

KfK 4919
August 1991

Ramanspektroskopische Untersuchungen zur Bildung des im MARIX-Prozeß verwendeten Regenerationsmittels $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$

**E. Gantner, D. Steinert
Institut für Radiochemie
Projekt Schadstoffbeherrschung in der Umwelt**

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

Projekt Schadstoffbeherrschung in der Umwelt

KfK 4919

Ramanspektroskopische Untersuchungen zur Bildung des im
MARIX-Prozess verwendeten Regenerationsmittels $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$

E. Gantner, D. Steinert

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH, KARLSRUHE

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Die Eignung eines für remote-Messungen mit Lichtleitern ausgelegten Laser-Raman-Spektrometers für die Zwecke der in-line-Prozessüberwachung wurde am Beispiel der Erzeugung des im MARIX-Prozess* als Regenerationsmittel eingesetzten $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ demonstriert, das aus MgO , Wasser und CO_2 unter Druck erhalten wird. Neben der Verfolgung des zeitlichen Ablaufs dieser Reaktion bei verschiedenen CO_2 -Drücken und der Messung der dabei resultierenden Ramanspektren wurde in gleicher Weise auch das Fällungs- und Löseverhalten von wasserhaltigem MgCO_3 (Nesquehonit) untersucht, das beim Entspannen der $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösungen ausfällt. Außerdem wurden mit der gleichen Meßmethode die bei verschiedenen CO_2 -Drücken sich einstellenden Gleichgewichtskonzentrationen an Bikarbonat bestimmt und mit rechnerisch ermittelten Daten verglichen.

* Der im IRCH des KfK entwickelte MARIX-Prozess beruht auf Ionenaustausch und kann u. a. zur Aufarbeitung von schwermetallhaltigen Abwässern eingesetzt werden.

Raman spectroscopic investigation of the formation of $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$
used for column regeneration in the MARIX process

Abstract

The suitability of a laser Raman spectrometer equipped with optical fibers for remote process control was demonstrated following the reaction of MgO , H_2O and CO_2 under pressure forming $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ which is used as reagent for column regeneration in the MARIX process*. The dissolution of MgO at different CO_2 pressures was followed with time measuring the resultant Raman spectra, and in the same manner also the precipitation and redissolution behaviour of nesquehonite (aqueous MgCO_3) was studied which is precipitated from solutions containing $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ under normal pressure. In addition, equilibrium concentrations of bicarbonate formed at different CO_2 pressures were determined using the same analytical technique, and the results were compared with computed data.

* The MARIX process which is based on ion exchange has been developed in the Institute of Radiochemistry of the KfK and can, among others, be applied to the reprocessing of heavy metal containing waste waters.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Experimentelles	2
2.1	Apparaturen und Meßgeräte	2
2.2	Chemikalien und Reagenzien	3
2.3	Versuchsdurchführung	3
2.3.1	Ramanmessungen und Spektrenauswertung	3
2.3.2	Versuchsprogramme	4
3.	Ergebnisse und Diskussion	6
3.1	Ramanspektren und Speziescharakterisierung	6
3.2	Verfolgung der MgO-Auflösung durch in-line-Ramanmessung	7
3.3	Bestimmung druckabhängiger HCO_3^- -Gleich- gewichtskonzentrationen	9
4.	Literatur	12

1. Einleitung

Im IRCH des KfK werden seit mehreren Jahren verschiedene spektroskopische Verfahren für Überwachungszwecke und prozessanalytische Anwendungen weiterentwickelt, die zum Teil zunächst für den Einsatz in der nuklearen Wiederaufarbeitung vorgesehen waren und nun seit der Einstellung dieser FuE-Programme vor einem Jahr für ähnliche Anwendungen in der Umwelttechnik vorbereitet und erprobt werden /1/. Zu diesen Geräten gehört auch ein mit speziellen Lichtleitern zur Prozessadaption ausgestattetes Laser-Raman-Spektrometer (LRS), dessen Aufbau und prinzipielle Einsatzmöglichkeiten als Überwachungsgerät in /2/ beschrieben sind.

Für prozessanalytische Demonstrationsexperimente mit dieser Methode steht u. a. auch eine nach dem ebenfalls im IRCH entwickelten MARIX-Verfahren /3/ arbeitende Versuchsanlage zur Verfügung, mit der z. B. Schwermetalle und Komplexbildner gleichzeitig über eine Anionenaustauschersäule aus industriellen Abwässern entfernt werden können /4/. Zur Regeneration der Austauscherkolonnen wird beim MARIX-Prozess das umweltfreundliche $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ verwendet, das durch Auflösen von MgO in Wasser und CO_2 unter Druck hergestellt wird. Der MgO-Löseprozess erfolgt unter Umpumpen der MgO-Aufschlammung bei einem CO_2 -Druck von typischerweise 5 bis 6 Bar; die dabei entstehende Lösung des Regenerationsmittels ist bei den für einen Umsatz verwendeten MgO-Mengen (ca. 60 g MgO in 6 bis 8 l Wasser) erfahrungsgemäß nach ca. 1 Std. Reaktionszeit einsatzbereit, sodaß beim Routinebetrieb keine zusätzliche analytische Kontrolle dieser Lösung vor ihrer Verwendung zur Säulenregeneration vorgenommen wird.

Eine analytische Überwachung des $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ -Bildungsprozesses hätte grundsätzlich den Vorteil, daß - insbesondere unter den Bedingungen einer "real-time"-Messung - der Zeitpunkt des praktisch vollständigen MgO-Umsatzes und damit der Verfügbarkeit der Regenerationslösung meßtechnisch erfaßt wird sowie eventuelle Störungen des Reaktionsablaufs sofort erkannt werden können. Als Überwachungsmethode bietet sich hier die LRS an, mit der sowohl in Lösung gegangenes CO_2 als auch das bei der Reaktion entstehende HCO_3^- -Ion (oder andere dieses Ion enthaltende Spezies) selektiv und bei den zu erwartenden Stoffkonzentrationen (100 mM-Bereich)

trotz der relativ geringen Empfindlichkeit dieser Methode auch sicher nachweisbar sind. Darüberhinaus ermöglicht es die LRS wegen ihres für schwingungsspektroskopische Verfahren typischen hohen Informationsgehalts in Verbindung mit ihrem prozessanalytischen Potential, anhand grundlegender Untersuchungen genauere Kenntnis über den Ablauf und die Bedingungen der MgO-CO_2 -Reaktion in wässrigen Lösungen zu erhalten.

In dieser Arbeit werden die Ergebnisse von Experimenten beschrieben, bei denen die Bildung von $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ bei CO_2 -Drücken bis 6 Bar durch in-line-Messung mit dem lichtleiteradaptierten LRS verfolgt wurde. Diese Untersuchungen wurden an dem zur MARIX-Anlage gehörenden Druckreaktionsgefäß vorgenommen, in dem routinemäßig die Herstellung der $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösungen für die Regeneration der MARIX-Austauscherkolonnen erfolgt. In der gleichen Weise wurde auch das Verhalten von wasserhaltigem MgCO_3 (Nesquehonit) unter CO_2 -Druck untersucht, das bei Entspannen der $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösungen bzw. im Prozess im Eluat der Regeneration ausfällt und nach /4/ zur erneuten Erzeugung der Regenerationslösung wiederverwendet werden kann. Außerdem wurden zum Vergleich mit theoretisch zu erwartenden Werten in einer kleinen Glasapparatur Versuche zur Bestimmung der HCO_3^- -Gleichgewichtskonzentrationen durchgeführt, die sich in Gegenwart von überschüssigem MgO bei verschiedenen CO_2 -Drücken einstellen.

2. Experimentelles

2.1 Apparaturen und Meßgeräte

Der Aufbau des verwendeten MARIX-Versuchsstands und der Prozessablauf sind im einzelnen in /4/ beschrieben, sodaß im folgenden nur kurz auf die im Zusammenhang mit den hier beschriebenen Untersuchungen relevante Vorrichtung zur Herstellung des Regenerationsmittels eingegangen wird (vgl. Abbildung 1): Das Reaktionsgefäß ist ein vertikal installierter Edelstahlzylinder mit 15 cm Innendurchmesser und 65 cm Höhe (Inhalt ca. 11 L), der oben mit Anschlüssen zum Befüllen bzw. Belüften sowie mit Druckanzeige und einem Sicherheitsventil versehen ist. Am unteren Behälterende befindet sich ein über Hähne bedienbarer Zweiwegeanschluß, der zur Austauscherkolonne (Regenerationsbetrieb) bzw. über eine Membranpumpe (Umpumpen des Reaktionsgemischs) zurück zum Behälter am

oberen Teil seines Mantels führt. In die Leitung zwischen Pumpe und Reaktionsbehälter ist eine Edelstahlhülse eingebaut, in welcher das Probenende des für die Ramanmessungen benutzten Lichtleiters schräg gegen die Strömungsrichtung angebracht ist. Die Druckleitung für die CO₂-Zufuhr befindet sich am unteren Teil des Behältermantels.

Für die Bestimmung der druckabhängigen HCO₃⁻-Gleichgewichtskonzentrationen wurde eine kleine zylindrische Glasapparatur mit 5 cm Innendurchmesser und ca. 10 cm Höhe sowie mit zwei Ventilen zum Anschluß an eine CO₂-Bombe bzw. zum Belüften verwendet, die für die Ramanmessungen in einer speziellen Halterung vertikal so in der Makroprobenkammer des Ramanspektrometers angebracht werden konnte, daß die anregende Laserstrahlung den Glaszylinder etwa in halber Höhe durchstrahlte.

Für die Messungen wurde ein automatisiertes Laser-Raman-Spektrometer (Hersteller: Fa. Instruments S.A.) verwendet, das in /2/ und /5/ im einzelnen beschrieben ist. Die Probenanregung erfolgt mit einem 3 W Ar⁺-Laser (Spectra Physics); als Detektoren können entweder ein Photomultiplier (sequentielle Messung) oder ein intensivierter Diode-Array-Detektor für die simultane Erfassung spektraler Teilbereiche von ca. 160 cm⁻¹ benutzt werden. Ein speziell für effektive Ramanmessungen gefertigter, in /2/ näher beschriebener Lichtleiter von 50 m Länge dient zur optischen Kopplung von Laser und Spektrometer an das Reaktionsgefäß.

2.2 Chemikalien und Reagenzien

Für die Löseexperimente im Reaktionsbehälter der MARIX-Anlage wurden MgO techn. und demineralisiertes Wasser benutzt; alle übrigen Chemikalien (NaClO₄ als interner Standard; NaHCO₃ zur Systemreinigung) waren p. a.-Reagenzien der Fa. Merck, ebenso das für die Bestimmung der HCO₃⁻-Gleichgewichtskonzentrationen verwendete MgO. Zur CO₂-Gasversorgung wurde eine Druckgasflasche mit Druckminderer verwendet.

2.3 Versuchsdurchführung

2.3.1 Ramanmessungen und Spektrenauswertung

Alle Messungen am Reaktionsgefäß des MARIX-Versuchsstands wurden unter Verwendung des 50 m langen Lichtleiters durchgeführt, der

dazu wie in /2/ beschrieben an Laser und Spektrometer optisch angekoppelt wurde. Zur Bestimmung der HCO_3^- -Gleichgewichtskonzentrationen wurde die dafür benutzte Glasapparatur direkt in die Makroprobenkammer des Spektrometers eingesetzt.

Bei der Aufnahme der Ramanspektren wurde üblicherweise der Bereich von 1500 bis 850 cm^{-1} erfaßt, der neben den Banden der interessierenden Analyten (CO_2 ; HCO_3^-) auch die 935 cm^{-1} -Bande des als interner Standard den Versuchslösungen zugesetzten NaClO_4 enthielt. Die Spektren wurden mit dem Multiplier bei Spaltweiten von $1000\text{ }\mu\text{m}$ bzw. $500\text{ }\mu\text{m}$ und (probenabhängig) mit Integrationszeiten zwischen $0,5\text{ sec}$ und 2 sec bei Schrittweiten von 1 bzw. 2 cm^{-1} gemessen. Bei den Versuchen zur Verfolgung des Reaktionsablaufs wurde das Spektrometer auf das Maximum der 1170 cm^{-1} -Quarzbande eingestellt und die Intensität dieser Bande in Abhängigkeit von der Zeit (Integrationszeit 1 sec) registriert. In allen Fällen erfolgte die Probenanregung mit der $514,5\text{ nm}$ -Linie des Ar^+ -Lasers bei nominalen Leistungen zwischen 300 mW und 1000 mW .

Die Bestimmung der HCO_3^- -Gehalte in den untersuchten Lösungen erfolgte anhand von Eichkurven unter Verwendung von $0,05\text{ M}$ bis 1 M NaHCO_3 -Lösungen als Eichproben, denen - ebenso wie den jeweiligen Probenlösungen - $0,05\text{ M}$ bzw. $0,1\text{ M}$ NaClO_4 als interner Standard zugesetzt worden war. Zur Auswertung wurde in allen Fällen die 1020 cm^{-1} -Bande des HCO_3^- -Ions (normiert auf die Intensität der 935 cm^{-1} -Bande des ClO_4^- -Ions) herangezogen, wobei als Maß für die Bandenintensitäten die für den (als linear verlaufend angenommen) Untergrund korrigierten Bandenhöhen benutzt wurden. Die bei diesem einfachen Auswerteverfahren zu erwartenden Fehler lassen sich für Proben mit wenigstens $0,05\text{ M}$ HCO_3^- zu etwa $\pm 10\%$ relativ abschätzen, wobei die zwischen Eich- und Meßproben beobachteten geringfügigen Unterschiede in den Halbwertsbreiten der 1020 cm^{-1} -Bande (vgl. Abschnitt 3.1) berücksichtigt sind.

2.3.2 Versuchsprogramme

Neben den NaHCO_3 -Eichspektren für die Erstellung der Eichkurven wurden zunächst die Ramanspektren von CO_2 in H_2O (demineralisiertes Wasser) bei CO_2 -Drücken bis 6 Bar in dem für die MgO -Auflöseexperimente vorgesehenen Reaktionsgefäß des MARIX-Versuchsstands gemessen.

Für diese Löseversuche wurden zu 3 L Wasser üblicherweise 60 g MgO (entsprechend ca. 80 % der theoretisch bei einem CO₂-Druck von 6 Bar löslichen MgO-Menge) zugegeben. Dieses Gemisch wurde zunächst vor Versuchsbeginn ca. 15 min lang umgepumpt. Nach Einstellen des Ramanspektrometers auf die zur Verfolgung der MgO-Auflösung verwendete 1170 cm⁻¹-Quarzbande wurde der jeweils gewünschte CO₂-Druck (max. 6 Bar) angelegt und unter weiterem Umpumpen der zeitliche Verlauf des Ramansignals registriert. Dann wurden - je nach Versuchsziel - die resultierenden Ramanspektren der Reaktionslösungen zu verschiedenen Zeitpunkten des Versuchsablaufs aufgenommen. Im einzelnen wurden folgende Experimente durchgeführt:

- Messung des 1170 cm⁻¹-Signals über die Dauer von ca. 60 min bei 6 Bar CO₂-Druck; danach Aufnahme des Ramanspektrums der Versuchslösung bei gleichbleibendem CO₂-Druck.
- Messung des 1170 cm⁻¹-Signals über die Dauer von 5 bis 10 min nach Anlegen des CO₂-Drucks (6 Bar); danach Aufnahme des Ramanspektrums der Versuchslösung in periodischen Abständen von ca. 15 min über die Dauer von 60 min bei gleichbleibendem CO₂-Druck.
- Messung des 1170 cm⁻¹-Signals über die Dauer von ca. 2 Std. bei periodisch gesteigertem CO₂-Druck (von 1 Bar bis 6 Bar in Stufen von 1 Bar) und abschließender Spektrenmessung. Vor jeder Druckerhöhung wurde bis zum Erreichen annähernder Signalkonstanz gewartet.

Außerdem wurde das Ausfällungs- und Löseverhalten des bei Entspannen der Reaktionslösungen sich bildenden Nesquehonits untersucht. Dazu wurden folgende Experimente ausgeführt:

- Messung des 1170 cm⁻¹-Signals einer Reaktionslösung nach erfolgtem MgO-Umsatz über die Dauer von ca. 3 Std. bei periodisch abnehmendem CO₂-Druck (von 6 Bar auf 0 Bar in Stufen von 1 Bar bzw. 0,5 Bar) und abschließender Spektrenaufnahme (Verfolgung des Ausfällungsprozesses).
- Messung des 1170 cm⁻¹-Signals bei der Auflösung von (zwei Tage gealtertem) Nesquehonit bei 6 Bar CO₂-Druck über die Dauer von ca. 60 min bzw. von ca. 10 min mit anschließender (periodischer) Aufnahme der resultierenden Ramanspektren.

Schließlich wurden die bei Drücken von 2 bis 6 Bar CO₂ in Gegenwart eines Überschusses an MgO sich einstellenden HCO₃⁻-Gleichgewichtskonzentrationen gemessen. Dazu wurden 700 mg MgO mit 20 mL

0,05 M NaClO₄-Lösung (innerer Standard) in die dafür vorgesehene Glasapparatur gefüllt. Nach Anlegen des jeweiligen CO₂-Drucks (beginnend bei 2 Bar in Stufen von 1 Bar) wurde das Gefäß zunächst 15 bis 20 min lang mit der Hand geschüttelt (Einstellung des Lösungsgleichgewichts), in die Makroprobenkammer des Ramanspektrometers eingesetzt und nach Absitzen des verbliebenen MgO das für jeden Druck sich ergebende Ramanspektrum der überstehenden Lösung aufgenommen.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Ramanspektren und Speziescharakterisierung

In Abbildung 2 sind als Beispiele die Ramanspektren einer zu Eichzwecken verwendeten 1 M NaHCO₃-Lösung, einer mit CO₂ bei 6 Bar gesättigten wässrigen Lösung sowie einer beim Umsatz von MgO bei 6 Bar CO₂ erhaltenen Lösung (Gleichgewichtskonzentration) im Bereich von 1500 cm⁻¹ bis 850 cm⁻¹ einander gegenübergestellt. Alle Spektren enthalten neben den Banden der jeweils vorliegenden bzw. gebildeten Spezies auch die 935 cm⁻¹-Bande des als interner Standard zugesetzten Perchlorats.

Ein Vergleich dieser Spektren zeigt, daß die beim MgO-Umsatz erhaltene Lösung sowohl die Banden des in Wasser gelösten CO₂ als auch die des HCO₃⁻-Ions enthält, wobei die nach /6/ der C-OH-Streckschwingung im Bikarbonation zugeordnete Bande bei ca. 1020 cm⁻¹ praktisch ungestört ist und sich damit für die quantitative Auswertung anbietet. Allerdings erscheint diese Bande, wie die Auswertung der im einzelnen gemessenen Spektren ergab, gegenüber der entsprechenden Bande in reinen NaHCO₃-Lösungen im Mittel um etwa 3 cm⁻¹ nach höheren Wellenzahlen verschoben (Maximum um 1023 cm⁻¹ gegen 1020 cm⁻¹ in Bikarbonatlösungen), und ihre mittlere Halbwertsbreite liegt bei 33 cm⁻¹ gegenüber 29 cm⁻¹ im Falle der gleichen Bande in NaHCO₃-Lösungen. Da mit dem benutzten Ramanspektrometer erfahrungsgemäß Schwankungen von bis zu +/- 2 cm⁻¹ in der Wellenzahlenbestimmung beobachtet werden, könnte diese gerade noch als signifikant zu bezeichnende Maximaverschiebung in Verbindung mit einer vergrößerten Bandenhalbwertsbreite als Hinweis auf das Vorliegen zusätzlicher das HCO₃⁻-Ion enthaltender Spezies wie Mg(HCO₃)⁺ angesehen werden, die nach /4/ bei der Auflösung von MgO

in CO₂-haltigen Lösungen neben HCO₃⁻ ebenfalls zu erwarten sind und deren Anteile z. B. nach /7/ anhand ihrer Bildungskonstanten rechnerisch abgeschätzt werden können. Wegen der offensichtlich nur sehr geringfügigen spektralen Unterschiede der im einzelnen auftretenden Spezies erlaubt die LRS mit der hier angewandten einfachen Auswertetechnik jedoch nur die Bestimmung der Summe ihrer Konzentrationen.

3.2 Verfolgung der MgO-Auflösung durch in-line-Ramanmessung

Die Auflösung von MgO im Reaktionsgefäß bei anliegendem CO₂-Druck erfolgt zur Erzielung eines möglichst raschen Umsatzes unter ständigem Umpumpen der Wasser-MgO-Aufschlammung. Eine zur Verfolgung des Reaktionsablaufs vorgesehene Meßsonde kann daher am einfachsten in geeigneter Weise in diesem äußeren Pumpkreislauf montiert werden. Bei der für diese Untersuchungen realisierten Lichtleiteradaption an den Hauptstrom des Pumpkreislaufs (vgl. 2.1) wurde eine Meßanordnung gewählt, welche die Bedingungen für eine echte in-line-Messung erfüllt.

Auf optischen Verfahren beruhende Überwachungsmethoden können gestört werden, wenn das zu überwachende Medium wie die hier vorliegende MgO-Wasser-Mischung als Teilchensuspension stark lichtstreuende Eigenschaften aufweist. Speziell im Falle von remote-Ramanmessungen unter Verwendung längerer Lichtleiteranordnungen kann, wie in /2/ näher ausgeführt ist, im Falle starker Lichtstreuung ein merklicher Teil des zur Ramananregung eingestrahlten Laserlichts in die zur Sammlung des Ramanstreulichts benutzten Fasern der Ramanoptrode gelangen und dort das Ramanspektrum des Fasermaterials - im vorliegenden Beispiel von Quarz - induzieren, welches das Spektrum des eigentlichen Analyten je nach Größe dieses Effekts mehr oder weniger stark überlagern würde.

Orientierende Versuche an typischen MgO-Wasser-Suspensionen mit dem hier verwendeten 50 m-Lichtleiter haben gezeigt, daß das vom Fasermaterial herrührende Störspektrum so intensiv ist, daß die Bildung des HCO₃⁻-Ions mit dieser Methode erst nach weitgehender Auflösung des eingesetzten MgO erkannt werden kann. Diese Verhältnisse demonstriert Abbildung 3, in der das Ramanspektrum einer typischen Reaktionslösung nach ca. 50 %igem MgO-Umsatz im interessierenden Bereich von 1500 cm⁻¹ bis 850 cm⁻¹ wiedergegeben ist: Im

Spektrum sind nur die Quarzbanden bei 1170 cm^{-1} und 1055 cm^{-1} zu erkennen, welche die Banden von HCO_3^- bzw. von CO_2 völlig maskieren. Wie diese Vorversuche jedoch weiter ergaben, ist die Intensität des störenden Quarzsignals offensichtlich abhängig von der Dichte bzw. Konzentration der MgO-Partikel und verschwindet mit fortschreitendem Umsatz schließlich völlig, sodaß die zeitliche Verfolgung des Quarzsignals zumindest für eine qualitative Kontrolle der MgO-Auflösung verwendet werden kann. Dies wird aus Abbildung 4 a ersichtlich, in der der zeitliche Verlauf der 1170 cm^{-1} -Quarzbande bei der Auflösung von MgO bei 6 Bar CO_2 -Druck dargestellt ist: Man erkennt zunächst den plötzlichen Signalanstieg um mehrere Größenordnungen unmittelbar nach dem Einfüllen des Reaktanden MgO in die umgepumpte Reaktionslösung; ferner den mit Anlegen des CO_2 -Drucks beginnenden raschen Abfall des Signals, das bereits nach ca. 5 min Werte unter 5 % des zu Reaktionsbeginn gemessenen Werts erreicht, wie aus Abbildung 4 b hervorgeht, in der der Zeitraum des stärksten Signalabfalls gespreizt dargestellt ist. Von diesem Zeitpunkt an über eine Dauer von etwa 1 Std. aufgenommene Spektren haben gezeigt, daß bereits 5 min nach Reaktionsbeginn die resultierenden Ramanspektren nahezu ungestört vom Quarzuntergrund sind und daß die danach periodisch registrierten Intensitäten der 1020 cm^{-1} -Bande des Bikarbonations innerhalb der Fehlergrenzen des Auswerteverfahrens praktisch konstant bleiben. Somit kann davon ausgegangen werden, daß bereits nach 5 min Reaktionsdauer wenigstens 90 % des eingesetzten MgO unter den gewählten Bedingungen umgesetzt werden. Abbildung 5 zeigt schließlich das nach 1 Std. Reaktionszeit erhaltene Ramanspektrum der Reaktionslösung ohne Störung durch das Quarzspektrum mit den bereits in 3.1 diskutierten Banden von gelöstem CO_2 und von HCO_3^- .

Wird der CO_2 -Druck stufenweise erhöht, so nimmt die Intensität des Quarzsignals - nach Erreichen des für den jeweiligen Druck typischen Gleichgewichtszustands - ebenfalls in Stufen ab, solange bei dem jeweils eingestellten Druck noch nicht umgesetztes MgO vorhanden ist. Dies ist aus Abbildung 6 ersichtlich, wo der Verlauf des 1170 cm^{-1} -Quarzsignals bei der Umsetzung von 60 g MgO in 3 L Wasser und stufenweiser Steigerung des CO_2 -Drucks über den Bereich von 1 Bar bis 4 Bar dargestellt ist. Nach jeder Druckerhöhung (in Inkrementen von 1 Bar) wurde vor weiterer Drucksteigerung bis zur

annähernden Gleichgewichtseinstellung gewartet, sodaß sich für jede Druckstufe der schon in den Abbildungen 4 a bzw. 4 b dargestellte Signalverlauf ergibt.

Läßt man eine beim MgO-Umsatz unter CO₂-Druck erhaltene Lösung sich entspannen, so fällt wasserhaltiges MgCO₃ (Nesquehonit) aus, das, wie einleitend schon erwähnt, somit im Eluat der Regeneration der MARIX-Austauschersäulen als Feststoff anfällt und nach /4/ neben bzw. anstelle von MgO zur Herstellung neuer Regenerationslösung verwendet werden kann. Es war deshalb im Rahmen dieser Experimente von Interesse, das Fällungs- und Löseverhalten dieses prozessbedingten Nebenprodukts ebenfalls unter Anwendung der LRS als in-line-Überwachungsmethode näher zu untersuchen.

Der Verlauf des 1170 cm⁻¹-Quarzssignals bei stufenweisem Entspannen einer durch vollständigen MgO-Umsatz erhaltenen, im Kreislauf umpumpten Reaktionslösung von 6 Bar auf Atmosphärendruck ist in Abbildung 7 wiedergegeben. Danach setzt eine erkennbare allmähliche Signalerhöhung bzw. die sie auslösende Ausfällung von Nesquehonit bei einem CO₂-Druck von 0,5 Bar ein und läuft bei völligem Entspannen der Lösung unter den Bedingungen des Umpumpens in ca. 30 bis 40 min praktisch vollständig ab, wie aufgrund des nach dieser Zeit annähernd konstant werdenden Meßsignals geschlossen werden kann.

In ähnlicher Weise wurde auch die Wiederauflösung des so entstandenen, etwa 2 Tage gealterten Fällungsprodukts unter sonst gleichen Bedingungen wie bei den MgO-Löseversuchen (6 Bar CO₂-Druck; Umpumpen der Reaktionslösung) untersucht. Wie der zeitliche Verlauf des Quarzssignals in Abbildung 8 zeigt, kann ebenso wie im Falle von MgO davon ausgegangen werden, daß der größte Teil des ausgefällten Nesquehonits in einem Zeitraum von 5 bis maximal 10 min wieder in Lösung gebracht werden kann. Das Ramanspektrum dieser Lösung ist mit dem einer durch MgO-Umsatz erhaltenen Lösung identisch.

3.3 Bestimmung druckabhängiger HCO₃⁻-Gleichgewichtskonzentrationen

Bei der Auflösung von MgO in Gegenwart von CO₂ bilden sich, wie bereits in 3.1 ausgeführt, neben freiem HCO₃⁻ auch Mg-HCO₃-Komplexe, deren Anteile jedoch aus den ebenfalls dort genannten Gründen (zu geringfügige spektrale Unterschiede) mit der als Meßmetho-

de angewandten LRS nicht bestimmt werden können. Die Auswertung der gemessenen Ramanspektren über die 1020 cm^{-1} -Bande liefert somit einen Wert für die Summe aller das HCO_3^- -Ion enthaltenden Komponenten.

Die gesamte HCO_3^- -Konzentration in Abhängigkeit vom CO_2 -Druck kann experimentell durch Ramanmessung an wässrigen MgO-CO_2 -Reaktionslösungen in Gegenwart eines Überschusses an MgO nach Einstellung des jeweiligen Gleichgewichtszustands ermittelt werden. Die auf diesem Wege für CO_2 -Drücke von 2 bis 6 Bar gefundenen Konzentrationswerte für die Summe aller HCO_3^- -haltigen Spezies sind in Abbildung 9 dargestellt, in der auch die in /4/ angegebenen, rechnerisch nach /6/ bestimmten Gleichgewichtskonzentrationen des Gesamt-Mg eingezeichnet sind. Danach liegen die gemessenen molaren HCO_3^- -Konzentrationen im gesamten untersuchten CO_2 -Druckbereich nur um ca. 30 % über den berechneten Werten für die Gesamt-Mg-Konzentration, während aufgrund der Stöchiometrie des gebildeten $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ die molare Konzentration von HCO_3^- doppelt so hoch wie die Mg-Gesamtkonzentration sein sollte.

Mögliche meßmethodisch bedingte Fehlerquellen für diese beträchtlichen Abweichungen zwischen gemessenen und gerechneten Werten (deren Genauigkeit von der Zuverlässigkeit der bei den Berechnungen benutzten Konstanten abhängt) sind Schwankungen der Versuchstemperatur, die (nicht kontrolliert) zwischen 20 und 25°C lag, sowie Unsicherheiten ($\pm 0,2$ Bar) bei der Einstellung der CO_2 -Versuchsdrücke über das Reduzierventil der CO_2 -Bombe, das unter 2 Bar (Anfangsdruck dieser Versuchsreihe) nicht zuverlässig anzeigt. Die dadurch bedingten relativen Fehler sollten zumindest bei den Messungen ab 4 Bar CO_2 -Druck 10 bis 15 % nicht überschreiten. Fehler aufgrund der Unterschätzung des HCO_3^- -Anteils bei der Signalmessung über die 1020 cm^{-1} -Bandenhöhe dürften sich, wie bereits in 2.3.1 ausgeführt, im Rahmen der Auswertegenauigkeit von ca. 10 % bewegen; das gleiche gilt auch für Fehler aufgrund unvollständiger Gleichgewichtseinstellung, da, wie experimentell überprüft wurde, auch nach Schüttelzeiten bis zu 60 min keine meßbare Zunahme des Bicarbonat-Signals gegenüber dem nach üblicherweise 20 min Reaktionszeit gemessenen Wert mehr beobachtet werden konnte. Aus diesen im einzelnen genannten Fehlerbeiträgen läßt sich eine verfahrens- bzw. versuchsbedingte Fehlerbreite von 15 bis maximal 20 % ab-

schätzen, während die experimentell erhaltenen Werte um etwa 35 % unter den theoretisch zu erwartenden Bicarbonat-Konzentrationen liegen. Welche Unsicherheiten bei den für die Konzentrationsberechnungen benötigten Bildungskonstanten zugrundegelegt werden können, wurde in dieser Arbeit nicht untersucht.

Die Autoren danken Herrn Dr. W. H. Höll aus der Abteilung Wasserchemie des IRCH für die Überlassung der zur Durchführung dieser Arbeiten benutzten MARIX-Versuchsanlage.

4. Literatur

- /1/ J. Bürck, W. Faubel, E. Gantner, U. Hoepfener-Kramar, H. J. Ache, "Faseroptik-modifizierte spektroskopische Analyseverfahren zur Überwachung umweltrelevanter Schadstoffe", in Altlastensanierung '90, 3. Internat. KfK/TNO Kongress über Altlastensanierung, 10.-14.12.1990, Karlsruhe, Bd. I, 877/884, Kluwer, Dordrecht (1990)
- /2/ E. Gantner, D. Steinert, "Applications of Laser Raman Spectrometry in Process Control, Using Optical Fibers", Fresenius J. Anal. Chem. 338 (1990), 2/8
- /3/ W. H. Höll, J. Horst, "Möglichkeiten der Entfernung von Schwermetallen mit schwach sauren Ionenaustauschern am Beispiel des Kupfers", Vom Wasser, Bd. 71 (1988), 65/74
- /4/ W. H. Höll, J. Horst, "Simultane Elimination von Schwermetallen und Komplexbildnern aus Wässern mit Anionenaustauschern in Hydrogencarbonatform", Vom Wasser, Bd. 74 (1990), 51/64
- /5/ M. Freudenberger, "Analytische Untersuchungen plutoniumhaltiger Lösungen mittels Laser-Raman-Spektroskopie unter besonderer Berücksichtigung der Reaktionen Pu(IV)-Ru(III)-HNO₃ und Pu(VI)-H₂O₂", KfK 4622 (August 1989)
- /6/ A. R. Davis, B. G. Oliver, "A Vibrational-Spectroscopic Study of the Species Present in the CO₂-H₂O System", J. Solution Chem. 1 (1972), 329/339
- /7/ S. H. Eberle, "Die wasserchemische Berechnung der Kohlensäuregleichgewichte unter Berücksichtigung der Komplexierung von Calcium, Magnesium sowie der Anwesenheit von Phosphat, Ammonium und Borsäure", KfK 3930 UF (1986)

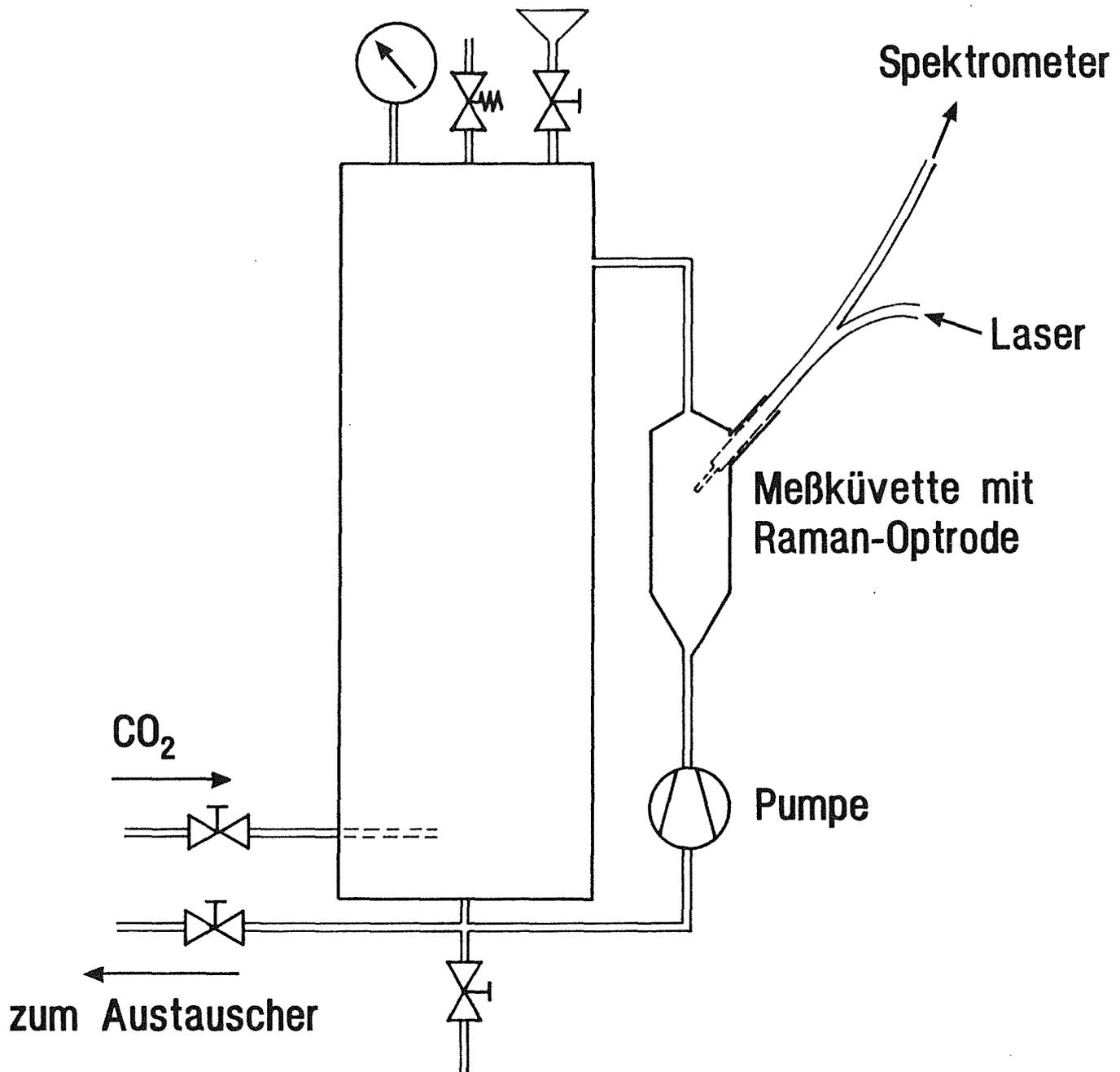


Abb. 1: Schematischer Aufbau der Anordnung zur Herstellung des Regenerationsmittels $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ mit adaptiertem Lichtleiter für in-line-Ramanmessungen

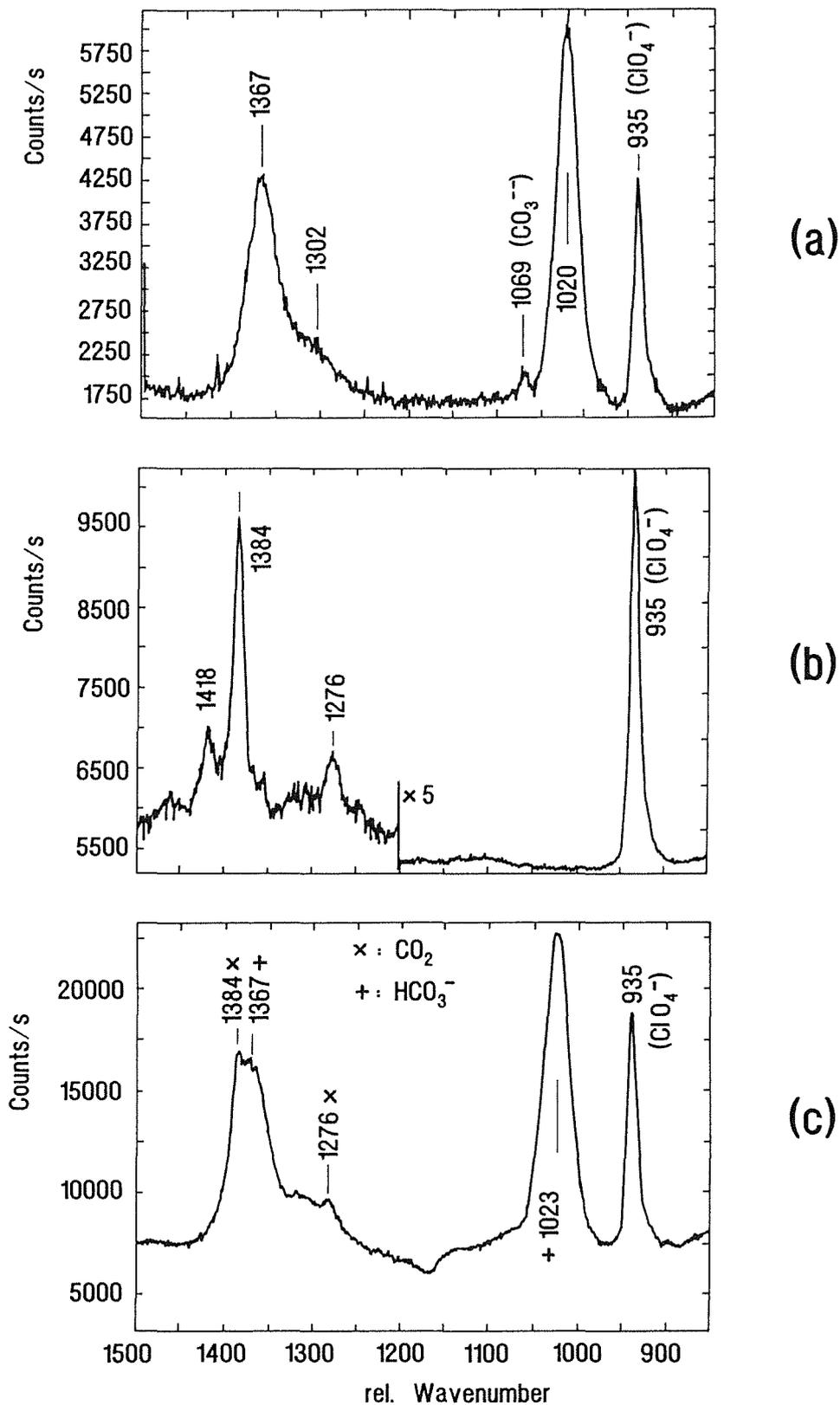


Abb. 2 : Ramanspektren einer 1 M NaHCO₃ -Lösung (a), einer mit CO₂ (6 Bar) gesättigten wässrigen Lösung (b) und einer beim MgO-Umsatz (Überschuß) bei 6 Bar CO₂ erhaltenen Lösung (c)

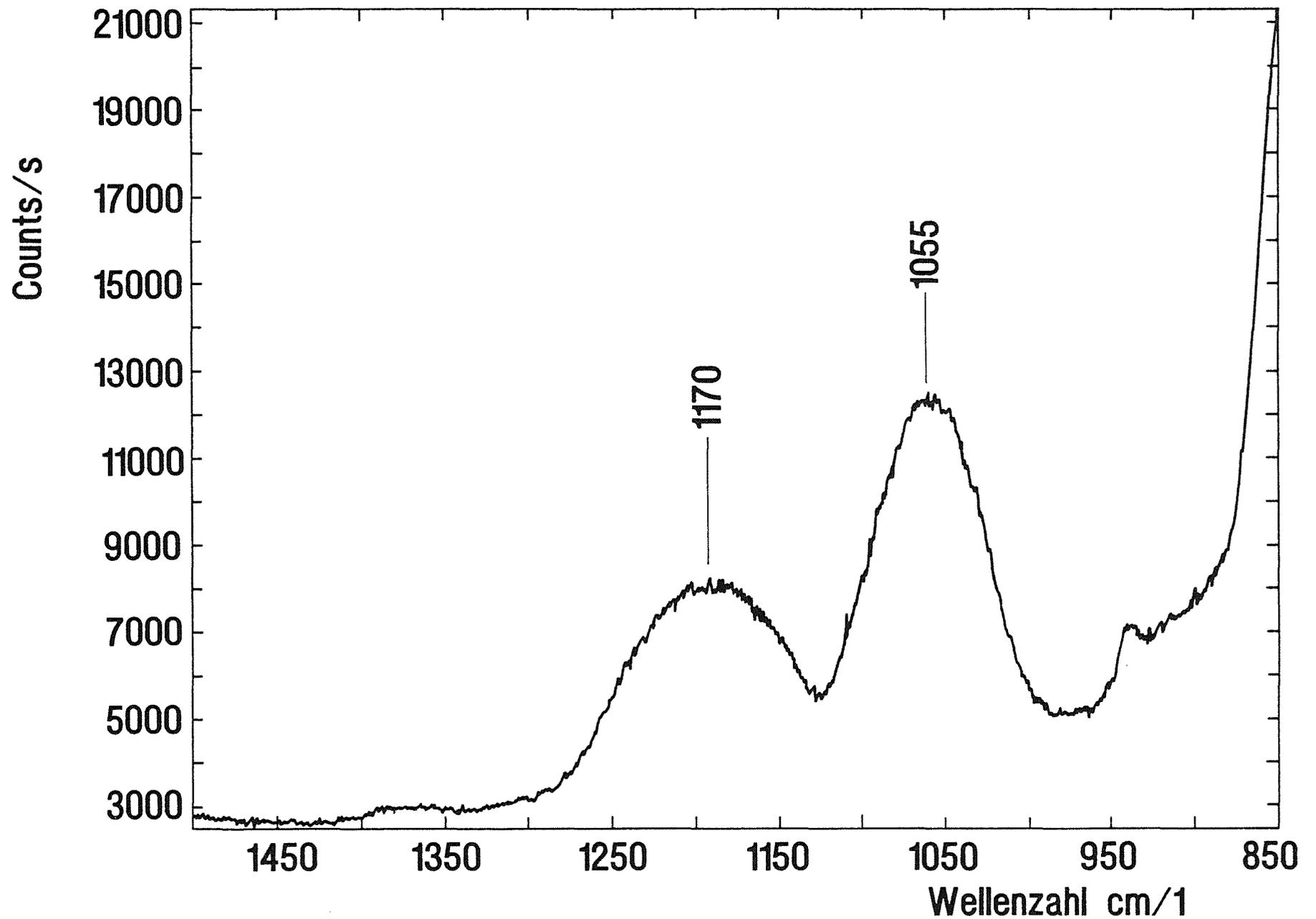


Abb. 3: Ramanspektrum einer Reaktionslösung nach ca. 50%igem MgO-Umsatz (Spektrum des Fasermaterials)

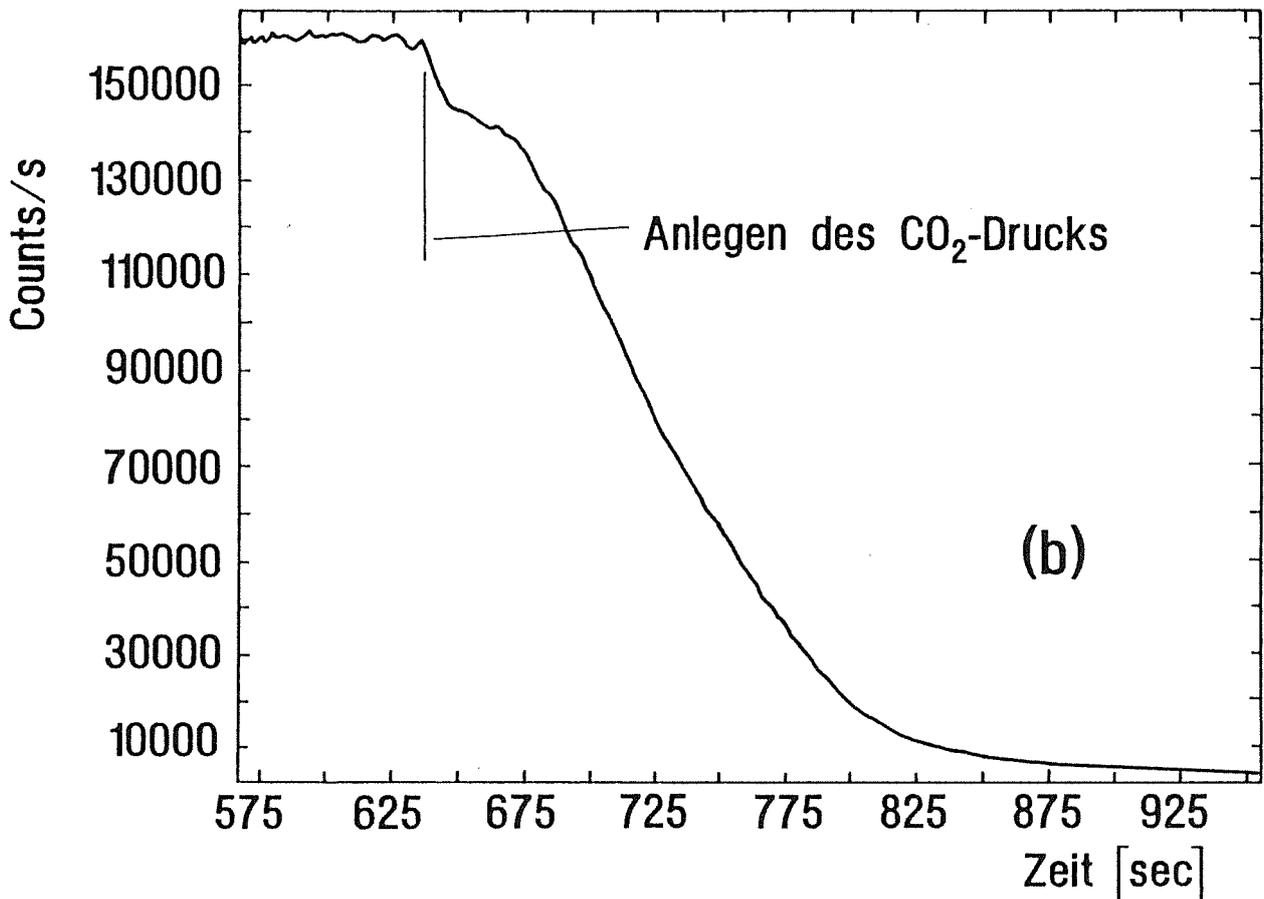
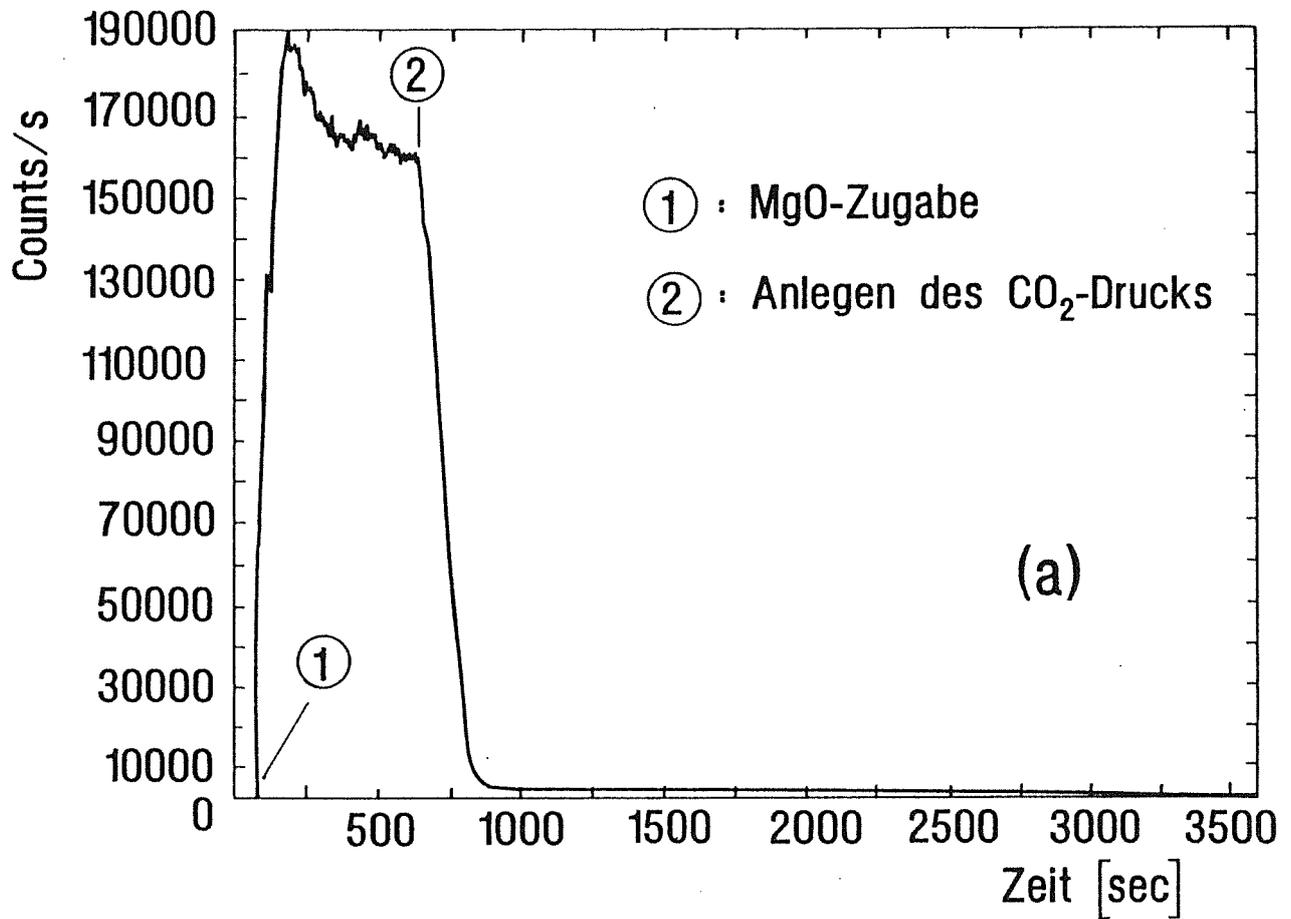


Abb. 4: Verlauf des 1170 cm^{-1} -Quarzssignals bei der MgO - Auflösung ($p_{\text{CO}_2} = 6\text{ Bar}$) über 60 min (a) und über 5 min nach Anlegen des CO₂-Drucks (b)

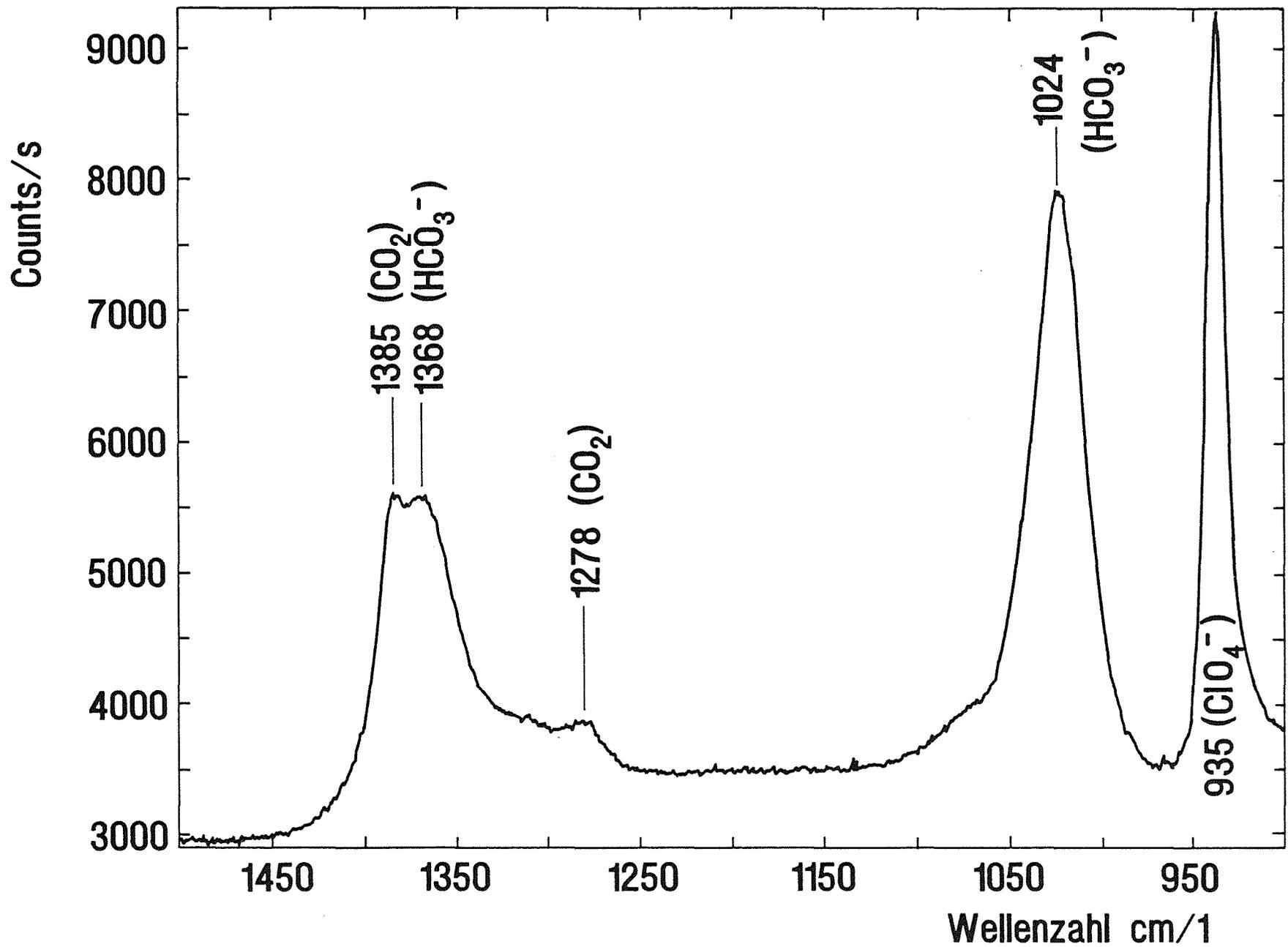


Abb. 5: Ramanspektrum einer Lösung von 60 g MgO in 3 l Wasser ($p_{\text{CO}_2} = 6 \text{ Bar}$)

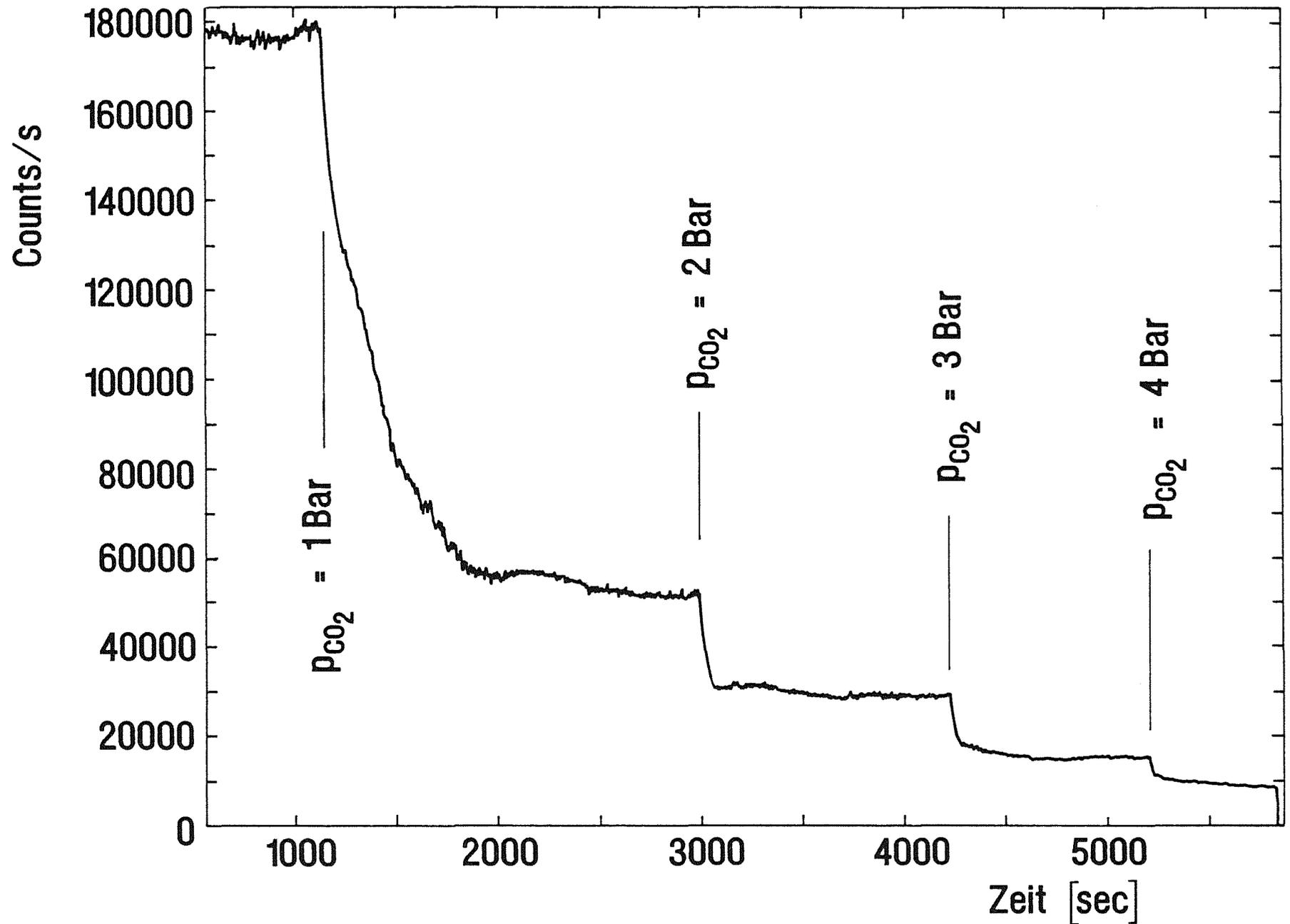


Abb. 6 : Verlauf des 1170 cm^{-1} -Quarzsignals bei der MgO-Auflösung; CO₂-Druck stufenweise ansteigend von 1 Bar bis 4 Bar

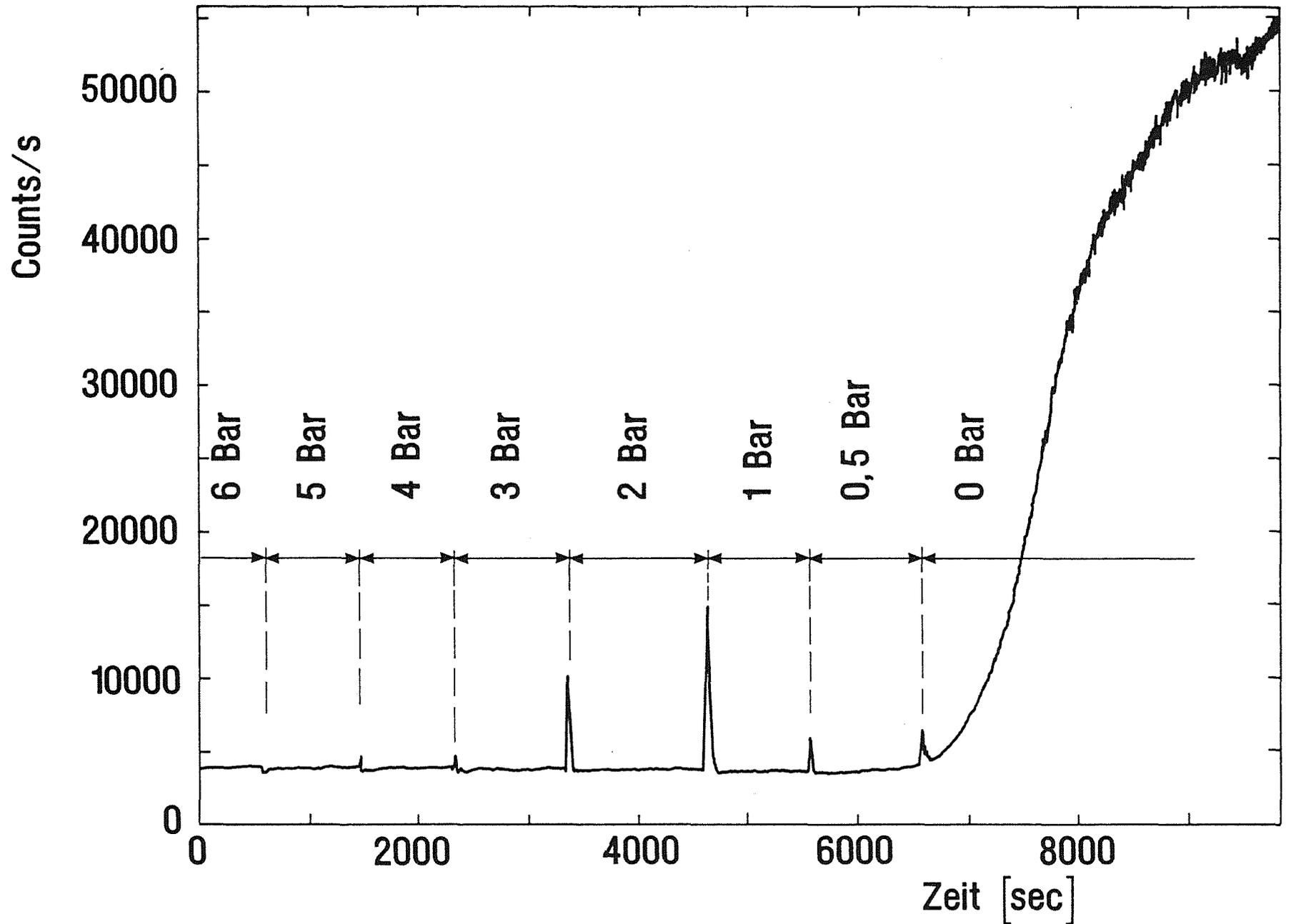


Abb. 7 : Verlauf des 1170 cm^{-1} -Quarzsignals bei stufenweiser Entspannung einer bei der MgO- Auflösung (6 Bar CO_2 -Druck) erhaltenen Lösung (Ausfällung von Nesquehonit)

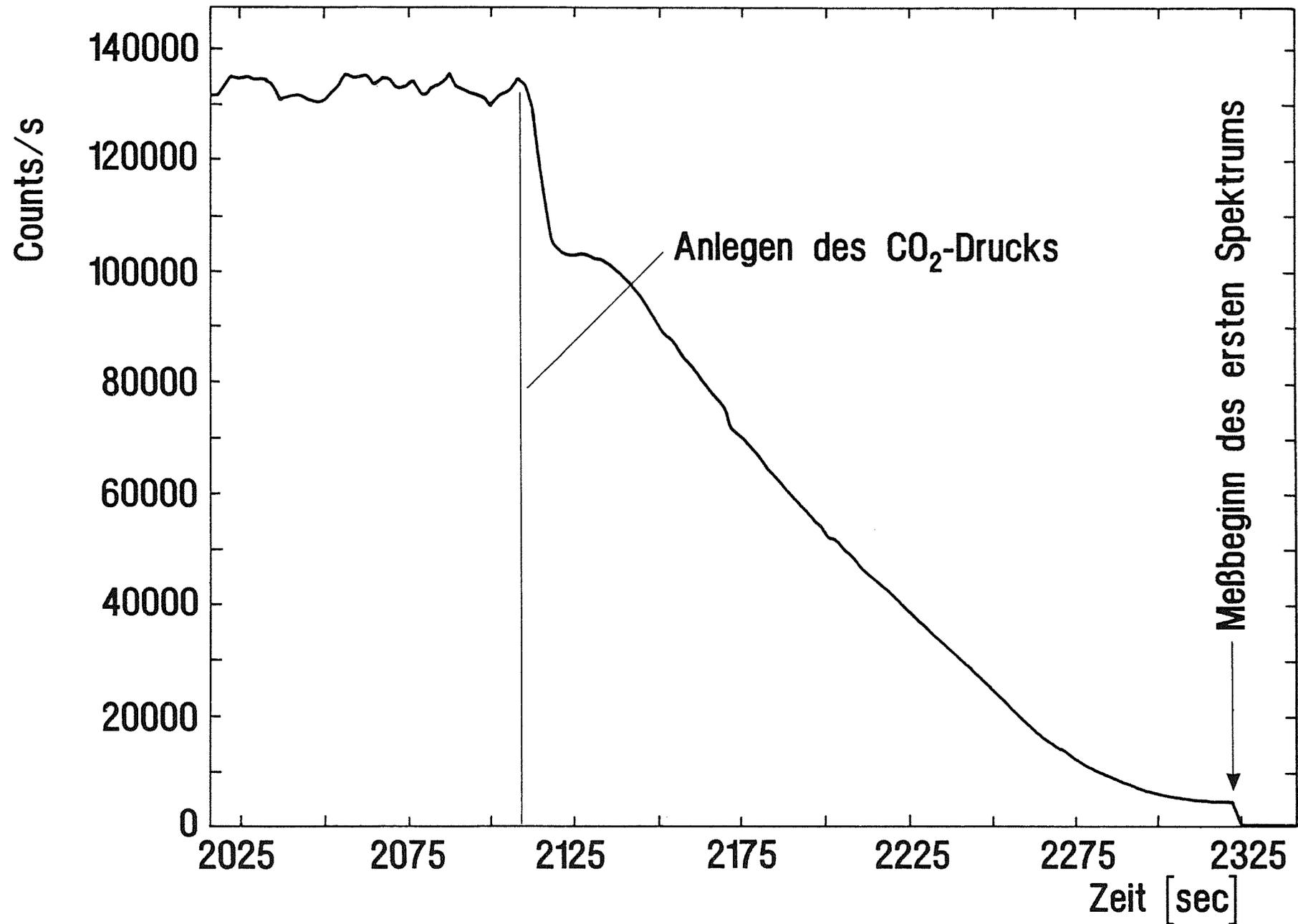


Abb. 8: Verlauf des 1170 cm^{-1} -Quarzsignals bei der Wiederauflösung von ausgefälltem Nesquehonit über ca. 5 min nach Anlegen des CO_2 -Drucks (6 Bar)

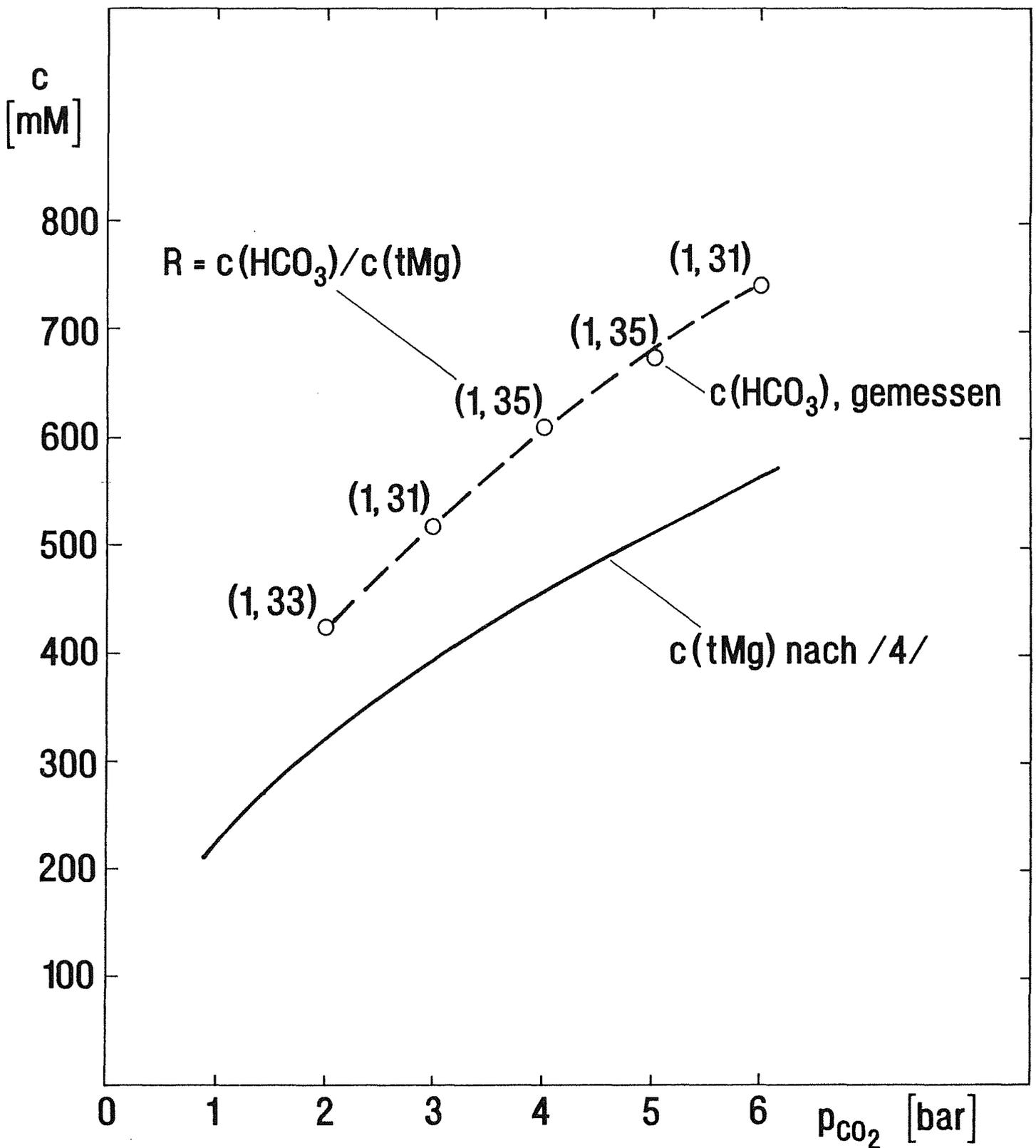


Abb. 9 : Vergleich ramanspektrometrisch bestimmter Gleichgewichtskonzentrationen $c(\text{HCO}_3)$ bei der MgO -Auflösung und berechneter Werte für $c(\text{tMg})$ als Funktion von p_{CO_2}