komplexbildung. In: *Helvetica Chimica Acta* 32 (1949), S. 1175-1186
- [100] **Shaffer, A.G.; Hamrin, C.E.:**
Enzyme Separation by Parametric Pumping.
In: *AIChE Journal* 21 (1975) Nr.4, S. 782-786
- [101] **Sides, J.L.; Kenner, C.T.:**
Effect of pH and Ionic Strength on the Distribution Coefficients of Alkaline Earth Metals and Nickel with Chelating Ion-Exchange Resins. In: *Analytical Chemistry* 38 (1966), Nr.6, S. 707-711
- [102] **Smith, R.; Martell, A.:**
Critical Stability Constants. Volume 3, 4, 5 und 6
Plenum Press, New York, London, 1973
- [103] **Sontheimer, H.; Spindler, P.; Rohmann, U.:**
Wasserchemie für Ingenieure.
ZfGW-Verlag GmbH, Frankfurt (Main), 1989
- [104] **Stiefel, M.:**
Simulation des Filterdurchbruchverhaltens bei reaktionsgekoppelten Ionenaustauschprozessen in Mehrkomponentensystemen.
Diplomarbeit, Kernforschungszentrum Karlsruhe, IRCh-WTL, und Universität Karlsruhe (TH), 1994
- [105] **Sweed, N.H.; Rigadeau, J.M.:**
Equilibrium Theory and Scale-up of Parametric Pumps.
In: *Adsorption and Ion exchange, AIChE Symposium Series* 71 (1975) Nr.152
- [106] **Sweed, N.H.; Wilhelm, R.H.:**
Parametric Pumping - Separations via Direct Thermal Mode.
In: *I&EC Fundam.* 8 (1969) Nr.2, S. 221-231
- [107] **Sweed, N.H.; Gregory, R.A.:**
Parametric Pumping: Modeling Direct Thermal Separations of Sodium Chloride-Water in Open and Closed Systems. In: *AIChE Journal* 17 (1971) Nr.1, S. 171-176
- [108] **Szanya, T.; Hanak, L.; Szolcsanyi, P.:**
Separation by Ion-Exchange and Adsorption: Parametric pumping II. Temperature dependence of Ion-Exchange Equilibrium of Alkali Ions, Alkali Earth Ions and Hydrogen Ions.
In: *Hungarian Journal of Industrial Chemistry* 16 (1988), S. 253-260
- [109] **Szanya, T.; Hanak, L.; Szolcsanyi, P.:**
Separation by Ion-Exchange and Adsorption: Parametric pumping III. Enrichment of Alkali- and Earth Alkali Ions from Aqueous, Binary Mixtures by Batch Thermal Ion-Exchange Parametric Pumping. In: *Hungarian Journal of Industrial Chemistry* 16 (1988), S. 261-272
- [110] **Van der Walt, T.; Coetzee, P.:**
Distribution Coefficients and Ion Exchange Behaviour of Mo, Sn, Te, Mn, Li, Cs, Rh, Ru, I and As with the Chelating Ion Exchanger Purolite S-940 in Sulfuric Acid Mixtures and of Mo in Nitric Acid Mixtures. In: *South African Journal of Chemistry* 47 (1994) Nr.2, S. 64-67

- [111] **Van der Walt, T.; Coetzee, P.:**
Distribution Coefficients and Ion Exchange Behaviour of Some Elements with Purolite S-950 in Hydrochloric Acid. In: *Fresenius Journal of Analytic Chemistry* 356 (1996), S. 420-424
- [112] **Vater, C.:**
Untersuchungen zum Einsatz von chelatbildenden Ionenaustauschern für die selektive Abscheidung von Schwermetallionen aus Abwässern von Müllverbrennungsanlagen.
Dissertation, Technische Universität Berlin (1992)
- [113] **Vernon, F.:**
Novel Ion Exchangers.
In: *Chemistry and Industry* 8 (1977), S. 634-637
- [114] **Wernet, M.:**
Untersuchungen zur Anwendung der Theorie der Bildung von Oberflächenkomplexen auf Austauschgleichgewichte an chelatbildenden Ionenaustauschern.
Diplomarbeit, Kernforschungszentrum Karlsruhe, IRCh-WTL, und Universität Karlsruhe (TH), 1989
- [115] **Widmer, W.:**
Untersuchungen zur Sorption von Schwermetallkationen in Filtern aus Chelatbildenden Ionenaustauschern.
Diplomarbeit, Kernforschungszentrum Karlsruhe, IRCh-WTL, und Universität Karlsruhe (TH), 1990
- [116] **Wilhelm, R.C.; Rice, A.W.; Bendelius, A.R.:**
Parametric Pumping: A Dynamic Principle for Separating Fluid Mixtures.
In: *I&EC Fundam.* 5 (1966) Nr.1, S. 141-144
- [117] **Wilhelm, R.C.; Sweed, N.H.:**
Parametric Pumping: Separation of Mixture of Toluene and n-Heptane.
In: *Science* 159 (1968), S. 522-524
- [118] **Wilhelm, R.H.; Rice, A.W.; Rolke, R.W.; Sweed, N.H.:**
Parametric Pumping: A Dynamic Principle for Separating Fluid Mixtures.
In: *I&EC Fundam.* 7 (1968) Nr.3, S. 337-349
- [119] **Wolff, J.; Anderson, R.E.:**
Ion-Exchange Purification of Feed Brine for Chlor-Alkali Electrolysis Cells - The Role of Duolite ES-467.
In: *Recent Advances in Adsorption and Ion Exchange, AIChE Symposium Series*, Hrsg. Y.H.Ma, 78 (1982), Nr.219, S. 46-53

11. Anhang

11.1 Symbolverzeichnis

11.1.1 Lateinische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Einheit
A	Querschnittsfläche	m ²
A ₀	Oberflächenparameter	m ² /g
B	Umrechnungsparameter	l/g·mol·cm
b	Steigung	-
C _{St,i}	Elektrische Kapazität zwischen zwei Sternschichten i	μF/cm ²
c _i [*]	Gleichgewichtskonzentration der Komponente i	mol/l
c _{ges}	Gesamtäquivalentkonzentration	eq/l
c _{0,i}	Anfangskonzentration der Komponente i	mol/l
c _i	Konzentration der Komponente i in freier Lösung	mol/l
c _{St,i}	Konzentration der Komponente i in der Stern-Schicht	mol/l
\bar{c}_i	Konzentration des Oberflächenkomplexes der Komponente i	mol/l
D _l	effektiver Diffusionskoeffizient im Film	m ² /s
D _s	effektiver Diffusionskoeffizient im Korn	m ² /s
DpH	Dekomplexierungs-pH-Wert	-
F	Faraday-Konstante	C/eq
f	Funktion	-
HETP	Höhe einer theoretischen Stufe	cm
h	Wegdifferenz	cm
i	Bezeichnung beliebiger Komponente oder Schicht	-
J _f	Jakobi-Determinante der Funktion f	-
j	Bezeichnung beliebiger Komponente oder Schicht	-
K _{AT}	Kapazitätsparameter	-
K _{KB}	Komplexbildnerparameter	-
K _D	Dissoziationskonstante	(mol/l) ⁿ
K _{d,i}	Verteilungskoeffizient für Species i	-
K _A	Gleichgewichtskonstante	-
K _B ^A	Gleichgewichtskonstante, Selektivitätskoeffizient	-
K _b	Komplexbildungskonstante	-
K _w	Ionenprodukt des Wassers	mol ² /l ²
k	Laufzahl bei Summationen	-
L	Lösungsvolumen	l
l _F	Filterlänge	cm
\tilde{M}_{KB}	Molmasse des Komplexbildners	g/mol
Me	beliebiges Metall	-
m	Steigung der Arbeitsgeraden	-
m _{KB}	Komplexbildnermasse	g
m(A,B)	Modellparameter, Steigung der Regressionsgeraden	-
N	Zahl der Filterschichten	-
n _{th}	Theoretische Stufenzahl	-
n	Laufzahl bei Summationen	-
pH	pH-Wert	-
pK _D	negativer dekadischer Logarithmus der Dissoziationskonstante	-

pK_s	negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante	-
Q_B^A	Verallgemeinerter Trennfaktor	-
$q_{0,i}$	Vorbeladung des Harzes mit Komponente i	meq/l
q_i	Konzentration der Komponente i in der Harzphase	meq/g o. meq/l
q_i^*	Gleichgewichtskonzentration in der Harzphase	meq/l
\bar{q}_i	gemittelte Konzentration der Komponente i in der Harzphase	meq/l
q_{max}	Kapazität	meq/g
R	Allgemeine Gaskonstante	J/K·mol
r	Kornradius kugelförmiger Austauscherkörner	cm
r_0	Kornradius kugelförmiger Austauscherkörner	cm
S	Harzmasse	g
s	Wegkoordinate	-
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
u	Leerrohrgeschwindigkeit	m/s
u_0	reale Strömungsgeschwindigkeit	$m^3/m^2 \cdot s$
V	Durchgesetztes Volumen	m^3
\dot{V}	Volumenstrom	m^3/s
v_{ci}	Konzentrationsgeschwindigkeit	cm/s
w_i	Stöchiometrischer Faktor	-
X_i	Gesamtmenge der Komponente i im Filterelement	eq/l
x	Variable	-
x'	Näherung für Variable x	-
x_i	Dimensionslose Konzentration in der Lösung	-
x_i^*	normierte Gleichgewichtskonzentration der Komponente i	-
Y	Abkürzung für Sulphamat anion	-
y_i	Dimensionslose Harzbeladung	-
y_i^*	normierte Gleichgewichtsbeladung der Komponente i	-
z	Ortskoordinate in Längsrichtung	cm
z_i	Wertigkeit der Komponente i	eq/mol
z_R	Harzwertigkeit	eq/mol

11.1.2 Griechische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Einheit
α_B^A	Trennfaktor	-
$\beta_{l,i}$	effektiver Stofftransportkoeffizient im Film	1/s
$\beta_{s,i}$	effektiver Stofftransportkoeffizient im Korn	1/s
γ	Konzentrationsverhältnis	-
δ	Filmdicke	cm
ε	Schüttporosität	-
κ	Porenvolumen bezogen auf Harzvolumen	-
ρ_s	Schüttdichte	g/l
φ	elektrisches Potential	V
ϕ	Fluß der Teilchensorte i	mol/cm ² s
$\Psi_{st,i}$	Potential in der Sternschicht	V
τ	Zeitdifferenz	s
Δ	Differenz	-

11.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle	Bezeichnung	Seite
Tabelle 1.1:	Grenzwerte der Rahmen-Abwasser VwV für die Galvanik vom 30.06.94	2
Tabelle 2.1:	Funktionelle Gruppen üblicher Kationenaustauscher	10
Tabelle 4.1:	Produktdaten der verwendeten Chelatharze	34
Tabelle 4.2:	Produktdaten des stark sauren Kationenaustauschers Purolite C100E	34
Tabelle 4.3:	Betriebsdaten der Filteranlage	37
Tabelle 4.4:	Betriebsparameter der Laboranlage für Parametrische Pump-Versuche	39
Tabelle 4.5:	Betriebsparameter der halbtechnischen Pilotanlage	40
Tabelle 6.1:	Austauschkapazitäten der Aminophosphonsäureharze in meq/g zentrifugierter Harz	47
Tabelle 6.2:	Wassergehalte der Aminophosphonsäureharze in %	47
Tabelle 6.3:	Austauschkapazitäten der Aminophosphonsäureharze in mmol/g tr.	47
Tabelle 6.4:	Abgeleitete Modellparameter aus den binären Gleichgewichtsdaten	49
Tabelle 6.5:	pH-Werte der Beladungsmaxima	57
Tabelle 6.6:	Zusammensetzung der Modellabwässer	62
Tabelle 6.7:	Kapazitäten des stark sauren Kationenaustauschers Purolite C100E für verschiedene Gegenionen	64
Tabelle 6.8:	Modellparameter des stark sauren Kationenaustauschers Purolite C100E	65
Tabelle 7.1:	Zur Berechnung von $HETP_{1,i}$ sowie $\beta_{1,i}$ und $D_{1,i}$ notwendige Größen	71
Tabelle 7.2:	Empirisch ermittelte kinetische Parameter für S940	71
Tabelle 7.3:	Empirisch ermittelte kinetische Parameter für S950	71
Tabelle 7.4:	Effektive Diffusionskoeffizienten für verschiedene Aminophosphonsäure-Harze	72
Tabelle 7.5:	Zur Berechnung von $HETP_{s,i}$ sowie $\beta_{s,i}$ und $D_{s,i}$ notwendige Größen	75
Tabelle 7.6:	Empirisch ermittelte kinetische Parameter für D3343	75
Tabelle 7.7:	Empirisch ermittelte kinetische Parameter für D3342	75
Tabelle 7.8:	Untersuchte Ternäre Systeme	76
Tabelle 7.9:	Empirisch ermittelte Zahl theoretischer Stufen und HETP-Werte für jedes modellierte System	79
Tabelle 7.10:	Zusammensetzung der Modellabwässer	82
Tabelle 7.11:	Empirisch ermittelte Zahl theoretischer Trennstufen und daraus abgeleitete HETP-Werte	83
Tabelle 8.1:	Hydroxid-Fällungs-pH-Bereiche für verschiedene Schwermetalle	88
Tabelle 8.2:	Versuchsparameter für die Trennversuche zur Wahl des Komplexbildners	95
Tabelle 8.3:	Trennergebnisse für das System Cu/Ni bei Variation des Komplexbildners	96
Tabelle 8.4:	Versuchsparameter für die Trennversuche zur Wahl des Komplexbildners	98
Tabelle 8.5:	Trennergebnisse für die Systeme Cu/Ni und Ni/Cd bei verschiedenen pH-Werten	100
Tabelle 8.6:	Versuchsparameter für die Trennversuche zur Wahl des Parameters K_{AT}	100
Tabelle 8.7:	Trennergebnisse für die Systeme Cu/Ni und Ni/Cd bei verschiedenen K_{AT} -Werten	101
Tabelle 8.8:	Versuchsparameter für die Trennversuche zur Wahl des Parameters K_{KB}	103
Tabelle 8.9:	Trennergebnisse für die Systeme Cu/Ni und Ni/Cd bei verschiedenen K_{KB} -Werten	104
Tabelle 8.10:	Experimentelle Parameter für die nachfolgenden Trennversuche	106
Tabelle 8.11:	Trennergebnisse von binären Systemen zweiwertiger Schwermetalle mit Kupfer	106
Tabelle 8.12:	Trennergebnisse von binären Systemen zweiwertiger Schwermetalle mit Nickel	107
Tabelle 8.13:	Experimentelle Parameter für die nachfolgenden Trennversuche	108
Tabelle 8.14:	Trennergebnisse von binären Systemen mit dreiwertigem Chrom	108
Tabelle 8.15:	Trennergebnisse von binären Systemen mit dreiwertigem Eisen	110
Tabelle 8.16:	Trennergebnisse der 2. Trennstufe der Systeme Cu/Ni und Ni/Cd	111
Tabelle 8.17:	Versuchsparameter der äquimolaren ternären Trennversuche	113
Tabelle 8.18:	Trennergebnisse von ternären Systemen zweiwertiger Schwermetalle mit Kupfer	114
Tabelle 8.19:	Trennergebnisse ternärer Systeme mit Cu/Ni und einem dreiwertigen Schwermetall	115
Tabelle 8.20:	Trennergebnisse der 2. Trennstufe beim System Cu/Ni/Zn	116
Tabelle 8.21:	Versuchsparameter für die halbtechnischen Trennversuche	118
Tabelle 8.22:	Vergleich der Laborergebnisse (LT) mit den halbtechnischen Ergebnissen (HT)	118
Tabelle 11.1:	System Salzsäure/Nickelsulphamat/Borsäure	154
Tabelle 11.2:	System Salzsäure/Nickelchlorid/Nickelsulfat	154

Tabelle 11.3:	System Kupfersulfat/Schwefelsäure	154
Tabelle 11.4:	System Salpetersäure/Cadmiumnitrat/Ammoniumnitrat	155
Tabelle 11.5:	System Salzsäure/Zinkchlorid/Ammoniumchlorid	155
Tabelle 11.6:	Komplexbildungskonstanten der Citronensäure	156
Tabelle 11.7:	Binäre Gleichgewichtsversuche mit Chelataustauschern in Kupfer-Form	165
Tabelle 11.8:	Binäre Gleichgewichtsversuche mit Chelataustauschern in Nickel-Form	165
Tabelle 11.9:	Binäre Gleichgewichtsversuche mit Chelataustauschern in Zink-Form	165
Tabelle 11.10:	Binäre Gleichgewichtsversuche mit Chelataustauschern in Cadmium-Form	165
Tabelle 11.11:	Binäre Gleichgewichtsversuche mit Chelataustauschern in Cobalt-Form	165
Tabelle 11.12:	Binäre Gleichgewichtsversuche mit Chelataustauschern in Calcium-Form	166
Tabelle 11.13:	Binäre Gleichgewichtsversuche mit Chelataustauschern in Natrium-Form	166
Tabelle 11.14:	Ternäre Gleichgewichtsversuche mit Chelataustauschern in Nickel- oder Zink-Form	166
Tabelle 11.15:	Ternäre Gleichgewichtsversuche mit Chelataustauschern in Calcium-Form	166
Tabelle 11.16:	Ternäre Gleichgewichtsversuche mit Chelataustauschern in Calcium-Form	166
Tabelle 11.17:	Quaternäre Gleichgewichtsversuche mit Chelataustauschern in Nickel- oder Zink-Form	167
Tabelle 11.18:	Quaternäre Gleichgewichtsversuche mit Chelataustauschern in Calcium-Form	167
Tabelle 11.19:	Quaternäre Gleichgewichtsversuche mit Chelataustauschern in Calcium-Form	167
Tabelle 11.20:	Gleichgewichtsversuche mit S950 in Calcium-Form, Zusammensetzung der Modellabwässer	167
Tabelle 11.21:	Binäre Gleichgewichtsversuche mit Purolite C100E in Natrium-Form	167
Tabelle 11.22:	Zusammenfassung der Modellparameter, Kapazitäten und Wassergehalte	168
Tabelle 11.23:	Zusammenfassung Modellparameter Purolite C100E	168
Tabelle 11.24:	Überblick Binäre Filterversuche, Metalle als Sulfatsalze	169
Tabelle 11.25:	Überblick Ternäre Filterversuche, Metalle als Sulfatsalze	169
Tabelle 11.26:	Überblick Quaternäre Filterversuche, Metalle als Sulfatsalze	169
Tabelle 11.27:	Überblick Filterversuche mit Modellabwässern	169
Tabelle 11.28:	Versuchsreihe 1 - Einfluß des Komplexbildners	170
Tabelle 11.29:	Versuchsreihe 2 - Einfluß der pH-Wert-Differenz	170
Tabelle 11.30:	Versuchsreihe 3 - Einfluß der Harzmenge (K_{AT})	170
Tabelle 11.31:	Versuchsreihe 4 - Einfluß der Komplexbildnermenge (K_{KB})	171
Tabelle 11.32:	Versuchsreihe 5 - Trennung äquimolarer Gemische zweiwertiger Schwermetalle	171
Tabelle 11.33:	Versuchsreihe 6 - Trennung äquimolarer Gemische mit dreiwertigem Chrom oder Eisen	171
Tabelle 11.34:	Versuchsreihe 7 - Simulation 2. Trennstufe binärer Systeme	172
Tabelle 11.35:	Versuchsreihe 8 - Trennung äquimolarer ternärer Systeme mit Kupfer	172
Tabelle 11.36:	Versuchsreihe 9 - Simulation 2. Trennstufe äquimolarer ternärer Systeme mit Kupfer	173
Tabelle 11.37:	Versuchsreihe 10 - Halbtechnische Trennversuche	173

11.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung	Bezeichnung	Seite
Abbildung 2.1:	Schematische Darstellung von Kationenaustauschern	9
Abbildung 2.2:	Chelatbindung eines zweiwertigen Übergangsmetalls am AMP-Harz	10
Abbildung 2.3:	Syntheseweg der stark sauren Sulfonsäureaustauscher über Polymerisation	11
Abbildung 2.4:	Syntheseweg der Aminomethylphosphonsäure-Austauscher über Polymerisation	12
Abbildung 2.5:	Dissoziation eines Chelatharzes mit Aminomethylphosphonsäuregruppen	13
Abbildung 2.6:	Austauschisothermen im McCabe-Thiele-Diagramm	15
Abbildung 2.7:	Geometrische Bedeutung von Gleichung (2.23)	18
Abbildung 2.8:	Strukturformel der Citronensäure	21
Abbildung 3.1:	Schematische Darstellung eines infinitesimalen Filterelements der Höhe dz	25
Abbildung 3.2:	Schematische Darstellung der Konzentrationsverhältnisse beim Stoffübergang	29
Abbildung 3.3:	Konstruktion der Arbeitsgeraden im Gleichgewichtsdiagramm (links) und Darstellung des Prozessverlaufs bis zum Erreichen des Endgleichgewichts (rechts)	33
Abbildung 4.1:	Schematische Darstellung der Labor-Filteranlage	37
Abbildung 4.2:	Experimentelle Anordnung für die Laborversuche zum Parametrischen Pumpen	38
Abbildung 4.3:	Halbtechnische Pilotanlage für Parametrische Pump-Versuche	39
Abbildung 5.1:	Zeit-Länge-Diagramm für die numerische Filterberechnung	46
Abbildung 6.1:	Ableitung der Modellparameter aus den Gleichgewichtsdaten für Purolite S940	48
Abbildung 6.2:	Ableitung der Modellparameter aus den Gleichgewichtsdaten für Purolite S950	48
Abbildung 6.3:	Ableitung der Modellparameter aus den Gleichgewichtsdaten für Purolite D3343	49
Abbildung 6.4:	Ableitung der Modellparameter aus den Gleichgewichtsdaten für Purolite D3342	49
Abbildung 6.5:	Experimentell ermittelte und theoretisch berechnete binäre Sorptionsisothermen für H^+/Me^{2+}	51
Abbildung 6.6:	Ternäre Sorptionsisothermen für das System $H^+/Cu^{2+}/Ni^{2+}$ bei S940 und S950	53
Abbildung 6.7:	Ternäre Sorptionsisothermen für das System $H^+/Cu^{2+}/Zn^{2+}$ bei S940 und S950	55
Abbildung 6.8:	Ternäre Sorptionsisothermen für das System $H^+/Zn^{2+}/Cd^{2+}$ bei S940 und S950	55
Abbildung 6.9:	Ternäre Isothermen für die Systeme $H^+/Ni^{2+}/Ca^{2+}$ und $H^+/Co^{2+}/Ca^{2+}$ bei S940 und S950	56
Abbildung 6.10:	Ternäre Isothermen für das System $H^+/Cu^{2+}/Ca^{2+}$ bei S940 und S950	57
Abbildung 6.11:	Ternäre Isothermen für die Systeme $H^+/Zn^{2+}/Ca^{2+}$ und $H^+/Cd^{2+}/Ca^{2+}$ bei S940 und S950	57
Abbildung 6.12:	Quaternäre Isothermen für das System $H^+/Cu^{2+}/Cd^{2+}/Zn^{2+}$ bei S950	58
Abbildung 6.13:	Quaternäre Isothermen für das System $H^+/Cu^{2+}/Ni^{2+}/Zn^{2+}$ bei S940 und S950	59
Abbildung 6.14:	Quaternäre Isothermen für die Systeme $H^+/Cu^{2+}/Zn^{2+}/Ca^{2+}$ und $H^+/Cu^{2+}/Ni^{2+}/Ca^{2+}$	60
Abbildung 6.15:	Quaternäre Isothermen für die Systeme $H^+/Cu^{2+}/Cd^{2+}/Ca^{2+}$ und $H^+/Zn^{2+}/Cd^{2+}/Ca^{2+}$	61
Abbildung 6.16:	Quaternäre Isothermen für die Systeme $H^+/Ni^{2+}/Zn^{2+}/Ca^{2+}$ und $H^+/Ni^{2+}/Cd^{2+}/Ca^{2+}$	61
Abbildung 6.17:	Ternäre Isothermen von S950 für Modellabwässer mit Nickel	62
Abbildung 6.18:	Quaternäre Isothermen von S950 für Modellabwässer mit Zink oder Cadmium	63
Abbildung 6.19:	Ternäre Isothermen von S950 für ein Modellabwasser mit Kupfer	63
Abbildung 6.20:	Ableitung der Modellparameter aus den Gleichgewichtsdaten für Purolite C100E	64
Abbildung 7.1:	Durchbruchkurven für den binären Austausch Ca/Cu, Ca/Ni, Ca/Zn und Ca/Cd	67
Abbildung 7.2:	Vergleich experimentell ermittelter und theoretisch berechneter Durchbruchkurven für den Austausch Cu/Ca bei S940 und S950	69
Abbildung 7.3:	Vergleich experimentell ermittelter und theoretisch berechneter Durchbruchkurven für den Austausch Ni/Ca bei S940 und S950	69
Abbildung 7.4:	Vergleich experimentell ermittelter und theoretisch berechneter Durchbruchkurven für den Austausch Zn/Ca bei S940 und S950	70
Abbildung 7.5:	Vergleich experimentell ermittelter und theoretisch berechneter Durchbruchkurven für den Austausch Zn/Ca bei S940 und S950	70
Abbildung 7.6:	Vergleich experimentell ermittelter und theoretisch berechneter Durchbruchkurven für den Austausch Cu/Ca bei D3343 und D3342	73
Abbildung 7.7:	Vergleich experimentell ermittelter und theoretisch berechneter Durchbruchkurven für den Austausch Ni/Ca bei D3343 und D3342	74
Abbildung 7.8:	Vergleich experimentell ermittelter und theoretisch berechneter Durchbruchkurven für den Austausch Zn/Ca bei D3343 und D3342	74

Abbildung 7.9:	Vergleich experimentell ermittelter und theoretisch berechneter Durchbruchskurven für den Austausch Cd/Ca bei D3343 und D3342	74
Abbildung 7.10:	Vergleich experimentell ermittelter und theoretisch berechneter Durchbruchskurven für den Austausch Cu/Ni/Ca bei S940 und S950	76
Abbildung 7.11:	Vergleich experimentell ermittelter und theoretisch berechneter Durchbruchskurven für den Austausch Cu/Zn/Ca bei S940 und S950	76
Abbildung 7.12:	Vergleich experimentell ermittelter und theoretisch berechneter Durchbruchskurven für den Austausch Cu/Cd/Ca bei S940 und S950	77
Abbildung 7.13:	Vergleich experimentell ermittelter und theoretisch berechneter Durchbruchskurven für den Austausch Zn/Cd/Ca bei S940 und S950	77
Abbildung 7.14:	Vergleich experimentell ermittelter und theoretisch berechneter Durchbruchskurven für den Austausch Ni/Zn/Ca bei S940 und S950	77
Abbildung 7.15:	Vergleich experimentell ermittelter und theoretisch berechneter Durchbruchskurven für den Austausch Ni/Cd/Ca bei S940 und S950	78
Abbildung 7.16:	Vergleich experimentell ermittelter und theoretisch berechneter Durchbruchskurven für den Austausch Cu/Ni/Zn/Ca bei S940 und S950	81
Abbildung 7.17:	Vergleich experimentell ermittelter und theoretisch berechneter Durchbruchskurven für den Austausch Cu/Cd/Zn/Ca bei S940 und S950	81
Abbildung 7.18:	Vergleich experimentell ermittelter und theoretisch berechneter Durchbruchskurven für Modellabwässer mit Cu und Ni bei Purolite S950	83
Abbildung 7.19:	Vergleich experimentell ermittelter und theoretisch berechneter Durchbruchskurven für Modellabwässer mit Zn und Cd bei Purolite S950	83
Abbildung 8.1:	Anteile der freien Metallionen in binären Systemen mit Kupfer und einem weiteren Schwermetall; $c_0(\text{Cu})=c_0(\text{Me})=c_0(\text{Cit})= 5 \text{ mmol/l}$	86
Abbildung 8.2:	Kupfer- bzw. Nickel-Speciation im System Cu/Ni/Na ₃ Cit; $c_0(\text{Cu})=c_0(\text{Ni})=c_0(\text{Cit})=5 \text{ mmol/l}$	87
Abbildung 8.3:	Anteil der freien Metallionen in binären Systemen mit Nickel, einem weiteren Schwermetall und Citronensäure; $c_0(\text{Cu})=c_0(\text{Me})=c_0(\text{Cit})= 5 \text{ mmol/l}$ (1 mmol/l)	89
Abbildung 8.4:	Anteil der freien Metallionen in ternären Systemen mit Kupfer, Nickel, einer weiteren Schwermetallkomponente sowie Citronensäure; $c_0(\text{Me}) = c_0(\text{Cit}) = 5 \text{ mmol/l}$	91
Abbildung 8.5:	Trennversuch mit Weinsäure: $c_0(\text{Cu}) = c_0(\text{Ni}) = c_0(\text{Tartrat}) = 5 \text{ mmol/l}$	97
Abbildung 8.6:	Trennversuch mit Citronensäure: $c_0(\text{Cu}) = c_0(\text{Ni}) = c_0(\text{Citrat}) = 5 \text{ mmol/l}$	97
Abbildung 8.7:	Trennversuch mit NTA: $c_0(\text{Cu}) = c_0(\text{Ni}) = c_0(\text{NTA}) = 5 \text{ mmol/l}$	97
Abbildung 8.8:	Trennversuch mit Gluconsäure: $c_0(\text{Cu}) = c_0(\text{Ni}) = c_0(\text{Gluconsäure}) = 5 \text{ mmol/l}$	98
Abbildung 8.9:	Trennversuch zur pH-Wert-Differenz: $c_0(\text{Cu}) = c_0(\text{Ni}) = c_0(\text{Citrat}) = 5 \text{ mmol/l}$	99
Abbildung 8.10:	Trennversuche zur pH-Wert-Differenz: $c_0(\text{Ni}) = c_0(\text{Cd}) = c_0(\text{Citrat}) = 5 \text{ mmol/l}$	99
Abbildung 8.11:	Konditionierungsvorläufe der Trennversuche zum Einfluß der Harzmenge, $c_0(\text{Cu}) = c_0(\text{Ni}) = c_0(\text{Citrat}) = 5 \text{ mmol/l}$	101
Abbildung 8.12:	Konditionierungsvorläufe der Trennversuche zum Einfluß der Harzmenge, $c_0(\text{Ni}) = c_0(\text{Cd}) = c_0(\text{Citrat}) = 5 \text{ mmol/l}$	101
Abbildung 8.13:	Trennversuche zum Einfluß der Harzmenge: $c_0(\text{Cu}) = c_0(\text{Ni}) = c_0(\text{Citrat}) = 5 \text{ mmol/l}$	103
Abbildung 8.14:	Trennversuche zum Einfluß der Harzmenge: $c_0(\text{Ni}) = c_0(\text{Cd}) = c_0(\text{Citrat}) = 5 \text{ mmol/l}$	103
Abbildung 8.15:	Trennversuch zum Einfluß der Komplexbildnermenge; $c_0(\text{Cu}) = c_0(\text{Ni}) = 5 \text{ mmol/l}$	105
Abbildung 8.16:	Trennversuch zum Einfluß der Komplexbildnermenge; $c_0(\text{Ni}) = c_0(\text{Cd}) = 5 \text{ mmol/l}$	105
Abbildung 8.17:	Trennverlauf beim binären äquimolaren System Cu/Zn/Citronensäure	106
Abbildung 8.18:	Trennverlauf beim binären äquimolaren System Ni/Cd/Citronensäure	107
Abbildung 8.19:	Trennverlauf beim binären äquimolaren System Cr/Ni/Citronensäure	109
Abbildung 8.20:	Trennverlauf beim binären äquimolaren System Cr/Cu/Citronensäure	109
Abbildung 8.21:	Trennverlauf beim binären äquimolaren System Fe/Ni/Citronensäure	110
Abbildung 8.22:	Trennverlauf beim binären äquimolaren System Fe/Cu/Citronensäure	110
Abbildung 8.23:	Trennverlauf der 2. Trennstufe beim binären System Ni/Cd /Citronensäure; Aufarbeitung von Lösung 1; $c_0(\text{Ni})=3.5 \text{ mmol/l}$; $c_0(\text{Cd})=6.8 \text{ mmol/l}$; $c_0(\text{Natriumcitrat})=5 \text{ mmol/l}$	112
Abbildung 8.24:	Trennverlauf der 2. Trennstufe beim binären System Ni/Cd /Citronensäure; Aufarbeitung von Lösung 2; $c_0(\text{Ni})=6.5 \text{ mmol/l}$; $c_0(\text{Cd})=3.8 \text{ mmol/l}$; $c_0(\text{Natriumcitrat})=5 \text{ mmol/l}$	112
Abbildung 8.25:	Trennverlauf der 2. Trennstufe beim binären System Cu/Ni /Citronensäure; Aufarbeitung von Lösung 1; $c_0(\text{Cu})=1.6 \text{ mmol/l}$; $c_0(\text{Ni})=8.4 \text{ mmol/l}$; $c_0(\text{Natriumcitrat})=5 \text{ mmol/l}$	113
Abbildung 8.26:	Trennverlauf der 2. Trennstufe beim binären System Cu/Ni /Citronensäure; Aufarbeitung von Lösung 2; $c_0(\text{Cu})=8.1 \text{ mmol/l}$; $c_0(\text{Ni})=2.0 \text{ mmol/l}$; $c_0(\text{Natriumcitrat})=5 \text{ mmol/l}$	113
Abbildung 8.27:	Trennverlauf beim ternären äquimolaren System Cu/Ni/Zn/Citronensäure	114

Abbildung 8.28:	Trennverlauf beim ternären äquimolaren System Cu/Ni/Cr(III)/Citronensäure	115
Abbildung 8.29:	Trennverlauf beim ternären äquimolaren System Cu/Ni/Fe(III)/Citronensäure	115
Abbildung 8.30:	Trennverlauf der 2. Trennstufe beim ternären System Cu/Ni/Zn /Citronensäure; Aufarbeitung von Lösung 1; $c_0(\text{Cu})=1.1 \text{ mmol/l}$; $c_0(\text{Ni})=8.0 \text{ mmol/l}$; $c_0(\text{Zn})=7.9 \text{ mmol/l}$; $c_0(\text{Natriumcitrat})=7.5 \text{ mmol/l}$	117
Abbildung 8.31:	Trennverlauf der 2. Trennstufe beim ternären System Cu/Ni/Zn /Citronensäure; Aufarbeitung von Lösung 2; $c_0(\text{Cu})=10.3 \text{ mmol/l}$; $c_0(\text{Ni})=3.3 \text{ mmol/l}$; $c_0(\text{Zn})=3.3 \text{ mmol/l}$; $c_0(\text{Natriumcitrat})=7.5 \text{ mmol/l}$	117
Abbildung 8.32:	Vergleich der Trennleistung von Labor- und Halbertechnischen Versuchen	119
Abbildung 8.33:	Simulation des Trennverlaufs beim äquimolaren binären Systems Ni/Cd/Citronensäure	121
Abbildung 8.34:	Simulation des Trennverlaufs beim äquimolaren binären Systems Cu/Co/Citronensäure	121
Abbildung 8.35:	Simulation des Trennverlaufs der 2. Trennstufe beim binären Systems Cu/Ni/Citronensäure Aufarbeitung von Lösung 1; $c_0(\text{Cu})=1.6 \text{ mmol/l}$; $c_0(\text{Ni})=8.4 \text{ mmol/l}$; $c_0(\text{Natriumcitrat})=5 \text{ mmol/l}$	122
Abbildung 8.36:	Simulation des Trennverlaufs der 2. Trennstufe beim binären Systems Cu/Ni/Citronensäure Aufarbeitung von Lösung 2; $c_0(\text{Cu})=8.1 \text{ mmol/l}$; $c_0(\text{Ni})=2.0 \text{ mmol/l}$; $c_0(\text{Natriumcitrat})=5 \text{ mmol/l}$	123
Abbildung 8.37:	Simulation des Trennverlaufs beim ternären System Cu/Ni/Zn/ Citronensäure	123
Abbildung 11.1:	Fließschema des Programms EQX	148
Abbildung 11.2:	Fließschema des Programms MULTICIT	150
Abbildung 11.3:	Fließschema des Simultionsprogramms MPP	151
Abbildung 11.4:	Fließschema des Filterprogramms FILEQ	152
Abbildung 11.5:	Vereinfachtes Fließschema des Filterprogramms DIEX für Film- und Korndiffusion	153
Abbildung 11.6:	Ableitung der Modellparameter aus den Gleichgewichtsdaten für Purolite S950	157
Abbildung 11.7:	Ableitung der Modellparameter aus den Gleichgewichtsdaten für Purolite C100E	157
Abbildung 11.8:	Ableitung der Modellparameter aus den Gleichgewichtsdaten für Purolite C100E	157
Abbildung 11.9:	Trennverlauf beim binären äquimolaren System Cu/Ni/Citronensäure	158
Abbildung 11.10:	Trennverlauf beim binären äquimolaren System Cu/Cd/Citronensäure	158
Abbildung 11.11:	Trennverlauf beim binären äquimolaren System Cu/Co/Citronensäure	158
Abbildung 11.12:	Trennverlauf beim binären äquimolaren System Ni/Co/Citronensäure	159
Abbildung 11.13:	Trennverlauf beim binären äquimolaren System Ni/Zn/Citronensäure	159
Abbildung 11.14:	Trennverlauf beim ternären äquimolaren System Cu/Ni/Co/Citronensäure	159
Abbildung 11.15:	Trennverlauf beim ternären äquimolaren System Cu/Ni/Cd/Citronensäure	160
Abbildung 11.16:	Trennverlauf beim binären äquimolaren System Cu/Ni/Citronensäure (1 mmol/l)	160
Abbildung 11.17:	Trennverlauf beim binären äquimolaren System Ni/Cd/Citronensäure (5 mmol/l)	160
Abbildung 11.18:	Trennverlauf beim binären äquimolaren System Ni/Fe(III)/Citronensäure (1 mmol/l)	161
Abbildung 11.19:	Trennverlauf beim ternären äquimolaren System Cu/Ni/Zn/Citronensäure (1 mmol/l)	161
Abbildung 11.20:	Simulation des Trennverlaufs beim binären System Ni/Zn /Citronensäure	161
Abbildung 11.21:	Simulation des Trennverlaufs beim binären System Ni/Co /Citronensäure	162
Abbildung 11.22:	Simulation des Trennverlaufs beim binären System Cu/Zn /Citronensäure	162
Abbildung 11.23:	Simulation des Trennverlaufs beim binären System Cu/Cd /Citronensäure	162
Abbildung 11.24:	Simulation des Trennverlaufs beim binären System Cu/Ni /Citronensäure	163

11.4 Analytische Bestimmungen

Die Messung des pH-Werts bei allen durchgeführten Bestimmungen erfolgte bei Umgebungsdruck mit einer Einstabmeßkette der Firma Schott mit der Typenbezeichnung N65. Die Elektrode wurde vorbereitend mit Pufferlösungen der pH-Werte 6,88 und 2,00 kalibriert.

Die Kationenkonzentrationen der Metalle Kupfer, Nickel, Zink, Cadmium, Cobalt, Chrom, Eisen sowie Calcium und Natrium wurden durch AES-ICP, AAS oder IC bestimmt.

Für die Messung der Kationenkonzentration mit Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) wurden die Proben mit deionisiertem Wasser verdünnt und mit HNO₃ Suprapur angesäuert. Bei der Messung werden sowohl die freien, als auch die komplex gebundenen Metallionen erfaßt. Aus drei automatisch durchgeführten Messungen bildet das verwendete Gerät „Varian SpectrAA-300“ den Mittelwert und gibt die gemessenen Schwermetallkonzentrationen an. Der Meßbereich für Kupfer und Nickel ist 0,5-20 mg/l, für Zink, Cadmium, Cobalt, Eisen(III) und Chrom(III) 0,1-5,0 mg/l. Der Meßfehler beträgt ca. ±5%.

Bei der Kationenbestimmung durch Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (AES-ICP) werden ebenfalls die freien als auch die komplex gebundenen Metallionen erfaßt. Das verwendete Gerät „PERKIN ELMER Plasma II Emission Spectrometer“ bildet aus drei automatisch durchgeführten Messungen den Mittelwert und gibt die gemessenen Konzentrationen an. Die unteren Nachweisgrenzen für alle Schwermetalle liegen bei 0,02 mg/l. Die durchschnittlichen Meßfehler betragen ±4,5%.

Die Messungen der Natrium- und Calcium-Ionen erfolgte über die Ionenchromatographie (IC), wobei nur die ionischen Species und keine komplexierten Kationen erfaßt werden. Die Proben wurden dazu mit deionisiertem Wasser verdünnt und mit dem Gerät „Dionex 2000i“ gemessen. Der Meßbereich liegt dabei zwischen 0,1 und 20 mg/l, der Meßfehler beträgt ±5%.

11.5 Numerisches Prinzip der verwendeten Rechenprogramme

Zur Vorausberechnung von Gleichgewichten, Filterverhaltens bzw. des Parametrischen Pumpprozesses ist prinzipiell die Lösung nicht-linearer Gleichungssysteme erforderlich. Hierzu ist das Verfahren von *Newton-Kantorowitsch* [4] herangezogen worden.

Ausgegangen wird zunächst von einem System von n nicht-linearen Gleichungen f_1, f_2, \dots, f_n , die jeweils von n unabhängigen Variablen x_1, x_2, \dots, x_n abhängen:

$$\begin{aligned} f_1(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) &= 0 \\ f_2(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) &= 0 \\ f_3(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) &= 0 \\ &\dots \\ f_n(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) &= 0 \end{aligned} \quad \text{Gleichung (11.1)}$$

Das Ziel ist die Transformation der nicht-linearen Gleichungen in lineare Gleichungen, die anschließend mit üblichen Methoden wie dem *Gauss'schen Eliminationsverfahren* gelöst werden können. Das *Newton-Kantorowitsch-Verfahren* basiert nun auf der Taylorentwicklung der n -dimensionalen Funktion $f(x) = \{f_1(x), f_2(x), \dots, f_n(x)\}$ um eine n -dimensionale Stelle $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)$. Dies bedeutet, daß jede Funktion f_i um x entwickelt wird, wobei x eine Näherung der exakten Lösung ist. Wird die Näherung $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ durch die exakte Lösung $\bar{x} = (\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_n)$ ersetzt und nach dem ersten Glied abgebrochen, ergeben sich folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned} f_1(\bar{x}_i) &\cong f_1(x_i) + \left(\frac{\partial f_1}{\partial x_1}\right)_{x_i} (\bar{x}_1 - x_1) + \left(\frac{\partial f_1}{\partial x_2}\right)_{x_i} (\bar{x}_2 - x_2) + \dots + \left(\frac{\partial f_1}{\partial x_n}\right)_{x_i} (\bar{x}_n - x_n) \\ f_2(\bar{x}_i) &\cong f_2(x_i) + \left(\frac{\partial f_2}{\partial x_1}\right)_{x_i} (\bar{x}_1 - x_1) + \left(\frac{\partial f_2}{\partial x_2}\right)_{x_i} (\bar{x}_2 - x_2) + \dots + \left(\frac{\partial f_2}{\partial x_n}\right)_{x_i} (\bar{x}_n - x_n) \\ &\dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \\ f_n(\bar{x}_i) &\cong f_n(x_i) + \left(\frac{\partial f_n}{\partial x_1}\right)_{x_i} (\bar{x}_1 - x_1) + \left(\frac{\partial f_n}{\partial x_2}\right)_{x_i} (\bar{x}_2 - x_2) + \dots + \left(\frac{\partial f_n}{\partial x_n}\right)_{x_i} (\bar{x}_n - x_n) \end{aligned} \quad \text{Gleichung (11.2)}$$

Hierbei sind alle partiellen Ableitungen um die Näherung $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ ausgewertet worden. Durch Anwendung dieser Methode wird nur eine Näherung der exakten Lösung ermittelt, die noch verbessert werden kann. Dieses Verbesserungsverfahren erfordert eine iterative Lösung des Gesamtsystems. Dazu ist zunächst Gleichung (11.2) in Vektorschreibweise zu überführen und der Lösungsvektor \bar{x} durch die nächste Näherung x' zu ersetzen. Die Funktion $f(x)$, der Vektor der Näherung x und der Vektor der Variablen $\Delta x = x' - x$ mit x' als neue Näherung haben folgende Form:

$$x' = \begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ \dots \\ x'_n \end{pmatrix}; f(x) = \begin{pmatrix} f(x_1) \\ f(x_2) \\ \dots \\ f(x_n) \end{pmatrix}; x = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \dots \\ x_n \end{pmatrix}; \Delta x = \begin{pmatrix} \Delta x_1 \\ \Delta x_2 \\ \dots \\ \Delta x_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x'_1 - x_1 \\ x'_2 - x_2 \\ \dots \\ x'_n - x_n \end{pmatrix} \quad \text{Gleichung (11.3)}$$

Die neue Näherung x' wird nach Lösung des resultierenden linearen Gleichungssystems ermittelt, also

$$f(x') = f(x) + J_f(x) \cdot (x' - x) = f(x) + J_f(x) \cdot \Delta x \tag{Gleichung (11.4)}$$

Das Iterationsverfahren wird als Nullstelleniteration durchgeführt, das heißt alle Gleichungen sind homogen zu formulieren:

$$f(x) + J_f(x) \cdot \Delta x = 0 \tag{Gleichung (11.5)}$$

$J_f(x)$ ist die sogenannte Jakobi-Matrix der Funktion f , deren Elemente aus den partiellen Ableitungen gebildet werden:

$$J_f(x) = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \frac{\partial f_1}{\partial x_3} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \frac{\partial f_2}{\partial x_3} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial x_n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n}{\partial x_2} & \frac{\partial f_n}{\partial x_3} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{pmatrix} \tag{Gleichung (11.6)}$$

In vollständiger Matrixschreibweise ergibt sich dann Gleichung (11.5) wie folgt:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \frac{\partial f_1}{\partial x_3} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \frac{\partial f_2}{\partial x_3} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial x_n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n}{\partial x_2} & \frac{\partial f_n}{\partial x_3} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \Delta x_1 \\ \Delta x_2 \\ \Delta x_3 \\ \dots \\ \Delta x_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -f_1(x) \\ -f_2(x) \\ -f_3(x) \\ \dots \\ -f_n(x) \end{pmatrix} \tag{Gleichung (11.7)}$$

Alle Funktionen f_i und partielle Ableitungen sind für die Näherung x_i zu berechnen. Anwendung der Matrizenrechnung führt auf ein lineares Gleichungssystem, daß nach Lösung die Werte für Δx liefert. Die nächste Schätzung ergibt sich dann nach

$$\begin{aligned} x_1^{(l+1)} &= x_1^{(l)} + \Delta x_1^{(l)} \\ x_2^{(l+1)} &= x_2^{(l)} + \Delta x_2^{(l)} \\ \dots & \dots \\ x_n^{(l+1)} &= x_n^{(l)} + \Delta x_n^{(l)} \end{aligned} \tag{Gleichung (11.8)}$$

wobei (l) eine gegebene Iteration bezeichnet und $(l+1)$ die nachfolgende.

Die Umsetzung dieses Verfahrens in ein Rechenprogramm erfordert also zunächst nach Aufstellung des nicht-linearen Gleichungssystems in Form der Festlegung der Funktionen $f(x)$ und aller partieller Ableitung. Eine erste Schätzung $x_i^{(0)}$ ist daraufhin anzugeben, worauf der Iterationsprozeß begonnen werden kann. Alle Funktionswerte $f(x_i^{(0)})$ sowie partielle Ableitungen werden berechnet und Gleichung (11.7) mit dem *Gauss'schen Eliminationsverfahren* gelöst. Auf dessen Darstellung wird an dieser Stelle verzichtet und auf entsprechende Literatur verwiesen [4]. Nach Gleichung (11.8) läßt sich die neue Näherung $x_i^{(1)}$ berechnen, worauf der Rechenprozeß erneut begonnen wird. Dieses Iterationsverfahren wird solange durchgeführt, bis ein Abbruchkriterium erfüllt ist. Hierzu bestehen drei Möglichkeiten:

1. Ein Minimum wird definiert, nach dem die Iteration abgebrochen wird, wenn die Differenz zweier Näherungen kleiner als dieses ist für alle Variablen.
2. Da eine Nullstelleniteration durchgeführt wird, kann die Iteration abgebrochen werden, wenn alle Funktionswerte für die letzte Näherung kleiner als eine vorgegebene Schwelle ist.
3. Eine Maximalzahl von Iterationsschritten wird vorgegeben, um unendliche Schleifen zu vermeiden.

Nach Abbruch des Verfahrens entspricht die letzte Näherung gemäß den Abbruchbedingungen sehr genau der gesuchten exakten Lösung. Anzumerken ist noch, daß die erste Schätzung nicht zu weit von der tatsächlichen Lösung entfernt sein sollte, da sonst das Verfahren nicht konvergiert, das heißt die Lösung sich nicht mit jedem neuen Iterationsschritt verbessert sondern verschlechtert.

11.6 Erläuterungen zu den verwendeten Rechenprogrammen

11.6.1 Das Gleichgewichtsprogramm EQX

Das Gleichgewichtsprogrammpaket EQX besteht aus drei Teilen, den Programmen EQ2, EQ3 und EQ4, die binäre, ternäre und quaternäre Isothermen als Funktion des Gleichgewichts-pH-Wertes berechnen können. Die notwendigen Parameter werden aus einer Eingabedatei der Bezeichnung INPUT.DAT gelesen, in der alle relevanten Oberflächenkomplexbildungsparameter, die Anfangskonzentrationen und -beladungen sowie die Harzmenge S und das Lösungsvolumen L einzugeben sind.

Schematisch ist der Programmablauf in Abbildung 11.1 dargestellt. Nach Einlesen der bereits angeführten Werte wird der Gleichgewichts-pH-Wert-Bereich festgelegt. Das Programm rechnet so, daß sich im Gleichgewicht der angegebene pH ergibt. Dazu ist der Batchfaktor S/L eine weitere Variable. pH1 ist der minimale pH, pH2 der maximale und ΔpH die Schrittweite. Die Startwerte, also die Näherungen für die Lösung des nicht-linearen Gleichungssystems, werden eingelesen, ebenso die Abbruchkriterien EPSX, EPSF und MAXIT. Die ersten beiden Schranken für die Nullstelleniteration bzw. die Differenz zweier Näherungen ist üblicherweise 10^{-5} . Die Maximalzahl an Iterationen MAXIT wird auf 200 Schritte begrenzt. Ein Schalter IT rechnet die Zahl der Iterationsschritte mit. Die Funktionswerte F und die Ableitungen DF werden berechnet und das sich ergebende lineare Gleichungssystem nach dem Eliminationsverfahren von *Gauss* gelöst. Die Lösungen Δx führen auf den nächsten Schätzwert x. Die drei Abbruchkriterien werden überprüft und im positiven Fall die Ergebnisse in verschiedenen Dateien gespeichert und auf dem Bildschirm ausgegeben. Anschließend wird der nächste Iterationsprozeß mit dem um ΔpH erhöhten pH-Wert fortgesetzt. Auf diese Weise läßt sich die gesamte Isotherme sehr schnell berechnen.

Die nicht-linearen Gleichungssysteme für binäre, ternäre und quaternäre Gleichgewichte sowie die reaktionsgekoppelten Systeme sind im folgenden aufgelistet.

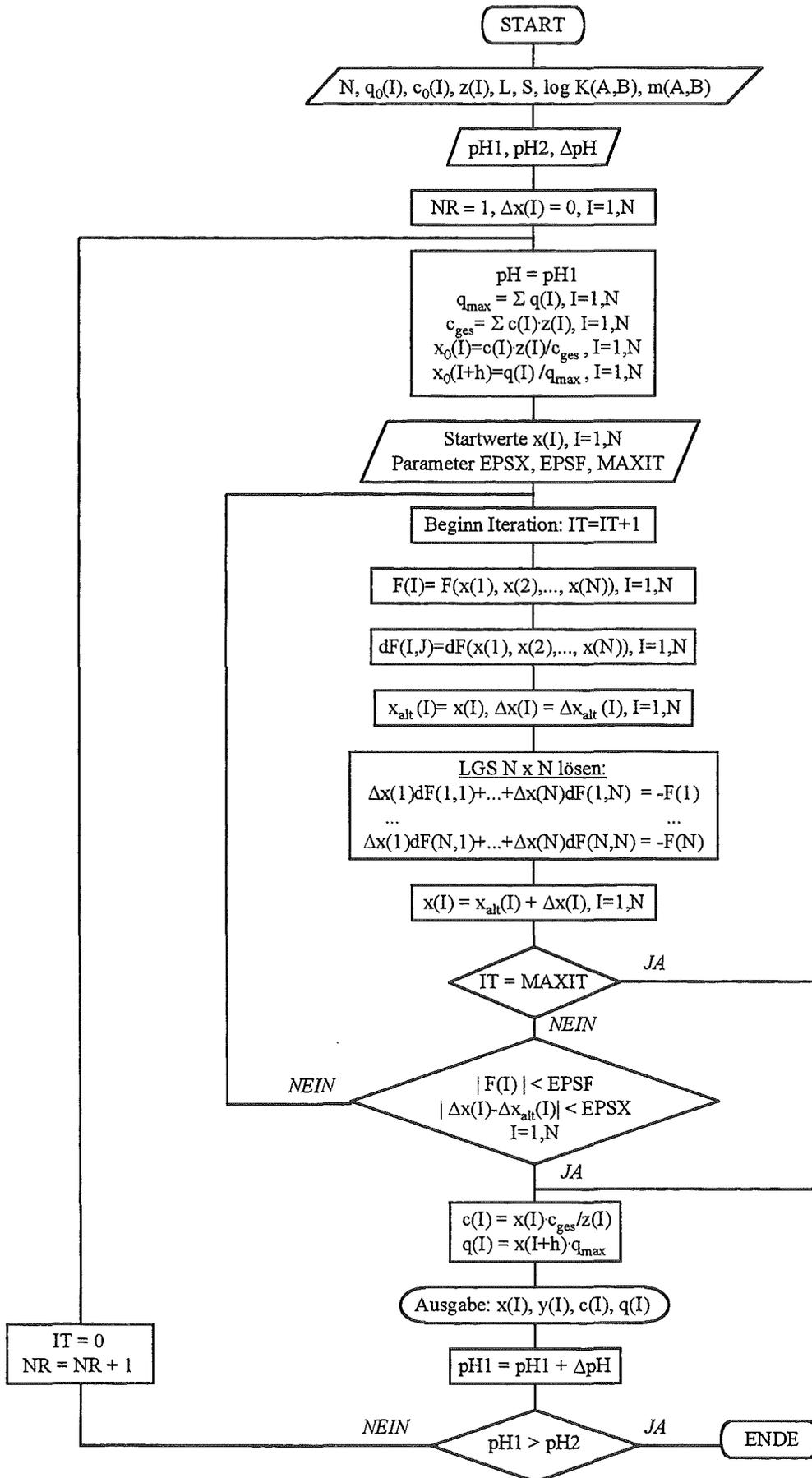


Abbildung 11.1: Fließschema des Programms EQX

11.6.2 Das Speciationsprogramm MULTICIT

Das Speciationsprogramm MULTICIT errechnet die Speciation vorgegebener Schwermetallionen mit dem Komplexbildner Citronensäure als Funktion des Gleichgewichts-pH-Wertes. Die notwendigen Parameter werden aus einer Eingabedatei CITIN.DAT gelesen, in der die Anfangskonzentrationen der vorhandenen Schwermetalle sowie der Citronensäure anzugeben sind. Schematisch ist der Programmablauf in Abbildung 11.2 dargestellt.

Nach Einlesen der bereits angeführten Werte wird der Gleichgewichts-pH-Wert-Bereich festgelegt. Das Programm rechnet so, daß sich im Gleichgewicht der angegebene pH ergibt. pH1 ist der minimale pH, pH2 der maximale und ΔpH die Schrittweite. Die Startwerte, also die Näherungen für die Lösung des nicht-linearen Gleichungssystems, werden eingelesen, ebenso die Abbruchkriterien EPSX, EPSF und MAXIT. Die ersten beiden Schranken für die Nullstelleniteration bzw. die Differenz zweier Näherungen ist üblicherweise 10^{-5} . Die Maximalzahl an Iterationen MAXIT wird auf 200 Schritte begrenzt. Ein Schalter IT summiert die Zahl der Iterationschritte. Die Funktionswerte F und die Ableitungen DF werden berechnet und das sich ergebende lineare Gleichungssystem nach dem Eliminationsverfahren von *Gauss* gelöst. Die Lösungen Δx führen auf den nächsten Schätzwert x. Die drei Abbruchkriterien werden überprüft und die Ergebnisse im positiven Fall in verschiedenen Dateien gespeichert und auf dem Bildschirm ausgegeben. Anschließend wird der nächste Iterationsprozeß mit dem um ΔpH erhöhten pH-Wert fortgesetzt. Auf diese Weise läßt sich die pH-abhängige Speciation sehr schnell berechnen. Zur Auswertung der jeweiligen Gleichgewichtsdaten wird neben den absoluten Gleichgewichtskonzentrationen auch die dimensionslosen Anteile aller Komplexspecies sowie die dimensionslosen Anteile der einzelnen Metallspecies errechnet.

11.6.3 Das Simulationsprogramm für den Parametrischen Pumpprozeß MPP

Dieses Simulationsprogramm MPP beruht im Prinzip auf dem Speciationsprogramm MULTICIT. Das Gleichungssystem wurde lediglich um die Gleichungen zur Beschreibung der Gleichgewichtslage am stark sauren Kationenaustauscher erweitert. Der eigentliche Programmkern ist somit identisch, aber der Rahmen wurde dem Ablauf des parametrischen Pumpprozeß entsprechend geändert.

Das nicht-lineare Gleichungssystem wird nur für insgesamt zwei verschiedene pH-Werte gelöst und eine Parameterübergabe implementiert. Die Gesamtendkonzentrationen einer bestimmten Metallspecies werden errechnet und als Anfangskonzentration bzw. Gesamtkonzentration der Komponente an den übernächsten Halbzyklus übergeben. Desgleichen werden die Endbeladungen als Anfangsbeladungen an den nächsten Halbzyklus übertragen. Auf diese Weise lassen sich abhängig von der Zyklenzahl die Vorgänge beim parametrischen Pumpen simulieren. Schematisch ist dies in Abbildung 11.3 wiedergegeben.

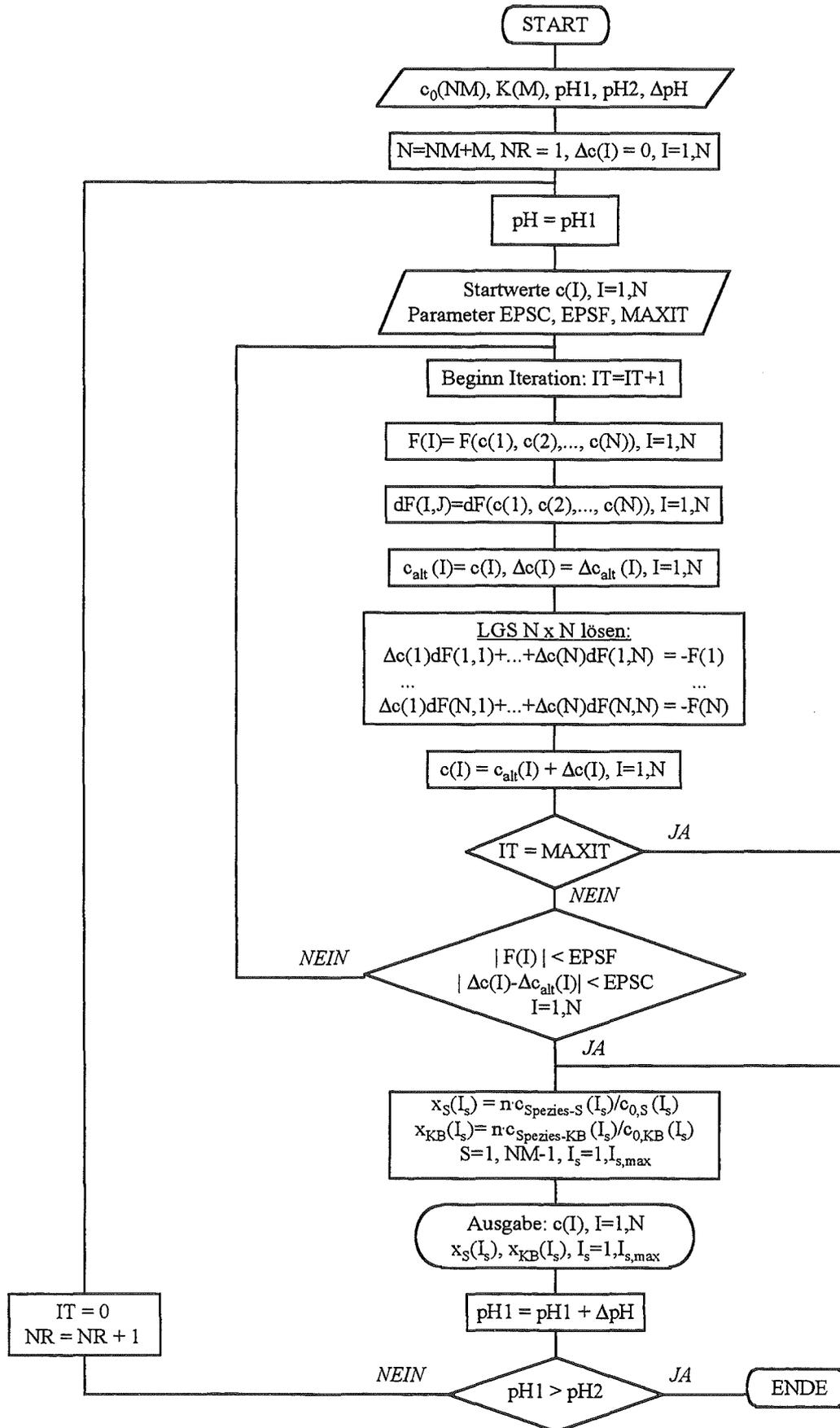


Abbildung 11.2: Fließschema des Programms MULTICIT

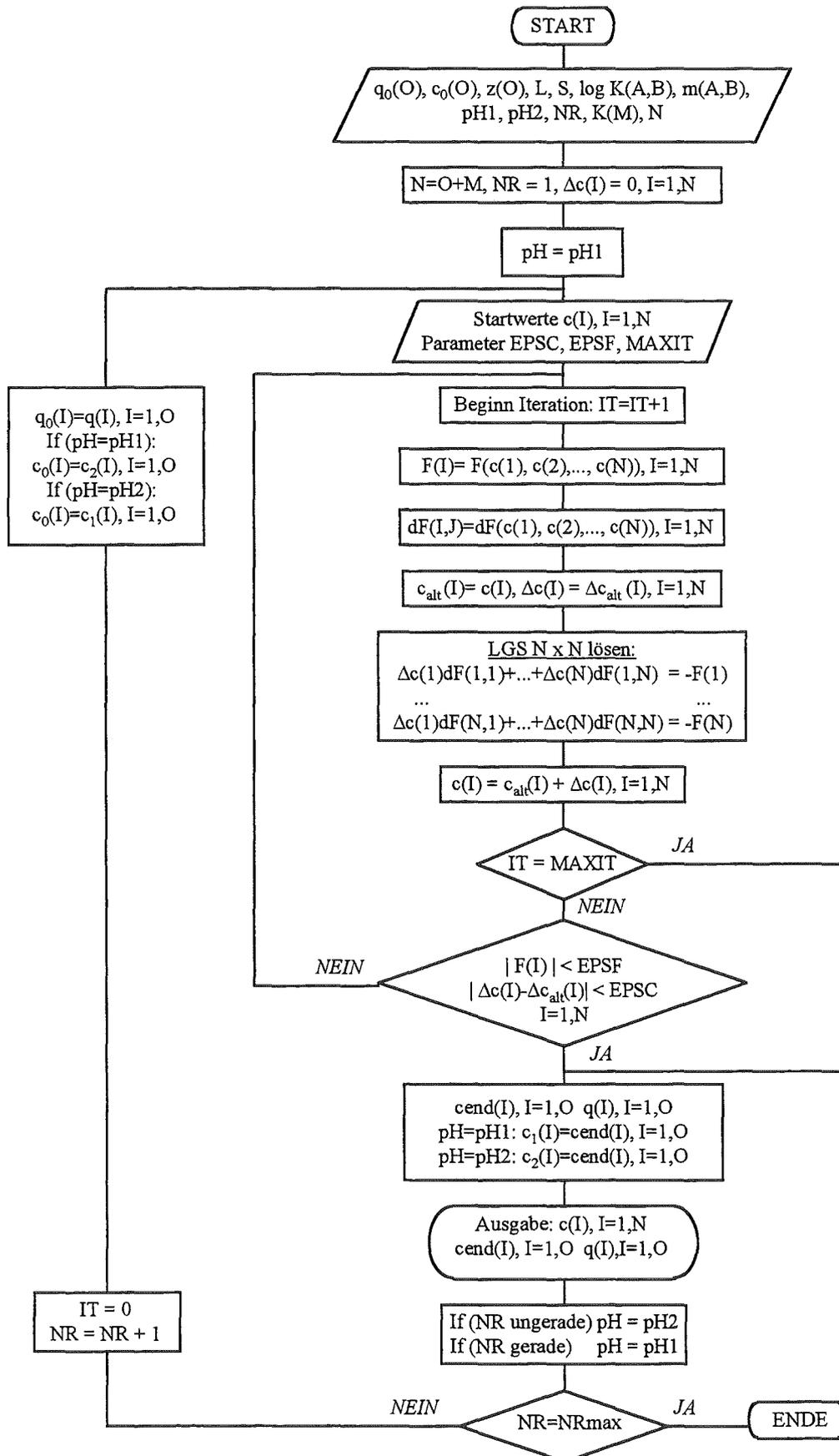


Abbildung 11.3: Fließschema des Simulationsprogramms MPP

11.6.4 Das Filterprogramm FILEQ

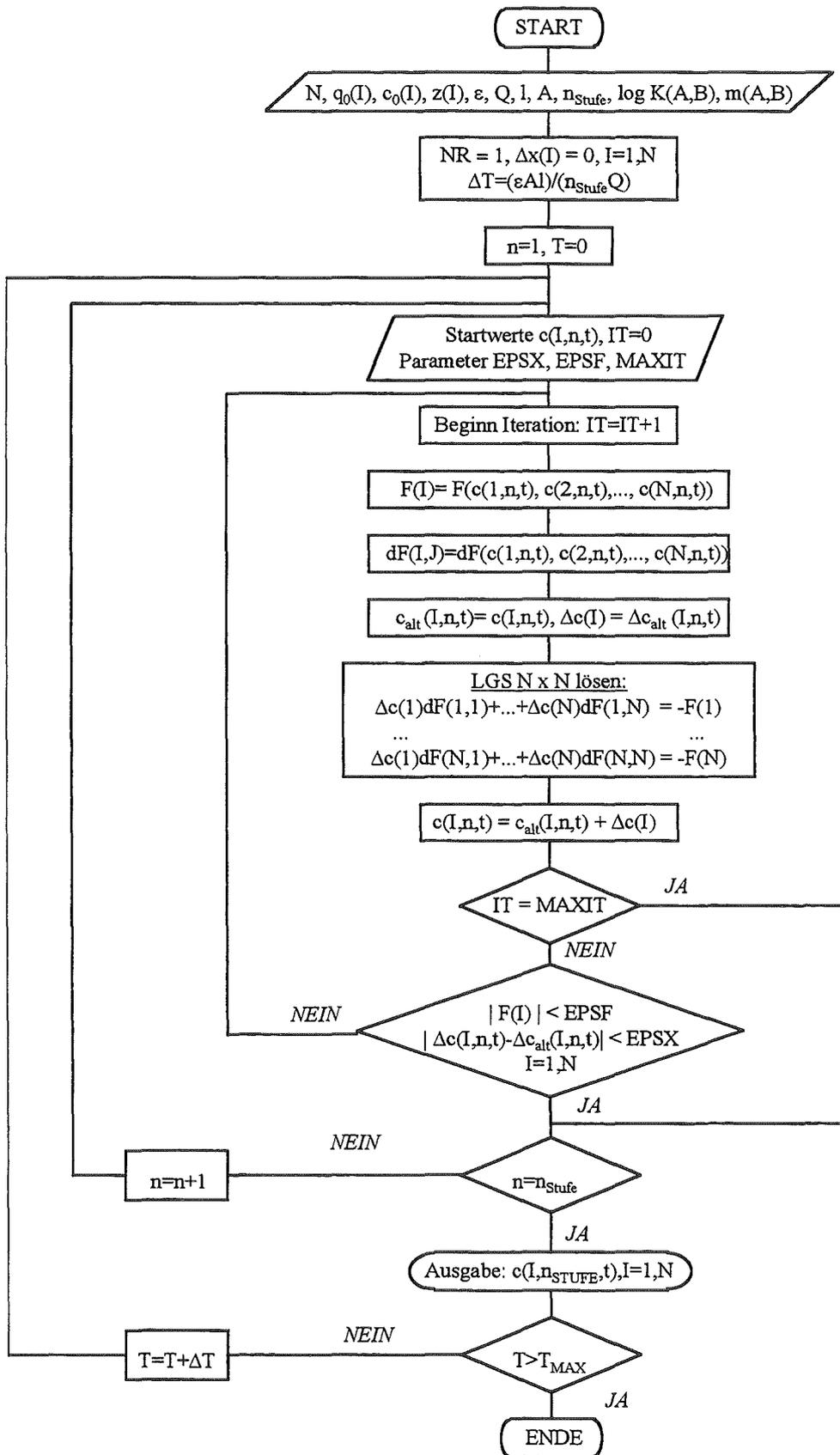


Abbildung 11.4: Fließschema des Filterprogramms FILEQ

11.6.5 Das Filterprogramm DIEX

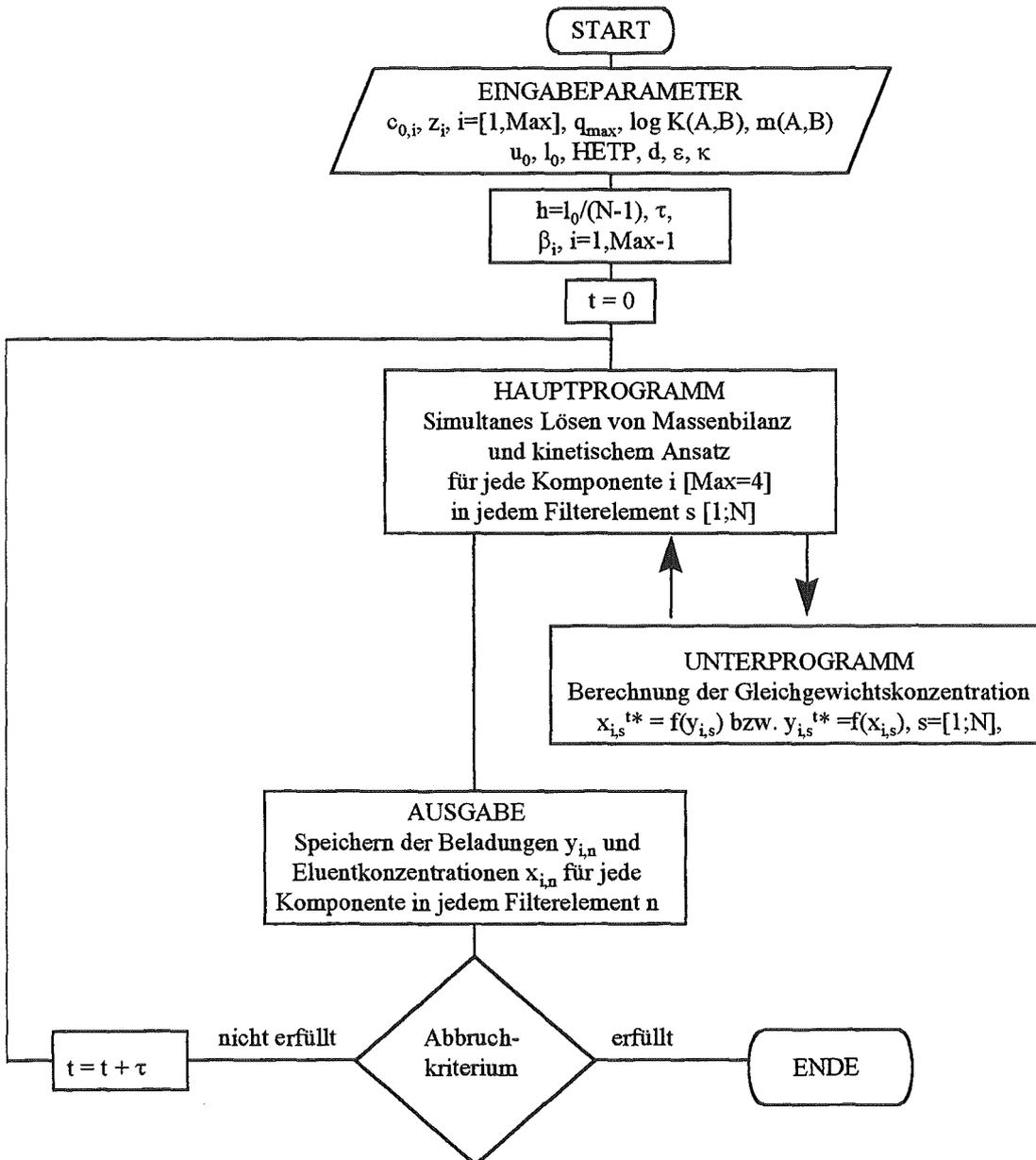


Abbildung 11.5: Vereinfachtes Fließschema des Filterprogramms DIEX für Film- und Korndiffusion

11.7 Reaktionsgleichungssysteme zur Beschreibung von Modellabwässern

Die im folgenden dargestellten Gleichungssysteme sind alle den Werken von *Smith und Martell* [102] entnommen und beziehen sich auf die Reaktionen in homogener Lösung. Die nach der Theorie der Oberflächenkomplexbildung zu formulierenden Beziehungen für die Beschreibung der Sorptionsgleichgewichte sind nicht aufgeführt. Sie können in einfacher Weise nach den in Abschnitt 2.1.7 angegebenen Beziehungen aufgestellt werden.

Tabelle 11.1: System Salzsäure/Nickelsulphamat/Borsäure

Reaktion	$\log K_b$
$H^+ + SO_3NH_2^- \leftrightarrow HSO_3NH_2$	0.988
$Ni^{2+} + SO_3NH_2^- \leftrightarrow Ni(SO_3NH_2)^+$	0.750
$Ni^{2+} + 2 SO_3NH_2^- \leftrightarrow Ni(SO_3NH_2)_2$	0.300
$Ni^{2+} + 3 SO_3NH_2^- \leftrightarrow Ni(SO_3NH_2)_3^-$	0.100
$H^+ + H_2BO_3^- \leftrightarrow H_3BO_3$	9.24
$H_3BO_3 + H_2BO_3^- \leftrightarrow H_5B_2O_6^-$	-0.12
$H_3BO_3 + H_5B_2O_6^- \leftrightarrow H_8B_3O_9^-$	2.33
$H_3BO_3 + H_8B_3O_9^- \leftrightarrow H_{10}B_4O_{12}^-$	-0.04
$Ca^{2+} + H_2BO_3^- \leftrightarrow Ca(H_2BO_3)^+$	1.80
$Ca^{2+} + Cl^- \leftrightarrow CaCl^+$	0.08
$Ni^{2+} + Cl^- \leftrightarrow NiCl^+$	-0.21

Tabelle 11.2: System Salzsäure/Nickelchlorid/Nickelsulfat

Reaktion	$\log K_b$
$Ni^{2+} + Cl^- \leftrightarrow NiCl^+$	-0.21
$Ca^{2+} + Cl^- \leftrightarrow CaCl^+$	0.08
$Ni^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow NiSO_4$	0.57
$Ni^{2+} + 2 SO_4^{2-} \leftrightarrow Ni(SO_4)_2^{2-}$	1.42
$Ca^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow CaSO_4$	2.31
$H^+ + SO_4^{2-} \leftrightarrow HSO_4^-$	1.55
$H^+ + H_2BO_3^- \leftrightarrow H_3BO_3$	9.24
$H_3BO_3 + H_2BO_3^- \leftrightarrow H_5B_2O_6^-$	-0.12
$H_3BO_3 + H_5B_2O_6^- \leftrightarrow H_8B_3O_9^-$	2.33
$H_3BO_3 + H_8B_3O_9^- \leftrightarrow H_{10}B_4O_{12}^-$	-0.04
$Ca^{2+} + H_2BO_3^- \leftrightarrow Ca(H_2BO_3)^+$	1.80

Tabelle 11.3: System Kupfersulfat/Schwefelsäure

Reaktion	$\log K_b$
$H^+ + SO_4^{2-} \leftrightarrow HSO_4^-$	1.55
$Ca^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow CaSO_4$	2.31
$Cu^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow CuSO_4$	2.36

Tabelle 11.4: System Salpetersäure/Cadmiumnitrat/Ammoniumnitrat

Reaktion	$\log K_b$
$H^+ + NH_3 \leftrightarrow NH_4^+$	9.244
$Ca^{2+} + NH_3 \leftrightarrow Ca(NH_3)^{2+}$	-0.2
$Ca^{2+} + 2 NH_3 \leftrightarrow Ca(NH_3)_2^{2+}$	-0.8
$Cd^{2+} + NH_3 \leftrightarrow Cd(NH_3)^{2+}$	2.55
$Cd^{2+} + 2 NH_3 \leftrightarrow Cd(NH_3)_2^{2+}$	4.56
$Cd^{2+} + 3 NH_3 \leftrightarrow Cd(NH_3)_3^{2+}$	5.90
$Cd^{2+} + 4 NH_3 \leftrightarrow Cd(NH_3)_4^{2+}$	6.74
$Cd^{2+} + 5 NH_3 \leftrightarrow Cd(NH_3)_5^{2+}$	6.90
$Cd^{2+} + 6 NH_3 \leftrightarrow Cd(NH_3)_6^{2+}$	5.41
$Ca^{2+} + NO_3^- \leftrightarrow CaNO_3^+$	0.06
$Ca^{2+} + 2 NO_3^- \leftrightarrow Ca(NO_3)_2$	-0.30
$Cd^{2+} + NO_3^- \leftrightarrow CdNO_3^+$	-0.11
$Cd^{2+} + 2 NO_3^- \leftrightarrow Cd(NO_3)_2$	-0.40

Tabelle 11.5: System Salzsäure/Zinkchlorid/Ammoniumchlorid

Reaktion	$\log K_b$
$H^+ + NH_3 \leftrightarrow NH_4^+$	9.244
$Ca^{2+} + NH_3 \leftrightarrow Ca(NH_3)^{2+}$	-0.2
$Ca^{2+} + 2 NH_3 \leftrightarrow Ca(NH_3)_2^{2+}$	-0.8
$Zn^{2+} + NH_3 \leftrightarrow Zn(NH_3)^{2+}$	2.21
$Zn^{2+} + 2 NH_3 \leftrightarrow Zn(NH_3)_2^{2+}$	4.50
$Zn^{2+} + 3 NH_3 \leftrightarrow Zn(NH_3)_3^{2+}$	6.89
$Zn^{2+} + 4 NH_3 \leftrightarrow Zn(NH_3)_4^{2+}$	8.89
$Ca^{2+} + Cl^- \leftrightarrow CaCl^+$	0.08
$Zn^{2+} + Cl^- \leftrightarrow ZnCl^+$	0.60
$Zn^{2+} + 3 Cl^- \leftrightarrow ZnCl_3^-$	0.50
$Zn^{2+} + 4 Cl^- \leftrightarrow ZnCl_4^{2-}$	0.20

11.8 Komplexbildungsreaktionen der Citronensäure

Tabelle 11.6: Komplexbildungskonstanten der Citronensäure [102]

Reaktion	$\log K_b$
$H^+ + H_2Cit^- \leftrightarrow H_3Cit$	2,90
$H^+ + HCit^{2-} \leftrightarrow H_2Cit^-$	4,35
$H^+ + Cit^{3-} \leftrightarrow HCit^{2-}$	5,67
$Na^+ + Cit^{3-} \leftrightarrow NaCit^{2-}$	0,71
$Zn^{2+} + Cit^{3-} \leftrightarrow ZnCit^-$	4,76
$Zn^{2+} + 2 Cit^{3-} \leftrightarrow ZnCit_2^{4-}$	5,90
$Zn^{2+} + HCit^{2-} \leftrightarrow ZnHCit$	2,78
$Zn^{2+} + H_2Cit^- \leftrightarrow ZnH_2Cit^+$	1,30
$Ni^{2+} + Cit^{3-} \leftrightarrow NiCit^-$	5,40
$Ni^{2+} + 2 Cit^{3-} \leftrightarrow NiCit_2^{4-}$	8,11
$Ni^{2+} + HCit^{2-} \leftrightarrow NiHCit$	3,30
$Ni^{2+} + H_2Cit^- \leftrightarrow NiH_2Cit^+$	1,80
$NiHCit + Cit^{3-} \leftrightarrow NiHCit_2^{3-}$	4,40
$Fe^{3+} + Cit^{3-} \leftrightarrow FeCit$	11,20
$Fe^{3+} + HCit^{2-} \leftrightarrow FeHCit^+$	6,70
$Fe^{3+} + H_2Cit^- \leftrightarrow FeH_2Cit^{2+}$	1,78
$FeOHCit^- + H^+ \leftrightarrow Fe^{3+} + Cit^{3-}$	-8,50
$Cu^{2+} + Cit^{3-} \leftrightarrow CuCit^-$	5,90
$Cu^{2+} + HCit^{2-} \leftrightarrow CuHCit$	3,61
$Cu^{2+} + H_2Cit^- \leftrightarrow CuH_2Cit^+$	2,26
$Cu^{2+} + CuCit^- \leftrightarrow Cu_2Cit^+$	2,20
$2 Cu^{2+} + 2 Cit^{3-} \leftrightarrow Cu_2Cit_2^{2-}$	14,5
$Cu^{2+} + Cit^{3-} \leftrightarrow CuOHCit^{2-} + H^+$	1,63
$Cu_2OHCit_2^{3-} + H^+ \leftrightarrow Cu_2Cit_2^{2-}$	3,85
$Cu_2(OH)_2Cit_2^{4-} + 2 H^+ \leftrightarrow Cu_2Cit_2^{2-}$	8,60
$2 Cu^{2+} + Cit^{3-} \leftrightarrow Cu_2OHCit + H^+$	4,86
$Cd^{2+} + Cit^{3-} \leftrightarrow CdCit^-$	3,75
$Cd^{2+} + 2 Cit^{3-} \leftrightarrow CdCit_2^{4-}$	4,54
$Cd^{2+} + HCit^{2-} \leftrightarrow CdHCit$	2,20
$Cd^{2+} + H_2Cit^- \leftrightarrow CdH_2Cit^+$	0,97
$CdOHCit^{2-} + H^+ \leftrightarrow CdCit^-$	7,46
$Co^{2+} + Cit^{3-} \leftrightarrow CoCit^-$	4,89
$Co^{2+} + HCit^{2-} \leftrightarrow CoHCit$	3,02
$Co^{2+} + H_2Cit^- \leftrightarrow CoH_2Cit^+$	1,30

11.9 Ergänzende Abbildungen

Zu Abschnitt 6.1.5: Gleichgewichte mit Modellabwässern

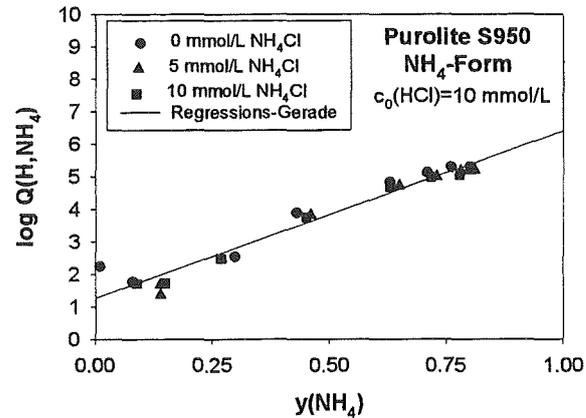


Abbildung 11.6: Ableitung der Modellparameter aus den Gleichgewichtsdaten für Purolite S950

Zu Abschnitt 6.2.2: Binäre Gleichgewichtsparameter

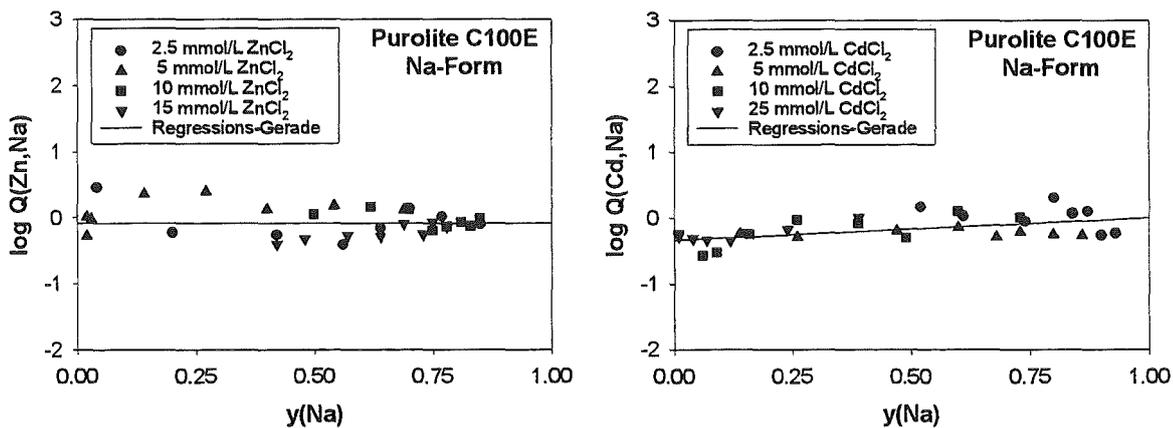


Abbildung 11.7: Ableitung der Modellparameter aus den Gleichgewichtsdaten für Purolite C100E

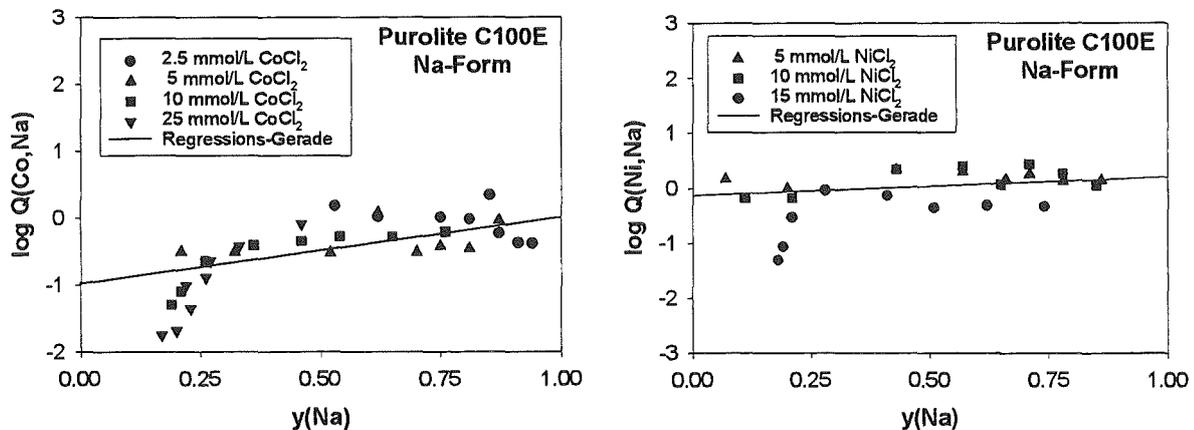


Abbildung 11.8: Ableitung der Modellparameter aus den Gleichgewichtsdaten für Purolite C100E

Zu Abschnitt 8.3.1.1: Binäre Systeme mit Kupfer

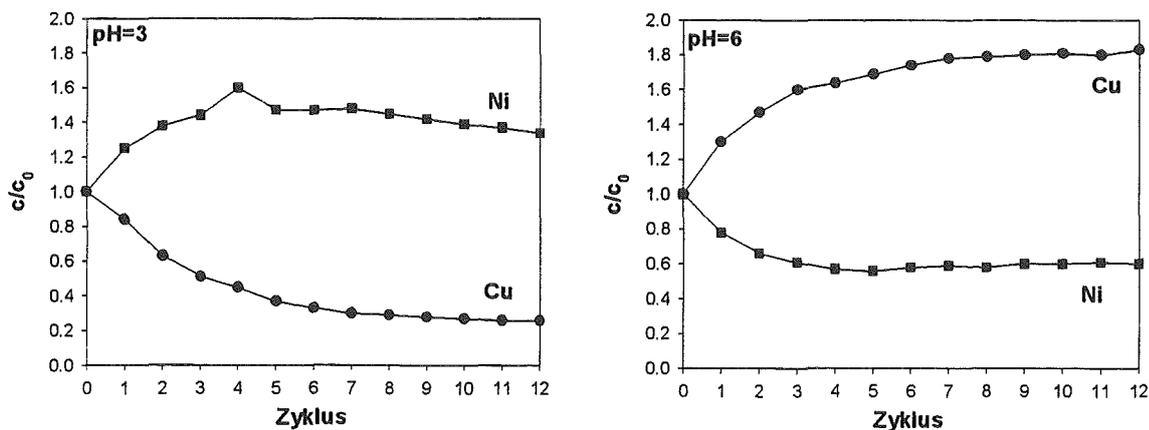


Abbildung 11.9: Trennverlauf beim binären äquimolaren System Cu/Ni/Citronensäure

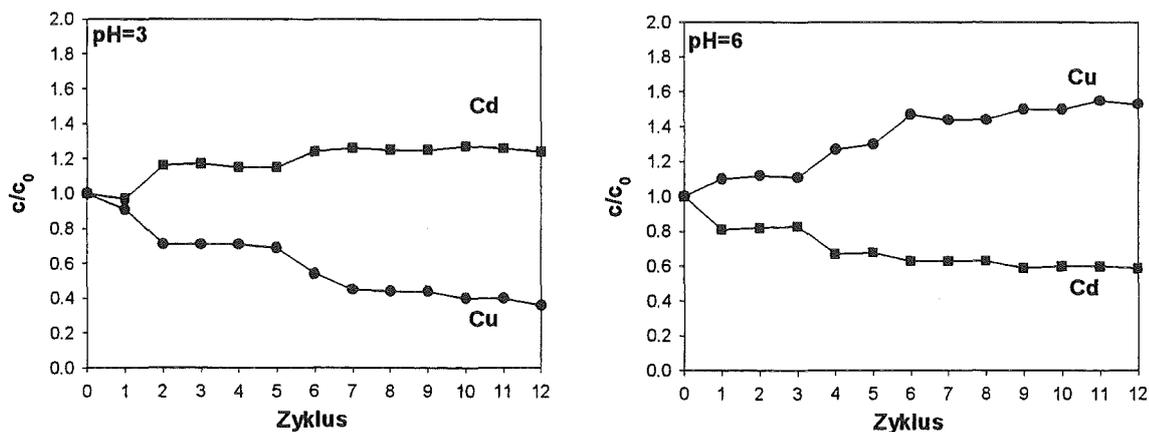


Abbildung 11.10: Trennverlauf beim binären äquimolaren System Cu/Cd/Citronensäure

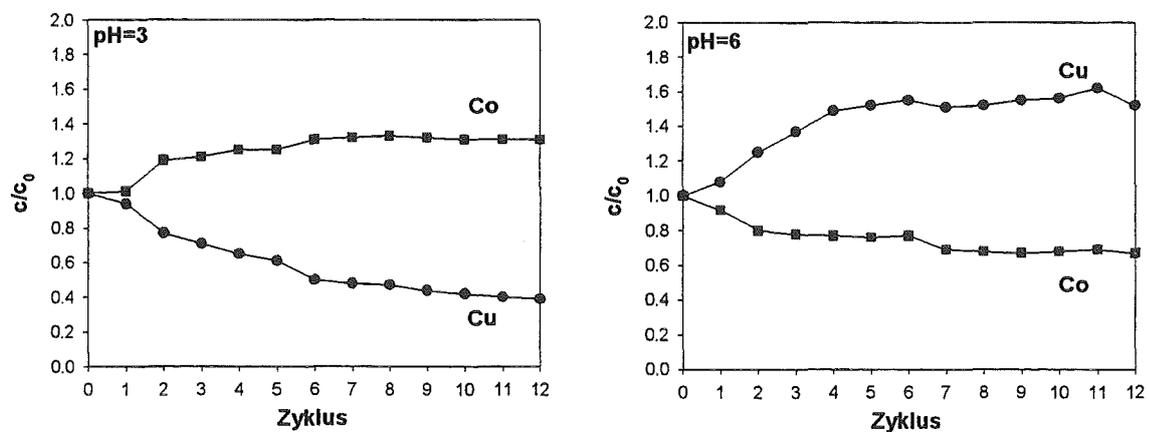


Abbildung 11.11: Trennverlauf beim binären äquimolaren System Cu/Co/Citronensäure

Zu Abschnitt 8.3.1.2: Binäre Systeme mit Nickel

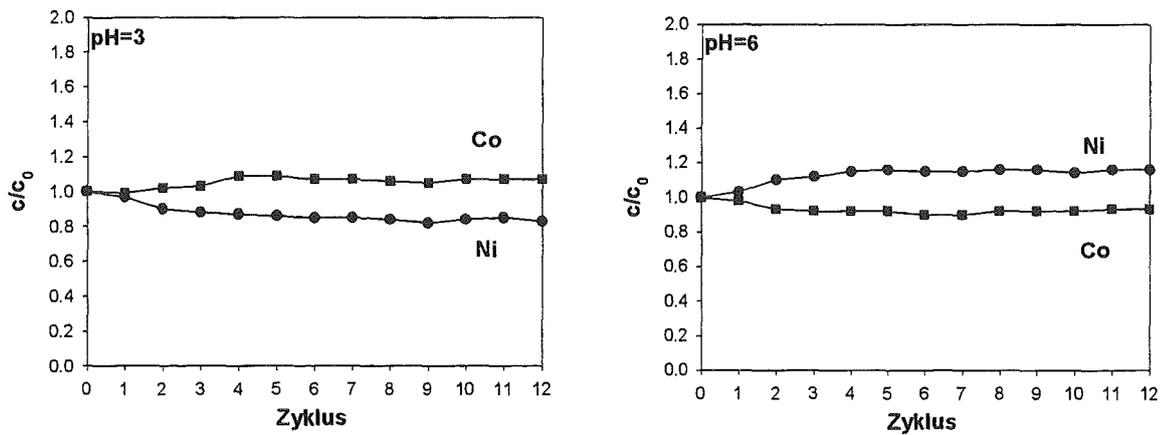


Abbildung 11.12: Trennverlauf beim binären äquimolaren System Ni/Co/Citronensäure

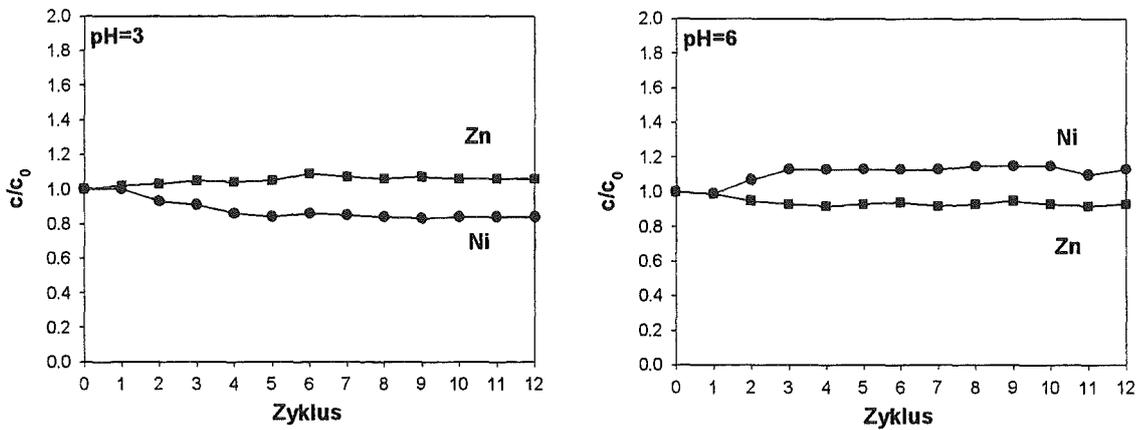


Abbildung 11.13: Trennverlauf beim binären äquimolaren System Ni/Zn/Citronensäure

Zu Abschnitt 8.4.1: Äquimolare Systeme

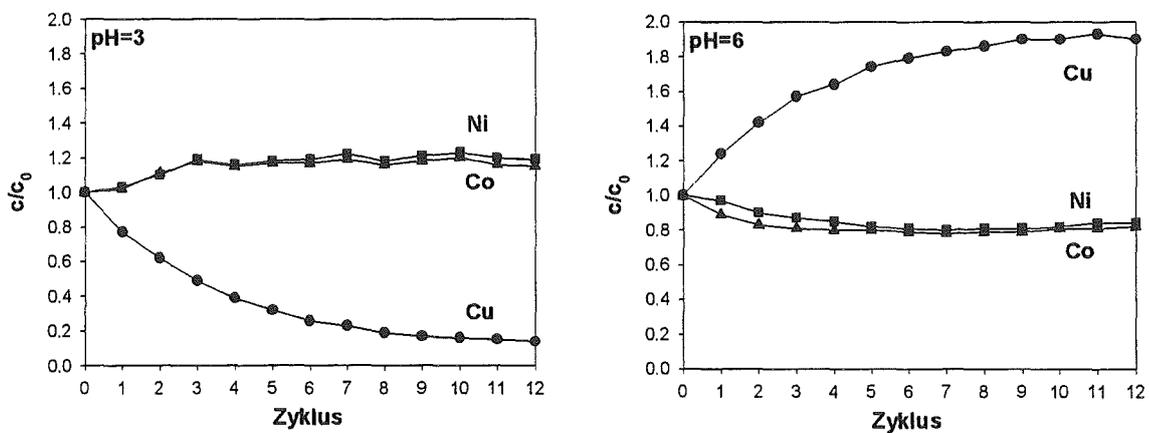


Abbildung 11.14: Trennverlauf beim ternären äquimolaren System Cu/Ni/Co/Citronensäure

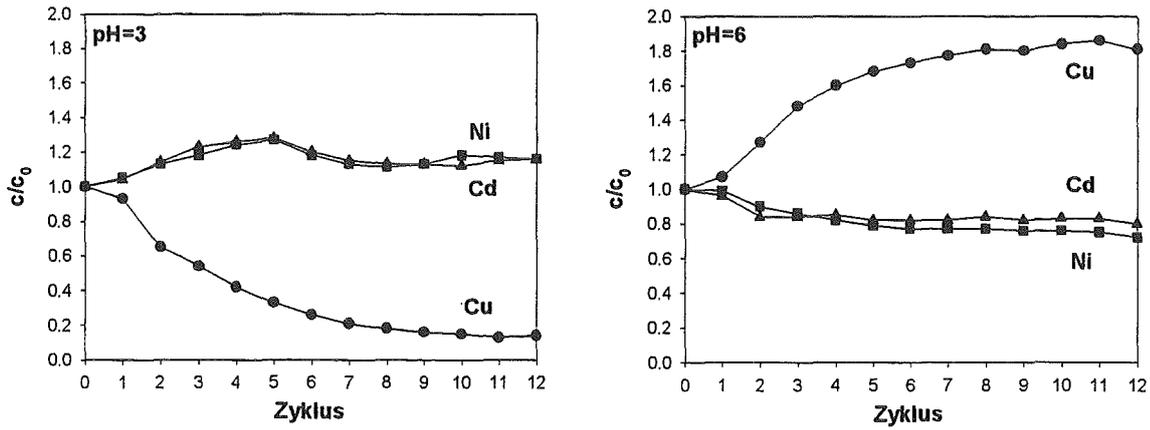


Abbildung 11.15: Trennverlauf beim ternären äquimolaren System Cu/Ni/Cd/Citronensäure

Zu Abschnitt 8.5: Halbtechnische Trennversuche

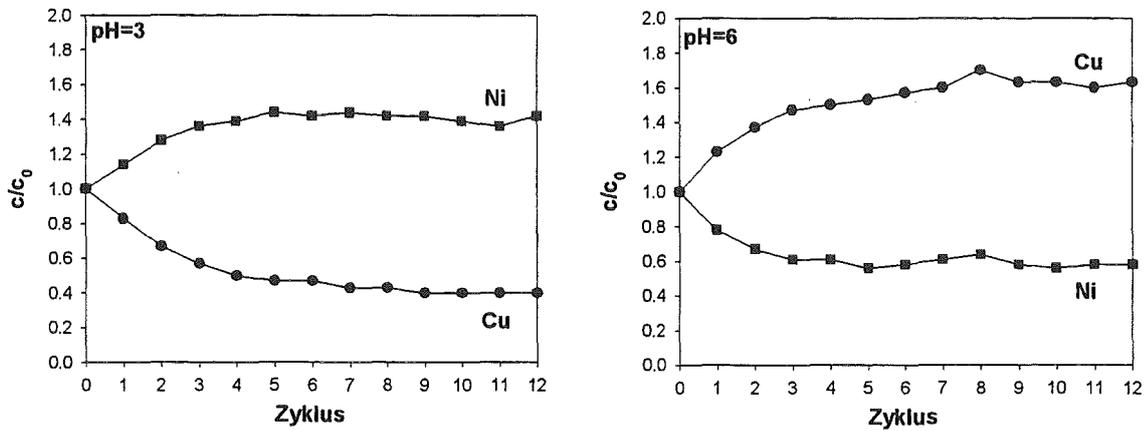


Abbildung 11.16: Trennverlauf beim binären äquimolaren System Cu/Ni/Citronensäure (1 mmol/l)

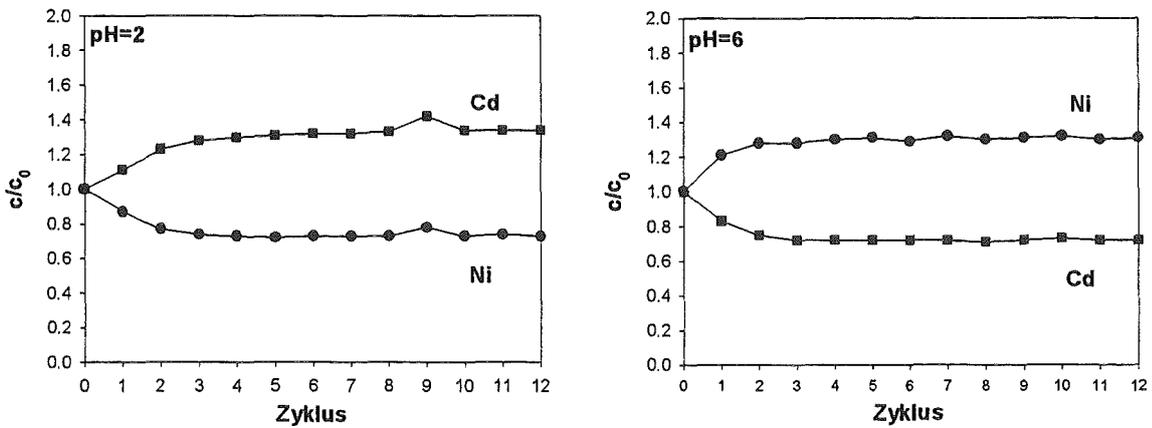


Abbildung 11.17: Trennverlauf beim binären äquimolaren System Ni/Cd/Citronensäure (5 mmol/l)

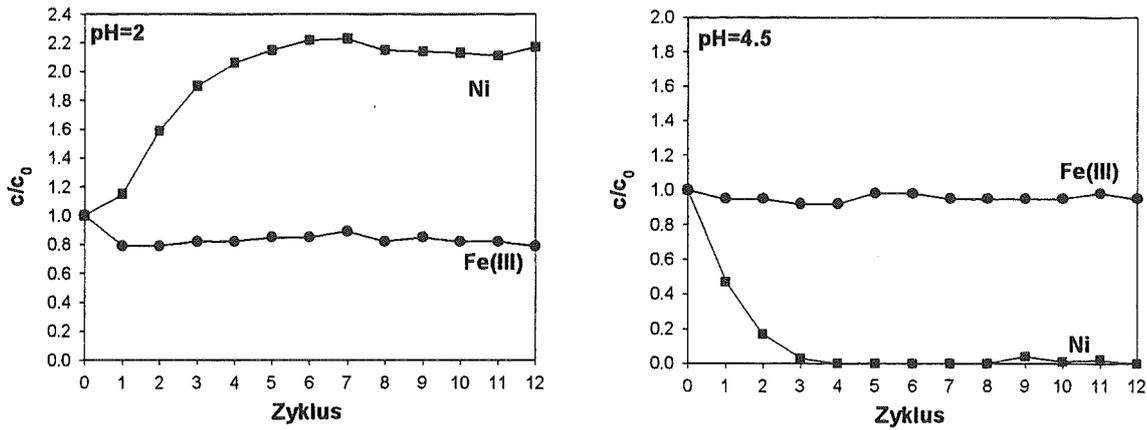


Abbildung 11.18: Trennverlauf beim binären äquimolaren System Ni/Fe(III)/Citronensäure (1 mmol/l)

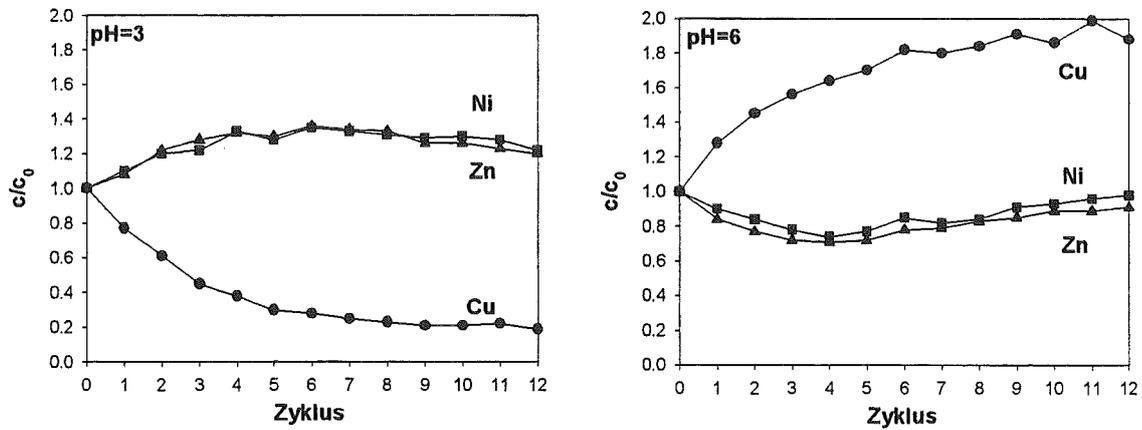


Abbildung 11.19: Trennverlauf beim ternären äquimolaren System Cu/Ni/Zn/Citronensäure (1 mmol/l)

Zu Abschnitt 8.6: Simulation der Trennversuche

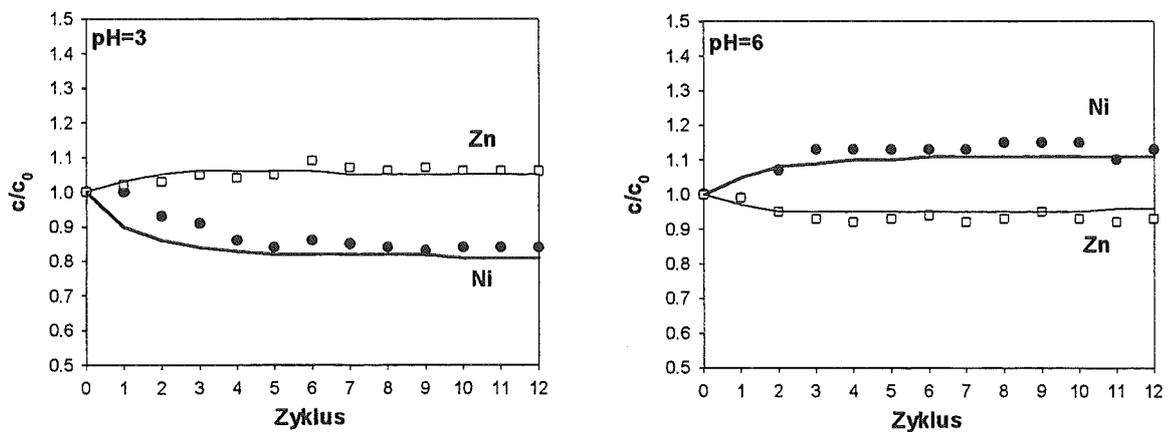


Abbildung 11.20: Simulation des Trennverlaufs beim binären System Ni/Zn/Citronensäure

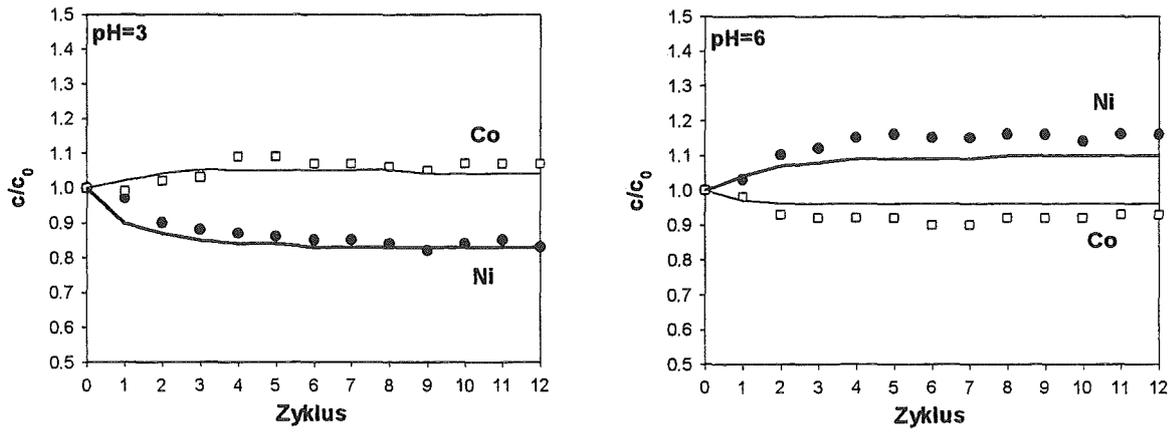


Abbildung 11.21: Simulation des Trennverlaufs beim binären System Ni/Co /Citronensäure

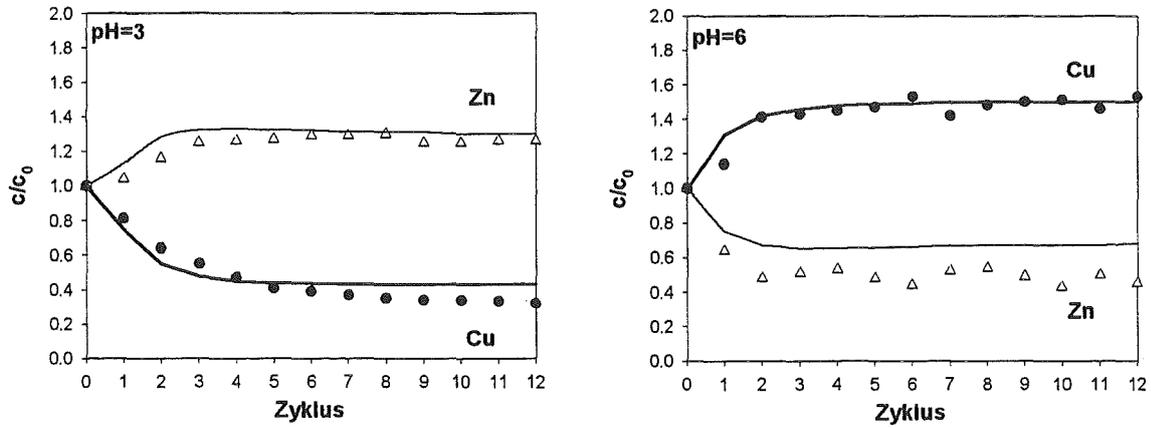


Abbildung 11.22: Simulation des Trennverlaufs beim binären System Cu/Zn /Citronensäure

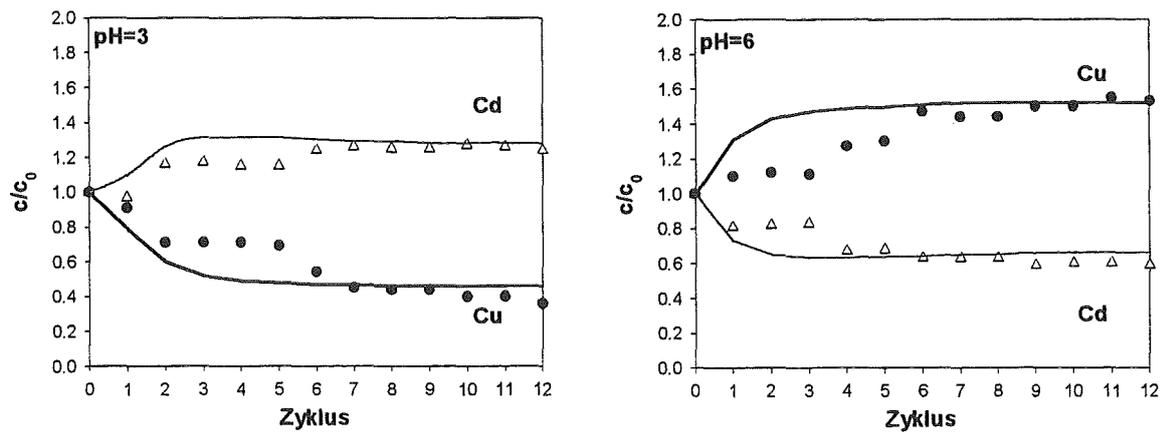


Abbildung 11.23: Simulation des Trennverlaufs beim binären System Cu/Cd /Citronensäure

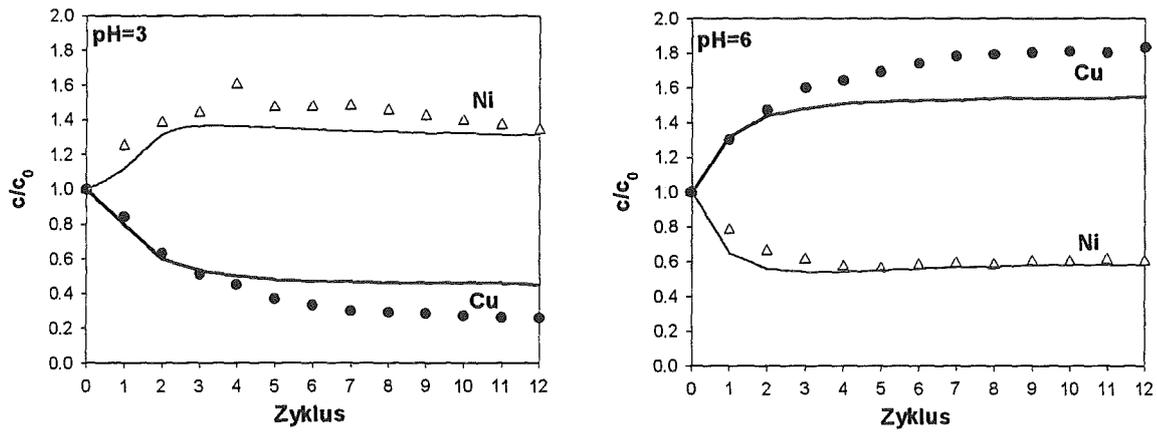


Abbildung 11.24: Simulation des Trennverlaufs beim binären System Cu/Ni /Citronensäure

11.10 Tabellen

Die Darstellung der Versuchs- und Berechnungsergebnisse von allen durchgeführten Untersuchungen in Form entsprechender Tabellen würde den Rahmen dieser Arbeit übersteigen.

Am Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie, Bereich Wasser- und Geotechnologie, sind daher alle Versuchsdaten in einem Tabellenwerk hinterlegt und können dort eingesehen werden.

Im folgenden wird daher nur ein Überblick über die durchgeführten Versuchsreihen mit den wichtigsten Ergebnissen gegeben.

11.10.1 Überblick Gleichgewichtsversuche

Tabelle 11.7: Binäre Gleichgewichtsversuche mit Chelataustauschern in Kupfer-Form

Austauscher		S940	S950	D3343	D3342
Form		Kupfer	Kupfer	Kupfer	Kupfer
H ⁺ ,	c ₀ /mmol/l (V1-V4)	10	10	10	10
Cu ²⁺ ,	c ₀ /mmol/l (V1)	0	0	0	0
Cu ²⁺ ,	c ₀ /mmol/l (V2)	5	5	5	5
Cu ²⁺ ,	c ₀ /mmol/l (V3)	10	10	10	10
Cu ²⁺ ,	c ₀ /mmol/l (V4)	25	25	25	25

Tabelle 11.8: Binäre Gleichgewichtsversuche mit Chelataustauschern in Nickel-Form

Austauscher		S940	S950	D3343	D3342
Form		Nickel	Nickel	Nickel	Nickel
H ⁺ ,	c ₀ /mmol/l (V1-V4)	10	10	10	10
Ni ²⁺ ,	c ₀ /mmol/l (V1)	0	0	0	0
Ni ²⁺ ,	c ₀ /mmol/l (V2)	5	5	5	5
Ni ²⁺ ,	c ₀ /mmol/l (V3)	10	10	10	10
Ni ²⁺ ,	c ₀ /mmol/l (V4)	25	25	25	25

Tabelle 11.9: Binäre Gleichgewichtsversuche mit Chelataustauschern in Zink-Form

Austauscher		S940	S950	D3343	D3342
Form		Zink	Zink	Zink	Zink
H ⁺ ,	c ₀ /mmol/l (V1-V4)	10	10	10	10
Zn ²⁺ ,	c ₀ /mmol/l (V1)	0	0	0	0
Zn ²⁺ ,	c ₀ /mmol/l (V2)	5	5	5	5
Zn ²⁺ ,	c ₀ /mmol/l (V3)	10	10	10	10
Zn ²⁺ ,	c ₀ /mmol/l (V4)	25	25	25	25

Tabelle 11.10: Binäre Gleichgewichtsversuche mit Chelataustauschern in Cadmium-Form

Austauscher		S940	S950	D3343	D3342
Form		Cadmium	Cadmium	Cadmium	Cadmium
H ⁺ ,	c ₀ /mmol/l (V1-V4)	10	10	10	10
Cd ²⁺ ,	c ₀ /mmol/l (V1)	0	0	0	0
Cd ²⁺ ,	c ₀ /mmol/l (V2)	5	5	5	5
Cd ²⁺ ,	c ₀ /mmol/l (V3)	10	10	10	10
Cd ²⁺ ,	c ₀ /mmol/l (V4)	25	25	25	25

Tabelle 11.11: Binäre Gleichgewichtsversuche mit Chelataustauschern in Cobalt-Form

Austauscher		S940	S950	D3343	D3342
Form		Cobalt	Cobalt	Cobalt	Cobalt
H ⁺ ,	c ₀ /mmol/l (V1-V4)	10	10	10	10
Co ²⁺ ,	c ₀ /mmol/l (V1)	0	0	0	0
Co ²⁺ ,	c ₀ /mmol/l (V2)	5	5	5	5
Co ²⁺ ,	c ₀ /mmol/l (V3)	10	10	10	10
Co ²⁺ ,	c ₀ /mmol/l (V4)	25	25	25	25

Tabelle 11.12: Binäre Gleichgewichtsversuche mit Chelataustauschern in Calcium-Form

Austauscher		S940	S950	D3343	D3342
Form		Calcium	Calcium	Calcium	Calcium
H ⁺ , c ₀ /mmol/l (V1-V4)		10	10	10	10
Ca ²⁺ , c ₀ /mmol/l (V1)		0	0	0	0
Ca ²⁺ , c ₀ /mmol/l (V2)		5	5	5	5
Ca ²⁺ , c ₀ /mmol/l (V3)		10	10	10	10
Ca ²⁺ , c ₀ /mmol/l (V4)		25	25	25	25

Tabelle 11.13: Binäre Gleichgewichtsversuche mit Chelataustauschern in Natrium-Form

Austauscher		S940	S950	D3343	D3342
Form		Natrium	Natrium	Natrium	Natrium
H ⁺ , c ₀ /mmol/l (V1-V4)		10	10	10	10
Na ⁺ , c ₀ /mmol/l (V1)		0	0	0	0
Na ⁺ , c ₀ /mmol/l (V2)		5	5	5	5
Na ⁺ , c ₀ /mmol/l (V3)		10	10	10	10
Na ⁺ , c ₀ /mmol/l (V4)		25	25	25	25

Tabelle 11.14: Ternäre Gleichgewichtsversuche mit Chelataustauschern in Nickel- oder Zink-Form

Austauscher		S940	S950	S940	S950	S940	S950
Form		Nickel	Nickel	Zink	Zink	Zink	Zink
H ⁺ , c ₀ /mmol/l (V1-V2)		10	10	10	10	10	10
Cu ²⁺ , c ₀ /mmol/l (V1)		5	5	5	5	-	-
Cu ²⁺ , c ₀ /mmol/l (V2)		10	10	10	10	-	-
Cd ²⁺ , c ₀ /mmol/l (V1)		-	-	-	-	5	5
Cd ²⁺ , c ₀ /mmol/l (V2)		-	-	-	-	10	10

Tabelle 11.15: Ternäre Gleichgewichtsversuche mit Chelataustauschern in Calcium-Form

Austauscher		S940	S940	S940	S940	S940
Form		Calcium	Calcium	Calcium	Calcium	Calcium
H ⁺ , c ₀ /mmol/l (V1-V5)		10	10	10	10	10
Cu ²⁺ , c ₀ /mmol/l (V1)		10	-	-	-	-
Ni ²⁺ , c ₀ /mmol/l (V2)		-	10	-	-	-
Zn ²⁺ , c ₀ /mmol/l (V3)		-	-	10	-	-
Cd ²⁺ , c ₀ /mmol/l (V4)		-	-	-	10	-
Co ²⁺ , c ₀ /mmol/l (V5)		-	-	-	-	10

Tabelle 11.16: Ternäre Gleichgewichtsversuche mit Chelataustauschern in Calcium-Form

Austauscher		S950	S950	S950	S950	S950
Form		Calcium	Calcium	Calcium	Calcium	Calcium
H ⁺ , c ₀ /mmol/l (V1-V5)		10	10	10	10	10
Cu ²⁺ , c ₀ /mmol/l (V1)		10	-	-	-	-
Ni ²⁺ , c ₀ /mmol/l (V2)		-	10	-	-	-
Zn ²⁺ , c ₀ /mmol/l (V3)		-	-	10	-	-
Cd ²⁺ , c ₀ /mmol/l (V4)		-	-	-	10	-
Co ²⁺ , c ₀ /mmol/l (V5)		-	-	-	-	10

Tabelle 11.17: 6 Quaternäre Gleichgewichtsversuche mit Chelataustauschern in Nickel- oder Zink-Form

Austauscher	S940	S950	S950
Form	Nickel	Nickel	Zink
H ⁺ , c ₀ /mmol/l (V1-V6)	10	10	10
Cu ²⁺ , c ₀ /mmol/l (V1-V6)	5	5	5
Zn ²⁺ , c ₀ /mmol/l (V1/V3)	5	5	-
Zn ²⁺ , c ₀ /mmol/l (V2/V4)	10	10	-
Cd ²⁺ , c ₀ /mmol/l (V5)	-	-	5
Cd ²⁺ , c ₀ /mmol/l (V6)	-	-	10

Tabelle 11.18: 6 Quaternäre Gleichgewichtsversuche mit Purolite S940 in Calcium-Form

Austauscher	S940	S940	S940	S940	S940	S940
Form	Calcium	Calcium	Calcium	Calcium	Calcium	Calcium
H ⁺ , c ₀ /mmol/l (V1-V6)	10	10	10	10	10	10
Cu ²⁺ , c ₀ /mmol/l (V1-V3)	10	10	10	-	-	-
Ni ²⁺ , c ₀ /mmol/l (V1,V5,V6)	10	-	-	-	10	10
Zn ²⁺ , c ₀ /mmol/l (V2,V4,V5)	-	10	-	10	10	-
Cd ²⁺ , c ₀ /mmol/l (V3,V4,V6)	-	-	10	10	-	10

Tabelle 11.19: 6 Quaternäre Gleichgewichtsversuche mit Purolite S950 in Calcium-Form

Austauscher	S950	S950	S950	S950	S950	S950
Form	Calcium	Calcium	Calcium	Calcium	Calcium	Calcium
H ⁺ , c ₀ /mmol/l (V1-V6)	10	10	10	10	10	10
Cu ²⁺ , c ₀ /mmol/l (V1-V3)	10	10	10	-	-	-
Ni ²⁺ , c ₀ /mmol/l (V1,V5,V6)	10	-	-	-	10	10
Zn ²⁺ , c ₀ /mmol/l (V2,V4,V5)	-	10	-	10	10	-
Cd ²⁺ , c ₀ /mmol/l (V3,V4,V6)	-	-	10	10	-	10

Tabelle 11.20: Gleichgewichtsversuche mit S950 in Calcium-Form, Zusammensetzung der Modellabwässer

Modellabwasser	Zusammensetzung
Watt's Nickel-Galvanik-Bad (100fache Verdünnung)	6 mM NiSO ₄ x 7H ₂ O, 4 mM NiCl ₂ x 6H ₂ O, 5 mM H ₃ BO ₃ , 10 mM HCl
Sulfamat-Nickel-Galvanik-Bad (100fache Verdünnung)	10 mM Ni(SO ₃ NH ₂) ₂ x 4H ₂ O, 5 mM H ₃ BO ₃ , 10 mM HCl
Schwach saures Galvanik-Bad (34fache Verdünnung)	10 mM ZnCl ₂ , 50 mM NH ₄ Cl, 10 mM HCl
Bad zur Cadmium-Entfernung (13fache Verdünnung)	10 mM Cd(NO ₃) ₂ , 10 mM NH ₄ NO ₃ , 10 mM HNO ₃
Saures Kupfer-Bad (80fache Verdünnung)	10 mM CuSO ₄ x 5H ₂ O, 5 mM H ₂ SO ₄

Tabelle 11.21: Binäre Gleichgewichtsversuche mit Purolite C100E in Natrium-Form

Kation	H ⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺
c ₀ /mmol/l (V1)	10	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
c ₀ /mmol/l (V2)	25	5	5	5	5	5
c ₀ /mmol/l (V3)	50	10	5	10	10	10
c ₀ /mmol/l (V4)	200	15	10	25	25	25

Tabelle 11.22: Zusammenfassung der Modellparameter, Kapazitäten und Wassergehalte

meq/g	$q_{\max}(\text{Cu})$	$q_{\max}(\text{Ni})$	$q_{\max}(\text{Zn})$	$q_{\max}(\text{Cd})$	$q_{\max}(\text{Co})$	$q_{\max}(\text{Na})$	$q_{\max}(\text{Ca})$
S 940	1.77	1.82	1.64	1.46	1.65	1.36	1.70
S 950	2.37	2.24	2.03	2.00	2.16	1.87	2.20
D3343	2.19	2.08	2.14	2.16	1.98	1.72	2.02
D3342	2.90	2.70	2.92	2.68	2.62	2.12	2.75

mmol/g tr.	$q_{\max}(\text{Cu})$	$q_{\max}(\text{Ni})$	$q_{\max}(\text{Zn})$	$q_{\max}(\text{Cd})$	$q_{\max}(\text{Co})$	$q_{\max}(\text{Na})$	$q_{\max}(\text{Ca})$
S 940	1.75	1.86	1.64	1.44	1.72	1.73	1.76
S 950	2.40	2.35	2.00	1.92	2.29	2.29	2.36
D3343	2.02	1.89	1.89	1.84	1.84	1.98	1.92
D3342	2.46	2.43	2.57	2.36	2.45	2.76	2.50

-	$\log K(\text{H,Cu})$	$\log K(\text{H,Ni})$	$\log K(\text{H,Zn})$	$\log K(\text{H,Cd})$	$\log K(\text{H,Co})$	$\log K(\text{H,Na})$	$\log K(\text{H,Ca})$
S 940	1.44	2.63	1.96	1.65	3.11	1.34	3.37
S 950	1.66	3.03	2.30	2.44	2.96	1.95	2.81
D3343	0.74	2.56	2.78	2.86	3.05	1.74	3.48
D3342	0.56	3.30	2.06	2.99	3.63	1.40	3.47

-	$m(\text{H,Cu})$	$m(\text{H,Ni})$	$m(\text{H,Zn})$	$m(\text{H,Cd})$	$m(\text{H,Co})$	$m(\text{H,Na})$	$m(\text{H,Ca})$
S 940	2.15	4.22	2.02	3.28	2.22	3.71	5.62
S 950	1.56	3.31	1.18	1.88	2.11	1.82	4.81
D3343	3.17	4.00	1.40	1.56	2.45	2.86	6.34
D3342	2.95	2.38	1.89	1.05	1.55	3.86	2.69

%	WG (Cu)	WG (Ni)	WG (Zn)	WG (Cd)	WG (Co)	WG (Na)	WG (Ca)
S 940	49.3	51.2	50.1	49.2	51.9	60.6	51.7
S 950	50.7	52.4	49.3	47.9	52.9	59.2	53.3
D3343	46.7	44.9	43.2	41.2	46.0	56.7	46.7
D3342	40.1	44.4	43.2	43.1	46.6	61.7	45.0

	Selektivität	Sternschicht - Abfolge
S 940	$\text{H}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$	H/Zn/Cu/Co/Cd/Ni/Ca/Na
S 950	$\text{H}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+$	H/Zn/Cu/Cd/Co/Ni/Na/Ca
D3343	$\text{H}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$	H/Zn/Cd/Co/Cu/Ni/Ca/Na
D3342	$\text{H}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Na}^+$	H/Cd/Co/Zn/Ni/Ca/Cu/Na

Tabelle 11.23: Zusammenfassung Modellparameter Purolite C100E

$\log K(\text{Cu,Na})$	$\log K(\text{Ni,Na})$	$\log K(\text{Zn,Na})$	$\log K(\text{Cd,Na})$	$\log K(\text{Co,Na})$	$\log K(\text{Ca,Na})$	$\log K(\text{H,Na})$
-0.10	-0.13	-0.50	-0.33	-0.98	-0.46	-0.93

$m(\text{Cu,Na})$	$m(\text{Ni,Na})$	$m(\text{Zn,Na})$	$m(\text{Cd,Na})$	$m(\text{Co,Na})$	$m(\text{Ca,Na})$	$m(\text{H,Na})$
0.33	0.34	0.06	0.33	0.99	0.00	0.96

11.10.2 Überblick Filterversuche

Table 11.24: Überblick Binäre Filterversuche, Metalle als Sulfatsalze

	Purolite S940	Purolite S950	Purolite D3343	Purolite D3342
Kupfer, c_0 / mmol/l	10.3	10.0	9.9	9.5
Nickel, c_0 / mmol/l	10.5	9.5	11.0	9.5
Zink, c_0 / mmol/l	9.4	9.4	11.0	9.4
Cadmium, c_0 / mmol/l	9.6	9.6	10.5	9.4

Table 11.25: Überblick Ternäre Filterversuche, Metalle als Sulfatsalze

	Purolite S940	Purolite S950
Kupfer, c_0 / mmol/l	4.5	4.5
Nickel, c_0 / mmol/l	5.0	5.0
Kupfer, c_0 / mmol/l	4.5	4.5
Cadmium, c_0 / mmol/l	5.1	5.1
Kupfer, c_0 / mmol/l	4.6	4.6
Zink, c_0 / mmol/l	5.0	5.0
Zink, c_0 / mmol/l	5.0	5.0
Cadmium, c_0 / mmol/l	4.8	4.8
Nickel, c_0 / mmol/l	5.8	5.8
Zink, c_0 / mmol/l	4.8	4.8
Nickel, c_0 / mmol/l	5.6	5.6
Cadmium, c_0 / mmol/l	5.6	5.6

Table 11.26: Überblick Quaternäre Filterversuche, Metalle als Sulfatsalze

	Purolite S940	Purolite S950
Kupfer, c_0 / mmol/l	5.0	5.0
Nickel, c_0 / mmol/l	5.0	5.0
Zink, c_0 / mmol/l	5.0	5.0
Kupfer, c_0 / mmol/l	5.0	5.0
Nickel, c_0 / mmol/l	5.0	5.0
Cadmium, c_0 / mmol/l	5.0	5.0

Table 11.27: Überblick Filterversuche mit Modellabwässern

	Purolite S950		Purolite S950
CuSO_4 , c_0 / mmol/l	5.3	ZnCl_2 , c_0 / mmol/l	5.9
H_2SO_4 , c_0 / mmol/l	0.50	NH_4Cl , c_0 / mmol/l	10.5
$\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$, c_0 / mmol/l	5.1	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, c_0 / mmol/l	5.3
H_3BO_3 , c_0 / mmol/l	2.5	NH_4NO_3 , c_0 / mmol/l	55.4

11.10.3 Überblick Trennversuche nach dem Prinzip des parametrischen Pumpens

Tabelle 11.28: Versuchsreihe 1 - Einfluß des Komplexbildners

Versuch	KB1		KB2		KB3		KB4	
Komplexbildner	Natrium-Tartrat		Natrium-Citrat		NTA		Natrium-Gluconat	
$c_0(\text{KB})$	5 mmol/l		5 mmol/l		5 mmol/l		5 mmol/l	
$c_0(\text{CuCl}_2)$	5 mmol/l		5 mmol/l		5 mmol/l		5 mmol/l	
$c_0(\text{NiCl}_2)$	5 mmol/l		5 mmol/l		5 mmol/l		5 mmol/l	
Harzmenge	7 g		7 g		7 g		7 g	
Volumen Teillösung	1.5 L		1.5 L		1.5 L		1.5 L	
pH-Werte	3/6		3/6		3/6		2/5	
$K_{\text{AT}} ; K_{\text{KB}}$	0.5		0.5		0.5		0.5	
pH-Wert	pH=3	pH=6	pH=3	pH=6	pH=3	pH=6	pH=2	pH=5
Kupfer, c/c_0	0.27	1.64	0.26	1.83	0.97	0.96	0.84	1.16
Nickel, c/c_0	1.41	0.58	1.34	0.60	0.94	1.00	1.17	0.61
Verhältnis	1 : 5.2	2.8 : 1	1 : 5.2	3.1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1.4	1.9 : 1

Tabelle 11.29: Versuchsreihe 2 - Einfluß der pH-Wert-Differenz

Versuch	Cu/Ni ; Ni/Cd		Cu/Ni ; Ni/Cd		Cu/Ni ; Ni/Cd	
$c_0(\text{Citrat})$	5 mmol/l		5 mmol/l		5 mmol/l	
$c_0(\text{MeCl}_2)$	5 mmol/l		5 mmol/l		5 mmol/l	
Harzmenge	7 g		7 g		7 g	
Volumen Teillösung	1.5 L		1.5 L		1.5 L	
pH-Werte	3/6		2/6		3/5	
$K_{\text{AT}} ; K_{\text{KB}}$	0.5		0.5		0.5	
pH-Werte	2 / 6		3 / 6		3 / 5	
	pH=2	pH=6	pH=3	pH=6	pH=3	pH=5
Cu, c/c_0	0.32	1.86	0.26	1.83	0.18	1.84
Ni, c/c_0	1.34	0.46	1.34	0.60	0.65	1.41
Ni, c/c_0	0.67	1.22	0.64	1.40	0.76	1.23
Cd, c/c_0	1.41	0.55	1.24	0.82	1.19	0.78

Tabelle 11.30: Versuchsreihe 3 - Einfluß der Harzmenge (K_{AT})

Versuch	Cu/Ni ; Ni/Cd		Cu/Ni ; Ni/Cd		Cu/Ni ; Ni/Cd	
$c_0(\text{Citrat})$	5 mmol/l		5 mmol/l		5 mmol/l	
$c_0(\text{MeCl}_2)$	5 mmol/l		5 mmol/l		5 mmol/l	
Harzmenge	3.5 g		7 g		10.5 g	
K_{AT}	0.25		0.5		1.0	
Volumen Teillösung	1.5 L		1.5 L		1.125 L	
pH-Werte	3/6		3/6		3/6	
K_{KB}	0.5		0.5		0.5	
	pH=3	pH=6	pH=3	pH=6	pH=3	pH=6
Cu, c/c_0	0.31	1.67	0.26	1.83	0.24	1.81
Ni, c/c_0	1.39	0.56	1.34	0.60	1.14	0.54
Ni, c/c_0	0.75	1.36	0.65	1.38	0.71	1.36
Cd, c/c_0	1.36	0.82	1.26	0.81	1.19	0.82

Tabelle 11.31: Versuchsreihe 4 - Einfluß der Komplexbildnermenge (K_{KB})

Versuch	Cu/Ni ; Ni/Cd		Cu/Ni ; Ni/Cd		Cu/Ni ; Ni/Cd	
$c_0(\text{Citrat})$	5 mmol/l		5 mmol/l		5 mmol/l	
$c_0(\text{MeCl}_2)$	2.5 mmol/l		5 mmol/l		10 mmol/l	
K_{KB}	0.25		0.5		1.0	
Harzmenge	7 g		7 g		7 g	
K_{AT}	0.5		0.5		0.5	
Volumen Teillösung	1.5 L		1.5 L		1.5 L	
pH-Werte	3/6		3/6		3/6	
	pH=3	pH=6	pH=3	pH=6	pH=3	pH=6
Cu, c/c ₀	0.77	1.22	0.26	1.83	0.10	1.87
Ni, c/c ₀	1.24	0.73	1.34	0.60	0.91	0.80
Ni, c/c ₀	0.92	1.08	0.68	1.20	0.23	1.86
Cd, c/c ₀	1.18	0.91	1.28	0.75	1.23	0.74

Tabelle 11.32: Versuchsreihe 5 - Trennung äquimolarer Gemische zweiwertiger Schwermetalle

Versuch	Cu1		Cu2		Cu3		Cu4	
$c_0(\text{KB})$	5 mmol/l		5 mmol/l		5 mmol/l		5 mmol/l	
$c_0(\text{CuCl}_2)$	5 mmol/l		5 mmol/l		5 mmol/l		5 mmol/l	
$c_0(\text{MeCl}_2)$	5 mmol/l		5 mmol/l		5 mmol/l		5 mmol/l	
Harzmenge	7 g		7 g		7 g		7 g	
Volumen Teillösung	1.5 L		1.5 L		1.5 L		1.5 L	
pH-Werte	3/6		3/6		3/6		3/6	
K_{AT} ; K_{KB}	0.5		0.5		0.5		0.5	
System	Cu/Ni		Cu/Zn		Cu/Cd		Cu/Co	
	pH=3	pH=6	pH=3	pH=6	pH=3	pH=6	pH=3	pH=6
Cu, c/c ₀	0.26	1.83	0.32	1.53	0.36	1.55	0.39	1.55
Me, c/c ₀	1.34	0.60	1.26	0.45	1.24	0.60	1.31	0.67
c(Cu)/c(Me)	1 : 5.2	5.2 : 1	1 : 3.9	3.4 : 1	1 : 3.4	2.6 : 1	3.4 : 1	1 : 2.3
System	Ni/Zn		Ni/Co		Ni/Cd		Ni/Cu	
	pH=3	pH=6	pH=3	pH=6	pH=3	pH=6	pH=3	pH=6
Ni, c/c ₀	0.84	1.13	0.83	1.16	0.68	1.20	1.34	0.60
Me, c/c ₀	1.06	0.93	1.07	0.99	1.28	0.75	0.26	1.83
c(Ni)/c(Me)	1 : 1.2	1.2 : 1	1 : 1.3	1.2 : 1	1 : 1.9	1.6 : 1	5.2 : 1	1 : 5.2

Tabelle 11.33: Versuchsreihe 6 - Trennung äquimolarer Gemische mit dreiwertigem Chrom oder Eisen

Versuch	Cr1		Cr2		Fe1		Fe2		
$c_0(\text{KB})$	1 mmol/l		1 mmol/l		1 mmol/l		1 mmol/l		
$c_0(\text{CuMeCl}_3)$	1 mmol/l		1 mmol/l		1 mmol/l		1 mmol/l		
Harzmenge	1.6 g		1.6 g		1.6 g		1.6 g		
Volumen Teillösung	1.5 L		1.5 L		1.5 L		1.5 L		
pH-Werte	2/4.5		2/4.5		2/4.5		2/4.5		
K_{AT} ; K_{KB}	0.5		0.5		0.5		0.5		
System	Cr/Ni		Cr/Cu		System	Fe/Ni		Fe/Cu	
	pH=2	pH=4.5	pH=2	pH=4.5		pH=2	pH=4.5	pH=2	pH=4.5
Cr, c/c ₀	0.92	1.01	1.00	0.84	Fe, c/c ₀	1.00	1.00	0.84	1.00
Me, c/c ₀	1.36	0.72	1.69	0.54	Me, c/c ₀	2.00	0.05	1.90	0.15
c(Me)/c(Cr)	1 : 1.5	1.4 : 1	1 : 1.7	1.9 : 1	c(Me)/c(Fe)	1 : 2.0	20 : 1	1 : 2.3	6.7 : 1

Tabelle 11.34: Versuchsreihe 7 - Simulation 2. Trennstufe binärer Systeme

System	Cu/Ni Lsg. 1 (pH=3)		Cu/Ni Lsg. 2 (pH=6)		Ni/Cd Lsg. 1 (pH=3)		Ni/Cd Lsg. 2 (pH=6)	
	pH=3	pH=6	pH=3	pH=6	pH=3	pH=6	pH=3	pH=6
$c_0(\text{KB})$	5 mmol/l		5 mmol/l		5 mmol/l		5 mmol/l	
Teillösungsvol.	1.5 L		1.5 L		1.5 L		1.5 L	
pH-Werte	3/6		3/6		3/6		3/6	
$K_{\text{AT}}; K_{\text{KB}}$	0.5		0.5		0.5		0.5	
Me, c_0 / mM	1.6	1.6	8.1	8.1	6.8	6.8	3.8	3.8
Ni, c_0 / mM	8.4	8.4	2.0	2.0	3.5	3.5	6.5	6.5
Me, c / mM	0.1	3.0	5.5	10.3	8.4	5.3	3.3	5.1
Ni, c / mM	9.1	7.5	2.9	0.8	1.6	5.5	7.2	4.5
$c(\text{Me})/c(\text{Ni})$	1 : 91	1 : 2.5	1.9 : 1	12.9 : 1	5.3 : 1	1 : 1	1 : 2.2	1.1 : 1
Me, c/c_0^*	0.02	0.60	1.10	2.06	1.68	1.06	0.66	1.02
Ni, c/c_0^*	1.82	1.50	0.58	0.16	0.32	1.10	1.44	0.90

c_0^* bezeichnet die Anfangskonzentration des äquimolaren Versuchs

Tabelle 11.35: Versuchsreihe 8 - Trennung äquimolarer ternärer Systeme mit Kupfer

Teil 1: Nur zweiwertige Metalle

Versuch	Cu/Ni/Zn		Cu/Ni/Cd		Cu/Ni/Co	
	pH=3	pH=6	pH=3	pH=6	pH=3	pH=6
$c_0(\text{Citrat})$	7.5 mmol/l		7.5 mmol/l		7.5 mmol/l	
$c_0(\text{MeCl}_2)$	5 mmol/l		5 mmol/l		5 mmol/l	
$K_{\text{AT}}; K_{\text{KB}}$	0.5		0.5		0.5	
Harzmenge	10.5 g		10.5 g		10.5 g	
Volumen Teillösung	1.5 L		1.5 L		1.5 L	
Cu, c/c_0	0.16	2.01	0.14	1.81	0.14	1.90
Ni, c/c_0	1.15	0.77	1.16	0.72	1.19	0.84
Me, c/c_0	1.13	0.88	1.16	0.80	1.15	0.82
$c(\text{Cu})/c(\text{Ni})$	1 : 7.2	2.6 : 1	1 : 8.3	2.5 : 1	1 : 8.5	2.3 : 1
$c(\text{Cu})/c(\text{Me})$	1 : 7.1	1.3 : 1	1 : 8.3	2.3 : 1	1 : 8.2	2.3 : 1

Teil 2: Zwei zweiwertige und ein dreiwertiges Metall

System	Cu/Ni/Cr(III)		Cu/Ni/Fe(III)	
	pH=2	pH=4.5	pH=2	pH=4.5
$c_0(\text{Citrat})$	1.5 mmol/l		1.5 mmol/l	
$c_0(\text{MeCl}_2)$	1 mmol/l		1 mmol/l	
$K_{\text{AT}}; K_{\text{KB}}$	0.5		0.5	
Harzmenge	2.1 g		2.1 g	
Volumen Teillösung	1.5 L		1.5 L	
Cu, c/c_0	1.08	0.90	1.57	0.56
Ni, c/c_0	1.67	0.30	1.66	0.43
Me, c/c_0	0.92	1.11	0.67	1.36
$c(\text{Ni})/c(\text{Cu})$	1.5 : 1	1 : 3.0	1.1 : 1	1 : 1.3
$c(\text{Ni})/c(\text{Me})$	1.8 : 1	1 : 3.7	2.5 : 1	1 : 3.2

Tabelle 11.36: Versuchsreihe 9 - Simulation 2. Trennstufe äquimolarer ternärer Systeme mit Kupfer

System	Cu/Ni/Zn-1		Cu/Ni/Zn-2	
$c_0(\text{Citrat})$	5 mmol/l		5 mmol/l	
$K_{AT}; K_{KB}$	0.5		0.5	
Harzmenge	7 g		7 g	
Volumen Teillösung	1.5 L		1.5 L	
Aufarbeitung von	Lösung 1 (pH=3)		Lösung 2 (pH=6)	
	pH=3	pH=6	pH=3	pH=6
Cu, c_0 / mM	1.08	1.08	10.33	10.33
Ni, c_0 / mM	8.01	8.01	3.31	3.31
Zn, c_0 / mM	7.87	7.87	3.26	3.26
Cu, c / mM	0.15	2.17	2.07	18.9
Ni, c / mM	7.28	8.40	3.41	1.34
Zn, c / mM	8.47	7.09	3.04	1.47
Cu, c/c_0^*	0.03	0.43	0.41	3.78
Ni, c/c_0^*	1.46	1.68	0.68	0.27
Zn, c/c_0^*	1.69	1.42	0.61	0.29

c_0^* bezeichnet die Anfangskonzentration des äquimolaren Versuchs

Tabelle 11.37: Versuchsreihe 10 - Halbtechnische Trennversuche

System		Cu/Ni		Ni/Cd		Ni/Fe(III)		Cu/Ni/Zn				
$c_0(\text{Me}^{2+})$		1 mmol/l		5 mmol/l		1 mmol/l		1 mmol/l				
$c_0(\text{KB})$		1 mmol/l		5 mmol/l		1 mmol/l		1 mmol/l				
Harzmenge		16.6 g		83.3 g		16.6 g		24 g				
Volumen Teillösung		20 L		20 L		20 L		20 L				
pH-Werte		3/6		2/6		2/4.5		3/6				
$K_{AT}; K_{KB}$		0.5		0.5		0.5		0.5				
	c/c_0	Cu/Ni		c/c_0	Ni/Cd		c/c_0	Cu/Ni/Zn				
		pH=3	pH=6		pH=2	pH=6		pH=2	pH=4.5		pH=3	pH=6
HT	Cu	0.40	1.63	Ni	0.73	1.31	Ni	2.17	0.003	Cu	0.19	1.88
	Ni	1.42	0.58	Cd	1.34	0.72	Fe	0.79	0.950	Ni	1.22	0.98
										Zn	1.20	0.91

