

KfK 5129
Januar 1993

**Entwicklung und experimentelle
Überprüfung einer neuen
Lösung für die Anwendung der
Nernst-Planckschen Gleichung
im Falle des
filmdiffusionskontrollierten
Ionenaustauschs**

M. Franzreb
Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Kernforschungszentrum Karlsruhe
Institut für Radiochemie

KfK 5129

**Entwicklung und experimentelle Überprüfung einer neuen Lösung für die
Anwendung der Nernst-Planckschen Gleichung im Falle des
filmdiffusionskontrollierten Ionenaustauschs**

Matthias Franzreb

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Ausgehend von der Nernst-Planck-Gleichung wurde eine analytische Lösung für die in filmdiffusionskontrollierten Systemen auftretenden Ionenflüsse entwickelt. Die Lösung ist exakt für Systeme mit einer beliebigen Anzahl von Ionen, aber nur einer auftretenden Gegen- und einer Coionenwertigkeit. Darüber hinaus ist sie eine gute Näherungslösung für beliebige Mehrkomponentensysteme. Für Fälle, in denen das Ionenaustauschgleichgewicht keine Funktion der Gesamtkonzentration der Lösung ist, lassen sich die Ionenflüsse explizit berechnen. Die Forderung nach einer Unabhängigkeit von der Gesamtkonzentration in der Lösung schließt dabei eine Abhängigkeit des Ionenaustauschgleichgewichts von der Beladung nicht aus. Für Gegenionen unterschiedlicher Wertigkeit beeinflusst die Gesamtkonzentration in der Lösung im allgemeinen die Lage des Gleichgewichts. In diesem Fall sind Gleichgewicht und Kinetik gekoppelt und es muß eine numerische Lösung des resultierenden nichtlinearen Gleichungssystems zur Berechnung der Ionenflüsse erfolgen.

Der entwickelte Ausdruck für die Ionenflüsse berücksichtigt die Effekte des durch die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten der Gegenionen verursachten elektrischen Potentials. Zu diesen Effekten zählen:

- Anreicherung bzw. Verarmung des Films an Ionen gegenüber der freien Lösung.
- Unterschiedliche Geschwindigkeit der beiden Richtungen eines binären Austauschvorgangs.
- Beschleunigung der langsamen und Verzögerung der schnellen Ionen.
- Teilweise Wanderung der Ionenspezies entgegen ihrem Konzentrationsgefälle durch den Film.

Auch für Systeme, bei denen innerhalb des Films chemische Reaktionen auftreten, behält die entwickelte Gleichung für die Ionenflüsse ihre Gültigkeit. Liegt das auftretende chemische Gleichgewicht extrem auf der Seite der Produkte, tritt eine scharfe Reaktionsebene innerhalb des Films auf. Die Anwendung der entwickelten Gleichung auf die beiden Teilbereiche "Grenze zum Kornrand - Reaktionsebene" und "Reaktionsebene - Grenze zur freien Lösung" liefert die gesuchten Ausdrücke für die Flüsse aller beteiligten Spezies. Im Fall von chemischen Reaktionen ohne extreme Gleichgewichtslage wird eine Vereinfachung eingeführt. Das chemische Gleichgewicht wird nur an den Grenzen des Films berücksichtigt. Die so berechneten Flüsse der Konstituenten (Grundbausteine aus denen alle der im System vorkommenden Spezies zusammengesetzt sind) liefern einen guten Näherungswert für die tatsächlich auftretenden Konstituentenflüsse. Die mit Hilfe dieser Konstituentenflüsse für einen kleinen Zeitschritt berechneten Konzentrationsänderungen führen aber dazu, daß in der Lösung das chemische Gleichgewicht nicht mehr erfüllt ist. Anschließend an einen Zeitschritt müssen daher noch die Gleichgewichtskonzentrationen in der freien Lösung berechnet werden. Die Berechnung des zeitlichen Verlaufs eines Austauschvorgangs mit chemischer Reaktion besteht also aus einer alternierenden Abfolge der beiden Teilschritte:

- Berechnung der Konstituentenflüsse
- Einstellung des chemischen Gleichgewichts in der Lösung

Unter Anwendung des vorgestellten Verfahrens wurde ein Programm zur Berechnung der Ablaufkonzentrationen von Ionenaustauscherfiltern geringer Schütthöhe entwickelt. Das Programm ist auf Systeme mit einer beliebigen Anzahl (eine Begrenzung besteht nur durch den zur Verfügung stehenden Speicherplatz) von Ionen anwendbar. Außer den Ablaufkonzentrationen werden die Konzentrations- und Beladungsprofile innerhalb des Filters zu gewünschten Zeiten ausgegeben.

Die experimentelle Überprüfung der neuentwickelten Gleichung für die Ionenflüsse im Film und des darauf aufbauenden Programms erfolgte anhand von Versuchen mit einem Filter geringer Schütthöhe. Die Konzentrationen der Ionen im Ablauf dieses Filters werden vor allem von der Kinetik bestimmt. Es wurden Versuche mit verschiedenen Austauschertypen und unterschiedlichen Lösungszusammensetzungen durchgeführt. Unabhängig davon erfolgte die Berechnung der Ablaufkonzentrationen auch mit Hilfe des entwickelten Programms. Hierzu wurden nur die Versuchsbedingungen, die Gleichgewichtsparameter, die individuellen Diffusionskoeffizienten der Ionen und eine Korrelation für die Filmdicke benötigt. Die Gleichgewichtsparameter stammen aus früheren Arbeiten oder wurden separat in Batchversuchen bestimmt. Die Diffusionskoeffizienten und die Korrelation für die Filmdicke wurden der Literatur entnommen. Es erfolgte keinerlei Anpassung der Berechnung an die Resultate von Filterversuchen. Rechnung und Experiment zeigen in allen Fällen eine gute Übereinstimmung. Die auftretenden geringen Abweichungen sind vor allem auf Nichtidealitäten der Austauscherschüttung, Fehlertoleranzen bei der Gleichgewichtsberechnung und auf einige vereinfachende Annahmen des Filmmodells zurückzuführen.

Mit der neuentwickelten Lösung der Nernst-Planck-Gleichung im Film eröffnet sich die Möglichkeit, den Einfluß der Filmkinetik auf Ionenaustauschvorgänge genauer als bisher, aber trotzdem mit vertretbarem Aufwand zu berücksichtigen. Die abgeleitete Gleichung für die Ionenflüsse ist in der Lage, die Effekte des elektrischen Potentials und damit auch viele der Besonderheiten der Ionenaustauschkinetik auch für Mehrkomponentensysteme quantitativ zu erfassen. In seiner jetzigen Version berücksichtigt das Berechnungsverfahren den Stofftransportwiderstand innerhalb des Films. In Kombination mit bereits bekannten Ansätzen zur Beschreibung der Mehrkomponentenkinetik innerhalb des Korns erscheint damit die Entwicklung eines Programms zur Berechnung des Durchbruchverhaltens praktischer Ionenaustauscherfilter unter Berücksichtigung der Kinetik erfolgsversprechend.

Development and experimental verification of a new solution for the application of the Nernst-Planck-equation to film-diffusion controlled ion exchange

Summary

An analytical solution for ion fluxes in film diffusion controlled systems has been developed using the Nernst-Planck-equation. The solution is exact for systems with an arbitrary number of ions, but only one valence of the counterions and one valence of the coions. In addition it is a well fitting approximation for arbitrary multi-component systems. In the case that the ion exchange equilibrium is not a function of the total concentration in the solution the ion fluxes can be calculated explicitly. This condition of no dependence from the total concentration does not exclude that the ion exchange equilibrium depends on the resin loading. For systems with counterions of different valences the exchange equilibrium is affected by the total concentration in the liquid phase. In this case, equilibrium and kinetics are linked and the resulting nonlinear system of equations for the calculation of the ion fluxes must be solved numerically.

The expression developed for the ion fluxes takes into account the effects of the electric potential. The potential is caused by the different diffusion coefficients of the counterions. These effects are e.g.:

- Accumulation or depletion of the ions in the film in comparison to the bulk solution.
- Different rates of forward and reverse processes.
- Acceleration of the slow ions and retardation of the fast ions.
- Partial migration of the ion species through the film against their concentration gradients.

The solution developed for the ion fluxes is also valid for systems with chemical reactions in the film. If the chemical equilibrium is located extremely on the product side, a sharp reaction plane appears in the film. Application of the equations to the sections 'resin boundary - reaction plane' and 'reaction plane - bulk solution' yields the desired expressions for the fluxes of all species involved. In the case of chemical reactions without an extreme location of the equilibrium a simplification is introduced. The chemical equilibrium is only considered at the film boundaries. The resulting fluxes of the moieties (basic components, which form all species of the system) yield a good approximation for the real fluxes of the moieties. However, the concentration changes which are calculated with the help of these moiety fluxes, result in a violation of the chemical equilibrium in the solution. Therefore, following each time step, the equilibrium concentrations in the bulk solution have to be calculated. Consequently, the calculation of the development of an exchange process with chemical reaction consists of an alternating sequence of the two steps:

- calculation of the fluxes of the moieties
- calculation of the chemical equilibrium in the bulk solution

Using this method a program was developed for calculating the effluent concentrations of ion exchange columns with small bed heights (5-10mm). The program can be applied to systems with any number of ions. There is only a limitation by the available memory space. Besides the effluent concentration, the profiles of the concentrations and the loadings in the filter are printed at desired times.

The mathematical solution for the ion fluxes through the film and the thereon basing computer program was demonstrated by means of experiments with filters of small bed heights. The concentration of the ions in the effluent is mainly controlled by the exchange kinetics. Experiments with different resin types and different solution compositions were conducted. The examined species were H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cr^{3+} , OH^- , HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} in systems with up to four counterions at the same time. Independently, the effluent concentrations were calculated using the computer program. For the calculations only the experimental conditions, the equilibrium parameters, the individual diffusion coefficients of the ions and a film thickness correlation were needed. The equilibrium parameters originate from former theses or were measured separately in batch experiments. The diffusion coefficients and the film thickness correlation were taken from literature. No fitting between the calculations and the experimental results of the column runs was made. The small deviations between the experimental and theoretical developments result mainly from nonidealities of the packed bed, from tolerances in the calculation of the equilibrium and from some simplifying assumptions of the film model.

The presented solution of the Nernst-Planck-equation in the film offers a way to account for the influence of film kinetics on ion exchange processes more accurate than with earlier solutions, however, still with justifiable expense. The equation derived for the ion fluxes is able to consider quantitatively the effects of the electric potential and therefore to take into account many of the special features of ion exchange kinetics, even for multicomponent systems. In its actual version the calculation method considers the mass-transfer resistance only in the film. Therefore, in combination with already known models for the description of the multicomponent kinetics in the resin particle, the development of a computer program for the calculation of the breakthrough behaviour of practical ion exchange columns under consideration of the kinetics seems promising.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Bisherige Arbeiten zur Beschreibung der Ionenaustauschkinetik	3
2.1 Ionentransport in Lösungen	3
2.2 Allgemeine Arbeiten zur Ionenaustauschkinetik	3
2.3 Arbeiten zur Anwendung der Nernst-Planck-Gleichung in der Filmkinetik	5
2.3.1 Systeme ohne chemische Reaktion	5
2.3.2 Systeme mit chemischer Reaktion	7
2.4 Modelle zur Beschreibung der hydrodynamischen Verhältnisse in der Lösung	7
2.5 Zielsetzung der Arbeit	8
3. Ableitung einer allgemeinen Näherungslösung der Nernst-Planck-Gleichung im Film ..	10
3.1 Skizzieren des Lösungswegs	10
3.2 Beschreibung des Systems, Annahmen	12
3.2.1 Elimination des elektrischen Potentials	17
3.2.2 Lösung für Gegenionen mit gleicher Wertigkeit	19
3.2.3 Näherungslösung für Gegenionen mit unterschiedlicher Wertigkeit	24
3.2.4 Grenzfälle	28
3.3 Vergleich mit den Lösungen bekannter Systeme	29
3.3.1 Binäre Systeme mit Gegenionen gleicher Wertigkeit	29
3.3.2 Binäre Systeme mit Gegenionen unterschiedlicher Wertigkeit	30
3.3.3 Ternäre Systeme mit Gegenionen gleicher Wertigkeit.	31
3.4 Numerische Lösung der Nernst-Planck-Gleichung im Film	32
3.4.1 Ableitung eines Gleichungssystems für die numerische Lösung	32
3.4.2 Vergleich der Näherungslösung mit der numerischen Lösung	35
4. Beschreibung des Einflusses chemischer Reaktionen auf die Filmkinetik	39
4.1 Allgemeines	39
4.2 Chemische Reaktionen mit extremer Gleichgewichtslage	40
4.2.1 Neutralisierungsreaktion in Systemen mit zwei Gegenionen und einem Coion .	40
4.2.2 Neutralisierungsreaktion in Systemen mit zwei Gegenionen und zwei Coionen	42
4.2.3 Neutralisierungsreaktion in Systemen mit einer beliebigen Anzahl an Gegen-	
und Coionen	45
4.3 Chemische Reaktionen ohne extreme Gleichgewichtslage	47
4.4 Vereinfachte Behandlung chemischer Reaktionen im Film	48
4.4.1 Untersuchung der vereinfachten Behandlung für Systeme ungeladener Spezies	48
4.4.2 Untersuchung der vereinfachten Behandlung für Systeme geladener Spezies ..	52
4.5 Allgemeines Berechnungsschema für die Flüsse in Systemen mit chemischer Reak-	
tion im Film	58
4.6 Neutralisationsreaktion in Konzentrationsbereichen, in denen die Dissoziation des	
Wassers berücksichtigt werden muß	60

4.7	Assoziationsreaktion unter Berücksichtigung des Einflusses der neutralen Spezies	62
5.	Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung	64
5.1	Allgemeines	64
5.2	Versuchsaufbau	65
5.3	Versuchsvorbereitung und Durchführung der Versuche	67
6.	Versuchsauswertung	69
6.1	Allgemeines	69
6.2	Verknüpfung der Filterbilanzen mit der Kinetik	70
6.3	Beschreibung des Ionenaustauschgleichgewichts mit der Theorie der Oberflächenkomplexbildung	71
6.3.1	Allgemeines	71
6.3.2	Modellvorstellung und resultierendes Gleichungssystem der Theorie der Oberflächenkomplexbildung	71
6.3.3	Erweiterung der Modellvorstellung auf Austauschprozesse an denen mehr als zwei Ionenarten beteiligt sind	74
6.3.4	Umrechnung der Gleichgewichtsparameter	77
6.4	Beschreibung der chemischen Gleichgewichte	77
6.5	Gesamtstruktur des Berechnungsprogramms für Austauscherfilter	79
6.6	Bestimmung der Diffusionskoeffizienten und der Filmdicke	80
7.	Vergleich der theoretischen Vorhersagen und der experimentellen Ergebnisse	82
7.1	Darstellung des Einflusses der globalen Versuchsparemeter anhand einfacher Beispiele	82
7.1.1	Einfluß der Gesamtäquivalentkonzentration	82
7.1.2	Einfluß der eingesetzten Harzmenge	84
7.1.3	Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit	86
7.2	Einfluß der individuellen Versuchsparemeter	87
7.2.1	Binäre Systeme	87
7.2.2	Mehrkomponentensysteme	89
7.2.2.1	Versuche mit einer reinen Ca^{2+} -Beladung	89
7.2.2.2	Versuche mit einer Ca^{2+}/Mg^{2+} Mischbeladung	90
7.2.2.3	Bestätigung der Ergebnisse von Versuchsreihe 6 für andere Beladungsverhältnisse	93
7.2.2.4	Versuche mit einem Cl^-/NO_3^- -beladenen Anionenaustauscher	95
7.2.2.5	Einfluß der Wertigkeit des Coions	97
7.3	Systeme mit chemischen Reaktionen im Film	98
7.3.1	Versuchsreihe für chemische Reaktionen mit extremer Gleichgewichtslage	98
7.3.2	Versuchsreihe für chemische Reaktionen ohne extreme Gleichgewichtslage	99
7.4	Allgemeine Folgerungen aus den Resultaten der experimentellen Untersuchungen	100
8.	Anhang	102
8.1	Lösung der Differentialgleichung 3.32	102

8.2	Herleitung von Gleichung 3.59	103
8.3	Bestimmung des Grenzwerts der unbestimmten Ausdrücke	104
8.4	Anwendung der entwickelten Lösung auf das System aus Kapitel 4.2.1	105
8.5	Berechnung der Konzentrationsprofile für das in Abschnitt 4.4.1 behandelte System ungeladener Spezies	107
8.6	Struktogramme und Eingabedateien zu den Programmen LIEFR und FILTER	110
8.6.1	Struktogramm für das Programm LIEFR:	110
8.6.2	Eingabedatei zu Abschnitt 4.6:	112
8.6.3	Eingabedatei zu Abschnitt 4.7:	113
8.6.4	Struktogramm für das Programm FILTER:	114
8.6.5	Beispiel für eine Eingabedatei zu dem Programm FILTER	116
8.7	Austauscherkenngrößen	118
8.7.1	Datenblätter	118
8.7.2	Gleichgewichtsparameter	120
8.8	Tabellen der durchgeführten Filterversuche	121
9.	Literaturliste	131

Verzeichnis der Formelzeichen und Symbole

Lateinische Formelzeichen

a_i	-	Parameter der Komponente i, definiert durch Gleichung 3.37
b_i	$(mol/m^3)^{p+1}$	Parameter der Komponente i, definiert durch Gleichung 3.38
c_g	eq/m^3	Gesamtäquivalentkonzentration der nichtreagierenden Coionen
c_{ges}	eq/m^3	Gesamtäquivalentkonzentration
c_i	mol/m^3	Konzentration der Komponente i im Film
d_K	m	Durchmesser eines Austauscherkorns
D_E	m^2/s	Nernstscher Diffusionskoeffizient
D_i	m^2/s	Individueller Diffusionskoeffizient in der Lösung
\overline{D}_i	m^2/s	Individueller Diffusionskoeffizient im Korn
F	C/eq	Faradaykonstante (96484.6C/eq)
F_i	$mol/m^2 s$	Fluß der Konstituente i
h	m	Axialkoordinate im Filter
J_i	$mol/m^2 s$	Ionenfluß der Komponente i
K_i		Gleichgewichtskonstante einer chemischen Reaktion
\hat{K}_i		Gleichgewichtskonstante für die Bildungsreaktion der Spezies i aus den Konstituenten
K_S		Selektivitätskoeffizient
K_W	$(mol/l)^2$	Ionenprodukt des Wassers
n_i	-	Wertigkeitsverhältnis
m_g	$eq/l m$	$dc_g/d\xi$
P	-	Parameter definiert durch Gleichung 3.61
\overline{q}_i	eq/kg	Beladung des Austauschers (bezogen auf feuchtes Harz)
q_{max}	eq/kg	Maximale Kapazität des Harzes
Q_r	$mol/m^3 s$	Zahl der Formelumsätze pro Zeit- und Raumeinheit
R	$J/mol K$	universelle Gaskonstante (8.3144J/mol K)
Re	-	Reynoldszahl
R_i	-	dimensionsloser Fluß, definiert durch Gleichung 3.96
t	s	Zeit
T	K	absolute Temperatur
u_i		Hilfsgröße für die numerische Lösung in Kapitel 3.4
v_F	m/h	Leerrohrgeschwindigkeit
v_S	m/h	mittlere Strömungsgeschwindigkeit im Filter
x_i	-	Äquivalentanteil der Lösungskonzentration der Komponente i
y_i	-	Äquivalentanteil der Harzbeladung der Komponente i
z_i	-	Valenz der Komponente i

Griechische Formelzeichen

α_B^A	-	Trennfaktor
α, β, γ		allgemeine Parameter

δ	m	Filmdicke
ε	-	Porosität der Austauscherschüttung
ε_A	-	gewählte Genauigkeit der numerischen Berechnung
ε_K	-	Porosität des Austauscherkorns
η_i	J/mol	Elektrochemisches Potential
μ_i	J/mol	Chemisches Potential
μ_{ij}	-	Elemente der Konstituentenmatrix
ν_{ij}	-	stöchiometrische Koeffizienten
ϕ	V	elektrisches Potential
ρ_K	kg/m ³	Dichte eines feuchten Austauscherkorns
ω	-	Hilfsgröße: 1 für Kationen, -1 für Anionen
ξ	mol	Reaktionslaufzahl
ζ	m	Raumkoordinate im Film

Indices

A, i	Gegenionen
b	freie Lösung
G	Konstituente
N	neutrale Spezies
r	Reaktionsebene
s	Kornrand
W	reagierende Coionen
Y, j	nichtreagierende (ruhende) Coionen

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.	Schematischer Verlauf der Konzentrationsprofile im Film	13
Abbildung 2.	Schematische Darstellung der Konzentrationsprofile im Film für eine einfache Neutralisierungsreaktion	41
Abbildung 3.	Schematische Darstellung der Konzentrationsprofile im Film	43
Abbildung 4.	Konzentrationsprofile der Spezies A,B und D in der konvektionsfreien Schicht für verschiedene Gleichgewichtskonstanten	51
Abbildung 5.	Schematische Darstellung der von der Näherungslösung angenommenen Konzentrationsprofile im Film	53
Abbildung 6.	Abweichungen der vereinfachten Lösung für Fall 1	54
Abbildung 7.	Abweichungen der vereinfachten Lösung für Fall 2	55
Abbildung 8.	Abweichungen der vereinfachten Lösung für Fall 3	56
Abbildung 9.	Abweichung der vereinfachten Lösung für verschiedene Äquivalentanteile des reagierenden Coions	57
Abbildung 10.	Geschwindigkeit der Chloridaufnahme eines stark basischen Austauschers unter Berücksichtigung der Dissoziation des Wassers	61
Abbildung 11.	Geschwindigkeit der Überführung eines acetatbeladenen stark basischen Austauschers in die Chloridform	63
Abbildung 12.	Versuchsanlage	66
Abbildung 13.	Typischer Verlauf der Ablaufkonzentrationen	68
Abbildung 14.	Konzentrationsprofile in einem Filter für verschiedene Diffusionskoeffizienten	69
Abbildung 15.	Ionenanordnung und Potentialverlauf in den Sorptionsschichten	72
Abbildung 16.	Einfluß der Gesamtkonzentration auf den Äquivalentanteil von Ca^{2+} im Ablauf	83
Abbildung 17.	Einfluß der eingesetzten Harzmenge auf $\overline{\beta}_{eff}$	85
Abbildung 18.	Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf den Äquivalentanteil von Ca^{2+} im Ablauf	86
Abbildung 19.	Versuchsreihe 4: Zulauflösung H^+, Cr^{3+} / Beladung Ca^{2+} (IRC50)	90
Abbildung 20.	Versuchsreihe 5: Zulauflösung H^+, Ca^{2+} / Beladung Ca^{2+}, Mg^{2+} (IRC50)	91
Abbildung 21.	Beispiel für die Abweichungen von den Vorhersagen einfacher Filmmodelle	92
Abbildung 22.	Versuchsreihe 6: Zulauflösung H^+, Ca^{2+} / Beladung Ca^{2+}, Mg^{2+} (IRC50)	94
Abbildung 23.	Versuchsreihe 7: Zulauflösung H^+, Ca^{2+} / Beladung Ca^{2+}, Mg^{2+} (IRC50)	94
Abbildung 24.	Versuchsreihe 9: Zulauflösung OH^-, SO_4^{2-} / Beladung Cl^-, NO_3^- (IRA 93-SP)	95
Abbildung 25.	Versuchsreihe 9: Zulauflösung OH^-, SO_4^{2-} / Beladung Cl^-, NO_3^- (IRA 93-SP)	96
Abbildung 26.	Vergleich der Austauschgeschwindigkeit beim Einsatz ein- oder zweierwertiger Coionen	97
Abbildung 27.	Versuchsreihe 11: Zulauflösung NaOH / Beladung H^+ (CNP80)	99
Abbildung 28.	Versuchsreihe 12: Zulauflösung $NaHCO_3$ / Beladung H^+ (CNP 80)	100

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.	Vergleich der Näherungslösung mit der numerischen Lösung	36
Tabelle 2.	Individuelle Diffusionskoeffizienten der Ionen	80
Tabelle 3.	Vergleich der effektiven Stoffübergangskoeffizienten der Systeme $H^+/\overline{Ca^{2+}}$ und $Ca^{2+}/\overline{H^+}$	89
Tabelle 4.	Modellparameter der verwendeten Harze	121
Tabelle 5.	Übersicht der einzelnen Versuchsreihen	122
Tabelle 6.	Daten zu Versuchsreihe 1	123
Tabelle 7.	Daten zu Versuchsreihe 2	123
Tabelle 8.	Daten zu Versuchsreihe 3	124
Tabelle 9.	Daten zu Versuchsreihe 4	124
Tabelle 10.	Daten zu Versuchsreihe 5	125
Tabelle 11.	Daten zu Versuchsreihe 6	126
Tabelle 12.	Daten zu Versuchsreihe 7	127
Tabelle 13.	Daten zu Versuchsreihe 8	128
Tabelle 14.	Daten zu Versuchsreihe 9	129
Tabelle 15.	Daten zu Versuchsreihe 10	130
Tabelle 16.	Daten zu Versuchsreihe 11	130
Tabelle 17.	Daten zu Versuchsreihe 12	131

1. Einleitung

Ionenaustauscher sind heute aus der Verfahrenstechnik und hier vor allem aus der Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung nicht mehr wegzudenken. Sie dienen unter anderem zur Vollentsalzung von Wasser, zur Entfernung von Nitrat oder Härtebildnern aus Trinkwässern, zur Aufbereitung galvanischer Spülwässer und Beizbäder, zur Rückgewinnung von Wertstoffen wie Gold, Silber, Kupfer, Quecksilber usw. und zur Kondensataufbereitung in Kraftwerken [1], [2], [3].

Ionenaustauscher werden gewöhnlich als körniges Material mit Kugeldurchmessern von 0.3 bis 1.5mm in Festbettfiltern eingesetzt. Dabei durchströmt die zu behandelnde Elektrolytlösung das Filter, bis ein Kontrollparameter im Filterablauf einen maximal tolerierbaren Wert überschreitet. Als Kontrollparameter dienen Größen, wie die Leitfähigkeit der Lösung oder die Konzentration einer Ionenart. Anschließend wird der Ionenaustauscher regeneriert, gewaschen und für einen neuen Arbeitszyklus verwendet. Der Nutzungsgrad der theoretischen Filterkapazität wird dabei neben der Gleichgewichtslage maßgeblich von der Austauschkinetik beeinflusst. Dies kann dazu führen, daß die maximal tolerierbaren Werte im Filterablauf lange vor dem aus der Gleichgewichtslage berechneten, theoretischen Durchbruch überschritten werden. Für die Auslegung von Ionenaustauscheranlagen ist daher außer der Gleichgewichtslage auch eine genaue Kenntnis der Austauschkinetik nötig. Eine nähere Betrachtung zeigt, daß sie durch die Wanderung von Ionen in der Austauschphase und in der Lösung bestimmt wird.

Die wichtigsten Kräfte, die auf die Wanderung von Ionen in wässrigen Lösungen einen Einfluß ausüben können und eine jeweils typische verfahrenstechnische Anwendung sind im Folgenden kurz aufgelistet:

- Kräfte aufgrund eines Konzentrationsgradienten (Dialyse)
- Kräfte elektrostatischen Ursprungs (Elektrodialyse)
- Kräfte aufgrund eines Druckgradienten (Hyper-, Ultrafiltration)

Daneben können noch weitere "Phänomene" einen Einfluß auf die Wanderung von Ionen ausüben, wie zum Beispiel die Thermodiffusion. Bei unter Umgebungsdruck ablaufenden Vorgängen sind aber nur die beiden ersten der in der Liste angeführten Kräfte ausschlaggebend. Die aus dieser Einschränkung resultierende Beschreibung der Ionenwanderung unter Berücksichtigung der Diffusion und der elektrostatischen Wechselwirkungen der Ionen ist eine vielfach behandelte Problemstellung der physikalischen Chemie und war bereits Ende des vorherigen Jahrhunderts Forschungsgegenstand einiger der berühmtesten deutschen Wissenschaftler. Im Jahre 1890 formulierte Walther Nernst die theoretischen Grundlagen in der Schrift "Zur Kinetik der in Lösung befindlichen Körper" [4]. Ausgehend von den Theorien van't Hoff's, Ostwald's und Kohlrausch's berechnete er die Diffusionskoeffizienten der Ionen sowie die Spannungsdifferenz, die zwischen zwei verschiedenen konzentrierten Lösungen einer einbasigen Säure oder eines ihrer Salze auftreten, in bemerkenswerter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Die Überlegungen Nernst's gingen von einem

Zusammenwirken der osmotischen Partialdrücke einerseits und den von den Ladungen der Ionen ausgehenden elektrostatischen Kräften andererseits aus. Wird in einem Experiment die Trennwand zwischen zwei unterschiedlich konzentrierten Lösungen eines Salzes entfernt, kommt es zu Beginn des Konzentrationsausgleichs während einer sehr kurzen Zeit zu unterschiedlich großen Flüssen an positiv und negativ geladenen Ionen. Diese Diskrepanz verursacht den Aufbau eines elektrischen Potentials, das auf die schnelleren Ionen verzögernd und auf die langsameren Ionen beschleunigend wirkt. Nach kurzer Zeit hat das elektrische Potential gerade die Stärke erreicht, daß sich die Flüsse an positiv und negativ geladenen Ionen entsprechen.

Zwei Jahre nach der Veröffentlichung von Nernst verallgemeinerte Max Planck die Nernst'sche Theorie [5],[6]. Er lieferte eine Ableitung, welche die Berechnung der zum Aufbau des elektrischen Potentials benötigten Menge an Ionen ohne entgegengesetzt geladene Partner ermöglicht. Die heute allgemein übliche Form der von Nernst und Planck aufgestellten Differentialgleichung wird zu Ehren ihrer Entdecker als Nernst-Planck-Gleichung bezeichnet:

$$J_i = D_i \left[\frac{\partial c_i}{\partial \zeta} + \frac{z_i F c_i}{R T} \frac{\partial \phi}{\partial \zeta} \right] \quad [1.1]$$

Hierin sind J_i der Fluß, D_i der individuelle Diffusionskoeffizient in dem gegebenen Lösungsmittel, z_i die Wertigkeit und c_i die Konzentration des Ions i an der Stelle ζ . Außer diesen, für jedes Ion des Systems individuellen Größen, enthält die Nernst-Planck-Gleichung noch die Temperatur T , die individuelle Gaskonstante R , die Faradaykonstante F und den Gradienten des elektrischen Potentials $\partial \phi / \partial \zeta$. Desweiteren verwendet die in Gleichung 1.1 angegebene Formulierung der Nernst-Planck-Gleichung Konzentrationsgradienten anstelle von Gradienten der partiellen osmotischen Drücke.

Die Beschränkung auf die ersten beiden in der Liste angeführten Kräfte ist im allgemeinen auch für die Beschreibung der Ionenwanderung im Rahmen von Ionenaustauschprozessen gültig. Die Nernst-Planck-Gleichung liefert somit einen geeigneten Ansatz zur Beschreibung der Kinetik dieser Prozesse und bildet seit über dreißig Jahren die Grundlage der überwiegenden Anzahl der entwickelten Theorien.

2. Bisherige Arbeiten zur Beschreibung der Ionenaustauschkinetik

2.1 Ionentransport in Lösungen

Wie schon in der Einführung erwähnt, wurden die Grundlagen der Theorie des Transports von Ionen in wässrigen Lösungen von Nernst [4] und Planck [5],[6] entwickelt. Vom mathematischen Standpunkt aus handelt es sich bei der Nernst-Planck-Gleichung um eine partielle, inhomogene Differentialgleichung erster Ordnung. Planck selbst lieferte die Lösung dieser Differentialgleichung für die Flüsse von Ionen durch eine ruhende Lösungsschicht oder Membran, wobei sich auf beiden Seiten der ruhenden Zone vollständig durchmischte Lösungen befinden, die eine beliebige Anzahl binärer Elektrolyte enthalten. Die Konzentrationen aller Ionen in den Lösungen werden als bekannt vorausgesetzt. Die Einschränkung der Planckschen Lösung besteht darin, daß alle Ionen des Systems die gleiche Valenz besitzen müssen.¹ Später wurde die Plancksche Lösung durch Pleijel [7] und Schlögl [8] auf den Fall beliebiger Valenzen erweitert. In der Praxis wird allerdings die Anwendung der Lösungen von Pleijel und Schlögl dadurch erschwert, daß das darin enthaltene Eigenwertproblem im allgemeinen numerisch gelöst werden muß. Es ist außerdem nicht möglich, zu einer gegebenen Stromdichte direkt die zugehörigen Ionenflüsse zu berechnen. Dies gilt speziell auch für die im Fall des Ionenaustauschs immer geltende Stromdichte null. Eine Berechnung der Ionenflüsse ist nur zu einem gegebenem Potential möglich. Das Potential, das zu der gewünschten Stromdichte führt, muß daher in mehreren Durchläufen iterativ bestimmt werden. Abgesehen von diesen mathematischen Schwierigkeiten bei der praktischen Anwendung, handelt es sich bei den Lösungen von Pleijel und Schlögl um die allgemeinsten Lösungen der Nernst-Planck-Gleichung, die bis heute gefunden wurden.

2.2 Allgemeine Arbeiten zur Ionenaustauschkinetik

Mit der Entwicklung der Kunstharzionenaustauscher Ende der dreißiger Jahre setzte eine stürmische Entwicklung der Anwendungsbereiche dieser neuen Technologie ein. Gleichzeitig entstand dadurch ein verstärkter Bedarf nach quantitativen Vorhersagen zur Kinetik des Ionenaustauschs.

Der Austausch eines Ions B aus einer Lösung durch ein anderes, in einem Austauscherharz vorliegendes Ion A, besteht aus den aufeinanderfolgenden Teilschritten:

- Diffusion durch die Lösung an die Austauscheroberfläche.
- Phasendurchtritt von der flüssigen Phase in den Austauscher.

¹ An dieser Stelle sei auf die in dieser Arbeit benutzte, unterschiedliche Bedeutung der Worte "Valenz" und "Wertigkeit" hingewiesen. "Valenz" steht hierbei für den Betrag der Ladung eines Ions, wohingegen "Wertigkeit" das Vorzeichen der Ladung mit einschließt. Na^+ und Cl^- haben die gleiche Valenz aber unterschiedliche Wertigkeiten.

- Diffusion im Austausch.
- Ionenaustauschreaktion

Für das aus dem Austauscher in die Lösung übergehende Ion ergeben sich die gleichen Teilschritte, aber in umgekehrter Reihenfolge. Im Laufe der Entwicklung der Theorie der Ionenaustauschkinetik gab es Versuche, jeden dieser Teilschritte als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt anzusehen. In einer lange in Vergessenheit geratenen Veröffentlichung erkannte Schulze [9] bereits 1915 die Diffusion als den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Ionenaustauschs an anorganischen Materialien. Ungeachtet dessen entsprachen die ersten Zeitgesetze zur Beschreibung des Austauschs an organischen Harzen meist dem einer chemischen Reaktion zweiter Ordnung. Helfferich gibt in [10] eine Übersicht über die benutzten Ansätze und die daraus abgeleiteten Zeitgesetze. Bauman und Eichhorn [11] erkannten, daß die Austauschgeschwindigkeit bei Vorliegen höherer Ionenkonzentrationen in der Lösung durch die Diffusion innerhalb des Korns bestimmt wird. Für den Fall niedriger Ionenkonzentrationen in der Lösung schlossen aber auch sie auf eine chemische Reaktion zweiter Ordnung als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Die erste systematische Untersuchung der Ionenaustauschkinetik stammt von Boyd et al. [12]. Sie zeigten, daß unter bestimmten Randbedingungen eine chemische Reaktion zweiter Ordnung und der Ansatz der Filmdiffusion bis auf einen konstanten Faktor das gleiche Zeitgesetz liefern. Eine Untersuchung der Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von Kornradius und Strömungsgeschwindigkeit entschied aber eindeutig zugunsten des Filmdiffusionsmechanismus. In den folgenden Jahren wurde eine große Anzahl an Untersuchungen veröffentlicht, bei denen entweder die Filmdiffusion, die Korndiffusion oder eine Kombination von beiden als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angenommen wurden [13], [14], [15].

Die angeführten Untersuchungen behandeln binäre Systeme monovalenter Ionen und benutzen das erste Ficksche Gesetz zur Berechnung der auftretenden Flüsse im Film. Schon bald zeigte sich aber, daß die Beschreibung der Diffusion mittels des ersten Fickschen Gesetzes und eines mittleren Diffusionskoeffizienten oftmals ebensowenig wie die Beschreibung über eine chemische Reaktion zweiter Ordnung in der Lage war, die experimentellen Ergebnisse rechnerisch zu erfassen. Adamson und Großman [16] führten deshalb unterschiedliche Diffusionskoeffizienten für die beiden am Austausch beteiligten Gegenionen ein. Die Gesamtkonzentration am Kornrand ergab sich dabei aus der Bedingung, daß trotz unterschiedlicher Diffusionskoeffizienten die Ionenflüsse der beiden Gegenionen vom Betrag her gleich sein müssen. Mit einer Differenz der Gesamtkonzentration zwischen Kornrand und freier Lösung ist aber auch ein Konzentrationsgefälle der Coionen und, bei Gültigkeit des ersten Fickschen Gesetzes, ein Coionenfluß verbunden. Dies steht aber im Widerspruch zu der auch von Adamson und Großmann benutzten Annahme eines Coionenflusses von null. Das in [16] vorgeschlagene Modell ist also in sich nicht schlüssig und führt zu nicht sinnvollen Ergebnissen. Die von Dickel [17],[18] mit Hilfe dieser Theorie errechneten Diffusionskoeffizienten für H^+ -Ionen im Film waren z.B. unerwartet klein und lagen zwischen denen von Na^+ und K^+ . Dickel versuchte dieses überraschende Ergebnis dadurch zu erklären, daß der Phasenübergang zwischen Austauscherharz und Film den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt.

Ende der fünfziger Jahre erkannten schließlich Schlögl und Helfferich, daß mit der Nernst-Planck-Gleichung ein besser geeignetes Mittel zur Beschreibung der Ionenaustauschkinetik zur Verfügung stand [19], [20], [21]. Hierbei handelte es sich im Grunde um eine Wiederentdeckung, denn schon 1913 wurde die Nernst-Planck-Gleichung von Warburg [22] auf die Beschreibung der Diffusion von Ionen in Glas angewandt. Mitte der dreißiger Jahre folgten Teorell [23] und Meyer [24] mit einem Modell für den Stofftransport durch Ionenaustauschermembranen. Aber erst in den sechziger Jahren wurde die Nernst-Planck-Gleichung zum beherrschenden Transportansatz auf allen Gebieten des Ionenaustauschs. Je nach System und Randbedingungen resultieren aus ihrer Integration stark unterschiedliche Zeitgesetze. Aus Platzgründen soll im folgenden Abschnitt nur auf die für diese Arbeit relevante Entwicklung der Lösungen auf dem Gebiet der Filmkinetik eingegangen werden. Eine vollständigere Darstellung der bis heute gefundenen Lösungen der Nernst-Planck-Gleichung findet sich in einem Übersichtsartikel von Helfferich [25].

2.3 Arbeiten zur Anwendung der Nernst-Planck-Gleichung in der Filmkinetik

2.3.1 Systeme ohne chemische Reaktion

Schlögl und Helfferich vergleichen in ihrem Artikel den Fluß eines Ions durch den Film mit und ohne Berücksichtigung der Effekte des elektrischen Potentials. Die gefundene Lösung ist auf den einfachen Fall des unselektiven Austauschs zweier einwertiger Ionen beschränkt. Copeland et al. verallgemeinerte diese Lösung durch Einbeziehung der Selektivität des Austauschers [26], [27], [28]. Beide Modelle liefern eine implizite Lösung für die Veränderung des Umsatzgrades mit der Zeit. Die dabei erhaltenen Resultate gelten aber nur für konstante Lösungskonzentrationen. Dies entspricht den Gegebenheiten eines Batchversuchs mit unendlichem Lösungsvolumen oder einem differentiellen Filter mit konstantem Zulauf. In allen anderen Fällen sind die über die Zeit integrierten Beziehungen nicht anwendbar. Ändern sich durch die Ionenflüsse die Konzentrationen in der Lösung, muß der zeitliche Verlauf des Umsatzgrads durch schrittweise Integration über die Zeit ermittelt werden. Für Systeme mit mehr als zwei Gegenionen oder Gegenionen unterschiedlicher Wertigkeiten ist selbst für konstante Lösungskonzentrationen eine numerische Intergration über die Zeit erforderlich.

Ein weiterer Schritt zu einer allgemeinen Lösung der Nernst-Planck-Gleichung im Film wurde von Turner, Snowdon [29] und nahezu zeitgleich auch von Kataoka [30] unternommen. Beide Veröffentlichungen liefern eine Lösung für den Fall des binären Austauschs mit Gegenionen unterschiedlicher Wertigkeiten. Die beiden Lösungen verwenden jedoch unterschiedliche Definitionen zur Einführung dimensionsloser Konzentrationen im Film. Dadurch besitzen sie eine stark unterschiedliche Form, obwohl sie mathematisch äquivalent sind. Kataoka erweiterte die Lösung noch auf den Fall eines Systems mit zwei Gegenionen und zwei Coionen unterschiedlicher Wertigkeit [31]. Er geht dabei aber von einem konstanten Verhältnis der Coionenkonzentrationen im Film aus, was bei Coionen unterschiedlicher Wertigkeit nur als Näherung verstanden werden kann.

Für Systeme mit mehr als zwei Gegenionen existieren nur wenige Literaturstellen und diese befassen sich überwiegend mit ternären Systemen. Rahman [32], [33] liefert die Lösung für ternäre Systeme mit Gegenionen gleicher Wertigkeit. Kataoka [34] löst die Nernst-Planck-Gleichung für das gleiche System, schließt aber die Beschreibung der Ionenaustauschgleichgewichte über Selektivitätskoeffizienten mit ein. Desweiteren liefert Kataoka eine Näherungslösung für ternäre Systeme mit Gegenionen unterschiedlicher Wertigkeit, aber diese Näherung ist kompliziert und nicht auf den Fall einer beliebigen Anzahl von Gegenionen erweiterbar.

Mit dem Wunsch nach einer Beschreibung des Austauschverhaltens von Mehrkomponentensystemen unter Berücksichtigung der Kinetik wuchs in den letzten Jahren die Notwendigkeit zur Entwicklung einer allgemeinen Theorie des Ionentransports in der Lösungsphase. Die zu diesem Zweck vorgeschlagenen Modelle lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

- Modelle, die von linearen Diffusionsbeziehungen ausgehen [35],[36].
- Modelle, die auf den Vorstellungen der irreversiblen Thermodynamik basieren [37], [38], [39], [40], [41], [42].

In den Modellen der zweiten Kategorie wird der Fluß eines Ions als linear abhängig von allen im System auftretenden treibenden Kräften angesehen. Die Faktoren, die den jeweiligen Grad der Abhängigkeit beschreiben, werden als phänomenologische Koeffizienten bezeichnet. Werden bis auf den Koeffizienten, der die Abhängigkeit vom elektrischen Potential erfasst, alle Koeffizienten, die nicht in einer direkten Beziehung zu dem gesuchten Ionenfluß stehen, auf null gesetzt, reduziert sich der Ansatz der irreversiblen Thermodynamik auf die bekannte Nernst-Planck-Gleichung. Damit gilt für die Ionenflüsse an einer Stelle, an der die Konzentrationen und Konzentrationsgradienten bekannt sind, folgende Beziehung:

$$J_i = - \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij} \nabla c_j \quad [2.1]$$

mit den Diffusionskoeffizienten:

$$D_{ij} = D_i \frac{z_i c_i (D_j - D_n)}{z_n D_n + \sum_{k=1}^{n-1} (z_k D_k - z_n D_n) c_k} \quad [2.2]$$

$$D_{ii} = D_i \frac{z_i c_i (D_i - D_n)}{z_n D_n + \sum_{k=1}^{n-1} (z_k D_k - z_n D_n) c_k} \quad [2.3]$$

Das Problem bei dieser Vorgehensweise besteht darin, daß an der Grenze Film/freie Lösung zwar alle Konzentrationen bekannt sind, nicht aber die Konzentrationsgradienten. In den Modellen die diesen Ansatz verwenden werden daher zumeist die arithmetischen Mittelwerte der Randkonzentrationen und die sich unter der Annahme linearer Konzentrationsprofile

ergebenden Konzentrationsgradienten benutzt. Die Gesamtäquivalentkonzentration am Kornrand muß dabei iterativ bestimmt werden. Eine weitere Aufteilung dieser Modelle ergibt sich aus der Tatsache, ob molare Konzentrationen oder Äquivalentmolenbrüche in den Gleichungen 2.1 bis 2.3 benutzt werden. Schließlich ist noch ein von Frey entwickeltes Berechnungsverfahren anzuführen, daß von der Annahme eines linearen Profils der Gesamtäquivalentkonzentration der Coionen ausgeht [39]. Frey zeigt in einem Vergleich mit den anderen vorgestellten Modellen, daß die berechneten Ionenflüsse, die von dieser Annahme ausgehen, die beste Übereinstimmung mit den numerischen berechneten Ionenflüssen ergeben.

Die genannten Mehrkomponentenmodelle besitzen aber alle den Nachteil, daß sie die Erhöhung bzw. Erniedrigung der Gesamtkonzentration am Kornrand entweder komplett vernachlässigen, oder daß diese iterativ berechnet werden muß.

2.3.2 Systeme mit chemischer Reaktion

Zur Ionenaustauschkinetik mit chemischer Reaktion im Film existieren nur wenige Arbeiten. Helfferich gibt in einem Artikel über Ionenaustauschvorgänge mit chemischer Reaktion [43] eine Lösung für den Fall des binären Austauschs und der zusätzlichen Bedingung, daß das reagierende Coion das einzige Coion des Systems ist. Dranoff et al. behandeln die Spezialfälle der Neutralisation eines H^+ beladenen stark sauren Austauschers mit Hilfe einer schwachen [44] oder starken Base [45]. Einen etwas allgemeineren Fall behandelt Kataoka [46]. Das von ihm betrachtete System berücksichtigt neben einer Säure bzw. Base noch ein Salz, das das gleiche Gegenion wie die Säure oder Base, aber ein weiteres Coion enthält. Kataoka geht dabei von einer vollständig irreversiblen Neutralisationsreaktion aus. Werden allerdings die Konzentrationen in der Lösung so niedrig, daß die Dissoziation des Wassers berücksichtigt werden muß, so kann diese Annahme nicht aufrecht erhalten werden. Haub und Foutch [47], [48], [49] behandeln diesen Fall unter der Annahme einer scharfen Reaktionsebene innerhalb des Films. Das von ihnen beschriebene System entspricht damit grundsätzlich dem von Kataoka [46], mit dem Unterschied, daß die Randbedingungen in der Reaktionsebene über das chemische Gleichgewicht gegeben sind. Diese Änderung führt aber schon dazu, daß die Gleichungen nur noch auf numerischen Weg gelöst werden können. Auch die Annahme einer scharfen Reaktionsebene ist für solche Systeme nur bedingt zulässig, wie sich aus einem Artikel von Helfferich und Katchalsky erkennen läßt [50]. In Wirklichkeit läuft die Reaktion mehr oder weniger stark innerhalb des gesamten Films ab.

2.4 Modelle zur Beschreibung der hydrodynamischen Verhältnisse in der Lösung

Für die Berechnung der Ionenflüsse in der wässrigen Lösung ist neben den Flußgleichungen auch eine Modellvorstellung zur Beschreibung der hydrodynamischen Situation in der Nähe des Kornes erforderlich. In den bisherigen Abschnitten wurden ohne nähere Erläuterung dazu

direkt die Begriffe "Film" und "Filmkinetik" verwendet. Das Modell der Nernstschen Diffusionschicht (Filmmodell) ist aber nur eine, wenn auch die bei weitem am häufigsten benutzte Möglichkeit zur Beschreibung der hydrodynamischen Situation zwischen freier Lösung und Kornrand. Aufgrund der dabei benutzten stark idealisierenden Annahmen gibt es zahlreiche Versuche den Stoffübergang in der Lösungsphase mit Hilfe neuerer, den physikalischen Gegebenheiten näherkommender Hydrodynamikmodelle zu beschreiben. Vorgeschlagen wurden unter anderem:

- das Grenzschichtmodell (boundary layer model) [51]
- das Durchdringungsmodell (penetration model) [52]
- das Modell des hydraulischen Radius [53], [54]

Die genannten Arbeiten untersuchen nur den Fall des binären Austauschs und besitzen den entscheidenden Nachteil, selbst für diesen einfachsten Fall keine explizite Lösung für die Ionenflüsse angeben zu können. Ein Vergleich der Ergebnisse der verschiedenen Modelle zeigt, daß der Unterschied zwischen der Beschreibung mit und ohne Berücksichtigung des elektrischen Potentials für das Filmmodell am größten ist [55], [56]. Die Verwendung dieses Modells zeigt daher die maximalen Effekte, die durch die gegenseitige Beeinflussung der Ionen auftreten können. Aufgrund der oft nur geringen Abweichungen zu den anderen Modellen und der wesentlich einfacheren mathematischen Behandlung wird das Filmmodell bis heute fast ausschließlich verwendet.

2.5 Zielsetzung der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit sollte ursprünglich ein Filterberechnungsverfahren für Mischbettfilter entwickelt werden, wie sie z.B. in dem von Höll [57], [58] entwickelten CARIX-Verfahren zum Einsatz kommen. Ausgehend von den Arbeiten von Dolezych [59], sollte diese Methode in der Lage sein, die Durchbruchkurven von Mehrkomponentensystemen unter Berücksichtigung von Korn- und Filmkinetik zu berechnen. Eine Literaturrecherche ergab, daß mit einem von Helfferich und Hwang [60], [61] entwickelten Programm ein ausgezeichnetes Hilfsmittel zur Berücksichtigung der Vorgänge im Korn zur Verfügung steht. Dagegen existiert für die Filmkinetik keine allgemeine Lösung der Nernst-Planck-Gleichung. Zusätzlich zeigte sich, daß die von Dolezych aus der Theorie der Adsorption ungeladener Teilchen übernommene Beschreibung der Filmkinetik mit Hilfe von konstanten Stoffübergangskoeffizienten für geladene Teilchen unzureichend ist.

Der Versuch der Entwicklung einer allgemeinen numerischen Lösung der Nernst-Planck-Gleichung für die Filmdiffusion führte zur Ableitung einer analytischen Näherungslösung. Aufgrund der Erkenntnis, daß damit eine einfachere und weitergehende Anwendung der Nernst-Planck-Gleichung in der Filmkinetik als bisher möglich war, wurde die Zielsetzung der Arbeit geändert. Eine analytische Lösung bietet den Vorteil, die Einflüsse der verschiedenen Parameter direkt und ohne umfangreiche numerische Berechnungen aufzuzeigen. Da-

her wurde jetzt vor allem eine eingehende theoretische Betrachtung der Aussagen und Grenzen der neugefundenen Lösung und ihre experimentelle Verifikation in den Vordergrund gestellt.

Im ersten Abschnitt des theoretischen Teils der Arbeit wird eine detaillierte Ableitung der neuartigen Näherungslösung der Nernst-Planck-Gleichung für die Filmdiffusion gegeben. Dabei wird besonderer Wert auf die in die Ableitung eingehenden Annahmen und die Grenzen von deren Gültigkeit gelegt. In einer anschließenden Betrachtung der Grenzfälle und einem Vergleich mit der exakten numerischen Lösung sollen die Einflüsse der verschiedenen, in die Lösung eingehenden, Parameter untersucht werden. Ein zweiter Abschnitt des theoretischen Teils behandelt die Erweiterung der Anwendung der gefundenen Lösung auf Systeme mit chemischen Reaktionen.

Ziel des experimentellen Teils ist die Überprüfung der Resultate der neuen Lösung anhand von Versuchen mit einem Filter geringer Schütthöhe. In diesen Versuchen soll insbesondere durch die Verwendung verschiedener Austauschertypen und Versuchslösungen die allgemeine Anwendbarkeit der neu gefundenen Lösung bestätigt werden.

Schließlich soll ein Vergleich der Versuchsergebnisse mit unabhängig berechneten Vorhersagen dieser Ergebnisse aufzeigen, ob eine Berechnung der Ionenflüsse im Film allein aufgrund von Literaturdaten möglich ist, wenn die in dieser Arbeit entwickelten Beziehungen und Gleichungssysteme verwendet werden.

3. Ableitung einer allgemeinen Näherungslösung der Nernst-Planck-Gleichung im Film

3.1 *Skizzieren des Lösungswegs*

Ziel der abzuleitenden neuen Lösung ist ein analytischer Ausdruck für die momentane Geschwindigkeit des Ionenaustauschs zwischen einem Austauscher mit gegebener Beladung und einer Lösung mit gegebenen Konzentrationen. Bei einer ersten Betrachtung stellt sich die Frage, warum die Beschreibung der Ionenwanderung durch eine ebene, ruhende Schicht im Falle des Ionenaustauschs besondere Probleme bereiten sollte. Wie bereits in der Literaturübersicht angeführt, wurde das Problem einer analytischen Lösung für die Ionenwanderung durch eine Membran bereits 1910 von Pleijel für eine beliebige Anzahl von Ionen gelöst. Diese und auch die spätere Arbeit von Schlögl gehen davon aus, daß die Konzentrationen und damit die Randbedingungen auf beiden Seiten der Membran vollständig bekannt sind. Dies ist bei der Betrachtung von filmdiffusionskontrollierten Ionenaustauschvorgängen aber nicht der Fall. Die Konzentrationen in der freien Lösung sind bekannt, aber nicht die Konzentrationen an der Grenze zum Kornrand. Bekannt ist lediglich, daß diese Konzentrationen im Austauschgleichgewicht mit der Beladung stehen müssen und daß die Flüsse der Coionen gleich null sind ². Da aufgrund des sich aufbauenden elektrischen Potentials eine Gesamtkonzentrationserhöhung oder Erniedrigung auftritt, sind die Konzentrationen über diese Bedingungen aber nicht festgelegt. Im Falle von Systemen mit Gegenionen gleicher Wertigkeit liefert die Berechnung des Austauschgleichgewichts die Molenbrüche am Kornrand ³, für Systeme mit Gegenionen unterschiedlicher Wertigkeit nicht einmal dies. Das vermeintlich einfache Diffusionsproblem entpuppt sich also im Falle des Ionenaustauschs als ein komplexes Zusammenspiel von Diffusion, elektrischer Wechselwirkung und Gleichgewicht.

Im Folgenden sollen die wesentlichen Schritte, die zu der neuentwickelten Näherungslösung führen, kurz allgemein beschrieben werden, um die eigentliche mathematische Ableitung besser verständlich zu machen. Die Ableitung gliedert sich in zwei Hauptabschnitte, zum einen die Herleitung einer exakten Lösung der Nernst-Planck-Gleichung für Systeme mit einer beliebigen Anzahl von Gegenionen gleicher Wertigkeit und zum anderen, aufbauend auf den Ergebnissen des ersten Teils, die Herleitung einer Näherungslösung für Systeme mit Gegenionen unterschiedlicher Wertigkeiten. Die Molenbrüche am Kornrand werden dabei als bekannt vorausgesetzt. Für die Anwendung der Lösung auf praktische Fälle, in denen

² Die Bedingung eines Coionenflusses von null ist nur eine Näherung, die aber, wie sich in der Diskussion der Annahmen zeigen wird, für Systeme mit verdünnten Lösungen in gutem Maße erfüllt ist.

³ Hierbei wird angenommen, daß für diese Systeme das Austauschgleichgewicht keine Funktion der Gesamtkonzentration ist.

die Beladung, nicht aber die Molenbrüche am Kornrand, gegeben sind, muß der eigentlichen Berechnung der Ionenflüsse daher zuerst die Berechnung des Austauschgleichgewichts vorgehen. Für Gegenionen gleicher Wertigkeit reicht hierbei im allgemeinen eine einmalige Berechnung aus, für Gegenionen unterschiedlicher Wertigkeit ist dagegen der Näherungslösung für die Ionenflüsse eine Iterationsschleife übergeordnet, die das Gleichgewicht bei jedem Durchlauf löst. Die für die Gleichgewichtsberechnung benötigte Gesamtäquivalentkonzentration am Kornrand wird für den ersten Durchlauf gleich der Gesamtkonzentration in der freien Lösung gesetzt. Für die folgenden Durchläufe ergeben sich jeweils verbesserte Näherungswerte für die tatsächliche Gesamtäquivalentkonzentration aus der entwickelten Lösung für die Nernst-Planck-Gleichung. Das folgende Kapitel beschränkt sich auf die Herleitung der für die Berechnung der Ionenflüsse benötigten Gleichungen. Das für die praktische Anwendung ebenfalls benötigte Gleichgewichtsmodell wird erst im Kapitel zur Versuchsauswertung näher besprochen.

Am Anfang der Ableitung der Näherungslösung für die Ionenflüsse steht die Definition des betrachteten Systems und die Formulierung der getroffenen Annahmen. Die wichtigste Annahme ist hierbei die Quasistationarität. Darunter ist ein Zustand zu verstehen, bei dem die Änderungen der Randbedingungen des Systems so langsam verlaufen, daß die momentane Austauschgeschwindigkeit der eines echten stationären Zustands unter den gegebenen Randbedingungen entspricht. Eine weitere Annahme ist der Ausschluß der Coionen aus dem Korn. Zusammen mit der Quasistationarität, d.h. keiner zeitlichen Änderung der Konzentrationen im Film, folgt hieraus zwangsläufig, daß die Ionenflüsse aller Coionen null sein müssen. Im Fall von Gegenionen sind hingegen auch unter der Annahme der Quasistationarität von null verschiedene Ionenflüsse möglich. Einzige Bedingung ist nur, daß die Ionenflüsse über den Film konstant sind, d.h. die gleiche Stoffmenge über die Grenze Korn/Film wie über die Grenze Film/freie Lösung tritt. Der allgemeinere Ausdruck "Ionenfluß" wird hier anstelle des, aus dem ersten Fickschen Gesetz bekannten Ausdrucks "Diffusionsfluß" benutzt, um zu verdeutlichen, daß es sich hier nicht um einen reinen Diffusionsvorgang handelt.

Mit Hilfe der Bedingung, daß die Ionenflüsse der Coionen gleich null sind, liefert die Nernst-Planck-Gleichung eine Beziehung zwischen dem Gradienten des elektrischen Potentials und den Konzentrationen und Konzentrationsgradienten der Coionen. Hierzu wird für Coionen unterschiedlicher Wertigkeit eine mittlere Coionenwertigkeit gebildet. Die aus der Anwendung der Nernst-Planck-Gleichung auf die Coionen gewonnene Beziehung dient anschließend zur Elimination des elektrischen Potentials aus den Nernst-Planck-Gleichungen für die Gegenionen. Abgesehen von der Bildung der mittleren Coionenwertigkeit verläuft der Lösungsweg bis hierhin analog zu den bekannten Lösungen von Schlögl und Kataoka. Während bei diesen Lösungen aber die so erhaltenen Gleichungen verknüpft und integriert werden, erfolgt in der in dieser Arbeit vorgelegten Lösung eine Differentiation.

Die resultierende Differentialgleichung zweiter Ordnung läßt sich für Systeme mit Gegenionen gleicher Wertigkeit lösen. Das Ergebnis ist eine über den gesamten Film gültige Beziehung zwischen der Konzentration eines Gegenions und der Gesamtäquivalentkonzentration. Die nach der Lösung der Differentialgleichung noch unbekannt Integrationskonstanten

lassen sich über die Randbedingungen ausdrücken. Die unbekannte Gesamtäquivalentkonzentration c_{ges}^s am Kornrand muß getrennt bestimmt werden. Hierzu dient die Nebenbedingung, daß kein elektrischer Stromfluß durch den Film auftreten kann, d.h. die Summe der Äquivalentflüsse der Ionen muß null ergeben. Nach einigen Umformungen führt diese Bedingung auf den gesuchten Ausdruck für c_{ges}^s . Der Rest des Lösungswegs besteht in der Integration der Nernst-Planck-Gleichung mit Hilfe der Beziehung zwischen der Konzentration eines Gegenions und der Gesamtäquivalentkonzentration. Das Ergebnis ist ein Ausdruck für die gesuchten Flüsse der Gegenionen.

Für Systeme mit Gegenionen unterschiedlicher Wertigkeit ist eine exakte Lösung der Differentialgleichung zweiter Ordnung nicht mehr möglich. Es zeigte sich aber, daß die für Gegenionen gleicher Wertigkeit gewonnene Lösung eine gute Näherungslösung darstellt, wenn der darin enthaltene Exponent P neu definiert wird. Der Ausdruck für den Exponenten läßt sich ebenfalls aus der Nebenbedingung "kein elektrischer Stromfluß" gewinnen. Der Rest der Lösung verläuft analog zu der Lösung für Gegenionen gleicher Wertigkeit.

3.2 Beschreibung des Systems, Annahmen

Das im Folgenden betrachtete System ist der ruhende Film während eines Ionenaustauschvorgangs. Der Film wird als eine planare Schicht aufgefaßt, die auf der einen Seite durch die Kornoberfläche und auf der anderen Seite durch eine ideal durchmischte Lösung begrenzt ist. Die Annahme eines planaren Films kann für die üblichen Verhältnisse zwischen Korn Durchmesser und Filmdicke als sehr gut erfüllt angesehen werden. Lediglich bei extrem kleinen Austauschpartikeln müßte die Krümmung des Films berücksichtigt werden. Innerhalb des Films können eine beliebige Anzahl von Gegen- und Coionen vorkommen. Abbildung 1 zeigt schematisch den Verlauf der Konzentrationsprofile für ein System mit drei Gegenionen (A,B,C) und einem Coion (Y). Konzentrationen in der freien Lösung werden dabei durch den hochgestellten Index b (bulk), Konzentrationen an der Grenze zum Kornrand durch den hochgestellten Index s (surface), gekennzeichnet. ζ ist die Raumkoordinate innerhalb des Films. In den folgenden Gleichungen tragen Gegenionen generell den Index i und Coionen den Index j. Die Anzahl der verschiedenen Gegenionenspezies sei n, die der Coionenspezies m. Der Fluß aller Ionen wird durch die Nernst-Planck-Gleichung beschrieben:

$$J_i = -D_i \left[\frac{\partial c_i}{\partial \zeta} + z_i \frac{c_i F}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial \zeta} \right] \quad i = 1..n \quad [3.1]$$

für die Gegenionen und

$$J_j = -D_j \left[\frac{\partial c_j}{\partial \zeta} + z_j \frac{c_j F}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial \zeta} \right] \quad j = 1..m \quad [3.2]$$

für die Coionen. Die Wertigkeiten z_i und z_j sind vorzeichenbehaftet. In die Ableitung der benutzten Form der Nernst-Planck-Gleichung gehen eine Reihe von Annahmen ein:

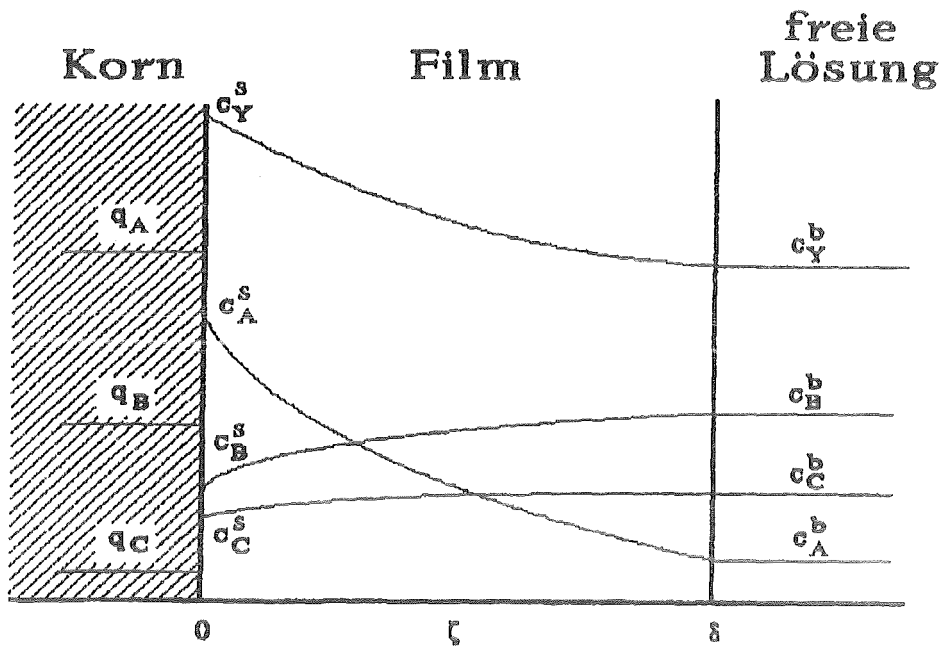


Abbildung 1. Schematischer Verlauf der Konzentrationsprofile im Film

- konstante individuelle Diffusionskoeffizienten
- Aktivitätskoeffizienten aller Ionen = 1
- keine Konvektion
- keine Temperatur- und Druckgradienten
- Gradienten der Konzentration und des elektrischen Potentials nur in ζ -Richtung.

Zusätzlich werden im Rahmen dieser Arbeit noch folgende Annahmen getroffen:

- vollständig filmdiffusionskontrollierter Austausch
- quasistationärer Austausch
- Gleichgewicht zwischen Beladung und Konzentrationen an der Korngrenze
- Ausschluß der Coionen aus dem Austauscherkorn (oder zumindest zeitlich konstanter Coionengehalt)
- keine Quellungsänderung des Austauschers
- Unabhängigkeit der Trennfaktoren von der Gesamtkonzentration⁴

Die Frage nach dem Gültigkeitsbereich der ersten Annahme führt auf die Frage nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Alle in Kapitel 2.2 angeführten Teilschritte beim

⁴ Eine Abhängigkeit des Trennfaktors von der Gesamtkonzentration kann dadurch berücksichtigt werden, daß der Berechnung der Ionenflüsse eine Iterationsschleife übergeordnet wird, die die Verknüpfung von Kinetik und Gleichgewichtslage über die Gesamtkonzentration am Kornrand berücksichtigt.

Austauschs eines Ions liefern einen theoretischen, maximalen Stoffstrom, der nicht überschritten werden kann. Wird ein Filter sprunghaft mit einer Versuchslösung beaufschlagt, ist die Austauschgeschwindigkeit zu Beginn vollständig filmdiffusionskontrolliert. Die Zeit bis zu der sich die Konzentrationsprofile innerhalb des Films ausgebildet haben, d.h. bis zum Erreichen eines quasistationären Zustands, läßt sich dabei über folgende Beziehung abschätzen:

$$t_{qs} \approx \frac{0.5\delta^2}{D} \quad [3.3]$$

Für eine Filmdicke von $\delta = 10^{-5} \text{ m}$ und $D = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ergibt sich eine Einstellzeit von 0.1s, welche gegenüber den Halbwertszeiten der praktisch interessierenden Ionenaustauschwendungen von Minuten bis Stunden vernachlässigbar ist.

Im Laufe des Austauschvorgangs verlagert sich der Diffusionswiderstand prinzipiell von anfänglich dominierendem Filmdiffusionswiderstand immer mehr zur Korndiffusion hin. Einen ersten Hinweis welcher Mechanismus dabei für den überwiegenden Teil des Austauschs vorliegt, liefern folgende Ungleichungen von Helfferich [10]:

$$\text{Für } \frac{q_{\max} \bar{D} \delta}{c_{\text{ges}} D r_K} (S + 2\alpha_B') \ll 1 \text{ liegt Kornkinetik vor,}$$

$$\text{für } \frac{q_{\max} \bar{D} \delta}{c_{\text{ges}} D r_K} (S + 2\alpha_B') \gg 1 \text{ liegt Filmkinetik vor.}$$

Hierin steht q_{\max} für die maximale Kapazität des Austauschers (in A-Form), \bar{D} für den effektiven Diffusionskoeffizienten im Korn, δ für die Filmdicke, c_{ges} für die Gesamtäquivalentkonzentration in der Lösung, D für den effektiven Diffusionskoeffizienten in der Lösung und r_K für den Radius des Austauscherkorns. Der obige Ausdruck ist eine dimensionslose Größe und wird in der neueren Literatur auch als "Helfferich-Zahl" (abgekürzt He) bezeichnet. He ist definiert als das Verhältnis der theoretischen Halbwertszeiten für den rein filmdiffusionskontrollierten und den rein korndiffusionskontrollierten Austausch. Das in He enthaltene Verhältnis \bar{D}/D läßt sich nach Mackie und Meares [62] wie folgt abschätzen:

$$\frac{\bar{D}}{D} \approx \left[\frac{\epsilon_K}{(2 - \epsilon_K)} \right]^2 \quad [3.4]$$

Für die Anwendung von He als Unterscheidungskriterium sind aber die Randbedingungen zu beachten, unter denen dieser Ausdruck abgeleitet wurde:

- Die Konzentration des Ions B in der freien Lösung ist konstant.
- Die Konzentration des Ions A in der freien Lösung ist null für die ganze Zeit des Austauschs.
- An dem Austauschvorgang sind keine chemischen Reaktionen beteiligt.
- Die Effekte des elektrischen Potentials werden vernachlässigt.

Selbst bei Berücksichtigung dieser Randbedingungen ist zu beachten, daß die He-Zahl das Verhältnis von Halbwertszeiten betrachtet. Zu Beginn des Austauschvorgangs ist die Geschwindigkeit immer filmdiffusionskontrolliert.

Aufgrund der Vielzahl der eingehenden Parameter läßt sich kein Konzentrationswert angeben, unter dem der Austauschvorgang generell filmdiffusionskontrolliert abläuft. Grundsätzlich läßt sich aber sagen, daß die folgenden Faktoren eine filmdiffusionskontrollierte Kinetik begünstigen:

- hohe Kapazität des Austauschers
- geringer Vernetzungsgrad des Austauschers
- geringe Korngröße
- niedrige Konzentrationen in der Lösungsphase
- langsame Strömungsgeschwindigkeiten

Die Annahme eines Gleichgewichtszustands zwischen Beladung und Konzentrationen an der Korngrenze ist Bestandteil nahezu aller Ansätze zur Austauschkinetik und kann für die üblichen Austauschvorgänge in sehr guter Näherung als erfüllt angesehen werden.

Die Annahme des Coionenausschlusses verlangt dagegen eine etwas eingehendere Betrachtung. Man kann dazu davon ausgehen, daß der Gleichgewichtszustand zwischen Austauscher und Lösungsphase aus thermodynamischer Sicht dadurch gekennzeichnet ist, daß die elektrochemischen Potentiale aller Spezies in beiden Phasen gleich sind.

$$\bar{\eta}_i = \eta_i \quad [3.5]$$

Mit

$$\eta_i = \mu_i + z_i F \phi = \mu_i^o + RT \ln a_i + z_i F \phi \quad [3.6]$$

folgt damit für die Potentialdifferenz zwischen Austauscher und Lösungsphase:

$$\bar{\phi} - \phi = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{\bar{a}_i}{a_i} \quad [3.7]$$

Diese Potentialdifferenz wird bei Ionenaustauschern oder Membranen als Donnan-Potential bezeichnet [63]. Gleichung 3.7 ist für Gegen- und Coionen gültig. Werden in erster Näherung die Aktivitätskoeffizienten gleich eins gesetzt, können Konzentrationen anstatt von Aktivitäten geschrieben werden. Aus der Bedingung, daß das Donnanpotential für alle Ionen (Coionen und Gegenionen) gleich groß sein muß, ergibt sich eine Beziehung für die Verteilung der Ionen auf die beiden Phasen [63].

$$\left(\frac{\bar{c}_i}{c_i} \right)^{\frac{1}{z_i}} = \left(\frac{\bar{c}_j}{c_j} \right)^{\frac{1}{z_j}} \quad [3.8]$$

Für die untersuchten stark verdünnten Lösungen ($c_{ges} < 5 \text{ meq/l}$) liegt das Verhältnis \bar{c}_i/c_i bei etwa 1000 und damit \bar{c}_j/c_j um 0.001 (mit $z_i/z_j = -1$), was einem nahezu vollständigen

Coionenausschluß entspricht. Für Coionen höherer Wertigkeit ist der Ausschluß noch besser gewährleistet. Die Annahme einer filmdiffusionskontrollierten Kinetik und die des Coionenausschlusses aufgrund des Donnan-Potentials sind also beide für stark verdünnte Lösungen in guter Näherung erfüllt und es läßt sich sagen, daß im allgemeinen bei der Gültigkeit der ersten auch von der Gültigkeit der zweiten ausgegangen werden kann. Für eine Anwendung der in dieser Arbeit abgeleiteten Lösung für die Ionenflüsse im Film in einem Programm, das Film- und Kornkinetik berücksichtigt, müßte für höhere Lösungskonzentrationen diese Annahme aber von Fall zu Fall überprüft werden.

Zusätzlich zu der Nernst-Planck-Gleichung müssen an jedem Punkt innerhalb des Films folgende Nebenbedingungen erfüllt sein:

- Die Elektroneutralität:

$$\sum_{i=1}^n z_i c_i + \sum_{j=1}^m z_j c_j = 0 \quad [3.9]$$

- kein elektrischer Stromfluß:

$$\sum_{i=1}^n z_i J_i + \sum_{j=1}^m z_j J_j = 0 \quad [3.10]$$

Unter der Annahme quasistationärer Bedingungen ist aber eine dieser beiden Nebenbedingungen redundant und liefert keine zusätzliche Gleichung zur Lösung des Problems. Desweiteren ist die Annahme der Elektroneutralität bei Auftreten eines elektrischen Potentials nicht hundertprozentig erfüllt. Wie eine Abschätzung der Abweichungen für den Fall der Filmkinetik zeigt, sind diese aber so gering, daß sie selbst für stark verdünnte Lösungen nicht berücksichtigt werden müssen [5],[26]. Eine Stoffbilanz über ein differentielles Raumelement innerhalb des ruhenden, planaren Films liefert somit:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{\partial J_i}{\partial \zeta} = 0 \quad [3.11]$$

Die zeitliche Ableitung wird für quasistationäre Bedingungen zu null und die partiellen Differentiale $\partial \zeta$ können durch totale Differentiale $d\zeta$ ersetzt werden.

$$\frac{dJ_i}{d\zeta} = 0 \quad i = 1..n \quad [3.12]$$

und entsprechend für die Coionen

$$\frac{dJ_j}{d\zeta} = 0 \quad j = 1..m \quad [3.13]$$

Zusammen mit dem Ausschluß der Coionen aus dem Korn ($J_i(0) = 0$), ergibt sich aus Gleichung 3.13, daß der Coionenfluß innerhalb des gesamten Films null sein muß.

$$J_j = 0 \quad j = 1..m \quad [3.14]$$

Und damit gilt auch für die Summe der Äquivalentflüsse der Coionen:

$$\sum_{j=1}^m z_j J_j = 0 \quad [3.15]$$

3.2.1 Elimination des elektrischen Potentials

Der erste Schritt bei der Lösung der Nernst-Planck-Gleichung ist die Elimination des elektrischen Potentials aus Gleichung 3.1. Mit Hilfe der Gleichungen 3.2 und 3.15, läßt sich das elektrische Potential über die Coionenkonzentrationen und deren Gradienten ausdrücken.

$$\frac{d\phi}{d\zeta} = - \frac{R T}{F} \frac{\sum_{j=1}^m z_j \frac{dc_j}{d\zeta}}{\sum_{j=1}^m z_j^2 c_j} \quad [3.16]$$

Wie aus Gleichung 3.16 zu ersehen ist, kommen die Diffusionskoeffizienten der Coionen darin nicht mehr vor. Nur die Wertigkeit der Coionen hat danach einen Einfluß auf den Verlauf des elektrischen Potentials und damit auf die Austauschgeschwindigkeit. Coionen gleicher Wertigkeit können daher als eine einzige Art von Spezies angesehen werden. Gleichung 3.16 ist nicht die einzige denkbare Beziehung zur Elimination des elektrischen Potentials aus der Gleichung 3.1. Auch eine Beziehung, die nur auf dem Konzentrationsverlauf eines Coions aufbaut, oder durch eine andere Verknüpfung als Gleichung 3.15 entstanden ist, wäre denkbar. Gleichung 3.16 wurde ausgewählt, da sie den Einfluß aller Coionen berücksichtigt. Zur Abkürzung der Schreibweise wird an dieser Stelle die Größe c_g für die Summe der Äquivalentkonzentrationen der ruhenden Coionen eingeführt.

$$c_g \equiv \omega \sum_{j=1}^m z_j c_j \quad \text{Kationen: } \omega = +1, \quad \text{Anionen: } \omega = -1 \quad [3.17]$$

Wie sich aus Gleichung 3.14 erkennen läßt, ist für den in diesem Kapitel behandelten Fall des reinen Stoffübergangs ohne chemische Reaktion im Film der Fluß aller Coionen gleich null. Dies bedeutet, daß alle Coionen ruhen und in die Berechnung von c_g eingehen. Der Wert von c_g ist daher identisch mit dem Wert der Gesamtäquivalentkonzentration c_{ges} . Für die in Kapitel 4 zu behandelnden Systeme mit chemischer Reaktion, muß aber streng zwischen c_g und c_{ges} unterschieden werden.

Das Einsetzen von c_g und die Definition einer mittleren Coionenwertigkeit im Falle mehrerer Coionen mit unterschiedlicher Wertigkeit

$$z_Y \equiv \frac{\sum_{j=1}^m z_j^2 c_j}{\sum_{j=1}^m z_j c_j} = \sum_{j=1}^m z_j x_j \quad [3.18]$$

verkürzt Gleichung 3.16 auf die Form:

$$\frac{d\phi}{d\zeta} = - \frac{RT}{z_Y F} \frac{1}{c_g} \frac{dc_g}{d\zeta} \quad [3.19]$$

Die in Gleichung 3.18 auftretenden Äquivalentanteile x_j sind wie folgt definiert:

$$x_j = \omega \frac{z_j c_j}{c_{ges}} \quad [3.20]$$

Entsprechend gilt für die Definition der Äquivalentanteile der Gegenionen.

$$x_l = \omega \frac{z_l c_l}{c_{ges}} \quad [3.21]$$

Aufgrund der Nichtlinearität der Flußgleichungen ist die Verwendung einer mittleren Coionenwertigkeit mathematisch nicht exakt. Die Fehler, die durch diese Näherung verursacht werden, sind aber gering, da der Einfluß der Coionenwertigkeit auf die Filmkinetik insgesamt nur schwach ausgeprägt ist⁵.

Einsetzen von Gleichung 3.19 in Gleichung 3.1 ergibt die gesuchte Form der Nernst-Planck-Gleichung, aus der die Abhängigkeit vom elektrischen Potential eliminiert wurde.

$$J_i = - D_i \left[\frac{dc_i}{d\zeta} + n_i \frac{c_i}{c_g} \frac{dc_g}{d\zeta} \right] \quad [3.22]$$

mit dem Wertigkeitsverhältnis:

$$n_i \equiv - \frac{z_i}{z_Y} \quad [3.23]$$

Da die Wertigkeiten z_i und z_Y vorzeichenbehaftet sind und Gegen- und Coionen entgegengesetzte Ladungen tragen, wird der Quotient n_i durch das vorangestellte Minuszeichen stets positiv.

Abgesehen von der Definition einer mittleren Coionenwertigkeit, folgt die Ableitung bis zu diesem Punkt der klassischen Vorgehensweise bei den Lösungen von Schlögl und Kataoka. Für den in diesen Lösungen behandelten binären Fall, läßt sich durch Verknüpfung von Gleichung 3.22 mit der Beziehung $z_A J_A + z_B J_B = 0$ (aus den Gln. 3.10 u. 3.15) und anschließende Integration ein Ausdruck für die Ionenflüsse gewinnen. Für den allgemeinen Fall des Mehrkomponentensystems ist diese einfache Vorgehensweise nicht mehr möglich. Die Ne-

⁵ siehe Beispiele 2 und 3 in Kapitel 3.5.2

benbedingung 3.10 reicht nicht aus, um einen eindeutigen Zusammenhang zwischen den Ionenflüssen J_i zu ermitteln. Abweichend von den bisherigen Vorgehensweisen wird die Lösung von Gleichung 3.22 in dieser Arbeit erstmals nicht durch Trennung der Variablen und gewöhnliche Integration, sondern direkt durch Lösen einer Differentialgleichung gewonnen. Gleichung 3.22 stellt in der gegebenen Form allerdings noch keine zur Lösung des Problems geeignete Differentialgleichung dar. Aus mathematischer Sicht handelt es sich um eine inhomogene Differentialgleichung erster Ordnung, da J_i einen von null verschiedenen Wert besitzt. Mit der Annahme der Quasistationarität folgt, daß der Ionenfluß J_i konstant sein muß. Die Ableitung von Gleichung 3.22 liefert daher eine als Lösungsansatz besser geeignete homogene Differentialgleichung zweiter Ordnung:

$$\frac{dJ_i}{d\zeta} = -D_i \left[\frac{d^2 c_i}{d\zeta^2} + \frac{n_i}{c_g} \frac{dc_i}{d\zeta} \frac{dc_g}{d\zeta} + n_i \frac{c_i}{c_g} \left(\frac{d^2 c_g}{d\zeta^2} - \frac{1}{c_g} \left(\frac{dc_g}{d\zeta} \right)^2 \right) \right] = 0 \quad [3.24]$$

Diese Differentialgleichung ist der Ausgangspunkt für die weiteren Ableitungen, wobei zwischen Systemen mit Gegenionen gleicher Wertigkeit und dem allgemeineren Fall von Systemen mit beliebig geladenen Gegenionen unterschieden werden muß.

3.2.2 Lösung für Gegenionen mit gleicher Wertigkeit

Besitzen alle Gegenionen die gleiche Wertigkeit und folglich auch das gleiche Wertigkeitsverhältnis n_i , läßt sich eine exakte Lösung von Gleichung 3.24 ermitteln. Ausschreiben von Gleichung 3.24 für alle Gegenionen und anschließende Summation ergibt:

$$\sum_{i=1}^n \frac{d^2 c_i}{d\zeta^2} + \frac{1}{c_g} \frac{dc_g}{d\zeta} \sum_{i=1}^n n_i \frac{dc_i}{d\zeta} + \frac{1}{c_g} \frac{d^2 c_g}{d\zeta^2} \sum_{i=1}^n n_i c_i - \frac{1}{c_g^2} \left(\frac{dc_g}{d\zeta} \right)^2 \sum_{i=1}^n n_i c_i = 0 \quad [3.25]$$

Aus der Definition von c_g in Gleichung 3.17 und den ersten beiden Ableitungen dieser Definition, folgen unter Benutzung der Elektroneutralitätsbedingung die Beziehungen:

$$\omega \sum_{i=1}^n z_i c_i = c_g ; \quad \omega \sum_{i=1}^n z_i \frac{dc_i}{d\zeta} = \frac{dc_g}{d\zeta} \quad \text{und} \quad \omega \sum_{i=1}^n z_i \frac{d^2 c_i}{d\zeta^2} = \frac{d^2 c_g}{d\zeta^2} \quad [3.26]$$

und damit nach Einsetzen in Gleichung 3.25, Verwendung der Definition von n_i und Kürzen:

$$\omega \sum_{i=1}^n \frac{d^2 c_i}{d\zeta^2} + \frac{1}{z_Y} \frac{d^2 c_g}{d\zeta^2} = 0 \quad [3.27]$$

Für Systeme mit Gegenionen gleicher Wertigkeit ergibt sich nach Erweitern mit z_i und erneutem Gebrauch der letzten Beziehung von Gleichung 3.26 schließlich die einfache Bedingung.

$$\frac{d^2 c_g}{d\zeta^2} = 0 \quad [3.28]$$

Gleichung 3.28 veranschaulicht, daß für Systeme in denen alle Gegenionen die gleiche Wertigkeit besitzen, c_g und damit auch die Gesamtäquivalentkonzentration einer linearen Veränderung innerhalb des Films unterliegen.

$$c_g = m_g \zeta + b \quad [3.29]$$

mit der Steigung:

$$\frac{dc_g}{d\zeta} = m_g = \text{konst} \quad [3.30]$$

Wegen dieses linearen Zusammenhangs lassen sich die erste und zweite Ableitung von c_i nach ζ in Ableitungen nach c_g umschreiben.

$$\frac{dc_i}{d\zeta} = m_g \frac{dc_i}{dc_g}; \quad \frac{d^2 c_i}{d\zeta^2} = m_g^2 \frac{d^2 c_i}{dc_g^2} \quad [3.31]$$

Die Kombination der Gleichungen 3.24, 3.28, 3.30 und 3.31 liefert eine Differentialgleichung zwischen c_i und c_g :

$$\frac{d^2 c_i}{dc_g^2} m_g^2 + \frac{n_i}{c_g} \frac{dc_i}{dc_g} m_g^2 - \frac{n_i c_i}{c_g^2} m_g^2 = 0 \quad [3.32]$$

Nach Division durch m_g^2 ergibt sich hieraus eine Differentialgleichung, die als Eulersche Differentialgleichung bekannt ist. Ihre allgemeine Lösung lautet (siehe Anhang 1):

$$c_i = a_i' c_g + b_i' c_g^{-P} \quad \text{mit } P = n_i \quad [3.33]$$

Wird auch die linke Seite dieser Gleichung in Äquivalenten ausgedrückt:

$$z_i c_i = a_i c_g + b_i c_g^{-P} \quad \text{mit } P = n_i \quad [3.34]$$

ergeben sich die beiden Parameter a_i und b_i wie folgt aus den Randbedingungen für die Konzentrationen. Für die Grenze zwischen Film und freier Lösung gilt:

$$z_i c_i^b = a_i c_g^b + b_i (c_g^b)^{-P} \quad [3.35]$$

und am Kornrand:

$$z_i c_i^s = a_i c_g^s + b_i (c_g^s)^{-P} \quad [3.36]$$

Zur Bestimmung der beiden Parameter stehen also zwei Bedingungen zur Verfügung. Die resultierenden Gleichungen sind:

$$a_i = \frac{1}{c_g^b} \left(z_i c_i^b - b_i (c_g^b)^{-P} \right) \quad [3.37]$$

$$b_i = \frac{\frac{z_i c_i^s}{c_g^s} - \frac{z_i c_i^b}{c_g^b}}{(c_g^s)^{-P-1} - (c_g^b)^{-P-1}} = \omega \frac{x_i^s - x_i^b}{(c_g^s)^{-P-1} - (c_g^b)^{-P-1}} \quad [3.38]$$

Die wichtigsten für die eigentliche Berechnung benötigten Gleichungen der Ableitung werden durch eine Umrahmung hervorgehoben. Für die Anwendung der neuartigen Lösung sind nur die so gekennzeichneten Beziehungen erforderlich.

Der zweite Ausdruck für den Parameter b_i setzt dabei die Beziehung $c_g = c_{g,es}$ voraus. Diese Beziehung ist bei Abwesenheit chemischer Reaktionen erfüllt. Für die Berechnung von b_i bei Austauschvorgängen mit chemischer Reaktion darf aber nur der erste Ausdruck von Gleichung 3.38 benutzt werden. Aus der Summation der Parameter a_i und b_i für alle Gegenionen ergeben sich zwei zusätzliche Bedingungen, die als Berechnungskontrolle dienen können.

$$\sum_{i=1}^n a_i = \omega \quad [3.39]$$

$$\sum_{i=1}^n b_i = 0 \quad [3.40]$$

In der Bestimmungsgleichung für den Parameter b_i (3.38), wurde die Gesamtionenäquivalentkonzentration am Kornrand c_g^b verwendet. Diese Konzentration ist jedoch an dieser Stelle der Ableitung noch unbekannt. Für Systeme mit Gegenionen gleicher Wertigkeit, erhält man aus den Beladungen zusammen mit den Gleichgewichtsbeziehungen aber die Werte der Molenbrüche der Gegenionen am Kornrand. Mit Hilfe dieser Molenbrüche und der Nebenbedingung 3.10 läßt sich der gesuchte Ausdruck für die Gesamtionenäquivalentkonzentration ermitteln. Die Ableitung hierzu beginnt mit einer weiteren möglichen Form der Nernst-Planck Gleichung, wie sie aus Gleichung 3.22 durch Ausklammern von $dc_g/d\zeta$ entsteht.

$$J_i = -D_i \frac{dc_g}{d\zeta} \left[\frac{dc_i}{dc_g} + n_i \frac{c_i}{c_g} \right] \quad [3.41]$$

Wird der Gradient $\frac{dc_i}{dc_g}$ aus Gleichung 3.34 ermittelt

$$\frac{dc_i}{dc_g} = \frac{1}{z_i} \left[a_i - P b_i c_g^{-P-1} \right] \quad [3.42]$$

und zusammen mit Gleichung 3.34 in Gleichung 3.41 eingesetzt, folgt für den Fluß:

$$J_i = -\frac{D_i}{z_i} \frac{dc_g}{d\zeta} [(a_i - P b_i c_g^{-P-1}) + n_i (a_i + b_i c_g^{-P-1})] \quad [3.43]$$

Für Systeme mit Gegenionen gleicher Wertigkeit vereinfacht sich Gleichung 3.43 aufgrund von $P = n_i$ zu folgender Gleichung:

$$J_i = -\frac{D_i}{z_i} \frac{dc_g}{d\zeta} (n_i + 1) a_i \quad [3.44]$$

Werden hieraus durch Multiplikation mit z_i die Äquivalentflüsse gebildet und über alle Gegenionen aufsummiert, ergibt sich unter Berücksichtigung der Nebenbedingung 3.10:

$$\sum_{i=1}^n D_i a_i = 0 \quad [3.45]$$

Im ersten Schritt wird nun der Parameter a_i durch seine Definition 3.37 ersetzt.

$$\sum_{i=1}^n D_i (\omega x_i^b - b_i (c_g^b)^{-P-1}) = 0 \quad [3.46]$$

In einem zweiten Schritt wird auch der Parameter b_i substituiert und anschließend die Summe aufgespalten.

$$\sum_{i=1}^n D_i \omega x_i^b = (c_g^b)^{-P-1} \sum_{i=1}^n \frac{D_i \omega (x_i^s - x_i^b)}{(c_g^s)^{-P-1} - (c_g^b)^{-P-1}} \quad [3.47]$$

In Systemen ohne chemische Reaktion treten in den Summationstermen nur Gegenionen auf, d.h. der Wert für ω ist für alle Summanden gleich und kann durch Division aus Gleichung 3.47 eliminiert werden. Die Multiplikation mit dem Nenner der rechten Seite liefert einen Ausdruck, in dem auf beiden Seiten der Term $(c_g^b)^{-P-1} \sum_{i=1}^n D_i x_i^b$ auftritt.

$$[(c_g^s)^{-P-1} - (c_g^b)^{-P-1}] \sum_{i=1}^n D_i x_i^b = (c_g^b)^{-P-1} \sum_{i=1}^n D_i (x_i^s - x_i^b) \quad [3.48]$$

Durch Ausmultiplizieren und Subtraktion dieses Terms vereinfacht sich Gleichung 3.48 weiter zu:

$$(c_g^s)^{-P-1} \sum_{i=1}^n D_i x_i^b = (c_g^b)^{-P-1} \sum_{i=1}^n D_i x_i^s \quad [3.49]$$

und schließlich erhält man nach Trennung der Variablen c_g und x_i :

$$\left(\frac{c_g^s}{c_g^b} \right)^{P+1} = \frac{\sum_{i=1}^n D_i x_i^b}{\sum_{i=1}^n D_i x_i^s} \quad [3.50]$$

Gleichung 3.50 ist die Lösung für das im vorhergehenden Abschnitt noch verbliebene Problem der unbekanntes Gesamtäquivalentkonzentration am Kornrand. Damit sind alle Parameter für den über Gleichung 3.34 beschriebenen Zusammenhang zwischen c_i und c_g eindeutig bestimmt. Der letzte Schritt zur Bestimmung eines Ausdrucks für die Flüsse der Gegenionen im Film ist die Integration von Gleichung 3.41 zwischen den Grenzen:

$$\begin{aligned} \zeta = 0, & & c_g = c_g^s \\ \zeta = \delta, & & c_g = c_g^b \end{aligned}$$

$$J_i \int_0^\delta d\zeta = - \frac{D_i}{z_i} (n_i + 1) a_i \int_{c_g^s}^{c_g^b} dc_g \quad [3.51]$$

Mit dem Ergebnis der Integration ist das erste Teilziel der Aufgabe, einen allgemeinen Ausdruck für die Flüsse der Ionen im Film zu bestimmen, erreicht.

$$J_i \delta = D_i (n_i + 1) \frac{a_i}{z_i} (c_g^s - c_g^b) \quad [3.52]$$

Die Vorgehensweise bei einer konkreten Berechnung der Flüsse in Systemen mit Gegenionen gleicher Wertigkeit, läßt sich wie folgt zusammenfassend beschreiben:

1. Berechnung der Molenbrüche der Gegenionen am Kornrand mit Hilfe des Austauschgleichgewichts ⁶.
2. Berechnung der Gesamtäquivalentkonzentration am Kornrand c_g^b über Gleichung 3.50.
3. Berechnung der Parameter a_i und b_i für alle Gegenionen über die Gleichungen 3.37 und 3.38.
4. Berechnung der Ionenflüsse über Gleichung 3.52

⁶ Hierbei wird davon ausgegangen, daß für Gegenionen gleicher Wertigkeit das Austauschgleichgewicht keine Funktion der Gesamtkonzentration in der Lösung ist. Trifft diese Annahme nicht zu, muß auch für diese Systeme das in Kapitel 3.2.3 beschriebene Berechnungsschema angewandt werden.

3.2.3 Näherungslösung für Gegenionen mit unterschiedlicher Wertigkeit

Für den Fall von Gegenionen mit unterschiedlicher Wertigkeit ist das Profil der Gesamtäquivalentkonzentration über den Film im allgemeinen nichtlinear. Eine Lösung der Differentialgleichung 3.24 in der beschriebenen Weise ist daher nicht mehr möglich. Trotzdem läßt sich die von Kataoka [30] für den binären Austausch von Gegenionen unterschiedlicher Wertigkeit gefundene Lösung in einer Weise darstellen, die von der Form her Gleichung 3.34 entspricht:

$$z_i c_i = a_i c_g + b_i c_g^{-P} \quad [3.53]$$

Dieses Ergebnis ist zunächst überraschend, da wie bereits erwähnt, die zur Ableitung von Gleichung 3.34 notwendige Bedingung des linearen Profils der Gesamtäquivalentkonzentration im Fall von Gegenionen unterschiedlicher Wertigkeit nicht mehr erfüllt ist. Der Unterschied zwischen den Gleichungen 3.34 und 3.53 besteht in der Beziehung für den Exponenten P. Wie aus Gleichung 3.53 ersichtlich, ist der Wert des Exponenten für die Profile aller Gegenionen des Systems gleich. Dies zeigt bereits, daß P im allgemeinen Fall nicht mehr einfach dem Wertigkeitsverhältnis n_i entsprechen kann, da n_i für Gegenionen unterschiedlicher Wertigkeit verschiedene Werte annimmt. In der Lösung des allgemeinen binären Austauschs ist P vielmehr ein komplizierterer Ausdruck, in dem die Wertigkeitsverhältnisse und die Diffusionskoeffizienten beider Gegenionen enthalten sind [30].

$$P = \frac{n_A D_A - n_B D_B}{D_A - D_B} \quad [3.54]$$

Im allgemeinen Fall von Mehrkomponentensystemen ist Gleichung 3.53 leider nur noch eine gute Näherung für den Verlauf der Gegenionenprofile im Film. Wie ein späterer Vergleich mit der numerischen Lösung zeigen wird, sind die Abweichungen aber nur gering und können normalerweise vernachlässigt werden⁷.

Ein zusätzliches Problem ist der noch unbekannte Ausdruck für den Exponenten P. Da im allgemeinen $P \neq n_i$ ist, muß die Ableitung für Gegenionen unterschiedlicher Wertigkeit von Gleichung 3.43 an neu durchgeführt werden. Einsetzen der Gleichung 3.34 und ihrer Ableitung 3.42 in die Nernst-Planck Gleichung ergab dort:

$$J_i = -\frac{D_i}{z_i} \frac{dc_g}{d\xi} \left[(a_i - P b_i c_g^{-P-1}) + n_i (a_i + b_i c_g^{-P-1}) \right] \quad [3.43]$$

Bildung der Äquivalentflüsse durch Multiplikation mit z_i und Aufsummieren für alle Gegenionen unter Berücksichtigung der Nebenbedingung 3.10 ergibt in diesem Fall:

$$\sum_{i=1}^n D_i (a_i - P b_i c_g^{-P-1}) + \sum_{i=1}^n n_i D_i (a_i + b_i c_g^{-P-1}) = 0 \quad [3.55]$$

⁷ siehe Kapitel 3.5.2

Gleichung 3.55 läßt sich in Terme ohne c_g und solche mit c_g aufspalten:

$$\left(\sum_{i=1}^n D_i a_i + \sum_{i=1}^n n_i D_i a_i \right) + \left(\sum_{i=1}^n n_i b_i D_i - P \sum_{i=1}^n b_i D_i \right) c_g^{-P-1} = 0 \quad [3.56]$$

Diese Beziehung ist an jeder Stelle des Films gültig und daher unabhängig von c_g . Die einzige Möglichkeit diese Bedingung zu erfüllen ist, daß die beiden Ausdrücke in Klammern jeweils für sich null ergeben. Werden die beiden Summen des ersten Terms zusammengefaßt und gleich null gesetzt ergibt sich die Bedingung:

$$\sum_{i=1}^n (1 + n_i) D_i a_i = 0 \quad [3.57]$$

Der Größe D_i in Gleichung 3.45 entspricht also im Fall von Gegenionen unterschiedlicher Wertigkeit der Ausdruck $(1 + n_i) D_i$. Damit ergibt sich für die Beziehung der Gesamtcationenäquivalentkonzentration am Kornrand analog zu Gleichung 3.50:

$$\left(\frac{c_g^s}{c_g^b} \right)^{P+1} = \frac{\sum_{i=1}^n (1 + n_i) D_i x_i^b}{\sum_{i=1}^n (1 + n_i) D_i x_i^s} \quad [3.58]$$

Wird die Konzentration c_i in Gleichung 3.41 nicht mit Hilfe von Gleichung 3.34 substituiert, läßt sich ein über den gesamten Film gültiger Zusammenhang für den Verlauf der Gesamtcationenäquivalentkonzentration über den Film bestimmen (s. Anhang 2):

$$\left(\frac{c_g}{c_g^b} \right)^P = \frac{\sum_{i=1}^n z_i (1 + n_i) D_i c_i^b}{\sum_{i=1}^n z_i (1 + n_i) D_i c_i} \quad [3.59]$$

In Gleichung 3.59 wurde zusätzlich eine Schreibweise der Beziehung für c_g gewählt, in der die Äquivalentanteile x_i durch die Konzentrationen c_i ersetzt sind. Der Exponent des Terms auf der linken Seite der Gleichung erniedrigt sich dadurch um den Wert eins.

Für die Berechnung der Gesamtcationenäquivalentkonzentration am Kornrand benötigt man aber noch einen allgemeinen Ausdruck für den Exponenten P. Die Lösung dieses Problems beginnt wiederum mit Gleichung 3.56. Aus der Bedingung, daß der zweite Ausdruck in Klammern null sein muß, folgt:

$$\sum_{i=1}^n n_i b_i D_i - P \sum_{i=1}^n b_i D_i = 0 \quad [3.60]$$

Auflösen nach P und Substitution des Parameters b_i mit seiner Definition 3.38 ergibt unmittelbar den gesuchten Zusammenhang:

$$P = \frac{\sum_{i=1}^n n_i D_i (x_i^s - x_i^b)}{\sum_{i=1}^n D_i (x_i^s - x_i^b)} \quad [3.61]$$

Mit Hilfe von Gleichung 3.61 können die Abhängigkeiten von P für die drei Fälle

- Gegenionen gleicher Wertigkeit
- binäres System mit Gegenionen unterschiedlicher Wertigkeit
- Mehrkomponentensystem mit Gegenionen unterschiedlicher Wertigkeit

näher betrachtet werden. Im ersten Fall entspricht P einfach n_i , also dem mit -1 multiplizierten Verhältnis der Wertigkeit der Gegenionen zu der der Coionen⁸. P ist unabhängig von den weiteren Eigenschaften der Ionen, so daß Werte von P für ganze Klassen von möglichen Austauschvorgängen angegeben werden können. Für ein binäres System mit Gegenionen unterschiedlicher Wertigkeit kommt der individuelle Einfluß der Diffusionskoeffizienten hinzu (siehe Gl.3.54). P kann für verschiedene Gegenionpaarungen stark unterschiedliche Werte annehmen. Für die Paarungen Ca^{2+}/Na^+ und Ca^{2+}/H^+ ergeben sich zum Beispiel mit $z_y = -1$ Werte um 6 bzw. 0.8. Die Betrachtung des dritten Falls, also eines Mehrkomponentensystems mit Gegenionen unterschiedlicher Wertigkeit zeigt eine weitere Abhängigkeit (Gl. 3.61). In diesem Fall ist P zusätzlich von den Randbedingungen, d.h. den Gegenionen-äquivalentanteilen an der Grenze zum Kornrand und zur freien Lösung abhängig. Daraus folgt, daß sich P im zeitlichen Verlauf des Austauschvorgangs ändert und für jeden Zeitschritt neu berechnet werden muß. Der Exponent P ist in diesem Fall, genauso wie a_i und b_i , ein zeitabhängiger Parameter. Für einen festen Zeitpunkt, für den die quasistationäre Betrachtung gilt, sind diese Parameter aber über den Film konstant und keine Funktionen von ζ bzw. c_g .

Bei der Berechnung des Exponenten und der Gesamtäquivalentkonzentration kommt eine weiteres grundsätzliches Problem hinzu, das in Systemen mit Gegenionen unterschiedlicher Wertigkeit auftritt. Außer für einige Spezialfälle (vollständige Beladung mit einer Ionensorte) sind in solchen Systemen weder die Konzentrationen noch die Molenbrüche der Gegenionen über die Gleichgewichtsbeziehung und die Beladungen bestimmt. Der Grund ist, daß für Gegenionen unterschiedlicher Wertigkeiten die Gleichgewichtslage von der Gesamtäquivalentkonzentration abhängt. Diese Gesamtäquivalentkonzentration am Kornrand soll aber gerade über die Molenbrüche bestimmt werden. In der Regel ist also an dieser Stelle eine

⁸ Da die Wertigkeiten von Gegenionen und Coionen entgegengesetzte Vorzeichen tragen, wird n_i durch die Multiplikation zu einer positiven Größe.

iterative Bestimmung von P , c_g^s und der x_i nötig. Als Startwert für die Gesamtäquivalentkonzentration dient ihr Wert in der freien Lösung.

Der letzte Schritt zur Bestimmung der Flußgleichung ist dann genauso wie im vorhergehenden Abschnitt eine Integration. Im Fall von Gegenionen unterschiedlicher Wertigkeiten, muß diese jedoch für Gleichung 3.43 anstatt Gleichung 3.44 erfolgen.

$$\int_{\delta}^0 J_i d\zeta = -\frac{D_i}{z_i} \int_{c_g^b}^{c_g^s} [(n_i+1)a_i + (n_i-P)b_i c_g^{-P-1}] dc_g \quad [3.62]$$

Durchführen dieser Integration ergibt:

$$J_i \delta = (n_i+1) \frac{D_i}{\delta} \frac{a_i}{z_i} (c_g^s - c_g^b) - \frac{D_i}{\delta} \frac{(n_i-P)}{P} \frac{b_i}{z_i} ((c_g^s)^{-P} - (c_g^b)^{-P}) \quad [3.63]$$

Ein gleichwertiger Ausdruck für den Ionenfluß läßt sich durch Einsetzen von Gleichung 3.42 in Gleichung 3.22 und anschließende Integration gewinnen:

$$J_i = \frac{D_i}{\delta} (c_i^s - c_i^b) + \frac{D_i}{\delta} n_i \frac{a_i}{z_i} (c_g^s - c_g^b) - \frac{D_i}{\delta} \frac{n_i}{P} \frac{b_i}{z_i} ((c_g^s)^{-P} - (c_g^b)^{-P}) \quad [3.64]$$

Schließlich ist eine weitere Vereinfachung von Gleichung 3.63 möglich. Die Multiplikation von Gleichung 3.34 mit $(\frac{n_i}{P} - 1)$ liefert:

$$\left(\frac{n_i}{P} - 1\right) z_i c_i = \left(\frac{n_i}{P} - 1\right) a_i c_g + \left(\frac{n_i}{P} - 1\right) b_i c_g^{-P} \quad [3.65]$$

und nach Umformen:

$$\left(\frac{n_i}{P} - 1\right) \frac{b_i}{z_i} c_g^{-P} = \left(\frac{n_i}{P} - 1\right) c_i - \left(\frac{n_i}{P} - 1\right) \frac{a_i}{z_i} c_g \quad [3.66]$$

Wird diese Beziehung für $c_g = c_g^s$ und $c_g = c_g^b$ formuliert und in Gleichung 3.63 eingesetzt, ergibt sich folgende Form der Flußgleichung:

$$J_i = \frac{D_i}{\delta} \left(1 - \frac{n_i}{P}\right) (c_i^s - c_i^b) + \frac{D_i}{\delta} n_i \left(1 + \frac{1}{P}\right) \frac{a_i}{z_i} (c_g^s - c_g^b) \quad [3.67]$$

Gleichung 3.67 ist das gesuchte Ergebnis für die Flüsse der Ionen durch den Film. Wie sich leicht erkennen läßt, ist Gleichung 3.52 für den Spezialfall $P = n_i$ darin enthalten. Die gefundene Beziehung zeigt die Abhängigkeit des Ionenflusses einer Komponente i von dem treibenden Konzentrationsgefälle der Komponente selbst sowie zusätzlich auch noch von der Differenz der Gesamtionenäquivalentkonzentrationen zwischen Kornrand und freier Lösung. Wie sich an Gleichung 3.19 erkennen läßt, hängt diese Differenz eng mit der elektrischen Potentialdifferenz im Film zusammen. Die Aussage, daß der erste Term deshalb die Abhängigkeit vom chemischen Potential und der zweite Term die Abhängigkeit vom elektrischen Potential beschreibt, ist aber nicht korrekt, weil über die Parameter a_i und P eine

Kopplung der beiden Terme auftritt. Dies ist aus der Tatsache zu erkennen, daß für Gegenionen gleicher Wertigkeit der erste Term vollständig verschwindet.

Die Berechnung der Flüsse für den Fall von Gegenionen unterschiedlicher Wertigkeit ist etwas aufwendiger und verläuft nach dem in der folgenden Liste zusammengefassten Schema.

1. Annahme eines Startwerts für die Gesamtionenäquivalentkonzentration am Kornrand. Wenn kein besserer Startwert bekannt ist, wie z.B. das Ergebnis eines vorhergehenden Zeitschritts, gilt $c_{g,start}^s = c_g^b$.
2. Berechnung der Konzentrationen am Kornrand mit Hilfe von c_g^s und einer frei wählbaren Gleichgewichtsbeziehung.
3. Berechnung des Exponenten P und eines verbesserten Werts für c_g^s aus den Gleichungen 3.61 und 3.59. Liegt der Unterschied $c_{g,neu}^s - c_{g,alt}^s$ nicht innerhalb der gewählten Toleranzgrenze muß zu Schritt 2 zurückgesprungen werden.
4. Berechnung der Parameter a_i und b_i für alle Gegenionen über die Gleichungen 3.37 und 3.38.
5. Berechnung der Ionenflüsse über Gleichung 3.67.

3.2.4 Grenzfälle

Als erstes soll der Grenzfall ungeladener Spezies betrachtet werden. Für ungeladene Spezies, d.h. $z_i = 0$ wird auch das Wertigkeitsverhältnis n_i zu Null. Damit vereinfacht sich Gleichung 3.64 auf die bekannte Beziehung:

$$J_i = \frac{D_i}{\delta} (c_i^s - c_i^b) \quad [3.68]$$

die auf dem ersten Fickschen Gesetz und der Gültigkeit der Quasistationarität basiert. Hierbei ist anzumerken, daß die beiden Parameter a_i und b_i die Wertigkeit z_i enthalten (direkt oder über x_i) und folglich die Ausdrücke a_i/z_i und b_i/z_i auch für $z_i \rightarrow 0$ bestimmt bleiben.

Ein weiterer interessanter Grenzfall kann in Systemen mit mehr als zwei Gegenionen auftreten. Für bestimmte Kombinationen der Diffusionskoeffizienten und Gleichgewichtsparameter ist während des Austauschvorgangs ein Wechsel von einer anfänglichen Gesamtäquivalentkonzentrationserniedrigung zu einer Gesamtäquivalentkonzentrationserhöhung möglich. Folglich existiert ein Zeitpunkt, in dem die Gesamtäquivalentkonzentration am Kornrand gleich der Gesamtäquivalentkonzentration in der freien Lösung ist, obwohl sich das System noch nicht im Gleichgewicht befindet. In diesem Fall tritt in Gleichung 3.67 der unbestimmte Ausdruck $\frac{a_i}{z_i} (c_g^s - c_g^b)$ auf. Für $c_g^s \rightarrow c_g^b$ geht der Wert der beiden Parameter a_i und b_i gegen unendlich. Bei dem unbestimmten Ausdruck handelt es sich also um den Typ $\infty \cdot 0$. Die Anwendung der de L'Hospital'schen Regel ergibt für den unbestimmten Ausdruck einen definierten Grenzwert (Anhang 3).

$$\lim_{c_g^s \rightarrow c_g^b} \left[\frac{a_i}{z_i} (c_g^s - c_g^b) \right] = \frac{c_i^s - c_i^b}{P + 1} \quad [3.69]$$

Wird dieser Grenzwert in Gleichung 3.67 eingesetzt, ergibt sich wiederum die einfache Flußgleichung 3.68.

3.3 Vergleich mit den Lösungen bekannter Systeme

3.3.1 Binäre Systeme mit Gegenionen gleicher Wertigkeit

Zur Diskussion von binären Systemen mit Gegenionen gleicher Wertigkeit, soll als erstes die zuvor abgeleitete Lösung der Nernst-Planck-Gleichung mit der von Schlögl und Helfferich verglichen werden. Deren Lösung gilt für den Spezialfall des binären Austauschs einwertiger Ionen unter den zusätzlichen Annahmen konstanter Lösungskonzentrationen $c_A^b = 0$, $c_B^b = c_0 = c_g^b$ und eines unselektiven Austauschers. Als Beziehung zwischen den Konzentrationen der Gegenionen A und B an jeder Stelle im Film findet sich für diesen Fall [20]:

$$(D_A c_A + D_B c_B)(c_A + c_B) = D_B c_0^2 \quad [3.70]$$

Der Zusammenhang zwischen den Konzentrationen der Gegenionen und der Gesamtäquivalentkonzentration wird in der allgemeinen Lösung dieser Arbeit durch Gleichung 3.59 beschrieben. Für den betrachteten Spezialfall entspricht die Gesamtäquivalentkonzentration der Konzentration des Coions. Für die in Gleichung 3.59 auftretenden Konzentrationen und Parameter gilt also:

$$\begin{aligned} c_g^b &= c_0, & c_g &= c_Y \\ n_A &= z_A/z_Y = 1, & n_B &= 1 \\ P &= 1 \end{aligned}$$

Damit ergibt sich die aus Gleichung 3.59 folgende Beziehung:

$$\frac{c_g}{c_0} = \frac{D_B c_0}{D_A c_A + D_B c_B} \quad [3.71]$$

die unter Verwendung von $c_g = c_A + c_B$ direkt in Gleichung 3.70 übergeht.

Für den Fluß der Komponente B ermittelten Schlögl und Helfferich:

$$J_B = - \frac{2D_A D_B c_0}{(D_B - D_A)\delta} \left[\frac{c_A^s}{c_0} + \frac{c_B^s}{c_0} - 1 \right] \quad [3.72]$$

oder umgeschrieben:

$$J_B = - \frac{2D_A D_B}{(D_B - D_A)\delta} [c_Y^s - c_0] \quad [3.73]$$

Im Vergleich hierzu erhält Gleichung 3.52 für das betrachtete System die Form:

$$J_B = \frac{2D_B}{\delta} \frac{a_B}{z_B} (c_g^s - c_0) \quad [3.74]$$

Aus den Gleichungen 3.39 und 3.45 folgt für den Parameter a_B :

$$D_A(\omega - a_B) + D_B a_B = 0 \quad [3.75]$$

und damit:

$$a_B = - \frac{\omega D_A}{D_B - D_A} \quad [3.76]$$

Für einwertige Ionen entspricht der Wert von ω gerade der Wertigkeit. Einsetzen von Gleichung 3.76 in Gleichung 3.74 liefert somit einen Ausdruck für den Ionenfluß, der in völliger Übereinstimmung mit der Lösung von Schlögl und Helfferich steht.

3.3.2 Binäre Systeme mit Gegenionen unterschiedlicher Wertigkeit

Für binäre Systeme mit Gegenionen unterschiedlicher Wertigkeit wurde 1967 ein allgemeiner Ausdruck für den Fluß eines Gegenions von Kataoka und Sato [30] sowie unabhängig davon auch von Turner und Snowdon [29] veröffentlicht. Für den folgenden Vergleich wird die Veröffentlichung von Kataoka und Sato herangezogen, ohne damit eine Wertung verbinden zu wollen.

Der Ansatz geht davon aus, daß in der freien Lösung die konstanten Konzentrationen $c_A^b = 0$ und $z_B c_B^b = c_0$ vorliegen. Für den Zusammenhang zwischen den Konzentrationen der Gegenionen A und B über den Film findet Kataoka die Beziehung:

$$\left[z_B c_B + \frac{D_A(n_A + 1)}{D_B(n_B + 1)} z_A c_A \right]^S (z_B c_B + z_A c_A) = c_0^{1+S} \quad [3.77]$$

$$\text{mit } S = \frac{D_A - D_B}{n_A D_A - n_B D_B} \quad [3.78]$$

In der eigenen allgemeinen Lösung findet sich ein entsprechender Zusammenhang in Gleichung 3.59:

$$\left(\frac{c_g}{c_b} \right)^P = \frac{\sum_{i=1}^n (1 + n_i) D_i z_i c_i^b}{\sum_{i=1}^n (1 + n_i) D_i z_i c_i} \quad [3.79]$$

Den Ausdruck für den Exponenten P liefert Gleichung 3.61:

$$P = \frac{n_A b_A D_A + n_B b_B D_B}{b_A D_A + b_B D_B} \quad [3.80]$$

wobei für den binären Fall mit Gleichung 3.39 zusätzlich gilt:

$$b_B = -b_A \quad [3.81]$$

Mit Hilfe dieser Beziehung vereinfacht sich Gleichung 3.80 zu:

$$P = \frac{n_A D_A - n_B D_B}{D_A - D_B} = \frac{1}{S} \quad [3.82]$$

Unter Benutzung der Elektroneutralitätsbeziehung $c_g = z_A c_A + z_B c_B$ und der gegebenen Randbedingungen nimmt Gleichung 3.79 folgende Form an:

$$\left(\frac{z_A c_A + z_B c_B}{c_0} \right)^{1/S} = \frac{(1 + n_B) D_B c_0}{(1 + n_A) D_A z_A c_A + (1 + n_B) D_B z_B c_B} \quad [3.83]$$

Durch Multiplikation mit beiden Nennern und Division durch $(1 + n_B) D_B$ ergibt sich der folgende Ausdruck:

$$\left[z_B c_B + \frac{D_A (n_A + 1)}{D_B (n_B + 1)} z_A c_A \right] (z_B c_B + z_A c_A)^{1/S} = c_0^{1 + \frac{1}{S}} \quad [3.84]$$

der nach Erheben in die Potenz S identisch mit Gleichung 3.77 ist. Da die weitere Ableitung bei Kataoka und Sato und in verallgemeinerter Form auch in Kapitel 3.3.3 durch gewöhnliche Integration dieser Beziehung erfolgt, wird an dieser Stelle auf den Beweis verzichtet, daß auch die Flußgleichungen übereinstimmen.

3.3.3 Ternäre Systeme mit Gegenionen gleicher Wertigkeit.

Als letztes Beispiel soll noch die Gültigkeit der allgemeinen Lösung für den Fall des ternären Systems mit Gegenionen gleicher Wertigkeit angeführt werden. Obwohl der mathematische Aufwand für diesen Fall geringer als für das allgemeine binäre System ist, wurde die Lösung für dieses System erst 1979 von Rahman veröffentlicht [32]. Auch hier soll wieder nur die Übereinstimmung der Funktionen $c_i(c_g)$ gezeigt werden, da daraus eine Übereinstimmung des Ausdrucks für den Fluß der Gegenionen zwingend hervorgeht.

Rahman erhält für das Profil des Coions über den Film in Abhängigkeit der Molenbrüche der Gegenionen folgende Beziehung:

$$\left(\frac{c_Y}{c_Y^b} \right) = \left[\frac{D_A x_A^b + D_B x_B^b + D_C x_C^b}{D_A x_A + D_B x_B + D_C x_C} \right]^{1/S} \quad [3.85]$$

$$\text{mit } S = (1 + n_A) \quad [3.86]$$

Dieser Ausdruck stimmt nach dem Erheben in die Potenz S mit Gleichung 3.50, geschrieben für die 3 Gegenionen A,B,C und mit $c_g = c_Y$, überein.

$$\left(\frac{c_Y}{c_Y^b} \right)^{P+1} = \frac{D_A x_A^b + D_B x_B^b + D_C x_C^b}{D_A x_A + D_B x_B + D_C x_C} \quad \text{mit} \quad P = n_i = n_A \quad [3.87]$$

Als Ergebnis der angeführten Beispiele kann damit festgestellt werden, daß die in dieser Arbeit gefundene Lösung der Nernst-Planck-Gleichung alle bereits bekannten Lösungen aus der Literatur als Sonderfälle enthält.

3.4 Numerische Lösung der Nernst-Planck-Gleichung im Film

3.4.1 Ableitung eines Gleichungssystems für die numerische Lösung

Ein Hinweis auf eine numerische Lösung für ternäre Systeme findet sich in einem Artikel von Kataoka [34]. Der Ausgangspunkt für die dort vorgestellte Lösung ist Gleichung 3.22. Die Vorgehensweise zur Ermittlung der Ionenflüsse besteht dabei im wesentlichen aus folgenden Schritten:

1. Vorgabe von Startwerten für J_i .
2. Numerische Berechnung der Konzentrationsprofile über den Film mit Hilfe von Gleichung 3.22.
3. Abfrage ob die Randbedingungen am Kornrand erfüllt werden.
4. Bei Nichterfüllung: verbesserte Annahmen für die Ionenflüsse J_i und zurück zu Schritt 2.

Diese "Trial and Error"-Methode ist schon für ternäre Systeme sehr aufwendig. Bei Systemen mit vier oder mehr Gegenionen ist sie aufgrund der exponentiell steigenden Anzahl von Kombinationsmöglichkeiten für die Ionenflüsse J_i praktisch nicht mehr anwendbar.

In der vorliegenden Arbeit wurde daher ein anderer Ansatzpunkt für die numerische Lösung der Nernst-Planck-Gleichung gewählt. Ohne die Näherung 3.18 lauten die exakten Differentialgleichungen für die Ionenflüsse im Film:

$$J_i = -D_i \left[\frac{dc_i}{d\zeta} - \frac{z_i c_i}{\omega_C \sum_{j=1}^m z_j^2 c_j} \frac{dc_g}{d\zeta} \right] \quad i = 1..n \quad [3.88]$$

$$J_j = -D_j \left[\frac{dc_j}{d\zeta} - \frac{z_j c_j}{\omega_C \sum_{j=1}^m z_j^2 c_j} \frac{dc_g}{d\zeta} \right] = 0 \quad j = 1..m \quad [3.89]$$

Da in den folgenden Gleichungen die Gesamtäquivalentkonzentration teilweise über Coionen und teilweise über Gegenionen ausgedrückt wird, muß zwischen ω_C und ω_G unterschieden

den werden. Für die Werte von ω_c und ω_g gilt dabei grundsätzlich $\omega_c \cdot \omega_g = -1$. Durch Differentiation lassen sich die inhomogenen Differentialgleichungen erster Ordnung (3.88) in homogene Differentialgleichungen zweiter Ordnung umwandeln.

$$\frac{d^2 c_i}{d\zeta^2} - \frac{z_i}{\omega_c \sum_{j=1}^m z_j^2 c_j} \frac{dc_i}{d\zeta} - \frac{dc_g}{d\zeta} - \frac{z_i c_i}{\omega_c \sum_{j=1}^m z_j^2 c_j} \left(\frac{d^2 c_g}{d\zeta^2} - \frac{1}{\sum_{j=1}^m z_j c_j} \frac{dc_g}{d\zeta} - \sum_{j=1}^m z_j^2 \frac{dc_j}{d\zeta} \right) = 0 \quad [3.90]$$

Numerische Verfahren zur Lösung von Differentialgleichungssystemen erster Ordnung sind in den meisten Bibliotheken für mathematische Hilfsprogramme enthalten [65]. Für ihre Anwendung muß das System von n Differentialgleichungen zweiter Ordnung (3.90) in ein System von 2n Differentialgleichungen erster Ordnung umgeformt werden. Erst diese zunächst nicht plausibel erscheinende Umwandlung von Differentialgleichungen erster Ordnung in Differentialgleichungen zweiter Ordnung und ihre anschließende Rücktransformation in ein System erster Ordnung führt zu einem lösbaren Satz homogener Differentialgleichungen, aus denen die unbekanntenen Ionenflüsse J_i eliminiert wurden. Für die unbekanntenen Konzentrationen und Konzentrationsgradienten werden zusammenfassend die Variablen u_i verwendet.

$$\begin{array}{lll} u_i = c_i & \text{Konzentrationen der Gegenionen} & i = 1..n \\ u_{i+n} = dc_i/d\zeta & \text{Konzentrationsgradienten der Gegenionen} & i = 1..n \\ u_{j+2n} = c_j & \text{Konzentrationen der Coionen} & j = 1..m \end{array}$$

Mit Hilfe dieser Variablen u , stellt sich das zu lösende Gleichungssystem wie folgt dar:

$$\frac{du_i}{d\zeta} = u_{i+n} \quad [3.91]$$

$$\frac{du_{i+n}}{d\zeta} = \frac{z_i}{\omega_c \sum_{j=1}^m z_j^2 u_{j+2n}} u_{i+n} \frac{dc_g}{d\zeta} + \frac{z_i u_i}{\omega_c \sum_{j=1}^m z_j^2 u_{j+2n}} \left(\frac{d^2 c_g}{d\zeta^2} - \frac{1}{\sum_{j=1}^m z_j u_{j+2n}} \frac{dc_g}{ds} - \sum_{j=1}^m z_j^2 \frac{du_{j+2n}}{d\zeta} \right) \quad [3.92]$$

$$\frac{du_{j+2n}}{d\zeta} = \frac{z_j u_{j+2n}}{\omega_c \sum_{j=1}^m z_j^2 u_{j+2n}} \frac{dc_g}{d\zeta} \quad [3.93]$$

Die in den Gleichungen 3.91 bis 3.93 noch unbekanntem Ableitungen $dc_g/d\zeta$ und $d^2c_g/d\zeta^2$ lassen sich über die Summe der entsprechenden Ausdrücke der einzelnen Gegenionen berechnen:

$$\frac{dc_g}{d\zeta} = \omega_G \sum_{i=1}^n z_i \frac{du_i}{d\zeta} = \omega_C \sum_{j=1}^m z_j \frac{du_{j+2n}}{d\zeta} = \omega_G \sum_{i=1}^n z_i u_{i+n} \quad [3.94]$$

$$\frac{d^2c_g}{d\zeta^2} = \omega_G \sum_{i=1}^n z_i \frac{du_{i+n}}{d\zeta} = \frac{1}{1 + \frac{\sum_{j=1}^m z_j^2 u_{j+2n}}{\sum_{i=1}^n z_i^2 u_i}} \left[\frac{\sum_{i=1}^n z_i^2 u_{i+n}}{\omega_C \sum_{j=1}^m z_j^2 u_{j+2n}} \sum_{i=1}^n z_i u_{i+n} - \frac{\sum_{i=1}^n z_i^2 u_i}{\omega_C \left(\sum_{j=1}^m z_j^2 u_{j+2n} \right)^2} \sum_{i=1}^n z_i u_{i+n} \sum_{j=1}^m z_j^2 \frac{du_{j+2n}}{ds} \right] \quad [3.95]$$

Es stehen also $2n+m$ Differentialgleichungen zur Bestimmung der $2n+m$ unbekanntem Funktionen $u(\zeta)$ zur Verfügung. Die benötigten Randbedingungen lauten:

- $n+m$ Randbedingungen aus den Konzentrationen der einzelnen Spezies in der freien Lösung
- n Randbedingungen aus den Gleichgewichtsbeziehungen zwischen den Kornbeladungen und den Kornrandkonzentrationen der einzelnen Gegenionen. Die Gesamtäquivalentkonzentration am Kornrand muß dabei vorgegeben werden.

Eine unmittelbare numerische Lösung ist also nur möglich, wenn die Gesamtäquivalentkonzentration am Kornrand bekannt ist. Da dies nicht der Fall ist, muß das Gleichungssystem 3.91 bis 3.93 mehrmals gelöst werden, wobei jeder Durchlauf einen verbesserten Wert für c_g^s liefert. Das Kriterium zur Bestimmung des korrekten Werts für c_g^s ist die Nebenbedingung 3.10. Dazu müssen durch Einsetzen der Konzentrationen zusammen mit den ebenfalls berechneten Konzentrationsgradienten (u_{i+n}) in Gleichung 3.88 die Ionenflüsse der einzelnen Komponenten berechnet werden. Der Vorteil gegenüber der Lösungsmethode von Kataoka liegt darin, daß hier nur eine unbekanntem Größe, die Gesamtkonzentration c_g , vorgegeben und variiert werden muß, um korrekte Konzentrationsprofile $c_i = f(\zeta)$ zu erhalten.

Die genaue Vorgehensweise der numerischen Lösung setzt sich aus folgenden Teilschritten zusammen:

1. Vorgabe eines Startwertes c_g^s sowie des Abruchkriteriums ε_A .
2. Berechnung der Gegenionenkonzentrationen am Kornrand mit Hilfe der Gleichgewichtsbeziehungen und der Beladung.

3. Berechnung der Konzentrationsprofile im Film durch numerisches Lösen der Gleichungen 3.91 bis 3.93.
4. Berechnung der konstanten Ionenflüsse anhand von Gleichung 3.88.
5. Kontrolle, inwieweit für die berechneten Ionenflüsse die Bedingung $\sum z_i J_i = 0$ erfüllt ist.
6. Wenn $|\sum z_i J_i| \geq \varepsilon_A$ ist, wird eine neue Konzentration c_g^s vorgegeben und zu Schritt 2 zurückgegangen.

Bei der Suche nach der richtigen Gesamtäquivalentkonzentration am Kornrand liefert die Näherungslösung sehr gute Ausgangswerte.

3.4.2 Vergleich der Näherungslösung mit der numerischen Lösung

Für den Vergleich zwischen Näherungslösung und numerischer Lösung werden nachfolgend in fünf Beispielen repräsentative Fälle für die verschiedenen auftretenden Kombinationen von Diffusionskoeffizienten und Wertigkeiten diskutiert. Für die Berechnungen wurden dabei die Äquivalentanteile der Ionen in der freien Lösung und am Kornrand vorgegeben. Dies entspricht nicht der normalen Aufgabenstellung, bei der anstatt der Äquivalentanteile am Kornrand, die Beladungen und eine Gleichgewichtsbeziehung gegeben sind. Zur Demonstration der Abweichungen der Näherungslösung von der exakten Lösung ist diese Vorgehensweise aber vorzuziehen, da ihre Ergebnisse unabhängig von der gewählten Gleichgewichtsbeziehung sind. Auf die zusätzlichen Abweichungen, die durch Benutzung eines nur näherungsweise korrekten c_g^s für die Gleichgewichtsberechnung entstehen, wird am Schluß dieses Abschnitts eingegangen.

In Tabelle 1 sind die Überhöhung bzw. Erniedrigung der Gesamtäquivalentkonzentration am Kornrand und die normierten Ionenflüsse der Gegenionen für die Näherungslösung und die numerische Lösung angeführt. Die geforderte Genauigkeit für die numerische Berechnung betrug $\varepsilon_A = 10^{-5}$. Die Ionenflüsse wurden mit den Ionenflüssen normiert, die sich bei Gültigkeit des ersten Fickschen Gesetzes für diese Ionen einstellen würden:

$$R_i = \frac{J_i \delta}{D_i \frac{c_g^b}{z_i} (x_i^s - x_i^b)} \quad [3.96]$$

Die Größe R_i geht bei der Berechnung der Ionenflüsse über das erste Ficksche Gesetz von der selben Filmdicke wie für die exakte Berechnung aus. In der Literatur wird oftmals auch die Größe R_i' verwendet, die die Abhängigkeit $\delta \sim D_i^{1/3}$ der Filmdicke von dem individuellen Diffusionskoeffizienten der Komponente i zugrundelegt. Die Beziehung zwischen R_i' und R_i ergibt sich dann zu:

$$R_i' = (R_i)^{2/3} \quad [3.97]$$

Die aus der Betrachtung binärer Systeme stammende Größe R_i' wurde in den hier gezeigten Berechnungen für Mehrkomponentensysteme nicht verwendet, da sie für jedes Ion eine an-

dere Filmdicke zugrunde legt. Wird ein Ion durch das elektrische Potential beschleunigt, ergibt sich eine Erhöhung der Filmdicke. Wird es abgebremst, ergibt sich eine Verringerung der Filmdicke. Es kann aber nur eine (gedachte) Grenze zwischen ruhendem Film und turbulent durchmischter, freier Lösung geben.

Tabelle 1. Vergleich der Näherungslösung mit der numerischen Lösung

	Näherungslösung					Numerische Lösung				
	c_g^b/c_x^b	R_A	R_B	R_C	R_D	c_g^b/c_x^b	R_A	R_B	R_C	R_D
Bsp.1	0.4487	0.2722	1.7496	1.7496	---	0.4487	0.2722	1.7496	1.7496	---
Bsp.2	1.3958	2.1484	-2.3371	0.6177	---	1.3959	2.1513	-2.3291	0.6173	---
Bsp.3	1.3401	2.1248	-2.3720	0.6177	---	1.3434	2.1292	-2.3589	0.6170	---
Bsp.4	0.5968	0.3877	-0.8621	1.4338	---	0.6082	0.3921	-0.8380	1.4524	---
Bsp.5	1.7122	2.5595	3.6277	0.1191	0.5802	1.7324	2.5742	3.6206	0.1432	0.5795

Beispiel 1: Ternäres System mit einem Coion, vollständige Beladung mit A.

$$x_A^b = 0.0 ; x_B^b = 0.4 ; x_C^b = 0.6 ; x_A^s = 1.0 ; x_B^s = 0.0 ; x_C^s = 0.0$$

$$D_A = 9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} ; D_B = 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} ; D_C = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$z_A = 1 ; z_B = 2 ; z_C = 2 ; z_Y = -1$$

Für dieses einfache Beispiel stimmt die Näherungslösung in allen signifikanten Stellen mit dem numerischen Ergebnis überein. Das schnellere Ion A geht vom Austauscher in die Lösungsphase über, wodurch es zu einer starken Erniedrigung der Gesamtäquivalentkonzentration am Kornrand kommt. Die bezogenen Ionenflüsse zeigen das typische Verhalten der Verzögerung des schnelleren Ions ($R_A < 1$) und der Beschleunigung der langsamen Ionen ($R_B, R_C > 1$).

Beispiel 2: Ternäres System mit einem Coion, Mischbeladung.

$$x_A^b = 0.2 ; x_B^b = 0.5 ; x_C^b = 0.3 ; x_A^s = 0.5 ; x_B^s = 0.4 ; x_C^s = 0.1$$

$$D_A = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} ; D_B = 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} ; D_C = 9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$z_A = 2 ; z_B = 2 ; z_C = 1 ; z_Y = -2$$

Hier kommt es zu Abweichungen der Näherungslösung die maximal wenige Promille betragen können. Besonders interessant ist das Ergebnis für das Ion B, dessen normierter Fluß einen negativen Wert besitzt. Dies bedeutet, der Ionenfluß erfolgt in die entgegengesetzte Richtung, wie der aus dem ersten Fickschen Gesetz berechnete. Die experimentelle Bestätigung dieses Effekts wird in einem späteren Kapitel beschrieben.

Beispiel 3: Ternäres System mit zwei Coionen unterschiedlicher Wertigkeit.

$$x_A^b = 0.2 ; x_B^b = 0.5 ; x_C^b = 0.3 ; x_A^s = 0.5 ; x_B^s = 0.4 ; x_C^s = 0.1$$

$$D_A = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}; D_B = 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}; D_C = 9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$z_A = 2; z_B = 2; z_C = 1; z_{Y1} = -1; z_{Y2} = -2; x_{\phi_1}^b = 0.5; x_{\phi_2}^b = 0.5$$

Die Eingabedaten für die dritte Berechnung entsprechen exakt denen des zweiten Beispiels, mit dem einzigen Unterschied, daß in diesem Fall ein- und zweiwertige Coionen auftreten. Wie sich aus einem Vergleich der beiden Beispiele entnehmen läßt, ist der Einfluß der Coionenwertigkeit auf die Ionenflüsse sehr gering und wird zudem von der Näherungslösung nahezu exakt wiedergegeben. Dieses Ergebnis unterstützt somit die Behauptung, daß die Benutzung einer mittleren Coionenwertigkeit in der Berechnung der Näherungslösung nur zu geringfügigen Abweichungen des Ergebnisses führt. Die numerische Lösung ergibt eine Änderung der Coionenäquivalentanteile von

$$x_{\phi_1}^b = 0.5; x_{\phi_2}^b = 0.5 \text{ auf } x_{Y1} = 0.452; x_{Y2} = 0.548 .$$

Im Falle einer Erhöhung der Gesamtäquivalentkonzentration am Kornrand kommt es also zu einer stärkeren Anreicherung des höherwertigen Ions.

Beispiel 4: Ternäres System mit zwei Coionen unterschiedlicher Wertigkeit.

$$x_A^b = 0.1; x_B^b = 0.1; x_C^b = 0.8; x_A^c = 0.7; x_B^c = 0.2; x_C^c = 0.1$$

$$D_A = 9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}; D_B = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}; D_C = 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$z_A = 1; z_B = 3; z_C = 2; z_{Y1} = -3; z_{Y2} = -1; x_{\phi_1}^b = 0.3; x_{\phi_2}^b = 0.7$$

In dem für Beispiel 4 gewählten System tritt ein dreiwertiges und ein einwertiges Coion auf, wodurch sich die Abweichungen der Näherungslösung etwas verstärken. Im Fall einer Erniedrigung der Gesamtäquivalentkonzentration am Kornrand ergibt sich eine verstärkte Verarmung des Kornrandbereichs an dem höherwertigen Coion. $x_{Y1} = 0.179; x_{Y2} = 0.821$

Beispiel 3 und 4 zeigen, daß sich der Effekt des elektrischen Potentials, sei es Überhöhung oder Verarmung, jeweils verstärkt auf Coionen höherer Wertigkeit auswirkt.

Beispiel 5: Quartäres System mit drei Coionen unterschiedlicher Wertigkeit.

$$x_A^b = 0.05; x_B^b = 0.1; x_C^b = 0.35; x_D^b = 0.5$$

$$x_A^c = 0.6; x_B^c = 0.2; x_C^c = 0.1; x_D^c = 0.1$$

$$D_A = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}; D_B = 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}; D_C = 1.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}; D_D = 9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$z_A = 3; z_B = 2; z_C = 2; z_D = 1; z_{Y1} = -1; z_{Y2} = -2; z_{Y3} = -3$$

$$x_{\phi_1}^b = 0.4; x_{\phi_2}^b = 0.3; x_{\phi_3}^b = 0.3$$

Dieses Beispiel demonstriert die Leistungsfähigkeit der Näherungslösung. Die numerische Berechnung der Konzentrationsprofile der sieben Ionen benötigte trotz des sehr guten Startwerts für c_{\pm}^c ungefähr 1 min Rechenzeit auf dem zur Verfügung stehenden Großrechner des Typs IBM 3090. Da für die Verwendung in einem Filterprogramm mehrere Tausend Durchläufe erforderlich wären, würden sich selbst auf einem leistungsfähigen Großrechner indiskutabel lange Rechenzeiten ergeben.

Zu der für das Ion C auftretenden relativ großen Abweichung ist Folgendes zu sagen. Die Normierung der berechneten J_i mittels der Ionenflüsse, die sich aus dem ersten Fickschen Gesetz ergeben, erlaubt es, diesen Vergleich unabhängig von den Werten der Gesamtäquivalentkonzentration in der freien Lösung und

der Filmdicke durchzuführen. Für den Fall, daß sich ein Ion nahezu im Gleichgewicht befindet, d.h. die Flüsse dieses Ions sehr klein werden, führt sie aber leicht zu einem falschen Bild der tatsächlichen Fehler. Der absolute Fehler in der Berechnung von J_C liegt im gleichen Bereich wie die absoluten Fehler der Ionenflüsse J_A , J_B und J_D , bei ungefähr einem Prozent des über alle Ionen gemittelten Flusses. Durch die Normierung mit dem kleinen Fluß, der sich für das Ion C aus dem Fickschen Gesetz ergibt, resultiert aber ein recht großer relativer Fehler von 17%. Für die Abweichungen der Berechnung der Konzentrations- und Beladungsänderungen, die sich durch die Ionenflüsse ergeben, sind aber die absoluten Fehler der Näherungslösung entscheidend.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß für die Beurteilung der Genauigkeit der Näherungslösung zwei Fälle unterschieden werden müssen. Für Systeme mit nur einer auftretenden Coionenwertigkeit liegen die Abweichungen der Näherungslösung im Bereich weniger Promille. Für Systeme mit mehreren Coionenwertigkeiten können sich die Abweichungen durch die Annahme einer mittleren Coionenwertigkeit auf 1-2% erhöhen.

Für Systeme mit Gegenionen unterschiedlicher Wertigkeit ergibt sich durch die Abweichungen von c_g^s ein zusätzlicher Fehler in der Berechnung der zu einer gewissen Kombination Beladung/Lösungszusammensetzung gehörenden Ionenflüsse. Im Falle der Gleichgewichtsbeschreibung über Selektivitätskoeffizienten beträgt der Einfluß von c_g^s auf K_S' :

$$K_S' = \frac{y_A^{z_B} x_B^{z_A}}{y_B^{z_A} x_A^{z_B}} = K_S \left(\frac{c_{ges}^s}{q_{max}} \right)^{z_A - z_B} \quad [3.98]$$

Die maximalen Fehler in K_S' betragen also ungefähr 2% für den 2-1-Austausch bzw. 4% für den 3-1-Austausch. Die dadurch verursachten Fehler in den berechneten Äquivalentanteilen am Kornrand und damit in den Flüssen der Gegenionen liegen noch unterhalb dieser Werte. Daraus folgt, daß die Abweichungen der Näherungslösung auch für ungünstige Fälle nur im Bereich von 5% liegen und damit in einem Bereich, der wegen der idealisierenden Annahmen des Filmodells ohnehin als unsicher gelten muß. Für die Berechnung der Ionenflüsse im Film ist daher die in dieser Arbeit entwickelte Näherungslösung vollkommen ausreichend.

4. Beschreibung des Einflusses chemischer Reaktionen auf die Filmkinetik

4.1 Allgemeines

Chemische Reaktionen in der Lösungsphase können die Geschwindigkeit von Ionenaustauschvorgängen stark beeinflussen. Der grundsätzliche Unterschied im Systemverhalten bei Auftreten einer chemischen Reaktion ist, daß in diesem Fall auch die reagierenden Coionen und eventuell auftretende neutrale Spezies von null verschiedene Flüsse besitzen. Zusätzlich treten innerhalb des Films Quellen oder Senken für die reagierenden Gegenionen auf, wodurch deren Flüsse selbst für den quasistationären Fall nicht über den Film konstant sind. Die folgenden Ableitungen beschränken sich auf homogene Reaktionen, deren Geschwindigkeiten wesentlich größer als die Austauschgeschwindigkeit sind. Dies bedeutet, daß sich das chemische Gleichgewicht an jeder Stelle des Films spontan einstellt. Für die üblicherweise in Ionenaustauscheranwendungen vorkommenden Neutralisations-, Dissoziations- oder Komplexbildungsreaktionen ist diese Annahme mit sehr guter Näherung erfüllt. Lediglich einige Komplexbildungsreaktionen (z.B. von Cr^{3+}) verlaufen so langsam, daß die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion zusätzlich berücksichtigt werden müßte.

Die Anzahl und Vielfalt der möglichen Reaktionsschemata ist außerordentlich groß, sodaß eine für alle Fälle gültige Beschreibung der Vorgänge im Film nicht möglich ist. Im folgenden Kapitel sollen daher die wichtigsten Gruppen der auftretenden Reaktionen getrennt auf die Anwendbarkeit der gefundenen Lösung der Nernst-Planck-Gleichung untersucht werden. Das Ziel ist dabei ein allgemeines Berechnungsschema, daß die Ermittlung der Ionenflüsse für eine große Anzahl verschiedener Ionenaustauscheranwendungen mit chemischen Reaktionen ermöglicht. Die Diskussion wird dabei in einen Abschnitt für Systeme mit und einen für Systeme ohne extreme Gleichgewichtslage der Reaktionen unterteilt. Betrachtet man die Ionenwanderung, so unterscheiden sich die Systeme der ersten Gruppe nicht grundsätzlich von Systemen ohne chemische Reaktion. Unter Beachtung der geänderten Randbedingungen und der Berücksichtigung der reagierenden Coionen in den ermittelten Gleichungen ist es möglich, die neugefundene Lösung der Nernst-Planck-Gleichung unmittelbar auf diese Systeme zu übertragen. Dagegen muß vor der Anwendung der Lösung auf Systeme der zweiten Gruppe eine vereinfachte Behandlung von chemischen Reaktionen im Film eingeführt werden. Diese vereinfachte Behandlung wird zuerst am Beispiel von Systemen neutraler Spezies vorgestellt und dann auf Systeme mit geladenen Teilchen übertragen.

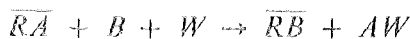
Da Systeme mit einer extremen Gleichgewichtslage in einer allgemeinen Betrachtung von Systemen mit chemischen Reaktionen enthalten sind, lassen sich mit der vereinfachten Vorgehensweise auch Näherungswerte für die Ionenflüsse in diesen Systemen ermitteln. Das angestrebte allgemeine Berechnungsschema baut daher auf der in Kapitel 3 abgeleiteten Beziehung für die Ionenflüsse und dieser Vorgehensweise auf. Den Abschluß des Kapitels bilden eine Reihe von Beispielen, die die Anwendung eines auf diesem Schema basierenden Programms auf verschiedene Fälle von Ionenaustauscheranwendungen mit chemischen Reaktionen veranschaulichen.

4.2 Chemische Reaktionen mit extremer Gleichgewichtslage

Im folgenden Abschnitt sollen chemische Reaktionen mit extrem einseitiger Gleichgewichtslage diskutiert werden. Beispiele dafür sind die Neutralisationsreaktion zwischen H^+ und OH^- oder die Bildung sehr stabiler Komplexverbindungen. Bei diesen Reaktionen tritt eine scharfe Reaktionsebene innerhalb des Films auf. Für die mathematische Behandlung werden die Randbedingungen innerhalb der Reaktionsebene nicht über die chemischen Gleichgewichte bestimmt, sondern über die Näherung, daß die Konzentrationen der Edukte in der Reaktionsebene gleich null sind. Die Gültigkeit dieser Annahme muß aber von Fall zu Fall überprüft werden. Die Diskussion soll dabei mit dem einfachsten denkbaren Fall, einem System mit zwei Gegenionen und einem reagierenden Coion beginnen und dann auf kompliziertere Systeme erweitert werden.

4.2.1 Neutralisierungsreaktion in Systemen mit zwei Gegenionen und einem Coion

Ist das reagierende Coion das einzige Coion des Systems, wird die Behandlung besonders einfach [4], [43]. Aufgrund der Annahme, daß die Coionen an der Reaktionsebene vollständig verbraucht werden, muß die Reaktionsebene zwangsläufig an der Kornoberfläche liegen. Der Grund dafür ist, daß für eine Diffusion der Gegenionen zwischen der Kornoberfläche und einer angenommenen Reaktionsebene innerhalb des Films, keine Coionen zur Bewahrung der Elektroneutralität zur Verfügung stehen. Das allgemeine Reaktionsschema eines solchen Systems lautet:



Für das reagierende Coion wurde die Bezeichnung W gewählt, da der Buchstabe Y weiterhin für nichtreagierende Coionen reserviert bleiben soll. Ein typischer Vertreter dieses Schemas ist die Umwandlung eines stark basischen Austauschers von der OH^- -Form in die Cl^- -Form mit Hilfe von Salzsäure.

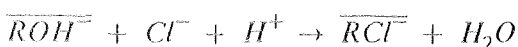


Abbildung 2 zeigt schematisch die Konzentrationsprofile für ein System mit $z_A = -1$; $z_B = -1$; $z_W = 1$. Bei den reagierenden Coionen handelt es sich genau wie bei den Gegenionen um Ionen mit einem von null verschiedenen Fluß. Das Gegenion A wird an der Kornoberfläche vollständig verbraucht und kommt deshalb innerhalb des gesamten Films nicht vor. Hierdurch reduziert sich das zu betrachtende System auf die Ionen B und W . Der Ausdruck für die Ionenflüsse läßt sich in diesem einfachen Fall direkt aus der Nernst-Planck-Gleichung und den Nebenbedingungen der Elektroneutralität und eines verschwindenden Stromflusses gewinnen [4]. Das Ausschreiben der Nernst-Planck-Gleichung für die Ionen B und W und die Verknüpfung dieser Beziehungen über die Gleichungen 3.9 und 3.10 liefert für den Gradienten des elektrischen Potentials:

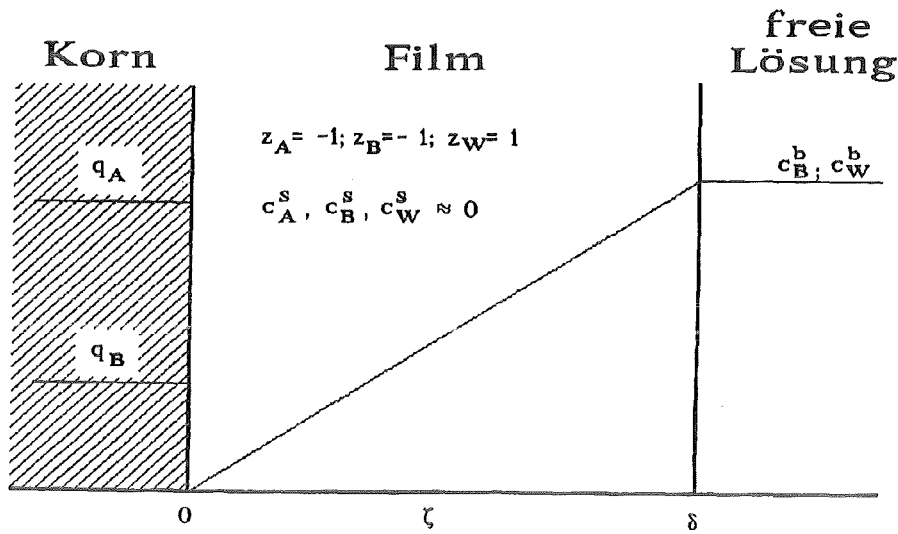


Abbildung 2. Schematische Darstellung der Konzentrationsprofile im Film für eine einfache Neutralisierungsreaktion

$$\frac{d\phi}{d\zeta} = - \frac{z_B D_B - z_W D_W}{z_B D_B + z_W D_W} \frac{R T}{F} \frac{1}{z_B c_B} \frac{dc_B}{d\zeta} \quad [4.1]$$

Der Fluß des Gegenions B ergibt sich damit sofort durch das Einsetzen von Gleichung 4.1 in Gleichung 3.1 und eine Integration der erhaltenen Beziehung.

$$J_B = \frac{1}{\delta} \frac{D_B D_W (z_B - z_W)}{z_B D_B + z_W D_W} (c_B^s - c_B^b) \quad [4.2]$$

Der gleiche Ausdruck läßt sich auch mit Hilfe der im vorhergehenden Kapitel entwickelten allgemeinen Lösung gewinnen, wenn das reagierende Coion W wie ein Gegenion behandelt wird (s. Anhang 4). Die Übereinstimmung für diesen einfachen Fall unterstützt die Annahme, daß die Gleichungen aus Kapitel 3 auch auf Systeme mit chemischen Reaktionen im Film anwendbar sind.

Gleichung 4.2 ist schon lange bekannt und wurde zuerst von Nernst abgeleitet. Die Flüsse des Kations und des Anions sind identisch, wodurch sich ein effektiver Diffusionskoeffizient für den gesamten Elektrolyten angeben läßt.

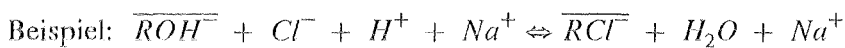
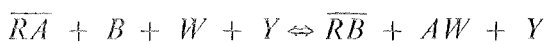
$$D_E = \frac{D_B D_W (z_B - z_W)}{z_B D_B + z_W D_W} \quad [4.3]$$

D_E , oft auch als der Nernstsche Diffusionskoeffizient eines Elektrolyten bezeichnet, ist konzentrationsunabhängig⁹ und über den Film konstant, wodurch sich ein linearer Verlauf

für die Konzentrationsprofile der Ionen B und W ergibt. Ist die Annahme der Vernachlässigbarkeit der Eduktkonzentrationen in der Reaktionsebene (Kornrand) gerechtfertigt, so folgt damit über die Elektroneutralität zwingend, daß auch für das Ion B gilt $c_b \approx 0$. Der Fluß des Ions B wird bei gleichbleibender Lösungskonzentration c_b^0 dadurch unabhängig von der Beladung des Austauschers und die Änderung des Umsatzgrads verläuft linear mit der Zeit [43]. Erst für den Fall, daß der Austausch nahezu abgeschlossen ist, d.h. im Bereich der vollständigen Erschöpfung des Austauschers oder der Lösung, kann die Annahme $c_b/c_b^0 \ll 1$ nicht mehr aufrecht erhalten werden.

4.2.2 Neutralisierungsreaktion in Systemen mit zwei Gegenionen und zwei Coionen

Tritt neben dem reagierenden Coion noch ein zweites, nichtreagierendes Coion auf, so muß die Reaktionsebene nicht mehr an der Kornoberfläche liegen. Vielmehr kann sie sich an jedem Punkt innerhalb des Films befinden und auch im Verlauf des Austauschvorgangs wandern. Das allgemeine Reaktionsschema sowie ein Beispiel für diesen Austauschvorgang läßt sich wie folgt formulieren:



Eine schematische Darstellung der Konzentrationsprofile zeigt Abbildung 3.

Die Reaktionsebene unterteilt den Film in zwei Teilbereiche. Der Teilbereich $0 \leq s \leq \delta$, zeigt das gewohnte Bild mit zwei gegeneinander diffundierenden Gegenionen und einem ruhenden Coion. Die in Kapitel 3 abgeleiteten Gleichungen können auf diesen Bereich also direkt angewandt werden. Der Teilbereich $\delta_r < s \leq \delta$ zeigt ein anderes Bild. Das Ion Y ist hier weiterhin ein ruhendes Coion, aber bei den beiden anderen Ionen handelt es sich um ein Gegen- und ein Coion, die beide in gleicher Richtung wandern. Wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt wurde, lassen sich unter Beachtung der Definition von c_s , die entwickelten Gleichungen auch auf dieses Problem anwenden. Kataoka behandelt in [46] dieses System für den Spezialfall, daß die Valenz aller Ionen gleich ist. Hier soll dagegen erstmals der Fall für Ionen beliebiger Wertigkeit gelöst werden.

Bereich I $\delta_r < s \leq \delta$

In diesem Bereich wandern das Gegenion B und das Coion W . Im Unterschied zu Abschnitt 4.2.1 existiert aber zusätzlich ein ruhendes Coion, dessen Konzentrationsprofil zwischen der Grenze zur freien Lösung und der Reaktionsebene durch Gleichung 3.59 beschrieben werden kann.

⁹ Hierbei wird die Konzentrationsabhängigkeit der individuellen Diffusionskoeffizienten vernachlässigt.

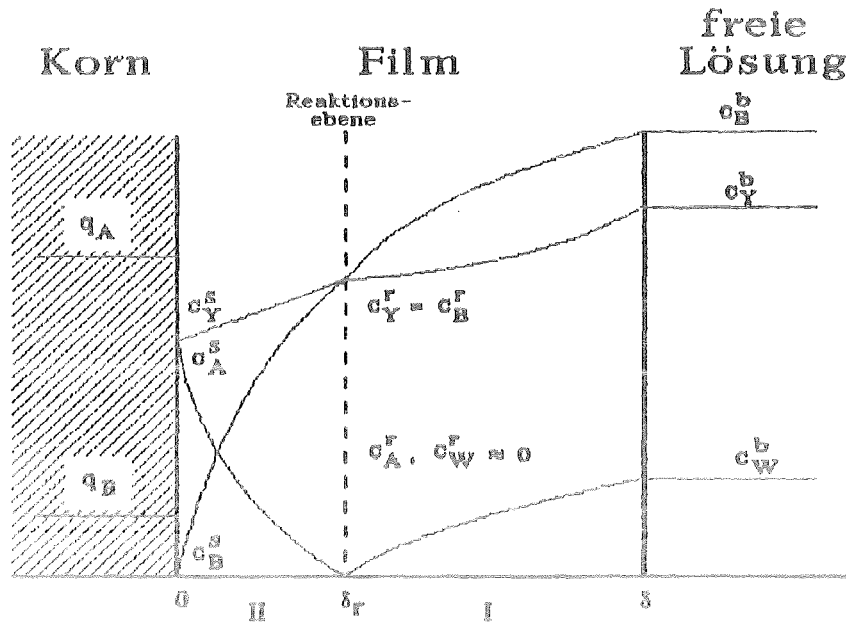


Abbildung 3. Schematische Darstellung der Konzentrationsprofile im Film:
System mit einem reagierenden und einem nichtreagierenden Coion

$$\left(\frac{c_g^r}{c_g^b} \right)^{p_l+1} = \frac{(1+n_B)D_B \frac{z_B c_B^b}{c_g^b} - (1+n_W)D_W \frac{z_W c_W^b}{c_g^b}}{z_B(1+n_B)D_B} \quad [4.4]$$

mit

$$P_l = \frac{n_B D_B - n_W D_W}{D_B - D_W} \quad [4.5]$$

Der neueingeführte Index r kennzeichnet dabei Größen in der Reaktionsebene. Gleichung 4.4 macht von der Tatsache Gebrauch, daß die Konzentrationen der Ionen A und W in der Reaktionsebene vernachlässigbar sind. Daher gilt:

$$\omega z_B c_B^r = c_g^r \quad [4.6]$$

Gleichung 4.4 erlaubt die Berechnung der Äquivalentkonzentration des nichtreagierenden Coions in der Reaktionsebene. Diese Konzentration ist unabhängig von der Position der Reaktionsebene und den Eigenschaften des reagierenden Coions A . Für den Fluß des Ions B in Bereich I gilt nach Gleichung 3.67.

$$J_{B,I} = \frac{D_B}{\delta - \delta_r} \left(1 - \frac{n_B}{P_l} \right) (c_B^r - c_B^b) + \frac{D_B}{\delta - \delta_r} n_B \frac{a_{B,I}}{z_B} \left(1 + \frac{1}{P_l} \right) (c_g^r - c_g^b) \quad [4.7]$$

In dieser Gleichung ist die Position der Reaktionsebene δ_r noch unbekannt.

Bereich II $0 \leq s \leq \delta$,

In Bereich II tritt kein wanderndes Coion auf, so daß die Gleichungen aus Kapitel 3 direkt übernommen werden können:

$$\left(\frac{c_g^s}{c_g^r} \right)^{P_{II}+1} = \frac{(1+n_B)D_B}{(1+n_A)D_A x_A^s + (1+n_B)D_B x_B^s} \quad [4.8]$$

mit

$$P_{II} = \frac{n_A D_A - n_B D_B}{D_A - D_B} \quad [4.9]$$

Da die Werte der Parameter P , a_i und b_i in den Bereichen I und II unterschiedlich sind, muß die jeweilige Zugehörigkeit noch durch einen weiteren Index gekennzeichnet werden. Für den Fluß des Ions B im Teilbereich II folgt wiederum mit Gleichung 3.67:

$$J_{B,II} = \frac{D_B}{\delta_r} \left(1 - \frac{n_B}{P_{II}} \right) (c_B^s - c_B^r) + \frac{D_B}{\delta_r} n_B \frac{a_{B,II}}{z_B} \left(1 + \frac{1}{P_{II}} \right) (c_g^s - c_g^r) \quad [4.10]$$

Das nichtreagierende Gegenion B wird in der Reaktionsebene weder geschaffen noch verbraucht. Hieraus ergibt sich als Bedingung für die Position der Reaktionsebene:

$$J_{B,I} = J_{B,II} \quad [4.11]$$

Mit den Abkürzungen

$$R_I = \left(1 - \frac{n_B}{P_I} \right) (c_B^r - c_B^b) + n_B \frac{a_{B,I}}{z_B} \left(1 + \frac{1}{P_I} \right) (c_g^r - c_g^b) \quad [4.12]$$

und

$$R_{II} = \left(1 - \frac{n_B}{P_{II}} \right) (c_B^s - c_B^r) + n_B \frac{a_{B,II}}{z_B} \left(1 + \frac{1}{P_{II}} \right) (c_g^s - c_g^r) \quad [4.13]$$

folgt für die Position die einfache Beziehung:

$$\frac{\delta_r}{\delta} = \frac{R_I}{R_I + R_{II}} \quad [4.14]$$

und schließlich für den Fluß des Ions B :

$$J_B = \frac{D_B}{\delta} (R_I + R_{II}) \quad [4.15]$$

Für die Flüsse des Coions W in Bereich I und des Gegenions in Bereich II liefert die Bedingung "kein elektrischer Stromfluß" die Beziehungen:

$$J_W = - \frac{z_B}{z_W} J_B \quad [4.16]$$

$$J_A = -\frac{z_B}{z_A} J_B \quad [4.17]$$

An dieser Stelle ist aber nochmals auf das grundsätzliche Problem der Ionenaustauschgleichgewichtslage in Systemen mit Gegenionen unterschiedlicher Wertigkeit hinzuweisen. Für diese Systeme ist das Austauschgleichgewicht eine Funktion der Gesamtäquivalentkonzentration am Kornrand. Noch mehr als für Systeme ohne chemische Reaktion kann aber dieser Wert von der Gesamtäquivalentkonzentration in der freien Lösung abweichen. Speziell für Systeme mit einem sehr kleinen Anteil nichtreagierender Coionen kann die Gesamtäquivalentkonzentration am Kornrand um Größenordnungen unter der in der freien Lösung liegen. Für solche Systeme müssen daher vor Berechnung der Flüsse die Molenbrüche und die Gesamtäquivalentkonzentration am Kornrand iterativ über das Ionenaustauschgleichgewicht und die Gleichungen 4.4 und 4.8 bestimmt werden.

4.2.3 Neutralisierungsreaktion in Systemen mit einer beliebigen Anzahl an Gegen- und Coionen

Die Behandlung dieser Systeme verläuft analog zum vorhergehenden Abschnitt. Der Unterschied liegt darin, daß in diesem allgemeinen Fall in der Reaktionsebene keine eindeutige Beziehung (analog zu 4.6) für die nichtreagierenden Gegenionen besteht.

Das betrachtete System enthalte:

A_i	Gegenionen	$i = 1..n$
W	reagierendes Coion	
Y_j	nichtreagierende Coionen	$j = 1..m$

Bereich I $\delta_r < s \leq \delta$

$$\left(\frac{c_g^r}{c_g^b} \right)^{P_I} = \frac{\sum_{i=1}^n (1+n_i) D_{iz_i} c_i^b + (1+n_W) D_{Wz_W} c_W^b}{\sum_{i=1}^n (1+n_i) D_{iz_i} c_i^r} \quad [4.18]$$

$$P_I = \frac{\sum_{i=1}^n n_i b_i D_i + n_W b_W D_W}{\sum_{i=1}^n b_i D_i + b_W D_W} \quad [4.19]$$

$$J_{i,l} = \frac{D_i}{\delta - \delta_r} \left[\left(1 - \frac{n_i}{P_I} \right) (c_i^r - c_i^b) + n_i \frac{a_{i,l}}{z_i} \left(1 + \frac{1}{P_I} \right) (c_g^r - c_g^b) \right] \quad [4.20]$$

Obwohl das reagierende Gegenion in Bereich I nicht auftritt muß es nicht aus den Summentermen von Gleichung 4.18 und 4.19 ausgeschlossen werden, da für verschwindende Randkonzentrationen dieses Ions der zugehörige Parameter b zu null wird.

Bereich II $0 \leq s \leq \delta$,

Auch im allgemeinen Fall können für den Bereich II die Gleichungen aus Kapitel 3 direkt übernommen werden:

$$\left(\frac{c_g^s}{c_g^r} \right)^{P_{II}+1} = \frac{\sum_{i=1}^n (1+n_i) D_i x_i^r}{\sum_{i=1}^n (1+n_i) D_i x_i^s} \quad [4.21]$$

$$P_{II} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i b_i D_i}{\sum_{i=1}^n b_i D_i} \quad [4.22]$$

$$J_{i,II} = \frac{D_i}{\delta_r} \left[\left(1 - \frac{n_i}{P_{II}} \right) (c_i^s - c_i^r) + n_i \frac{a_{i,II}}{z_i} \left(1 + \frac{1}{P_{II}} \right) (c_g^s - c_g^r) \right] \quad [4.23]$$

Das Problem in diesem allgemeinen Fall liegt darin, daß die Konzentrationen c_i in der Reaktionsebene unbekannt sind. Die einzige Ausnahme bildet die Konzentration des reagierenden Gegenions, dessen Konzentration gleich null ist. Eine weitere dieser Konzentrationen kann über die Elektroneutralitätsbedingung berechnet werden:

$$\omega \sum_{i=1}^n z_i c_i^r = c_g^r \quad [4.24]$$

In den Gleichungen 4.18 bis 4.23 treten also $(n-2)$ unbekannte Konzentrationen c_i auf. Ebenfalls unbekannt ist die Position der Reaktionsebene δ_r . Die benötigten zusätzlichen Gleichungen sind durch die Bedingungen

$$J_{i,I} = J_{i,II} \quad [4.25]$$

für die $(n-1)$ nichtreagierenden Gegenionen gegeben. Es stehen also ausreichend Gleichungen zur eindeutigen Bestimmung der Flüsse zur Verfügung. Diese Gleichungen lassen sich aber nicht mehr explizit lösen, sondern müssen iterativ gelöst werden. Für das allgemeine System mit chemischer Reaktion geht also der Vorteil einer direkt berechenbaren Gleichung für die Flüsse verloren. Das System algebraischer Gleichungen veranschaulicht aber die Einflüsse der verschiedenen Parameter und ist gewöhnlich schneller zu lösen als das ursprüngliche Differentialgleichungssystem.

4.3 Chemische Reaktionen ohne extreme Gleichgewichtslage

Bei der Dissoziation schwacher Elektrolyte sowie für die Bildung zahlreicher Komplexe liegt das Gleichgewicht der Reaktion häufig nicht extrem auf Seiten des Produkts. Dadurch erhöht sich die Komplexität des Problems beträchtlich. Die chemische Reaktion stellt in diesem Fall keine Randbedingung mehr dar, sondern tritt als Quell- oder Senkenterm in der Kontinuitätsgleichung auf:

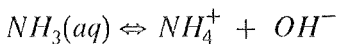
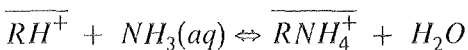
$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial \zeta} - Q_r \quad [4.26]$$

$\partial J_i / \partial \zeta$ ist daher selbst für den stationären Fall nicht mehr einfach gleich null (d.h. $J_i = \text{const}$), sondern

$$\frac{\partial J_i}{\partial \zeta} = -Q_r \quad [4.27]$$

wobei Q_r im betrachteten eindimensionalen Fall eine Funktion von ζ ist. Die Voraussetzungen für die abgeleitete Lösung sind also nicht mehr gegeben und ihre Gleichungen können nicht angewendet werden.

Wagner und Dranoff behandeln den Fall der filmdiffusionskontrollierten Neutralisation eines stark sauren Austauschers mit Hilfe einer schwachen Base [44]:



Die Aufspaltung des Ammoniakhydrats $NH_3 \cdot H_2O$ in NH_4^+ und OH^- soll hier in Analogie zu einer schwachen Säure auch als Dissoziation bezeichnet werden. Ausgehend von der Annahme konstanter Flüsse im Film und einer an der Kornoberfläche liegenden Reaktionsebene, leiten Wagner und Dranoff eine Beziehung für die zeitliche Veränderung der NH_4^+ -Konzentration in der freien Lösung ab. Speziell für Systeme, bei denen in der freien Lösung hauptsächlich die undissoziierte Base vorliegt, ergibt sich dabei ein Zeitgesetz, das allein auf dem Transport dieser Base durch den Film beruht. Aufgrund der am Kornrand vorliegenden H^+ -Ionen ist dort die OH^- -Konzentration sehr niedrig. Da OH^- das einzige Anion des Systems ist, folgt über die Elektroneutralitätsbedingung, daß auch die NH_4^+ -Konzentration am Kornrand verschwindend klein ist. Eine Abschätzung des chemischen Gleichgewichts zeigt, daß die schwache Base bei diesen Konzentrationen nahezu vollständig dissoziiert vorliegt. Die chemische Reaktion (Dissoziation) muß also entgegen den Annahmen von Wagner und Dranoff im Film stattfinden. Auch sind die Flüsse der Spezies NH_3 , NH_4^+ und OH^- nicht konstant. In der Nähe der freien Lösung findet der Transport des Gegenions NH_4^+ hauptsächlich in Form der undissoziierten Base statt, in der Nähe des Kornrands dagegen bereits als NH_4^+ , gekoppelt mit dem reagierenden Coion OH^- .

Der nächste Abschnitt soll zeigen, warum Wagner und Dranoff in der Lage waren, trotz der offensichtlich nicht korrekten Annahmen ihre experimentellen Ergebnisse gut zu beschreiben. Die dabei benötigten Vereinfachungen werden formuliert, begründet und verallgemeinert. Dieses Vorgehen führt zu einer vereinfachten Behandlung chemischer Reaktionen im Film, mit der man in der Lage ist, Näherungswerte für die Flüsse in Systemen mit und ohne extremer Gleichgewichtslage zu berechnen.

4.4 Vereinfachte Behandlung chemischer Reaktionen im Film

Der Grundgedanke bei der nachfolgend diskutierten Vereinfachung ist die Überlegung, daß durch die Annahme konstanter Flüsse im Film und die Berücksichtigung des chemischen Gleichgewichts an den Filmgrenzen eine näherungsweise gültige Berechnung für die durch den Film transportierten Stoffmengen erhalten werden kann. Der Unterschied zu den Überlegungen in Abschnitt 4.2 ist dabei die Berücksichtigung der Flüsse **aller** Komponenten durch den Film, also auch der ungeladenen, die nicht am Ionenaustausch teilnehmen. Die fehlende Berücksichtigung des chemischen Gleichgewichts innerhalb des Films führt in der Regel zu der Annahme falscher Konzentrationsprofile. Aufgrund der Vernachlässigbarkeit der Stoffmengen innerhalb des Films resultiert daraus aber kein Fehler in den Massenbilanzen.

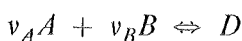
4.4.1 Untersuchung der vereinfachten Behandlung für Systeme ungeladener Spezies

Die Idee der hier vorgeschlagenen Vereinfachung soll zuerst an einem einfachen Beispiel mit ungeladenen Spezies verdeutlicht werden. Der hierbei neu einzuführende Begriff der Konstituenten bezeichnet die Ionen oder auch Verbindungen, aus denen die Spezies des Systems zusammengesetzt sind. Auf beiden Seiten einer konvektionsfreien Schicht befinde sich jeweils eine vollständig durchmischte Lösung mit den Spezies A , B und $A_{v_A}B_{v_B}$. Zur Vereinfachung der Schreibweise wird das Produkt $A_{v_A}B_{v_B}$ von nun an mit D abgekürzt. Die Randbedingungen sind gegeben durch:

$$\zeta = 0: \quad c_A = c_A', \quad c_B = c_B', \quad c_D = c_D' = Kc_A'c_B'$$

$$\zeta = \delta: \quad c_A = c_A'', \quad c_B = c_B'', \quad c_D = c_D'' = Kc_A''c_B''$$

Die beiden Edukte A und B stehen mit ihrem Produkt D im Gleichgewicht:



wobei für die Gleichgewichtskonstante gilt:

$$K = \frac{[D]}{[A]^{v_A}[B]^{v_B}} \quad [4.28]$$

Die interessierenden Größen sind die Stoffmengen der Konstituenten A und B , die durch die konvektionsfreie Schicht wandern. Dabei spielt es keine Rolle, ob z.B. A als A oder in der Form von D ($A_{v_A}B_{v_B}$) in die durchmischten Lösungen eintritt. Aufgrund des chemischen Gleichgewichts ist jeder Kombination an Gesamtmenge Konstituente A und Gesamtmenge Konstituente B eine eindeutige Lösungszusammensetzung c_A, c_B, c_D zugeordnet, unabhängig davon, wie die Konstituenten in die Lösung gelangt sind.

Die Vereinfachung berücksichtigt das chemische Gleichgewicht nur an den Rändern der konvektionsfreien Schicht und geht innerhalb dieser Schicht von der Annahme konstanter Flüsse aus. Im betrachteten Beispiel ist das chemische Gleichgewicht am Rand bereits durch die Vorgabe von miteinander im Gleichgewicht stehenden Konzentrationen berücksichtigt. Für die Flüsse innerhalb des Films gilt mit dem ersten Fickschen Gesetz und unter der Annahme eines quasistationären Zustands.

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{d\zeta} = \text{const} \quad i = A, B, D \quad [4.29]$$

und nach Integration:

$$J_i = \frac{D_i}{\delta} (c_i'' - c_i') \quad i = A, B, D \quad [4.30]$$

Für die Flüsse der Konstituenten soll im Folgenden der Buchstabe F verwendet werden. Die Konstituente A wandert dabei als A und als Bestandteil von D ($A_{v_A}B_{v_B}$) durch den Film. Dabei transportiert ein Mol D v_A Mole der Konstituente A . Für die Konstituentenflüsse gilt also:

$$F_A = J_A + v_A J_D = \frac{D_A}{\delta} (c_A'' - c_A') + v_A \frac{D_D}{\delta} (c_D'' - c_D') \quad [4.31]$$

$$F_B = J_B + v_B J_D = \frac{D_B}{\delta} (c_B'' - c_B') + v_B \frac{D_D}{\delta} (c_D'' - c_D') \quad [4.32]$$

Anhang 5 enthält die Ableitung der Ausdrücke für die Konstituentenflüsse ohne vereinfachende Annahmen, d.h. unter Berücksichtigung der chemischen Reaktion an jeder Stelle des Films. Die resultierenden Ausdrücke für die Flüsse der Einzelkomponenten sind wesentlich komplizierter und eine Funktion von ζ (siehe Gln. A.65 bis A.68). Ungeachtet dessen ergibt sich aber für die Konstituentenflüsse F_i das gleiche Ergebnis wie für die vereinfachte Behandlung.

Die überraschende Aussage dieser Übereinstimmung wird durch einen Vergleich der Konzentrationsprofile der exakten Lösung und der vereinfachten Lösung besonders deutlich. Für die Randbedingungen

$$\begin{array}{llll} \zeta = 0; & c_A' = 1; & c_B' = 0; & c_D' = 0 \\ \zeta = \delta; & c_A'' = 0; & c_B'' = 1; & c_D'' = 0 \\ & D_A/D_D = 10; & D_B/D_D = 2 & \end{array}$$

sind in Abbildung 4 die Konzentrationsprofile der drei Spezies eingezeichnet. Die Profile der vereinfachten Lösung entsprechen den Geraden für $K=0$. Als Ergebnis dieses Abschnitts kann festgestellt werden, daß unabhängig von der Form der Konzentrationsprofile in der konvektionsfreien Schicht die Konstituentenflüsse für gleiche Randbedingungen immer gleich sind. Das bedeutet, daß auch dann, wenn der Diffusionskoeffizient des Produkts D nur ein Zehntel des Diffusionskoeffizientens von A beträgt, die Menge der durch die Schicht transportierten Menge an der Konstituenten A unabhängig von der Gleichgewichtslage ist, d.h. unabhängig davon ob A innerhalb der Schicht hauptsächlich als A oder gebunden in D vorliegt. Die Gleichgewichtslage hat nur über die Randbedingungen einen Einfluß auf die Konstituentenflüsse. Diese Randbedingungen sind aber in unserem Beispiel fest vorgegeben.

Dieses Ergebnis beantwortet auch die am Ende von Abschnitt 4.3 gestellte Frage nach den Gründen für die Anwendbarkeit des von Wagner und Dranoff angenommenen Zeitgesetzes zur Beschreibung ihrer Experimente. Die Geschwindigkeit des dort vorgestellten Austauschvorgangs wird von der durch den Film transportierten Stoffmenge an der Konstituente NH_4 bestimmt. Da in der freien Lösung überwiegend die undissoziierte Basenform vorliegt, wird der Konstituentenfluß von NH_4 , der in den Film eintritt, überwiegend durch den Fluß von NH_3 verursacht.

$$F_{NH_4^+}(\zeta = \delta) = J_{NH_4^+}(\zeta = \delta) + J_{NH_3}(\zeta = \delta) \approx J_{NH_3}(\zeta = \delta)$$

Obwohl sich das Verhältnis der Flüsse von NH_4 und NH_3 im Film stark ändert, bleibt der Konstituentenfluß von NH_4 konstant. Für das von Wagner und Dranoff behandelte System ist es daher möglich, die Geschwindigkeit des Austauschvorgangs über den Fluß von NH_3 , der über die Grenze freie Lösung/Film tritt, zu beschreiben.

Wie sich analog zu Anhang 6 zeigen läßt, liefert die vereinfachte Lösung im Fall ungeladener Spezies nicht nur für einfache Reaktionen das richtige Ergebnis, sondern sogar für ganze Reaktionsschemata mit Folge- und Parallelreaktionen. Bedingung ist nur die Gültigkeit des ersten Fickschen Gesetzes und die Annahme der Quasistationarität. Eine Ausfällung des Produkts kann daher zum Beispiel nicht beschrieben werden, da es hierbei zu einer Anreicherung dieses Produkts innerhalb der konvektionsfreien Schicht kommt.

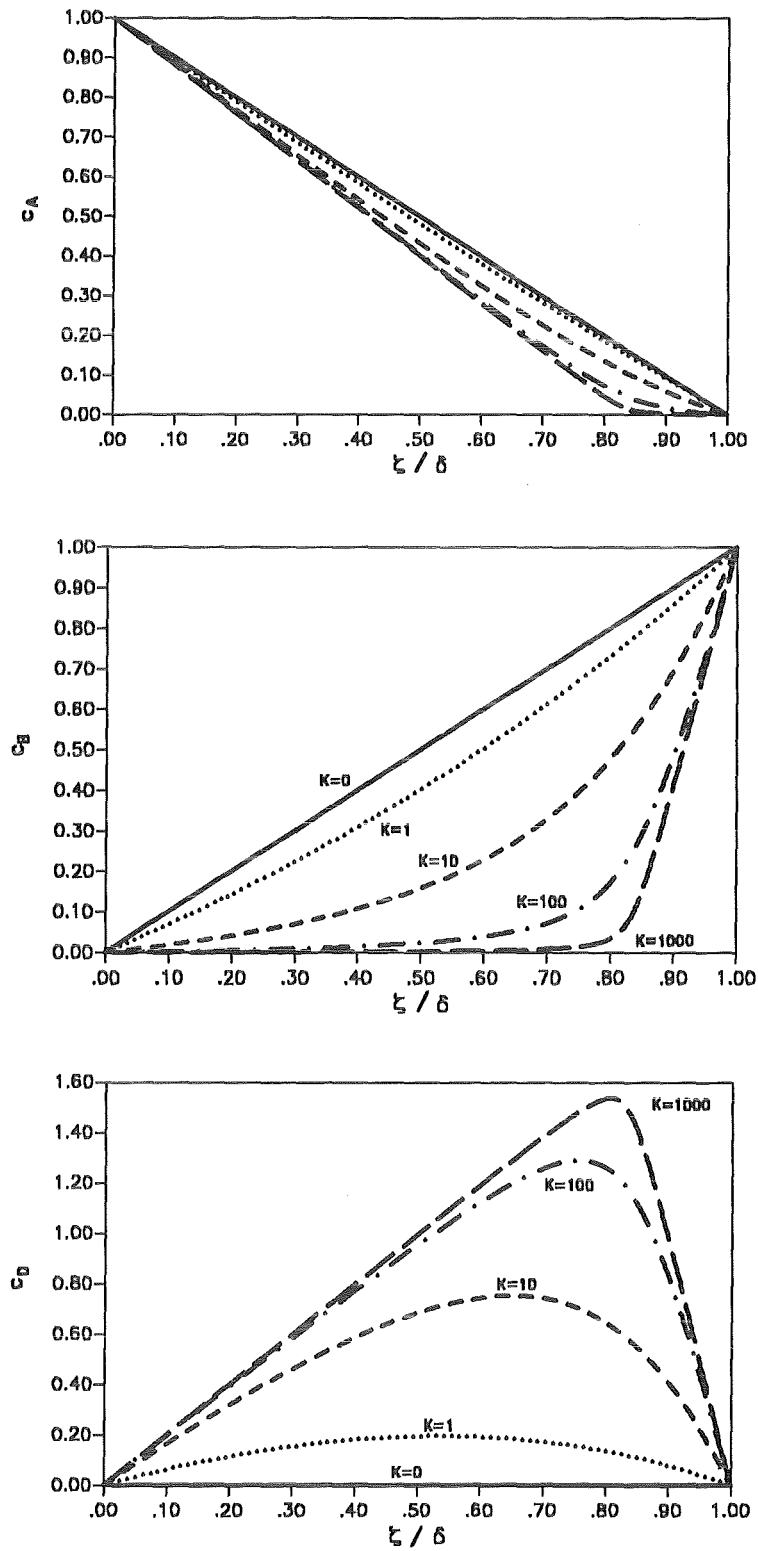


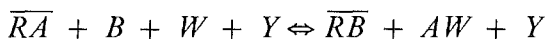
Abbildung 4. Konzentrationsprofile der Spezies A,B und D in der konvektionsfreien Schicht für verschiedene Gleichgewichtskonstanten: $D_A/D_D = 10$; $D_B/D_D = 2$

4.4.2 Untersuchung der vereinfachten Behandlung für Systeme geladener Spezies

Im Fall von geladenen Spezies tritt die Nernst-Planck Gleichung an die Stelle des ersten Fickschen Gesetzes, und es ergibt sich eine Verknüpfung aller Flüsse über das elektrische Potential. Erwartungsgemäß stimmen die vereinfachte und die exakte Lösung für diesen Fall nicht mehr vollständig überein. Wie stark diese Abweichung ist, und ob sie in allen Fällen zu tolerierbaren Fehlern führt, soll in diesem Abschnitt untersucht werden.

Bekanntlich geht die vereinfachte Lösung davon aus, daß innerhalb des Films keinerlei chemische Reaktionen stattfinden. Diese Annahme ist jedoch nur für das einfache von Helfferich [43] betrachtete System mit nur einem Coion (Abschnitt 4.2.1) erfüllt. Nur in diesem Fall führt deshalb die vereinfachte Lösung auch für geladene Spezies auf das exakte Ergebnis. Für Systeme mit chemischer Reaktion im Film kommt es dagegen zu Abweichungen. Ursache dafür ist aber nicht direkt die Vernachlässigung der chemischen Reaktionen im Film, da dies, wie in Abschnitt 4.4.1 gezeigt, selbst für komplizierte Systeme ungeladener Teilchen zu keinen Fehlern in den Konstituentenflüssen führt. Die Abweichungen im Fall geladener Teilchen entstehen vielmehr durch die Annahme falscher Konzentrationsprofile im Film und damit durch die Annahme falscher elektrischer Wechselwirkungen zwischen den Teilchen. Sie werden also durch den nichtlinearen Teil der Nernst-Planck-Gleichung, die Kopplung über das elektrische Potential, verursacht. Wie sich aus Abbildung 4 ersehen läßt, ist die Abweichung der realen Konzentrationsprofile von den bei der vereinfachten Lösung angenommenen Profilen ($K=0$) umso größer, je extremer die Gleichgewichtslage ist. Die größten Abweichungen sind daher für die in den Abschnitten 4.2.2 und 4.2.3 betrachteten Systeme mit extremer Gleichgewichtslage zu erwarten.

Es war nicht möglich, den Vergleich zwischen den beiden Lösungen auf der Basis der expliziten Flußgleichungen durchzuführen, denn eine Gegenüberstellung der Gleichungen führt selbst in den einfachsten Fällen zu keiner auswertbaren Beziehung für die Abweichungen bei der vereinfachten Lösung. Der Vergleich erfolgt daher anhand einer Reihe von Rechenbeispielen, die so ausgewählt wurden, daß alle möglichen Kombinationen von Diffusionskoeffizienten und Reaktionen der verschiedenen Komponenten erfaßt worden sind. Für die Rechnung wurde das in Abschnitt 4.2.2 betrachtete System verwendet. Es handelt sich demnach um einen binären Austausch und die Lösung enthält neben dem reagierenden Coion W noch ein nichtreagierendes Coion Y .



Das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten des schnellsten und des langsamsten Ions wurde mit 10 angenommen, was dem in praktischen Fällen auftretenden maximalen Wert für dieses Verhältnis entspricht. Der Diffusionskoeffizient von Y hat keinen Einfluß auf die Rechnung.

Im Fall einer extremen Gleichgewichtslage ist die Berechnung der vereinfachten Lösung besonders einfach, denn die Konzentrationen an den Filmrändern müssen hier nicht über das chemische Gleichgewicht berechnet werden. Aus der Annahme vernachlässigbarer Eduktkonzentrationen ergibt sich:

$$\begin{array}{lll} \zeta = 0; & c_W^s = 0; & c_A^s + c_B^s = c_Y^s \\ \zeta = \delta; & c_A^b = 0; & c_B^b = c_Y^b + c_W^b \end{array}$$

Die Berechnung der Flüsse erfolgt unmittelbar aus Gleichung 3.67, wobei das reagierende Coion als drittes wanderndes Ion auftritt. Abbildung 5 zeigt die bei der vereinfachten Lösung angenommenen Konzentrationsprofile für das gleiche System, das den Konzentrationsprofilen der exakten Lösung in Abbildung 3 auf Seite 43 zugrunde liegt. Wie aus einem Vergleich der Abbildungen deutlich wird, kommen die beiden Lösungen auf stark unterschiedliche Weise zustande. Im ersten Fall liegt in den beiden Teilbereichen $0 \leq \zeta \leq \delta$, und $\delta, < \zeta < \delta$ je ein binäres System vor, im zweiten Fall ergibt sich ein ternäres System über den gesamten Film. Selbst wenn alle Ionen monovalent sind, handelt es sich bei diesem ternären System um ein System mit Ionen unterschiedlicher Wertigkeiten, da die Ladungen der Gegenionen und des reagierenden Coions unterschiedliche Vorzeichen tragen. Die Berechnung der vereinfachten Lösung wurde deshalb erst durch die in dieser Arbeit entwickelte Näherungslösung für Ionen unterschiedlicher Wertigkeiten möglich.

Die Lösung enthielt als Gegenion nur B, hatte aber ein reagierendes und ein nichtreagierendes Coion. Der Äquivalentanteil des reagierenden Coions W in der freien Lösung betrug in allen Beispielen $x_W = 0.2$. Da das Gegenion B nur als Konstituente auftritt, ist sein Fluß ein gutes Maß für die Geschwindigkeit des Austauschs. In den folgenden Diagrammen ist das

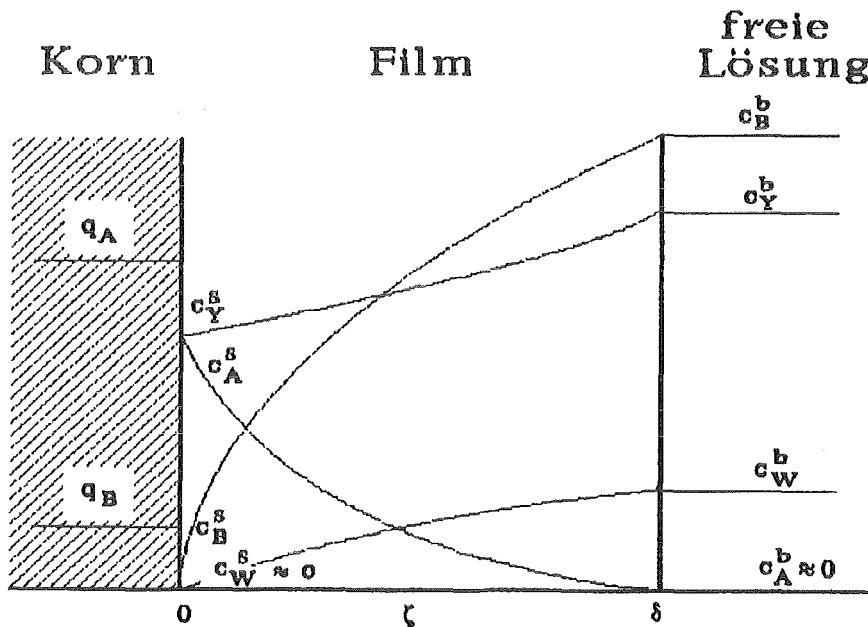


Abbildung 5. Schematische Darstellung der von der Näherungslösung angenommenen Konzentrationsprofile im Film:
System mit einem reagierenden und einem nichtreagierenden Coion

Verhältnis D_e/D_B gegen die dimensionslose Beladung y_B aufgetragen. Der effektive Diffusionskoeffizient des Austauschs ergibt sich aus dem Fluß des Gegenions B wie folgt:

$$D_e = \frac{J_B \delta}{c_B^s - c_B^b} \quad [4.33]$$

Die Berechnungen wurden für einen unselektiven Austauscher ($\alpha_B^A = 1$) durchgeführt. Die Einführung einer Selektivität bewirkt in den Diagrammen nur eine Verzerrung der Abszissenachse, der maximale Abstand zwischen Approximation und exakter Lösung bleibt aber gleich. Eine Auftragung über x_B statt y_B würde eine von der Selektivität unabhängige Darstellung ergeben. Im Folgenden wird pro Beispiel ein möglicher Vertreter dieser Art von Reaktion und ein Diagramm angeführt.

Fall 1 A schnell, B langsam, W schnell

$$D_A/D_B = 10; \quad D_W/D_B = 5$$

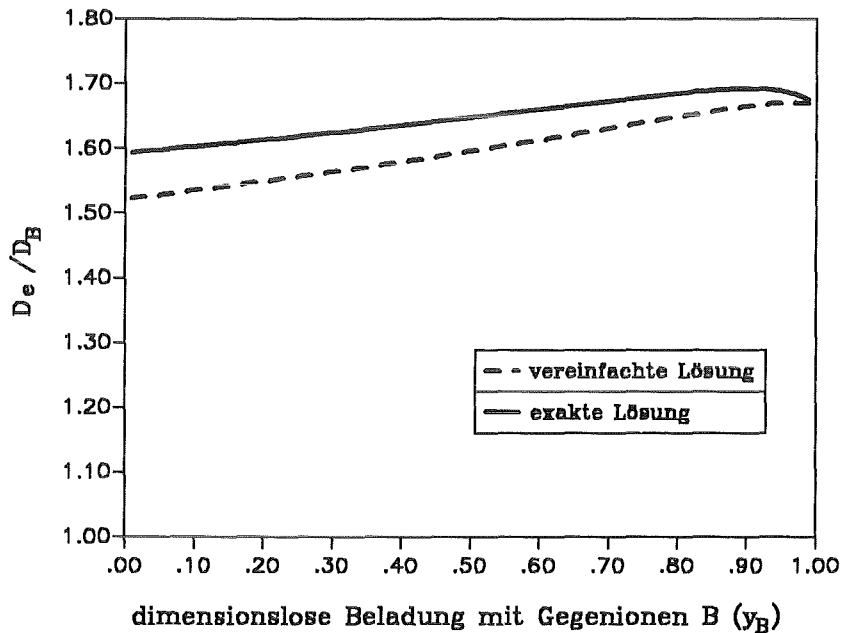
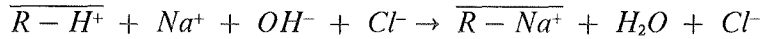


Abbildung 6. Abweichungen der vereinfachten Lösung für Fall 1

Die Vorgänge im Film sollen für dieses erste Beispiel etwas ausführlicher besprochen werden. Der Fluß des Ions B in den Bereichen I und II ist identisch. Er ist dabei mit dem Fluß von A im Bereich $0 \leq s \leq \delta$, und von W im Bereich $\delta, < s \leq \delta$ gekoppelt. Im betrachteten Fall wird B also in beiden Bereichen durch ein schnelleres Ion beschleunigt. W hat zwar die entgegengesetzte Ladung, wandert dafür aber in die gleiche Richtung wie B . Im Falle der Näherung ist für sich gesehen die Beeinflussung von B durch A oder W schwächer, aufgrund der kleineren Konzentrationsgradienten und der damit verbundenen kleineren Flüsse

dieser Ionen. Ihr Effekt addiert sich aber, da bei Vernachlässigung der chemischen Reaktion beide Ionen innerhalb des ganzen Films auftreten. Die gegenseitige Beeinflussung der Ionen zeigt also auch für die vereinfachte Lösung die richtige Tendenz und der mit Hilfe der Näherung berechnete Fluß für B weicht nur wenig von der exakten Lösung ab.

Fall 2 A schnell, B langsam, W langsam

$$D_A/D_B = 10; D_W/D_B = 1.5$$

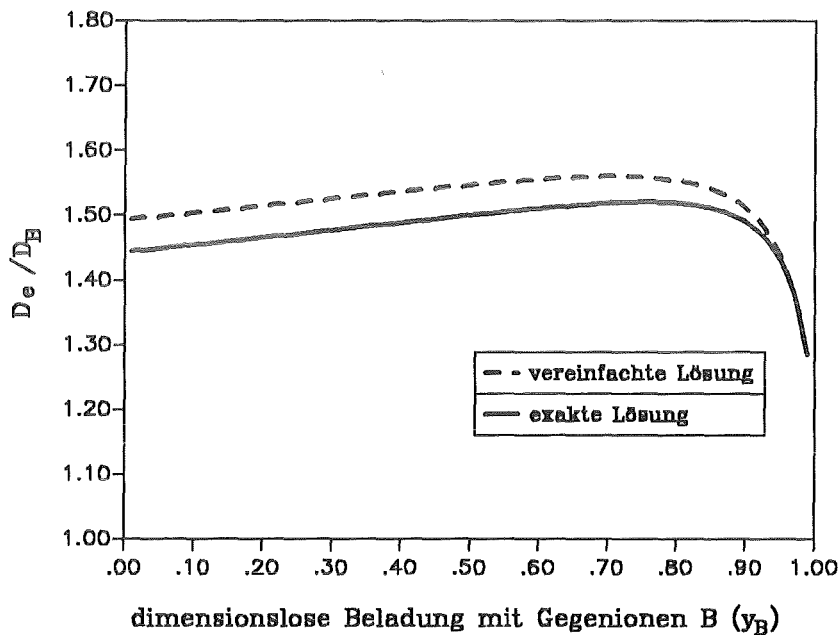
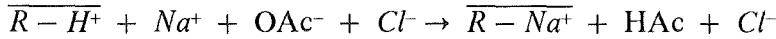


Abbildung 7. Abweichungen der vereinfachten Lösung für Fall 2

Die Ursachen für die größeren Wert des effektiven Diffusionskoeffizienten gegenüber dem individuellen Diffusionskoeffizienten von B , sind die gleichen wie im ersten Beispiel. Das unterschiedliche Verhalten für große Beladungsanteile y_B wird durch den geänderten Diffusionskoeffizienten des reagierenden Coions W verursacht. Für große y_B , d.h. kleine Beladungsanteile des reagierenden Gegenions A , liegt die Reaktionsebene sehr nah an der Kornoberfläche. Der effektive Diffusionskoeffizient wird daher überwiegend durch die gekoppelte Wanderung von B und W in Bereich I bestimmt¹⁰. Da der individuelle Diffusionskoeffizient von W im zweiten Beispiel aber nahezu gleich dem individuellen Diffusionskoeffizienten von B ist, nähert sich auch der Wert des effektiven Diffusionskoeffizienten diesem Wert. Obwohl die vereinfachte Lösung die chemischen Reaktio-

¹⁰ siehe Abbildung 3 auf Seite 43

nen innerhalb des Films nicht berücksichtigt und folglich auch eine Abhängigkeit der Position der Reaktionsebene von y_B nicht wiedergeben kann, beschreibt sie den Verlauf $D_e = f(y_B)$ gut.

Fall 3 *A* langsam, *B* langsam, *W* schnell

$$D_A/D_B = 1.5; D_W/D_B = 10$$

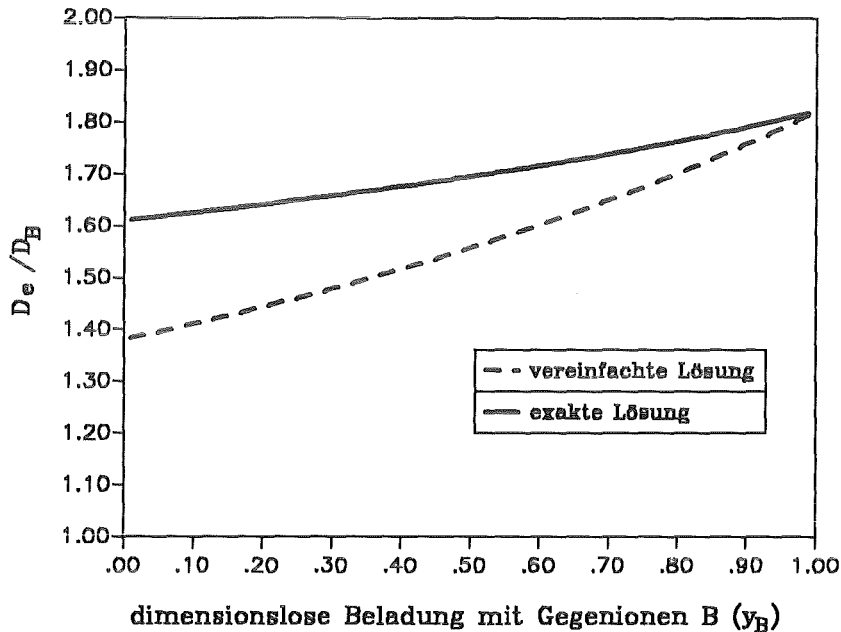
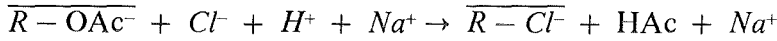


Abbildung 8. Abweichungen der vereinfachten Lösung für Fall 3

Abbildung 8 zeigt das Verhältnis D_e/D_B für den dritten Fall. Wie aus einem Vergleich der Abbildungen 6 bis 8 zu erkennen ist, treten die größten berechneten Abweichungen in diesem dritten Beispiel auf. Sie betragen maximal 13%, bezogen auf den effektiven Diffusionskoeffizient der exakten Lösung.

Um die Frage zu beantworten, ob sich diese Abweichungen für höhere Äquivalentanteile des reagierenden Coions erhöhen können, wurde das System von Fall 3 für verschiedene x_w auf beide Arten berechnet. Abbildung 9 zeigt das Ergebnis dieser Berechnungen. Der Äquivalentanteil des reagierenden Coions wurde dabei von $x_w = 0$ bis $x_w = 1$ variiert. Dies entspricht dem Übergang von einem System, in dem keinerlei chemische Reaktion stattfindet, bis zu einem System, in dem nur reagierende Coionen vorliegen und sämtliche Gegenionen *A* direkt am Kornrand abreagieren (siehe Kapitel 4.2.1). Wie in Abbildung 9 zu erkennen existiert ein Maximum für die Abweichungen, das ungefähr bei $x_w = 0.3$ liegt. Die relative Abweichung beträgt aber auch hier weniger als 20%. Neben dem Verhältnis D_e/D_B wurde auch die Gesamtäquivalentkonzentration am Kornrand berechnet. Für ein System ohne reagierende Coionen beträgt sie 80% der Gesamtäquivalentkonzentration in der freien Lösung. Für zu-

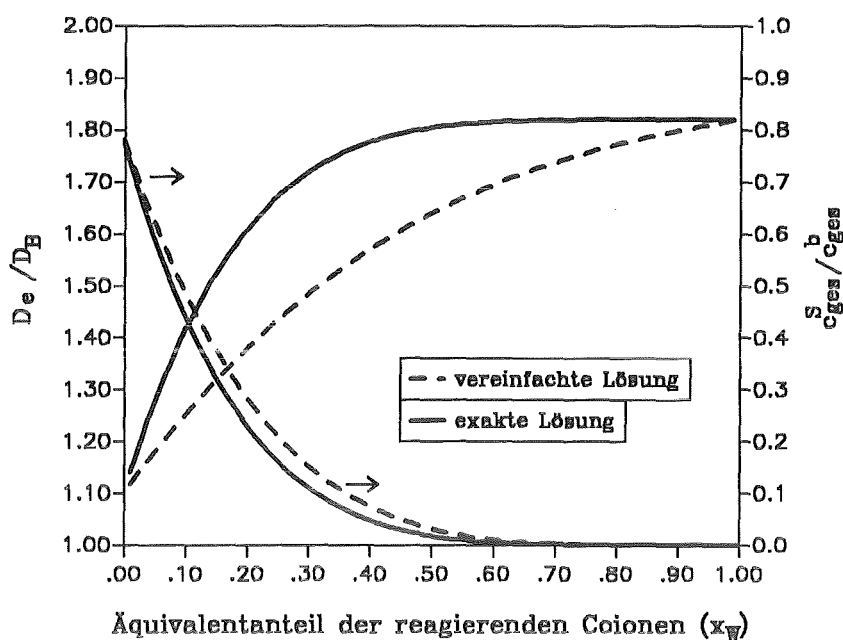


Abbildung 9. Abweichung der vereinfachten Lösung für verschiedene Äquivalentanteile des reagierenden Coions

nehmendes x_W sinkt sie aber rasch auf sehr niedrige Werte, die um Zehnerpotenzen unter der Konzentration in der freien Lösung liegen. Dieses Verhalten wird von der Näherungslösung gut wiedergegeben, wobei der Abfall von c_B^s mit x_W etwas langsamer verläuft.

Aus den beispielhaften Berechnungen läßt sich hinsichtlich der Anwendung der vereinfachten Berechnungsmethode folgendes aussagen:

- Die größten Abweichungen ergeben sich für einen vollständig mit A beladenen Austauscher ($y_B=0$) und eine Lösung, die nur B als Gegenion enthält. Dies entspricht dem ersten Moment eines Austauschvorgangs. Mit zunehmendem Fortschreiten des Austauschs (zunehmendem y_B) werden die Abweichungen geringer.
- Es existiert ein Äquivalentanteil der reagierenden Coionen, für den die Abweichung ein Maximum annimmt. Die Grenzfälle "keine Reaktion" ($x_W=0$) und "Reaktion an der Korngrenze" ($x_W=1$) werden exakt wiedergegeben.
- Die zur Berechnung des Ionenaustauschgleichgewichts wichtige Gesamtäquivalentkonzentration am Kornrand läßt sich über die vereinfachte Lösung in guter Näherung bestimmen.

4.5 Allgemeines Berechnungsschema für die Flüsse in Systemen mit chemischer Reaktion im Film

Im vorhergehenden Abschnitt wurde gezeigt, daß die vereinfachte Behandlung von Systemen mit chemischer Reaktion im Film auch in ungünstigen Fällen noch zu recht guten Näherungen führt. Es ist daher zulässig, mit Hilfe der vereinfachten Lösung ein allgemein anwendbares Berechnungsschema für die Flüsse in Systemen mit chemischer Reaktion im Film abzuleiten:

Gegeben sei ein System mit folgenden vier Speziesgruppen:

Abk.	Bezeichnung	Anzahl
A	Gegenionen	n
W	reagierende Coionen	m_w
Y	nichtreagierende Coionen	m_y
N	neutrale Spezies	k

Die spezifischen Eigenschaften der nichtreagierenden Coionen haben bis auf die Wertigkeit keinen Einfluß auf das Systemverhalten. Daher werden als erstes, wie in Kapitel 3, die nichtreagierenden Coionen zusammengefaßt und eine mittlere Coionenwertigkeit definiert.

$$c_g \equiv \omega \sum_{j=1}^{m_y} z_{Yj} c_{Yj} \quad [4.34]$$

$$z_Y \equiv \frac{\sum_{j=1}^{m_y} z_{Yj}^2 c_{Yj}}{\sum_{j=1}^{m_y} z_{Yj} c_{Yj}} \quad [4.35]$$

Die Zahl der unbekanntenen Konzentrationen am Kornrand reduziert sich dadurch auf $n + m_w + 1 + k$. An Gleichungen zur Bestimmung dieser Unbekannten stehen zur Verfügung:

- n-1** Gleichungen aus der Betrachtung des Ionenaustauschgleichgewichts
- 1** Gleichung aus der Beziehung für das Profil der Summe der Äquivalentkonzentrationen der ruhenden Coionen (c_g) über den Film. (Gleichung 3.59)
- 1** Gleichung aus der Elektroneutralitätsbedingung
- k** Gleichungen aus den chemischen Gleichgewichten.
Es treten mindestens soviele chemische Gleichgewichte, wie neutrale Spezies im System auf.
- m_w** Massenbilanzen für die reagierenden Coionen.
Die reagierenden Coionen werden nicht im Film angereichert. Daher muß ihr Gesamtkonstituentenfluß null ergeben.

Als Summe der Gleichungen ergibt sich $n+1+k+m_w$. Es stehen also ausreichend Gleichungen zu einer Berechnung der Konzentrationen am Kornrand zur Verfügung. Sind die Kornrandkonzentrationen bekannt, so folgen daraus über Gleichung 3.67 direkt die Flüsse der Ionen. Aufgrund der Berücksichtigung der chemischen Gleichgewichte läßt sich das Gleichungssystem allerdings nicht mehr in eine explizite Form bringen, sondern muß iterativ gelöst werden. Die direkte Übertragung der angeführten Gleichungen in ein Programmpaket zur Lösung nichtlinearer Gleichungssysteme führt aber schnell zu einer großen Anzahl Unbekannter und häufig dazu, daß aufgrund rein mathematischer Schwierigkeiten keine Lösung gefunden werden kann. Die Anzahl der Unbekannten kann aber durch geschickte Wahl der Reihenfolge der Berechnung erheblich reduziert werden. Das in dieser Arbeit entwickelte Programm LIEFR (Liquid film Ion Exchange Fluxes with Reactions) wendet daher folgendes Berechnungsschema an:

1. Vorgabe von Startwerten für die Unbekannten.

In der Berechnung treten als Unbekannte auf:

- Die Gesamtäquivalentkonzentration der Gegenionen am Kornrand c_{ges}^s
- Die Kornrandkonzentrationen der neutralen Spezies c_N^s

Treten innerhalb des Systems mehr chemische Reaktionen als reagierende Coionen auf, reagieren also zwei Gegenionen mit demselben Coion, reduziert sich die Anzahl der Unbekannten um:

Anzahl der chemischen Reaktionen - Anzahl der reagierenden Coionen

2. Berechnung der Gegenionenkonzentrationen am Kornrand c_A^s mit Hilfe von c_{ges}^s und den Ionenaustauschgleichgewichtsbeziehungen.
3. Berechnung der Konzentrationen der reagierenden Coionen am Kornrand mit Hilfe der chemischen Gleichgewichte und der Konzentrationen der Gegenionen und der neutralen Spezies.
4. Für den Fall, daß mehr chemische Reaktionen als reagierende Coionen vorhanden sind, kann ein Teil der neutralen Spezies auch über die chemischen Gleichgewichte berechnet werden.
5. Berechnung von c_g^s über die Beziehung A.28
6. Berechnung des Exponenten P, der Parameter a_i und b_i und der Flüsse der wandernden Ionen. Dabei ist zu beachten, daß diese Parameter über c_g definiert sind. Es gilt also:

$$b_i = z_i \frac{\frac{c_i^s}{c_g^s} - \frac{c_i^b}{c_g^b}}{(c_g^s)^{-P-1} - (c_g^b)^{-P-1}} \quad [4.36]$$

$$P = \frac{\sum_{i=1}^n n_i D_i z_i \left(\frac{c_{A,i}^s}{c_g^s} - \frac{c_{A,i}^b}{c_g^b} \right) + \sum_{j=1}^{m_W} n_j D_j z_j \left(\frac{c_{W,j}^s}{c_g^s} - \frac{c_{W,j}^b}{c_g^b} \right)}{\sum_{i=1}^n D_i z_i \left(\frac{c_{A,i}^s}{c_g^s} - \frac{c_{A,i}^b}{c_g^b} \right) + \sum_{j=1}^{m_W} D_j z_j \left(\frac{c_{W,j}^s}{c_g^s} - \frac{c_{W,j}^b}{c_g^b} \right)} \quad [4.37]$$

7. Als Gleichungen zur Bestimmung der Unbekannten dienen:

- $\sum_{i=1}^{n+m_W} z_i J_i = 0$
- Konstituentenflüsse der reagierenden Coionen gleich null

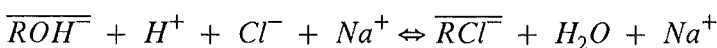
8. Sind diese Bedingungen innerhalb der gewünschten Toleranzen erfüllt, ist die Lösung gefunden. Wenn nicht, liefert ein Ansatz zur Lösung nichtlinearer Gleichungssysteme (z.B. nach Newton-Kantorowitsch) verbesserte Werte für die Unbekannten.

Der Rücksprung erfolgt anschließend zu Schritt 2 oder 3, je nachdem ob das Ionenaustauschgleichgewicht von der Gesamtäquivalentkonzentration abhängig ist oder nicht. Das heißt, für Gegenionen unterschiedlicher Wertigkeit muß das Ionenaustauschgleichgewicht erneut berechnet werden, für Gegenionen gleicher Wertigkeit kann im allgemeinen direkt zu Schritt 3 gesprungen werden.

Das Programm LIEFR ist mit dem angeführten Berechnungsschema in der Lage, die aus der Literatur bekannten Systeme, für die eine Lösung der Nernst-Planck-Gleichung im Film abgeleitet wurde, zu berechnen. Dies gilt für Systeme mit und ohne chemische Reaktionen. Ein Vergleich ergibt, daß die berechneten Lösungen entweder identisch sind mit den aus der Literatur bekannten oder eine gute Näherung darstellen. Darüber hinaus ist das Programm in der Lage, wesentlich kompliziertere Systeme als die bisher untersuchten zu berechnen. In den folgenden Beispielen soll dies bei einer Anwendung des Programms auf verschiedene Reaktionsarten demonstriert werden.

4.6 Neutralisationsreaktion in Konzentrationsbereichen, in denen die Dissoziation des Wassers berücksichtigt werden muß

Ein Beispiel für einen Austauschvorgang der zu Konzentrationen führen kann bei denen die Dissoziation des Wassers berücksichtigt werden muß, ist das Beaufschlagen eines stark basischen Harzes mit einer starken Säure.



$$K_W = c(H^+)c(OH^-)$$

Die Neutralisationsreaktion von H^+ und OH^- ist insofern ein Spezialfall, daß das entstehende neutrale Produkt identisch dem Lösungsmittel ist. Da somit das Produkt allgegenwärtig ist,

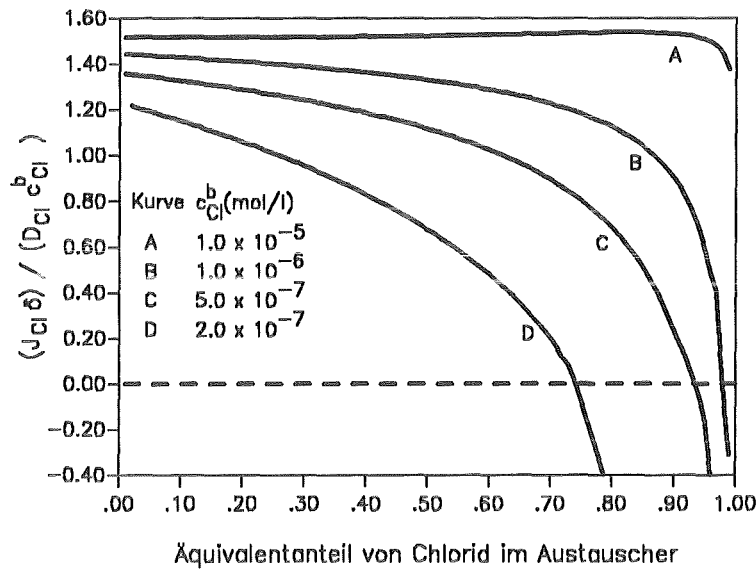


Abbildung 10. Geschwindigkeit der Chloridaufnahme eines stark basischen Austauschers unter Berücksichtigung der Dissoziation des Wassers: $c_{H^+} = 0.5 c_{Cl^-}$; $\alpha_{OH}^{Cl} = 1$

kann keine Massenbilanz für das reagierende Coion aufgestellt werden. Die konstante Konzentration des Wassers ist in die Gleichgewichtskonstante mit einbezogen. Das reagierende Coion H^+ wird als "Anti"- OH^- aufgefaßt. Es bekommt also in der Konstituentenmatrix den Wert -1 bei OH^- zugeordnet. Assoziieren ein H^+ ("Anti"- OH^-) und ein OH^- , verschwinden beide Ionen aus den Bilanzen. Die Konzentrationen von H^+ und OH^- besitzen aber endliche Werte in der Reaktionsebene, die im Bereich von $10^{-7} mol/l$ liegen. Bei der Gewinnung ultrareiner Wässer liegen aber auch die Konzentrationen der Verunreinigungen (z.B. Na^+ und Cl^-) in diesem Bereich. Es kommt somit zu einer echten Konkurrenz zwischen den Ionen, die aus der Dissoziation des Wassers stammen und den Verunreinigungen um die Ionenaustauscherplätze. Ein derartiger Ansatz ist unter Berücksichtigung des Ionenprodukts des Wassers in der Lage, das Austauschverhalten bei der Herstellung von ultrareinen Wässern zu erklären.

Abbildung 10 zeigt die normierte Geschwindigkeit der Chloridaufnahme, aufgetragen über dem Äquivalentanteil von Chlorid in einem Anionenaustauscher. Damit die Geschwindigkeiten für verschiedene Chloridkonzentrationen in der freien Lösung miteinander verglichen werden können, wurde J_{Cl} mit dieser Konzentration, der Filmdicke und dem individuellen Diffusionskoeffizienten von Chlorid normiert. Die H^+ -Konzentration in der freien Lösung betrug in allen Rechnungen die Hälfte der Chloridkonzentration. Die Eingabedatei für das Programm LIEFR zu diesem System befindet sich in Anhang 6.1. Das betrachtete System besteht aus zwei Gegenionen, einem reagierenden Coion und einem nichtreagierenden Coion. Da keine neutralen Spezies berücksichtigt werden müssen, ist die Gesamtäquivalentkonzentration der Gegenionen c_{ges} die einzige Unbekannte, die iterativ berechnet werden

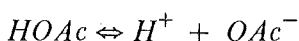
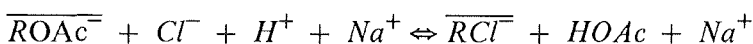
muß. Aufgrund der Gleichwertigkeit der Gegenionen ist nur eine einmalige Berechnung des Ionenaustauschgleichgewichts nötig.

Kurve A zeigt das Systemverhalten, für Fälle in denen c_{Cl}^b deutlich über $10^{-7} mol/l$ liegt. Das System ist also mit Fall 1 aus dem vorhergehenden Abschnitt vergleichbar, d.h. beide reagierende Ionen sind schnell und die Gleichgewichtslage liegt nahezu vollständig auf der Seite des Produkts. Die auch in Abbildung 6 auf Seite 54 zu erkennende Zunahme des effektiven Diffusionskoeffizienten mit steigendem Beladungsanteil des langsameren Gegenions, gleicht die Erniedrigung von J_{Cl} durch die Abnahme des Konzentrationsgefälles $c_{Cl}^b - c_{Cl}^e$ aus oder überwiegt sie sogar leicht. Die Geschwindigkeit der Cl^- -Aufnahme ist nahezu über den gesamten Umsatzbereich konstant.

Liegt die Chloridkonzentration im Bereich von $10^{-7} mol/l$, ähnelt das Verhalten immer stärker einem Austausch ohne chemische Reaktion. Die Gesamtkonzentration am Kornrand liegt nicht mehr wesentlich unter der Gesamtkonzentration in der freien Lösung, wodurch sich eine Änderung von y_{Cl} stark auf das Konzentrationsgefälle $c_{Cl}^b - c_{Cl}^e$ auswirkt. Der Fluß von Chlorid nimmt mit steigendem Umsatzgrad stark ab und wird für einen Äquivalentanteil y_{Cl} der deutlich unter eins liegt, zu null. Bei der Herstellung ultrareiner Wässer kommt also zu dem Problem der langsameren Austauschgeschwindigkeit noch zusätzlich das Problem, daß nicht mehr die gesamte Kapazität zur Aufnahme von Chlorid zur Verfügung steht.

4.7 Assoziationsreaktion unter Berücksichtigung des Einflusses der neutralen Spezies

Ein typischer Vertreter dieses Falls ist der Austausch:



Ist das entstehende Produkt nicht gleich dem Lösungsmittel und liegt zusätzlich das Gleichgewicht nicht extrem auf der Seite des Produkts, muß der Einfluß der neutralen Spezies berücksichtigt werden. Das entstehende Produkt ($HOAc$) muß aus dem Film in die freie Lösung diffundieren. Dazu ist ein Konzentrationsgefälle zwischen Kornrand und freier Lösung nötig, das umso größer sein muß, je niedriger der Diffusionskoeffizient von $HOAc$ ist. Eine hohe Kornrandkonzentration an $HOAc$ bewirkt aber auch eine höhere Kornrandkonzentration an H^+ und damit aufgrund der Elektroneutralität auch von Cl^- . Das treibende Konzentrationsgefälle für den Austausch wird geringer und die Austauschgeschwindigkeit verlangsamt sich. Für dieses System müssen zwei Unbekannte (c_{ges}^s und c_{HOAc}^s) durch Iteration bestimmt werden. Die Einbeziehung weiterer Neutralsalze wie z.B. $CaCl_2$ oder $NaNO_3$ würde die Anzahl der Unbekannten aber nicht mehr erhöhen und der Rechenaufwand wäre nur geringfügig größer. Die Eingabedatei für das Programm LIEFR zu diesem System befindet sich in Anhang 6.2.

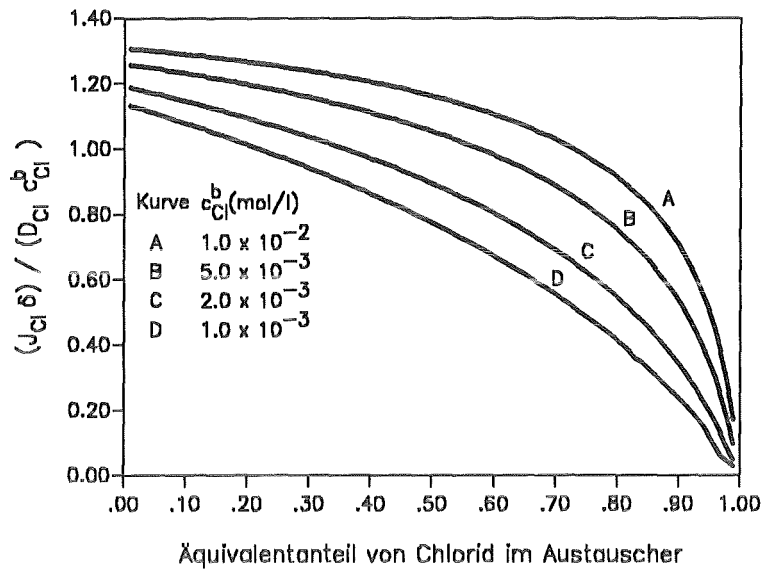


Abbildung 11. Geschwindigkeit der Überführung eines acetatbeladenen stark basischen Austauschers in die Chloridform: $c_{H^+} = 0.5 c_{Cl^-}$; $c_{bAc^-} = 10^{-1} \text{ mol/l}$; $\alpha_{OH}^{Cl} = 1$

In Abbildung 11 ist wiederum die normierte Geschwindigkeit der Chloridaufnahme über dem Äquivalentanteil von Chlorid im Austauscher dargestellt. Die Normierung von J_{Cl} erfolgt wie in Abschnitt 4.6. Der Verlauf der berechneten Kurven ähnelt prinzipiell dem des vorhergehenden Beispiels, d.h. die Zunahme von y_{Cl} wirkt sich bei niedrigeren Chloridkonzentrationen in der freien Lösung stärker auf die Austauschgeschwindigkeit aus. Ein Unterschied zwischen den beiden Beispielen besteht aber darin, daß die schwache Säure in der freien Lösung nicht vorkommt. Der Austauscher läßt sich daher in allen Fällen vollständig in die Chloridform überführen.

5. Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

5.1 Allgemeines

In den vorangegangenen Kapiteln wurde eine neue Lösung für die Anwendung der Nernst-Planck Gleichung in filmdiffusionskontrollierten Systemen entwickelt und diskutiert. Dabei stellt sich die Frage, wie gut die in diese Ableitung eingehenden Modellvorstellungen in realen Systemen erfüllt sind. Ziel der durchgeführten Versuche war es daher, die Gültigkeit der getroffenen Annahmen und die Qualität der Vorhersagen des Modells zu untersuchen. Besonderes Interesse galt der Frage, ob sich die in Kapitel 3.5.2 berechnete Vorhersage eines gegen das Konzentrationsgefälle gerichteten Ionenflusses experimentell bestätigen läßt. Aus diesen Überlegungen ließen sich folgende Anforderungen an die zu verwendende Versuchsanordnung ableiten:

- Die Filmkinetik muß für die Geschwindigkeit des Ionenaustauschvorgangs praktisch allein bestimmend sein.
- Die durch den Ionenaustausch verursachten Konzentrationsänderungen müssen auch für Mehrkomponentensysteme schnell und genau erfaßt werden können.
- Die hydrodynamischen Bedingungen der Versuchsanordnung müssen bekannt sein.

Aufgrund dieser Anforderungen kommen drei Grundtypen von Versuchen in Betracht:

- Einzelkornversuche
- Versuche mit einer einlagigen Schicht von Austauscherkörnern
- Versuche mit einem Filter geringer Schütthöhe

Wegen der sehr geringen ausgetauschten Stoffmengen benötigen Einzelkornversuche eine sehr genaue Analytik. Für Versuche, in denen schon die Zulaufkonzentration die vom Korn abgegebenen Ionen in merklichen Konzentrationen enthält, kann aufgrund der nur geringen Änderungen dieser Konzentrationen die geforderte Genauigkeit nur mit Austauschern erreicht werden, die mit radioaktiv markierten Ionen beladen sind. Das Arbeiten mit radioaktiven Substanzen führt jedoch bei Mehrkomponentensystemen zu dem Problem, daß mehrere Ionenarten markiert sein müßten. Der Vorteil der einfachen und genauen Analytik, z.B. über Szintillationsmessungen, geht dadurch verloren. Für eine einlagige Schicht von Austauscherkörnern ergibt sich das gleiche Problem. Ein Ausweg wäre die Kreislaufführung der Lösung analog zu der Kreislaufführung eines Gases bei der Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten an Katalysatoren. Im Gegensatz zu Katalysatoren erschöpft sich aber die Kapazität der geringen dabei eingesetzten Austauschermenge sehr schnell. Bei Messungen in dieser Art von Reaktor sollte außerdem ein Volumenelement im Durchschnitt ungefähr zehn bis zwanzigmal im Kreislauf geführt werden bevor es den Reaktor verläßt. Dadurch wäre aber die zur Einstellung einer konstanten Ablaufkonzentration benötigte Zeit so groß, daß sich währenddessen die Beladung deutlich ändern würde. Es kommt also nicht zur Einstellung eines quasistationären Zustands. Das Überströmen einer einlagigen Austauscher-

schicht für eine längere Zeit ohne Kreislaufführung und die anschließende vollständige Regeneration des Austauschers ergibt nur einen mittleren Wert für die aufgetretenen Ionenflüsse, da sich während des Versuchs die Beladung ändert. Diese Vorgehensweise bietet also keinen qualitativen Vorteil gegenüber der Versuchsdurchführung in einem Filter geringer Schütthöhe, bei der sich eine Mittelung aufgrund der Konzentrationsänderungen im Verlauf des Filters ergibt. Desweiteren ist der Versuchsaufbau mit einem Filter geringer Schütthöhe einfach und die Versuchsdauer kurz. Der Einsatz eines Filters bietet darüberhinaus den Vorteil, daß die hydrodynamischen Verhältnisse im Experiment denen von praktischen Ionenaustauscheranlagen entsprechen. Diesen Vorteilen steht der Nachteil einer aufwendigeren Versuchsauswertung gegenüber. Hierbei handelt es sich aber nur unter dem Aspekt der reinen Versuchsauswertung um einen Nachteil, denn das zu entwickelnde Filterprogramm kann anschließend auch zur Vorhersage des Filterverhaltens von Filtern mit größerer Schütthöhe verwendet werden. Alle Versuche wurden daher mit einem Filter geringer Schütthöhe durchgeführt.

5.2 Versuchsaufbau

Die Versuchsanlage bestand im wesentlichen aus einer Kolbenpumpe, einem Filter geringer Schütthöhe, einer Leitfähigkeitsmeßzelle, einem Widerstandsthermometer und einem Probensammler (siehe Abbildung 12). Der Durchmesser der Filtersäule betrug 25mm. Die Höhe des Filterbetts und die Strömungsgeschwindigkeit der Zulauflösung wurden so gewählt, daß die Kontaktzeit zwischen Austauscher und Lösung für eine deutliche Konzentrationsänderung ausreichte, aber zu kurz für eine Gleichgewichtseinstellung war. Die relative Konzentrationsänderung der bevorzugten Spezies bezogen auf ihre Zulaufkonzentration betrug mindestens 20% und lag gewöhnlich im Bereich von 50%. Die eigentliche Austauscherpackung befand sich zwischen zwei Schüttungen aus Glaskugeln der gleichen Größe wie die Austauscherkörner. Diese Schüttungen dienten dazu, daß sich die am Anfang und am Ende einer Filterpackung auftretenden Strömungseffekte nicht innerhalb der eigentlichen Austauscherzone auswirkten. Die gesamte Packung wurde fest zwischen zwei Drahtsieben fixiert, um sicherzustellen, daß auch bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten keine Verwirbelung auftritt. Unmittelbar der Filtersäule nachgeschaltet waren eine Durchflußleitfähigkeitsmeßzelle und ein Pt-100 Widerstandsthermometer. Bei dem Leitfähigkeitsmeßgerät handelte es sich um den Typ Knick Digital-Konduktometer 600. Dieses Gerät bietet einen Signalausgang an dem eine zu der gemessenen Leitfähigkeit proportionale Spannung anliegt. Die Umrechnung der gemessenen Leitfähigkeit auf 25 °C erfolgte erst im Rahmen der Versuchsauswertung anhand der mit Hilfe des Widerstandsthermometers gemessenen Temperaturen. Zur Meßwerterfassung dienten ein Analog/Digital Wandler (HP3421A Data Acquisition/Control Unit) und ein HP85B Rechner. Während eines Versuchs wurden Leitfähigkeit, Temperatur und pH-Wert der aus dem Filter austretenden Versuchslösung gemessen und für die spätere Auswertung gespeichert.

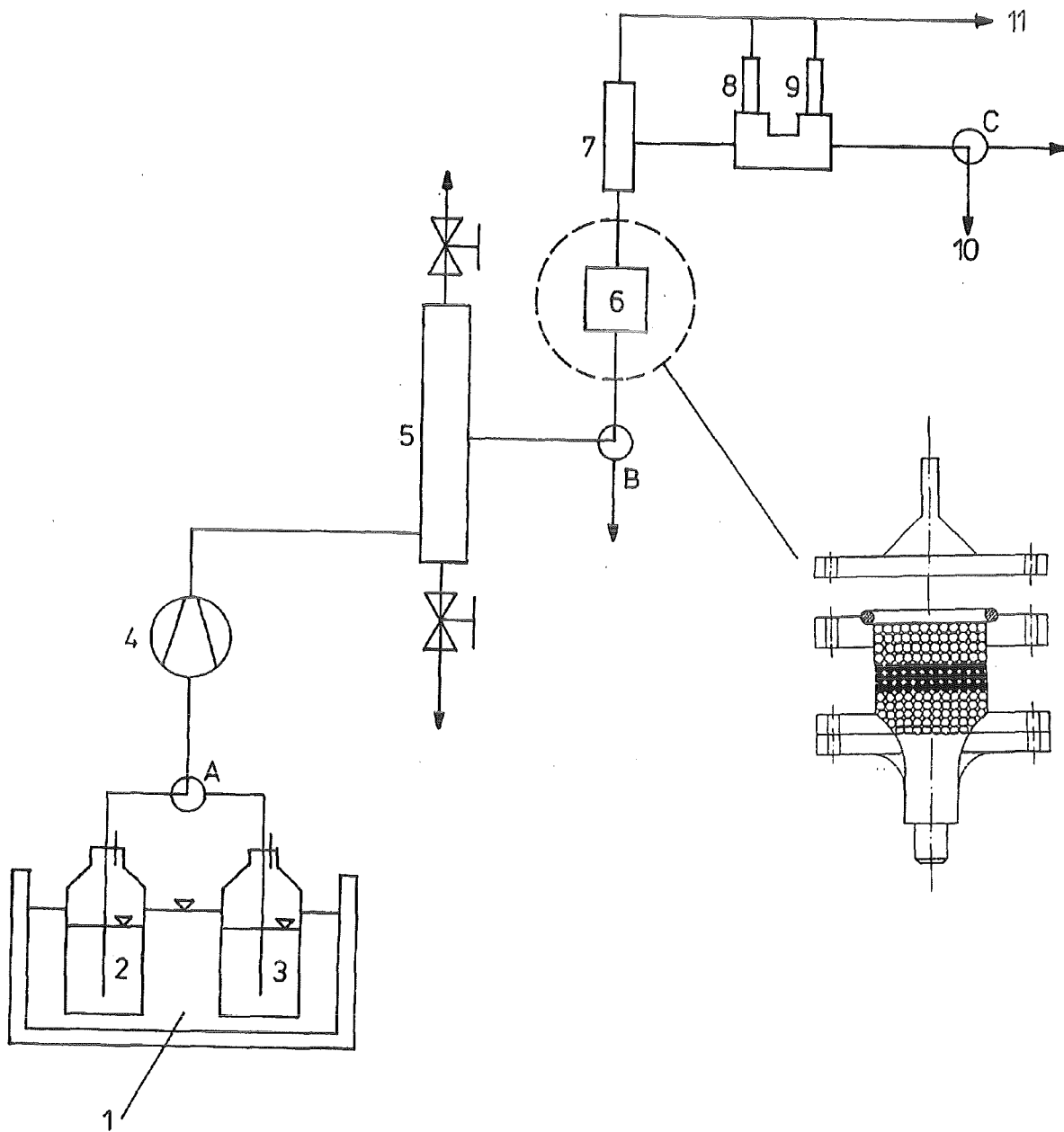


Abbildung 12. Versuchsanlage

- | | | |
|----------------------|------------------------------|-----------------------|
| (1) = Thermostat | (5) = Pulsationsdämpfer | (9) = pH-Elektrode |
| (2) = Spüllösung | (6) = Austauscherfilter | (10) = Probenentnahme |
| (3) = Versuchslösung | (7) = Leitfähigkeitsmeßzelle | (11) = Datenerfassung |
| (4) = Kolbenpumpe | (8) = Widerstandsthermometer | |

5.3 Versuchsvorbereitung und Durchführung der Versuche

Die eingesetzten Austauscherharze mußten vor den Versuchen eingefahren und in einen definierten Beladungszustand überführt werden. "Einfahren" bedeutet einen mehrmaligen Wechsel zwischen zwei Beladungszuständen mit stark unterschiedlicher Quellung des Austauscherkorns. Durch diesen Vorgang werden eventuell noch vorhandene Restmonomere aus den Harzporen entfernt und eine gut reproduzierbare Austauschkapazität erreicht. Im letzten Zyklus wird der Austauscher in die gewünschte Beladungsform gebracht. In einer Filtersäule läßt sich dabei eine gleichmäßige Beladung aller Körner nur für den Extremfall der vollständigen Beladung mit einer Ionenart erreichen. Für die ebenfalls eingesetzten Mischbeladungen mußte der Austauscher anschließend an diesen ersten Beladungsschritt auf die Weise nachbehandelt werden, daß eine definierte Harzmenge in eine Lösung überführt wurde, die das zweite Gegenion der gewünschten Mischbeladung enthielt. Die Berechnung der Ausgangskonzentration dieser Lösung erfolgte über ein Gleichgewichtsprogramm. Harz und Lösung wurden dann bis zur Gleichgewichtseinstellung auf einem Schütteltisch durchmischt. Das Harz wurde anschließend gewaschen und anhand einer Probe darauf untersucht, daß sich die gewünschte Mischbeladung eingestellt hat. Da die massenbezogene Austauscheroberfläche und damit die Korngröße in die Berechnung der Austauschgeschwindigkeit eingeht, wurde von dem so vorbehandeltem Austauscherharz eine Fraktion mit einer engen Durchmesser- und Kornverteilung ausgesiebt.

Die gleiche Menge Harz beinhaltet je nach Feuchtigkeitsgrad eine unterschiedliche Anzahl funktioneller Gruppen. Eine Wägung muß daher immer für einen definierten Zustand erfolgen. Dieser wurde durch zwanzigminütiges Zentrifugieren des Harzes bei 70-facher Erdbeschleunigung erreicht. Während des Einfüllens der Glaskugeln und Austauscherkörner war die Säule bereits an die vorgeschaltete Versuchsanordnung angeschlossen und mit einer Spüllösung gefüllt. Dadurch wurde der Einschluß von Luftblasen in die Packung verhindert. Anschließend wurde der Säulenkopf verschraubt, die Leitfähigkeitsmeßzelle angeschlossen und die gesamte Anlage gespült. Die Spül- und die Versuchslösung wurden in einem Wasserbad so temperiert, daß sich in der Filtersäule eine Temperatur von $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ einstellte. Beim Einsatz von Harzen, die nur mit einer Ionenart beladen waren, besaß die Spüllösung die gleiche Gesamtäquivalentkonzentration wie die Versuchslösung, enthielt aber nur das Gegenion mit dem der Austauscher beladen war. Der Vorteil dieser Vorgehensweise besteht darin, daß die Leitfähigkeit der Spüllösung bereits im Bereich der sich während des Versuchs einstellenden Leitfähigkeit liegt und daß die für die Gleichgewichtslage wichtige Gesamtäquivalentkonzentration schon zum Zeitpunkt des Versuchsstarts innerhalb der gesamten Packung den Wert der Zulaufkonzentration besitzt. Beide Effekte tragen dazu bei, daß sich schnell ein stabiler Wert für die Leitfähigkeit im Ablauf einstellt. Bei Mischbeladungen erfolgte der Spülvorgang lediglich mit destilliertem Wasser um die Beladungsverhältnisse des Austauschers nicht zu verändern. Anschließend wurden die Dreiwegehähne A und B umgelegt und die gesamte der Filtersäule vorgeschaltete Versuchsanordnung wie Pumpe und Pulsationsdämpfer solange mit Versuchslösung gespült, bis diese am Hahn B unvermischt vorlag. Der eigentliche Versuchsstart erfolgte durch das gleichzeitige Zurückstellen des Hahns B und das

Starten des Rechners. Die Versuchsdauer lag, je nach Strömungsgeschwindigkeit der Versuchslösung, zwischen ein und zwei Minuten. Während des Versuchs wurden alle fünf Sekunden die Leitfähigkeit und die Temperatur erfasst und ungefähr alle 20s eine Probe genommen.

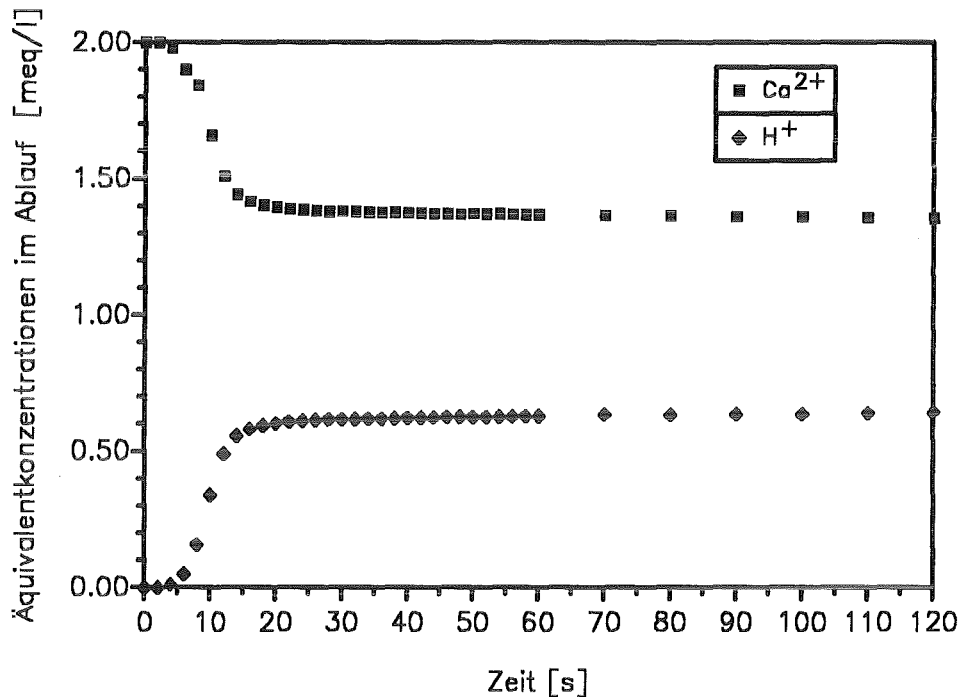


Abbildung 13. Typischer Verlauf der Ablaufkonzentrationen:

$$y_{Ca^{2+}} = 1, c_{H^+}^{Zu} = 2 \text{ mmol/l}, m_{Harz} = 2 \text{ g}, v_F = 12.22 \text{ ml/h}$$

Abbildung 13 zeigt einen typischen Versuchsverlauf anhand der Konzentrationen im Ablauf. Der eingesetzte schwach saure Austauscher Lewatit CNP80 war vollständig mit Ca^{2+} beladen und die Zulaufösung enthielt 2 mmol/l HCl. Aufgrund des streng stöchiometrischen Ablaufs des Ionenaustauschs und der stark unterschiedlichen Äquivalentleitfähigkeiten von H^+ und Ca^{2+} ist es für dieses einfache binäre System möglich, die Konzentrationen im Ablauf allein aus der gemessenen Leitfähigkeit zu berechnen. Als Spüllösung diente eine 1 mmol/l $CaCl_2$ -Lösung. Reste dieser Spüllösung im Zwischenkornvolumen erklären die hohen gemessenen Calciumkonzentrationen während der ersten Sekunden des Versuchs. Wie aus Abbildung 13 zu erkennen ist, erreichen die Konzentrationen im Ablauf nach einer kurzen Anlaufphase nahezu konstante Werte. Für die Berechnung der Flüsse durch den Film sind nur diese Plateauwerte von Interesse, jeder Versuch liefert also nur einen einzigen Meßwert pro Ion.

6. Versuchsauswertung

6.1 Allgemeines

Wird ein Austauscherfilter mit einer Zulauflösung beaufschlagt, die nicht im Gleichgewicht mit der Beladung des Filters steht, kommt es zum Austausch von Ionen zwischen Lösung und Harz und zur Ausbildung von Konzentrations- und Beladungsprofilen innerhalb des Austauschers. Für günstiges Gleichgewicht, also eine Bevorzugung des aufzunehmenden Ions, ergibt sich für ein binäres System unter der Annahme einer spontanen Gleichgewichtseinstellung ein sprunghafter Übergang von einer Zone, die bereits im Gleichgewicht mit der Zulauflösung steht, zu einer Zone die sich noch in der Ausgangsbeladung befindet. Da der Austauschvorgang aber nur mit endlicher Geschwindigkeit abläuft, ergeben sich in Wirklichkeit mehr oder weniger ausgedehnte Austauschzonen innerhalb des Filters. Abbildung 14 zeigt mit unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten berechnete Konzentrationsprofile für den Austausch zwischen einem mit dem Ion B beladenen Harz und einem Ion A aus der Zulauflösung. Die Rechnung erfolgte mit Hilfe des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten und noch zu beschreibenden Programms zur Vorausberechnung des Filterverhaltens.

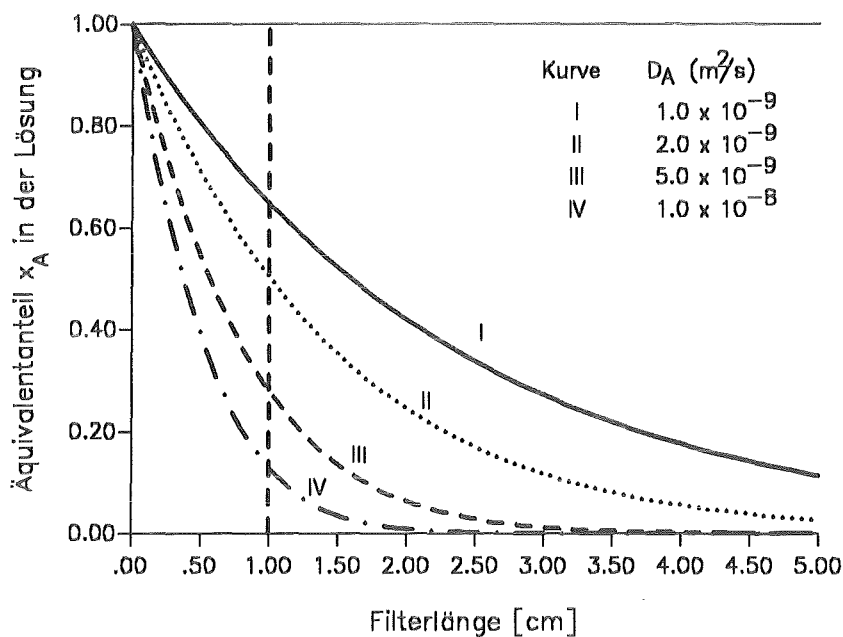


Abbildung 14. Konzentrationsprofile in einem Filter für verschiedene Diffusionskoeffizienten:
 $D_B = 10^{-9} m^2/s$; $v_F = 12.22 m/h$; $z_A = z_B = 1$; $d_K = 0.9 mm$

Die Profile zeigen den gewohnten gekrümmten Verlauf, lassen sich aber nicht über eine einfache Exponentialfunktion beschreiben.

In den Versuchen wurde ein Filter mit geringer Schütthöhe (≈ 1 cm) verwendet, welche in Abbildung 14 durch eine gestrichelte Linie markiert ist. Wie sich aus den Schnittpunkten der Konzentrationsprofile mit dieser Linie erkennen läßt, sind die Konzentrationen im Ablauf dieses Filters ein gutes Maß für die Geschwindigkeit des Austauschvorgangs. Zur Berechnung der Profile und damit auch der Konzentrationen im Ablauf müssen die Stoffbilanzen mit den Beziehungen für die Kinetik und das Austauschgleichgewicht verknüpft werden.

6.2 Verknüpfung der Filterbilanzen mit der Kinetik

Aus der Stoffbilanz um ein differentielles Filterelement resultiert die bekannte partielle Differentialgleichung [66], [67]:

$$(1 - \varepsilon) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial c_i}{\partial t} + v_F \varepsilon \frac{\partial c}{\partial h} = 0 \quad [6.1]$$

Sie ist Grundlage der überwiegenden Anzahl von Modellen zur Filterberechnung, wobei sich die verschiedenen Modelle aber stark in der verwendeten Beziehung für den Zusammenhang zwischen der mittleren Beladung und den Konzentrationen in der freien Lösung unterscheiden. Zum Einsatz kommen entweder reine Gleichgewichtsbeziehungen oder kompliziertere Ansätze, die neben dem Austauschgleichgewicht auch die Korn- bzw. Filmkinetik oder sogar eine Kombination aus beiden berücksichtigen. Das in dieser Arbeit entwickelte Programm zur Filterberechnung gilt für rein filmdiffusionskontrollierte Systeme. Die Berechnung ging folglich davon aus, daß innerhalb des Korns keinerlei Beladungsgradienten existieren und die Beladung am Kornrand der mittleren Beladung entspricht. Der Zusammenhang zwischen der mittleren Beladung und den Konzentrationen in der freien Lösung ist damit über folgende Beziehung gegeben.

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = \frac{6}{\rho_K d_K} J_i \quad [6.2]$$

Den Ausdruck für den Fluß J_i liefert Gleichung 3.67. Hierdurch wird die Beziehung 6.2 sehr komplex und enthält die Kopplung aller Ionenflüsse über das elektrische Potential. Zur Berechnung von Gleichung 6.2 werden, außer den Konzentrationen in der freien Lösung, auch die Konzentrationen an der Grenze zum Kornrand benötigt, welche sich über eine Gleichgewichtsberechnung aus der Beladung ermitteln lassen.

6.3 Beschreibung des Ionenaustauschgleichgewichts mit der Theorie der Oberflächenkomplexbildung

6.3.1 Allgemeines

In den durchgeführten Experimenten lag in der Regel günstiges Gleichgewicht für die aufzunehmenden Ionen vor. Da zusätzlich nur die in guter Näherung vollständig filmdiffusionskontrollierte Anfangsphase des Austauschs untersucht worden ist, spielt die Gleichgewichtslage für Versuche mit einem vollständig mit einer Ionenart beladenen Austauscher nur eine untergeordnete Rolle. Aufgrund der kurzen Versuchsdauer beträgt die Beladungsänderung je nach Kapazität des Austauschers nur ungefähr 2-5%. Der im Gleichgewicht mit der Beladung stehende Äquivalentanteil des aufzunehmenden Ions bleibt daher während der gesamten Versuchsdauer sehr gering.

Für die Auswertung von Versuchen mit einer Mischbeladung des Austauschers ist dagegen eine genaue Kenntnis der Gleichgewichtslage nötig. Die benutzte Gleichgewichtsbeschreibung muß hierfür auf eine beliebige Anzahl von Ionen anwendbar sein und sollte zusätzlich die Abhängigkeit des Austauschgleichgewichts von der Gesamtäquivalentkonzentration berücksichtigen. Die übliche Beschreibung des Austauschgleichgewichts über Selektivitätskoeffizienten genügt diesen Forderungen nicht. Mit der von Horst, Höll und Eberle [68], [69] entwickelten Theorie der Oberflächenkomplexbildung steht aber eine Gleichgewichtsbeschreibung zur Verfügung, die beide Forderungen erfüllt. Eine ausführliche Ableitung findet sich in [68],[70]. An dieser Stelle sollen nur die Grundidee, die Annahmen und das resultierende Gleichungssystem vorgestellt werden. Etwas ausführlicher wird dann in Kapitel 6.3.3 eine im Rahmen dieser Arbeit entwickelte und in [68] noch nicht enthaltene Erweiterung der Horstschen Theorie behandelt.

6.3.2 Modellvorstellung und resultierendes Gleichungssystem der Theorie der Oberflächenkomplexbildung

Der Austausch eines Ions A aus einer Lösung gegen ein auf einem Austauscher befindliches Ion B läßt sich wie folgt beschreiben:



mit

$$w_i = - \frac{z_R}{z_i} \quad [6.4]$$

z_R ist die Wertigkeit der funktionellen Gruppen des Austauschers, d.h. z_R ist negativ für Kationenaustauscher und positiv für Anionenaustauscher. Im Unterschied zu den herkömmlichen Gleichgewichtsansätzen ist dabei die Wertigkeit z_R keine feststehende Größe. Ihr Be-

trag entspricht vielmehr dem kleinsten gemeinsamen Vielfachen von $|z_A|$ und $|z_B|$, so daß gilt:

$|z_R| = 1$ für den Austausch zweier einwertiger Ionen.

$|z_R| = 2$ für den Austausch eines einwertigen mit einem zweiwertigen Ion oder für den Austausch von zwei zweiwertigen Ionen untereinander.

... ..

Das Oberflächenkomplexbildungsmodell geht von einer Verteilung der Ionen in der Nähe der Austauscheroberfläche aus, wie sie in den Theorien von Stern und Gouy-Chapman beschrieben wird. An die Austauscheroberfläche schließen sich die Sternschichten der verschiedenen Ionenarten an. Diese Schichten besitzen dabei je nach Ionenart unterschiedliche Abstände von der Oberfläche. Im Anschluß an die Sternschichten liegt die diffuse Doppelschicht. In dieser Schicht liegen Gegen- und Coionen vor, wobei das restliche Oberflächenpotential durch einen Überschuß an Gegenionen abgebaut wird. Abbildung 15 zeigt schematisch die Anordnung der Sternschichten und der diffusen Doppelschicht, sowie den zugehörigen Verlauf des elektrischen Potentials.

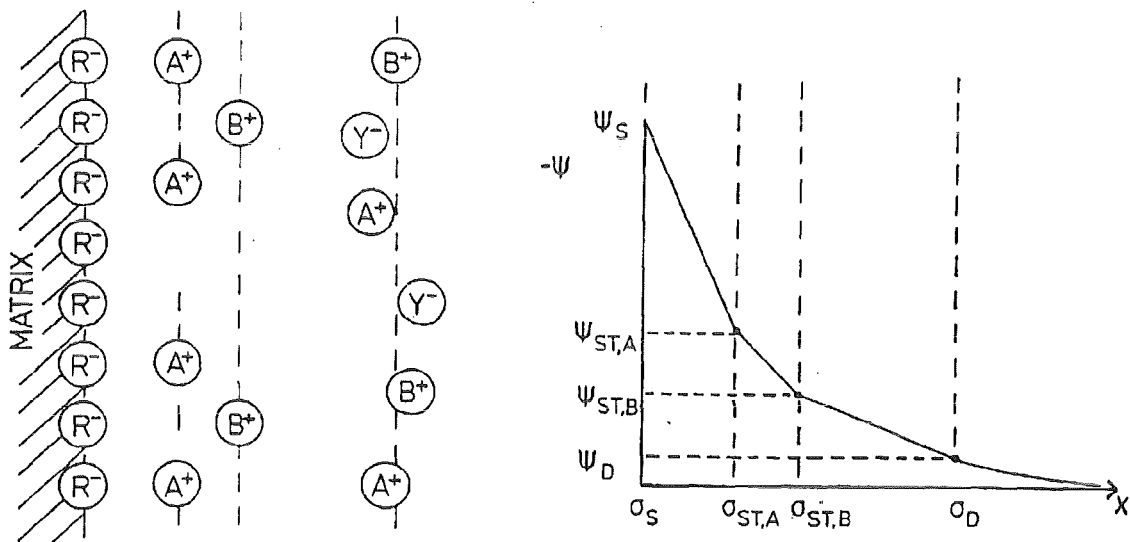


Abbildung 15. Ionenanordnung und Potentialverlauf in den Sorptionsschichten

Die Modellvorstellung der Oberflächenkomplexbildung benutzt folgende Annahmen:

- Die innere Oberfläche des Austauschers wird als ebene Wand mit einer homogenen Verteilung der Ankergruppen betrachtet.

- Sämtliche Gegenionen haben Zugang zu allen Ankergruppen, d.h. es bestehen keine sterischen Hinderungen.
- Für die Aktivitätskoeffizienten innerhalb des Austauschers wird der Wert eins angenommen.
- Die Austauschoberfläche und die Sternschichten werden als die Platten von Plattenkondensatoren angesehen.
- Die elektrostatische Abstoßung der Ionen untereinander wird vernachlässigt.
- Die Quellungsveränderungen des Austauschers werden vernachlässigt.

Unter Berücksichtigung dieser Annahmen läßt sich durch die formale Anwendung des Massenwirkungsgesetzes und der Regeln der Elektrostatik folgende Grundgleichung für die Beziehung zwischen den auftretenden Gleichgewichtsbeladungen und Konzentrationen ableiten [68].

$$\log \frac{q_A (c_B)^{w_B}}{q_B (c_A)^{w_A}} = \log K_B^A + \frac{z_R}{\ln 10} \cdot \frac{F^2 q_{\max}}{R T A_o C(A,B)} \cdot y_B \quad [6.5]$$

mit

$$y_i = \frac{q_i}{q_{\max}} \quad [6.6]$$

Der vordere Bruch enthält dabei nur Größen, die sich entweder direkt messen oder über eine Massenbilanz berechnen lassen. Dieser Ausdruck soll von nun an einfach durch Q_B^A abgekürzt werden.

$$Q_B^A = \frac{q_A (c_B)^{w_B}}{q_B (c_A)^{w_A}} = \frac{y_A \left(\frac{x_B}{z_B} c_o \right)^{w_B}}{y_B \left(\frac{x_A}{z_A} c_o \right)^{w_A}} \quad [6.7]$$

Gleichung 6.5 ist eine einfache Geradengleichung mit dem y-Achsenabschnitt $\log K_B^A$ und der Steigung $m(A,B)$.

$$m(A,B) = \frac{z_R}{\ln 10} \cdot \frac{F^2 q_{\max}}{R T A_o C(A,B)} \quad [6.8]$$

Folglich lassen sich $\log K_B^A$ und $m(A,B)$ durch eine Auftragung von $\log Q_B^A$ als Funktion von y_B aus experimentellen Daten ermitteln. Anhang 6.2 enthält für die in den Versuchen eingesetzten Austauscher- und Ionenarten eine Tabelle der so ermittelten Gleichgewichtsparameter.

Ein großer Vorteil der Theorie der Oberflächenkomplexbildung ist die leichte Erweiterbarkeit auf Mehrkomponentensysteme. Für die mathematische Beschreibung sind dabei nur die aus binären Gleichgewichtsversuchen gewonnen Gleichgewichtsparameter nötig. Die Gegenionen werden wieder in verschiedenen oberflächenparallelen Ebenen angenommen. Für je zwei benachbarte Ionenspezies wird ein Gleichung 6.5 entsprechender Ausdruck gebildet [70]:

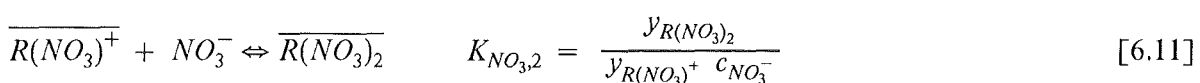
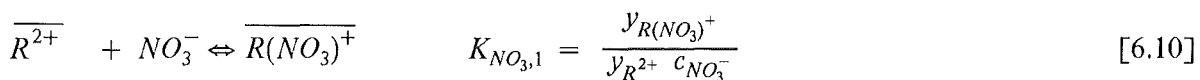
$$\log \frac{y_{R,i} (c_{i+1})^{w_{i+1}}}{y_{R,i+1} (c_i)^{w_i}} = \log K_{i+1}^i + m(i, i+1) \sum_{j=i+1}^n y_{i+1} \quad [6.9]$$

Im Unterschied zu Gleichung 6.5 sind dabei auf der rechten Seite der Gleichung die Beladungsanteile aller Spezies aufsummiert, die in einer Sternschicht mit größerem Abstand von der Oberfläche angeordnet sind als der der Ionenart "i". Bei einem Vergleich der Gleichgewichtsparameter $\log K$ und m ist zu beachten, daß die Wertigkeit der Austauscherguppen keinen konstanten Wert besitzt, sondern je nach den Wertigkeiten der beteiligten Gegenionen unterschiedliche Werte annehmen kann. Ein weiterer Unterschied zwischen Gleichung 6.5 und Gleichung 6.9 ist, daß im Falle von Mehrkomponentensystemen die Beladungsanteile y_i durch die Größen $y_{R,i}$ ersetzt wurden. Die allgemeine Definition von $y_{R,i}$ erfolgt in Kapitel 6.3.3. In den meisten Fällen entsprechen die $y_{R,i}$ einfach den y_i , es gibt aber Mehrkomponentensysteme in denen eine zusätzliche Art von Austausch berücksichtigt werden muß. Hierbei handelt es sich um Austauschprozesse an denen mehr als zwei Ionenarten beteiligt sind. In den von Horst [68] untersuchten Mehrkomponentensystemen trat dieser Fall nicht auf. Für eine allgemeine Fassung der Theorie der Oberflächenkomplexbildung ist eine Berücksichtigung dieser Art von Austauschprozess aber notwendig.

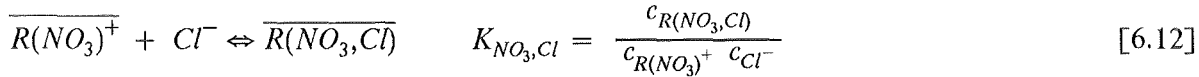
6.3.3 Erweiterung der Modellvorstellung auf Austauschprozesse an denen mehr als zwei Ionenarten beteiligt sind

Ein System in dem derartige Austauschprozesse vorkommen ist z.B. ein sulfatbeladener Austauscher, der mit einer Lösung, die NO_3^- und Cl^- -Ionen enthält, beaufschlagt wird. Neben den aus binären Gleichgewichtsversuchen bekannten Austauschprozessen von SO_4^{2-} gegen Cl^- und von SO_4^{2-} gegen NO_3^- kann in diesem Dreikomponentensystem auch der Austausch eines Sulfations gegen ein Chlorid- und ein Nitration auftreten. Um die in binären Systemen ermittelten Gleichgewichtsparameter auch in diesem Fall anwenden zu können müssen die über eine statistische Berechnung ermittelten Anteile der Austauschreaktionen mit nur zwei beteiligten Ionenspezies am Gesamtaustausch berücksichtigen werden.

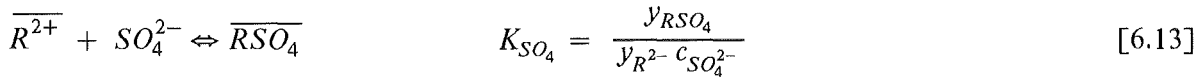
Die Gleichgewichtslage eines Austauschprozesses ergibt sich aus den Gleichgewichtslagen der verschiedenen Teilprozesse zwischen den Ionen und den Ankergruppen des Austauschers. Beispiele für solche Teilprozesse sind im vorliegenden Fall:



aber auch



Entsprechende Teilreaktionen existieren für Cl^- . Für SO_4^{2-} dagegen tritt nur eine Teilreaktion auf:



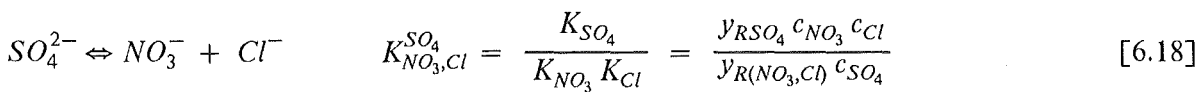
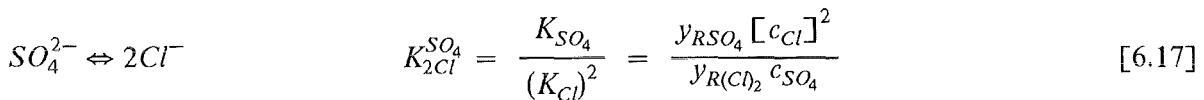
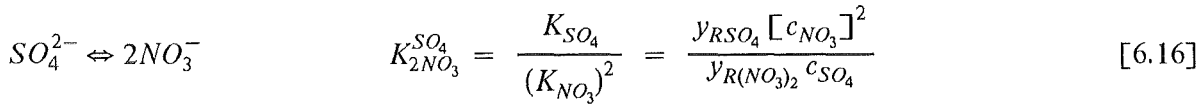
Die Oberflächenkomplexe $R(NO_3)^+$ und $R(NO_3)_2$ sollen bei dieser Art der Betrachtung nicht andeuten, daß es zwei unterschiedlich stark gebundene Arten von NO_3^- -Ionen in der Sternschicht gibt, sondern sollen lediglich berücksichtigen, daß es sich um zwei Teilschritte handelt. Die Gleichgewichtskonstante für die Bildung eines Oberflächenkomplexes mit NO_3^- ist dabei für beide Teilschritte gleich:

$$K_{NO_3^-,1} = K_{NO_3^-,2} = K_{NO_3^-} \quad [6.14]$$

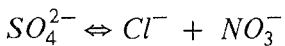
Diese Bedingung läßt sich auch als eine Konsequenz aus der Annahme der energetischen Gleichwertigkeit aller Ankergruppen verstehen. Entsprechend gilt für die Gleichgewichtskonstante der Bildung eines Cl^- -Oberflächenkomplexes:

$$K_{Cl^-,1} = K_{Cl^-,2} = K_{Cl^-} \quad [6.15]$$

Für die möglichen Austauschprozesse des betrachteten Systems ergibt sich damit:



Eine Gleichung 6.18 entsprechende Beziehung gilt für den Austauschprozeß:



Aus den Gleichungen 6.16 bis 6.18 ergibt sich als Bedingung für den Beladungsanteil der (NO_3, Cl) -Oberflächenkomplexe:

$$y_{R(NO_3,Cl)} = \sqrt{y_{R(NO_3)_2} y_{R(Cl)_2}} \quad [6.19]$$

Umgekehrt läßt sich sagen, daß bei Gültigkeit dieser Beziehung Gleichung 6.18 automatisch erfüllt ist, wenn Gleichung 6.16 und 6.17 erfüllt sind. Eine Berechnung des Ionenaustauschgleichgewichts mit Hilfe der in rein binären Versuchen ermittelten Gleichgewichtsparameter

ist daher möglich, falls die Beladungsanteile der nur aus einer Ionenart gebildeten Oberflächenkomplexe bekannt sind. Als weitere Bedingung für die Beladungsanteile gilt:

$$y_{NO_3} = y_{NO_3,gesamt} = y_{R(NO_3)_2} + \frac{1}{2} y_{R(NO_3,Cl)} + \frac{1}{2} y_{R(Cl,NO_3)} \quad [6.20]$$

Der Faktor 1/2 erklärt sich aus der Tatsache, daß nur die Hälfte der Äquivalente der Oberflächenkomplexe $R(NO_3,Cl)$ und $R(Cl,NO_3)$ durch NO_3^- gebildet werden. Zur Berechnung der statistischen Verteilung der Oberflächenkomplexe müssen zunächst für gleichwertige Spezies die Summen der Gesamtbeladungsanteile gebildet werden.

$$y_S(z_j) = \sum_{i=1}^n y_i(z_i = z_j) \quad [6.21]$$

Der Beladungsanteil der (NO_3, NO_3) -Oberflächenkomplexe ergibt sich dann aus der Wahrscheinlichkeit für die Paarung NO_3, NO_3 und dem Anteil der einwertigen Ionen an der Gesamtbeladung.

$$y_{R(NO_3)_2} = \left[\frac{y_{NO_3}}{y_S(1)} \right]^2 y_S(1) \quad [6.22]$$

Für (NO_3, Cl) -Oberflächenkomplexe gilt entsprechend:

$$y_{R(NO_3,Cl)} = \left[\frac{y_{NO_3}}{y_S(1)} \right] \left[\frac{y_{Cl}}{y_S(1)} \right] y_S(1) \quad [6.23]$$

Wie sich leicht überprüfen läßt, erfüllen die Gleichungen 6.22 und 6.23 die gestellten Bedingungen 6.19 und 6.20.

Allgemein gilt für die Beladungsanteile der Oberflächenkomplexe, die aus nur einer Ionenart aufgebaut sind:

$$y_{R,i} = \left[\frac{y_i}{\sum_{z < z_{max}} y_S(z)} \right]^{w_i} \sum_{z < z_{max}} y_S(z) \quad [6.24]$$

z_{max} ist dabei die höchste im System vorkommende Gegenionenwertigkeit. Eine allgemeine Formulierung für die Beladungsanteile der gemischten Oberflächenkomplexe läßt sich nicht für alle Fälle angeben, da für einige Systeme (z.B. mit drei-, zwei- und einwertigen Ionen) eine große Anzahl von Austauschkombinationen denkbar ist, die zudem nicht alle mit einer angenommenen Wertigkeit des Austauschers von z_R erfaßt werden. Es müßte vielmehr eine große Anzahl von verschiedenen Austauscherwertigkeiten angenommen werden. Die Kenntnis der Beladungen der gemischten Oberflächenkomplexe ist aber gar nicht nötig, weil das System durch die Formulierung der Gleichgewichte für die Oberflächenkomplexe, die nur aus einer Ionenart bestehen, eindeutig festgelegt ist.

6.3.4 Umrechnung der Gleichgewichtsparameter

Sind die Gleichgewichtsparameter für die binären Systeme (A,B) und (B,C) bekannt, lassen sich daraus die Gleichgewichtsparameter für das System (A,C) berechnen. Falls für die beiden bekannten binären Systeme eine unterschiedliche Ankergruppenwertigkeit z_R angenommen wurde, müssen die Gleichgewichtsparameter zunächst auf ein gemeinsames z_R bezogen werden. Als Bezugsgröße wird dabei eine Harzwertigkeit von $z_R = 1$ angenommen, aber auch jeder andere Wert würde zum gleichen Ergebnis führen. Die auf $z_R = 1$ normierten Gleichgewichtsparameter ergeben sich aus der Division der ursprünglichen Werte von $\log K$ und m durch die im betreffenden System angenommene Harzwertigkeit:

$$\log K1_{i+1}^i = \frac{\log K_{i+1}^i}{z_R(i, i+1)} \quad [6.25]$$

$$m1(i, i+1) = \frac{m(i, i+1)}{z_R(i, i+1)} \quad [6.26]$$

Die normierten Gleichgewichtsparameter lassen sich anschließend durch eine Addition verknüpfen.

$$\log K1_C^A = \log K1_B^A + \log K1_C^B \quad [6.27]$$

$$m1(A, C) = m1(A, B) + m1(B, C) \quad [6.28]$$

Die Rücktransformation der normierten Gleichgewichtsparameter erfolgt schließlich durch Multiplikation mit der für das System (A,C) gültigen Harzwertigkeit:

$$\log K_C^A = \log K1_C^A z_R(A, C) \quad [6.29]$$

$$m(A, C) = m1(A, C) z_R(A, C) \quad [6.30]$$

6.4 Beschreibung der chemischen Gleichgewichte

Neben dem Ionenaustauschgleichgewicht muß das in dieser Arbeit entwickelte Berechnungsprogramm für Filter, im Falle von Systemen mit chemischen Reaktionen im Film, auch in der Lage sein chemische Gleichgewichte zu berücksichtigen. Die Berechnung chemischer Gleichgewichte wird in zwei Unterprogrammen benötigt. Zum einen in Kombination mit dem Ionenaustauschgleichgewicht und der Kinetik zur Bestimmung der Konzentrationen an der Grenze zum Kornrand und desweiteren zur Bestimmung der Konzentrationen in der freien Lösung.

Im ersten Fall dienen die aus den Massenwirkungsgesetzen abgeleiteten Beziehungen zur Berechnung der Coionenkonzentrationen am Kornrand (siehe Kapitel 4.6). Für eine Reaktion

$$v_A A + v_W W \rightleftharpoons A_{v_A} W_{v_W} \quad K = \frac{[A_{v_A} W_{v_W}]}{[A]^{v_A} [W]^{v_W}} \quad [6.31]$$

gilt damit

$$c(W) = \left[\frac{c(A_{v_A} W_{v_W})}{K c(A)^{v_A}} \right]^{\frac{1}{v_W}} \quad [6.32]$$

Die zweite Berechnung der chemischen Gleichgewichte ist nach jedem Zeitschritt erforderlich, denn die Ionenflüsse führen zu Konzentrationen in der freien Lösung, die nicht im chemischen Gleichgewicht zu einander stehen. Vor der Berechnung der neuen Ionenflüsse muß jeweils eine Gleichgewichtseinstellung erfolgen. Eine Möglichkeit hierzu ist es, alle Konstituenten des Systems als Unbekannte zu betrachten. Sind G_j die im System vorkommenden Konstituenten, dann ergeben sich die Konzentrationen der Spezies S_i aus ihren Bildungskonstanten \hat{K}_i wie folgt:

$$S_i = \hat{K}_i \prod_{j=1}^{n_S} [G_j]^{\mu_{ij}} \quad [6.33]$$

Die Faktoren μ_{ij} sind dabei die Elemente der Konstituentenmatrix, d.h. μ_{ij} gibt an, wie oft die j-te Konstituente in der i-ten Spezies enthalten ist. Die Massenbilanzen für die Konstituenten liefern dann die zur Lösung des Systems benötigten Gleichungen. Dieses Verfahren eignet sich vor allem zur Berechnung des chemischen Gleichgewichts in Systemen mit einer großen Anzahl von Spezies und damit einer großen Anzahl möglicher Reaktionen. Es wird ausführlich in [71] beschrieben. Da für Ionenaustauscheranwendungen meist nur eine geringe Anzahl von Reaktionen von Interesse ist, verwendet das in dieser Arbeit entwickelte und angewendete Berechnungsprogramm für Filter einen anderen Ansatz. Für jede der auftretenden chemischen Reaktionen wird eine Reaktionslaufzahl ξ_i definiert. Die Massenwirkungsgesetze der Reaktionen lassen sich durch folgende allgemeine Gleichung beschreiben:

$$K_i = \prod_{j=1}^{n_S} [S_j]^{v_{ij}} \quad i = 1..n_R \quad [6.34]$$

Hierbei ist v_{ij} der stöchiometrische Koeffizient der Spezies j in der i-ten Reaktion. Das Produkt wird über sämtliche Spezies des Systems gebildet. Spezies, die in der Reaktion i nicht vorkommen erhalten als stöchiometrischen Koeffizient v_{ij} den Wert null. Die Konzentrationen $c(S_j)$ ergeben sich aus den Ausgangskonzentrationen $c^o(S_j)$ wie folgt:

$$c(S_j) = c^o(S_j) + \sum_{i=1}^{n_R} v_{ij} \xi_i \quad j = 1..n_S \quad [6.35]$$

Die über Gleichung 6.35 berechneten Konzentrationen erfüllen automatisch alle Massenbilanz- und Ladungsbilanzgleichungen. Als Kriterium für die Lage des Gleichgewichts bleiben

die Massenwirkungsgesetze (6.34). Eine umfassende Darstellung der hier verwendeten Methode zur Lösung von chemischen Gleichgewichten findet sich in [72],[73].

6.5 Gesamtstruktur des Berechnungsprogramms für Austauscherfilter

Mit Hilfe der in Kapitel 6.2 abgeleiteten Differentialgleichungen für die zeitliche Änderung der Konzentrationen und Beladungen an einer Stelle h und den Unterprogrammen für die Ionenflüsse, das Ionenaustausch- und das chemische Gleichgewicht, wurde ein Programm entwickelt, das in der Lage ist, die Ergebnisse der Experimente mit einem Filter geringer Schütthöhe vorzuberechnen. Das Programm liefert die Konzentrationsprofile innerhalb des Filters zu verschiedenen Zeiten und den Verlauf der Konzentrationen im Filterablauf.

Das Programm unterteilt den zu berechnenden Filter in kurze Filterabschnitte der Höhe dh . Das in jedem dieser Filterabschnitte zu lösende System partieller Differentialgleichungen besitzt allgemein die Form:

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = f \left[h, t, \vec{u}, \frac{\partial u_i}{\partial z} \right] \quad i = 1..n_S \quad [6.36]$$

Der Vektor u enthält sämtliche unbekannt Konzentrationen und Beladungen an der Stelle h . Die partielle Ableitung $\partial u_i / \partial t$ ist daher von den Konzentrationen und Beladungen aller im System vorkommenden Ionen abhängig. Diese Verknüpfung erschwert die Behandlung des Systems beträchtlich und macht eine separate Lösung für jedes Ion unmöglich. Die benötigten Ableitungen ($\partial u_i / \partial h$) werden aus den Konzentrationswerten an den Stützstellen berechnet. Dabei ergab sich bei den anfangs benutzten Verfahren, bei denen Polynome zur näherungsweisen Beschreibung der Konzentrationsprofile im Filter benutzen werden, ein grundsätzliches mathematisches Problem, das erst durch die Rückkehr zu einem einfachen expliziten Differenzenverfahren und einem Rückgriff auf die grundlegende Bilanz über ein Volumenelement des Filters gelöst werden konnte. Die in das k -te Volumenelement einströmende Lösung enthält die Konzentrationen x_i^{k-1} , die ausströmende Lösung die Konzentrationen x_i^k . Da die räumliche Ableitung in der Bilanz 6.1 aus diesen Konvektionstermen resultiert, muß sie also über die rückwärtigen Differenzen beschrieben werden.

$$\frac{\partial c_i^k}{\partial h} = \frac{c_i^k - c_i^{k-1}}{\Delta h} \quad [6.37]$$

Erst eine solche Definition bewirkt, daß die räumliche Ableitung in der ersten Schicht zu null wird, wenn die Konzentrationen in dieser Schicht gleich den Konzentrationen im Zulauf sind und vermeidet damit das hier nur angedeutete grundsätzliche Berechnungsproblem.

Mit Hilfe der Ableitung $\partial x_i / \partial t$ und der Zeitschrittweite dt ergeben sich die Konzentrationen zum Zeitpunkt $t + dt$ aus:

$$x_i(t + dt) = x_i(t) + \frac{\partial x_i}{\partial t} dt \quad [6.38]$$

Im Fall von Systemen mit chemischen Reaktionen stehen die so berechneten Lösungskonzentrationen aber nicht im chemischen Gleichgewicht zueinander. Vor der Berechnung der neuen Ionenflüsse und damit der neuen $\partial x_i/\partial t$ und $\partial y_i/\partial t$ muß durch Aufruf des in Kapitel 6.4 beschriebenen Unterprogramms eine Gleichgewichtseinstellung erfolgen. Das Strukturgramm und ein Beispiel für die Eingabe des entwickelten Filterprogramms findet sich in Anhang 6.

6.6 Bestimmung der Diffusionskoeffizienten und der Filmdicke

Wie aus dem Beispiel für eine Eingabedatei des Berechnungsprogramms für Filter in Anhang 6 ersichtlich ist, benötigt das Programm neben den Versuchsparametern, Filterdimensionen und Steuerparametern auch die individuellen Diffusionskoeffizienten der beteiligten Spezies. Diese Diffusionskoeffizienten können teilweise direkt aus Nachschlagewerken [74],[75] entnommen werden. Eine weitere Methode zu ihrer Bestimmung liefert die Einsteinsche Beziehung [74]:

$$D_i = \frac{R T}{|z_i| F^2} \lambda_i \quad [6.39]$$

λ_i ist dabei die Ionenäquivalentleitfähigkeit der entsprechenden Spezies. Die Ionenäquivalentleitfähigkeit bei einer vorliegenden Gesamtkonzentration läßt sich mit Hilfe des Wurzelgesetzes von Kohlrausch oder mit einem Polynomansatz berechnen. Auf diesem Wege ergibt sich auch eine Berücksichtigung der Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Gesamtkonzentration.

Die individuellen Diffusionskoeffizienten der bei den Experimenten benutzten Ionenarten sind in Tabelle 2 für eine Gesamtäquivalentkonzentration von 4 meq/l angegeben.

Tabelle 2. Individuelle Diffusionskoeffizienten der Ionen

Kationen					
	H^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cr^{3+}
D_i [$10^{-9} m^2/s$]	9.04	1.30	1.45	1.34	1.35
Anionen					
	OH^-	Cl^-	NO_3^-	HCO_3^-	SO_4^{2-}
D_i [$10^{-9} m^2/s$]	5.10	1.91	1.90	1.15	2.00

Als weiteres Problem tritt bei der Berechnung von Absolutwerten für die Ionenflüsse auf, daß die in den Gleichung 3.67 auftretende Filmdicke δ unbekannt ist. Die Filmdicke δ des

Nernstschen Filmmodells ist dabei eine fiktiver Modellparameter, der nur über Korrelationen abgeschätzt werden kann. Zu den für die besonderen Gegebenheiten beim Ionenaustausch vorgeschlagenen Korrelationen zählen:

KATAOKA [53],[54]:

$$\delta = \frac{D_r}{1.85 \frac{v_F}{\varepsilon} \left(\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \right)^{\frac{1}{3}} Sc^{-\frac{2}{3}} Re'^{-\frac{2}{3}}} \quad [6.40]$$

mit

$$Re' = \frac{d_k v_F}{(1-\varepsilon) v} \quad [6.41]$$

$$Sc = \frac{v}{D_r} \quad [6.42]$$

CARBERRY [51]:

$$\delta = \frac{D_r}{1.15 \frac{v_F}{\varepsilon} Sc^{-\frac{2}{3}} Re^{-\frac{1}{2}}} \quad [6.43]$$

mit

$$Re = \frac{d_k v_F}{\varepsilon v} \quad [6.44]$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Filmdicke δ stets nach der Beziehung von Kataoka bestimmt. Im Fall von Mehrkomponentengemischen stellt sich dabei das Problem welcher Diffusionskoeffizient für die Berechnung von δ benutzt werden soll. Kataoka [34] schlägt die Verwendung eines konstanten Werts von $D_r = 2.03 \cdot 10^{-9} m^2/s$ vor. In dieser Arbeit wurde ein anderer Ansatz gewählt, der die individuellen Eigenschaften des jeweiligen Systems berücksichtigt. Für die Berechnung von δ wurde ein repräsentativer Diffusionskoeffizient benutzt, der wie folgt definiert ist.

$$D_r = \frac{\sum_{i=1}^{n_S} |J_i \delta|}{\sum_{i=1}^{n_S} |\Delta c_i|} \quad [6.45]$$

Dieser repräsentative Diffusionskoeffizient ist keine Konstante, sondern wird für jedes Volumenelement und jeden Zeitschritt neu berechnet. Für den einfachen Fall von nur einer Spezies und der Gültigkeit des ersten Fickschen Gesetzes entspricht D_r dem individuellen Diffusionskoeffizienten D .

7. Vergleich der theoretischen Vorhersagen und der experimentellen Ergebnisse

7.1 Darstellung des Einflusses der globalen Versuchsparameter anhand einfacher Beispiele

In diesem Kapitel soll der Einfluß der globalen Versuchsparameter einzeln untersucht werden. Unter globalen Versuchsparametern werden dabei die Parameter verstanden, die nicht nur für eine einzelne Ionenart gelten, sondern allgemein für den gesamten Versuch gültig sind. Im Unterschied zu den globalen Versuchsparametern werden in dieser Arbeit Versuchsparameter die für jedes der beteiligten Ionen einen unterschiedlichen Wert besitzen können, wie z.B. die Wertigkeit oder der Diffusionskoeffizient, als individuelle Versuchsparameter bezeichnet. Zu den globalen Versuchsparametern zählen die Gesamtäquivalentkonzentration im Zulauf, die eingesetzte Austauschermenge oder die Strömungsgeschwindigkeit. Der Einfluß dieser Größen unterscheidet sich nicht grundsätzlich in binären oder Mehrkomponentensystemen. Gegenüber der Adsorption ungeladener Spezies zeigt der Ionenaustausch aber einige Besonderheiten, auf die im Folgenden näher eingegangen werden soll.

7.1.1 Einfluß der Gesamtäquivalentkonzentration

Aus der Betrachtung von Gleichung 3.67 folgt, daß für einen rein filmdiffusionskontrollierten Austauschvorgang, die Ionenflüsse proportional mit einer Erhöhung der Gesamtkonzentration der Versuchslösung ansteigen. Demgegenüber bleiben die Äquivalentanteile und deren Gradienten jedoch konstant und es kann in erster Näherung davon ausgegangen werden, daß der Anteil der ausgetauschten Ionen im Filterablauf unabhängig von der Gesamtkonzentration der Versuchslösung ist. Eine genauere Betrachtung zeigt jedoch, daß mit zunehmender Gesamtkonzentration eine langsame Abnahme des Anteils der ausgetauschten Ionen zu erwarten ist. Die Ursache liegt in den mit steigender Gesamtkonzentration abnehmenden individuellen Diffusionskoeffizienten der Spezies.

Abbildung 16 zeigt den Ca^{2+} -Äquivalentanteil im Ablauf eines Filters geringer Schütthöhe für verschiedene Gesamtäquivalentkonzentrationen. Der bei den Experimenten eingesetzte schwach saure Austauscher (Lewatit CNP80) war vollständig mit Ca^{2+} beladen und die Zulaufösungen enthielten HCl in Konzentrationen zwischen 1 und 10 mmol/l. Die gemessenen Ca^{2+} -Konzentrationen im Ablauf zeigen mit steigender Gesamtkonzentration eine leicht abnehmende Tendenz. Da die Ca^{2+} -Ionen vom Austauscher in die Lösung übergehen folgt hieraus, daß, wie vorhergesagt, der Anteil der ausgetauschten Ionen mit steigendem c_{ges} abnimmt. Die Versuchsergebnisse zeigen dabei aber eine stärkere Abnahme als in der Rechnung vorhergesagt wurde. Eine mögliche Ursache hierfür ist, daß mit steigender Gesamtkonzentration in der Lösung der wenn auch schwache Einfluß der Korndiffusion langsam zunimmt, was zu einer Verringerung der Ionenflüsse führt.

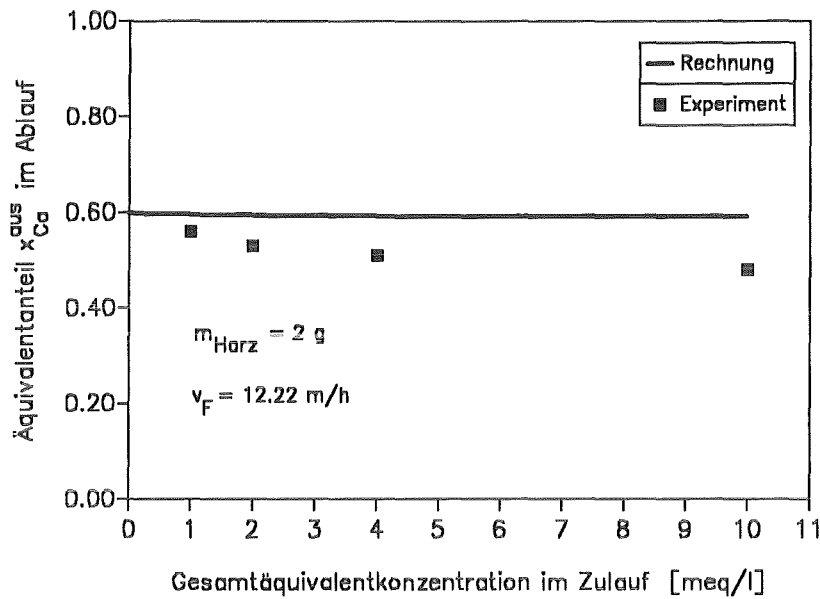


Abbildung 16. Einfluß der Gesamtkonzentration auf den Äquivalentanteil von Ca^{2+} im Ablauf

Schließlich ist noch ein dritter Effekt zu nennen, der zu einer Abhängigkeit der Äquivalentanteile im Ablauf von der Gesamtkonzentration führen kann. Für den Austausch von Gegenionen unterschiedlicher Wertigkeiten ist die Lage des Gleichgewichts eine Funktion der Gesamtäquivalentkonzentration. Im vorliegenden Fall einer reinen Ca^{2+} -Beladung und der extremen Bevorzugung von H^+ durch den schwach sauren Austauscher ist dieser Effekt minimal. Für Mischbeladungen und weniger extreme Gleichgewichtslagen kann dieser Effekt dagegen eine bedeutende Rolle spielen. Mit welchem der drei besprochenen Effekte die mit der Gesamtkonzentration zunehmende Differenz zwischen Messung und Rechnung erklärt werden kann, läßt sich allein aus den Versuchsergebnissen nicht erkennen. Vermutlich hat aber der Einfluß der Korndiffusion die größte Bedeutung, was jedoch nicht eingehender untersucht wurde.

Die vor allem für kleine Gesamtäquivalentkonzentrationen gute Übereinstimmung zwischen Messung und Experiment unterstützt die Annahme, daß die untersuchte Anfangsphase des Austauschvorgangs ¹¹ überwiegend filmdiffusionskontrolliert abläuft. Hieraus kann aber nicht geschlossen werden, daß dies auch für den weiteren Verlauf des Austauschs zu erwarten ist. Für die eingesetzten Gesamtäquivalentkonzentrationen im Bereich einiger Milliäquivalente pro Liter und die starke Bindung der H^+ -Ionen und, wenn auch schwächer ausgeprägt, der Ca^{2+} -Ionen an die Ankergruppen des schwach sauren Austauschers ist vielmehr mit einem relativ schnellen Übergang zu einer korndiffusionskontrollierten Kinetik zu rechnen.

¹¹ Während der Versuche wurden nur 3-5% der maximalen Kapazität ausgetauscht.

7.1.2 Einfluß der eingesetzten Harzmenge

Der Einfluß der eingesetzten Harzmenge läßt sich nicht wie im vorhergehenden Abschnitt durch eine Auftragung der Konzentrationen im Ablauf über dem interessierenden Versuchsparameter erkennen. Mit steigender Harzmenge, d.h. mit zunehmender Filterlänge, nähern sich die Ablaufkonzentrationen den zu der vorliegenden Beladung gehörenden Gleichgewichtswerten ¹². Hieraus ist aber nicht zu erkennen, ob dieses Verhalten, wie z.B. im Fall der Adsorption ungeladener Spezies an Aktivkohlefiltern, mit einem konstanten Stoffübergangskoeffizienten beschrieben werden kann. Als Hilfsgröße wird deshalb ein mittlerer, effektiver Stoffübergangskoeffizient $\overline{\beta_{eff}}$ eingeführt. Das betrachtete System entspricht dem des vorhergehenden Abschnitts, also einem Ca^{2+} -beladenen Austauscher und einer Zulauflösung die H^+ -Ionen enthält. Die Berechnungsgleichung für $\overline{\beta_{eff}}$ ergibt sich unter Annahme einer konstanten Beladung innerhalb des Filters zu:

$$\overline{\beta_{eff}} = - \frac{\dot{V}}{m a_s} \ln \frac{c_{H^+}^{aus} - c_{H^+}^*}{c_{H^+}^{ein} - c_{H^+}^*} \quad [7.1]$$

Für eine Beladung mit der aufzunehmenden Ionenart von $y_{H^+} = 0$ und bei einer zusätzlichen starken Bevorzugung dieses Ions ergibt sich $c_{H^+}^* \rightarrow 0$. Damit vereinfacht sich Gleichung 7.1 wie folgt:

$$\overline{\beta_{eff}} = - \frac{\dot{V}}{m a_s} \ln \frac{c_{H^+}^{aus}}{c_{H^+}^{ein}} \quad [7.2]$$

$\overline{\beta_{eff}}$ ist ein effektiver Stoffübergangskoeffizient, da die Diffusionskoeffizienten beider Gegenionen darauf einen Einfluß ausüben. Zusätzlich handelt es sich um eine gemittelte Größe, da β_{eff} nicht konzentrationsunabhängig ist und sich daher im Verlauf des Filters ändert.

In Abbildung 17 sind die $\overline{\beta_{eff}}$ -Werte für Versuche mit 1,2,3 und 4g Harz aufgetragen. Das eingesetzte System Harz/Lösung entsprach dem von Abschnitt 7.1.1. Als Gesamtkonzentration im Zulauf wurde für alle Versuche 2 mmol/l gewählt. Der Abbildung ist zu entnehmen, daß $\overline{\beta_{eff}}$ im Fall des Ionenaustauschs keineswegs eine Konstante darstellt. Im gewählten System ist mit zunehmender Harzmenge, d.h. zunehmender Filterlänge, eine deutliche Zunahme zu erkennen. Dabei ist zu beachten, daß es sich bei $\overline{\beta_{eff}}$ um eine über das gesamte Filter gemittelte Größe handelt. Die Zunahme des lokalen Werts für β_{eff} im hinteren Bereich längerer Filter muß daher noch wesentlich stärker sein. Da die eingesetzten Harzkörner in allen Versuchen gleich waren, kann es sich hierbei nicht um einen direkten Effekt des Harzes handeln, sondern vielmehr um eine Auswirkung der sich im Verlauf des Filters ändernden Konzentrationen. Beim Durchströmen des Filters werden die H^+ -Ionen aus der Zulauflösung immer mehr gegen Ca^{2+} -Ionen ausgetauscht. Die $\overline{\beta_{eff}}$ -Werte ergeben also eine Zunahme des effektiven Stoffübergangskoeffizienten mit abnehmendem H^+ -Äquivalentanteil in der freien

¹² Wie sich in Kapitel 7.2.2.2 zeigen wird, ist diese Aussage in der angeführten einfachen Form für Mehrkomponentensysteme nicht immer gültig.

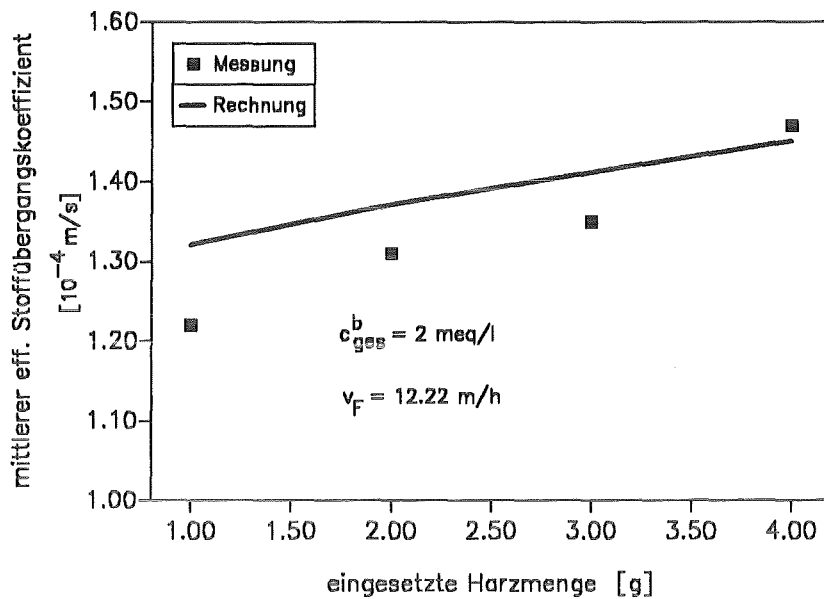


Abbildung 17. Einfluß der eingesetzten Harzmengemenge auf $\overline{\beta_{eff}}$

Lösung. Die bekannte Regel, daß das in der geringeren Konzentration vorliegende Ion den größeren Einfluß auf den effektiven Diffusionskoeffizienten ausübt, gilt also auch für die Verhältnisse im Film. Allgemein läßt sich für den binären Austausch sagen, daß je nachdem ob die langsameren Ionen ursprünglich auf dem Austauscher oder in der Versuchslösung vorliegen, β_{eff} mit zunehmender Filterlänge steigt oder fällt.

Um festzustellen ob das in dieser Arbeit entwickelte Filterberechnungsverfahren diesen Effekt zu beschreiben vermag, wurden auch aus den berechneten Ablaufkonzentrationen $\overline{\beta_{eff}}$ -Werte bestimmt. Die durchgezogene Linie gibt den auf diese Weise rein rechnerisch ermittelten Verlauf von $\overline{\beta_{eff}}$ wieder. Man kann daraus erkennen, daß auch die berechneten $\overline{\beta_{eff}}$ -Werte mit der Harzmengemenge steigen. Allerdings liegen für geringe Harzmengemengen die experimentellen Werte gegenüber den berechneten um 5-10% zu tief. Ursache für diese Abweichungen sind vor allem die nicht zu vermeidenden kleinen Unregelmäßigkeiten in der Schütthöhe der Austauscherpackung. Für geringe Harzmengemengen liegen die Schütthöhen nur im Bereich weniger Korndurchmesser. Eine über den Filterquerschnitt nicht vollständige Gleichverteilung der Körner führt zu einer Verringerung des gemessenen $\overline{\beta_{eff}}$ -Werts, da sich der zu frühe Austritt der Lösung an Stellen geringerer Schütthöhe stärker auswirkt, als der zusätzliche Austausch an Stellen größerer Schütthöhe. Für größere Austauscher-mengen wirken sich die Unterschiede von 1-2 Kugeldurchmessern entsprechend geringer aus.

7.1.3 Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit

Mit steigender Strömungsgeschwindigkeit nimmt die Dicke des an den Austauscherkörnern anhaftenden ruhenden Films ab. Aus den Gleichungen 6.40 und 6.43 ergeben sich dabei Abhängigkeiten von $\delta \sim v_F^{1/3}$ und $\delta \sim v_F^{1/2}$.

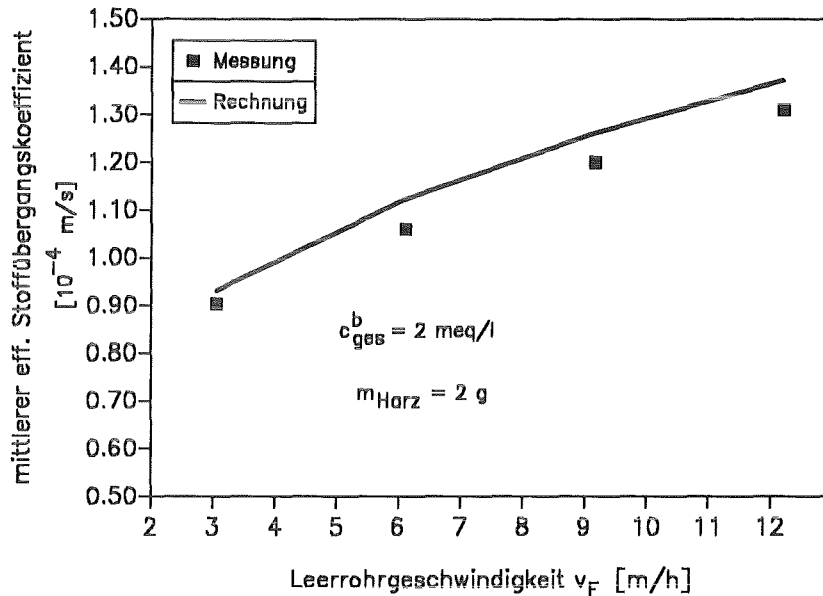


Abbildung 18. Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf den Äquivalentanteil von Ca^{2+} im Ablauf

v_F ist dabei die Leerrohrgeschwindigkeit, d.h. sie ist auf den gesamten Filterquerschnitt bezogen. Die tatsächliche, mittlere Strömungsgeschwindigkeit im Hohlraum des Filter ergibt sich hieraus durch:

$$v_S = \frac{v_F}{\varepsilon} \quad [7.3]$$

Wie aus Abbildung 18 zu erkennen ist, stimmt die gemessene Abhängigkeit der Ablaufkonzentration in dem untersuchten Bereich der Strömungsgeschwindigkeit gut mit der theoretisch vorhergesagten überein. Das verwendete System war wieder der mit Ca^{2+} beladene, schwach saure Austauscher CNP80, der mit einer 2 mmol/l HCl beaufschlagt wurde. Die Berechnung der Filmdicke erfolgte mit Hilfe der Korrelation von Kataoka (Gl. 6.40). Wie in den vorhergehenden Abschnitten liegen die Austauschgeschwindigkeiten der Experimente leicht unter den berechneten Werten, was auch hier auf Unregelmäßigkeiten der Schüttung zurückzuführen ist. Es kann allerdings auch sein, daß die Korrelation von Kataoka hier eine zu starke Abhängigkeit von der Filtergeschwindigkeit annimmt, so wie dies auch bei Versuchen mit Aktivkohle von Johannsen (mündliche Mitteilung) beobachtet worden ist. Die starke Abhängigkeit der Austauschkinetik von der Strömungsgeschwindigkeit und die Übe-

reinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen sind ein weiteres Indiz dafür, daß die Austauschgeschwindigkeit im untersuchten Bereich geringer Umsatzgrade überwiegend durch die Filmdiffusion bestimmt wurde.

7.2 *Einfluß der individuellen Versuchsparameter*

Nach den globalen Versuchsparametern sollen nachfolgend die Einflüsse der individuellen, für jedes Ion unterschiedlichen Größen diskutiert werden. Hierzu zählen die Wertigkeit und der Diffusionskoeffizient der Ionen, sowie deren Äquivalentanteile in der Zulauflösung. Zum Vergleich mit den Vorhersagen des Berechnungsprogramms für Ionenaustauscherfilter wurde eine große Anzahl von Versuchen, überwiegend mit Mehrkomponentensystemen, durchgeführt. Die Versuche lassen sich in einzelne Versuchsreihen unterteilen, in denen für ein bestimmtes System nur die Äquivalentanteile in der Zulauflösung variiert wurden. In den folgenden Diagrammen sind daher jeweils für eine ganze Versuchsreihe stets nur die Äquivalentanteile im Filterablauf über einen der variierten Äquivalentanteile im Filterzulauf aufgetragen. Anhang 8 gibt eine Übersicht über alle durchgeführten Versuchsreihen. Die Versuche mit dem Anionenaustauscher IRA 93-SP und ein Teil der Versuche mit dem Kationenaustauscher IRC50 wurden dabei im Rahmen der Diplomarbeit von Jakobs [76] durchgeführt. Wie aus Anhang 8 ersichtlich, kamen beim größten Teil der Versuche schwach saure Austauscher zum Einsatz. Der Grund hierfür liegt darin, daß schwach saure Austauscher die Vorteile einer hohen Harzkapazität und einer guten Gleichgewichtsbeschreibung durch das Modell der Oberflächenkomplexbildung bieten.

7.2.1 **Binäre Systeme**

Als erstes soll der Effekt der unterschiedlichen Geschwindigkeiten für die beiden Richtungen eines binären Austauschs untersucht werden. Es existieren mehrere Literaturstellen [10], [20],[28] in denen dieser Effekt am Beispiel des binären Austauschs einwertiger Ionen beschrieben worden ist. Hier soll nun gezeigt werden, daß dieser Effekt in der gleichen Weise für den binären Austausch ungleichwertiger Ionen auftritt und mit Hilfe der Nernst-Planck-Gleichung berechnet werden kann.

Die Versuche wurden für das System $H^+/\overline{Ca^{2+}}$ mit dem schwach sauren Austauscher CNP80 und für das System $Ca^{2+}/\overline{H^+}$ mit dem stark sauren Austauscher IRA 120 durchgeführt. Bei dem zuerst genannten Ion handelt es sich immer um das Ion in der Lösung, und bei dem zweiten um das Ion mit dem der Austauscher beladen ist. Der Einsatz von zwei verschiedenen Austauscherarten war aufgrund der extremen Bevorzugung von H^+ durch schwach saure Austauscher nötig. Mit einer verdünnten $CaCl_2$ -Lösung wäre es bei diesem Austauscher nicht möglich gewesen, einen deutlichen Anteil der Ca^{2+} -Ionen gegen H^+ -Ionen auszutauschen. Die abfließende Konzentration an H^+ wäre folglich für eine genaue Messung zu klein und würde zudem vor allem von der Gleichgewichtslage und nicht von der Kinetik bestimmt. Daher mußte für diesen Versuch, wenn man zu einer nennenswerten Aufnahme von Calciumionen durch den Austauscher kommen wollte, ein stark saurer Austauscher eingesetzt

werden. Diese Vorgehensweise ist gerechtfertigt, da unter Annahme einer vollständig film-diffusionskontrollierten Kinetik die individuellen Eigenschaften der Austauscher, wie Vernetzungsgrad und Korndiffusionskoeffizienten keinen Einfluß auf die Austauschgeschwindigkeit ausüben. Der mittlere Korndurchmesser der eingesetzten Austauscher war mit $\bar{d}_K = 1.00\text{mm}$ für beide Austauscher gleich. Tabelle 3 zeigt die gemessenen und berechneten Ablaufkonzentrationen für die beiden Filterversuche. Die eingesetzte Austauschermenge betrug in den Versuchen jeweils 2g, die Gesamtäquivalentkonzentration war 2 meq/l und die Strömungsgeschwindigkeit lag bei 12.22 m/h.

Tabelle 3. Vergleich der effektiven Stoffübergangskoeffizienten der Systeme $H^+/\overline{Ca^{2+}}$ und $Ca^{2+}/\overline{H^+}$

Beladung	Ca^{2+} (CNP80)		H^+ (IRA120)	
	H^+		Ca^{2+}	
Gegenion im Zulauf	H^+		Ca^{2+}	
Herkunft des Ergebnisses	gem.	ber.	gem.	ber.
x^{aus}	0.49	0.47	0.78	0.70
$\overline{\beta_{eff}}$ [$10^{-4} m^2/s$]	1.31	1.38	0.45	0.58

Ein Vergleich der beiden Systeme $H^+/\overline{Ca^{2+}}$ und $Ca^{2+}/\overline{H^+}$ zeigt, daß der Austausch im ersten Fall nahezu dreimal so schnell ist wie im zweiten. Eine Übertragung eines im System $H^+/\overline{Ca^{2+}}$ gemessenen $\overline{\beta_{eff}}$ auf das System $Ca^{2+}/\overline{H^+}$ unter der Annahme, daß in beiden Fällen die gleichen Ionen durch den Film diffundieren und daher auch die $\overline{\beta_{eff}}$ -Werte ähnlich sein müßten, würde daher zu erheblichen Fehlern in der Vorhersage des zeitlichen Verlaufs des Austauschs führen.

Ursache für die stark unterschiedliche Austauschgeschwindigkeit ist die Veränderung der Gesamtäquivalentkonzentration im Film durch das elektrische Potential. Im ersten Fall bewirken die schnellen, auf das Ion zuwandernden H^+ -Ionen den Aufbau eines positiven Potentials in der Nähe des Kornrands. Als Folge kommt es dort zu einer Anreicherung der Coionen (Cl^-) und damit einem Ansteigen der Gesamtäquivalentkonzentration am Kornrand. Damit werden auch die Konzentrationsgefälle größer und die Austauschgeschwindigkeit steigt. Im zweiten Fall tritt der entgegengesetzte Effekt auf. Die schnelleren Gegenionen wandern vom Korn weg. Der Kornrandbereich verarmt an Coionen und die Gesamtäquivalentkonzentration sinkt, was zu einem Absinken der Austauschgeschwindigkeit führt. Aus einem Vergleich zwischen den in Tabelle 3 angegebenen Meß- und Rechenwerten erkennt man, daß die in dieser Arbeit entwickelte Rechenvorschrift die experimentellen Beobachtungen qualitativ und auch quantitativ recht gut beschreibt.

7.2.2 Mehrkomponentensysteme

Die Untersuchung von Mehrkomponentensystemen mit Gegenionen unterschiedlicher Wertigkeit war für diese Arbeit von besonderem Interesse, da die eigene Lösung für diesen Fall nur eine Näherung darstellt. Die Versuche umfaßten mehrere Austauscherarten mit unterschiedlichen Beladungen und umfangreiche Variationen der Lösungszusammensetzung. Die globalen Versuchsparameter waren für alle Versuchsreihen mit Mehrkomponentensystemen die folgenden:

- Austauschermenge: 1 g
- Gesamtäquivalentkonzentration der Lösung: 4 meq/l
- Strömungsgeschwindigkeit: 12.22 m/h
- Versuchsdauer: 2 min
- Versuchstemperatur: 25 °C

Bis auf zwei Versuchsreihen wurden die Austauscher mit Mischbeladungen verwendet, da einige ungewöhnliche Auswirkungen des elektrischen Potentials nur dann auftreten. Darüberhinaus entspricht eine Mischbeladung dem Zustand der Ionenaustauscher, der in technischen Anwendungen praktisch immer vorliegt.

7.2.2.1 Versuche mit einer reinen Ca^{2+} -Beladung

In Abbildung 19 sind die Ergebnisse einer Versuchsreihe mit unterschiedlichen Äquivalentanteilen an H^+ und Cr^{3+} in der Ausgangslösung und einem schwach sauren Austauscher (IRC50) in der Ca^{2+} -Form dargestellt. Das ternäre System enthielt also ein-, zwei- und dreiwertige Ionen. Bei einem Vergleich der Äquivalentanteile von Cr^{3+} im Zu- und Ablauf fällt auf, daß die Cr^{3+} -Ionen, obwohl sie vom Austauscher gegenüber Ca^{2+} stark bevorzugt werden, nur in einem sehr geringen Ausmaß auf den Austauscher übergehen. Erst bei hohen Cr^{3+} -Äquivalentanteilen in der Zulauflösung tritt eine etwas deutlichere Abnahme von Cr^{3+} in der Lösung ein.

Als Grund hierfür kann nicht allein der kleine individuelle Diffusionskoeffizient von Cr^{3+} angeführt werden, denn bei einer reinen Cr^{3+} -Lösung beträgt die relative Abnahme der Konzentration beim Passieren des Filters immerhin ungefähr 27%. Hauptgrund für den geringen Austausch des Chroms ist vielmehr das durch die schnelle Wanderung der H^+ -Ionen verursachte elektrische Potential. H^+ wird von dem eingesetzten schwach sauren Austauscher ebenfalls stark gegenüber Ca^{2+} bevorzugt, sein individueller Diffusionskoeffizient liegt aber im Gegensatz zu Cr^{3+} deutlich über dem von Ca^{2+} . Es kommt dadurch zum Aufbau eines positiven Potentials in der Nähe des Kornrands und zu einer Anreicherung der Coionen im Film. Die geringe Austauschgeschwindigkeit von Cr^{3+} ist also nicht wie in dem zuvor betrachteten Beispiel des binären Austauschs die Folge einer Verarmung des Films an Ionen. Sie resultiert vielmehr direkt aus der Abstoßung der Cr^{3+} -Ionen durch das positive Potential. Die Konsequenz dieser Abstoßung ist, daß der Austausch von H^+ und Cr^{3+} aus einer gemeinsamen Zulauflösung mehr nacheinander als gleichzeitig stattfindet. Daneben erkennt

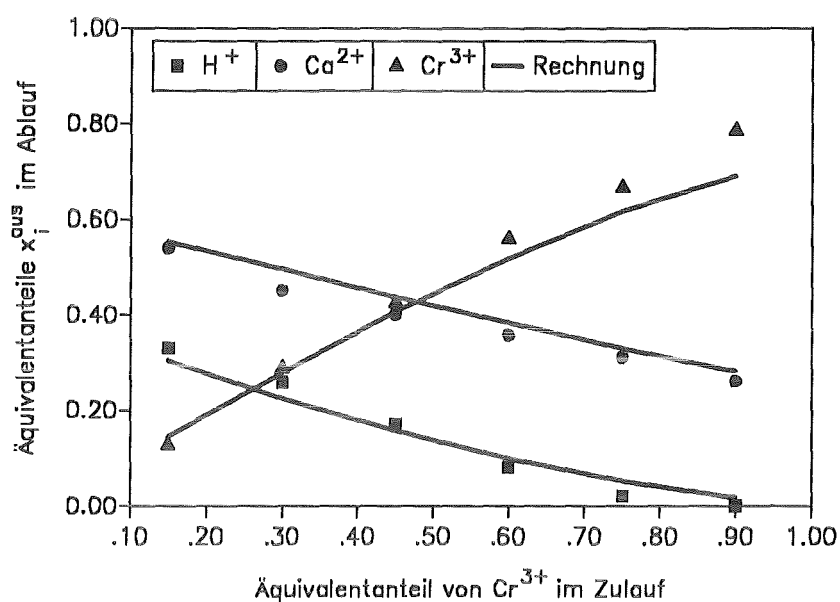


Abbildung 19. Versuchsreihe 4: Zulaufauflösung $\text{H}^+, \text{Cr}^{3+}$ / Beladung Ca^{2+} (IRC50)

man aus dem Vergleich der gemessenen mit den berechneten Werten, daß der in dieser Arbeit entwickelte Ansatz die beobachteten Effekte mit zufriedenstellender Genauigkeit beschreiben kann, daß also die beschriebenen Auswirkungen des positiven Potentials auf den Austausch von Cr^{3+} qualitativ und quantitativ korrekt wiedergegeben werden.

7.2.2.2 Versuche mit einer $\text{Ca}^{2+} / \text{Mg}^{2+}$ Mischbeladung

Abbildung 20 zeigt die Ablaufkonzentrationen für eine Versuchsreihe mit einem mischbeladenen (70% Ca^{2+} , 30% Mg^{2+}) schwach sauren Austauscher (IRC50) und unterschiedlichen Äquivalentanteilen an H^+ und Ca^{2+} in der Zulaufauflösung. Die H^+ -Ionen werden vom Austauscher stark bevorzugt und im Verlauf des Filters bei allen Versuchen zu über 60% aufgenommen. Ihr Verhalten zeigt damit für sich gesehen keine Besonderheiten und wird in der folgenden Versuchsbeschreibung nicht mehr eigens erwähnt. Von Bedeutung ist jedoch, daß erst durch den Unterschied der individuellen Diffusionskoeffizient von H^+ einerseits und Ca^{2+} und Mg^{2+} andererseits das für die noch zu besprechenden Besonderheiten des Systems verantwortliche elektrische Potential aufgebaut wird.

Die mit der gewählten Mischbeladung im Gleichgewicht stehenden Äquivalentanteile am Kornrand betragen aufgrund der etwas höheren Affinität des Austauschers gegenüber Ca^{2+} $x_{\text{Ca}}^s = 0.52$, $x_{\text{Mg}}^s = 0.48$ und $x_{\text{H}}^s \approx 0$. Würden die Versuchslösungen ein entsprechend langes mit Harz der eingesetzten Mischbeladung gefülltes Filter durchströmen, so würde sich unabhängig von der Ausgangszusammensetzung dieses Gleichgewichtsäquivalentverhältnis von Ca^{2+}

und Mg^{2+} auch in der Lösung einstellen¹³. Die in den Versuchen eingesetzten Filter waren aber sehr kurz, d.h. die Ionen aus der Zulauflösung erscheinen in mehr oder weniger hoher Konzentration auch noch im Filterablauf. Außerdem besitzt eine der Ionenarten (H^+) gegenüber den beiden anderen (Ca^{2+} , Mg^{2+}) einen wesentlich höheren individuellen Diffusionskoeffizient. Damit entspricht das System in etwa den Beispielen 2 und 3 aus Tabelle 1 auf Seite 36. Es konnte daher hier untersucht werden, ob der in den theoretischen Berechnungen vorhergesagte Effekt einer gegen ihren Konzentrationsgradienten wandernden Ionenspezies experimentell bestätigt werden kann.

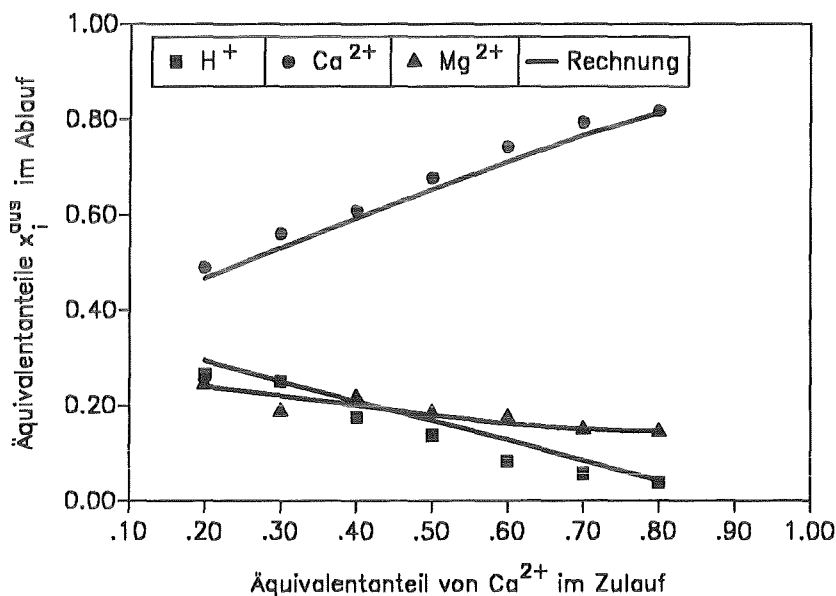


Abbildung 20. Versuchsreihe 5: Zulauflösung H^+, Ca^{2+} / Beladung Ca^{2+}, Mg^{2+} (IRC50)

Abbildung 20 zeigt die gemessenen und berechneten Äquivalentanteile im Filterablauf für die verschiedenen Versuchslösungen. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung ist dabei über die gesamte Versuchsreihe gut. Der deutliche Unterschied der Vorhersagen mit den in Kapitel 3 entwickelten Gleichungen zu den Vorhersagen einfacherer Filmmodelle, die die Effekte des elektrischen Potentials vernachlässigen, ist aber in dieser Darstellung nur schwer zu veranschaulichen. In Abbildung 21 sind daher nochmals die gleichen Äquivalentanteile von Ca^{2+} im Ablauf über denen im Zulauf aufgetragen. Zusätzlich enthält Abbildung 21 aber auch den Verlauf der Äquivalentanteile von Ca^{2+} , die sich für die Annahme "Ablauf = Zulauf" ergibt sowie den Verlauf von x_{Ca}^{aus} im Ablauf eines sehr langen Filters. Die erste Linie entspricht also den Werten von x_{Ca}^{aus} , wenn keinerlei Austausch statt-

¹³ Ist die Selektivität des Austauschers für ein Ion aus der Ausgangslösung sehr gering, kann die Zeitspanne für die sich dieser anfängliche Zustand einstellt, äußerst kurz sein, verglichen mit der Zeit bis zum theoretischen Durchbruch.

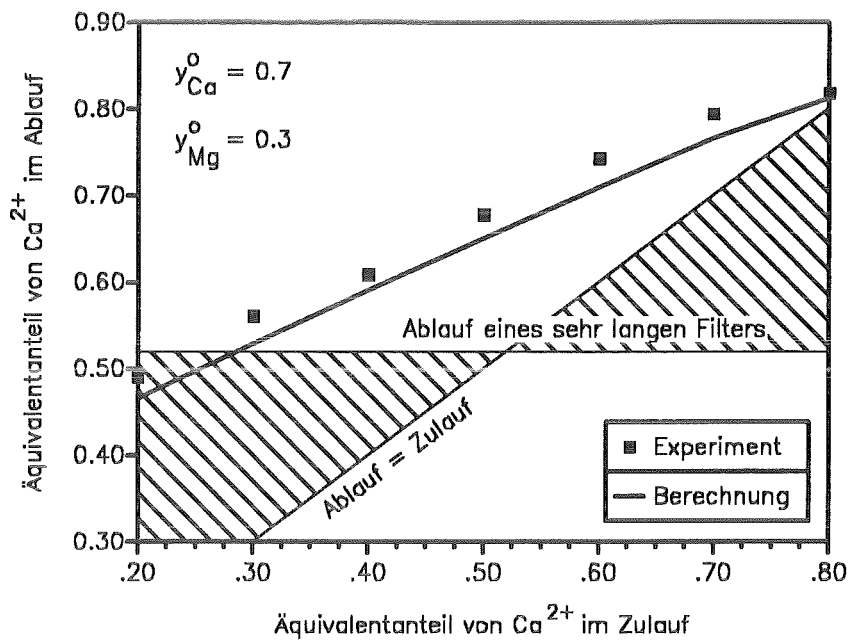


Abbildung 21. Beispiel für die Abweichungen von den Vorhersagen einfacher Filmmodelle

findet, die zweite dagegen dem konstanten Wert von $x_{\text{Ca}}^{\text{ZS}}$, wie er sich bei der gegebenen Mischbeladung des Austauschers direkt am Kornrand einstellt.

Bei Gültigkeit des ersten Fickschen Gesetzes, d.h. einer linearen Abhängigkeit des Ionenflusses von dem treibenden Konzentrationsgefälle, sollten die Äquivalentanteile im Ablauf zwischen diesen beiden Extremen und damit innerhalb der schraffierten Fläche liegen. Wie aus Abbildung 21 zu erkennen ist, liegen die gemessenen Werte für $x_{\text{Ca}}^{\text{ZS}}$ aber für den größten Teil der Versuchsreihe außerhalb dieser Fläche. In den Fällen, in denen bereits die Ca^{2+} -Äquivalentanteile im Zulauf über dem Ca^{2+} -Äquivalentanteil am Kornrand lagen ($x_{\text{Ca}}^{\text{ZS}} > x_{\text{Ca}}^{\text{K}}$), vergrößerte sich beim Passieren des Filters die Differenz zwischen dem Ca^{2+} -Äquivalentanteil in der Lösung x_{Ca}^{L} und dem Ca^{2+} -Äquivalentanteil am Kornrand x_{Ca}^{K} noch weiter. Aus der Darstellung der Äquivalentanteile allein darf man aber noch nicht folgern, daß Ca^{2+} -Ionen hier entgegen dem Konzentrationsgefälle durch den Film transportiert wurden. Das durch die unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen sich ausbildende elektrische Potential verursacht nämlich eine Veränderung der Gesamtkonzentration am Kornrand. Tritt wie im vorliegenden Fall eine Konzentrationsüberhöhung ein, so kann es vorkommen, daß am Kornrand zwar kleinere Äquivalentanteile von Ca^{2+} ($x_{\text{Ca}}^{\text{K}} < x_{\text{Ca}}^{\text{L}}$), aber größere Ca^{2+} -Konzentrationen ($c_{\text{Ca}}^{\text{K}} > c_{\text{Ca}}^{\text{L}}$) als in der freien Lösung vorliegen. Die Gesamtäquivalentkonzentration am Kornrand ist einer direkten Messung leider nicht zugänglich, die Berechnung dieser Konzentration mit Hilfe der in dieser Arbeit entwickelten Gleichungen läßt aber darauf schließen, daß die gerade beschriebenen Verhältnisse bei einem Teil der Versuche vorlagen, d.h. die Wanderung der Ca^{2+} -Ionen erfolgte hier entgegen dem Gefälle der Äquivalentanteile, nicht aber entgegen dem Gefälle der Konzentrationen.

Für einen Teil der Versuche von Abbildung 21 ergibt die Rechnung aber auch bei Berücksichtigung der Gesamtkonzentrationsüberhöhung eine Wanderung der Ionen entgegen dem Konzentrationsgefälle. Die Erklärung ist darin zu suchen, daß in diesen Fällen der durch das geringe Konzentrationsgefälle verursachte Diffusionsfluß nicht stark genug ist um den durch das elektrische Feld verursachten, entgegengesetzt gerichteten Ca^{2+} -Fluß zu überwinden, sodaß die Wanderung der Ionen in Richtung der freien Lösung und nicht zum Kornrand erfolgt, wie es bei alleiniger Berücksichtigung der Konzentrationsdifferenzen zu erwarten wäre. Ein Zahlenbeispiel soll dies veranschaulichen. Im vorliegenden Fall steigt für den Versuch mit $c_{Ca}^{ein} = 1.4$ mmol/l ($x_{Ca}^{ein} = 0.7$) die Ca^{2+} -Konzentration in der Lösung im Verlauf des Filters bis auf einen Wert von $x_{Ca}^{aus} = 1.6$ mmol/l. Die Rechnung ergibt gleichzeitig ein Absinken der Ca^{2+} -Kornrandkonzentration von 1.53 mmol/l am Filtereingang auf 1.38 mmol/l am Filterausgang ¹⁴. Nach den Ergebnissen dieses Beispiels ergibt sich also innerhalb des Filters ein Übergang des zur freien Lösung hin gerichteten Ca^{2+} -Konzentrationsgefälles zu einem zum Kornrand hin gerichteten Gefälle, wozu im hinteren Teil des Filters die Wanderung der Ca^{2+} -Ionen entgegen dem Konzentrationsgefälle erfolgt sein muß. Da sich die Konzentrationen am Kornrand nicht messen lassen, kann die Gültigkeit dieser Aussage nicht direkt bewiesen werden. Die gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung unterstützt aber die Annahme, daß der beschriebene Effekt tatsächlich dafür die Verantwortung hat.

7.2.2.3 *Bestätigung der Ergebnisse von Versuchsreihe 6 für andere Beladungsverhältnisse*

Die im vorangegangenen Kapitel beschriebene Versuchsreihe zeigte die Auswirkungen des elektrischen Potentials und damit auch die Mängel der theoretischen Ansätze, die diese Effekte vernachlässigen. Die in dieser Arbeit entwickelte Berechnungsmethode war dagegen in der Lage, die experimentellen Ergebnisse für alle Zulaufösungen recht gut vorherzusagen. Im Folgenden soll nun untersucht werden, ob diese Aussage auch für andere Beladungsverhältnisse aufrecht erhalten werden kann. In den Abbildungen 22 und 23 sind die Äquivalentanteile im Ablauf für eine Mischbeladung von 90% Ca^{2+} , 10% Mg^{2+} bzw. 50% Ca^{2+} , 50% Mg^{2+} aufgetragen. Die globalen Versuchsparameter entsprachen denen von Versuchsreihe 5 und sind Kapitel 7.2.2 zu entnehmen. Die Zulaufösungen enthielten HCl und $CaCl_2$, wobei der Äquivalentanteil von Ca^{2+} zwischen 0.1 und 0.8 variiert wurde. Aus einem Vergleich der berechneten und gemessenen Ablaufkonzentrationen folgt, daß das in dieser Arbeit entwickelte Lösungsverfahren auch für andere Beladungsverhältnisse in der Lage ist, die komplexen Vorgänge der Filmkinetik in Mehrkomponentensystemen gut zu beschreiben. Die Anwendung der Nernst-Planck-Gleichung erlaubt also trotz der benutzten Idealisierungen und Vereinfachungen eine gute Beschreibung der Filmkinetik.

¹⁴ Die Konzentrationsüberhöhung und damit auch die Ca^{2+} -Konzentration am Kornrand sinkt im Verlauf des Filters aufgrund des zurückgehenden Anteils der H^+ -Ionen in der freien Lösung, die durch ihren hohen individuellen Diffusionskoeffizient zum überwiegenden Teil den Aufbau des elektrischen Potentials bewirken.

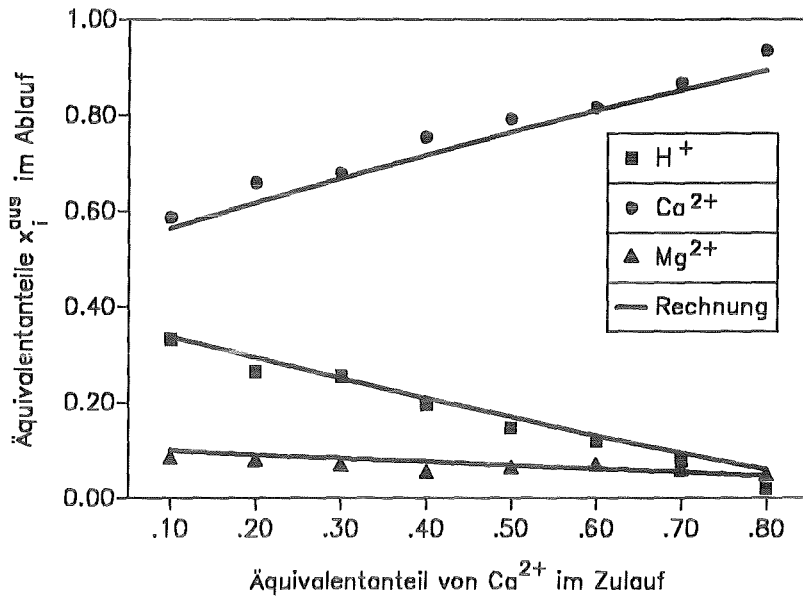


Abbildung 22. Versuchsreihe 6: Zulaufauflösung H^+, Ca^{2+} / Beladung Ca^{2+}, Mg^{2+} (IRC50)

Dagegen würde die Beschreibung der Filmkinetik über das erste Ficksche Gesetz für die untersuchten Mischbeladungen zu wesentlich schlechteren Vorhersagen der Versuchsergebnisse führen. Die mit einer Beladung von 90% Ca^{2+} und 10% Mg^{2+} im Gleichgewicht stehenden Äquivalentanteile am Kornrand betragen $x_{Ca}^e = 0.81$ und $x_{Mg}^e = 0.19$; für 50% Ca^{2+} und 50%

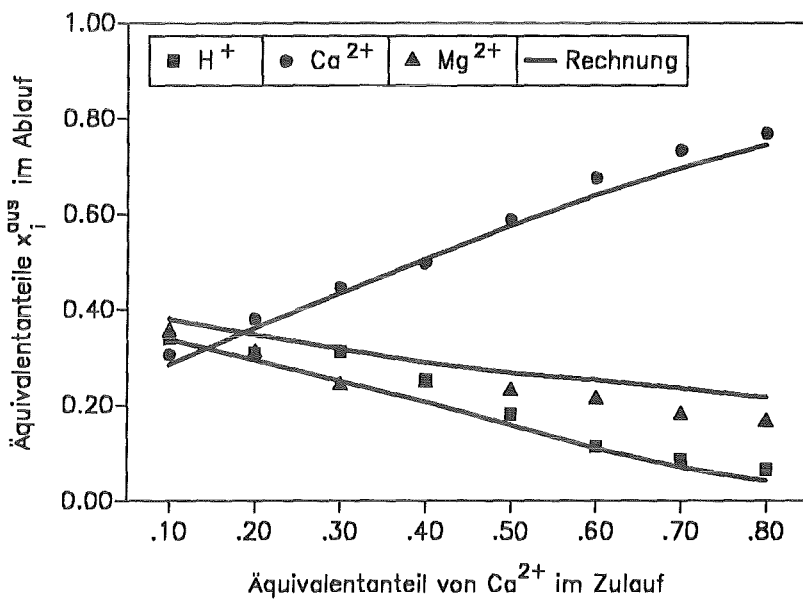


Abbildung 23. Versuchsreihe 7: Zulaufauflösung H^+, Ca^{2+} / Beladung Ca^{2+}, Mg^{2+} (IRC50)

Mg^{2+} ergibt sich $x_{Ca}^{in} = 0.32$ und $x_{Mg}^{in} = 0.68$. Im zweiten Fall liegen also wiederum bei einem großen Teil der Versuche die Ca^{2+} -Äquivalentanteile im Zulauf über dem Ca^{2+} -Äquivalentanteil am Kornrand ($x_{Ca}^{in} > x_{Ca}^{out}$). Trotzdem steigen bis auf den letzten ($x_{Ca}^{in} = 0.8$) in allen diesen Versuchen die Ca^{2+} -Äquivalentanteile in der Lösung stetig weiter an. Wie bereits im vorhergehenden Kapitel besprochen, kann dieser Effekt ohne Berücksichtigung des elektrischen Feldes nicht erklärt werden. Erst unter Beachtung der auftretenden Konzentrationsüberhöhung und der direkten Wechselwirkung des elektrischen Feldes auf die Ionen ist eine qualitative und auch quantitative Beschreibung der Phänomene möglich.

7.2.2.4 Versuche mit einem Cl^- , NO_3^- -beladenen Anionenaustauscher

Neben den Versuchsreihen für Kationenaustauscher wurde die Anwendbarkeit der in Kapitel 3 entwickelten Näherungslösung für die Nernst-Planck-Gleichung im Film auch für Anionenaustauscher untersucht. Da für die Filmkinetik nur die Vorgänge in dem das Harzkorn umgebenden Flüssigkeitsfilm betrachtet werden, spielen die spezifischen Eigenschaften des verwendeten Austauschers, abgesehen von deren Einfluß auf die Kornrandkonzentrationen über das Gleichgewicht, keine Rolle. Im Falle des Anionenaustauschs handelt es sich wie im Fall des Kationenaustauschs um die Wanderung geladener Teilchen unter dem Einfluß eines durch sie selbst erzeugten elektrischen Feldes. Für den Anionenaustausch lassen sich also prinzipiell die gleichen Wechselwirkungen erwarten und die in dieser Arbeit entwickelte Berechnungsmethode sollte auch hier anwendbar sein.

Um dies zu überprüfen, wurden zwei Versuchsreihen mit Anionenaustauschern durchgeführt. Bei dem eingesetzten schwach basischen Austauscher handelte es sich um den Typ

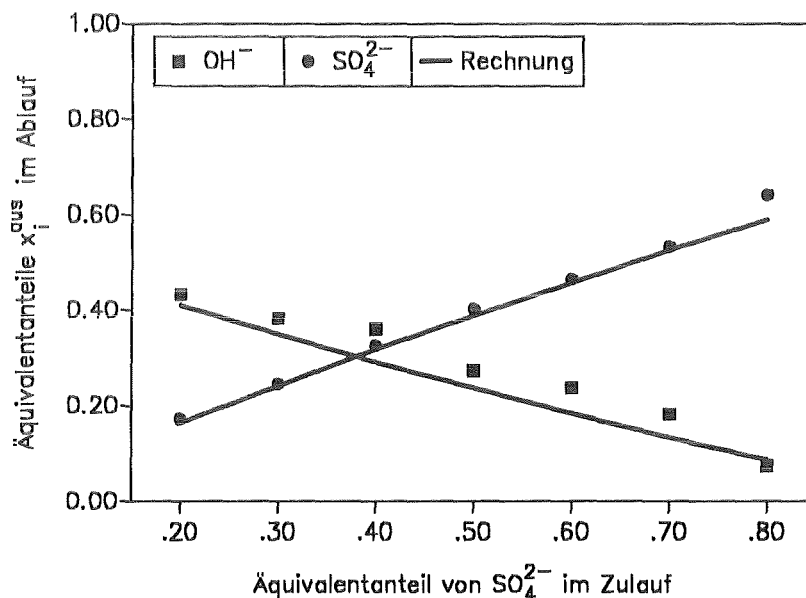


Abbildung 24. Versuchsreihe 9: Zulauflösung OH^- , SO_4^{2-} / Beladung Cl^- , NO_3^- (IRA 93-SP)

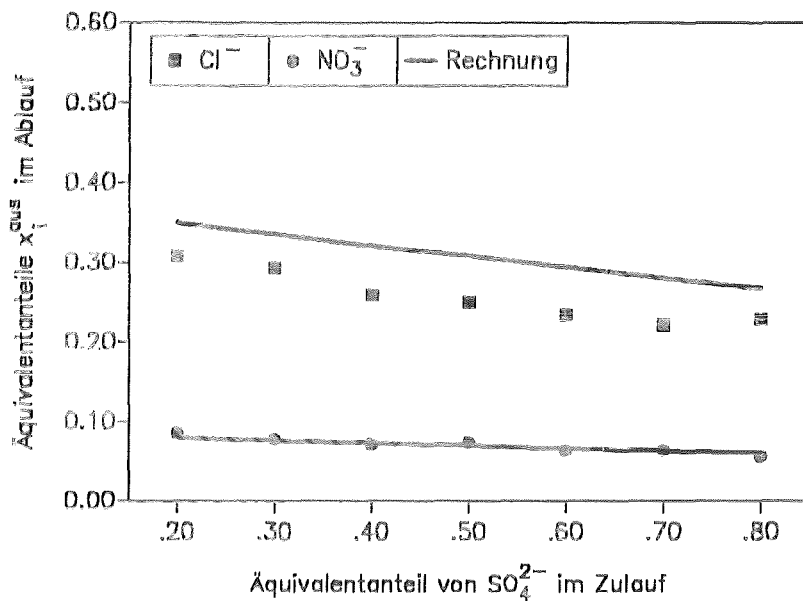


Abbildung 25. Versuchsreihe 9: Zulaufkonzentration OH^- , SO_4^{2-} / Beladung Cl^- , NO_3^- (IRA 93-SP)

IRA 93-SP, als Coion diente Na^+ . In der ersten Versuchsreihe lag der Austauscher in der reinen Cl^- -Form vor, in der zweiten Versuchsreihe in einer Mischbeladung von 48% Cl^- und 52% NO_3^- . Die Versuchslösungen enthielten OH^- und SO_4^{2-} in verschiedenen Verhältnissen bei einer konstanten Gesamtäquivalentkonzentration von 4 meq/l. Auch die anderen globalen Versuchsparameter entsprachen denen der zuvor diskutierten Versuchsreihen mit Kationenaustauschern (siehe Kap. 7.2.2). Die Ergebnisse der Versuchsreihe mit einer reinen Cl^- -Beladung sind dem Anhang zu entnehmen. Hier sollen nur die Ergebnisse der Versuche mit einem mischbeladenen Austauscher besprochen werden. Da es sich hierbei um ein quartäres System handelt, wäre eine Darstellung der Ablaufkonzentrationen aller Ionen in einem Bild zu unübersichtlich. Es wurden daher die Ergebnisse für die beiden Ionenarten aus der Versuchslösung in Abbildung 24 und die beiden Ionenarten aus dem Austauscher in Abbildung 25 zusammengefaßt.

Die mit einer Mischbeladung von 48% Cl^- und 52% NO_3^- im Gleichgewicht stehenden Kornrandäquivalentanteile betragen 79% Cl^- und 21% NO_3^- . Es war daher zu erwarten, daß Cl^- und NO_3^- ungefähr im Verhältnis 4:1 im Ablauf erscheinen, was sich in den Experimenten auch bestätigte. Wie sich aus den Abbildungen 24 und 25 entnehmen läßt, liefert der theoretische Ansatz auch für den Anionenaustausch gute Vorhersagen für die Werte der Ablaufkonzentrationen. Lediglich die gemessenen Werte für Cl^- und OH^- weichen von den berechneten Verläufen etwas stärker ab. Die Richtung der Abweichung läßt dabei auf eine etwas geringere experimentelle als berechnete Austauschgeschwindigkeit schließen. Als Ursache hierfür können wie beim Kationenaustausch Unregelmäßigkeiten in der Filterpackung und beginnende Einflüsse der Kornkinetik angenommen werden. Außerdem sind die Abweichungen der Meßergebnisse von den Vorhersagen der Theorie der Oberflächenkomplexbil-

dung für schwach basische Austauscher etwas größer als für schwach saure Austauscher. Die insgesamt gesehen trotzdem zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment unterstützen die zu Anfang des Kapitels geäußerte Annahme, daß die Ionenwanderung im Film im Falle des Anionenaustauschs nicht grundsätzlich anders verläuft als im Falle des Kationenaustauschs. Man kann die wichtigsten Aussagen zum Anionenaustausch in den folgenden drei Punkten zusammenfassen:

- Die Nernst-Planck-Gleichung und die in dieser Arbeit entwickelte Berechnungsmethode sind zur Beschreibung der Vorgänge im Film beim Anionenaustausch geeignet.
- Auch beim Anionenaustausch kommt es zu den für den Kationenaustausch beschriebenen Phänomenen der Erhöhung bzw. Erniedrigung der Gesamtkonzentration sowie der Beschleunigung langsamer und der Verzögerung schneller Ionen.
- Die Effekte sind aber schwächer ausgeprägt, da sich der Diffusionskoeffizient der OH^- -Ionen nicht so stark von den Diffusionskoeffizienten der übrigen Anionen unterscheidet.

7.2.2.5 Einfluß der Wertigkeit des Coions

Ein Teil der Versuche von Versuchsreihe 5 (Kapitel 7.2.2.2) wurde mit SO_4^{2-} anstelle von Cl^- als Coion wiederholt. Dabei sollte untersucht werden, ob die in Kapitel 3.3.1 getroffene Feststellung, daß die Wertigkeit des Coions nur einen schwachen Einfluß auf die Aus-

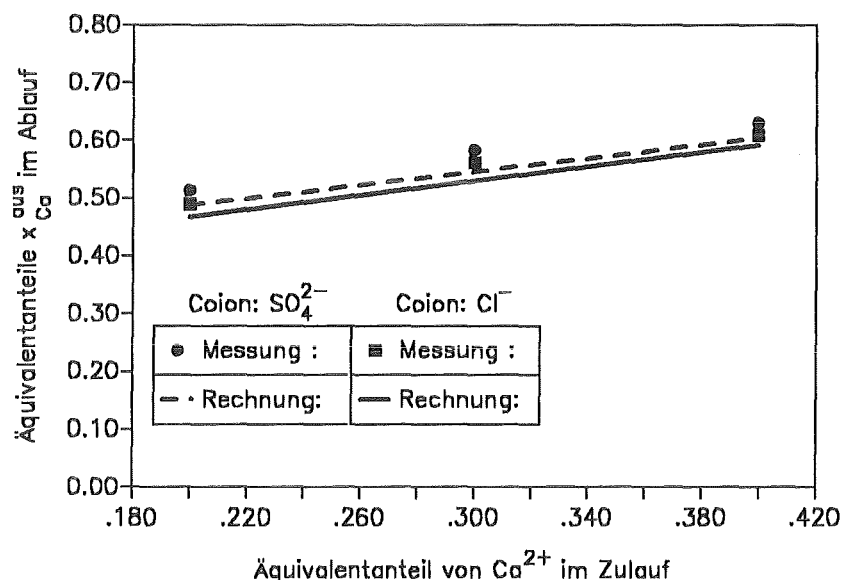


Abbildung 26. Vergleich der Austauschgeschwindigkeit beim Einsatz ein- oder zweiwertiger Coionen

tauschgeschwindigkeit ausübt, experimentell bestätigt werden kann. In Abbildung 26 sind die berechneten und gemessenen Werte von x_{Cs}^{exp} für die beiden Versuchsreihen aufgetragen. Wie vorhergesagt ergeben die Versuche mit SO_4^{2-} und Cl^- als Coion nur geringe Differenzen, wobei der Austausch im Falle eines zweiwertigen Coions etwas schneller verläuft. Allerdings zeigen die x_{Cs}^{exp} -Werte auch hier die schon in den anderen Versuchen beobachteten Abweichungen von den experimentellen Werten. Diese Abweichungen, die man auf den nicht in jeder Hinsicht idealen Versuchsaufbau zurückführen kann, liegen aber für beide Versuchsreihen in der gleichen Größenordnung, so daß selbst die nach der Berechnung zu erwartende geringe Differenz der x_{Cs}^{exp} -Werte zwischen den Versuchen mit SO_4^{2-} und denen mit Cl^- als Coion experimentell recht gut wiedergegeben wird.

7.3 Systeme mit chemischen Reaktionen im Film

Die Erweiterung der im theoretischen Teil entwickelten Näherungslösung auf Systeme mit chemischen Reaktionen erfolgte erst gegen Ende der Arbeiten im Rahmen einer Delegation an die Pennsylvania State University. Deshalb konnten zur experimentellen Überprüfung der Erweiterung nur verhältnismäßig wenige Versuche durchgeführt werden. Es war aber möglich, für jede der beiden Hauptgruppen der hier zu betrachtenden unterschiedlichen Systeme, also für das Verliegen chemischer Reaktionen mit und ohne extreme Gleichgewichtslage, je eine Versuchsreihe durchzuführen.

7.3.1 Versuchsreihe für chemische Reaktionen mit extremer Gleichgewichtslage

Für die Versuche mit extremer Gleichgewichtslage wurde der schwach saure Austauscher CNP80 in der undissoziierten Wasserstoffform eingesetzt. Die Versuchslösungen enthielten 2 mmol/l NaOH, die eingesetzte Harzmenge betrug 2g und die Versuchstemperatur wurde auf 25 °C eingestellt. Abbildung 27 zeigt die Na^+ -Konzentrationen im Ablauf für vier verschiedene Leerrohrgeschwindigkeiten. Die unterschiedlichen Leerrohrgeschwindigkeiten bewirken dabei unterschiedliche Umsatzgrade des Austauschs. Der Austauschvorgang im Filter selbst unterscheidet sich wegen der zusätzlichen chemischen Reaktion, bei der sich H^+ -Ionen aus dem Austauscher mit OH^- -Ionen zu H_2O zusammenlagern, von den sonst üblichen Austauschvorgängen, da dadurch mit zunehmender Filterlänge die Gesamtäquivalentkonzentration abnimmt. Die theoretischen Betrachtungen in Kapitel 4.2.1 ergaben, daß für dieses einfache System der effektive Diffusionskoeffizient keine Funktion der sich über die Länge des Filters hinweg verändernden Äquivalentanteile in der Lösung ist, sondern über den gesamten Filter einen konstanten Wert besitzt. Die Tatsache, daß die gemessenen und berechneten Na^+ -Konzentrationen für alle vier Versuche recht gut übereinstimmen, unterstützt die Annahme, daß diese Vorhersage auch im Experiment mit guter Näherung erfüllt war.

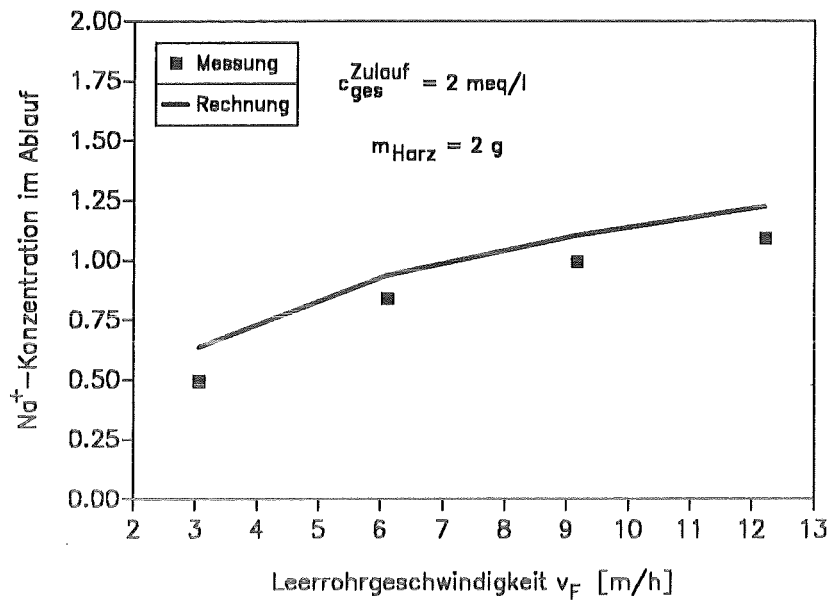


Abbildung 27. Versuchsreihe 11: Zulauflösung NaOH / Beladung H^+ (CNP80)

7.3.2 Versuchsreihe für chemische Reaktionen ohne extreme Gleichgewichtslage

Zur Untersuchung des Austauschs mit einer Reaktion ohne extreme Gleichgewichtslage wurde die Versuchslösung aus dem vorhergehenden Abschnitt durch eine $NaHCO_3$ -Lösung mit 2 mmol/l ersetzt. Der pH-Wert dieser Ausgangslösung liegt im Bereich von 8.3 und sinkt im Verlauf des Filters, da HCO_3^- -Ionen aus der Lösung am Kornrand mit den ausgetauschten Protonen zu undissoziierter Kohlensäure reagieren, die zum größten Teil in Form von gelöstem CO_2 vorliegt. Für die zur Berechnung verwendete Dissoziationskonstante gilt [77]:

$$K = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]} \approx 10^{-6.35}$$

Direkt am Kornrand liegt der berechnete pH-Wert bei 4.6. Beim Übergang in die freie Lösung dissoziiert das entstandene H_2CO_3 (bzw. CO_2) nur zu einem geringen Teil und erniedrigt den pH-Wert in der Lösung von 8.3 auf Werte um $pH = 7$.

Obwohl ein Austausch von Na^+ gegen H^+ stattfindet, wirkt sich hier wegen der sofortigen Umsetzung zu CO_2 der hohe individuelle Diffusionskoeffizient von H^+ nicht aus. Die Austauschgeschwindigkeit wird vielmehr allein durch die Diffusionskoeffizienten von Na^+ , HCO_3^- und auch CO_2 bestimmt. Es ist daher zu erwarten, daß der Austausch wesentlich langsamer als bei Verwendung von NaOH als Zulauflösung verläuft. Die experimentellen Ergebnisse bestätigen diese Annahme. Wie Abbildung 28 verdeutlicht, sinkt die Na^+ -Konzentration selbst bei langsamen Leerrohrgeschwindigkeiten, d.h. großen Aufenthaltszeiten, nur auf ungefähr 75% ihres Zulaufwerts. Die gemessene Abnahme bleibt dabei noch deutlich hinter

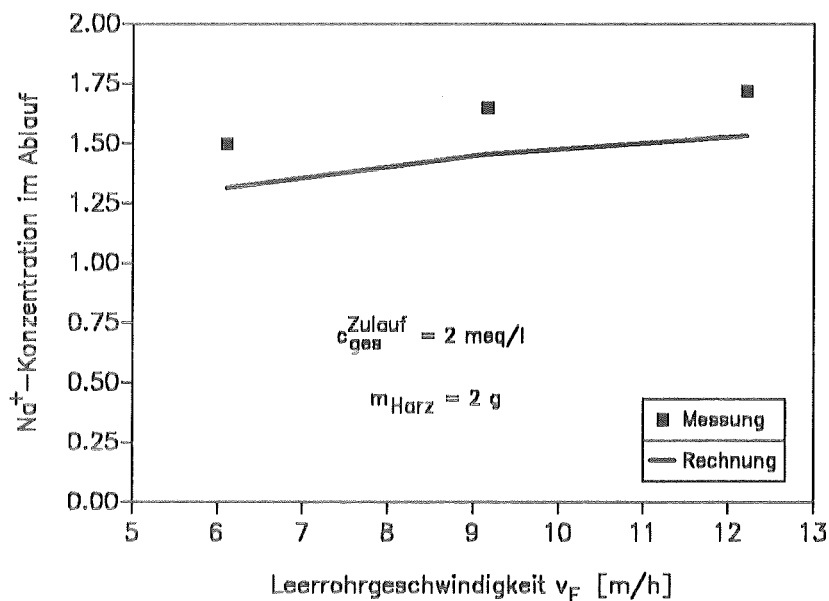


Abbildung 28. Versuchsreihe 12: Zulauflösung $NaHCO_3$ / Beladung H^+ (CNP 80)

der berechneten zurück. Als Ursache für die Abweichungen ist auch hier das hinsichtlich der Durchströmung nicht vollständig ideale Verhalten der Austauscherschüttung anzusehen. Für das Berechnungsergebnis wichtig ist allerdings auch noch der Diffusionskoeffizient von CO_2 , für den hier ohne eine genaue Nachprüfung ein Wert von $D_{CO_2} = 10^{-9} m^2/s$ eingesetzt worden ist.

Die beiden Beispiele zeigen, daß im Fall von Systemen mit chemischen Reaktionen die Austauschgeschwindigkeit stark von dem individuellen Diffusionskoeffizient des reagierenden Ions beeinflusst werden kann. Das in dieser Arbeit entwickelte Filterberechnungsverfahren ist in der Lage, auch dieses, nur im Fall von chemischen Reaktionen im Film auftretende Verhalten von filmdiffusionskontrollierten Systemen zu beschreiben.

7.4 Allgemeine Folgerungen aus den Resultaten der experimentellen Untersuchungen

Eine zusammenfassende Betrachtung der experimentellen und berechneten Ergebnisse ergibt, daß das Berechnungsverfahren der vorliegenden Arbeit es erlaubt, die komplexen Vorgänge in filmdiffusionskontrollierten Ionenaustauschsystemen mit hinreichender Genauigkeit vorzuberechnen. Hierbei ist zu beachten, daß sich die hierzu verwendeten Ansätze sowohl zur Beschreibung der Kinetik als auch der Gleichgewichtslage von den bisher in der Literatur üblichen unterscheiden. Zwar ist die Anwendung der Nernst-Planck-Gleichung zur Berechnung von Ionenflüssen im Film seit langem bekannt und vielfach beschrieben. Jedoch ermöglicht das hier entwickelte Berechnungsverfahren diese Anwendung erstmals für nahezu

beliebige Mehrkomponentensysteme mit und ohne chemische Reaktionen im Film. Auch die benutzte Beschreibung des Austauschgleichgewichts ist erst vor relativ kurzer Zeit von Horst [68] entwickelt worden und findet in der Literatur zur Filterberechnung unter Berücksichtigung der Kinetik bisher keine Verwendung.

In Anbetracht der Komplexität des Problems und der angestrebten Allgemeingültigkeit des Berechnungsverfahrens kann die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment für alle Versuchsreihen als gut bezeichnet werden. Dies gilt insbesondere, wenn man berücksichtigt, daß für die Berechnung nur Daten aus der Literatur und unabhängig gemessene Gleichgewichtsparameter verwendet wurden. Es erfolgte keinerlei Anpassung der Parameter an die Versuchsergebnisse. Die Experimente zeigen, daß damit Systeme mit Kationen- und Anionenaustauschern mit beliebigen Anfangsbeladungen und verschiedensten Lösungszusammensetzungen beschrieben werden können. Die Ergebnisse der Versuche mit Systemen, bei denen zusätzlich noch chemische Reaktionen stattfinden, unterstützen die Annahme, daß das Berechnungsverfahren auch für diese Systeme anwendbar ist.

Die Rechenzeiten zur Vorhersage der experimentellen Ergebnisse lagen auf dem benutzten Großrechner des Typs IBM 3090 im Bereich von 10s. Das verwendete Differenzenverfahren war also für den untersuchten Anwendungsfall vollkommen ausreichend. Für eine Übertragung des Programms auf die Berechnung praktischer Filter mit Filterlängen von bis zu mehreren Metern muß dieses Verfahren aber voraussichtlich durch einen leistungsfähigeren numerischen Algorithmus ersetzt werden.

Trotz der für die Verwendung der Beziehung teilweise notwendigen vereinfachenden Annahmen stellt die Nernst-Planck-Gleichung somit ein geeignetes Mittel zur Berechnung der Ionenflüsse im Film dar. Die in dieser Arbeit entwickelten Vorgehensweisen zur Anwendung dieser Gleichung auf komplexe Ionenaustauschvorgänge mit und ohne chemische Reaktionen eröffnet somit in Verbindung mit anderen bereits bekannten verfahrenstechnischen Methoden einen verbesserten Weg zur Vorausberechnung von Ionenaustauscherfiltern und erlaubt hierdurch eine zweckmäßige und optimale Planung derartiger Anlagen.

8. Anhang

8.1 Lösung der Differentialgleichung 3.32

Nach Division durch die Konstante m_g^2 führt Gleichung 3.32 zu einer Differentialgleichung der Form:

$$\frac{d^2 c_i}{dc_g^2} + \frac{n_i}{c_g} \frac{dc_i}{dc_g} - \frac{n_i c_i}{c_g^2} = 0 \quad [A.1]$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung gelingt mit Hilfe des Ansatzes:

$$c_i = c_g^{\lambda+2} \quad [A.2]$$

Für die erste und zweite Ableitung folgt damit:

$$\frac{dc_i}{dc_g} = (\lambda + 2)c_g^{\lambda+1} \quad [A.3]$$

$$\frac{d^2 c_i}{dc_g^2} = (\lambda^2 + 3\lambda + 2)c_g^{\lambda} \quad [A.4]$$

Einsetzen der beiden Ableitungen in Gleichung A.1 liefert folgende Beziehung zur Bestimmung des Exponenten λ :

$$\lambda^2 + 3\lambda + 2 + n_i(\lambda + 2) - n_i = 0 \quad [A.5]$$

oder zusammengefaßt:

$$\lambda^2 + (3 + n_i)\lambda + 2 + n_i = 0 \quad [A.6]$$

Die beiden Lösungen dieser quadratischen Gleichung lauten:

$$\lambda_1 = -1 \quad \text{und} \quad \lambda_2 = -n_i - 2 \quad [A.7]$$

Einsetzen dieser Lösungen in unseren Ansatz A.2 zeigt, daß die beiden Funktionen:

$$c_i = a_i c_g \quad \text{und} \quad [A.8]$$

$$c_i = b_i c_g^{-n_i} \quad [A.9]$$

Lösungen der Differentialgleichung darstellen. Die allgemeine Lösung einer Differentialgleichung ist eine Linearkombination aus den speziellen Lösungen.

$$c_i = a_i c_g + b_i c_g^{-n_i} \quad [A.10]$$

Die beiden Konstanten a_i und b_i sind an dieser Stelle noch beliebig wählbar und erhalten erst durch Randbedingungen einen bestimmten Wert.

8.2 Herleitung von Gleichung 3.59

Einsetzen von Gleichung 3.42 in Gleichung 3.41 liefert:

$$J_i = -D_i \frac{dc_g}{d\xi} \left[\frac{1}{z_i} (a_i - P b_i c_g^{-P-1}) + n_i \frac{c_i}{c_g} \right] \quad [A.11]$$

Summation über alle Gegenionen ergibt mit den Nebenbedingungen 3.10 und 3.15:

$$\sum_{i=1}^n D_i (a_i - P b_i c_g^{-P-1}) + \sum_{i=1}^n z_i n_i D_i \frac{c_i}{c_g} = 0 \quad [A.12]$$

Werden nun die Terme mit c_g von denen ohne c_g getrennt, ergibt sich die Beziehung

$$\sum_{i=1}^n a_i D_i + \sum_{i=1}^n z_i n_i D_i \frac{c_i}{c_g} = P \sum_{i=1}^n b_i D_i c_g^{-P-1} \quad [A.13]$$

die nach Elimination des Exponentens P mit Hilfe von Gleichung 3.60 und Umformen einen Ausdruck für c_g liefert.

$$c_g^{-P-1} = \frac{\sum_{i=1}^n a_i D_i + \sum_{i=1}^n z_i n_i D_i \frac{c_i}{c_g}}{\sum_{i=1}^n n_i b_i D_i} \quad [A.14]$$

Als nächster Schritt wird der Parameter a_i durch seine Definition in Gleichung 3.37 ersetzt:

$$c_g^{-P-1} = \frac{-c_g^{-P-1} \sum_{i=1}^n b_i D_i + \sum_{i=1}^n z_i (n_i + 1) D_i \frac{c_i}{c_g}}{\sum_{i=1}^n n_i b_i D_i} \quad [A.15]$$

Die Multiplikation mit dem Nenner der rechten Seite und das Zusammenfassen der Terme mit c_g vereinfacht Gleichung A.15 zu:

$$\left[\sum_{i=1}^n (n_i + 1) b_i D_i \right] c_g^{-P} = \sum_{i=1}^n z_i (n_i + 1) D_i c_i \quad [A.16]$$

Wird an dieser Stelle auch der zweite Parameter durch seine Definition in Gleichung 3.38 ersetzt,

$$\left[\sum_{i=1}^n z_i (n_i + 1) D_i \left(\frac{c_i^s}{c_g^s} - \frac{c_i^b}{c_g^b} \right) \right] c_g^{-P} = ((c_g^s)^{-P-1} - (c_g^b)^{-P-1}) \sum_{i=1}^n z_i (n_i + 1) D_i c_i \quad [A.17]$$

und das Ergebnis wieder nach c_g aufgelöst erhält man die Beziehung:

$$\frac{c_g^{-P}}{(c_g^s)^{-P-1} - (c_g^b)^{-P-1}} = \frac{\sum_{i=1}^n z_i(n_i+1) D_i c_i}{\sum_{i=1}^n z_i(n_i+1) D_i \left(\frac{c_i^s}{c_g^s} - \frac{c_i^b}{c_g^b} \right)} \quad [A.18]$$

Durch die Anwendung dieser Gleichung für $c_g = c_g^b$, $c_i = c_i^b$ ergibt sich für den Nenner des linken Terms:

$$(c_g^s)^{-P-1} - (c_g^b)^{-P-1} = \frac{\sum_{i=1}^n z_i(n_i+1) D_i \left(\frac{c_i^s}{c_g^s} - \frac{c_i^b}{c_g^b} \right)}{\sum_{i=1}^n z_i(n_i+1) D_i c_i^b} (c_g^b)^{-P} \quad [A.19]$$

Substitution dieses Nenners durch Gleichung A.19 liefert schließlich die gesuchte Beziehung für die Gesamtäquivalentkonzentration über den Film.

$$\left(\frac{c_g}{c_g^b} \right)^P = \frac{\sum_{i=1}^n z_i(n_i+1) D_i c_i^b}{\sum_{i=1}^n z_i(n_i+1) D_i c_i} \quad [A.20]$$

8.3 Bestimmung des Grenzwerts der unbestimmten Ausdrücke

Bei dem ersten in Gleichung 3.67 auftretenden unbestimmten Ausdruck handelt sich um einen Ausdruck des Typs $\infty \cdot 0$.

$$\lim_{c_g^s \rightarrow c_g^b} [a_i(c_g^s - c_g^b)] \quad [A.21]$$

Vor Anwendung der de l'Hospitalschen Regel muß Gleichung A.21 zuerst in einen unbestimmten Ausdruck des Typs "0/0" oder " ∞/∞ " umgewandelt werden.

$$\lim_{c_g^s \rightarrow c_g^b} \left[\frac{c_g^s - c_g^b}{1/a_i} \right] \quad [A.22]$$

Zur Ermittlung des Grenzwerts dieses Ausdrucks werden Zähler und Nenner getrennt nach c_g^s abgeleitet.

$$\lim_{c_g^s \rightarrow c_g^b} \left[\frac{1}{(1/a_i)'} \right] \quad [A.23]$$

Mit Hilfe der Definition aus Gleichung 3.37 folgt für die Ableitung des Nenners:

$$\lim_{c_g^s \rightarrow c_g^b} \left[\frac{c_g^s - c_g^b}{1/a_i} \right] = (1/a_i)' = \frac{c_g^b}{(z_i c_i^b - b_i c_g^b)^2} b_i' (c_g^b)^{-P} \quad [A.24]$$

mit

$$b_i' = \frac{-z_i c_i^s c_g^{s-2} ((c_g^s)^{-P-1} - (c_g^b)^{-P-1}) + \left(\frac{z_i c_i^s}{c_g^s} - \frac{z_i c_i^b}{c_g^b} \right) (P+1) (c_g^s)^{-P-2}}{((c_g^s)^{-P-1} - (c_g^b)^{-P-1})^2} \quad [A.25]$$

Einsetzen der Gleichungen 3.38 und A.25 in Gleichung A.24 ergibt:

$$(1/a_i)' = \frac{(c_g^b)^{-P+1} \left[-z_i c_i^s (c_g^s)^{-2} ((c_g^s)^{-P-1} - (c_g^b)^{-P-1}) + \left(\frac{z_i c_i^s}{c_g^s} - \frac{z_i c_i^b}{c_g^b} \right) (P+1) (c_g^s)^{-P-2} \right]}{\left[z_i c_i^b ((c_g^s)^{-P-1} - (c_g^b)^{-P-1}) - \left(\frac{z_i c_i^s}{c_g^s} - \frac{z_i c_i^b}{c_g^b} \right) (c_g^b)^{-P} \right]^2} \quad [A.26]$$

Der Grenzwert dieses Ausdrucks ist für den Übergang von $c_g^s \rightarrow c_g^b$ nicht mehr unbestimmt. Der gesuchte Wert von Gleichung A.21 lautet:

$$\lim_{c_g^s \rightarrow c_g^b} [a_i(c_g^s - c_g^b)] = \frac{(z_i c_i^s - z_i c_i^b)^2 (c_g^b)^{-2P-2}}{(z_i c_i^s - z_i c_i^b)(P+1) (c_g^b)^{-2P-2}} = \frac{z_i (c_i^s - c_i^b)}{P+1} \quad [A.27]$$

8.4 Anwendung der entwickelten Lösung auf das System aus Kapitel 4.2.1

Bei der Anwendung der in Kapitel 3 abgeleiteten Gleichungen muß für den Fall von reagierenden Coionen die von der Definition der Gesamtäquivalentkonzentration c_{ges} abweichende Definition der Größe c_g beachtet werden. c_g entspricht hier nur der Summe der Äquivalentkonzentrationen der nichtreagierenden (ruhenden) Coionen, denn nur für diese Ionen ist Gleichung 3.14 gültig. Die Beziehung zwischen c_g und c_{ges} ist über folgenden Zusammenhang gegeben:

$$c_{ges} = c_g + \omega z_W c_W \quad [A.28]$$

Aufgrund der Tatsache, daß in Systemen mit chemischen Reaktionen auch die reagierenden Coionen einen von null verschiedenen Fluß besitzen, müssen sie in den Gleichungen genauso wie Gegenionen behandelt werden. Im betrachteten Fall treten aber innerhalb des Films trotzdem nur zwei wandernde Ionenspezies auf, da das Gegenion A an der Kornoberfläche vollständig verbraucht wird. Das betrachtete System verhält sich damit analog zu einem binären System mit einem wandernden Gegen- und einem Coion. Mit Gleichung 3.54 für den Exponenten in einem binären System folgt:

$$P = -\frac{1}{z_Y} \frac{z_B D_B - z_W D_W}{D_B - D_W} \quad [A.29]$$

Die Wertigkeitsverhältnisse n_i wurden dabei durch ihre Definition 3.23 ersetzt. Die Bezugsgröße z_Y besitzt in dem betrachteten einfachen Fall ohne ruhende Gegenionen keine physikalische Bedeutung und kürzt sich bei der Ableitung der Flußgleichung heraus.

Auch in Systemen mit reagierenden Coionen gilt weiterhin Beziehung 3.40 für die Summe der Parameter b_i . Beziehung 3.39 hingegen ist hier in der angegebenen Form nicht mehr gültig. Vielmehr gilt:

$$\sum_{i=1}^{n+m_W} a_i = \frac{\sum_{i=1}^{n+m_W} z_i c_i^b}{c_g^b} \quad [A.30]$$

Gleichung A.30 wurde hierbei bereits für den allgemeineren Fall mit n Gegenionen und m_W reagierenden Coionen formuliert. Besitzen alle Ionen innerhalb des Films einen von null verschiedenen Fluß, d.h. tauchen alle Ionen in der Summe von Gleichung A.30 auf, ergibt sich aus der Elektroneutralitätsbedingung.

$$\sum_{i=1}^{n+m_W} a_i = 0 \quad [A.31]$$

Zusätzlich folgt aus Gleichung 3.57:

$$\sum_{i=1}^{n+m_W} \left(1 - \frac{z_i}{z_Y}\right) D_i a_i = 0 \quad [A.32]$$

Im betrachteten binären System sind diese beiden Gleichungen nur für $a_b = 0$ und $a_w = 0$ zu erfüllen. Der zweite Term der Flußgleichung 3.67 wird dadurch zu null und es gilt:

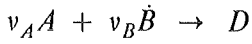
$$J_i = \frac{D_i}{\delta} \left(1 + \frac{z_i}{z_Y P}\right) (c_i^s - c_i^b) \quad [A.33]$$

Die Größe z_Y läßt sich wie bereits erwähnt, an dieser Stelle nach Substitution des Exponentens durch Gleichung A.29 kürzen. Wird Gleichung A.33 für das Ion B formuliert, ergibt sich schließlich nach Umformen:

$$J_B = \frac{1}{\delta} \frac{D_B D_W (z_B - z_W)}{z_B D_B - z_W D_W} (c_B^s - c_B^b) \quad [A.34]$$

8.5 Berechnung der Konzentrationsprofile für das in Abschnitt 4.4.1 behandelte System ungeladener Spezies

Das betrachtete System enthält die Spezies A, B, D ($A_{v_A}B_{v_B}$), die über folgende Reaktion im Gleichgewicht stehen.



mit der Gleichgewichtskonstanten:

$$K = \frac{[D]}{[A]^{v_A}[B]^{v_B}} \quad [A.35]$$

Eine Massenbilanz für ein differentielles Element der konvektionsfreien Schicht liefert:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = -\frac{\partial J_A}{\partial \zeta} - v_A Q_r \quad [A.36]$$

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = -\frac{\partial J_B}{\partial \zeta} - v_B Q_r \quad [A.37]$$

$$\frac{\partial c_D}{\partial t} = -\frac{\partial J_D}{\partial \zeta} + Q_r \quad [A.38]$$

wobei sich die Flüsse der ungeladenen Spezies mit Hilfe des ersten Fickschen Gesetzes beschreiben lassen:

$$J_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial \zeta} \quad [A.39]$$

$$J_B = -D_B \frac{\partial c_B}{\partial \zeta} \quad [A.40]$$

$$J_D = -D_D \frac{\partial c_D}{\partial \zeta} \quad [A.41]$$

Für ein eindimensionales System und unter der Annahme eines quasistationären Zustands, folgt aus der Kombination der Gleichungen A.29 bis A.34:

$$D_A \frac{d^2 c_A}{d\zeta^2} - v_A Q_r = 0 \quad [A.42]$$

$$D_B \frac{d^2 c_B}{d\zeta^2} - v_B Q_r = 0 \quad [A.43]$$

$$D_D \frac{d^2 c_D}{d\zeta^2} + Q_r = 0 \quad [A.44]$$

Wird Gleichung A.44 mit v_A bzw. v_B multipliziert und das Ergebnis zu Gleichung A.42 bzw. A.43 addiert, eliminiert sich der Term der chemischen Reaktion:

$$D_A \frac{d^2 c_A}{d\zeta^2} + v_A D_D \frac{d^2 c_D}{d\zeta^2} = 0 \quad [A.45]$$

$$D_B \frac{d^2 c_B}{d\zeta^2} + v_B D_D \frac{d^2 c_D}{d\zeta^2} = 0 \quad [A.46]$$

Die erste Intergration dieser Differentialgleichungen liefert:

$$D_A \frac{dc_A}{d\zeta} + v_A D_D \frac{dc_D}{d\zeta} = e \quad [A.47]$$

$$D_B \frac{dc_B}{d\zeta} + v_B D_D \frac{dc_D}{d\zeta} = g \quad [A.48]$$

und nach nochmaligem Integrieren:

$$D_A c_A + v_A D_D c_D = e \zeta + f \quad [A.49]$$

$$D_B c_B + v_B D_D c_D = g \zeta + h \quad [A.50]$$

Mit Hilfe der Randbedingungen ergibt sich für die Integrationskonstanten e und g :

$$e = -\frac{1}{\delta} [D_A(c_A'' - c_A') + v_A D_D(c_D'' - c_D')] \quad [A.51]$$

$$g = -\frac{1}{\delta} [D_B(c_B'' - c_B') + v_B D_D(c_D'' - c_D')] \quad [A.52]$$

Für die Flüsse der Konstituenten A und B gilt:

$$F_A = J_A + v_A J_D = -D_A \frac{dc_A}{d\zeta} - v_A D_D \frac{dc_D}{d\zeta} \quad [A.53]$$

$$F_B = J_B + v_B J_D = -D_B \frac{dc_B}{d\zeta} - v_B D_D \frac{dc_D}{d\zeta} \quad [A.54]$$

Ein Vergleich mit den Gleichungen (A.40) und (A.41) ergibt die Beziehungen für die gesuchten Konstituentenflüsse:

$$F_A = -e = \frac{D_A}{\delta} (c_A'' - c_A') + v_A \frac{D_D}{\delta} (c_D'' - c_D') \quad [A.55]$$

$$F_B = -g = \frac{D_B}{\delta} (c_B'' - c_B') + v_B \frac{D_D}{\delta} (c_D'' - c_D') \quad [A.56]$$

Die relativ einfache Form der Konstituentenflüsse täuscht darüber hinweg, daß die Konzentrationsprofile und Flüsse der einzelnen Spezies komplizierte Funktionen der Randkonzentrationen, der Gleichgewichtskonstanten und der Diffusionskoeffizienten sind, die sich

nur für einfache Fälle explizit angeben lassen. Die Gleichungen A.35 und A.49 bis A.52 liefern die benötigten Beziehungen für die Konzentrationsprofile der Spezies A, B und D . Für $v_A = v_B = 1$ ergibt sich mit einer hier nicht angeführten Ableitung:

$$c_A(\zeta) = \frac{1}{2\alpha K} \left\{ RK + \frac{\zeta}{\delta} QK - \beta + \sqrt{\left(\frac{\zeta}{\delta} + RK - \beta\right)^2 + 4\alpha K(T + S \frac{\zeta}{\delta})} \right\} \quad [A.57]$$

$$c_B(\zeta) = \frac{1}{2K} \left\{ -RK - \frac{\zeta}{\delta} QK - \beta + \sqrt{\left(\frac{\zeta}{\delta} + RK - \beta\right)^2 + 4\alpha K(T + S \frac{\zeta}{\delta})} \right\} \quad [A.58]$$

$$c_D(\zeta) = Kc_Ac_B \quad [A.59]$$

$$\text{mit } \alpha = \frac{D_A}{D_B}; \quad \beta = \frac{D_A}{D_D} \quad [A.60]$$

$$R = \alpha c_A' - c_B' \quad [A.61]$$

$$Q = \alpha(c_A'' - c_A') - (c_B'' - c_B') \quad [A.62]$$

$$T = \beta c_A' + c_D' \quad [A.63]$$

$$S = \beta(c_A'' - c_A') + (c_D'' - c_D') \quad [A.64]$$

Die Kombination der Gleichungen A.39 und A.40 mit der ersten Ableitung der Konzentrationsprofile A.57 und A.58 liefert die Flüsse der Spezies A und B an den Rändern der konvektionsfreien Schicht:

$$J_A(\zeta = 0) = \frac{D_A}{\delta} (c_A'' - c_A') \frac{K(\alpha c_A' + c_B'') + \beta}{K(\alpha c_A' + c_B') + \beta} \quad [A.65]$$

$$J_B(\zeta = 0) = \frac{D_B}{\delta} (c_B'' - c_B') \frac{K(\alpha c_A'' + c_B') + \beta}{K(\alpha c_A' + c_B') + \beta} \quad [A.66]$$

$$J_A(\zeta = \delta) = \frac{D_A}{\delta} (c_A'' - c_A') \frac{K(\alpha c_A'' + c_B') + \beta}{K(\alpha c_A'' + c_B'') + \beta} \quad [A.67]$$

$$J_B(\zeta = \delta) = \frac{D_B}{\delta} (c_B'' - c_B') \frac{K(\alpha c_A' + c_B'') + \beta}{K(\alpha c_A'' + c_B'') + \beta} \quad [A.68]$$

8.6 *Struktogramme und Eingabedateien zu den Programmen LIEFR und FILTER*

8.6.1 Struktogramm für das Programm LIEFR:

L I E F R

Einlesen der Eingabedaten
Initialisieren der Variablen
Aufruf der Iteration zur Berechnung der Ionenflüsse
Ausgabe der Ergebnisse

Iteration zur Berechnung der Ionenflüsse:

Erster Aufruf des Unterprogramms ?	
Ja	Nein
Initialisierung von n_i und q_{max}	
Existiert ein nichtreagierendes Coion	
Ja	Nein
Berechnung von z_γ (Gl. 4.40)	$z_\gamma = -1$
Zuweisung der Variablen an einen COMMON-BLOCK	
Vorgabe von Startwerten für die Unbekannten c_{ges}^S, c_N^S (Schritt 1 S.59)	
Berechnung des Ionenaustauschgleichgewichts (Schritt 2 S.59)	
Berechnung der Kornrandkonzentrationen und der Ionenflüsse für die aktuellen Werte der Unbekannten	
Berechnung der Jaccobi-Matrix	
Ermittlung verbesserter Werte für die Unbekannten nach der Methode von Newton-Kantorowitsch (Schritt 8 S.60)	
Wert einer Unbekannten < 0 ?	
Ja	Nein
Halbiere die Korrektur der Unbekannten	
Mußte die Korrektur halbiert werden?	Ja -> neuer Test
Ist die gewünschte Genauigkeit erreicht?	Nein -> neuer Durchlauf
Rücksprung ins Hauptprogramm	

Berechnung der Kornrandkonzentrationen und der Ionenflüsse

Berechnung der Kornrandkonzentrationen der Gegenionen	
Berechnung der Kornrandkonzentrationen der reagierenden Coionen mit Hilfe der chemischen Gleichgewichte (Schritt 3 S.59)	
Anzahl der chem. Reakt. > Anzahl der reag. Coionen?	
Ja	Nein
Berechnung eines Teils der Kornrandkonzentrationen der neutralen Spezies (Schritt 4 S.59)	
Gibt es nichtreagierende Coionen ?	
Ja	Nein
Berechnung von c_g^S (Gl. 4.1)	Berechnung von P und c_g^S / c_g^b aus einer Iteration (Gln. 3.59 u. 4.42)
Berechnung von P	
Gibt es reagierende Coionen ?	
Ja	Nein
Direkte Berechnung von c_g^S / c_g^b über Gl. 3.58	
Berechnung der Parameter a_i, b_i und der Ionenflüsse	
Gibt es reagierende Coionen ?	
Ja	Nein
Gibt es nichtreag. Coionen ?	
Ja	Nein
1. Bedingung: Summe $J_i = 0$	1. Bedingung: Summe $c_A^S - \text{Summe } c_M^S = 0$
1. Bedingung: Summe $c_A^S - \text{Summe } c_Y^S = 0$	
Wiederhole von 1 ... Anzahl der Unbekannten - 1	
2...n Bedingungen: Konstituentenflüsse der reagierenden Coionen = 0	

8.6.2 Eingabedatei zu Abschnitt 4.6:

Neutralisationsreaktion unter Berücksichtigung der Dissoziation des Wassers.

```
*****
*           EINGABEDATEI FUER DAS PROGRAMM LIEFR:           *
*****
```

Art des Austauschers : stark basisch
geforderte Genauigkeit : 1.0E-8
Anzahl der Gegenionen : 2

Gleichgewichtsparameter des Austauschers log K(i,i+1) und m(i,i+1)
LOG K(1,2) , M(1,2) : 0.0000E+00 0.0000E+00

Daten der Gegenionen:

Nr.	Name	Wertigk.	C(i)b	Q(i)	D(i)
	(max. 10Z)		(mol/l)	(eq/kg)	(m**2/s)
1	'OH-'	-1	2.000E-8	2.10000	5.35E-9
2	'Cl-'	-1	1.000E-6	0.03000	1.40E-9

Anzahl der reag. Coionen : 1

Daten der reagierenden Coionen:

Nr.	Name	Wertigk.	C(i)b	D(i)
	(max. 10Z)		(mol/l)	(m**2/s)
3	'H+'	1	5.000E-7	9.03E-9

Anzahl der rest. Coionen : 1

Daten der nichtreagierenden Coionen:

Nr.	Name	Wertigk.	C(i)b
	(max. 10Z)		(mol/l)
4	'Na+'	1	5.200E-7

Anzahl der neut. Spezies : 0

Daten der neutralen Spezies

Nr.	Name	C(i)b	D(i)
	(max. 10Z)	(mol/l)	(m**2/s)

Anzahl der Reaktionen : 1

Gleichgewichtskonstanten der chemischen Reaktionen:

Reakt.Nr	: log Ki
1	: 14.00

Stoichiometrische Matrix der Reaktionen

1	2	3	4	5	6	7	8	9	...
-1	0	-1	0						

Konstituentenmatrix der Spezies

1	2	3	4	5	6	7	8	9	...
1	0	0	0						
0	1	0	0						
-1	0	0	0						
0	0	0	1						

8.6.3 Eingabedatei zu Abschnitt 4.7:

Assoziationsreaktion unter Berücksichtigung des Einflusses der neutralen Spezies.

```
*****
*           EINGABEDATEI FUER DAS PROGRAMM LIEFR:           *
*****
```

Art des Austauschers : stark basisch
geforderte Genauigkeit : 1.0E-6
Anzahl der Gegenionen : 2

Gleichgewichtsparameter des Austauschers log K(i,i+1) und m(i,i+1)
LOG K(1,2) , M(1,2) : 0.0000E+00 0.0000E+00

Daten der Gegenionen:

Nr.	Name	Wertigk.	C(i)b	Q(i)	D(i)
	(max. 10Z)		(mol/l)	(eq/kg)	(m**2/s)
1	'Ac-'	-1	1.000E-7	0.99000	1.20E-9
2	'Cl-'	-1	1.000E-4	0.01000	1.40E-9

Anzahl der reag. Coionen : 1

Daten der reagierenden Coionen:

Nr.	Name	Wertigk.	C(i)b	D(i)
	(max. 10Z)		(mol/l)	(m**2/s)
3	'H+'	1	5.000E-5	9.03E-9

Anzahl der rest. Coionen : 1

Daten der nichtreagierenden Coionen:

Nr.	Name	Wertigk.	C(i)b
	(max. 10Z)		(mol/l)
4	'Na+'	1	5.000E-5

Anzahl der neut. Spezies : 1

Daten der neutralen Spezies

Nr.	Name	C(i)b	D(i)
	(max. 10Z)	(mol/l)	(m**2/s)
5	'HAc'	2.815E-8	1.00E-9

Anzahl der Reaktionen : 1

Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen:

Reakt.Nr : log Ki
1 : 4.75

Stoichiometrische Matrix der Reaktionen

1 2 3 4 5 6 7 8 9 ...
-1 0 -1 0 1

Konstituentenmatrix der Spezies

1 2 3 4 5 6 7 8 9 ...
1 0 0 0 0
0 1 0 0 0
0 0 1 0 0
0 0 0 1 0
1 0 1 0 0

8.6.4 Struktogramm für das Programm FILTER:

F I L T E R :

Einlesen der Eingabedaten	
Berechnung der Ablaufkonz. bei spontaner Gl.gewichtseinstellung	
Berechnung des chemischen Gleichgewichts in der Versuchslösung	
Berechnung der Beladung im Gleichgewicht mit der Versuchslösung	
Initialisierung der Variablen	
Berechnung der filterspezifischen Größen und Kennzahlen	
Ausgabe des Programmkopfs	
Berechnung der neuen Ausgabezeit	
(Aufruf des Unterprogramms für die Integration über die Zeit)	
Ausgabezeit für Konz.- und Beladungsprofile erreicht ?	
Ja	Nein
Ausgabe der Profile	
Speichern der Konz. im Ablauf für die Durchbruchkurve	
Endzeit erreicht oder Durchbruch der gewählten Tracerkomponente Ja -> Schleife beendet	
Ausgabe der Durchbruchkurven	

Integration über der Zeit

Berechne für alle Schichten innerhalb der Austauschzone	
Berechnung der räumlichen Ableitungen	
(Berechnung der zeitlichen Ableitungen)	
Berechnung der Größe des Zeitschritts	
Berechnung der Konzentrationen und Beladungen zum Zeitpunkt $t+dt$ neue Konz. oder Beladung < 0 ?	
Ja	Nein
Zeitschritt halbieren	
Wurde der Zeitschritt halbiert ? Ja -> neuer Durchlauf	
Berechne für alle Schichten innerhalb der Austauschzone	
vorderste Schicht im GLgew. mit Zulauf?	
Ja	Nein
Erhöhe den Merker für die vorderste Schicht der Austauschzone um eins	Abweichung von der Ausgangskonz. in der hintersten Schicht $>$ Toleranz
	Ja
Erhöhe den Merker für die letzte Schicht der Austauschzone um eins	
Tritt eine chemische Reaktion auf ?	
Ja	Nein
Einstellen des chemischen Gleichgewichts	

Berechnung der zeitlichen Ableitung

Anfangsnäherung für Kornrandkonzentrationen und Ionenflüsse = Werte aus dem letzten Zeitschritt	
Kann in dieser Schicht noch eine chem. Reaktion merklichen Umfangs vorkommen	
Ja	Nein
Berechnung der Kornrandkonz. und der Ionenflüsse unter Berücksichtigung chem. Reaktionen	Berechnung der Kornrandkonz. und der Ionenflüsse ohne Berücksichtigung chem. Reaktionen
Berechnung des repräsentativen Diffusionskoeffizienten	
Berechnung der Filmdicke	
Berechnung der zeitlichen Ableitungen der Konz. und Beladungen	

8.6.5 Beispiel für eine Eingabedatei zu dem Programm FILTER

EINGABEDATEN FUER DAS PROGRAMM FILTER

Filterkenngrößen:

Leerrohrgeschw. (m/h) : 12.23
Hohlraumvolumenanteil : 0.42
Filterdurchmesser (m) : 0.025
Filterlänge (m) : 0.006

Austauscherdaten und Lösungsdaten:

Korndurchmesser (mm) : 0.85
Korndichte (g/cm³): 1.172
dyn. Viskosität (m²/s) : 0.889E-6
Anzahl der Gegenionen : 2

Gleichgewichtsparameter des Austauschers log K(i,i+1) und m(i,i+1)
LOG K(1,2) , M(1,2) : 3.6500E+00 2.7800D+00

Daten der Gegenionen:

Nr.	Name	Valenz	CAL (MOL/L)	Q(t=0) (eq/kg)	DL (m ² /s)
1	'H+'	1	1.000E-7	6.24900	9.02E-9
2	'Na+'	1	2.000E-3	0.00100	1.30E-9

Anzahl der reag. Coionen : 1

Daten der reagierenden Coionen:

Nr.	Name	Valenz	CAL (mol/l)	DL (m ² /s)
3	'HCO3-'	-1	2.000E-3	1.12E-9

Anzahl der rest. Coionen : 0

Daten der nichtreagierenden Coionen:

Nr.	Name	Valenz	C(ein) (mol/l)
-----	------	--------	-------------------

Anzahl der neut. Spezies : 1

Daten der neutralen Spezies

Nr.	Name	CAL (mol/l)	DAL (m ² /s)
4	'CO2'	1.000E-7	1.00E-9

Anzahl der Reaktionen : 1

Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen:

Reakt.Nr	: log Ki
1	: 6.365

Stoichiometrische Matrix der Reaktionen

1	2	3	4	5	6	7	8	9	...
-1	0	-1	1						

Konstituentenmatrix der Spezies

1	2	3	4	5	6	7	8	9	...
1	0	0	0						
0	1	0	0						
0	0	1	0						
1	0	1	0						

Rechenvorgaben:

Anzahl der Ausgabepunkte	:	5
Batchversuch (0=nein,1=ja)	:	0
max. Aenderung je Schritt	:	0.001
gew. Genauigkeit fuer Glgew:	:	1.0E-4
gew. Genauigkeit fuer Fluss:	:	1.0E-6
Schwellenwert fuer Rktzone	:	1.0E-5
Index des DB-Tracers	:	1
Durchdruchtoleranz	:	0.0
Anzahl der Ausgabezeiten	:	2
Zwischenschritte fuer TDB	:	10
max. Rechenzeit	:	300
Name des Ergebnisfiles	:	Versuch1
IO Unit	:	6

Tabelle der Zeiten fuer die Profilausgabe:

0.01	0.02	0.05	0.1	0.75	0.9	1.0	1.1	1.5	2.0	2.5
------	------	------	-----	------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

8.7 Austauscherkenngrößen

8.7.1 Datenblätter

Austauscher	IRC 50	IRA 93-SP
Hersteller	Rohm and Haas	Rohm and Haas
Copolymerisat	Methacrylsäure DVB	Styrol-DVB
Charakter	schwach sauer	schwach basisch
Aktive Gruppe	$-COO^-$	$-N(R)_2-$
Lieferform	H^+	freie Base
Dichte [g/cm^3]	1.25	1.03
Schüttgewicht in g/l	660	625
eff. Korngröße in mm	0.33-0.50	0.41-0.51
Feuchtigkeitsgehalt in %	47-53	57-61
pH-Bereich	5-14	0-8
max. Arbeitstemperatur in °C	120	60
min. Gesamtaustausch-Kapazität in val/l	3.10	1.25
Quellung bei vollständiger Umwandlung in %	$H^+ \mapsto Na^+ = 100$ $H^+ \mapsto Ca^{2+} = 35$	freie Base $\mapsto Cl^- = 15$
Bemerkungen	Dieses Harz spaltet wirksam die alkalischen Salze mehrwertiger Kationen	Für einen schwach basischen Austauscher besonders gute Beständigkeit gegen Oxidation. Große Widerstandsfähigkeit gegen organische Verschmutzungen bei gleichbleibend guter Kapazität. Wird bevorzugt dort eingesetzt, wo eine lange Lebensdauer erwünscht ist.

Austauscher	CNP 80	IR 120
Hersteller	Bayer	Rohm and Haas
Copolymerisat	Acrylsäure DVB	Styrol-DVB
Charakter	schwach sauer	stark sauer
Aktive Gruppe	$-COO^-$	$-SO_3^-$
Lieferform	H^+	Na^+
Dichte [g/cm^3]	1.18	1.27
Schüttgewicht in g/l	750-850	850
eff. Korngröße in mm	0.48	0.45-0.6
Feuchtigkeitsgehalt in %	45-50	44-48
pH-Bereich	5-14	0-14
max. Arbeitstemperatur in °C	75, 120 (Salzform)	120
min. Gesamtaustausch-Kapazität in val/l	4.5	1.9
Quellung bei vollständiger Umwandlung in %	$H^+ \mapsto Ca^{2+} = 5$ $H^+ \mapsto Mg^{2+} = 5$	$Na^+ \mapsto H^+ = 5 - 10$
Bemerkungen	Harz mit hoher nutzbarer Kapazität und guter mechanischer sowie chemischer Stabilität.	Das Harz kann sowohl in der Salzform als auch in der Wasserstoffform eingesetzt werden. Anwendungsgebiete sind vor allem Enthärtung und Vollentsalzung.

8.7.2 Gleichgewichtsparameter

Tabelle 4. Modellparameter der verwendeten Harze

System (i,j)	log K _j	m (i,j)	z _R
IRC 50			
<i>H⁺</i> , <i>Ca²⁺</i>	7.40	2.32	2
<i>Ca²⁺</i> , <i>Mg²⁺</i>	0.33	0.00	2
<i>H⁺</i> , <i>Cr³⁺</i>	5.4	1.5	3
<i>Cr³⁺</i> , <i>Ca²⁺</i>	11.4	3.96	6
CNP 80			
<i>H⁺</i> , <i>Ca²⁺</i>	5.95	2.88	2
<i>Ca²⁺</i> , <i>Mg²⁺</i>	0.54	0.00	2
<i>H⁺</i> , <i>Na⁺</i>	3.65	2.78	1
IR 120			
<i>Na⁺</i> , <i>H⁺</i>	0.15	0.00	1
<i>Ca²⁺</i> , <i>Mg²⁺</i>	0.32	0.00	2
IRA 93-SP			
<i>OH⁻</i> , <i>Cl⁻</i>	5.35	1.32	1
<i>Cl⁻</i> , <i>SO₄²⁻</i>	-1.05	3.06	2
<i>OH⁻</i> , <i>NO₃⁻</i>	4.65	1.32	1
<i>NO₃⁻</i> , <i>Cl⁻</i>	0.70	0.00	1

8.8 Tabellen der durchgeführten Filterversuche

Tabelle 5. Übersicht der einzelnen Versuchsreihen

Nr.	Harz	Beladung	Versuchslösung	Coion	Bemerkungen
1	CNP 80	Ca^{2+}	H^+	Cl^-	unterschiedliche Gesamtkonzentrationen
2	CNP 80	Ca^{2+}	H^+	Cl^-	unterschiedliche Harzmengen
3	CNP 80	Ca^{2+}	H^+	Cl^-	unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten
4	IRC 50	Ca^{2+}	H^+ , Cr^{3+}	Cl^-	System mit ein, zwei und dreiwertigen Ionen
5	IRC 50	70% Ca^{2+} 30% Mg^{2+}	H^+ , Ca^{2+}	Cl^-	Mischbeladung
6	IRC 50	90% Ca^{2+} 10% Mg^{2+}	H^+ , Ca^{2+}	Cl^-	Mischbeladung
7	IRC 50	50% Ca^{2+} 50% Mg^{2+}	H^+ , Ca^{2+}	Cl^-	Mischbeladung
8	IRA 93-SP	Cl^-	OH^- , SO_4^{2-}	Na^+	Anionenaustauscher
9	IRA 93-SP	48% Cl^- 52% NO_3^-	OH^- , SO_4^{2-}	Na^+	quartäres System
10	IRC 50	70% Ca^{2+} 30% Mg^{2+}	H^+ , Ca^{2+}	SO_4^{2-}	bis auf das Coion gleich wie Versuchsreihe 6
11	CNP 80	H^+	Na^+	OH^-	Reaktion: $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$
12	CNP 80	H^+	Na^+	HCO_3^-	Reaktion: $H^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons H_2CO_3 (CO_2)$

Tabelle 6. Daten zu Versuchsreihe 1

Austauscher	CNP 80	Korngröße	1.00 mm
Strömungsgeschw.	12.22 m/h	Harzmeng	2 g
Beladung	100% Ca^{2+}		

Gesamtäquivalentkonzentration [meq/l]	Äquivalentanteile im Filterablauf		
	X_{H^+}	$X_{Ca^{2+}}$	
c_{ges}			
1.0	0.596	0.404	Theorie
	0.56	0.44	Messung
2.0	0.594	0.406	Theorie
	0.53	0.47	Messung
4.0	0.592	0.408	Theorie
	0.51	0.49	Messung
10.0	0.59	0.41	Theorie
	0.48	0.52	Messung

Tabelle 7. Daten zu Versuchsreihe 2

Austauscher	CNP 80	Korngröße	1.00 mm
Strömungsgeschw.	12.22 m/h	Gesamtäquivalentkonz.	2 meq/l
Beladung	100% Ca^{2+}		

Harzmeng [g]	Äquivalentanteile im Filterablauf		
	X_{H^+}	$X_{Ca^{2+}}$	
m_H			
1.0	0.696	0.304	Theorie
	0.72	0.28	Messung
2.0	0.471	0.529	Theorie
	0.49	0.51	Messung
3.0	0.313	0.687	Theorie
	0.33	0.67	Messung
4.0	0.203	0.797	Theorie
	0.20	0.80	Messung

Tabelle 8. Daten zu Versuchsreihe 3

Austauscher	CNP 80	Korngröße	1.00 mm
Harzmenge	2 g	Gesamtäquivalentkonz.	2 meq/l
Beladung	100% Ca^{2+}		

Strömungsgeschwindigkeit [m/h]	Äquivalentanteile im Filterablauf		
	X_{H^+}	$X_{Ca^{2+}}$	
v_F			
3.06	0.129	0.871	Theorie
	0.14	0.86	Messung
6.11	0.289	0.711	Theorie
	0.31	0.69	Messung
9.17	0.397	0.603	Theorie
	0.42	0.58	Messung
12.22	0.471	0.529	Theorie
	0.49	0.51	Messung

Tabelle 9. Daten zu Versuchsreihe 4

Austauscher	IRC 50	Korngröße	0.57 mm
Harzmenge	1 g	Gesamtäquivalentkonz.	4 meq/l
Beladung	100% Ca^{2+}	Strömungsgeschw.	12.22 m/h

Eingangskonzentrationen [$mmol/l$]	Äquivalentanteile im Filterablauf			
	X_{H^+}	$X_{Ca^{2+}}$	$X_{Cr^{3+}}$	
c_{ein}				
1.2 Cr^{3+} , 0.4 H^+	0.019	0.283	0.698	Theorie
	0.00	0.26	0.79	Messung
1.0 Cr^{3+} , 1.0 H^+	0.054	0.331	0.615	Theorie
	0.02	0.31	0.67	Messung
0.8 Cr^{3+} , 1.6 H^+	0.100	0.384	0.516	Theorie
	0.08	0.36	0.56	Messung
0.6 Cr^{3+} , 2.2 H^+	0.159	0.438	0.404	Theorie
	0.17	0.40	0.43	Messung
0.4 Cr^{3+} , 2.8 H^+	0.226	0.496	0.278	Theorie
	0.26	0.45	0.29	Messung
0.2 Cr^{3+} , 2.8 H^+	0.304	0.553	0.143	Theorie
	0.33	0.54	0.13	Messung

Tabelle 10. Daten zu Versuchsreihe 5

Austauscher IRC 50 Korngröße 0.57 mm
 Harzmenge 1 g Gesamtäquivalentkonz. 4 meq/l
 Beladung 70% Ca^{2+} , 30% Mg^{2+}
 Strömungsgeschw. 12.22m/h

Eingangskonzentrationen [mmol/l]	Äquivalentanteile im Filterablauf			
	X_{H^+}	$X_{Ca^{2+}}$	$X_{Mg^{2+}}$	
c_{ein}				
1.6 Ca^{2+} , 0.8 H^+	0.044 0.04	0.811 0.82	0.145 0.14	Theorie Messung
1.4 Ca^{2+} , 1.2 H^+	0.085 0.06	0.765 0.79	0.150 0.15	Theorie Messung
1.2 Ca^{2+} , 1.6 H^+	0.129 0.08	0.709 0.74	0.162 0.17	Theorie Messung
1.0 Ca^{2+} , 2.0 H^+	0.169 0.14	0.650 0.68	0.181 0.18	Theorie Messung
0.8 Ca^{2+} , 2.4 H^+	0.209 0.18	0.590 0.61	0.200 0.22	Theorie Messung
0.6 Ca^{2+} , 2.8 H^+	0.251 0.25	0.528 0.56	0.221 0.19	Theorie Messung
0.4 Ca^{2+} , 3.2 H^+	0.294 0.27	0.465 0.49	0.241 0.25	Theorie Messung

Tabelle 11. Daten zu Versuchsreihe 6

Austauscher	IRC 50	Korngröße	0.57 mm
Harzmenge	1 g	Gesamtäquivalentkonz.	4 meq/l
Beladung	90% Ca^{2+} , 10% Mg^{2+}		
Strömungsgeschw.	12.22m/h		

Eingangskonzentrationen [mmol/l]	Äquivalentanteile im Filterablauf			
	X_{H^+}	$X_{Ca^{2+}}$	$X_{Mg^{2+}}$	
c_{ein}				
1.6 Ca^{2+} , 0.8 H^+	0.061 0.02	0.892 0.94	0.047 0.05	Theorie Messung
1.4 Ca^{2+} , 1.2 H^+	0.095 0.08	0.850 0.87	0.055 0.06	Theorie Messung
1.2 Ca^{2+} , 1.6 H^+	0.131 0.12	0.807 0.82	0.062 0.07	Theorie Messung
1.0 Ca^{2+} , 2.0 H^+	0.170 0.15	0.762 0.79	0.068 0.06	Theorie Messung
0.8 Ca^{2+} , 2.4 H^+	0.209 0.20	0.714 0.75	0.077 0.05	Theorie Messung
0.6 Ca^{2+} , 2.8 H^+	0.251 0.26	0.665 0.68	0.084 0.07	Theorie Messung
0.4 Ca^{2+} , 3.2 H^+	0.294 0.27	0.616 0.66	0.090 0.08	Theorie Messung
0.2 Ca^{2+} , 3.6 H^+	0.338 0.33	0.562 0.59	0.100 0.08	Theorie Messung

Tabelle 12. Daten zu Versuchsreihe 7

Austauscher	IRC 50	Korngröße	0.57 mm
Harzmenge	1 g	Gesamtäquivalentkonz.	4 meq/l
Beladung	50% Ca^{2+} , 50% Mg^{2+}		
Strömungsgeschw.	12.22m/h		

Eingangskonzentrationen [$mmol/l$]	Äquivalentanteile im Filterablauf			
	X_{H^+}	$X_{Ca^{2+}}$	$X_{Mg^{2+}}$	
$1.6 Ca^{2+}$, $0.8 H^+$	0.041 0.07	0.743 0.77	0.216 0.17	Theorie Messung
$1.4 Ca^{2+}$, $1.2 H^+$	0.071 0.09	0.694 0.73	0.235 0.18	Theorie Messung
$1.2 Ca^{2+}$, $1.6 H^+$	0.110 0.11	0.637 0.68	0.253 0.21	Theorie Messung
$1.0 Ca^{2+}$, $2.0 H^+$	0.159 0.18	0.574 0.59	0.267 0.23	Theorie Messung
$0.8 Ca^{2+}$, $2.4 H^+$	0.207 0.25	0.503 0.50	0.290 0.25	Theorie Messung
$0.6 Ca^{2+}$, $2.8 H^+$	0.251 0.31	0.431 0.45	0.318 0.24	Theorie Messung
$0.4 Ca^{2+}$, $3.2 H^+$	0.294 0.31	0.359 0.38	0.347 0.31	Theorie Messung
$0.2 Ca^{2+}$, $3.6 H^+$	0.338 0.34	0.282 0.31	0.379 0.35	Theorie Messung

Tabelle 13. Daten zu Versuchsreihe 8

Austauscher	IRA 93-SP	Korngröße	0.71 mm
Harzmenge	1 g	Gesamtäquivalentkonz.	4 meq/l
Beladung	100% Ca^{2+}	Strömungsgeschw.	12.22m/h

Eingangskonzentrationen [mmol/l]	Äquivalentanteile im Filterablauf			
	X_{OH^-}	X_{Cl^-}	$X_{SO_4^{2-}}$	
c_{ein}				
1.8 SO_4^{2-} , 0.4 OH^-	0.042 0.06	0.311 0.27	0.647 0.67	Theorie Messung
1.6 SO_4^{2-} , 0.8 OH^-	0.087 0.13	0.327 0.28	0.586 0.59	Theorie Messung
1.4 SO_4^{2-} , 1.2 OH^-	0.134 0.15	0.343 0.30	0.523 0.55	Theorie Messung
1.2 SO_4^{2-} , 1.6 OH^-	0.184 0.21	0.360 0.33	0.456 0.46	Theorie Messung
1.0 SO_4^{2-} , 2.0 OH^-	0.237 0.25	0.377 0.35	0.386 0.41	Theorie Messung
0.8 SO_4^{2-} , 2.4 OH^-	0.292 0.30	0.394 0.37	0.314 0.33	Theorie Messung
0.6 SO_4^{2-} , 2.8 OH^-	0.350 0.36	0.407 0.39	0.243 0.25	Theorie Messung
0.4 SO_4^{2-} , 3.2 OH^-	0.409 0.42	0.429 0.41	0.162 0.17	Theorie Messung

Tabelle 14. Daten zu Versuchsreihe 9

Austauscher IRA 93-SP Korngröße 0.71 mm
 Harzmenge 1 g Gesamtäquivalentkonz. 4 meq/l
 Beladung 48% Cl^- , 52% NO_3^-
 Strömungsgeschw. 12.22m/h

Eingangskonzentrationen [mmol/l]	Äquivalentanteile im Filterablauf				
	X_{OH^-}	X_{Cl^-}	$X_{SO_4^{2-}}$	$X_{NO_3^-}$	
c_{ein}					
1.6 SO_4^{2-} , 0.8 OH^-	0.087 0.07	0.267 0.23	0.587 0.64	0.060 0.06	Theorie Messung
1.4 SO_4^{2-} , 1.2 OH^-	0.134 0.18	0.280 0.22	0.522 0.53	0.063 0.06	Theorie Messung
1.2 SO_4^{2-} , 1.6 OH^-	0.184 0.24	0.294 0.23	0.455 0.47	0.066 0.06	Theorie Messung
1.0 SO_4^{2-} , 2.0 OH^-	0.237 0.27	0.308 0.25	0.386 0.40	0.070 0.07	Theorie Messung
0.8 SO_4^{2-} , 2.4 OH^-	0.291 0.36	0.320 0.26	0.316 0.33	0.073 0.07	Theorie Messung
0.6 SO_4^{2-} , 2.8 OH^-	0.350 0.38	0.335 0.29	0.239 0.25	0.076 0.08	Theorie Messung
0.4 SO_4^{2-} , 3.2 OH^-	0.409 0.43	0.349 0.31	0.162 0.17	0.080 0.09	Theorie Messung

Tabelle 15. Daten zu Versuchsreihe 10

Austauscher	IRC 50	Korngröße	0.57 mm
Harzmenge	1 g	Gesamtäquivalentkonz.	4 meq/l
Strömungsgeschw.	12.22m/h	Coion	SO_4^-
Beladung	70% Ca^{2+} , 30% Mg^{2+}		

Eingangskonzentrationen [mmol/l]	Äquivalentanteile im Filterablauf			
	X_{H^+}	$X_{Ca^{2+}}$	$X_{Mg^{2+}}$	
c_{ein}				
0.8 Ca^{2+} , 2.4 H^+	0.181	0.602	0.217	Theorie
	0.23	0.63	0.14	Messung
0.6 Ca^{2+} , 2.8 H^+	0.216	0.545	0.239	Theorie
	0.23	0.58	0.19	Messung
0.4 Ca^{2+} , 3.2 H^+	0.256	0.487	0.257	Theorie
	0.29	0.52	0.20	Messung

Tabelle 16. Daten zu Versuchsreihe 11

Austauscher	CNP 80	Korngröße	0.85 mm
Harzmenge	2 g	Zulauflösung	2 mmol/l NaOH
Beladung	undissoziierte Wasserstoffform		

Strömungsgeschwindigkeit [m/h]	Äquivalentanteile im Filterablauf		
	X_{Na^+}	X_{H^+}	
v_F			
3.06	0.317	0.683	Theorie
	0.24	0.76	Messung
6.11	0.467	0.533	Theorie
	0.42	0.58	Messung
9.17	0.505	0.495	Theorie
	0.49	0.51	Messung
12.22	0.610	0.390	Theorie
	0.55	0.45	Messung

Tabelle 17. Daten zu Versuchsreihe 12

Austauscher CNP 80 Korngröße 0.85 mm
 Harzmenge 2 g Zulauflösung 2 mmol/l $NaHCO_3$
 Beladung undissoziierte Wasserstoffform

Strömungsgeschwindigkeit [m/h]	Äquivalentanteile im Filterablauf		
	X_{Na+}	X_{H+}	
v_F			
6.11	0.66 0.75	0.34 0.25	Theorie Messung
9.17	0.73 0.82	0.27 0.18	Theorie Messung
12.22	0.77 0.88	0.23 0.12	Theorie Messung

9. Literaturliste

- [1] **Hartinger, L.:** Taschenbuch der Abwasserbehandlung.
Carl Hanser Verlag, München, Wien (1976)
- [2] **Elvers, B.:** Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry.
Bd. A14, Verlag Chemie, Weinheim (1989)
- [3] **Cornel, P.:** Abtrennung und Rückgewinnung von Stoffen durch Adsorption und Ionenaustausch.
Chem.-Ing.-Tech. **63** (1991), 969-976
- [4] **Nernst, W.:** Zur Kinetik der in Lösung befindlichen Körper.
Z. f. phys. Chem. **2** (1888), 613-637
- [5] **Planck, M.:** Ueber die Erregung von Electricität und Wärme in Electrolyten.
Ann. Phys. u. Chem. **39** (1890), 161-186
- [6] **Planck, M.:** Ueber die Potentialdifferenz zwischen zwei verdünnten Lösungen binärer Elektrolyte.
Ann. Phys. u. Chem. **40** (1890), 561-576
- [7] **Pleijel, H.:** Die Potentialdifferenz zwischen zwei elektrolytischen Lösungen.
Z.f.phys.Chem. **72** (1910), 1-37
- [8] **Schlögl, R.:** Elektrodifffusion in freier Lösung und geladenen Membranen.
Z.f.phys.Chem. **1** (1954), 305-339
- [9] **Schulze, G.:** Die Ionendifffusion in Permutit und Natrolith.
Z. Physik. Chem. **89** (1915), 168-178
- [10] **Helfferich, F.G.:** Ionenaustauscher, Band 1, Grundlagen
Verlag Chemie, Weinheim, 1959
- [11] **Bauman, W.C., Eichhorn, J.:**
Fundamental properties of a synthetic cation exchange resin.
J. A. Chem. Soc. **69** (1947), 2830-2836
- [12] **Boyd, G.E., Adamson, A.W. und Meyers, L.S.:** The exchange adsorption of ions from aqueous solution by organic zeolithes. II. Kinetics.
J. Am. Chem. Soc. **69** (1947), 2836-2848
- [13] **Boyd, G.E., Soldano, B.A. und Bonner, O.D.:** Ionic equilibria and self-diffusion rates in desulfonated cation exchangers.
J. Phys. Chem. **58** (1954), 456-459
- [14] **Bieber, H., Steidler, F.E. und Selke, W.A.:** Ion exchange rate mechanism.
Chem. Eng. Prog. Symposium Series **50** (1954), 17-21
- [15] **Tetenbaum, M., Gregor, H.P.:** Self-diffusion of cations, non-exchange anions and solvent in a cation exchange resin system.
J. Phys. Chem. **58** (1954), 1156-1163
- [16] **Adamson, A.W., Grossman, J.J.:** A kinetic mechanism for ion-exchange.
J. Chem. Phys. **71** (1949), 1002-1003
- [17] **Dickel, G., Meyer, A.:** Zur Kinetik des Ionenaustausches an Harzaustauschern I.
Z. Elektrochem. **57** (1953), 901-908
- [18] **Dickel, G., Niecieki, L.:** Zur Kinetik des Ionenaustausches an Harzaustauschern II.

- Z. Elektrochem. **59** (1953), 913-917
- [19] **Helfferich, F.G.:** Kinetik des Ionenaustauschs.
Angew. Chem. **68** (1956), 693-698
- [20] **Schlögl, R., Helfferich, F.G.:** Comment on the significance of diffusion potentials in ion exchange kinetics.
J. Chem. Phys. **26** (1957), 5-7
- [21] **Helfferich, F.G., Plesset, M.S.:**
Ion Exchange Kinetics. A nonlinear diffusion problem.
J. Chem. Phys. **28** (1958), 418-424
- [22] **Warburg, E.:** Über die Diffusion von Metallen in Glas.
Ann. Phys. **40** (1913), 327-334
- [23] **Teorell, T.:**
An attempt to formulate a quantitative theory of membrane permeability.
Proc. Soc. Exp. Biol. **33** (1935), 282-285
- [24] **Meyer, K.H., Sievers, J.F.:** La perméabilité des membranes. I. Théorie de la perméabilité ionique.
Helv. chim. Acta **19** (1936), 649-664
- [25] **Helfferich, F.G., Hwang, Y.-L.:** Ion-exchange kinetics.
Chapter 6.2 in "Ion Exchangers", edited by K. Dorfner, de Gruyter, Berlin, 1991
- [26] **Copeland, J.P.:** Film diffusion controlled ion exchange involving a selective resin.
Ph. D. Thesis, University of Maryland (1966)
- [27] **Copeland, J.P., Henderson, C.L. und Marchello, J.M.:** Influence of resin selectivity on film diffusion-controlled ion exchange
AIChE Journal **13** (1967), 449-452
- [28] **Copeland, J.P., Marchello, J.M.:** Film diffusion controlled ion exchange with a selective resin.
Chem. Eng. Sc. **24** (1969), 1471-1474
- [29] **Turner, J.C.R., Snowdon, C.B.:** Liquid-side mass transfer coefficients in ion exchange: an examination of the Nernst-Planck model.
J. Chem. Eng. Sc. **23** (1968), 221-230
- [30] **Kataoka, T., Sato, N. und Ueyama, K.:**
Effective liquid phase diffusivity in ion exchange.
J. Chem. Eng. Japan **1** (1968), 38-42
- [31] **Kataoka, T., Sato, M.:** Effect of the electric potential on liquid film diffusion in ion exchange.
Kagaku Kogaku **33** (1969), 873-879
- [32] **Rahman, K.:** Film diffusion controlled kinetics in ternary ion exchange: Development of the basic equations.
Chem. Eng. Res. Bul. **3** (1979), 27-30
- [33] **Wildhagen, G.R.S., Qassim, R.Y., Rajagopal, K. und Rahman, K.:** Effective liquid phase diffusivity in ion exchange.
I&EC, Fund. **24** (1985), 423-432
- [34] **Kataoka, T., Yoshida, H. und Uemura, T.:** Liquid-side ion exchange mass transfer in a ternary system.

- AIChE Journal 33 (1987), 202-210
- [35] **Krishna, R., Standart, G.L.:** Mass and energy transfer in multicomponent systems. Mass transfer controlling. Chem. Eng. Commun. 3 (1979), 201ff
- [36] **Frey, D.D., Wong, T.:** General linearized matrix theory of electrochemical mass transfer with applications to electrode processes and ion exchange. Chem. Eng. Commun. 75 (1989), 195-211
- [37] **Omatete, O.O., Clazie, R.N. und Vermeulen, T.:** Column dynamics of ternary ion exchange. Part 1: Diffusional and mass transfer relations. Chem. Eng. J. 19 (1980), 229-240
- [38] **Omatete, O.O., Clazie, R.N. und Vermeulen, T.:** Column dynamics of ternary ion exchange. Part 2: Solution mass transfer controlling. Chem. Eng. J. 19 (1980), 241ff
- [39] **Frey, D.D.:** Prediction of liquid-phase mass-transfer coefficients in multicomponent ion exchange: Comparison of matrix, film-model, and effective-diffusivity methods. Chem. Eng. Commun. 47 (1986), 273-293
- [40] **Lightfoot, E.N., Cussler, Jr. and Rettig, R.L.:** Applicability of the Stefan-Maxwell equations to multicomponent diffusion in liquids. AIChE J. 8 (1962), 708-710
- [41] **Lightfoot, E.N., Scattergood, E.M.:** Suitability of the Nernst-Planck equations for describing electrokinetic phenomena. AIChE J. 11 (1965), 175-187
- [42] **Graham, E.E., Dranoff, J.:** Application of the Stefan-Maxwell equations to multicomponent ion exchange: Part I: Theory and Part II: Experimental. Ind. Eng. Chem. Fundam. 21 (1982), 360 und 365
- [43] **Helfferich, F.G.:** Ion Exchange Kinetics. V. Ion exchange accompanied by reactions J.Phys.Chem. 69 (1965), 1178-1187
- [44] **Wagner, J.D., Dranoff, J.S.:** The Kinetics of Ion exchange accompanied by irreversible reaction. III. Film diffusion controlled neutralization of a strong acid exchanger by a weak base. J. Phys. Chem. 71 (1967), 4551-4553
- [45] **Blickenstaff, R.A., Wagner, J.D. und Dranoff, J.S.:** The kinetics of ion exchange accompanied by irreversible reaction. I. Film diffusion controlled neutralization of a strong acid exchanger by strong bases. J. Phys. Chem. 71 (1967), 1665-1669
- [46] **Kataoka, T., Yoshida, H. and Shibahara, Y.:** Liquid phase mass transfer in ion exchange accompanied by chemical reaction. J. Chem. Eng. Japan 9, (1976), 130-135
- [47] **Haub, C.E., Foutch, G.L.:** Mixed-bed ion exchange at concentrations approaching the dissociation of water. 1. Model development Ind. Eng. Chem. Fundam. 25 (1986), 373-381
- [48] **Haub, C.E., Foutch, G.L.:** Mixed-bed ion exchange at concentrations approaching the dissociation of water. 2. Column model applications Ind. Eng. Chem. Fundam. 25 (1986), 381-385

- [49] **Zecchini, E.J., Foutch, G.L.:** Mixed-bed ion exchange modeling with amine form cation resins.
Ind. Eng. Chem. Res. *30* (1991), 1886-1892
- [50] **Helfferich, F.G., Katchalsky, A.:** A simple model of interdiffusion with precipitation.
J.Phys.Chem. *74* (1970), 308-314
- [51] **Carberry, J.J.:**
A boundary-layer model of fluid-particle mass transfer in fixed beds.
AIChE. J., *6* (1960), 460-463
- [52] **Van Brocklin, L.P.:**
Ionic migration effects on liquid-resistance-controlled ion exchange.
Ph. D. Thesis, University of Washington, Seattle (1968)
- [53] **Kataoka, T., Yoshida, H. und Ueyama, K.:** Mass transfer in laminar region between liquid and packing material surface in the packed bed.
J. Chem. Eng. Japan *5* (1972), 132-136
- [54] **Kataoka, T., Yoshida, H. und Yamada, T.:** Liquid phase mass transfer in ion exchange based on the hydraulic radius model.
J. Chem. Eng. Japan *6* (1973), 172-177
- [55] **Van Brocklin, L.P., David, M.M.:** Ionic migration effects during liquid phase controlled ion exchange.
AIChE. Symposium Series. *71* No.152, 191-201
- [56] **Van Brocklin, L.P., David, M.M.:** Coupled ionic migration and diffusion during liquid-phase controlled ion exchange.
I&EC, Fund. *II* (1972), 91-99
- [57] **Höll, W.H.:** Entwicklung und Grundlagen eines neuen Verfahrens zur Teilentsalzung von Wasser mit Ionenaustauschern unter Verwendung von Kohlenstoffdioxid als Regenerationschemikalie.
Habilitationsschrift, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1985), KfK 4022
- [58] **Höll, W.H.:** Das CARIX-Verfahren zur Enthärtung von Trinkwasser.
DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 106, (1986)
- [59] **Dolezych, W., Horst, J.:** Entwicklung einer Lösungsmethode zur Berechnung der Gleichgewichtslage und des Stoffaustauschs in einem ternären System bestehend aus H^+ -, Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen an einem schwach sauren Austauscherharz.
KfK-Bericht 4410, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Radiochemie (1988)
- [60] **Hwang, Y.-L., Helfferich, F.G.:** Computer program for multispecies ion exchange kinetics including fast reversible reactions.
Department of Chemical Engineering, The Pennsylvania State University, University Park, PA 16802
- [61] **Hwang, Y.-L., Helfferich, F.G.:** Generalized model for multispecies ion exchange kinetics including fast reversible reactions.
Reactive Polymers *5* (1987), 237-253
- [62] **Mackie, J.S., Meares, P.:** The diffusion of electrolytes in a cation exchange membrane.
Proc. Roy. Soc. (London) (1955), A232, 498-509
- [63] **Gregor, J.:** A general thermodynamic theory of ion exchange processes.
J.Am. Chem. Soc. *70* (1948), 1293

- [64] **Gregor, J.:** Gibbs-Donnan equilibria in ion exchange resin systems.
J.Am. Chem. Soc. **73** (1951), 642-650
- [65] **IMSL Produkt Math/Library:** Fortran subroutines for mathematical applications
Version 1.0, Houston, 1987
- [66] **Wicke, E.:** Empirische und theoretische Untersuchungen der Sorptionsgeschwindigkeit
von Gasen an porösen Stoffen 1. & 2.
Kolloid-Z. **86** (1939) 167-313
- [67] **Sontheimer, H., Frick, B., Fettig, J., Hörner, G., Hubele, C. and Zimmer, G.:**
Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung
ZfGW-Verlag GmbH, Frankfurt(M), 1985
- [68] **Horst, J.** Beschreibung der Gleichgewichtslage des Ionenaustausches an schwach sauren Harzen mit Hilfe eines Modells der Oberflächenkomplexbildung.
Dissertation, Universität Karlsruhe, 1988
- [69] **Horst, J., Höll, W. und Eberle, S.** Application of the surface complex formation model to exchange equilibria on ion exchange resins. Part I: Weak-acid resins
Reactive Polymers **13**, (1990), 209-231
- [70] **Höll, W.H., Franzreb, M., Horst, J. and Eberle, S.H.:** Description of ion exchange equilibria by means of the surface complexation theory.
in "Ion Exchange and Solvent Extraction, a Series of Advances" (J.A. Marinsky and Y. Marcus, Eds.), Vol. 11, marcel dekker inc., New York, (in press)
- [71] **Hennes, E.** Entwicklung und experimentelle Überprüfung eines komplexchemischen Gleichgewichtsmodells für Gewässer am Beispiel des Rheinwassers.
Dissertation, Universität Karlsruhe, 1983
- [72] **Nicolas-Simonnot M.-O.:** Contribution à l'étude de la chromatographie frontale des protéines par échange d'anions. Application à l'albumine des sérum bovin.
Thèse ENSIC-INPL, Nancy (1991)
- [73] **Jauzein M., Andre C., Margrita R., Sardin M. and Schweich D.:**
A flexible computer code for modelling transport in porous media: Impact.
Geoderma **44** (1989) 95-113
- [74] **Moore, W.J., Hummel, D.O.:** Physikalische Chemie
Verlag W. de Gruyter & Co (3.Auflage) Berlin, 1983
- [75] **Atkins, P.W.:** Physikalische Chemie
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1987
- [76] **Jakobs, J.** Untersuchung der Filmkinetik an schwach sauren Ionenaustauschern in Mehrkomponentensystemen.
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1990)
- [77] **Sontheimer, H., Spindler, P., Rohmann, U.:** Wasserchemie für Ingenieure.
ZfGW-Verlag GmbH, Frankfurt(M), 1980