

**Untersuchungen zur Selektivität unterschiedlich substituierter
Iminodiessigsäure - Ionenaustauscher gegenüber
zweiwertigen Metallionen**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

"doctor rerum naturalium"

(Dr. rer. nat.)

in der Wissenschaftsdisziplin "Anorganische Chemie"

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Potsdam

von

Christina Niehus

Potsdam, im Oktober 2006

Vorsitzender der Prüfungskommission:

Prof. Dr. P. Strauch

Gutachter:

Prof. Dr. Uwe Schilde

Prof. Dr. Manfred Grote

Prof. Dr. Helmut Müller

Eingereicht am: 16.10.2006

Tag der mündlichen Prüfung: 01.03.2007

Inhaltsverzeichnis

1	<i>Einleitung und Problemstellung</i>	1
2	<i>Grundlagen</i>	5
2.1	Aufbau und Eigenschaften chelatbildender Ionenaustauscher	5
2.2	Chelatbildende Ionenaustauscher mit IDE - Ankergruppen	7
2.3	Bindungsmechanismen an IDE-Ionenaustauscher	9
2.4	Dekomplexierungs-pH-Werte	15
2.5	Einsatzformen des IDE-Ionenaustauschers	15
2.6	Synthese von IDE-Ionenaustauschern	16
2.7	Lewatit TP 207	18
2.8	Gleichgewichte	19
2.9	Austausch – Isothermen	20
2.9.1	Langmuir - Isotherme	21
2.9.2	Freundlich – Isotherme	23
2.9.3	BET-Isotherme	23
3	<i>Experimenteller Teil – Material und Methoden</i>	25
3.1	Ausgangsmaterialien	25
3.1.1	Durchführung der Kapazitätsbestimmung	25
3.1.2	Konditionierung der Ionenaustauscher	25
3.2	Charakterisierung der Matrix	28
3.2.1	Wassergehalt und Trockensubstanz der Liefer- und Ca-Form	28
3.2.2	Analyse der Porenstruktur (N ₂ -Sorption, Hg-Porosimetrie).....	28
3.2.3	Rasterelektronenmikroskopie (REM/EDX).....	29
3.3	Batchversuche	31
3.3.1	Austauschisothermen.....	31
3.3.2	Batchversuche für zeitabhängige GGW-Untersuchungen	31
3.4	Säulenversuche	32
3.5	Schwermetallanalytik mittels AAS	35
4	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	36
4.1	Ausgangsmaterialien	36
4.2	Charakterisierung der Matrix	37
4.2.1	Wassergehalt und Trockensubstanz der Lieferform und Ca-Form	38

4.2.2	Analyse der Porenstruktur (N ₂ -Sorption, Hg-Porosimetrie)	39
4.2.3	Rasterelektronenmikroskopie (REM/EDX).....	43
4.2.4	Zusammenfassung und Diskussion der Matrix-Untersuchungen	46
4.3	Batchversuche - Austauschisothermen	47
4.3.1	Kupfer.....	47
4.3.2	Zink	52
4.3.3	Nickel	55
4.3.4	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der Austauschisothermen.....	58
4.4	Zeitabhängige Gleichgewichtsuntersuchungen.....	59
4.4.1	Zeitverlaufskurven in Abhängigkeit vom pH-Wert der Beladungslösung.....	59
4.4.2	Zusammenfassender Vergleich der Zeitverlaufskurven bei pH-Werten 2 und 5.....	69
4.4.3	Zeitverlaufskurven unterschiedlich substituierter Proben bei pH-Wert 5.....	72
4.4.4	Kinetik	76
4.5	Säulenversuche – Einzelementuntersuchungen	82
4.5.1	Kupfer-Beladung	83
4.5.2	Zink-Beladung	86
4.5.3	Nickel-Beladung.....	89
4.5.4	Zusammenfassung und Diskussion der Einzelement-Untersuchungen.....	91
4.6	Säulenversuche ausgewählter Paare	93
4.6.1	Kupfer/Nickel-Beladung	93
4.6.2	Kupfer/Zink-Beladung.....	98
4.6.3	Nickel/Zink-Beladung	103
4.6.4	Zusammenfassung und Diskussion der Säulenversuche ausgewählter Paare	106
	<i>Zusammenfassung.....</i>	<i>108</i>
	<i>Literaturverzeichnis.....</i>	<i>112</i>
	<i>Anhang.....</i>	<i>119</i>
	<i>Danksagung.....</i>	<i>127</i>
	<i>Eidstattliche Erklärung</i>	<i>128</i>

Abkürzungen und Symbole

AAS	Atomabsorptionsspektrometer
AE	Aminoessigsäure
BET	Brunauer, Emmett und Teller
BSE-Detektor	Back Scattered Electron - Detektor
BV	Bettvolumina
C	BET-Kennwert
c_0	Ausgangskonzentration [mol/L]
c_{eq}	Gleichgewichtskonzentration [mol/L]
c_i	Konzentration des Stoffes i [mol/L]
cps	counts per seconds
DBK	Durchbruchkapazität [mol/g]
Di-Na-Form	Dinatriumform (Lieferform TP 207)
DVB	Divinylbenzen
DpH	Dekomplexierungs-pH-Wert
ΔE	Energiedifferenz
GGW	Gleichgewicht
H-Form	Wasserstoff-Form
HMDS	Hexamethyldisilazan
HKL	Hohlkathodenlampe
IDE	Iminodiessigsäure
K	Selektivitätskoeffizient
k_a	Adsorptionsrate
k_{des}	Desorptionsrate
K_F	Freundlich-Konstante
K_L	Langmuir-Konstante
KZ	Koordinationszahl
L	Avogadrokonstante
Me-Ion	Metallion
ML	Metall-Ligand-Komplex
Oz	Ordnungszahl
P	Anreicherungsgrad [%]
p	Druck [Pa]
PSE	Periodensystem der Elemente
pH_0	pH-Wert vor Beginn der Messungen

pH_{eq}	pH-Wert der Lösung im Gleichgewicht
q_{eq}	Gleichgewichtsbeladung [mol/g]
q_{max}	Maximalbeladung [mol/g]
q_i	Beladung des Stoffes i [mol/g]
R^2	Bestimmtheitsmaß
REM	Rasterelektronenmikroskop
SE-Detektor	Sekundärelektronen - Detektor
TK	Totalkapazität [eq/L]
TK/N	Totalkapazität/Stickstoffgehalt (Substitutionsgrad)
TS	Trockensubstanz [g/mL]
t	Zeit [h]
U/min	Umdrehungen pro Minute
v_a	Adsorptionsgeschwindigkeit
v_{des}	Desorptionsgeschwindigkeit
V	Volumen [L]
VE-Wasser	Vollentsalztes Wasser (Umkehrosmose)
WFR	Wiederfindungsrate [%]
α	Trennfaktor
β	Stabilitätskonstante der Komplexbildung

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.2.1: IDE-Ionenaustauscher verschiedener Hersteller	8
Tab. 2.3.1: Vergleich wichtiger Eigenschaften der untersuchten Metallionen	10
Tab. 2.4.1: Dekomplexierungs-pH-Werte ausgewählter Metallionen [Bayer 2002]	15
Tab. 2.7.1: Produktdaten Lewatit TP 207 [Bayer 2002]	18
Tab. 3.1.1: pH-Drift beim Neutralwaschen der Ca-Form	27
Tab. 3.2.1: Probenbezeichnung und Beladung der REM-Proben.....	29
Tab. 3.2.2: Lösungsmittelaustausch zur Trocknung der Proben	29
Tab. 3.4.1: Ansatz der Modell-Lösungen für die Einzelementbestimmung.....	33
Tab. 3.5.1: Arbeitsparameter für Atomabsorptionsspektrometer VGP	35
Tab. 4.2.1: Trockensubstanz verschiedener Proben bei Einsatz von 5 mL Ca-Form [g TS].....	39
Tab. 4.2.2: Physikalische Kenngrößen zur Charakterisierung der Ionenaustauscher.....	42
Tab. 4.3.1: Langmuirparameter der Cu-Beladung	49
Tab. 4.3.2: Freundlich-Parameter der Cu-Beladung.....	50
Tab. 4.3.4: Langmuirparameter der Zn-Beladung.....	53
Tab. 4.3.5: Freundlich-Parameter der Zn-Beladung	53
Tab. 4.3.7: Langmuirparameter der Ni-Beladung.....	55
Tab. 4.3.8: Freundlich-Parameter der Ni-Beladung	56
Tab. 4.4.2: Cu-Beladung im Gleichgewicht als Prozent der Totalkapazität (TK).....	60
Tab. 4.4.3: Zn-Anreicherungsgrad (P) in Abhängigkeit vom pH-Wert	61
Tab. 4.4.4: Zn-Beladung im Gleichgewicht als Prozent der Totalkapazität (TK)	62
Tab. 4.4.5: Ni-Anreicherungsgrad (P) in Abhängigkeit vom pH-Wert	63
Tab. 4.4.6: Ni-Beladung im Gleichgewicht als Prozent der Totalkapazität (TK).....	64
Tab. 4.4.7: Cd-Anreicherungsgrad (P) in Abhängigkeit vom pH-Wert.....	64
Tab. 4.4.8: Cd-Beladung im Gleichgewicht als Prozent der Totalkapazität (TK).....	65
Tab. 4.4.9: Co-Anreicherungsgrad (P) in Abhängigkeit vom pH-Wert.....	66
Tab. 4.4.10: Co-Beladung im Gleichgewicht als Prozent der Totalkapazität (TK).....	67
Tab. 4.4.11: Pb-Anreicherungsgrad (P) in Abhängigkeit vom pH-Wert	68
Tab. 4.4.12: Pb-Beladung im Gleichgewicht als Prozent der Totalkapazität (TK).....	68
Tab. 4.4.13: Ausgewählte Daten der substituierten Proben und der Vergleichsprobe TP 207	72
Tab. 4.4.14: Probe TP 207 Anreicherung [%] und Beladung als [%] der TK im GGW, pH-Wert 5.....	73
Tab. 4.4.15: Beladung der Proben im Gleichgewicht als [%] der TK, pH-Wert 5	74

Tab. 4.5.1: Ausgewählte Daten der untersuchten Proben	83
Tab. 4.5.2: Cu - Durchbruchverhalten bei pH 5	84
Tab. 4.5.3: Berechnung der Eluatkonzentrationen.....	85
Tab. 4.5.4: Zn - Durchbruchverhalten bei pH 5.....	86
Tab. 4.5.5: Berechnung der Eluatkonzentrationen (aus Eluat + Waschwasser)	88
Tab. 4.5.6: Ni - Durchbruchverhalten bei pH 5.....	89
Tab. 4.5.6: Berechnung der Beladung der Ionenaustauscher (aus Eluat + Waschwasser)	90
Tab. 4.5.7: Zusammenfassung - Vergleich der DBK und Eluate, pH 5.....	91
Tab. 4.6.1: Ni-Ablaufvolumen zum Erreichen von $c/c_0 > 1$	94
Tab. 4.6.2: Durchbruchkapazitäten unterschiedlich substituierter Proben	94
Tab. 4.6.3: Berechnung der Eluatbeladung (aus Eluat + Waschwasser)	95
Tab. 4.6.4: Vergleich der DBK der Cu/Ni- und Einzelement-Untersuchungen	95
Tab. 4.6.5: Eluate der Proben der Einzelemente und der Cu/Ni-Beladung	96
Tab. 4.6.7: Vergleich der DBK bei pH-Werten 2 und 5	97
Tab. 4.6.8: Durchsätze an Zn-Ablauflösung bis zum Erreichen von $c/c_0 > 1$	98
Tab. 4.6.9: Durchbruchkapazitäten unterschiedlich substituierter Proben	99
Tab. 4.6.10: Vergleich der DBK der Cu/Zn- und Einzelement-Untersuchungen.....	100
Tab. 4.6.12: Durchsätze an Zn-Ablauflösung bis zum Erreichen von $c/c_0 > 1$	101
Tab. 4.6.14: Durchsätze an Zn-Ablauflösung bis zum Erreichen von $c/c_0 > 1$	103
Tab. 4.6.15: Durchbruchkapazitäten unterschiedlich substituierter Proben	104
Tab. 4.6.16: Berechnung der Eluate der Proben (aus Eluat + Waschwasser)	104
Tab. 4.6.17: Eluate der Proben der Einzelemente und Ni/Zn-Beladung	105
Tab. 4.6.18: Durchsätze an Zn-Ablauflösung bis zum Erreichen von $c/c_0 > 1$	105
Tab. 4.6.19: Vergleich der DBK bei pH-Werten 2 und 5	105
Tab. 4.6.20: Ansatz der Beladungslösung für Adsorptionsisothermen	119
Tab. 4.6.21: Probenahmeplan für zeitabhängige Batchversuche	119
Tab. 4.6.22: Fällungs-pH-Werte verschiedener Metall-Ionen [Hartinger 1976]	119
Tab. 4.6.23: Zn-Verteilungskoeffizienten	120
Tab. 4.6.24: Cu-Verteilungskoeffizienten K_d [mL/g] unterschiedlicher Ionenaustauscher	120
Tab. 4.6.25: Qualität der Ausgangsbeladung.....	124
Tab. 4.6.26: Umrechnung der als NaOH – Zahl ermittelten TK in mmol/g Probe - TS.....	124

1 Einleitung und Problemstellung

Die Belastung der Oberflächengewässer und teilweise auch Grundwässer mit Schwermetallen gehört mit zu den größten Umweltproblemen der Industriestaaten weltweit. In den vergangenen Jahren wurden in Deutschland und in anderen europäischen Ländern, wie z.B. Dänemark, steigende Konzentrationen an Nickel ($> 100 \mu\text{g/L}$) aber auch an anderen Schwermetallen wie Blei, Kupfer, Zink, Arsen und Kobalt in oberflächennahen Grundwässern beobachtet, die für die Trinkwassergewinnung genutzt werden. Verschärfte gesetzliche Auflagen zur Reduzierung industrieller Emissionen erfordern neue Verfahren zur Behandlung von Abwässern und Prozesslösungen, um deren Belastungen zu minimieren. Die Vermeidung von Kontaminationen und Rückgewinnung der Metalle stehen dabei im Vordergrund. Durch das 1996 in Kraft getretene Kreislaufwirtschaftsgesetz¹ werden Betriebe zur Schonung der natürlichen Ressourcen – durch Kreislaufführung der Prozess- und Spülwässer – verpflichtet. Deshalb wurde in Deutschland eine Vielzahl von gesetzlichen Regelungen² erlassen, die auf eine Minimierung der Schwermetallemissionen abzielen.

Konventionelle Technologien zur Schwermetallentfernung, wie chemische Fällung als Hydroxide bzw. Sulfide oder elektrochemische Verfahren sind vor allem im unteren Konzentrationsbereich weder effektiv noch ökonomisch. Durch Einsatz mehrerer Tonnen Säure zur Senkung der pH-Werte nach der Fällung kommt es zu deutlichen Änderungen der Eigenschaften von Prozesswässern. Große Salzfrachten erschweren zusätzlich die Kreislaufführung, da die produktionsspezifischen Qualitätsanforderungen an das aufbereitete Brauch- und Prozesswasser schwer einzuhalten und somit oft ein weiterer Zusatz von Frischwasser erforderlich ist. Bis heute mangelt es vielfach an technisch durchführbaren, kostengünstigen Verfahren zur effektiven Entfernung und Rückgewinnung von Schwermetallionen aus komplex zusammengesetzten Lösungen, wie sie z. B. in metallverarbeitenden Betrieben anfallen. Beispielsweise bereitet in der Praxis die Trennung von Ni- und Zn- bzw. Ni- und Co-Ionen erhebliche Schwierigkeiten. Für eine effektive Rückgewinnung werden hoch selektive Verfahren gebraucht, die eine Gewinnung möglichst reiner Metallsalzlösungen ermöglichen.

Synthetische metallkomplexierende funktionelle Polymere werden in der Wassertechnologie seit Jahren erfolgreich zur Eliminierung störender Kationen verwendet. Zur Entfernung von Schwermetallen aus neutralsalzhaltigen Lösungen – aus Ab- oder Spülwässern der metall- oder textilverarbeitenden Industrie – werden schwach saure chelatbildende Ionenaustauscher vorwiegend in der Alkaliform (Na-Form) eingesetzt.

Die Selektivität eines Ionenaustauschers ist entscheidend, wenn eine gezielte Komplexierung von z. B. besonders wertvollen oder giftigen Metallionen aus Lösungen mit hoher Konzentration an Begleitkationen erfolgen soll. Steigende Anforderungen an die Qualität der aufzubereitenden Wässer verlangen nach leistungsfähigen Selektivaustauschern und effizienten Aufbereitungstechnologien. Vorteil der Ionenaustauschverfahren ist der Erhalt der Eigenschaften von Prozesslösungen (z. B. pH-Wert, Salzgehalt). Wichtige Kriterien für die Auswahl geeigneter Austauscher sind deren Selektivität

¹ Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz KrW-/AbfG vom 27.09.1994 (BGBl. S. 2705)

² BBodSchG 1998, TrinkwV 2003, AbwV 2000, IndV 2005

für die Zielionen, die nutzbare Kapazität, kinetische Eigenschaften, mechanische und chemische Stabilität sowie deren Regenerierbarkeit und Kosten. Die Funktion dieser Materialien hängt in erster Linie von den Wechselwirkungen zwischen den polymergebundenen Liganden und den Metallionen ab, die entscheidend für die Reaktivität und Selektivität der Ionenaustauscher sind. Um beispielsweise die Selektivität gegenüber bestimmten Metallionen zu erhöhen, müssen deren Wechselwirkungen optimiert werden, was durch Variation der experimentellen Bedingungen bzw. der Matrixzusammensetzung³ realisiert werden kann. Das Austauschverhalten wird stark durch die strukturellen Gegebenheiten der Matrix bestimmt, denn sie hat wesentlichen Einfluss auf die Kinetik – Geschwindigkeit des Transportes der Metallionen oder der Eluenten ins Korninnere – und auf die Zugänglichkeit der Liganden für das Austauschmedium. Obwohl im Bereich der industriellen Abwasserbehandlung Selektivionenaustauscher seit mehreren Jahrzehnten erfolgreich in der Praxis angewandt werden, wurde bisher in der Literatur zu strukturellen Matrixeinflüssen auf Beladung, Kapazität, Selektivität und Kinetik nur relativ wenig publiziert. Im von Hering veröffentlichten Standardwerk über chelatbildende Ionenaustauscher werden die Synthesen und spezifischen Eigenschaften der verschiedensten Chelon-Harze in Abhängigkeit möglicher Nebenankergruppen übersichtlich dargestellt [Hering 1967].

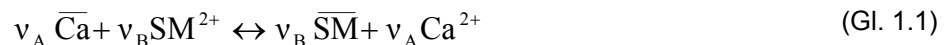
Seit 1990 werden verstärkt Arbeiten veröffentlicht, in denen die Nutzung von Selektivionenaustauschern zur Entfernung von Schwermetallionen in der Trinkwasseraufbereitung im Mittelpunkt steht. Matrixeffekte fanden jedoch wenig Beachtung [Rahm 1994][Overath et al. 2002][Stetter et al. 2006].

Aus diesem Grund ist es interessant, die Beeinflussung der Eigenschaften von chelatbildenden Ionenaustauschern durch Variation der Matrix und deren Auswirkungen auf das Trennvermögen näher zu untersuchen. Hierzu wurden verschiedene Ionenaustauscher-Polymere hergestellt, die Iminodiessigsäure (IDE) als komplexchemisch aktive Spezies enthalten. Auf Basis einer monodispersen Erstsitution eines Styren-Divinylbenzen-Copolymerisates wurde durch gezielten Einbau funktioneller Gruppen – Synthese mit differenziertem Substitutionsgrad – versucht, systematisch den Einfluss des Substitutionsgrades der Matrix auf die Eigenschaften des Ionenaustauschers anhand von experimentellen Untersuchungen zu analysieren. Zum Einsatz kommen sechs unterschiedlich substituierte Proben, deren Substitutionsgrade ($TK/N \equiv \text{Totalkapazität/Stickstoffgehalt}$) von 1,034 bis 1,875 variieren. Ein TK/N -Verhältnis von 1 bedeutet, dass nur ein Proton der NH_2 -Gruppe gegen eine funktionelle Gruppe substituiert wurde und Aminoessigsäure vorliegt. Beim TK/N -Verhältnis 2 wurden beide Protonen ausgetauscht und es existiert Iminodiessigsäure. Unterscheiden sich die Proben wie vorgesehen in Ligandenanordnung und Zahl der funktionellen Gruppen, so sind unterschiedliche Komplexierungseigenschaften gegenüber Metallionen zu erwarten. Als Vergleichssubstanz wurde der handelsübliche Ionenaustauscher Lewatit (TP207/BAYER AG/Leverkusen/Deutschland) untersucht. Durch spektroskopische Verfahren wie IR-Spektroskopie und Rasterelektronenmikroskopie in Kombination mit einer Röntgenmikroanalyse sollten wichtige Erkenntnisse zur Zusammensetzung und Struktur der Oberflächen der Austauscher und deren Einfluss auf den Ionenaustausch ermittelt werden. Zur weiteren Charakterisierung der Oberfläche wurden Stickstoffsorptions- und Hg-Porosimetriemessungen durchgeführt.

³ Komplexgerechtere geometrische Anordnung oder Anzahl der Liganden im Polymer

Zu behandelnde Wässer enthalten gewöhnlich eine Vielzahl von Salzen, deren Ionen unterschiedlich gut sorbiert werden und mit um die verfügbaren Sorptionsplätze konkurrieren. Der Salzgehalt des Rohwassers hat einen großen Einfluss auf die Effektivität des Austauschprozesses. Aufgrund ihrer Fähigkeit zum Kationenaustausch - durch beide Carboxylgruppen - nehmen IDE-Ionenaustauscher Erdalkali-Ionen aus der Lösung auf, was ihre Kapazität verringert. Geringe Fremdsalzgehalte erlauben lange Laufzeiten bei relativ hohen nutzbaren Kapazitäten. Bei hohen Ca-Gehalten wurde ein gegenteiliger Effekt beobachtet [Overath et al. 2002]. Die Bevorzugung bestimmter Metalle durch den Ionenaustauscher ist jedoch so ausgeprägt, dass chelatbildende Austauscher - im Gegensatz zu stark sauren oder schwach sauren Kationenaustauschern - selektiv Schwermetallionen aus Wasser entfernen können, auch wenn dieses Wasser Na-, Ca- und Mg-Ionen in hoher Konzentration enthält [Dördelmann 2003].

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Ionenaustauscher wurden bewusst in der Calciumform (Ca-Form) eingesetzt. Dadurch sollte eine starke Veränderung der Hintergrundzusammensetzung des Prozesswassers, z. B. durch Sorption von in hohen Konzentrationen vorhandenen Ca^{2+} -Ionen, verhindert werden. Der Zusatz von Fremdsalz zur Beladungslösung (1 g/L Ca) simuliert bei den kontinuierlichen Untersuchungen im Säulenverfahren den Salzgehalt realer Prozesswässer. Der angestrebte Austausch kann somit allgemein nach Gleichung 1.1 formuliert werden:



SM steht in diesem Fall für die zweiwertigen Schwermetalle Kupfer (Cu), Zink (Zn), Nickel (Ni), Kobalt (Co), Blei (Pb) und Cadmium (Cd), die aufgrund ihrer Toxizität und hohen Umweltrelevanz ausgewählt und in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern untersucht werden.

Konzeptionell gliedert sich die Arbeit in drei Teilgebiete:

- Statische Untersuchungen binärer Sorptionsgleichgewichte im Batchverfahren
- Dynamische Untersuchungen im Säulenverfahren für Einzelelemente und ausgewählte Paare
- Untersuchungen zur Charakterisierung der Matrix

Methodisch geordnet wurden zunächst die Versuche nach dem Batch- und anschließend nach dem Säulenverfahren durchgeführt und parallel dazu die Matrix charakterisiert. Ausgangspunkt der Arbeit waren Versuchsreihen zur Ermittlung der Austauschisothermen, um einen Überblick über Sorptionsverhalten und Selektivität der Ionenaustauscher zu erhalten. Hierzu wurden die Probe 1 - mit dem niedrigsten Zweitsubstitutionsgrad (TK/N 1,034 \equiv nur 51,7 % funktionalisiert, es liegt vorwiegend Aminoessigsäure vor) - und die Probe 2 - mit dem höchsten Substitutionsgrad (TK/N 1,857 \equiv 92,85 % der funktionellen Gruppen sind mit IDE-Gruppen belegt) - ausgewählt und vergleichend untersucht.

Primäres Ziel war die Ermittlung der maximalen Beladung (Kapazität) und der Affinität unterschiedlich substituierter Proben für die Schwermetallionen Cu, Zn und Ni. Die experimentell gewonnenen Daten wurden nach den Adsorptionsmodellen von Langmuir und Freundlich ausgewertet. Neben der durch das Adsorptionsgleichgewicht bestimmten statischen Beladungskapazität ist für die Dimensionierung von Adsorbentien die Austauschkinetik von entscheidender Bedeutung. Die anschließenden zeitabhängigen Batchversuche sollten den Verlauf der Gleichgewichtseinstellung in Abhängigkeit vom pH-Wert der Beladungslösung und Substitutionsgrad der Ionenaustauschermatrix aufzeigen.

Von besonderem Interesse war das Verhalten der funktionellen Ankergruppen in Abhängigkeit vom pH-Wert. Es wurde der pH-Bereich von 2 bis 5 untersucht und der optimale Arbeitsbereich für die einzelnen Metallionen (Cu, Zn, Ni, Co, Pb, Cd) ermittelt. Die pH-abhängigen Untersuchungen wurden mit den Proben 1 und 2 durchgeführt, da sie sich in der Funktionalisierung am stärksten unterscheiden. Als obere Grenze wurde der pH-Wert 5 gewählt, da bei pH-Werten über 5 bereits Hydrolyse bzw. Fällungsreaktionen einsetzen [Hartinger 1976].

Nach Ermittlung des optimalen Anreicherungs-pH-Wertes sollte geklärt werden, wie sich die unterschiedliche Funktionalisierung der Matrix der Proben auf das Beladungsverhalten auswirkt. Die nachfolgenden Batchversuche wurden deshalb beim pH-Wert 5 mit sechs systematisch abgestuft substituierten Proben und der Vergleichsprobe TP 207 durchgeführt. Für eine effektive Rückgewinnung steht in der Praxis neben einer hohen Selektivität und Kapazität für die Metallionen auch die Wiederverwendbarkeit der Ionenaustauscher im Vordergrund. Ergänzend zum Beladungsverhalten wurde zusätzlich die Regenerierbarkeit der synthetisierten Proben geprüft und dokumentiert.

Hauptziele der Batchversuche:

- Erarbeitung von Informationen zum Beladungsverhalten durch Aufnahme der Adsorptionsisothermen, Ermittlung der Langmuir- und Freundlich-Parameter
- Aufzeigen der Austauschkinetik durch Aufnahme von zeitabhängigen Gleichgewichtsuntersuchungen in Abhängigkeit vom pH-Wert im pH-Bereich 2 - 5
- Ermittlung des optimalen Beladungs-pH-Wertes
- Gezielte Untersuchungen der Matrixeinflüsse beim pH-Wert 5

Damit sollen grundlegende Zusammenhänge über die Abhängigkeiten der Beladungen von IDE-Ionenaustauschern mit zweiwertigen Schwermetallionen erarbeitet werden.

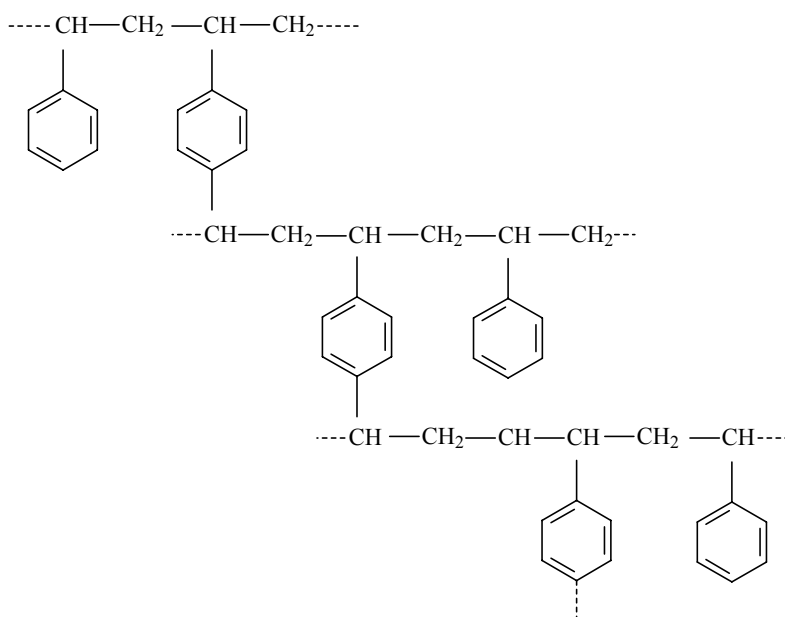
Diesen statischen Versuchen folgen dynamische Untersuchungen im Säulenverfahren, denn im Gegensatz zum statischen Batchverfahren kann beim kontinuierlichen Säulenverfahren eine große Anzahl lokaler Gleichgewichtseinstellungen verwirklicht werden. Unter Berücksichtigung der im Batchverfahren erzielten Ergebnisse wurden für die Säulenversuche die leistungsfähigsten Proben (2, 3, 5) ausgewählt, da diese die unterschiedlichen Substitutionsgrade gut repräsentieren. Um möglichst praxisnahe Bedingungen zu simulieren, wurde den Beladungslösungen vorab zusätzlich eine konstante Salzfracht (1g/L Ca) zugesetzt.

Ziel der Säulenversuche war die Ermittlung des Durchbruchverhaltens und der -kapazität (DBK) der Proben bei optimalem pH-Wert in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad gegenüber den Einzelmetallionen (Cu, Ni, Zn) und ausgewählten Paaren (Cu/Ni, Cu/Zn, Ni/Zn). Alternativ dazu wurden zusätzlich Säulenversuche ausgewählter Paare beim pH-Wert 2 durchgeführt, um die Verdrängungseffekte durch besser sorbierbare Metallionen bei unterschiedlichem pH-Wert beobachten und vergleichen zu können.

2 Grundlagen

2.1 Aufbau und Eigenschaften chelatbildender Ionenaustauscher

Leistungsfähige funktionelle Polymere bestehen aus einer hochmolekularen, organischen Matrix (Grundkörper oder Gerüstbildner), einem Brückenbildner (Vernetzer) und einer austauschaktiven Komponente (Ankergruppe). Die Ankergruppe setzt sich aus Fest- und Gegengion zusammen, wobei nur das Festion (ladungstragende Ankergruppe) kovalent mit dem Grundgerüst verbunden ist. Das Gegengion ist der austauschbare Bestandteil und trägt eine dem Festion entgegengesetzte Ladung. Die heute am häufigsten eingesetzten chelatbildenden Ionenaustauscher haben ein Grundgerüst auf Polystyrenbasis (PS), welches mit Divinylbenzen (DVB) vernetzt wurde und dadurch einen hochmolekularen dreidimensionalen Aufbau aufweist.



Der Ionenaustauschvorgang ist reversibel, stöchiometrisch und elektroneutral [Helferich 1959]. Ionenaustauscher werden durch Eigenschaften wie Selektivität, Kapazität und Regenerierbarkeit charakterisiert. Für ihre praktischen Anwendungen sind deren Kinetik und die Stabilität entscheidend. Die Einflussfaktoren zur Steuerung der Ionenaustauschereigenschaften lassen sich in drei Gruppen unterteilen: Chemische Zusammensetzung, Adsorptionsbedingungen und Matrixeinflüsse (Abb. 2.1.1). Da diese Faktoren sich gegenseitig beeinflussen ist die Steuerung der Eigenschaften sehr komplex. Die Matrixstruktur beeinflusst die mechanische Stabilität, das Quellvermögen, die Kapazität und die Kinetik des Ionenaustausches. Mit zunehmendem Quellvermögen steigen sowohl die Adsorptionsgeschwindigkeit als auch die Stabilitätskonstanten der Metallkomplexe. Durch gezielte Ligandenauswahl bestimmt man deren Affinität zu ausgewählten Metallionen. Neben der Zusammensetzung und der Struktur der Matrix sind die Austauschereigenschaften von den Adsorptionsbedingungen abhängig. Die Lage des Komplexgleichgewichtes wird von den äußeren Bedingungen, wie pH-Wert, Art der Metallionen, Elektrolytkonzentration und der Temperatur bestimmt [Harland 1994].

Durch Variation der experimentellen Bedingungen kann man die Selektivität und Kapazität der Ionenaustauscher gegenüber Metallionen in gewissen Grenzen einstellen.

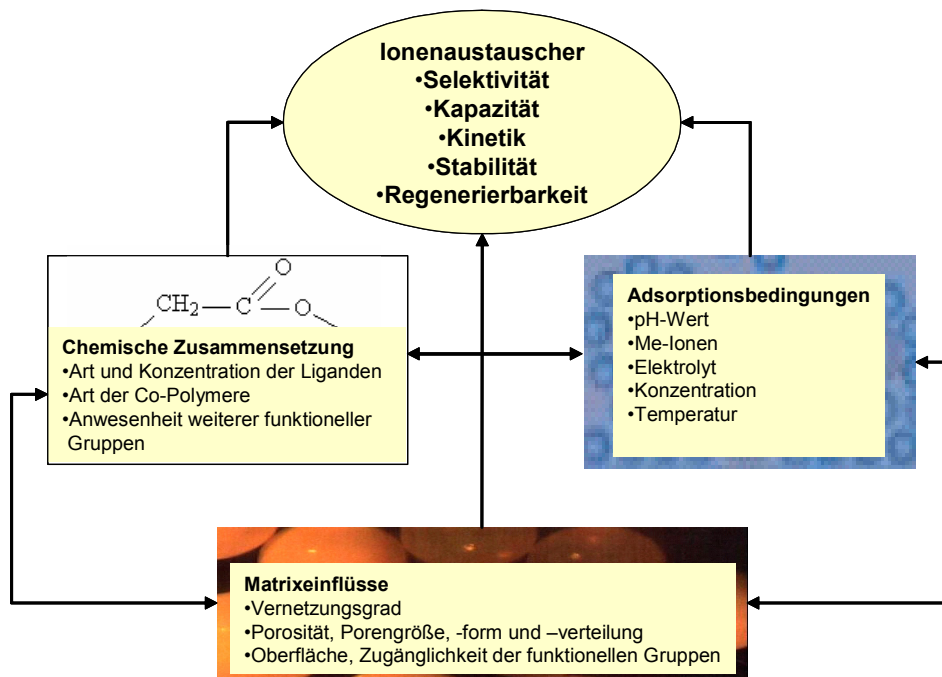
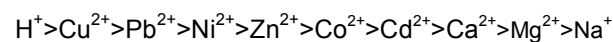


Abb. 2.1.1: Einflussparameter auf das Austauschverhalten

Die Selektivität - Bevorzugung eines Gegenions gegenüber einem anderen - hängt von folgenden Faktoren ab:

- Wertigkeit der Ionen
- Größe der hydratisierten Ionen
- Polarisierbarkeit der Ionen
- Spezifische Wechselwirkungen der Gegenionen mit dem Ionenaustauscher

Die Bindung von Schwermetallionen an IDE-Ionenaustauscher aus neutralen Wässern verläuft entsprechend der nachstehend aufgeführten Selektivitätsreihenfolge [Bayer 2002]:

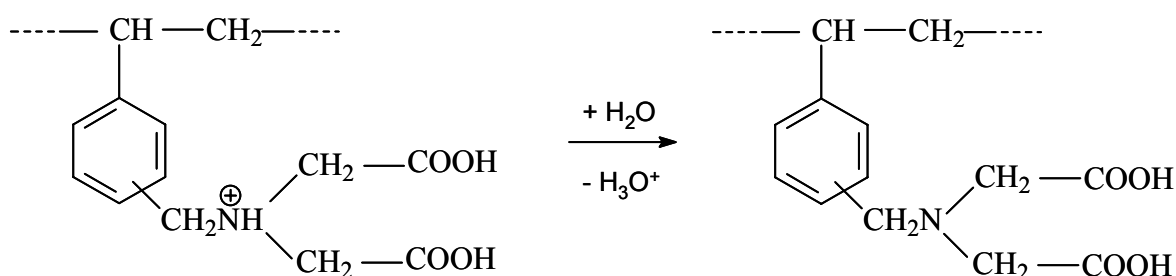


Innerhalb dieser Reihenfolge nimmt der Komplexbildungscharakter der Metalle von links nach rechts ab. Die Selektivität mehrwertiger Ionen wird bei IDE-Austauschern wesentlich durch Aspekte der Koordinationschemie bestimmt, sie nimmt in Richtung fallender Komplexbildungstendenz ab. Die Stabilität der Komplexe korreliert mit dem Ionenradius⁴, d. h. sie nimmt mit steigendem Ionenradius ab. Links stehende Cu-Ionen bilden sehr stabile Chelatkomplexe. Die dazwischen stehenden Metallionen werden gemäß ihrer Komplexbildungstendenz unter anteiliger Salz- und Komplexbildung gebunden. Bei den Ca- und Mg-Ionen ist der komplexartige Bindungscharakter nur schwach ausgeprägt und die in der Selektivitätsreihe ganz rechts stehenden Alkali-Ionen werden ausschließlich über Ionenbindung gebunden.

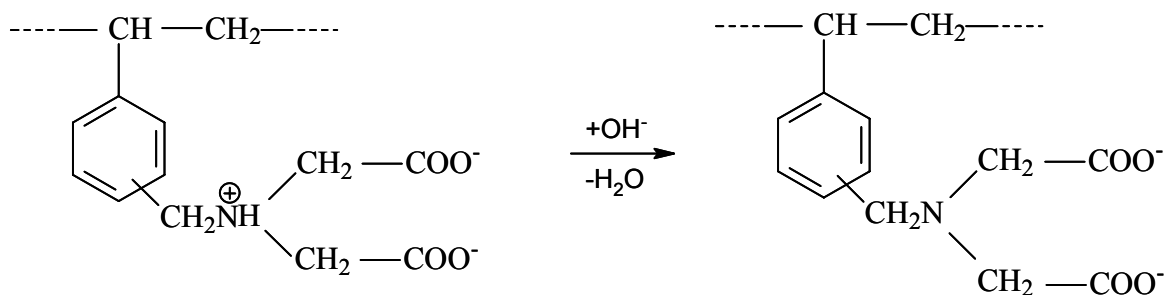
⁴ Besser Hydratationsradius der Ionen

2.2 Chelatbildende Ionenaustauscher mit IDE - Ankergruppen

Die Wirkungsweise der funktionellen Gruppen wird im Wesentlichen durch ihr Dissoziationsverhalten bestimmt. Die Lage des Austauschgleichgewichtes ist vom pH-Wert abhängig, da die Carboxylgruppen nicht über den gesamten pH-Bereich in ionischer Form vorliegen. Sie sind im sauren Bereich nur wenig, erst oberhalb vom pH-Wert 6 hinreichend dissoziiert [Kettrup]. Ihr pK-Wert - bei dem 50 % der funktionellen Gruppen in protonierter Form vorliegen - liegt zwischen 4 und 6. Ist der pH-Wert der Lösung kleiner als der pK-Wert des Ionenaustauschers, liegen die Carboxylgruppen weitgehend undissoziiert vor, was einen Ionenaustausch unmöglich macht [Helfferich 1959]. IDE-Ionenaustauscher in der H-Form sind kaum fähig, Metallionen aus saurer oder neutraler Lösung aufzunehmen. Durch die abgegebenen Protonen sinkt der pH-Wert wodurch die Dissoziation der Ionenaustauscher zurückgedrängt wird. In der Praxis werden diese Ionenaustauscher meist in der Alkali- oder Erdalkaliform eingesetzt. Die IDE-Ankergruppen sind in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung unterschiedlich stark protoniert. Im stark sauren Bereich ($\text{pH} < 0$) lagert sich ein Proton an das Stickstoff-Atom an und es liegt die hydroacide Form vor. Diese hydrolysiert stark und bildet beim Nachwaschen mit Wasser sofort die H-Form ($\text{pH} 2$).



Wird eines der verbliebenen zwei Protonen durch Neutralisation ($\text{pH} 8$) entfernt, wandert das zweite Proton an das Stickstoffatom der funktionellen Gruppe. Durch die Protonenwanderung innerhalb der Ankergruppe bleibt die Symmetrie des Moleküls erhalten und die Donatorwirkung des Stickstoffs wird verstärkt. Bei weiterer Zugabe von Alkalihydroxid ($\text{pH} 12-13$) wird auch das letzte Proton abgelöst und es entsteht die Dialkaliform, welche der Hydrolyse unterliegt und somit stark alkalisch reagiert. Bei andauernder Wasserbehandlung geht die Dialkaliform in die Monoalkaliform über.



Das Vorliegen verschiedener Dissoziationsstufen wird in der Literatur mehrfach durch Aufnahme potentiometrischer Titrationskurven beschrieben [Enders 1990][Vater 1992]. Chelatbildende Ionenaustauscher haben aufgrund der polaren, hydrophilen funktionellen Carbonylgruppen und des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom der IDE-Gruppe eine hohe Affinität zu H^+ -Ionen, als „Konkurrenz“ zu den Metallionen der Lösung. Die IDE-Gruppe kann als dreizähliger Ligand betrachtet werden.

Einerseits sind IDE-Ionenaustauscher durch die beiden Carboxyl-Gruppen zum Kationenaustausch fähig, andererseits können durch das Stickstoffatom Schwermetallionen komplexiert werden, so dass eine zusätzliche Stabilisierung durch den Chelateffekt erreicht wird. In ihrer Struktur entsprechen IDE-Ionenaustauscher einem halben Molekül der EDTA (Ethyldiamintetraessigsäure). Tab. 2.2.1 gibt eine aktuelle Übersicht über kommerziell hergestellte IDE-Ionenaustauscher.

Tab. 2.2.1: IDE-Ionenaustauscher verschiedener Hersteller

Name	CAS-Nr.:	Hersteller/Stadt/Land
Amberlite IRC-718	79620-28-3	ROHM and HAAS/Philadelphia/USA
Amberlite IRC-748	244203-30-3	ROHM and HAAS/Philadelphia/USA
Chelex 100	11139-85-8	BIORAD/Hercules/California
Diaion CR 20	57916-98-0	mitsubishi chemical industries/ Tokyo/Japan
Dowex A-1	9056-04-6	DOW CHEMICAL /Midland,Michigan/USA
DUOLITE ES 466	73666-75-8	ROHM and HAAS/Philadelphia/USA
Imac Syn 101	69344-91-8	AKZO-CHEMIE/Amsterdam/Niederlande
Ionac SR-5	141489-98-7	SYBRON CHEMICALS/Birmingham/USA
Ligandex I	82497-10-7	REANAL/Budapest/Ungarn
Lewatit TP 207	57285-14-0	BAYER AG/Leverkusen/Deutschland
Lewatit TP 208	126602-47-9	BAYER AG/Leverkusen/Deutschland
Purolite S-930	186397-72-8	PUROLITE INTERNATIONAL/ Philadelphia/USA
Unicellex, UR 10	63590-14-7	UNITIKA/Tokyo/Japan
Varion CH	58206-59-0	NITROKEMIA/Veszprem/Ungarn

Die Einsatzmöglichkeiten chelatbildender Ionenaustauscher sind breit gefächert. Im technischen Maßstab werden die Selektivaustauscher häufig bei der Aufbereitung von Ab- und Prozesswässern der metallver- und -bearbeitenden Industrie eingesetzt. Dort werden die Schwermetallkonzentrationen von einigen mg/L auf unter 1 mg/L gesenkt [Calmon 1981]. Beispielhaft sind hier die

- selektive Entfernung von gelösten Schwermetallen aus Abwässern und Prozesswässern [Uejima et al. 1977], [Lehmann, Klipper 2000], [Wildberger et al. 2000]
- Rückgewinnung von Wertmetallen aus galvanischen Spülwässern [Hartinger 1991]
- Anreicherung und Trennung von Schwermetallen in der Hydrometallurgie

Bei der Aufbereitung von Trinkwässern erfolgte der Ionenaustauschereinsatz vorwiegend zur Wasserenthärtung, -entsalzung und zur Herstellung von ultrareinem Wasser [Höll, Flemming 1991]. Erst im letzten Jahrzehnt wurden zahlreiche Untersuchungen zum Einsatz von IDE-Austauschern zur Schwermetallentfernung in der Trinkwasseraufbereitung durchgeführt. Es wurden vorwiegend Ni-Ionen selektiv gegen Ca-Ionen ausgetauscht und aus dem Trinkwasser – bei Erhalt der Wasserqualität – entfernt [Rahm 1994], [Rahm, Overath 1995], [Overath et al. 2002], [Stetter et al. 2006].

2.3 Bindungsmechanismen an IDE-Ionenaustauscher

Ionenaustauscher mit IDE-Ankergruppen sind nicht nur zur ionischen Bindung von Kationen über die Ladungen der Carboxylgruppen in der Lage, sondern zusätzlich zur Komplexbildung zwei- und dreiwertiger Übergangsmetallionen fähig. Komplexbildende Eigenschaften zeigen insbesondere Ionen mit Elektronen in den d- und f-Orbitalen.

Ionen mit Elektronen nur in den s- und p-Orbitalen besitzen eine geringe Neigung zur Ausbildung von Komplexen. Deshalb kommt mit Alkali- und Ammoniumionen keine Komplexbildung zustande. Sie werden nur ionogen über eine Ionenpaarbindung gebunden. Ihr Anteil ist pH-abhängig und ein ausreichender Ionenaustausch erfolgt – bedingt durch die geringe Dissoziation der funktionellen Ankergruppen – erst bei pH-Werten > 7 (vgl. 2.2). Die Stärke der Coulomb'schen Kräfte ist im Wesentlichen von der Ionenladung und den Ionenradien (kürzester Abstand zwischen Festion und solvatisiertem Gegenion) abhängig. Bei der Reaktion mit zwei- und dreiwertigen Metallionen werden zwei Grenzfälle unterschieden: Die ionogene und koordinative Bindung.

Bei der koordinativen Bindung werden die Metallionen über eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung an die im Polymer befindlichen funktionellen Gruppen gebunden. Hierbei stellen das Metallion die LEWIS-Säure (Elektronenpaarakzeptor) und die Komplexliganden die LEWIS-Basen – die allein die Bindungselektronen für die koordinative Bindung zur Verfügung stellen – dar. Besitzt ein Ligand mehrere Atome mit freien Elektronenpaaren, so kann dieses Molekül mehrfach an das Zentralatom gebunden sein. Von den Liganden mit anorganischen Donorgruppen sind diejenigen mit O-, S-, N- oder P-Donorgruppen die bedeutendsten, deren freie Elektronenpaare die Koordinationsstellen für das Kation bilden. Die Bindungsart spielt dabei keine Rolle [Lindner 1993]. Es entstehen ringförmige mehrzählige Chelatkomplexe, z. B. Oxalat, Tartrat, Ethylendiamintetraacetat (EDTA), die eine definierte räumliche Anordnung mit dem Ziel bilden, eine geringe Abstoßung der Liganden untereinander und die größtmögliche Anziehung durch das Metallion zu gewährleisten. Die geometrische Anordnung und die Bindungslängen (Abstand) der Donoratomatome des Liganden werden durch das Metallion bestimmt und ergeben für jedes Metallion spezifische Werte.

In Polymerkomplexen werden, aufgrund der eingeschränkten räumlichen Flexibilität der makromolekularen Liganden, die Metallionen meist mit den Koordinationszahlen (KZ) 4 (tetraedrisch, quadratisch-planar) und 6 (oktaedrisch) belegt. Die chelatbildenden IDE-Ankergruppen besetzen aber bei der Komplexbildung stets weniger als 6 Koordinationsstellen des Zentralatoms. Vakante Bindungsstellen werden nicht selten von Lösungsmittelmolekülen oder anderen in der Lösung enthaltenen Substanzen eingenommen. Der Grund hierfür liegt in der gegenseitigen sterischen Behinderung benachbarter funktioneller Gruppen im Makromolekül [Stetter 2004].

Die Bindung eines Liganden an ein Metallkation ändert die Eigenschaften des Liganden drastisch. Es kommt zu Konformationsänderungen des Ligandenmoleküls als Folge der Beteiligung des Liganden - Elektronenpaares an der Bindung zum Metall. Die Umwandlung eines freien zum bindenden Elektronenpaar führt zu Änderungen der Bindungslängen und Bindungswinkel. Zusätzlich übt das Metallion elektrostatische Wechselwirkungen auf das bindende Elektronenpaar des Liganden aus.

Chelatkomplexe besitzen meist hohe Komplexbildungskonstanten und haben sowohl thermodynamisch als auch kinetisch eine höhere Stabilität als Komplexe mit einzähligen Liganden. Das

System strebt ein Minimum der freien Enthalpie an, welches auf einem Anstieg der Entropie zurückgeht (Gibbs-Helmholtz-Gleichung). Die thermodynamische Stabilität beruht auf der Erhöhung des Entropieterms des Systems, da bei der Bildung von Chelatkomplexen mehr Teilchen freigesetzt werden als vor der Reaktion vorhanden waren. Das kann man anschaulich mit der Erhöhung der Teilchenzahlen – aufgrund der stufenweisen Substitution von Wassermolekülen – durch Komplexbildung erklären. Bei der Anlagerung eines Chelat-Liganden werden mehrere Wassermoleküle aus dem Aquakomplex verdrängt. Die Zahl der frei beweglichen Teilchen und damit der Entropieterm nehmen zu. Die kinetische Stabilität beruht darauf, dass bei gleicher Konzentration der Liganden die Wahrscheinlichkeit (Geschwindigkeit) zur Bildung der ersten Donor-Zentralatom-Wechselwirkung nahezu gleich groß ist. Für die zweite Koordinationsstelle ist die Wahrscheinlichkeit der Zweit-substitution für den Chelatliganden wegen der räumlichen Nähe des zweiten Donoratoms größer.

Kennzeichnend für Übergangsmetalle sind partiell gefüllte d-Orbitale – Hauptursache für ihre große Neigung zur Komplexbildung. Jedes Metall besitzt eine mit der Anzahl der d-Elektronen in Beziehung stehende bevorzugte Koordinationszahl und -geometrie. Metallkationen der 3 d-Übergangsmetalle sind meist von sechs Wassermolekülen umgeben. Sie bilden oft farbige Hexaaquakomplexe wie z. B. $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ [Rauscher et al. 1976]. Eine Auswahl physikalischer Daten für die im Rahmen dieser Arbeit relevanten Metallionen ist in Tab. 2.3.1 zusammengestellt. Die Bindung in Komplexen von Nebengruppenkationen, welche sich aus elektrostatischen und kovalenten Anteilen zusammensetzen, ist abhängig von der jeweiligen d-Elektronenkonfigurationen und der Größe des Kations sowie vom Liganden mit der Art, Anzahl und Anordnung seiner Donoratome [Langer 2005].

Komplexe sind besonders stabil, wenn das Metallion durch koordinative Bindung die Elektronenkonfiguration des folgenden Edelgases (Krypton $4s^2 4p^6$, Xenon $5s^2 5p^6$ bzw. Radon $6s^2 6p^6$) erreicht. Im Austauscher führt Komplexbildung zu Spannungen (Deformationen), die nicht alle Anordnungen zulassen und somit die Selektivität des Austauschers beeinflussen [Vater 1992].

Tab. 2.3.1: Vergleich wichtiger Eigenschaften der untersuchten Metallionen

Metallion	Oz	Periode	Ionenradien [nm]	Hydratationsradien [nm] ^{5 6}	1. Ionisierungsenergie [eV]	Endkonfiguration
Ca^{2+}	20	4	0,106	0,6	6,1	$3s^2 3p^6$
Co^{2+}	27	4	0,082	*	7,9	$3s^2 3p^6 3d^7$
Ni^{2+}	28	4	0,078	*	7,6	$3s^2 3p^6 3d^8$
Cu^{2+}	29	4	0,072	0,6	7,7	$3s^2 3p^6 3d^9$
Zn^{2+}	30	4	0,083	0,6	9,4	$3s^2 3p^6 3d^{10}$
Cd^{2+}	48	5	0,103	0,5/0,426	9,0	$4s^2 4p^6 4d^{10}$
Pb^{2+}	82	6	0,132	0,45/0,401	6,1	$5d^{10} 6s^2$

⁵ [Nightingal 1959], [Appel, Ma 2002]

⁶ * Keine Angaben in der Literatur verfügbar

In Anlehnung an die HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) von Pearson [Pearson 1968] sind nur die Cd-Ionen als weiche Säure einzuordnen, die mit den als hart geltenden IDE-Liganden nur schwache Komplexe bilden. Die übrigen Metalle stellen einen Übergangsbereich dar, weshalb man sie als „Borderline“-Ionen bezeichnet.

Interessant ist die Pseudoedelgaskonfiguration der Zn- und Cd-Ionen. Metallkationen mit **voll besetzten d-Orbitalen** wie Zn^{2+} ($3d^{10}$), Cd^{2+} ($4d^{10}$), Pb^{2+} ($5d^{10}s^2$) - auch B-Kationen genannt - stellen so genannte „Grenzfälle“ im Sinne des HSAB-Konzeptes dar, da ihre d-Orbitale für eine Bindung nicht zur Verfügung stehen. Bei ihnen spielen Ladung und Radius keine wesentliche Rolle, sie sind relativ leicht deformierbar und bilden kovalente Bindungen aus [LB 5]. Ein geringer Unterschied in den Elektronegativitäten der Bindungspartner wird zum dominierenden Faktor. Die Komplexbildungstendenz nimmt mit zunehmender Elektronegativität der Liganden ab.

Metallkationen, deren Elektronenhülle keinen Einfluss auf die Struktur des Komplexes haben, bilden mit vier Liganden meist eine tetraedrische bzw. quadratisch-planare Koordination, die auf eine (sp^3) - Hybridisierung der Bindungselektronen am Koordinationszentrum zurückzuführen ist. Das gilt für Ionen mit Pseudoedelgaskonfiguration und Übergangsmetallionen, die andere Anordnungen nicht begünstigen (Co^{2+}). Die KZ 6 ist bei den Cd-Komplexen mit Abstand die häufigste; als zweite typische KZ ist 4 zu nennen. Regulär oktaedrische bzw. tetraedrische Anordnungen werden dabei selten gebildet. Das Cd-Ion (weiche LEWIS-Säure, hohe Polarisierbarkeit) neigt in seinen Komplexen zu verzerrten Geometrien, da es als (d^{10}) - Kation keine zusätzliche Ligandenfeldstabilisierung erfährt [Johanning 1999].

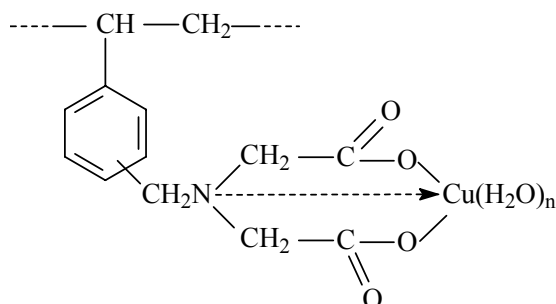
Wesentliche Einflussgrößen der Komplexbildung der Übergangsmetallkationen mit **teilweise besetzten d-Orbitalen** wie $Co^{2+}(d^7)$, $Ni^{2+}(d^8)$, $Cu^{2+}(d^9)$ sind Ladung, Größe und Ionisierungsenergie. Sie zeigen eine - durch die d-Orbitalaufspaltung im Ligandenfeld bedingte - Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE), welche bei Kationen mit vollbesetzten d-Orbitalen (z. B. Zn^{2+}) nicht auftritt. Bei elektrostatischer Bindung sind Komplexe mit Ionen höherer Wertigkeit stabiler. Die kovalente Bindungsart (Bindungselektronen liefern Liganden) wird durch niedrige Ionenladung und große Ionenradien begünstigt. Während der Ionenradius die elektrostatische Komponente bestimmt, ist die Ionisierungsenergie ein Maß für den erzielten Energiegewinn bei der Komplexbildung durch das Donorelektronenpaar.

Die (d^9)-Systeme (Cu^{2+} mit einem ungepaarten Elektron) bevorzugen in Komplexen die Koordinationszahlen 4 und 6 unter Ausbildung quadratisch-planarer und oktaedrischer Koordinationsgeometrien. Beim oktaedrischen Ligandenfeld sind die Oktaeder aufgrund des auftretenden Jahn-Teller-Effektes⁷ verzerrt und in z-Richtung gedreht. Dies führt zu einer energetisch günstigeren Orbitalstellung. Ganz allgemein hat die Ligandtopologie entscheidenden Einfluss auf die Komplexbildung mit Metallkationen. Wichtig ist, die Wechselwirkungen zwischen der polymeren Matrix und den Ankergruppen nicht zu vernachlässigen. So üben der Benzylrest, die PS-Kette, der Vernetzer und die unbesetzten Benzenkerne zusätzliche Einflüsse auf die funktionellen Gruppen aus.

⁷ Im verzerrten Oktaeder sind die axialen Liganden schwächer gebunden als die äquatorialen und weisen demnach einen größeren Bindungsabstand auf.

Da die Komplexbildung vom Größenverhältnis Ligand/Kation abhängig ist, spielen neben der Ligandtopologie die Größe der zu komplexierenden Kationen sowie die möglichen Donorstellen eine wichtige Rolle [Wichmann 2003]. Kleinere Ionen bevorzugen die Koordinationszahl 6 und bilden oktaedrische Koordinationspolyeder.

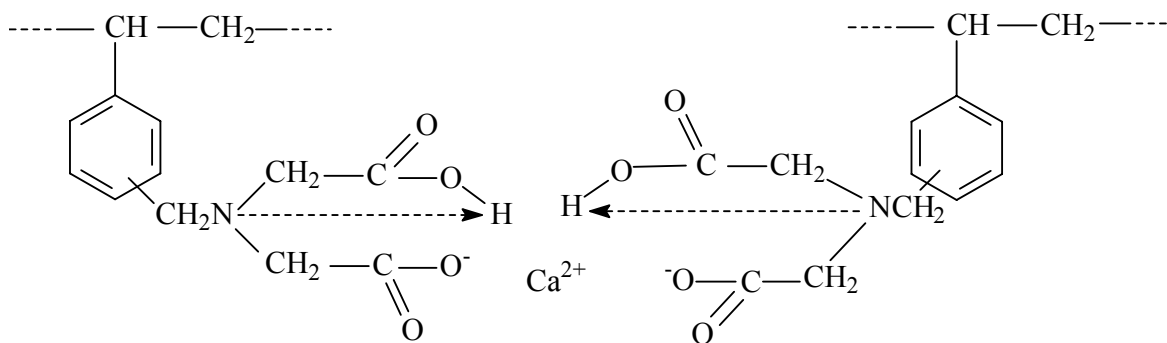
Liegt eine reine koordinative Bindung vor, so bilden diese zweiwertigen Metallionen im schwach sauren und neutralen Bereich unter Protonenabgabe mit Iminodiessigsäure ausschließlich 1:1 Komplexe, die durch ihre typische Ringstruktur gekennzeichnet und durch Säuren wieder zerlegbar sind. Bei der Säureelution im Säulenverfahren erscheint das jeweilige Metallion mit genau reproduzierbarem Dekomplexierungs-pH-Wert (DpH).



Die IDE-Ankergruppe kann als dreizähliger Ligand betrachtet werden, wobei durch den Chelateffekt eine zusätzliche Stabilisierung der Bindung erreicht wird. Bei der 1:1 Komplexbildung werden drei Koordinationsstellen des Zentralatoms besetzt. Zur Erreichung einer bevorzugten Koordinationsgeometrie können die freien Koordinationsstellen durch bewegliche Fremdliganden komplettiert werden, z. B. durch zusätzliches Wasser, wie es das obige Beispiel zeigt. Zwischen den Wassermolekülen und den Liganden wirken elektrostatische Kräfte unterschiedlicher Stärke und Reichweite in Form von Ion-Dipol- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Zusätzlich müssen die Koordination an die d-Metallionen und die Ausbildung von H-Brücken zu den Elektronenpaardonoren beachtet werden.

Zweiwertige Schwermetalle bilden mit IDE-Ionenaustauschern im schwach sauren und neutralen Bereich ausschließlich 1:1 Komplexe. Sie erfahren zwar mit steigendem pH-Wert eine Stabilitätschwächung, doch kommt es aufgrund sterischer Behinderungen nicht zur Ausbildung von 1:2 Komplexen. Die zweite IDE-Ankergruppe kann dem 1:1 Komplex nur unter Deformation (Energiezufuhr) genähert werden. Erst bei hohen pH-Werten (über 8...9) bilden sich doppelt verankerte 1:2 Komplexe, die wegen des sterischen Zwanges (Spannungscharakter vielgliedriger Ringe) relativ instabil sind [Hering 1967].

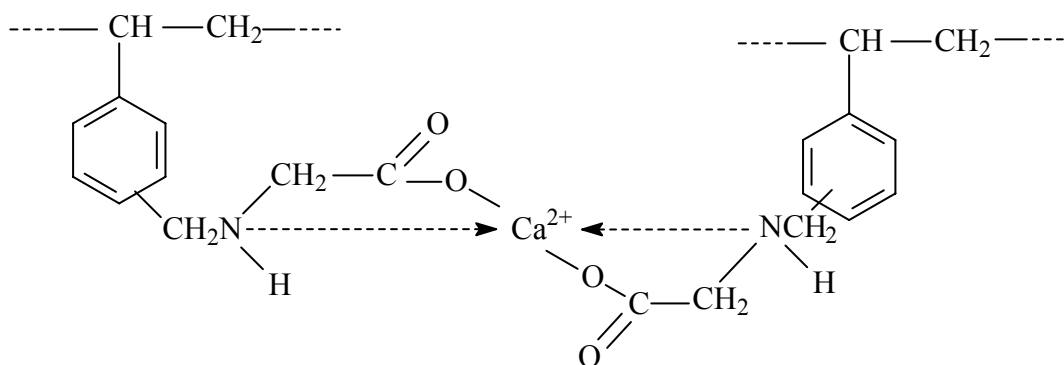
Die hohe Selektivität der IDE-Ionenaustauscher für Schwermetalle beruht darauf, dass die anderen in natürlichen Wässern vorkommenden Kationen (Alkali- und Erdalkali-Ionen) keine oder nur sehr schwache Elektronenpaarakzeptoren sind und keine oder nur Komplexe mit sehr geringer Stabilität bilden [Höll 2001]. Werden die zweiwertigen Metallionen vorwiegend ionogen gebunden, so ergibt sich ein molares Verhältnis von 1:2 (Me^{2+} /IDE-Gruppen), d. h. nur die gleichzeitige Beteiligung zweier verankerter Liganden führt zu einer stabilen Verbindung.



Diese Bindung liegt vorwiegend bei Erdalkali-Ionen vor und ist weniger stabil als 1:1 Komplexe. Sie ist nur dann existenzfähig, wenn die bei der Komplexbildung frei werdende Komplexbildungsenergie größer der Deformationsenergie ist, welche aufgewendet werden muss, um Ankergruppen und Ionenaustauschermatrix in die geometrische Anordnung zu bringen. Die Deformationsenergien werden mit zunehmendem Volumen des Zentralatoms kleiner [Hering 1967].

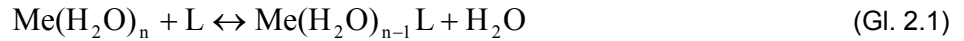
Bei der Bindung von zweiwertigen Metallionen an IDE-Gruppen sind mehr oder weniger beide Bindungsformen vorhanden. Der Anteil der jeweiligen Bindungsart hängt von der Komplexbildungstendenz der Metallionen ab. Die Bindung kann prinzipiell intramolekular oder auch intermolekular durch zwei Polymerstränge erfolgen. Die Beteiligung von mehr als zwei Polymereinheiten an der Komplexbildung ist aufgrund des sterischen Einflusses des Polymerrückgrats eher unwahrscheinlich. Je niedriger die Stabilität der gebildeten Komplexe, desto größer ist der ionogene Bindungsanteil (Salzcharakter).

Jede Aminosäureankergruppe kann als zweizähliger Ligand angesehen werden, sofern sie dissoziiert vorliegt. Sie besetzt dann bei der 1:2 Komplexbildung vier Koordinationsstellen (N-Atom der Amino-Gruppe für die koordinative Bindung und O-Atom der Carboxylgruppe für die ionische Bindung) und zeigt eine tetraedrische bzw. quadratisch-planare Koordination. Komplexe an Polymeren mit Aminosäureankergruppen sind wesentlich instabiler als an IDE-Ankergruppen. So liegt z. B. der pH des Kupfers bei 2,4 (vgl. IDE bei 1,25) [Hering 1967].



Diese weniger stabilen Komplexe bilden sich vorwiegend bei einer Probe mit niedrigem Zweitsubstitutionsgrad – Probe 1 (TK/N 1,034) – bei der nur 51,7 % der Ankergruppen funktionalisiert sind. Die funktionellen Gruppen liegen hier zu einem sehr großen Anteil als Aminoessigsäure vor.

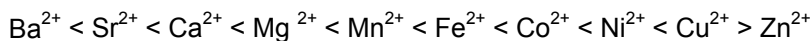
Als Maß für die Komplexstabilität sind die Stabilitätskonstanten (β_n) der Komplexbildungsreaktionen gemäß der allgemeinen Gleichungen 2.1 und 2.2 für wässrige Lösungen in Standardwerken tabelliert. Die Konstanten werden mit zunehmender Zahl der Liganden infolge von statischen, elektrostatischen und sterischen Wechselwirkungen kleiner.



$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n = \frac{[\text{MeL}_n]}{[\text{Me}] \cdot [\text{L}]^n} \quad (\text{Gl. 2.2})$$

Die Stabilität der Komplexe steigt im Allgemeinen mit dem pH-Wert, was auf die stärkere Dissoziation der funktionellen Gruppen zurückzuführen ist. Der Anstieg der Komplexstabilität mit steigendem pH-Wert wird durch die Ausfällung von Metallhydroxiden begrenzt [Schinner, Sonnleitner 1997].

Die Trennung der Metallionen geht um so leichter, je stärker sich die betreffenden Kationen im Selektivitätsverhalten unterscheiden. Die Irving-Williams-Reihe [Irving, Williams 1948] stellt eine gute Möglichkeit dar, die Komplexstabilitäten zweiwertiger Ionen der ersten Übergangsmetallreihe abzuschätzen.



Sie beschreibt die Tendenzen für Reaktionen aus Hexaaquakomplexen zweiwertiger Ionen in high-spin-Konfiguration. Als Gründe für das Auftreten dieser Reihenfolge ist neben dem abnehmenden Ionenradius der Beitrag der Orbitalstabilisierungsenergie von entscheidender Bedeutung. Er steht für den Beitrag, der bei der Komplexbildung des oktaedrischen Komplexes gewonnen wird und ist abhängig von der Ligandenfeldaufspaltung [Sigel, Mc Cormick 1970].

Bedingt durch die funktionellen Gruppen zeigen chelatbildende Ionenaustauscher zusätzlich zu den ionogenen und koordinativen Bindungen für Kationen auch Anionenaustauschereigenschaften, speziell gegenüber Anionen sehr starker Säuren (ClO_4^- , I^- , IO_3^- ; IO_4^- , CrO_4^{2-}). In der Praxis spielen die Chlorokomplexe eine besondere Rolle [Hering 1967].

2.4 Dekomplexierungs-pH-Werte

Der Dekomplexierungs-pH-Wert (DpH) ist der pH-Wert, bei dem das betreffende Metallion gerade wieder vom Ionenaustauscher desorbiert wird. Aufgrund der unterschiedlichen Komplexbildungstendenzen der einzelnen Metalle ist der DpH eine charakteristische und reproduzierbare Größe für jedes Metall und darf beim Beladungsvorgang nicht unterschritten werden. Das Maximum der Aufnahmekapazität wird für ein bestimmtes Metall erst ab einem Zulauf-pH-Wert von 2 Einheiten über dem jeweiligen DpH und höher erreicht. Bei einem Zulauf-pH-Wert von ca. 0,5 – 1 Einheiten über dem jeweiligen DpH ist nur eine eingeschränkte Aufnahme möglich. Die Kenntnis der DpH-Werte ist für die Trennung von Metallgemischen von praktischer Bedeutung (Tab. 2.4.1).

Tab. 2.4.1: Dekomplexierungs-pH-Werte ausgewählter Metallionen [Bayer 2002]

Element	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Co ²⁺	Cd ²⁺	Ca ²⁺
DpH-Wert	1,00	1,80	2,10	2,50	2,55	2,80	4,40

2.5 Einsatzformen des IDE-Ionenaustauschers

Je nach Bedarf müssen zur selektiven Bindung eines Großteils der umweltrelevanten Metallionen die IDE-Ionenaustauscher vor Gebrauch mit Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumionen vorbeladen, d. h. konditioniert werden.

Die jeweilige Lieferform (meist Di-Na-Form) wird zuerst mit Säure regeneriert und somit in die Wasserstoff-Form (H-Form) überführt. Die Anwendung der reinen H-Form beschränkt sich vorwiegend auf die Bindung von Kupferionen. Sie ist Ausgangspunkt für alle weiteren Einsatzformen.

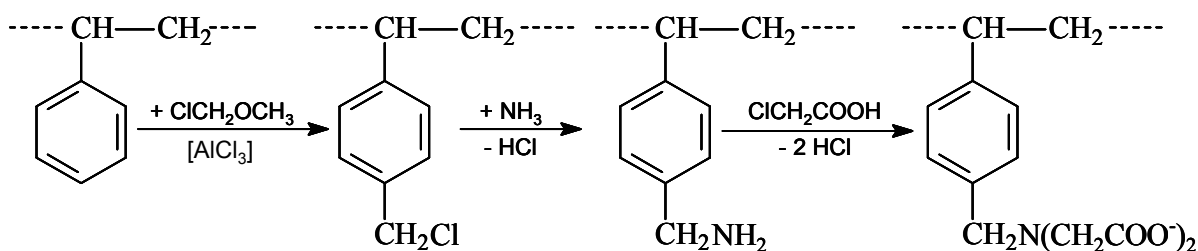
Eine partiell beladene Mono-Na-Form (50 % der Totalkapazität (TK) mit Na⁺-Ionen belegt) wird vorzugsweise bei Ca²⁺/Mg²⁺-armen Zulaufösungen, z. B. bei NaOH-neutralisierten Abwässern eingesetzt.

Die Di-Na-Form (100 % der TK mit Na⁺-Ionen belegt) wird zur Reinigung kalkneutralisierter Abwässer verwendet. Bereits beim Waschen des Ionenaustauschers mit Wasser hydrolysiert die Di-Natrium-Form. Der Filterablauf ist zu Beginn der Versuchslaufzeit aufgrund der hydrolysierenden Natriumionen stark alkalisch (pH>10), so dass ein Waschvorgang bis zur Alkalifreiheit des Ablaufes problematisch ist. Sie wird deshalb meist verwendet, wenn bei einem pH-Wert über 8,5 gearbeitet werden soll.

Oft enthalten in der Praxis zu behandelnde Wässer bzw. Abwässer eine Vielzahl von Salzen, deren Ionen am Ionenaustauscher mit um die verfügbaren Austauschplätze konkurrieren. Deshalb wird für kalkneutralisierte Abwässer sowie bei der Grundwassersanierung ebenfalls die Ca-Form (100 % der TK mit Ca²⁺-Ionen belegt) eingesetzt. Der Filterablauf ist im gesamten Laufzeitbereich neutral.

2.6 Synthese von IDE-Ionenaustauschern

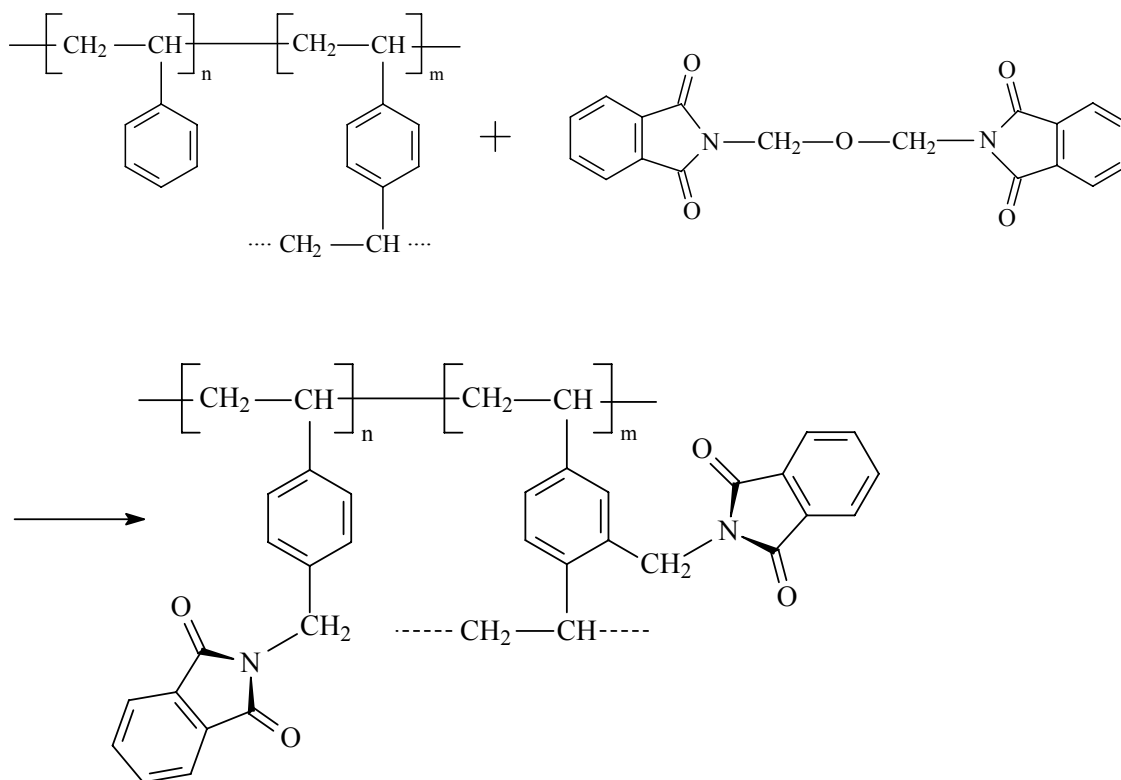
Für die Synthese von chelatbildenden IDE-Ionenaustauschern sind aus der Literatur mehrere Synthesewege bekannt, die alle als Matrix ein inertes, vernetztes Polystyren-Grundgerüst enthalten. Zur Funktionalisierung wird in der Literatur meist die Chlormethylierung mittels Chlordimethylether beschrieben. Nach Pepper und Hale werden durch Aminierung mit Ammoniak und anschließender Carboxymylierung der Aminogruppen mit Chloressigsäure die funktionellen IDE-Gruppen eingefügt [Pepper, Hale 1954].



Einen ausführlichen Überblick hierzu gibt Hering in seinem Standardwerk [Hering 1967].

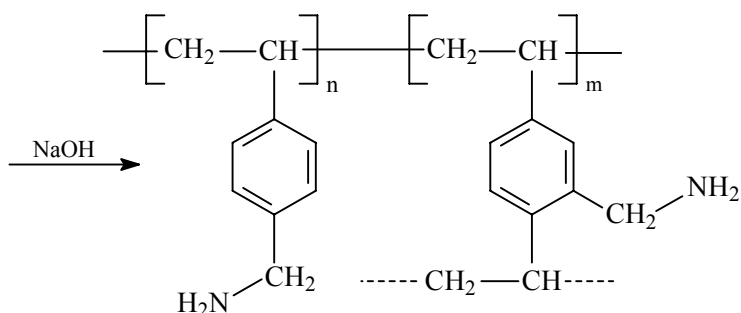
Im Rahmen dieser Arbeit wurden monodisperse Perlpolymerisate auf Styren-Divinylbenzen Basis mit einer Vernetzung von 6 % Divinylbenzen (DVB) eingesetzt. Dieses Polymerisat wurde mit Phthalimid-derivaten amidomethyliert und mit Natronlauge zu aminomethyliertem Perlpolymerisat verseift.

Vorteil dieser Synthese ist, dass die durch Hering für die Chlormethylierung beschriebenen Quervernetzungen und Nebenankergruppen nicht auftreten.

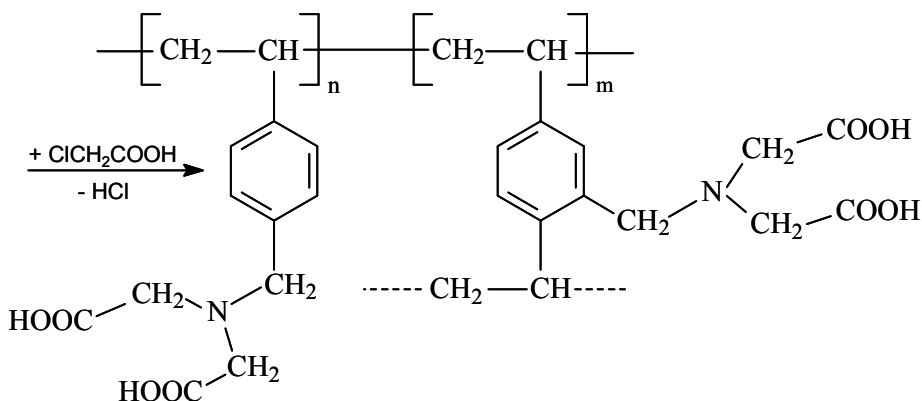


Es erfolgte eine Substitution von H-Atomen der aromatischen Kerne der im Polymeren eingebauten Styren- und Divinylbenzenmonomeren, wobei maximal 5 H-Atome am Kern des Styren und 4 H-Atome am Kern des Divinylbenzen zu unendlichen Zahl von Monomeren zur Verfügung stehen. Die bereits

am Phenylring befindlichen Substituenten dirigieren die Substitution der H-Atome durch die Aminomethyl-Gruppen in p- und o-Stellung. Durch IR-Untersuchungen wurde festgestellt, dass die o-Position jedoch selten auftritt. Der aromatische Benzenkern setzt durch Elektronenentzug die Basizität des Stickstoffs herab und fördert damit die Ablösung und Aminierung.



Dieses aminomethylierte Perlpolymerisat diente als Ausgangsstoff zur Herstellung unterschiedlich substituierter Proben. Damit haben alle Proben eine einheitliche Erstsitution. Die Charakterisierung dieses Eduktes wurde durch CHN-Elementaranalyse vorgenommen. Im Mittel wurde ein Substitutionsgrad von 1,15 erreicht, d. h. es wurden 1,15 H-Atome durch $\text{CH}_2\text{-NH}_2$ -Gruppen ersetzt. Durch stufenweise Umsetzung mit Chloressigsäure wurden die chelatbildenden Ankergruppen erzeugt. Für die experimentellen Untersuchungen wurden 6 Labormuster vom Typ TP 207 mit differenziertem Substitutionsgrad hergestellt. Ausgehend von einer konstanten Menge an aminomethyliertem Perlpolymerisat (einheitlicher Erstsitution) wurde die Einsatzmenge an Chloressigsäure schrittweise erhöht. Aus dem Verhältnis der Totalkapazität (TK) und dem Gesamtstickstoffgehalt (N) lassen sich Aussagen über den Substitutionsgrad machen. Durch Wahl der Synthesebedingungen wurde das TK/N-Verhältnis zwischen 1 und 2 variiert.



Ein TK/N-Verhältnis von 1 bedeutet, dass nur ein Proton der NH_2 -Gruppe gegen eine funktionelle Gruppe substituiert wurde und Aminoessigsäure vorliegt. Beim TK/N-Verhältnis 2 sind beide Protonen ausgetauscht und es entsteht Iminodiessigsäure.

2.7 Lewatit TP 207

Im Rahmen dieser Arbeit wurde als Vergleichssubstanz der käuflich erworbene Ionenaustauscher TP 207 eingesetzt. Lewatit TP 207, CAS-Nr. 57285-14-0, ist ein schwach saurer, makroporöser, metallspezifischer Ionenaustauscher der Bayer AG Leverkusen⁸. Dieser wird auf Basis von Styren-Divinylbenzen-Copolymerisaten mit einer Vernetzung von 8 % DVB hergestellt und enthält Iminodiessigsäure (IDE) als funktionelle Gruppen. Die Auslieferung erfolgt in der Di-Na-Form. Die Produktdaten des Herstellers des verwendeten TP 207 sind in Tab. 2.7.1 dokumentiert.

Vor Versuchsbeginn wurde das Vergleichsmaterial zunächst einem mehrmaligen Beladungswechsel mit H- und Na-Ionen unterzogen, um die durch den Herstellungsprozess entstandenen Verunreinigungen zu entfernen. Vor dem ersten Beladungszyklus erfolgte die Konditionierung gemäß Kapitel 3.1.2 in die Ca-Form.

Tab. 2.7.1: Produktdaten Lewatit TP 207 [Bayer 2002]

Hersteller	Bayer AG Leverkusen
Probetyp	Schwach saurer, chelatbildender Kationenaustauscher
Matrix	Vernetztes, makroporöses Polystyren
Funktionelle Gruppe	Iminodiessigsäure
Lieferform	Dinatriumform
Dichte [g/cm ³]	1,17
Korngrößenbereich > 90 % [mm]	0,4 – 1,25
Effektive Korngröße [mm]	0,55 (± 0,05)
Wassergehalt [%]	53 – 58
pH-Arbeitsbereich	1,5 – 9
Totale Kapazität [eq/L]	2,2 (H-Form)
Volumenänderung Na ⁺ → H ⁺ max. [%]	- 35
Beständigkeit im pH-Bereich	0 - 14
Regeneration	HCl, H ₂ SO ₄ , HNO ₃

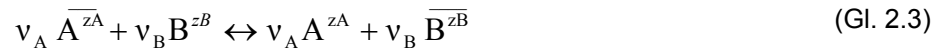
Die Schwermetalle werden in Form ihrer Kationen - vorzugsweise im schwach sauren bis schwach alkalischen Milieu - vom Ionenaustauscher TP 207 gebunden. Die chemischen Eigenschaften der Ankergruppen und der Gegenionen haben zur Folge, dass die verschiedenen Ionen unterschiedlich gut sorbiert werden. Die Bindung der Schwermetall-Ionen aus neutralen Wässern verläuft entsprechend der nachstehend aufgeführten Selektivitätsreihenfolge [Bayer 2002]:

Kupfer > Vanadium > Uran > Blei > Nickel > Zink > Kobalt > Cadmium > Eisen(II) > Beryllium > Mangan > Calcium > Magnesium > Strontium > Barium > Natrium

⁸ Im September 2004 wurden die Polymeraktivitäten auf die Lanxess Deutschland GmbH übertragen

2.8 Gleichgewichte

Überlässt man eine beliebige Ionenaustauschreaktion sich selbst, so stellt sich nach einer bestimmten Zeit ein Gleichgewichtszustand (GGW) ein.



(Überstrichene Größen sind austauschaktiver Bestandteil am Ionenaustauscher)

In Kontakt mit einer Elektrolytlösung, die andere Gegenionen als der Austauscher selbst enthält, gibt der Ionenaustauscher einen Teil seiner ursprünglichen Gegenionen ab und nimmt eine äquivalente Menge Ionen aus der Lösung auf. Daneben kommt es zur Aufnahme von Lösungsmittel, was zur Quellung des Ionenaustauschers führt. Im GGW-Zustand liegen die beiden konkurrierenden Kationen in beiden Phasen (Lösung und Ionenaustauscher) entsprechend ihrer Affinitäten nebeneinander vor. Der Ionenaustausch ist immer stöchiometrisch, elektroneutral und reversibel, was den entscheidenden Unterschied zur Adsorption ausmacht. Die Adsorption ist durch die Wechselwirkungen eines gelösten Stoffes mit einem festen Stoff vorwiegend durch physikalische Kräfte (van der Waals) charakterisiert. Oft liegen jedoch Adsorption und Ionenaustausch gemeinsam vor. Zur Charakterisierung dieses Austauschgleichgewichtes können verschiedene Kenngrößen verwendet werden. Die Lage des GGW einer Reaktion lässt sich durch formale Anwendung des Massenwirkungsgesetzes in Form der thermodynamischen GGW-Konstanten formulieren. Da Aktivitätskoeffizienten schwer zugänglich sind, verwendet man meist Selektivitätskoeffizienten. Der Selektivitätskoeffizient K beschreibt die Fähigkeit eines Ionenaustauschers, unter sonst gleichen Bedingungen, bestimmte Ionen gegenüber anderen bevorzugt aus der Lösung zu entfernen. Als Selektivität wird die auswählende Wirkung eines Austauschers bezeichnet, die auf den Aufbau des Ionenaustauschers im Allgemeinen und die Art und Konzentration aller Ionen in der Lösung zurückzuführen ist [Dorfner 1970]. Von großer Bedeutung für die Selektivität ist der Vernetzungsgrad des Polymers. Weiterhin spielen die Stärke der Wechselwirkungen zwischen Fest- und Gegenion eine Rolle. Liegen mehrere Ionen vor, so wird die Ionenart bevorzugt ausgetauscht, deren Selektivitätskoeffizient am größten ist. Im Gegensatz zur thermodynamischen Konstante ist der Selektivitätskoeffizient durch Konzentrationen oder Äquivalentanteile der Ionen in beiden Phasen definiert, d. h. er gilt nur für konstante äußere Bedingungen.

$$K_{A/B} = \frac{[c_A^{zA}]^{vA} \cdot [\overline{c_B^{zB}}]^{vB}}{[\overline{c_A^{zA}}]^{vA} \cdot [c_B^{zB}]^{vB}} \quad (\text{Gl. 2.4})$$

Bei chelatbildenden Austauschern ist zwischen Selektivität und Spezifität zu unterscheiden. Die bevorzugte Aufnahme bestimmter Ionen infolge der Spezifität beruht auf der chemischen Struktur der Ankergruppen, welche mit bestimmten Gegenionen besonders stabile Komplexe bilden. Die Bindungsenergien sind deshalb bei chelatbildenden Austauschern im Bereich von 60 - 100 kJ/mol, während sie bei gewöhnlichen Austauschern bei 8 - 12 kJ/mol liegen [Dorfner 1970].

Eine weitere wichtige Kenngröße ist die Verteilungsgewichtskonstante K_d in [mL/g], die durch das Konzentrationsverhältnis eines Ions zwischen Austauscher- und Lösungsphase im GGW beschrieben wird. Sie dient als Maß für die Verarmung oder Anreicherung eines Stoffes am Sorbenten.

Der Wert soll bei Anreicherung eines Ions möglichst hoch sein ($K_d > 1000$) [Knittel 1979].

$$K_{d,A} = \frac{[c_A^-]}{[c_A]} \quad (\text{Gl. 2.5})$$

Meist ist ein Abtrennen eines bestimmten Ions von anderen Ionen der Lösung das Ziel. Zur Ermittlung der Wirksamkeit des Ionenaustauschers wird dann der Trennfaktor α benutzt. Er ist als Quotient der Verteilungsverhältnisse definiert und unterscheidet sich vom Selektivitätskoeffizienten K dadurch, dass die Ionenwertigkeiten nicht exponentiell eingehen.

$$\alpha_{A/B} = \frac{K_{d,B}}{K_{d,A}} \quad (\text{Gl. 2.6})$$

Um die Aufnahmefähigkeit (Kapazität) der einzelnen Ionenaustauscher darzustellen, trägt man die Beladung des Austauschers q_{eq} gegen die Ionenkonzentration der Lösung im GGW c_{eq} auf. So erhält man Sättigungskurven, deren Sättigungswerte der maximalen Beladung q_{max} . (Kapazität) der Ionenaustauscher entsprechen. Es wird davon ausgegangen, dass die aus der Lösung entfernte Menge stets der am Ionenaustauscher angereicherten Menge entspricht. Bei bekanntem Volumen V , unter der Annahme, dass das Volumen der flüssigen Phase konstant ist und definierter Anfangskonzentration c_0 , kann sie über die Massenbilanz hergeleitet und indirekt über die Bestimmung der GGW-Konzentration der flüssigen Phase ermittelt werden:

$$V(c_0 - c_i) = m(q_i - q_0) \quad (\text{Gl. 2.7})$$

Unter der Voraussetzung, dass zu Beginn die unbeladene Probe $q_0 = 0$ ist, ergibt sich für die GGW - Beladung q_{eq} :

$$q_{\text{eq}} = \frac{(c_0 - c_{\text{eq}})}{m} \cdot V \quad (\text{Gl. 2.8})$$

Parallel dazu kann die Beladung direkt aus den Ergebnissen der Eluate ermittelt werden. Zur grafischen Darstellung der Abhängigkeit der GGW-Beladung von der GGW-Konzentration sind Austauschisothermen geeignet, $q_{\text{eq}} = f(c_{\text{eq}}$ bzw. $p_{\text{eq}})_T$. Es existieren verschiedene Modellvorstellungen zur mathematischen Beschreibung.

2.9 Austausch – Isothermen

Die Anreicherung eines Stoffes an der Grenzfläche einer benachbarten Phase wird allgemein als Sorption bezeichnet. Findet die Anreicherung ausschließlich an der Oberfläche statt, so spricht man von Adsorption. Der Sorptionsprozess ist ein physikalisch-chemisches Trennverfahren, bei dem die zu sorbierende Stoffe (Adsorptiv) der Gas- oder Flüssigphase entsprechend Abb. 2.9.1 an der Oberfläche einer festen Phase (Adsorbens) angelagert werden. Dabei stellt sich ein thermodynamisches GGW zwischen Adsorpt (Adsorptiv im angelagerten Zustand) und Adsorptiv ein. Das Ausmaß der Adsorption eines Adsorptivs durch ein Adsorbens hängt von den Eigenschaften der beteiligten Substanzen, der Konzentration der Lösung und der Temperatur ab. Die Geschwindigkeit mit der sich das GGW einstellt wird durch mehrere Transportwiderstände bestimmt.

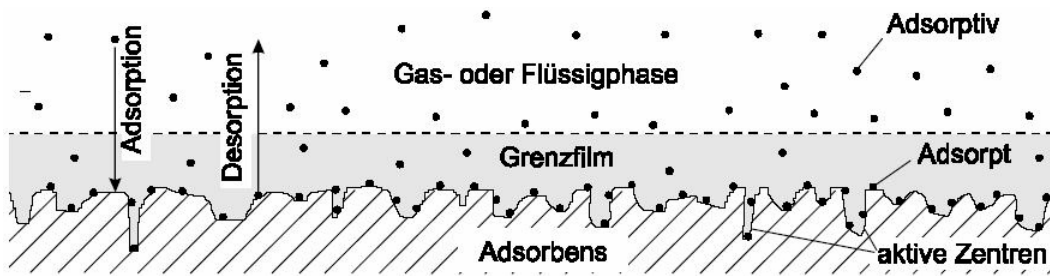


Abb. 2.9.1: Prinzip der Adsorption [Kienzle, Bäder 1980]

Die Beziehung zwischen der an der Oberfläche adsorbierten Menge und der freien Adsorptivkonzentration wird Adsorptionsisotherme genannt [Dörfler 1994]. Die Adsorptionsgeschwindigkeit v_a ist proportional der Anzahl der unbesetzten aktiven Stellen ($q_{\max} - q_i$) und der Konzentration c_i :

$$v_a = k_a \cdot c_i \cdot (q_{\max} - q_i) \quad (\text{Gl. 2.9})$$

Die Desorptionsgeschwindigkeit v_{des} ist proportional der Anzahl der besetzten aktiven Plätze q_i :

$$v_{des} = k_{des} \cdot q_i \quad (\text{Gl. 2.10})$$

Es gibt eine Vielzahl verschiedener Modellvorstellungen zur mathematischen Beschreibung der Adsorption, die entweder empirischer Natur sind oder ihren Ursprung in theoretischen Modellvorstellungen haben. Darüber hinaus unterscheiden sich die Ansätze hinsichtlich der Anwendbarkeit auf Einstoff- oder Mehrstoffgemische [Eltner 1998]. Von zahlreichen in der Literatur erwähnten Modellen, sind die bekanntesten die von Langmuir und Freundlich. Diese haben sich in der Praxis bewährt und beschreiben den Verlauf der Adsorptionsisothermen mit guter Genauigkeit.

2.9.1 Langmuir - Isotherme

Zur mathematischen Beschreibung der Austauschisothermen verdient die von Langmuir aufgestellte Gleichung für eine Adsorptionsisotherme besondere Aufmerksamkeit, da hier zahlreiche experimentelle Werte in erster Näherung richtig beschrieben werden können. Das von Langmuir entwickelte Sorptionsmodell wurde ursprünglich für die Adsorption von Gasen an festen Oberflächen hergeleitet und geht von folgenden vier Annahmen aus [Langmuir 1918]:

- Adsorption nur bis zur monomolekularen Bedeckung
- besetzbare Plätze sind energetisch gleichwertig
- zwischen Adsorptmolekülen bestehen keine Wechselwirkungen
- im GGW sind Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit gleich ($v_a = v_{des}$):

$$k_a \cdot c_{eq} (q_{\max} - q_{eq}) = k_{des} \cdot q_{eq} \quad (\text{Gl. 2.11})$$

Nach Langmuir wird mit steigender Adsorptivkonzentration eine maximale Beladung der Adsorbensoberflächen erreicht. Die Parameter q_{\max} und K bezeichnen die maximale Beladungskapazität des Adsorbens bei Annahme einer monomolekularen Bedeckung (q_{\max}) und die Affinität von Adsorbens und Adsorptiv (K) unter den gegebenen Versuchsbedingungen [Bathen, Breitbach 2001] [Wilke 2001].

Die mathematische Formulierung der Abhängigkeit von der GGW-Beladung und –konzentration lautet:

$$q_{\text{eq}} = \frac{k_a \cdot c_{\text{eq}} \cdot q_{\text{max}}}{k_{\text{des}} + k_a \cdot c_{\text{eq}}} \quad (\text{Gl. 2.12})$$

Die Ermittlung der systemabhängigen Konstanten q_{max} und K^9 erfolgt durch grafische Auswertung der Messdaten der linearisierten Form (Gl. 2.13).

$$\frac{c_{\text{eq}}}{q_{\text{eq}}} = \frac{1}{K \cdot q_{\text{max}}} + \frac{1}{q_{\text{max}}} \cdot c_{\text{eq}} \quad (\text{Gl. 2.13})$$

So können die Langmuir-Parameter aus der Steigung ($1/q_{\text{max}}$) und aus dem Ordinatenabschnitt ($1/K \cdot q_{\text{max}}$) bei $c_{\text{eq}} = 0$ ermittelt werden. In einigen Veröffentlichungen wird die Langmuir-Beziehung in anderer Form unter Verwendung der Langmuir-Konstante b genutzt. Beide Gleichungen sind durch $b = 1/K$ bzw. $b = k_{\text{des}}/k_a$ ineinander überführbar [Kley 1999]. Vorteil der ausgewählten Modellvorstellung nach Langmuir ist die Tatsache, dass in der Berechnung eine maximale Beladung der monomolekularen Bedeckung der Oberfläche berücksichtigt wird und die Abschätzung für weite Konzentrationsbereiche gültig ist.

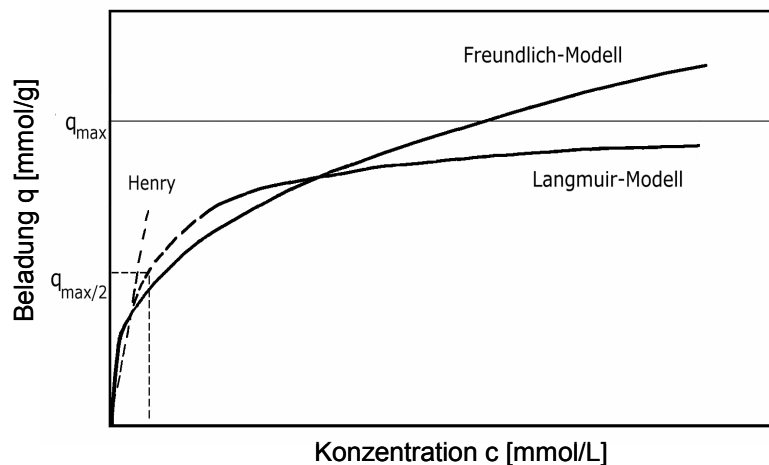


Abb. 2.9.2: Isothermendarstellung nach Modellen von Langmuir und Freundlich [Wilke 2001]

Obwohl das Langmuir-Modell auf einer definierten Anzahl von Bindungsplätzen des Adsorbens basiert und häufig Überlagerungen unterschiedlicher Bindungsmechanismen vorliegen (Adsorption, Ionenaustausch, Komplexbildung, Chelatbildung), beschreibt das Modell diesen komplexen Vorgang meist mit hoher Genauigkeit. Im Grenzfall sehr kleiner Konzentrationen geht die Langmuir-Isotherme in eine Lineare über (Henry-Bereich), hier ist die Beladung linear abhängig von der Konzentration c_{eq} . Im Bereich hoher Konzentrationen steigt sie langsamer an bis sie einen Sättigungswert erreicht. Die Isotherme zeigt dann eine waagerechte Isothermenform (Abb. 2.9.2). Je mehr energetisch günstige Stellen besetzt sind, desto geringer wird die Wahrscheinlichkeit, dass eine weitere Adsorption

⁹ Definitionsgemäß ist die Konstante $K = k_a/k_{\text{des}}$

stattfindet. Nach Absättigung aller verfügbaren Bindungsstellen des Adsorbens lässt sich die Beladung nicht weiter steigern. Die Beladung hängt nicht mehr von der GGW-Konzentration der Lösung ab. Man spricht dann von einer horizontalen oder indifferenten Isothermengleichung [Sontheimer et al. 1985].

2.9.2 Freundlich – Isotherme

Die Langmuir-Isotherme geht von einer monomolekularen Bedeckung aus, die in der Praxis jedoch selten auftritt. Das von Freundlich empirisch entwickelte Modell (Gl. 2.14) enthält eine Potenzfunktion zur Beschreibung der Isothermen, darin ist k_F die Freundlich-Konstante und n_F der Freundlich Exponent. Das Freundlich-Modell geht von der Annahme aus, dass die Adsorptionsenergie nicht gleich groß ist. Zu Beginn der Beladung, wo noch viele freie Plätze vorhanden sind, ist die Adsorptionsenergie hoch. Je mehr Plätze bereits besetzt sind, umso kleiner wird sie.

$$q_i = k_F \cdot c_{eq}^{n_F} \quad (\text{Gl. 2.14})$$

Durch Logarithmieren kann die allgemeine Freundlich-Gleichung (Gl. 2.14) in eine Geradengleichung umgeformt werden (Gl. 2.15).

$$\log q_i = \log k_F + n_F \cdot \log c_{eq} \quad (\text{Gl. 2.15})$$

Im Gegensatz zum Langmuir-Modell ergibt sich bei hohen GGW-Konzentrationen keine maximale Beladung. Durch grafische Auswertung können die Freundlich-Parameter n_F und k_F bestimmt werden.

2.9.3 BET-Isotherme

Neben den bisher vorgestellten Isothermen, die eine monomolekulare Adsorption beschreiben, entwickelten **Brunauer**, **Emmett** und **Teller** die BET-Theorie [Rouquerol et al. 1999]. Diese berücksichtigt die Möglichkeit der Mehrfachbedeckung, wobei für jede einzelne Schicht eine ideal lokalisierte Monoschichtadsorption nach Langmuir vorausgesetzt wird.

Für die Ausbildung mehrerer Adsorbatschichten und den Übergang zur Kapillarkondensation sind van-der-Waals-Kräfte verantwortlich, die durch hohe Gasdrücke und tiefe Temperaturen begünstigt werden. Bei der BET-Isotherme erfolgt keine Sättigung. In ihrem Verlauf bis zum Wendepunkt entspricht sie der Langmuir-Isotherme. Molekularer Stickstoff kann unter den Bedingungen niedriger Temperaturen und niedriger Drücke mit den meisten Feststoffen nicht chemisch reagieren. Er lagert sich reversibel, in Abhängigkeit vom vorherrschenden Gasdruck, an der Feststoffoberfläche an. Deshalb wird Stickstoff zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche und der Verteilung der Porengrößen verwendet.

Als Adsorptions-Isotherme ist die adsorbierte Gasmenge n_a (z.B. N_2) als Ordinate in mol/g gegen den jeweiligen Relativdruck p/p_0 als Abzisse aufgetragen ($p_0 = 101,32$ kPa, Sättigungsdampfdruck des N_2 bei 77 K) [Klank 2005].

Die Auswertung nach BET basiert auf der ISO 9277 (DIN 66131). Sie wird zur Berechnung der Adsorbat-Monoschichtkapazität und der spezifischen Oberfläche bei der Stickstoffsorption angewandt. Die Monoschichtkapazität n_m ist aus der BET-Gleichung (2.16) zu berechnen.

$$\frac{p/p_0}{n_a[1-(p/p_0)]} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (\text{Gl. 2.16})$$

Durch lineare Darstellung der BET-Isothermen (Abb. 2.9.3, Gl. 2.16) im Bereich der Relativdrücke $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,3$ lassen sich der BET-Kennwert C sowie die Gasmenge einer monomolekularen Gasschicht n_m bestimmen.

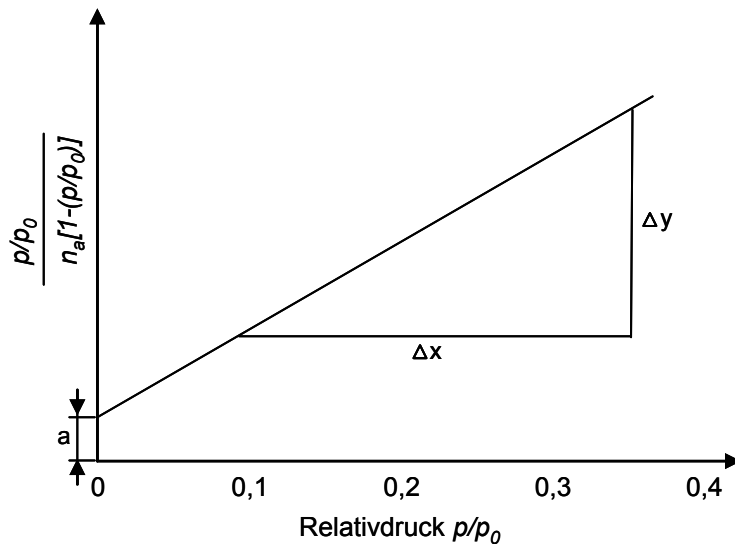


Abb. 2.9.3: BET-Diagramm [ISO 9277]

Die Steigung b und der Ordinatenschnittpunkt a lassen sich grafisch oder durch lineare Regression ermitteln. Daraus errechnen sich die Monoschichtkapazität n_m und der BET-Kennwert C (Gl. 2.17).

$$n_m = \frac{1}{a+b} \quad \text{und} \quad C = \frac{b}{a} + 1 \quad (\text{Gl. 2.17})$$

Die auf die entgaste Probenmasse bezogene spezifische Oberfläche a_s in $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ berechnet sich nach Gleichung 2.18 aus der Monoschichtkapazität n_m multipliziert mit der Avogadrokonstante L ($6,022 \cdot 10^{23}$) und dem Flächenbedarf eines Adsorbatmoleküls a_m (a_m für $\text{N}_2 = 0,162 \text{ nm}^2$).

$$a_s = n_m \cdot a_m \cdot L = 9,76 \cdot 10^4 \cdot n_m \quad (\text{Gl. 2.18})$$

3 Experimenteller Teil – Material und Methoden

3.1 Ausgangsmaterialien

In der vorliegenden Arbeit wurden für die experimentellen Untersuchungen speziell substituierte, monodisperse IDE-Ionenaustauscher mit einem Substitutionsgrad ($TK/N \equiv$ Substitutionsgrad) zwischen 1 und 2 verwendet. Bei der niedrig substituierten Probe 1 ($TK/N = 1,034$) wurde nur ein Proton der NH_2 -Gruppe gegen eine funktionelle Gruppe substituiert und es liegt vorwiegend Aminoessigsäure vor. Die am höchsten substituierte Probe 2 verfügt bei einem TK/N -Verhältnis von 1,857 über einen hohen Anteil an Iminodiessigsäure. Beim TK/N -Verhältnis 2 sind beide Protonen komplett ausgetauscht und es existiert reine Iminodiessigsäure. Der Vernetzungsgrad aller synthetisierten Proben liegt konstant bei 6 % Divinylbenzen (DVB). Als Vergleichsprobe wurde der kommerziell hergestellte Ionenaustauscher TP 207 (Partie-Nr. H0046) verwendet. Sein Vernetzungsgrad liegt bei 8 % DVB (Beispielberechnung im Anhang A4).

3.1.1 Durchführung der Kapazitätsbestimmung

Die Totalkapazität (TK) wurde in Anlehnung an die DIN 54403 nach einer Standardmethode der Bayer AG für schwachsaure Kationenaustauscher bestimmt [Bayer 1993]. Dazu wurden 100 mL eingerüttelter Austauscher in einer Säule mit 750 mL 3 % HCl regeneriert. Anschließend erfolgt das Nachwaschen mit Reinstwasser (VE-Wasser) bis zum neutralen und chloridfreien Ablauf und die Messung des Austauschervolumens (V_{H-Form}). 50 mL des regenerierten Tauschers wurden mit Natronlauge $c(NaOH) = 0,1$ mol/L im Durchlauf mit einer Geschwindigkeit von 3 mL/min beaufschlagt. Der Ablauf wurde in je 250 mL Maßkolben aufgefangen und gegen Methylorange (0,1 % in Ethanol) mit Salzsäure $c(HCl) = 1$ mol/L titriert. Es wurde solange titriert, bis 250 mL Ablauf einen Verbrauch von 24,5 mL – 25 mL an HCl aufwies. Nach Beendigung der Titration wurde das Volumen $V_{Na-Form}$ gemessen und die Totalkapazität berechnet.

3.1.2 Konditionierung der Ionenaustauscher

Vor dem ersten Einsatz zur selektiven Bindung des Großteils der umweltrelevanten Metallionen müssen die Ionenaustauscher eingefahren werden, um produktionsbedingte Verunreinigungen zu entfernen. Sie müssen anschließend mit Alkali-, Ammonium- oder Erdalkali-Ionen zumindest partiell vorbeladen werden. Die von der Bayer AG bereitgestellten Proben wurden über Nacht mit VE-Wasser versetzt. Zur Selektion der verwendeten 0,4 mm – 0,8 mm Fraktion erfolgte eine manuelle Nasssiebung. Anschließend wurden die Proben konditioniert.

• Siebanalyse

In Anlehnung an die DIN 18123 wurde die Korngrößenverteilung zwischen 0,063 mm und 2,0 mm durch manuelle Nasssiebung ermittelt. Es wurden jeweils 250 mL Ionenaustauscher der Lieferform in einen Meßzylinder eingerüttelt und portionsweise auf die mit ca. 2 cm mit Wasser bedeckten Siebe gegeben. Ausgehend vom Sieb mit der größten Maschenweite wurden die Siebe solange gleichmäßig kreisend bewegt, bis sich der Siebrückstand augenscheinlich nicht mehr verringerte. Nach beendeter Siebung wurde das Sieb umgekehrt in eine leere Porzellanschale gestellt und mit Wasser der Siebrückstand in die Porzellanschale gespült. Mit Hilfe eines Trichters wurde der Siebrückstand in einen geeigneten Messzylinder überführt. Nach Einrütteln bis zur Volumenkonstanz wurde der

Volumenanteil abgelesen. Die nachstehende Abbildung (Abb. 3.1.1) zeigt die Korngrößenverteilung der gesiebten Ionenaustauscher. Die Korngröße beeinflusst die Kinetik des Austausches. Deshalb wurden ausschließlich die gesiebten 0,4 mm - 0,8 mm Fraktionen für die Versuchsreihen verwendet. Ausgangsform für alle Konditionierungen ist die H⁺-Form der Ionenaustauscher, die durch Regeneration der Lieferform (Di-Na-Form) mit 2 Bettvolumina (BV) HCl (7,3 %) hergestellt wird. Vor dem ersten Einsatz wird im Anschluss an die Quellung ein mehrmaliges Umladen empfohlen [Bayer 1994].

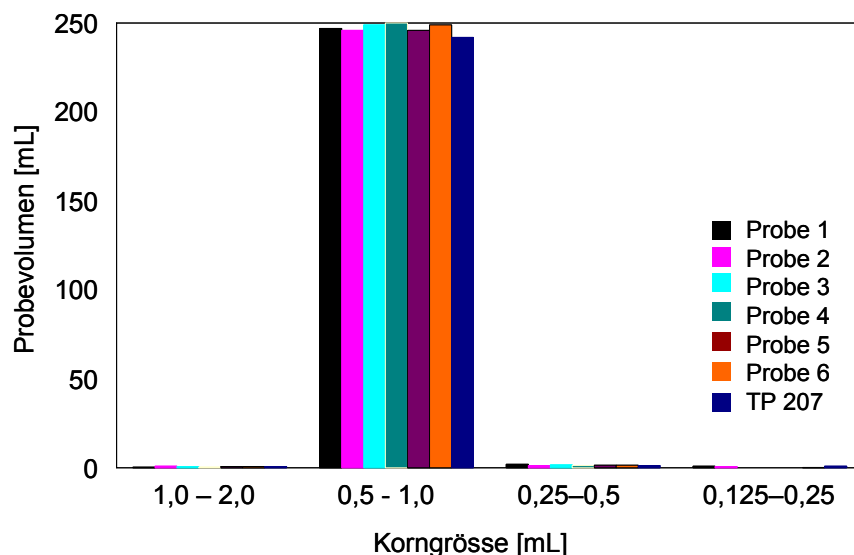


Abb. 3.1.1: Korngrößenverteilung nach Nasssiegung

• H-Form

200 mL der gesiebten Ionenaustauscherfraktion wurden in einen 250 mL Messzylinder eingerüttelt und blasenfrei in eine Chromatographiesäule mit Frittenboden eingespült. Durch Säure-Behandlung mit 2 Bettvolumina (BV) HCl ($c = 2 \text{ mol/L}$) wurde die H-Form erzeugt, anschließend mit 5 BV VE-Wasser nachgewaschen und das Volumen der Proben im Messzylinder ermittelt.

• Di-Na-Form

Innerhalb einer Stunde wurde am Rotationsverdampfer die Di-Na-Form hergestellt. Entsprechend der TK der Einzelproben wurde dazu mit 1,8 – 3 BV NaOH ($c = 1 \text{ mol/L}$) beladen und mit 2 BV VE-Wasser nachgewaschen. Nach Volumenmessung wurden die Proben mit 2 BV NaOH (4%) zurück in die Chromatographiesäule überspült. Die überstehende NaOH wurde mit 1 BV NaCl-Lösung (2%) verdrängt.

• Ca-Form

Anschließend wurde mit ca. 6 BV Calciumacetat-Hexahydrat-Lösung ($c = 0,5 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 7,92$) die Ca-Form erzeugt. Hierzu wurde solange Ca-Lösung mit Hilfe einer Schlauchpumpe auf die Säule gegeben, bis keine Konzentrationsunterschiede zwischen Zulauf- und Ablauflösung messbar waren. Nachdem mit 5 BV VE-Wasser nachgewaschen wurde, erfolgte die Volumenmessung der Ca-Form. Die spezifische Belastung betrug jeweils 10 BV pro Stunde.

In der nachstehenden Abb. 3.1.2 sind die Volumenänderungen der einzelnen Proben während der Konditionierung grafisch dargestellt. Vergleicht man die Atmungs-differenzen (Di-Na-Form/Ca-Form) der höher substituierten Proben (5, 6, 2) mit der des TP 207 in Abb. 3.1.2 so kann man feststellen,

dass die Differenzen der synthetisierten Proben größer sind, was auf die 2 % geringere Vernetzung der Proben zurückzuführen ist. Je größer der Anteil des Brückenbildners DVB ist, desto starrer und engmaschiger wird das Netzwerk und die Quellung verringert sich.

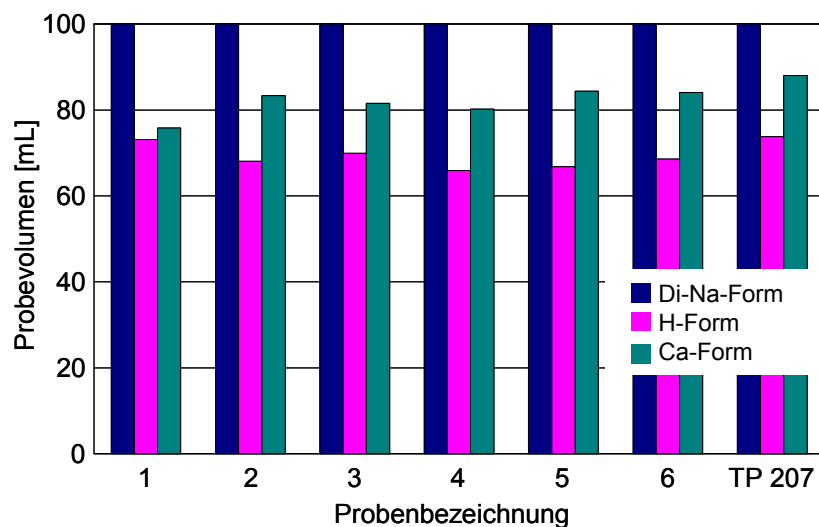


Abb. 3.1.2: Volumenänderung während der Umladung der Proben

Die Volumenunterschiede sind in der Praxis für die Auslegung der Austauschersäulen von besonderer Bedeutung. Beim Waschen der Ca-Form mit 5 BV VE-Wasser (pH = 5,47) wurde ein pH-Wert-Anstieg aller Proben beobachtet, was auf eine teilweise Hydrolyse hindeutet. In Tab. 3.1.1 wurde dieser pH-Anstieg beispielhaft für die Proben 1, 2 und TP 207 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der pH-Wert besonders bei der schwach substituierten Probe 1 stark zunimmt. Sie nimmt somit mehr Protonen auf und gibt dafür Ca-Ionen ab.

Tab. 3.1.1: pH-Drift beim Neutralwaschen der Ca-Form

Waschwasser [mL]	Probe 1 [pH]	Probe 2 [pH]	TP 207 [pH]
Überstand Säule	9,56	7,47	7,97
250	9,74	7,49	7,97
500	10,00	7,96	8,11
750	10,86	7,91	8,31
1000	11,01	8,63	8,34

• Regenerierung

Die mit Schwermetallsalzen beladenen Ionenaustauscher lassen sich durch Ionen mit einer höheren Affinität zu den funktionellen Gruppen regenerieren. Hierzu eignen sich am besten hohe Konzentrationen an Wasserstoff-Ionen, welche von den Ionenaustauschern stark bevorzugt sorbiert werden. Beladene IDE-Ionenaustauscher können mit 2 BV HCl ($c = 2 \text{ mol/L}$) regeneriert werden.

Eine Wiederverwendung der regenerierten Proben erfolgte nicht, um für alle Versuche gleiche Ausgangsbedingungen zu garantieren (Reproduzierbarkeit).

3.2 Charakterisierung der Matrix

3.2.1 Wassergehalt und Trockensubstanz der Liefer- und Ca-Form

Die Bestimmung des Wassergehaltes und der Trockensubstanz erfolgte in Anlehnung an die DIN 38414-H1 und -S2 durch Einwaage von ca. 5 g Probe (Lieferform) bzw. 5 mL gequollene Ca-Form und Trocknung bei einer Temperatur von 105 °C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz, Abkühlung im Exsikkator und anschließender Auswaage. Zur Ermittlung der 5 mL Ca-Form entsprechenden Ionenaustauscher-Trockensubstanz (TS in g) wurden je Ionenaustauscher 10 Proben a 5 mL Ca-Form in einen Messzylinder eingerüttelt, filtriert, bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und zurück gewogen. Die Berechnung der Trockensubstanz erfolgte nach Gleichung 3.1:

$$TS(\%) = \frac{m_c - m_a}{m_b - m_a} \cdot 100\% \quad (\text{Gl. 3.1})$$

m_c = Auswaage (Tiegel voll mit trockenem Ionenaustauscher und Filter) [g]

m_a = Tiegel leer, mit trockenem Filter (Tiegel und Filter bei 105 °C vorgetrocknet) [g]

m_b = Tiegel leer mit feuchtem Filter + Ionenaustauscher [g]

3.2.2 Analyse der Porenstruktur (N₂-Sorption, Hg-Porosimetrie)

Die Analyse der Porenstruktur sowie der spezifischen Oberfläche wurde mit Hilfe von Stickstoffsorptions- und Quecksilberintrusions-Messungen an zwei ausgewählten Proben (Probe 3, Probe 5) und der Vergleichssubstanz TP 207 durchgeführt. Die wasserfeuchten Ionenaustauscher wurden vor der Analytik einem Lösungsmittelaustausch unterworfen. Dazu wurden 100 mL Probe in einer Filtersäule jeweils 2 Stunden mit 2 BV Methanol, 2 BV Aceton und 2 BV Heptan gewaschen und anschließend im Vakuum bei 40 °C 24 Stunden getrocknet und luftdicht verschlossen.

• Stickstoffsorption

Die Messungen der Stickstoffsorption erfolgten mit Hilfe eines ASAP 2010 Gassorptionsautomaten (Micromeritics/Norcross/Georgia). Alle Proben wurden vor der Messung für 48 h nochmals bei 40°C im Vakuum (0,01 mbar) getrocknet. Anschließend ist das Messgefäß mit Messgas geflutet und die Probenmasse wurde bestimmt, ohne dass die Probe erneut mit der Umgebungsatmosphäre in Kontakt kam. Als Messgas wurde Stickstoff 5.0 verwendet, weil das Stickstoffmolekül (0,354 nm) klein genug ist, um in die Poren einzudringen. Als Adsorptionstemperatur wurde die Siedetemperatur des Stickstoffs (77,3 K) gewählt, wobei das Adsorbens bei der Sorption mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde. Da die Porengröße vorwiegend im Meso- (2-50 nm) und im Makroporenbereich (> 50 nm) erwartet wurde, ist auf eine hohe Punktdichte nahe des Sättigungsdampfdruckes ($0,90 \leq p/p_0 \leq 0,996$) geachtet worden. Die Konzentration wird als Verhältnis von Gasdruck (p) zum Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs (p_0) dargestellt.

• Quecksilberporosimetrie

Für die Messungen der Quecksilberporosimetrie wurde eine Kombination aus Niederdruck- und Hochdruckporosimeter der Firma Thermoquest (Pascal 140 & 440) eingesetzt. Die Messungen der Intrusion und Extrusion von Quecksilber, die Bestimmung des Porenvolumens und der -verteilung sowie der Oberfläche und Hysterese erfolgten nach DIN 66133. Der Messbereich dieser Geräte-

kombination geht von 100 µm Porendurchmesser bis 3,7 nm, wobei ebenfalls im Vakuum bei 40 °C vorbereitetes Probenmaterial zum Einsatz kam. Ca. 0,5 g Probe wurde in ein Dilatometer eingewogen, anschließend evakuiert und langsam mit Quecksilber gefüllt. Das Gewicht des leeren Dilatometers sowie des Dilatometers nach der Füllung wurde ermittelt. Dann wurde das Dilatometer an das Porosimeter angeschlossen und unter langsamer Druckerhöhung das Quecksilber in die Poren gedrückt. Die einem bestimmten Druck entsprechenden Volumina wurden kontinuierlich erfasst. Zuerst erfolgte die Füllung der Makroporen im Bereich von $0,013 \leq p \leq 0,4$ MPa, im zweiten Schritt die Bestimmung der Mesoporen bei Drücken von $0,01 \leq p \leq 400$ MPa. Der Druck, der zum Einpressen des Quecksilbers in die Poren benötigt wird, ist umgekehrt proportional zur Porengröße (Washburn-Gleichung). Nach Erreichen des Enddruckes wurde die Desorptionskurve erfasst, die lediglich eine Aussage über die Poren- bzw. Hohlraumform gestattet.

3.2.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM/EDX)

Zur REM-Analytik wurden die Proben 5 und TP 207 eingesetzt. Dazu wurden jeweils 20 mL Probe (Ca-Form) partiell bis zum Durchbruch von ca. 10 % der Zulaufkonzentration beladen. Die Kontrolle der Zn- und Ni-Konzentration im Ablauf erfolgte mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS, Colora Messtechnik/Lorch/Deutschland)) gemäß Kapitel 3.5.1, die Ergebnisse sind in Tab. 3.2.1 zusammengefasst. Die Modell-Lösungen wurden aus Nitratstammlösungen der jeweiligen Metall-Ionen angesetzt, wobei Nitratsalze eingesetzt wurden. Die Konzentrationen betragen je nach Ansatz entweder 50 mg/L Ni bzw. 25/25 mg/L Ni/Zn. Zusätzlich wurde eine konstante Salzkonzentration (1 g/L Ca als $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) zugegeben. Die Beladung erfolgte im kontinuierlichen Säulenverfahren mit einer spezifischen Belastung von 10 BV/h. Die Beprobung für die REM-Analytik wurde jeweils im oberen Zentimeter der Säulenpackung durchgeführt.

Tab. 3.2.1: Probenbezeichnung und Beladung der REM-Proben

Nr.	Probe	Modell-Lösung	mg/L Zn	mg/L Ni
1	TP 207	50 ppm Ni als $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0,0	5,7
2	TP 207	25/25 ppm Ni/Zn als $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	4,8	1,7
3	Probe 5	50 ppm Ni als $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0,0	5,5
4	Probe 5	25/25 ppm Ni/Zn als $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	3,4	1,5

Für die REM-Untersuchungen müssen die Proben vakuumbeständig und absolut trocken sein. Die Trocknung erfolgte mittels Lösungsmittelaustausch gemäß Tab. 3.2.2. Zur Trocknung wurden 1 mL beladener Ionenaustauscher mit jeweils 2 mL Lösungsmittel behandelt. Es erwies sich als vorteilhaft, die Proben danach im Exsikkator weiter nachzutrocknen, wobei zum Evakuieren eine Membranpumpe verwendet wurde. Bis zur Messung wurden die Proben in GC-Röhrchen luftdicht verschlossen.

Tab. 3.2.2: Lösungsmittelaustausch zur Trocknung der Proben

LM	EtOH	EtOH	EtOH	EtOH	EtOH	EtOH	EtOH	EtOH /HMDS	HMDS
[%]	10	10	30	50	70	90	100	50	100
[h]	0,5	0,5	1,0	1,0	0,5	0,5	12	0,5	0,5

EtOH (Ethanol, z. A.), HMDS (Hexamethyldisilazan), LM (Lösungsmittel)

Für die analytischen Untersuchungen im REM/EDX wurden die Proben in Epoxidharz eingebettet und nach dessen Aushärtung bei Raumtemperatur getrimmt (angeschnitten). Es wurden jeweils Kugelquerschnitte mit maximalen Durchmessern genutzt, damit die Kugelzentren bei der Analyse berücksichtigt werden.

Die Messungen wurden am REM XL 30 (Philips GmbH/Berlin/Deutschland) mit EDAX-Röntgenmikroanalyse durchgeführt.

Technische Daten des REM:

Gerät:	SEM XL 30 (Philips/Berlin/Deutschland)
Kathode:	LaB6-Kristall
Beschleunigungsspannung:	1-30 kV
Min. laterale Auflösung:	Ca. 10 nm
Max. Vergrößerung:	Ca. 200.000-fach
Detektoren:	BSE-Detektor (über dem Strahl angeordnet) misst die Rückstreuungselektronen(RE)-Strahlung der Tiefenionisierung, Ordnungszahlkontrastabbildung Im Winkel angeordneter SE-Detektor, misst die Sekundärelektronen und gibt Aufschluss über die Oberflächengeometrie

Technische Daten des EDX:

Gerät:	EDAX
Detektorkristall:	Si (Li), aktive Fläche 10 mm ²
Fenster:	SUTW
Energieauflösung:	65 eV (C-K); 135 eV (Mn-K)
Nachweisgrenze:	Ca. 0,1 Gew. % für Ordnungszahl > 10 (ab Na)

Die Messungen bestanden aus der reinen Abbildung der Querschnittsflächen, der Aufnahme von Elementverteilungsbildern (x-ray mappings) und der Anfertigung von Konzentrationsprofilen (line-scans). Leitelemente hierfür waren die Kationen der Beladungslösung Ni, Zn und Ca. Zusätzlich ist auch die Verteilung der Elemente Cl und Si dargestellt, die präparationsbedingt sind (Si - aus Substitutionstrocknung mit HMDS und Cl vom Einbettmittel).

3.3 Batchversuche

Die Batchversuche unterscheiden sich in Versuchsreihen zur Ermittlung der Austauschisothermen mit Bestimmung der Beladungskurven und die zeitabhängigen GGW-Untersuchungen.

3.3.1 Austauschisothermen

Die Austauschisothermen wurden bei verschiedenen Gesamtäquivalentkonzentrationen (0,01; 0,05; 0,1 und 0,2 mol/L) nach der Schüttelmethode für die Schwermetalle Cu, Zn und Ni aufgenommen. Die Einstellung der Gesamtkonzentration erfolgte bei allen Versuchen mit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung. Es wurden jeweils 5 mL Ionenaustauscher in der Ca-Form mit 500 mL Beladungslösung in 1 L PE-Schraubflaschen 91 h bis zur GGW-Einstellung mit 180 U/min geschüttelt (Schüttelapparatur 3020/GFL/Burgwedel/Deutschland). Aus unterschiedlichen $\text{Me}(\text{NO}_3)_2/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Stammlösungen wurden die Beladungslösungen im 500 mL Maßkolben gemäß Tabelle A 1.1 des Anhangs angesetzt. Vor Beginn des Versuches und zum Ende der Beladung wurde der pH-Wert der Beladungslösung gemessen. Verwendet wurde ein Messgerät pH 323 (WTW/Weilheim/Deutschland) mit Einstabmesskette Blue Line (SCHOTT/Mainz/Deutschland). Die Kalibrierung erfolgte mit Standardpuffer von WTW. Nach Beendigung der Beladung wurden die Konzentrationen der Beladungslösungen c_{eq} und im Eluat mittels Atomabsorptionsspektroskopie AAS (Colora Messtechnik/Lorch/Deutschland) ermittelt. Das Eluat wurde nach Überführung in eine Glassäule mit Frittenboden mit 50 mL HCl (7,5 %) hergestellt und insgesamt im 50 mL Maßkolben aufgefangen.

3.3.2 Batchversuche für zeitabhängige GGW-Untersuchungen

Die zeitabhängigen Batchversuche gliedern sich in pH-abhängige Untersuchungen und Versuche bei einem konstanten pH-Wert 5. Es wurden jeweils 5 mL der Proben 1 (niedriges TK/N-Verhältnis) und 2 (höchstes) in der Ca-Form eingesetzt. Für die einzelnen Metallionen (Cu, Zn, Cd, Pb, Ni und Co) wurden in Abhängigkeit vom pH-Wert ($2 \leq \text{pH} \leq 5$) Zeitverlaufskurven aufgenommen.

• Modell-Lösungen

Um die Versuchsbedingungen im Batchbetrieb im Hinblick auf die Zusammensetzung des Abwassers konstant zu halten, wurden Modellabwässer eingesetzt. Als Modell-Lösungen wurden 0,25 m Metall- und 0,5 m Calciumacetat-Lösungen als Stammlösungen angesetzt, mit Büretten in 500 mL Maßkolben vorgelegt und mit VE-Wasser aufgefüllt. Um einen vollständigen Austausch zu erhalten, wurde jeweils das Zweifache der TK an Metallsalz- und das Einfache der TK an $\text{Ca}(\text{ac})_2$ -Lösung vorgegeben. Der pH-Wert wurde mit verdünnter Natronlauge oder Salzsäure eingestellt. Die Messung des pH-Wertes erfolgte mittels Einstabmesskette vor Beginn (t_0) und nach Ende des Versuches ($t = 1080$ min).

• Versuchsdurchführung

Die Batchversuche wurden in Form von Schüttel- und Rührversuchen mit synthetischen Modell-Lösungen durchgeführt. Es wurden genau 5 mL der Probe 1 oder 2 in der Ca-Form in einen schmalen 10 mL Messzylinder eingerüttelt und in eine 1000 mL PE-Flasche überführt. Das überstehende Wasser wurde mit Hilfe einer Kolbenpipette vorsichtig abgesaugt. Dann wurden 500 mL Modell-Lösung hinzugefügt und mit Hilfe einer Schüttelapparatur (3020/GFL/Burgwedel/Deutschland bei 180 U/min) bzw. ab $t = 40$ min mittels Überkopfschüttler (REAX 20/HEIDOLPH/Kelheim/Deutschland bei 1 U/min) gleichmäßig geschüttelt. Es wurde der zeitliche Verlauf der GGW-Einstellung in

Abhängigkeit vom pH-Wert (pH = 2 – 5) bzw. nur bei pH 5 aufgenommen. Die zeitabhängige Probenahme erfolgte nach dem im Anhang A1-2 dokumentierten Probenahmeplan unter Verwendung von Transferpipetten mit 1000 μL Kombitipps. Um Adsorptionserscheinungen an den verwendeten Geräten zu erfassen, wurde je Serie ein Blindversuch ohne Probenzusatz durchgeführt und analog der realen Proben analysiert. Für die Blindprobe wurde jeweils das Zweifache der TK an Modell-Lösung vorgegeben. Zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit der Serien wurde jeder Versuch mindestens als Doppelbestimmung durchgeführt. Nach Beendigung des Versuches wurden die beladenen Ionenaustauscher in eine Glassäule mit Frittenboden überspült und mit 10 BV HCL (7,5 %) eluiert. Das Eluat wurde schrittweise im Abstand von ca. 1 BV in einem 10 mL Messzylinder aufgefangen, in einen 50 mL Maßkolben überspült, mit VE-Wasser aufgefüllt und separat analysiert. Anschließend wurde die Probe mit 10 BV VE-Wasser gewaschen. Das Waschwasser wurde insgesamt in einem 50 mL Maßkolben aufgefangen und analysiert. Die Schwermetallanalyse der Proben erfolgte mittels AAS.

3.4 Säulenversuche

Die Säulenversuche gliedern sich in Einzelelementuntersuchungen (Cu, Ni, Zn) und in die Untersuchungen ausgewählter Paare (Cu/Zn, Cu/Ni, Ni/Zn) beim pH-Wert 5. Als Ionenaustauscher wurden die Probe 2 mit dem höchsten Substitutionsgrad (TK/N 1,857), die Probe 3 mit einem relativ niedrigen Substitutionsgrad (TK/N 1,315) und die Probe 5 mit mittlerem Substitutionsgrad (TK/N 1,690) ausgewählt, da diese die unterschiedlichen Funktionalisierungen gut repräsentieren. Als Vergleichssubstanz wurde TP 207 (TK/N 1,754) eingesetzt. Um möglichst praxisnahe Bedingungen zu simulieren, wurde den Beladungslösungen vorab zusätzlich eine konstante Salzfracht (1g/L Ca) zugesetzt.

• Apparatur

Diese Versuchsreihen wurden in einer Borosilikat-Glassäule mit G0-Frittenboden mit einer Gesamtlänge von 230 mm ab Frittenboden und einem Innendurchmesser von 14 mm durchgeführt.

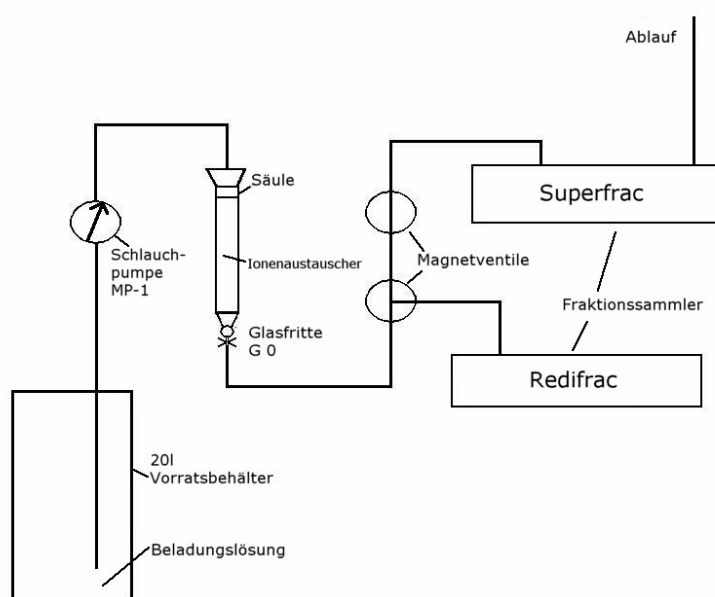


Abb. 3.4.1: Blockschaltbild des Versuchsaufbaus der Säulenversuche

Die mit der Flüssigkeit in Berührung kommenden Teile (Hahn, Schläuche, Ventile u.s.w.) bestehen aus Teflon, wobei auf möglichst kurze Wege (Schläuche) geachtet wurde (Abb. 3.4.1).

Oberhalb des Frittenbodens der G0-Fritte der Säule wurden 4 mL gesiebte, HCl gewaschene Glasperlen (20 mm Schichthöhe), um möglichst gerade Zonen zu erreichen um Randeffekte zu vermeiden. Es wurden 20 mL Probe in der Ca-Form eingesetzt, die eine Betthöhe von ca. 115 mm ergab.

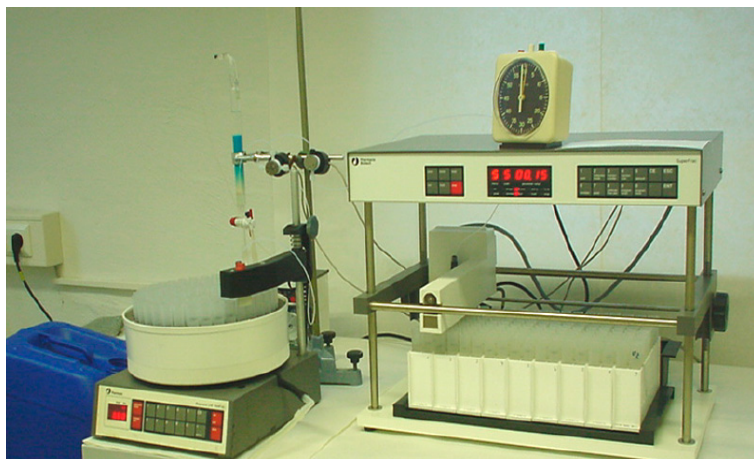


Abb. 3.4.2: Säulenversuche am Beispiel der Cu-Beladung

Die Beladung und Einstellung des Volumenstromes erfolgte mit einer Peristaltikpumpe MP-1 (ISMATEC/Wertheim/Deutschland). Die Sammlung der Einzelfractionen des Säulenablaufes wurde in 14 mL PE-Röhrchen durch zwei Fraktionssammler RediFrac und SuperFrac (AMERSHAM PHARMACIA/Freiburg/Deutschland) realisiert. Diese wurden über eine Magnetventilschaltung mit Zeitschaltuhr abwechselnd befüllt, was eine kontinuierliche Beladung der Säule ermöglichte (Abb. 3.4.2).

• Modell-Lösungen

Als Modell-Lösungen für die Einzelemente gegenüber Calcium wurden Beladungslösungen mit je 50 ppm Me-Ion aus Metallnitratstammlösungen ($c = 100 \text{ g/L}$) angesetzt. Die Herstellung der Lösungen kann aus Tab. 3.4.1 entnommen werden. Die Me-Salzlösungen wurden mittels Büretten in 2000 mL Maßkolben mit zusätzlich 1 g/L Calcium vorgelegt und mit VE-Wasser aufgefüllt und im Kanister auf 20 L ergänzt. Für die ausgewählten Paare wurden Beladungslösungen mit 25 ppm Me-Ionen aus den Stammlösungen und 1 g/L Ca-Lösung als Fremdelektrolytzusatz vorgelegt. Nach Einstellung des pH-Wertes 5 mit HCL- bzw. NaOH-Lösung wurde die Ausgangskonzentration des 20 L-Kanisters durch AAS ermittelt.

Tab. 3.4.1: Ansatz der Modell-Lösungen für die Einzelementbestimmung

Me-Salz, z.A. (Merck/Deutschland)	Molgewicht [g/mol]	Me-Stammlösung ($c=100 \text{ g/L}$) [mL] / 50 ppm Ansatz	Original-pH-Wert 20 L - Kanister
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$	297,47	45,5	5,48
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3 \text{H}_2\text{O}$	241,60	38,0	5,23
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$	290,81	49,5	4,56
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$	236,15	jeweils 117,84 g / 20 L	

· Versuchsdurchführung

Ausgehend von den Ergebnissen der Batchversuche wurden die Ionenaustauscher 2, 3, 5 und TP 207 ausgewählt. 20 mL Probe in der Ca-Form wurden in einen Messzylinder eingerüttelt und blasenfrei in die Chromatographiesäule überspült. Die Betthöhe betrug insgesamt ca. 13,5 cm - 2 cm Glasperlen und ca. 11,5 cm Ionenaustauscher. Als Beladungslösung wurden 50 ppm Modell-Lösungen der Metalle Cu^{2+} , Ni^{2+} oder Zn^{2+} und einem konstanten Salzgehalt von 1 g/L Ca eingesetzt. Sie wurden in Chargen von je 20 L (PE-Kanister) mit Hilfe von Stammlösungen der jeweiligen Metallnitratre gemäß Tab. 3.4.1 angesetzt. Die Beladung erfolgte kontinuierlich mit einer spezifischen Belastung von 10 BV/h (ca. 3,3 mL/min). Der Volumenstrom wurde durch Auslitern des Ablaufes mehrmals täglich überprüft und gegebenenfalls korrigiert.

Zum Auffangen der Ablauffraktionen dienten zwei hintereinander geschaltete Fraktionssammler, die über ein Magnetventil zeitabhängig gesteuert und abwechselnd befüllt wurden. Als Durchbruchpunkt wurde die Konzentration definiert, an dem der Ablauf genau 1 % der Zulaufkonzentration (0,5 mg/L) erreicht. Die Säulen wurden bis zu einer Ablaufkonzentration von mindestens 50 % der Zulaufkonzentration beladen.

Nach Beendigung der Beladung wurde mit VE-Wasser (2 x 100 mL) gespült. Das Spülwasser wurde in 100 mL Maßkolben aufgefangen und separat für die Bilanz analysiert. Die Elution erfolgte in der Regel mit 2 BV HCL (7,5 %), wobei das Eluat in 0,25 BV-Fraktionen in einem 10 mL Messzylinder aufgefangen wurde. Mit einer Einstabmesskette wurde der pH-Wert der Eluat-Fraktionen bestimmt. Nach Beendigung der Elution wurde die jeweilige Probe mit 4 BV VE-Wasser in 0,5 BV-Fraktionen gewaschen und das Waschwasser analysiert.

Die Elution der Pb-Ionen mit HCl bereitete anfangs Probleme, da nur niedrige Wiederfindungsraten aufgrund der geringen Löslichkeit von Bleichlorid (9,7 g/L) erzielt wurden. Deshalb wurde die Pb-Elution mit 12 % HNO_3 durchgeführt.

3.5 Schwermetallanalytik mittels AAS

Die Elementbestimmungen (Cu, Zn, Ni, Cd, Pb, Co und Ca) orientierten sich an den DIN-Normen (DIN 38406-E) des jeweiligen Elementes und erfolgten mit folgenden Geräten:

- AAS VGP (COLORA/Lorch/Deutschland), 3-fach Hohlkathoden(HKL)-Lampenwechsler, 200 nm - 800nm, Monochromator, D₂-Untergrundkompensation, Brenngas Acetylen/Luft-Gemisch
- Spektrometer 939 AA, Flamme/Graphitrohr-Kombigerät, (UNICAM/Offenbach/Deutschland), 6-fach Lampenwechsler, 200–900 nm, Monochromator, D₂-Kompensation, Acetylen/Luft-Gemisch.

Das Prinzip der AAS-Messung ist im Blockschaltbild (Abb. 3.5.1) dargestellt

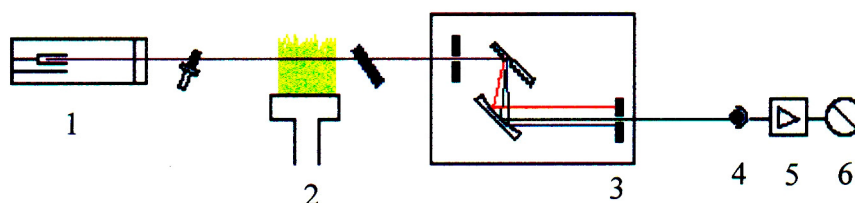


Abb. 3.5.1: Aufbauprinzip eines AAS

1 HKL, 2 Atomisierung, 3 Monochromator, 4 Fotomultiplier, 5 Verstärker, 6 Signalverarbeitung

Als Strahlungsquelle wurden elementspezifische HKL (PHOTRON, UNICAM) verwendet. Die Aufwärmzeit von ca. 25 min wurde konsequent eingehalten. Jede Probe wurde dreimal gemessen und die Ergebnisse dann gemittelt. Proben außerhalb des linearen Kalibrierbereiches wurden vorab entsprechend verdünnt. Die Kalibrierung erfolgte mit acht Kalibrierlösungen (N = 8), die durch mehrmaliges Verdünnen einer Stammlösung (1 g/L in 0,1 n HNO₃ Titrisol/MERCK/ Deutschland) unter Verwendung von PP-Maßkolben hergestellt wurden. Zur Qualitätssicherung der Analytik wurde mit Mittelwertkontrollkarten selbst hergestellter Kontrollproben gearbeitet. Die unter den beschriebenen Bedingungen erzielten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sind in Tab. 3.5.1 zusammengestellt.

Tab. 3.5.1: Arbeitsparameter für Atomabsorptionsspektrometer VGP

Element	λ [nm]	Spalt [nm]	Arbeitsbereich [mg/L]	$x_{(NG)}$ [mg/L]	$x_{(EG)}$ [mg/L]	$x_{(BG)}$ [mg/L]
Zn	213,9	0,7	0,25 – 2,0	0,004	0,007	0,012
Cu	324,8	0,7	0,50 – 20,0*	0,010	0,020	0,030
Ca	422,7	0,7	1,00 – 12,0	0,020	0,040	0,070
Co	240,7	0,7	1,00 – 12,0	0,040	0,090	0,150
Cd	228,8	0,2	0,25 – 3,5	0,020	0,050	0,080
Pb	283,3	0,7	0,50 – 25,0*	0,050	0,110	0,180
Ni	232,0	0,2	0,25 – 30,0*	0,010	0,030	0,050

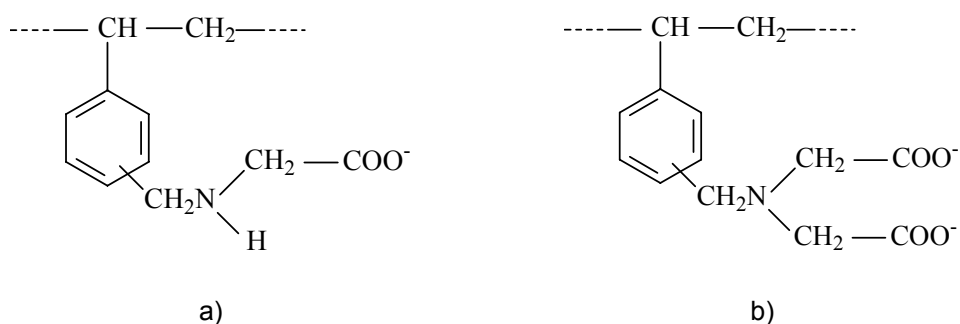
Nachweisgrenze x_{NG} : (3σ); Erfassungsgrenze x_{EG} : $\cong 2 x_{NG}$; Bestimmungsgrenze (6σ) x_{BG} : $\cong 3 x_{NG}$; * die Kalibrierung erfolgte über mehrere Arbeitsbereiche mit verschiedenen Kalibrierkurven, je nach Ablaufkonzentration

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Ausgangsmaterialien

Als Ausgangsmaterialien dienen schwach saure monodisperse Ionenaustauscher der Lewatit-Form. Die wichtigsten Kenngrößen des als Vergleichssubstanz verwendeten heterogenen Ionenaustauschers TP 207 zeigt Tabelle 2.3 des Kapitels 2. Für Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedlich substituierte IDE-Ionenaustauscher hergestellt. Der Vernetzungsgrad aller Proben lag bei 6 % DVB. Aus dem Verhältnis TK (maximale Kapazität an funktionellen Gruppen) und N (Gesamtstickstoffgehalt) lassen sich Aussagen über den Substitutionsgrad machen. Durch Wahl der Synthesebedingungen wurde das TK/N-Verhältnis zwischen 1 und 2 variiert.

Als Probe 1 wurde die am wenigsten substituierte Ionenaustauscherprobe bezeichnet, TK/N liegt bei 1,034 d. h. es wurde nur eine funktionelle Gruppe angelagert, wobei sich Aminoessigsäure (a) bildet.



Probe 2 hat mit einem TK/N-Verhältnis von 1,857 den höchsten Substitutionsgrad und somit die meisten funktionellen IDE-Ankergruppen. Maximal wäre das TK/N-Verhältnis 2 erreichbar, d. h. an einem Stickstoffatom werden zwei funktionelle Gruppen gemäß b) angelagert. In Abb. 4.1.1 sind die Ergebnisse der Bestimmung der TK und das Verhältnis TK/N der Ausgangsproben dargestellt.

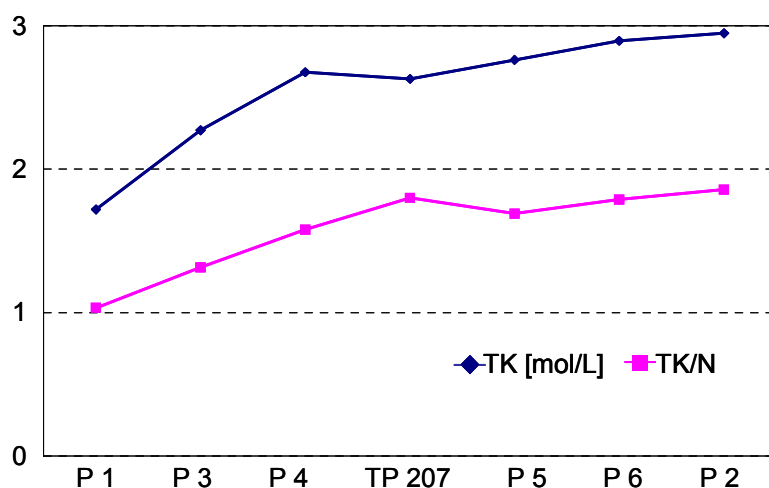


Abb. 4.1.1: TK bzw. TK/N - Verhältnis der Ausgangsmaterialien

4.2 Charakterisierung der Matrix

Oft enthalten in der Praxis zu behandelnde Wässer bzw. Abwässer eine Vielzahl von Salzen, deren Ionen mit um die verfügbaren Austauschplätze am Ionenaustauscher konkurrieren. Deshalb wurden die Untersuchungen bewusst mit Ionenaustauschern in der Ca-Form durchgeführt. Es wurden alle Proben vorab nass gesiebt und zur weiteren Konditionierung nur die 0,4 – 0,8 mm Fraktion verwendet. Ausgehend von der Lieferform wurden erst die H-Form, daraus die Di-Na-Form und dann die Ca-Form hergestellt. Die Konditionierung der Ionenaustauscher wurde ausführlich im Kapitel 3.1.2 beschrieben. Während dieser Konditionierung traten deutliche Volumenänderungen auf, die in Abb. 4.2.1 grafisch dargestellt sind. Da die Carbonylgruppen eine sehr hohe Affinität für H^+ -Ionen zeigen und somit in der H-Form weitgehend undissoziiert als Iminodiessigsäure vorliegen, kommt es bei Überführung in die Salzform (Di-Na-Form, Ca-Form) zur Quellung mit zunehmender Dissoziation. Das Ausmaß der Quellung ist vom Dissoziationsgrad der austauschenden Gruppen und somit vom pH-Wert des Mediums abhängig [Vollmert 1988]. Die Umladung von der Di-Na-Form in die Ca-Form führt zur Schrumpfung, was auf stärkere elektrostatische Wechselwirkungen der Ca-Ionen mit den funktionellen Gruppen und auf deren Fähigkeit zur Komplexbildung im alkalischen pH-Bereich zurückzuführen ist. Die dabei stattfindende Deformation der 1:2 Komplexbildung findet ihren sichtbaren Ausdruck in der Schrumpfung der Polymermatrix. Eine zusätzliche Erklärung geben die Bindungslängen zwischen Zentralatom und den unmittelbar koordinierenden Liganden, die mit zunehmender Komplexstabilität abnehmen. Die Stabilität der Komplexe und die Schrumpfung laufen daher parallel [Hering 1967].

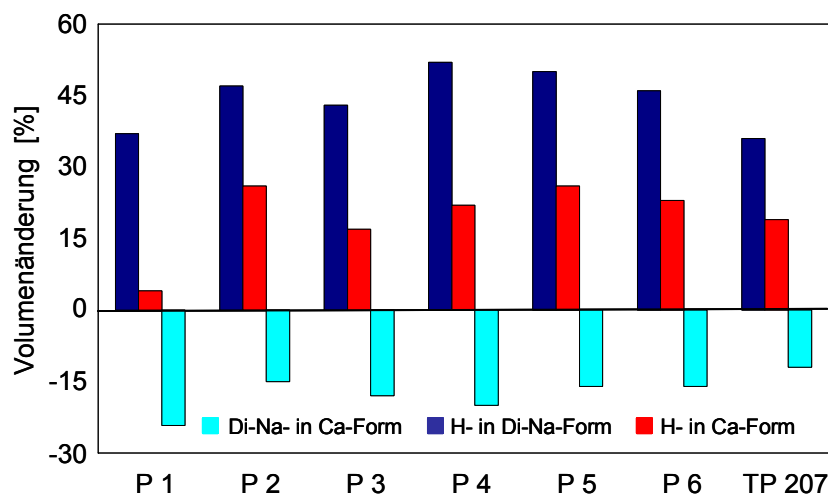


Abb. 4.2.1: Volumenänderungen während der Konditionierung

Während des Waschens der Ca-Form mit 5 BV VE-Wasser (pH = 5,47) wurde ein Anstieg der pH-Werte der Waschwässer aller Proben beobachtet, was auf eine teilweise Hydrolyse hindeutet (vgl. Tab. 3.1.1). Zur Kontrolle der Qualität der Ca-Beladung wurden jeweils 10 Bestimmungen des Ca-Gehaltes der konditionierten Ionenaustauscher durchgeführt. Dazu wurden je 5 mL Probe gewaschen, mit 50 mL HCl (7,5 %) eluiert und mittels AAS analysiert. Vergleicht man die ermittelten Ca-Gehalte mit der aus der TK maximal möglichen Ca-Beladung so kann festgestellt werden, dass die Konditionierung erfolgreich war (s. Abb. A 2-1, Anhang).

4.2.1 Wassergehalt und Trockensubstanz der Lieferform und Ca-Form

Die Bestimmung des Wassergehaltes und der Trockensubstanz (TS) erfolgte in Anlehnung an die DIN 38414-H1 und -S2 durch Einwaage von ca. 5 g Probe und Trocknung bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz und anschließender Auswaage. Die Abb. 4.2.2 zeigt die Ergebnisse der Trocknung unterschiedlich substituierter Ionenaustauscher in der Lieferform.

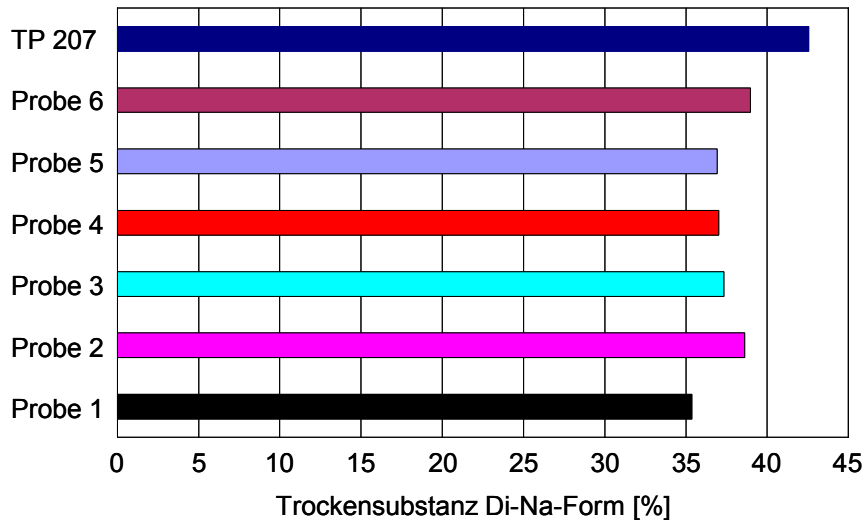


Abb. 4.2.2: Trockensubstanz, Di-Na-Form, T = 105°C

Vergleicht man die Wassergehalte der Proben in der Lieferform (61 – 64 % H₂O) mit dem der Vergleichsprobe TP 207 (57,45 % H₂O) so ist ein ca. 5 % geringerer Wassergehalt festzustellen, was auf dem höheren Vernetzungsgrad des TP 207 beruht. Da alle Batch- und Säulenversuche mit Ionenaustauschern in der Ca-Form durchgeführt wurden, ist die Kenntnis des Wasser- und TS-Gehaltes in dieser Einsatzform von besonderem Interesse (Abb. 4.2.3).

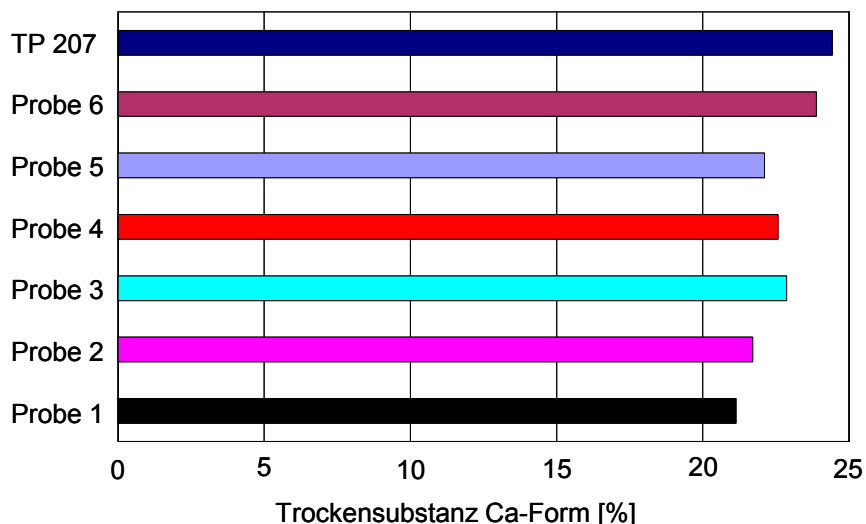


Abb. 4.2.3: Trockensubstanz, Ca-Form, T = 105°C

Der TS-Anteil der Proben ist in der Ca-Form insgesamt ca. 15 % geringer als in der Di-Na-Form. Ursache hierfür lässt sich auf die höhere Ladungsdichte der Ca-Ionen zurückführen. Obwohl die Ionenradien der Na-Ionen ($r_{\text{Na}} = 0,098 \text{ nm}$) und Ca-Ionen ($r_{\text{Ca}} = 0,106 \text{ nm}$) fast gleich groß sind, haben

die Ca-Ionen eine höhere Ladungsdichte (20 Protonen im Kern), was zur stärkeren Anziehung der polaren Wassermoleküle führt und sich in größeren Hydratationsradien zeigt. Da für die Batchversuche jeweils 5 mL Probe in der Ca-Form eingesetzt wurden, erfolgte zusätzlich die Ermittlung der TS für 5 mL Probe. Die Ergebnisse der Trocknung als Durchschnittswert von jeweils 10 Bestimmungen sind in Tab. 4.2.1 zusammengefasst.

Tab. 4.2.1: Trockensubstanz verschiedener Proben bei Einsatz von 5 mL Ca-Form [g TS]

Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5	Probe 6
1,616 ± 0,005	1,632 ± 0,006	1,653 ± 0,004	1,606 ± 0,004	1,557 ± 0,005	1,699 ± 0,008

Mit Ausnahme des kommerziell erworbenen TP 207 waren nach der Trocknung der Di-Na-Form aller synthetisierten Ionenaustauscher deutliche Strukturveränderungen in helle und braune clusterartige Perlen zu beobachten. Diese Entmischungen wurden ebenfalls bei einfacher Lufttrocknung sowie bei Trocknung unter Vakuum ($T = 70\text{ °C}$) beobachtet. Sie sind im Anhang A 1 dokumentiert. Diese Entmischung hängt stark vom Grad der Zweitsubstitution ab. Die wenig substituierte Probe 1 (TK/N = 1,034) vergelt vollständig, d. h. die Porenstruktur bricht bei Temperatureinwirkung zusammen. Mit zunehmendem Substitutionsgrad bleibt die Porenstruktur besser erhalten und die Ionenaustauscherperle erscheint im trockenen Zustand fast weiß. Im Gegensatz zur Trocknung der Di-Na-Form wurden bei der Trocknung der Ca-Form keine Entmischungen festgestellt.

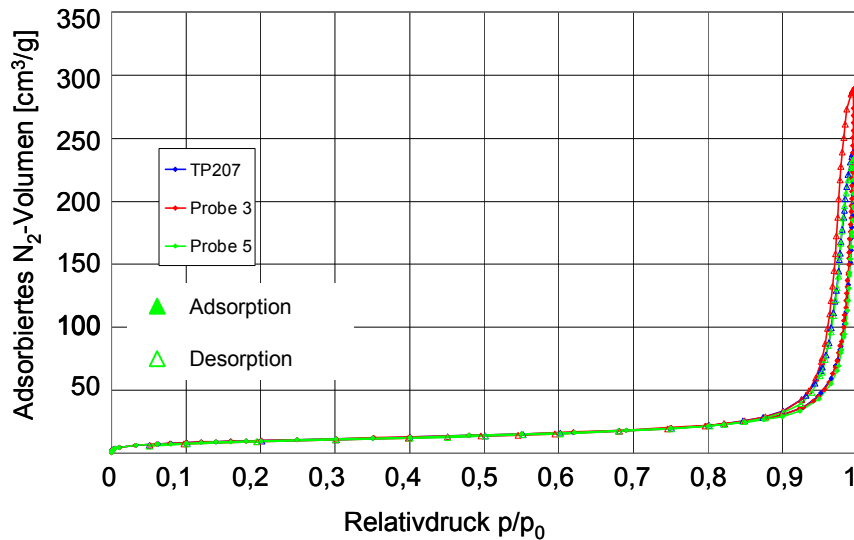
4.2.2 Analyse der Porenstruktur (N_2 -Sorption, Hg-Porosimetrie)

Die Analyse der Porenstruktur sowie der spezifischen Oberfläche wurde mit Hilfe von Stickstoffsorptions- und Quecksilberintrusions-Messungen an ausgewählten Proben und der Probe TP 207 durchgeführt. Ausgehend von den Ergebnissen der Batchversuche wurden Probe 3 (TK/N: 1,315), Probe 5 (TK/N: 1,690) und TP 207 (TK/N: 1,754) für die Porenanalysen ausgewählt.

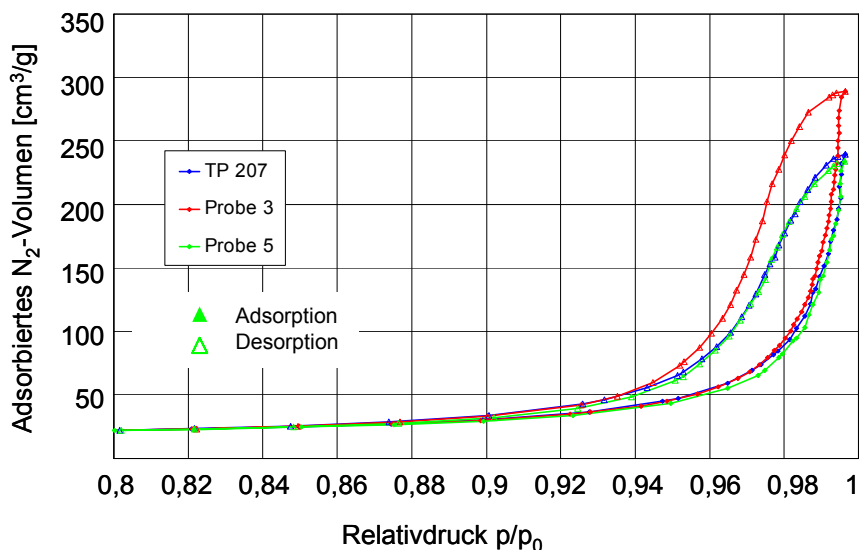
• Stickstoffsorption

Die Gassorptionsmessung beruht auf der Bestimmung der Stoffmenge des sorbierten Messgases (Adsorptiv, Stickstoff), die erforderlich ist, um die äußere Feststoffoberfläche und die zugängliche innere Porenoberfläche mit einer vollständigen Adsorbat-Monoschicht zu bedecken. Die physikalische Adsorption beruht auf Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens. Bei konstanter Temperatur (77 K) stellt sich ein GGW zwischen adsorbierter Schicht und umgebender Gasphase ein. Die Adsorptionsisotherme gibt den Zusammenhang zwischen adsorbierter Gasmenge als Funktion des steigenden Gleichgewichtsdruckes wieder. Prinzipiell werden bei der Gasadsorption zuerst die kleinen Poren mit Adsorbat gefüllt und erst mit steigendem Druck (p/p_0) füllen sich die größeren Poren. Die Messungen der Stickstoffsorption wurden am ASAP 2010 Gassorptionsautomaten (Micromeritics/Norcross/Georgia), im Messbereich von 0,3 nm – 200 nm durchgeführt. Die Abb. 4.2.4 und Abb. 4.2.5 zeigen für alle Proben große Poren im Meso- und Makroporenbereich¹⁰.

¹⁰ Nach der IUPAC-Norm unterscheidet man Poren nach der Größe ihrer Porenradien; Mikroporen (< 2nm), Mesoporen (2 nm – 50 nm) und Makroporen (> 50 nm)

Abb. 4.2.4: Stickstoffsorptionsisothermen ($0 \leq p/p_0 \leq 1$)

Zwischen Adsorption- und Desorptionszweig der Isothermen sind Hystereseschleifen zu beobachten, die auf Mesoporen hinweisen. Die Ausschnittsvergrößerung verdeutlicht, dass der steile Anstieg der adsorbierten Stickstoffmenge bei Sättigung des Messgases noch nicht abgeschlossen ist, so dass die großen Poren mit der Stickstoffsorption nicht komplett erfasst werden können.

Abb. 4.2.5: Ausschnittsvergrößerung der Stickstoffsorptionsisothermen ($0,8 \leq p/p_0 \leq 1$)

Probe 3 hat einen steileren Kurvenverlauf als die anderen untersuchten Proben, was auf ein größeres Porenvolumen hinweist. Aus der Desorptionsisotherme wurde die differentielle Porenvolumenverteilung berechnet. Die Probe 3 zeigt ein ausgeprägtes Peakmaximum im Makroporenbereich, jedoch keine signifikante Änderung im Porenspektrum im Vergleich zu den Proben 5 und TP 207 (Abb. 4.2.6). Die Berechnung der spezifischen Oberfläche erfolgte aus den Daten der Isothermen im linearen Bereich von $0,05 - 0,3 p/p_0$ nach dem Verfahren von Brunauer, Emmett und Teller (BET) auf Grundlage der ISO-Norm [ISO 9277]. Die spezifischen Oberflächen (a_s) aller Proben liegen im Bereich von $36,7 \text{ m}^2/\text{g} - 37,8 \text{ m}^2/\text{g}$.

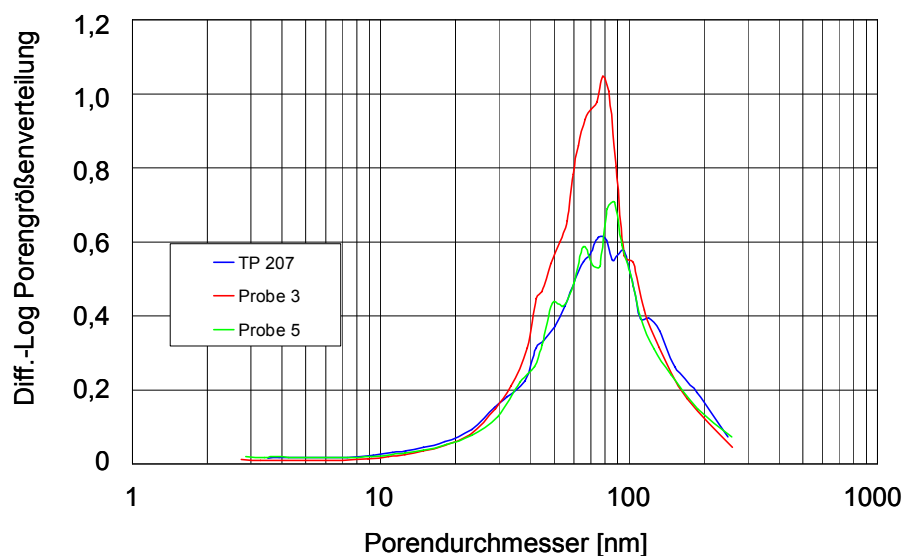


Abb. 4.2.6: Differentielle Porengrößenverteilung (Meso- und Makroporen)

• Quecksilberporosimetrie

Die Quecksilberintrusionsmessung ist eine etablierte, bequeme und schnelle Standardmethode nach DIN 6133 zur Bestimmung der Porengröße und -verteilung im Makro- und Mesoporenbereich. Wesentlicher Vorzug der Hg-Porosimetrie ist der große erfassbare Porenbereich.

Für die Messungen wurde eine Kombination aus Niederdruck- und Hochdruckporosimeter Pascal 140 & 440 (ThermoQuest/CE Instruments/Italien) verwendet. Der Messbereich dieser Gerätekombination geht von 100 μm Porendurchmesser bis herunter auf 3,7 nm und erstreckt sich somit über fünf Größenordnungen. Das Prinzip der Quecksilberintrusionsmessung beruht darauf, dass eine nicht-benetzende Flüssigkeit wie Quecksilber (Hg) nur unter Druck in ein poröses System eindringt. Durch die Oberflächenspannung ($\sigma_{\text{Hg}} = 0,476 \text{ N/m}$) kann Hg, das einen Kontaktwinkel $\gg 90^\circ$ aufweist, nicht spontan in kleine Poren oder Hohlräume eindringen. Erst durch Anwendung eines äußeren Druckes wird es in die Poren gedrückt, wobei zuerst die großen Poren und erst bei hohen Drücken (bis 400 MPa) die kleineren Poren gefüllt werden (der aufzuwendende Druck ist umgekehrt proportional zur lichten Weite der Porenöffnungen). Es wird jeweils die bei einer bestimmten Druckstufe eingedrungene Hg-Menge registriert, wobei sich eine Abhängigkeit des Druckes vom Radius der zu füllenden Pore ergibt. Diese Abhängigkeit wird durch die Washburn-Gleichung (Gl. 4.1) beschrieben, welche einen direkten Zusammenhang des Porenradius r_p vom Druck p unter der Annahme zylindrischer Poren herstellt. Typischerweise stellt man als Intrusionskurven das intrudierte Hg-Volumen bezogen auf die Probenmasse über den Porendurchmesser dar (vgl. Abb. 4.2.7).

Die Effekte der Probenkompressibilität ($< 20 \text{ nm}$) und die Füllung der Zwischenkornvolumina ($> 1000 \text{ nm}$) sind bei der Berechnung nicht mit berücksichtigt worden. Die Ergebnisse der Hg-Porosimetrie und der N_2 -Sorption (Tab. 4.2.2) zeigen, dass die untersuchten Proben untereinander keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich der Porengrößenverteilung und der spezifischen Oberfläche aufweisen. Bei den Poren handelt es sich, wie aus dem Verlauf der Desorptionskurven ersichtlich, vorwiegend um zylindrische Poren mit leichter Tendenz zu Flaschenhalsporen.

$$r_p = \frac{-2\sigma \cos \vartheta}{p} \tag{Gl. 4.1}$$

$$a_s = -\frac{1}{\sigma \cdot \cos \vartheta} \int_{V_{q0}}^{V_{q \max}} p \cdot dV \tag{Gl. 4.2}$$

r_p = Porenradius [m]; σ = Oberflächenspannung [$\sigma_{Hg} = 0,476 \text{ Nm}^{-1}$]; ϑ = Benetzungswinkel [$\vartheta_{Hg} = 141,3^\circ$]; p = Intrusionsdruck [Nm^{-2}]; a_s = spezifische Oberfläche [m^2g^{-1}]; V_{q0} = Anfangs- und $V_{q\max}$ = Endvolumen des eingepressten Quecksilbers

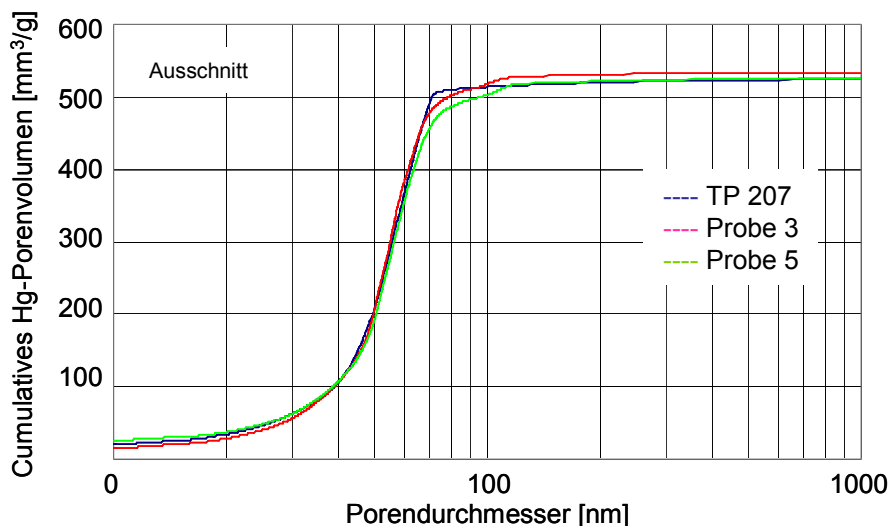


Abb. 4.2.7: Porenvolumengrößenverteilung

Die folgende Tabelle (Tab. 4.2.2) zeigt zusammenfassend die wichtigsten physikalischen Kenngrößen der Proben, die mittels Hg- porosimetrie und N_2 - Sorption ermittelt wurden.

Tab. 4.2.2: Physikalische Kenngrößen zur Charakterisierung der Ionenaustauscher

Physikalische Kenngrößen	Einheit	TP 207	Probe 3	Probe 5
Scheinbare Dichte (Hg-Pyknometrie)	g/cm^3	0,77	0,76	0,73
Penetriertes Hg-Porenvolumen	mm^3/g	549	564	550
Porosität	%	42	43	40
Spez. Oberfläche nach BET, (N_2 bei 77K)	m^2/g	37,6	37,8	36,7
Spez. Oberfläche nach Hg- Porosimetrie*	m^2/g	55,7	52,6	59,1
Spez. Oberfläche nach Hg- Porosimetrie, (> 20 nm)	m^2/g	39,2	40,2	37,9
Spez. Porenvolumen, (aus Verteilung 20 - 1000 nm)	mm^3/g	491	506	488
Mittlerer Porendurchmesser	nm	52	54	53

*berechnet aus der kompletten Verteilung

4.2.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM/EDX)

Die Oberfläche der Probe wurde mit einem gebündelten Elektronenstrahl zeilenweise abgerastert und die durch Wechselwirkung der Primärelektronen mit der Probe entstandenen Sekundärsignale ausgewertet. Die emittierten Elektronen werden nach ihrem Energiegehalt in Rückstreuелеktronen (RE; $E > 50$ eV) und Sekundärelektronen (SE; $E \leq 50$ eV) eingeteilt. Dabei liefert das REM hochauflösende Abbildungen bis in den nm-Bereich, wobei Materialkontraste dargestellt werden.

Die Wechselwirkung zwischen den Primärelektronen des Strahls und den Elektronenhüllen der Probenatome führt zur Tiefenionisation der Atome und somit zur Emission von Röntgenstrahlung, welche von der Ordnungszahl (Oz) der Atome abhängt. Das integrierte System zur Röntgenmikroanalyse (EDX) ermöglicht anhand energiedisperser Röntgenspektren Aussagen über die chemische Zusammensetzung der Probe. Es wurden jeweils die Kugelquerschnitte mit maximalen Durchmessern genutzt, damit die Kugelzentren bei der Analyse berücksichtigt werden. Die Messungen bestanden aus der reinen Abbildung der Querschnittsflächen, der Aufnahme von Elementverteilungen (x-ray-maps) und der Anfertigung von Konzentrationsprofilen (linescans).

Für die Messungen wurde ein REM Philips XL 30 (PHILIPS GMBH/Berlin/Deutschland) mit SE- und BSE-Detektoren und EDAX-Röntgenmikroanalyse verwendet. Alle technischen Daten sowie die Probenvorbereitung sind unter 3.2.3 zusammengefasst.

Für die REM-Untersuchungen wurden die Proben 5 (TK/N 1,690) und TP 207 (TK/N 1,754) ausgewählt. Die Elementauswahl (Ni/Ca und Ni/Zn/Ca) erfolgte nach praktischen Gesichtspunkten, da in der Praxis Ni- und Zn-Ionen vielfach gemeinsam vorkommen und in der Praxis oft Probleme bereiten. Um eine Vergleichbarkeit und praxisgerechte Beladung zu erreichen, wurden die Proben bis zu einem Durchbruch von 10 % der Ausgangskonzentration beladen. Abb. 4.2.8 zeigt die Ni-Verteilung bei reiner Ca/Ni-Beladung am Beispiel der Probe TP 207.

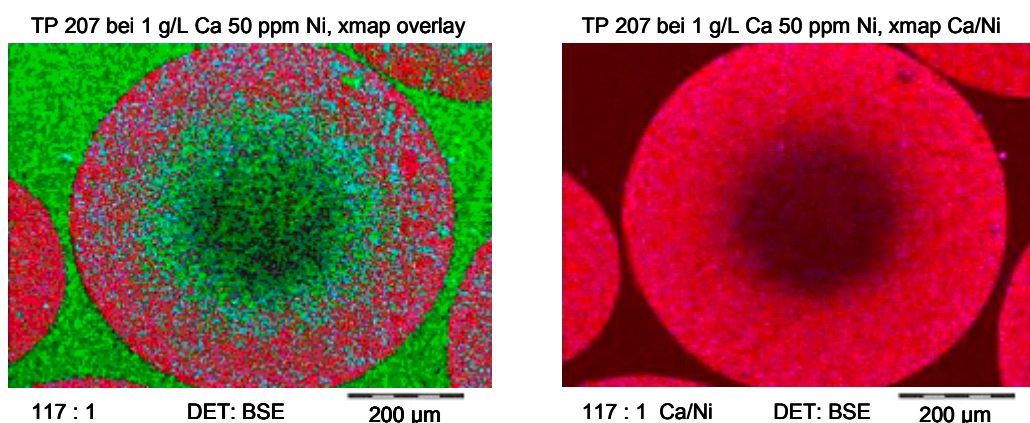
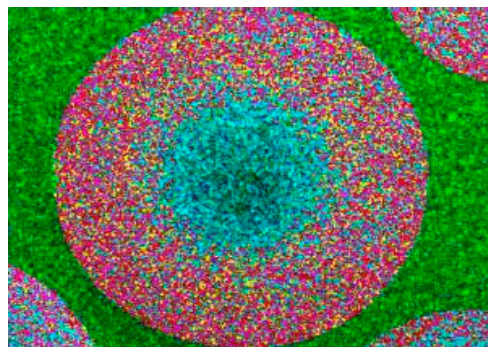


Abb. 4.2.8: Elementkontrastuntersuchung TP 207, Ni

Es wurde ein BSE (Back Scattered Electron Detector, Halbleiterdetektor) verwendet, der durch eine hohe Empfindlichkeit und Ordnungszahlkontrastabbildung gekennzeichnet ist. Der BSE liefert im Gegensatz zum SE-Detektor ein Tiefenbild der Probe. Er misst die energiereichere RE-Strahlung (Tiefenemission, 1 – 3 µm), wobei die Strahlung in Abhängigkeit von der Oz unterschiedlich hell erscheint. Elemente höherer Oz erscheinen heller als die Umgebung, da Atome mit hoher Kernladung und voluminöser Elektronenhülle die Elektronen stark streuen. Bei der Ca/Ni/Zn-Beladung erscheint

Zn (Oz=30) gelb, Ni (Oz=28) orangerot und Ca (Oz=20) violett. Zusätzlich sind auch die Verteilungen der Elemente Cl (grün) und Si (blau) sichtbar, die präparationsbedingt (Si - aus Substitutionstrocknung mit HMDS und Cl vom Einbettmittel) auftreten. Die Elementkontrastgraphiken der Probe TP 207 zeigen, dass sowohl bei reiner Ca/Ni- als auch bei Ca/Ni/Zn-Beladung (Abb. 4.2.9) vorwiegend die äußeren Randschichten (ca. 200 μm) an den Ionenaustauschvorgängen bei diesem Beladungsgrad¹¹ beteiligt sind.

TP 207 bei 1 g/L Ca 25/25 ppm Ni/Zn, overlay

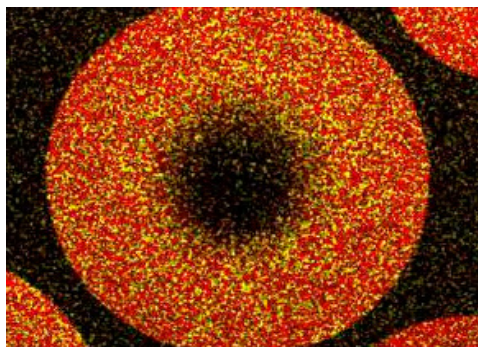


117 : 1

DET: BSE

200 μm

TP 207 bei 1 g/L Ca 25/25 ppm Ni/Zn, xmap NiZn



117 : 1 Ni/Zn

DET: BSE

200 μm

Abb. 4.2.9: Elementkontrastuntersuchung TP 207, Ni/Zn

Bei reiner Ni-Beladung (Abb. 4.2.10, links) liegen die Ni- und Ca- Signalintensitäten in den Randbereichen etwa gleich hoch bei Maximalwerten von ca. 70 - 80 cps (counts per second). Die Beladung nimmt in Richtung Kornmitte hin stark ab.

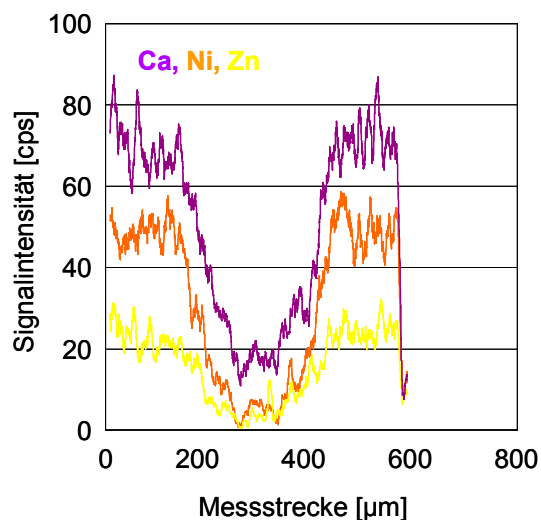
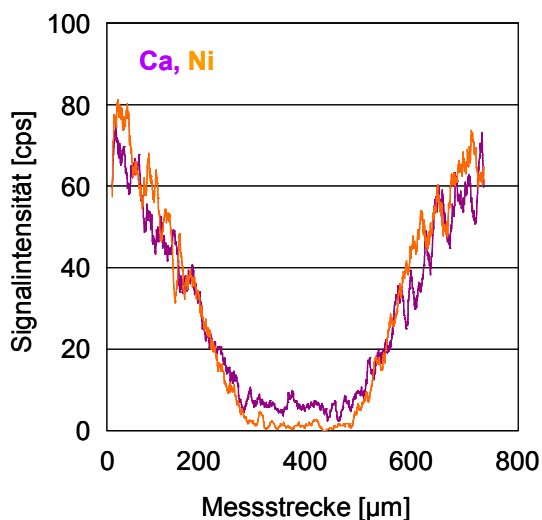


Abb. 4.2.10: Konzentrationsprofile TP 207, 50 ppm Ni (links), 25/25 ppm Ni/Zn (rechts)

In der Kernzone verlaufen die Konzentrationsprofile gegen Null bzw. unter 10 cps. Es kann ein extremer Konzentrationsabfall vom Rand zur Mitte hin festgestellt werden. Bereits ab 50 - 100 μm nehmen die Konzentrationen rapide ab, wobei dieser Konzentrationsverlauf reproduzierbar war (Abb. 4.2.10, links). Das deutet auf eine vorwiegend filmdiffusionskontrollierte Sorption hin. Die

¹¹ Bis 10 % des Durchbruchs der Ausgangskonzentration der Beladungslösung

Kurvenverläufe der Ca/Ni/Zn-Beladung (Abb. 4.2.10, rechts) hingegen zeigen ein differenziertes Bild. Die höchste Signalintensität insgesamt wurde für Calcium gemessen. Die durchschnittliche Signalintensität (\approx Konzentration) fällt selbst im Kernbereich kaum unter 20 cps. Nickel nimmt Werte von 40 - 50 cps im Maximabereich ein, Zink hingegen erreicht als Maxima nur Werte um 30 cps und liegt im Signalminimum im Bereich der Ni-Werte analog der reinen Ni-Beladung um Null.

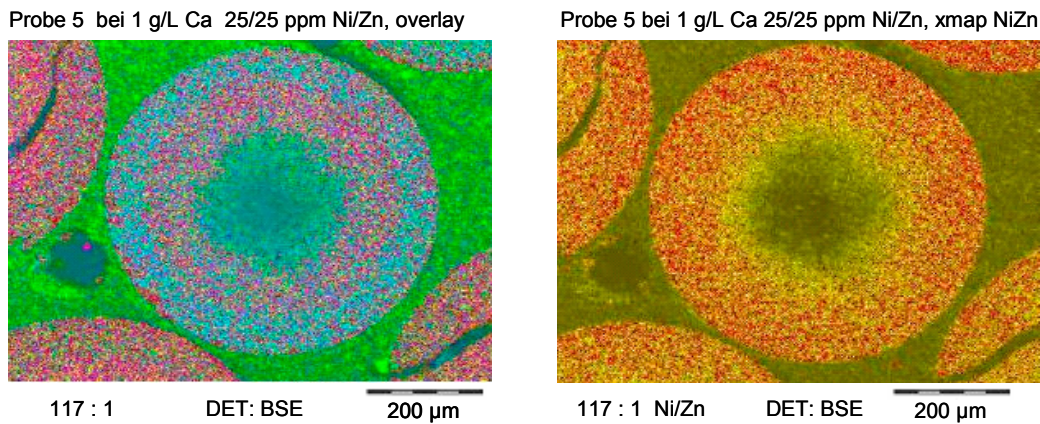


Abb. 4.2.11: Elementkontrastuntersuchung Probe 5, Ni/Zn

Bei der reinen Ni-Beladung der Probe 5 (Abb. 4.2.12, links) liegt die Ni-Signalintensität in den Randbereichen mit Maximalwerten von ca. 80 - 90 cps über denen der Ca-Intensität von 60 - 80 cps. Das Ni-Signalminimum liegt bei Null (analog Probe TP 207). Im Gegensatz dazu bleibt das Ca-Signalminimum bei ca. 20 cps und ist somit fast doppelt so hoch wie bei Probe TP 207.

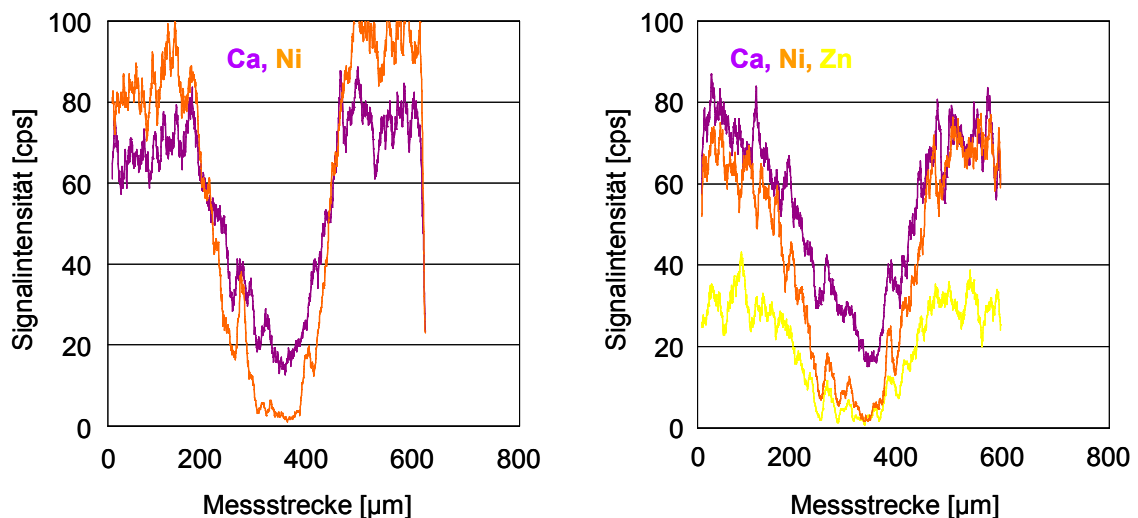


Abb. 4.2.12: Konzentrationsprofile Probe 5, 50 ppm Ni (links), 25/25 ppm Ni/Zn (rechts)

Betrachtet man die Ca/Ni-Signalintensitäten und die Messstrecke kann festgestellt werden, dass im Randbereich (200µm) eine hohe Ca/Ni-Konzentration vorliegt, die dann stark zur Kernzone hin abfällt. Die Kurvenverläufe der Ca/Ni/Zn-Beladung (Abb. 4.2.12, rechts) zeigen die höchste Signalintensität für Calcium, dicht gefolgt von Nickel mit Maxima von 70 cps. Zink erreicht Maximalwerte von ca. 30 cps und liegt beim Signalminimum im Bereich der Ni-Werte um Null.

4.2.4 Zusammenfassung und Diskussion der Matrix-Untersuchungen

Die wichtigsten Erkenntnisse aus den Matrixuntersuchungen der Proben 3, 5 und TP 207:

1. Die Ergebnisse der N₂-Sorptions- und Hg-Intrusions-Messungen zeigten für die Probe 3 ein ca. 4 % größeres Porenvolumen als für die Proben 5 und TP 207. Im Makroporenbereich war für die Probe 3 ein ausgeprägtes Peakmaximum zu erkennen. Es trat jedoch keine signifikante Änderung des Porenspektrums - im Vergleich zu den beiden anderen Proben - auf. Die spezifischen Oberflächen aller Proben liegen im Bereich von 36,7 m²/g – 37,8 m²/g und der mittlere Porendurchmesser zwischen 52 nm und 54 nm. Es handelt sich vorwiegend um zylindrische Poren mit leichter Tendenz zu Flaschenhalbsporen.
2. Mit elektronenmikroskopischen Untersuchungen (REM-EDX) der Proben 5 und TP 207 konnte eindeutig nachgewiesen werden, dass vorwiegend die äußeren Schichten der Austauschperle - bis zu einer Tiefe von 200 µm - an den Austauschvorgängen beteiligt sind. In der Kernzone (Durchmesser ca. 200 µm) verlaufen die Konzentrationsprofile (Ni, Zn) gegen Null, d. h. die Kernbereiche sind nicht oder nur gering an den Austauschvorgängen beteiligt. Selbst die Ca-Beladung der Proben beträgt hier nur max. 20 cps.
3. Die Beladungs- und Konzentrationsprofile der Ni/Zn-Beladungen beider Proben sind sehr ähnlich. Die höchsten Signalintensitäten wurden für die Ca-Ionen gemessen, die selbst im Kernbereich nicht unter 20 cps sinken. Ni-Ionen erreichten im Randbereich (< 200 µm) Werte von 50 cps bis 70 cps und in der Kernzone sanken die Werte unter 5 cps - 10cps. Die Zn-Konzentrationsprofile beider Proben unterscheiden sich kaum und liegen im Randbereich mit Maximalwerten von 30 cps unter denen des Nickels. In den Randschichten wurde deutlich mehr Nickel als Zink angereichert, was auf Verdrängung der Zn- durch Ni-Ionen zurückzuführen ist. Die Zn-Minima im Kernbereich liegen unter 5 cps.

Die Vergleichsprobe TP 207 zeigte für die reine Ni-Beladung einen extremen Konzentrationsabfall (parabolisches Beladungsprofil) vom Rand zur Mitte der Perle. Das deutet auf eine vorwiegend film-diffusionskontrollierte Sorption hin. Bei Kontrolle nur durch die Filmdiffusion liegt nach dem Nernstschen Filmmmodell im Flüssigkeitsfilm ein lineares Konzentrationsgefälle zwischen der Konzentration c_0 in der Flüssigkeit und Konzentration an der Partikeloberfläche vor. Die Konzentration an der Partikeloberfläche steht im GGW mit der Beladung q des Austauschers. Innerhalb der Austauschphase treten keine Beladungsgradienten auf, da die Partikeldiffusion hier vergleichsweise schnell ist und kurzzeitig auftretende Beladungsunterschiede sofort ausgeglichen werden [Höll 2001]. Das Innere des Partikels wurde schon sehr früh (< 50 µm) mit Nickel beladen. Im Gegensatz dazu war bei der synthetisierten Probe 5 ein etwas anderes Beladungsprofil zu erkennen. Ist die Partikeldiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, so bildet sich in der äußeren Partikelschale (> 200 µm) ein Konzentrationsprofil aus (Abb. 4.2.12). Grund hierfür ist die Verzögerung der Diffusion der Ionen durch die chemische Reaktion. Für die Ni/Zn-Beladungen beider Proben kann ebenfalls die Partikeldiffusion als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt angesehen werden. Die chemische Reaktion (Komplexbildung) ist zwar nicht der am langsamsten ablaufende Schritt, kontrolliert aber über das GGW die Konzentration der diffundierenden Ionen und bewirkt so eine Verlangsamung der Partikeldiffusion [Helfferich 1985].

4.3 Batchversuche - Austauschisothermen

Um einen Überblick über Sorptionsverhalten und Selektivität der Ionenaustauscher zu erhalten, wurden die Austauschisothermen binärer Systeme bei verschiedenen Gesamtäquivalentkonzentrationen (0,01; 0,05; 0,1 und 0,2 mol/L) nach der Schüttelmethode für die Schwermetalle Kupfer, Zink und Nickel aufgenommen. Die Einstellung der Gesamtkonzentration erfolgte bei allen Versuchen mit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung (Tab. A 1-1, Anhang). Es wurden jeweils 5 mL Ionenaustauscher in der Ca-Form eingesetzt.

4.3.1 Kupfer

Die Cu-Beladung unterschiedlich substituierter Proben ist über einen weiten Konzentrationsbereich der Ausgangslösung $0,01 \text{ mol/L} \leq c_0 \leq 0,2 \text{ mol/L}$ dargestellt (Abb. 4.3.1, links). Die Isothermen haben einen zweigeteilten Verlauf mit einem steilen Isothermenast für niedrige Konzentrationen (Henry-Bereich) und einen fast parallel laufenden Ast für hohe Konzentrationen, der auf Sättigungseffekte zurückzuführen ist. Die Aufnahmefähigkeit (Kapazität) der einzelnen Proben lässt sich aus den maximalen Beladungswerten der Austauschisothermen ablesen. Wenn man die nach Gleichung 2.8 berechnete Beladung q_{eq} gegen die Ionenkonzentration der Lösung im Gleichgewicht c_{eq} aufträgt erhält man Sättigungskurven, deren Sättigungswerte der maximalen Beladungen q_{max} (Kapazität) der Ionenaustauscher entsprechen.

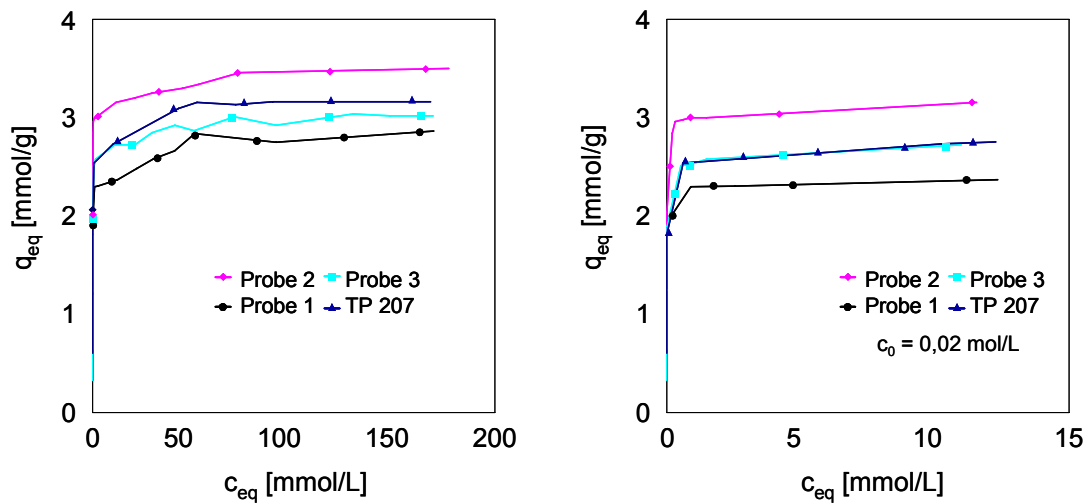


Abb. 4.3.1: Cu-Beladung, $T = 25^\circ\text{C}$, $V = 500 \text{ mL}$, 5 mL Ca-Form , $t = 91 \text{ h}$ bei 180 U/min .

Die experimentellen Daten in Abb. 4.3.1 zeigen deutliche Unterschiede in der Cu-Beladung der einzelnen Proben. Die höchste Beladung erreichte die am stärksten substituierte Probe 2 mit einer Kapazität von $3,50 \text{ mmol/g}$. TP 207 und Probe 3 weisen mit $3,16 \text{ mmol/g}$ bzw. $3,02 \text{ mmol/g}$ eine ca. 10 % bzw. 14 % geringere Beladung auf, wobei bis ca. 15 mmol/L gar keine Unterschiede zwischen beiden Proben festgestellt wurden (Abb. 4.3.1, rechts). Erst im höheren Konzentrationsbereich sind Vorteile für TP 207 ablesbar. Die schlechteste Beladung wurde für Probe 1 ermittelt ($q_{\text{max}} = 2,86 \text{ mmol/g}$), was einer 18 % geringeren Beladung als bei Probe 2 entspricht.

· pH-Wert - Einfluss

Der pH-Wert ist eine der wichtigsten chemischen Einflussgrößen bei der Festlegung oder Freisetzung von Schwermetallionen in Wechselwirkung mit der Austauschermatrix. Deshalb wurde er jeweils vor Beginn (pH_0) und zum Ende des Versuches (pH_{eq}) bestimmt. Eine Einstellung auf einen konstanten pH-Wert vor Beginn der Messungen erfolgte nicht.

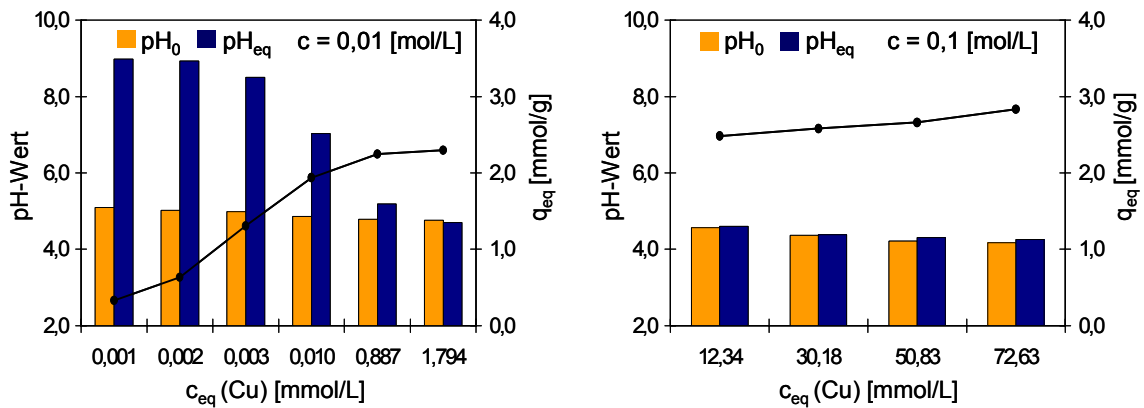


Abb. 4.3.2: pH-Abhängigkeit der Probe 1 bei der Cu-Beladung, $0,01 \leq c_{\text{ges.}} \leq 0,1 \text{ mol/L}$

Beispielhaft wurden die pH-Änderungen für die Proben 1 und 2 in den Abb. 4.3.2 und Abb. 4.3.3 dargestellt. Im unteren Konzentrationsbereich ($c = 0,01 \text{ mol/L}$, $c_0(\text{Cu}) = 2 - 6 \text{ mmol/L}$, Abb. links) erfolgt eine deutliche pH-Wert-Zunahme aller untersuchten Proben.

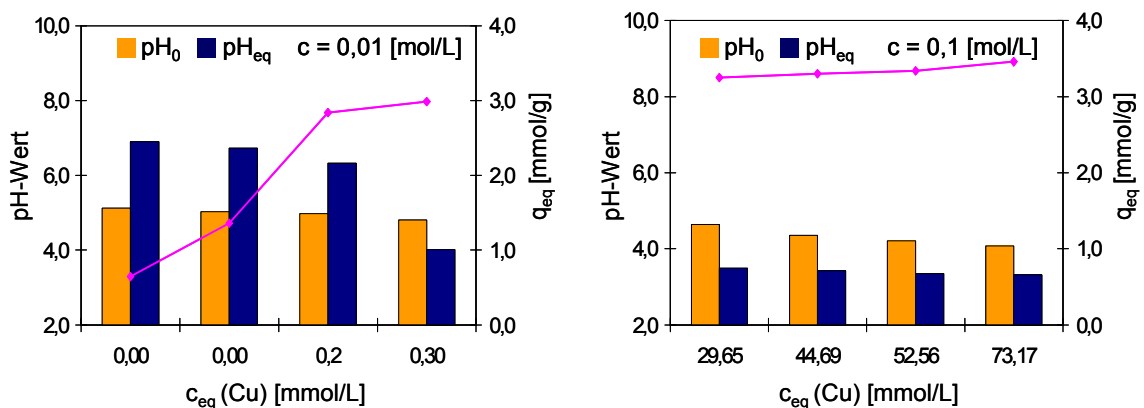


Abb. 4.3.3: pH-Abhängigkeit der Probe 2 bei der Cu-Beladung, $0,01 \leq c \leq 0,1 \text{ mol/L}$

Vergleicht man die pH-Änderungen der Proben miteinander so ist erkennbar, dass niedrig substituierte Proben deutlich höhere pH-Steigerungen vorweisen (Probe 1 ca. 50 % höher als Probe 2). Bei höheren Konzentrationen ändert sich der pH_{eq} -Wert der Probe 1 nur geringfügig und liegt insgesamt ca. eine pH-Einheit über denen der anderen Proben. Ab einer Cu-Ausgangskonzentration von 9 mmol/L sinkt der pH_{eq} -Wert für die Proben 2, 3 und TP 207 und nähert sich bei hohen Cu-Konzentrationen dem pH-Wert 3 (Abb. 4.3.3, rechts und Anhang A1 für die Proben 3 und TP 207).

Langmuir- und Freundlich – Modell

Die experimentellen Daten wurden mit den Modellen nach Langmuir und Freundlich ausgewertet. Das Langmuir-Modell beschreibt nur den Verlauf der chemischen Adsorption und nicht den der Physisorption, da nach dem Langmuir-Modell mit steigender Adsorptivkonzentration eine maximale Beladung unter der Voraussetzung erreicht wird, dass die energetisch gleichwertigen Bindungsstellen nur monomolekular belegt werden. Dennoch lassen sich die Langmuirparameter gut, d. h. mit hohen Korrelationskoeffizienten mit einer Linearisierung der Langmuirgleichung (Gl. 2.14), ermitteln. Die linearisierten Adsorptionsisothermen sind in Abb. 4.3.4 dargestellt und zeigen die sehr gute Korrelation mit dem Modell ($R^2 > 0,999$). Die Langmuir-Parameter q_{\max} und K können aus der Steigung ($= 1/q_{\max}$) und dem Ordinatenabschnitt ($= 1/K \cdot q_{\max}$) ermittelt werden.

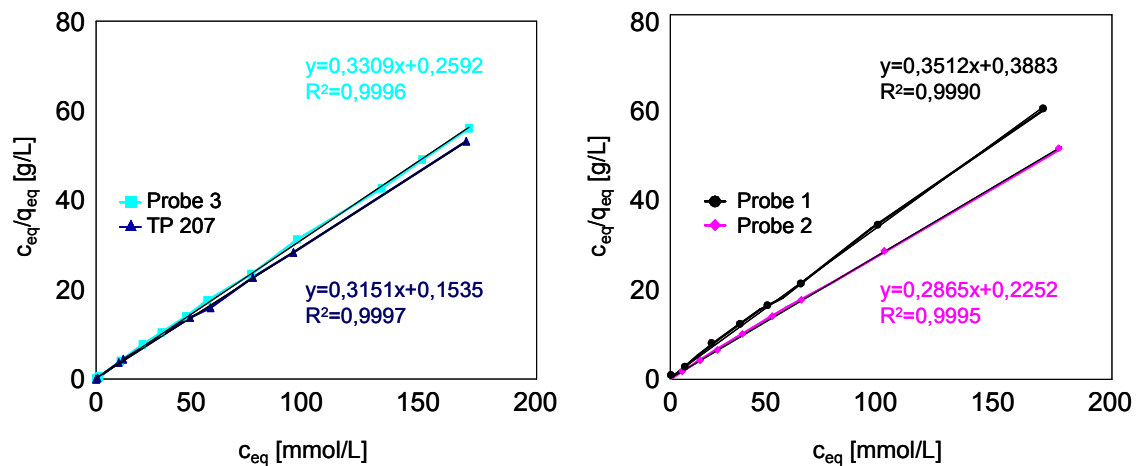


Abb. 4.3.4: Linearisierte Adsorptionsisothermen nach Langmuir

Die aus den Regressionsgeraden berechneten maximalen Beladungskapazitäten und die Langmuirkonstanten K sind in Tab. 4.3.1 dargestellt. Zur Ermittlung dieser Parameter wurde nur der untere lineare Konzentrationsbereich bis 20 mmol/L herangezogen.

Tab. 4.3.1: Langmuirparameter der Cu-Beladung

Probe	Regressionsgerade*	R^2	q_{\max} [mmol/g]	K [L/mmol]	ΔG_{ads}^0 [kJ/mol]
1	$y = 0,4060x + 0,0289$	0,9994	2,463	14,05	-6,55
2	$y = 0,3129x + 0,0109$	0,9999	3,196	28,71	-8,32
3	$y = 0,3665x + 0,0143$	0,9996	2,729	25,62	-8,04
TP 207	$y = 0,3641x + 0,0049$	0,9997	2,746	74,24	-10,67

* $c_{\text{eq}}/q_{\text{eq}} = c_{\text{eq}}/q_{\max} + 1/(K \cdot q_{\max})$, Adsorptiongleichgewichtskonstante $K = k_a/k_{\text{des}}$

Die Standardadsorptionenthalpie wurde nach Gleichung 4.3 berechnet.

$$\Delta G_{\text{ads}}^0 = -RT \cdot \ln K \quad (\text{Gl. 4.3})$$

Aus den Ergebnissen der maximalen Cu-Beladungen ergibt sich folgende Kapazitätsreihenfolge:

$$\text{Probe 2} \gg \text{TP 207} \approx \text{Probe 3} \gg \text{Probe 1}$$

Die ermittelten Langmuirkonstanten K stellen ein Maß für die Affinität zwischen Adsorbens und Adsorptiv unter den gegebenen Versuchsbedingungen dar. Es zeigt sich eine besonders starke Cu-Affinität der Vergleichsprobe TP 207.

Das Freundlich-Modell wurde rein empirisch ermittelt und liefert keine direkte Aussage zur Adsorptionskapazität oder zur Adsorptionsenergie, jedoch nach Slejko [Slejko 1985] können die Freundlich-Konstanten K_F und n_F als relative Indikatoren des Kapazitäts- bzw. des Affinitätsterms aufgefasst werden. Die Zahlenwerte der Freundlichkonstanten K_F geben die sorbierte Metallmenge an und lassen sich untereinander vergleichen [Welp, Brümmer 1998]. Die Steigungen der Regressionsgeraden, der Freundlichexponent n_F ermöglichen Aussagen über die Affinität. Isothermen mit großer Steigung beschreiben eine spezifische Sorption mit hohen Adsorptionsenergien. Die Freundlich-Isothermen sind in Abb. 4.3.5 dargestellt.

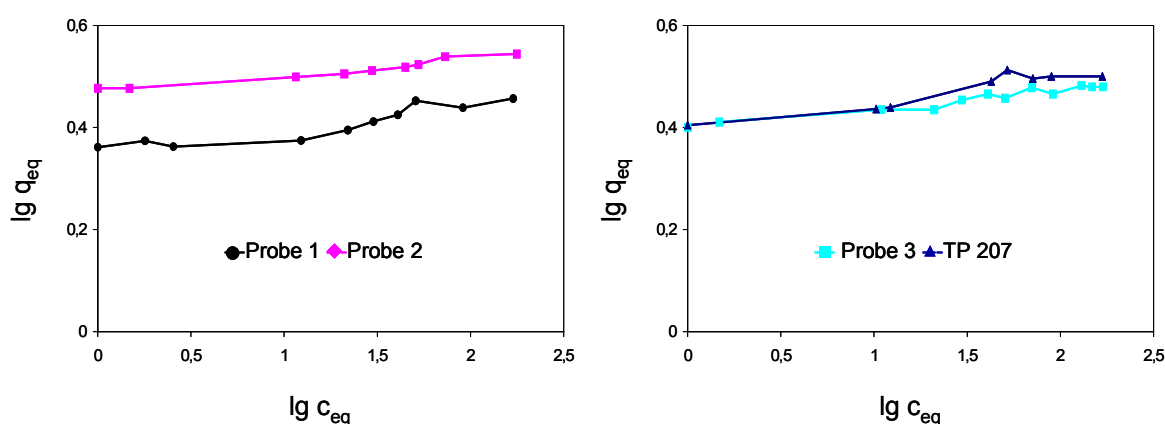


Abb. 4.3.5: Linearisierte Adsorptionsisothermen nach dem Freundlich-Modell

Die Freundlich-Parameter wurden durch Logarithmieren der allgemeinen Freundlich-Gleichung (Gl. 2.15) ermittelt und in Tab. 4.3.2 zusammengefasst. Aus dem Ordinatenabschnitt ergibt sich die Freundlichkonstante K_F und aus der Steigung der Exponent n_F . Die Auswertung der experimentellen Daten nach dem Freundlich-Modell zeigt deutlich schlechtere Korrelationen der Regressionsgeraden als nach dem Langmuir-Modell.

Tab. 4.3.2: Freundlich-Parameter der Cu-Beladung

Probe	Regressionsgerade ¹²	R^2	n_F	K_F
1	$y = 0,0395x + 0,3586$	0,9143	0,0395	2,283
2	$y = 0,0363x + 0,4666$	0,9573	0,0363	2,928
3	$y = 0,0372x + 0,3985$	0,9346	0,0372	2,503
TP 207	$y = 0,0473x + 0,4058$	0,8596	0,0473	2,546

Der Freundlich-Ansatz hat weiterhin den fundamentalen Makel, dass es keine maximale Beladung gibt. Beim Ionenaustausch aber ist diese durch die Austauschkapazität gegeben. Ein Vergleich der

¹² $\lg q_{eq} = n_F \lg c_{eq} + \lg K_F$

Freundlich-Konstante K_F mit der maximalen Beladung q_{\max} nach dem Langmuir-Modell bestätigt die Kapazitätsreihenfolge.

Das Langmuir-Modell eignet sich mehr als das Freundlich-Modell zur Beschreibung der Adsorption an Ionenaustauschern, da sich alle gemessenen Isothermen mit höherer Genauigkeit nach der Langmuir-Gleichung darstellen lassen. Einige Autoren [Höll 2003] raten sogar generell von der Verwendung des Freundlich-Modells zur Beschreibung an Ionenaustauschern ab, weil dieses Modell keine maximale Beladung berücksichtigt. Diese ist beim Ionenaustausch jedoch durch die Austauschkapazität gegeben.

• Verteilungsgleichgewicht

Zur Charakterisierung der Austauschgleichgewichte beschreibt die Verteilungsgleichgewichtskonstante K_d [mL/g] das Konzentrationsverhältnis eines Ions zwischen Austauscher- und Lösungsphase. Sie wurde gemäß Gleichung 2.3 aus den ermittelten Eluatkonzentrationen der Proben und den GGW-Konzentrationen der Lösungen berechnet.

Die Eluate wurden mit 50 mL 7,5 % HCl hergestellt und gesamt im 50 mL Maßkolben aufgefangen und analysiert. Die grafischen Auswertungen der Abhängigkeiten der K_d von der Ausgangskonzentration c_0 und dem GGW-pH-Wert pH_{eq} wurden in den Abb. 4.3.6 und Abb. 4.3.7 vorgenommen. Zur besseren Übersicht wurde für K_d die logarithmische Darstellung gewählt. Aus beiden Abbildungen ist zu erkennen, dass eine starke Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten sowohl von der Konzentration als auch vom pH-Wert gegeben ist.

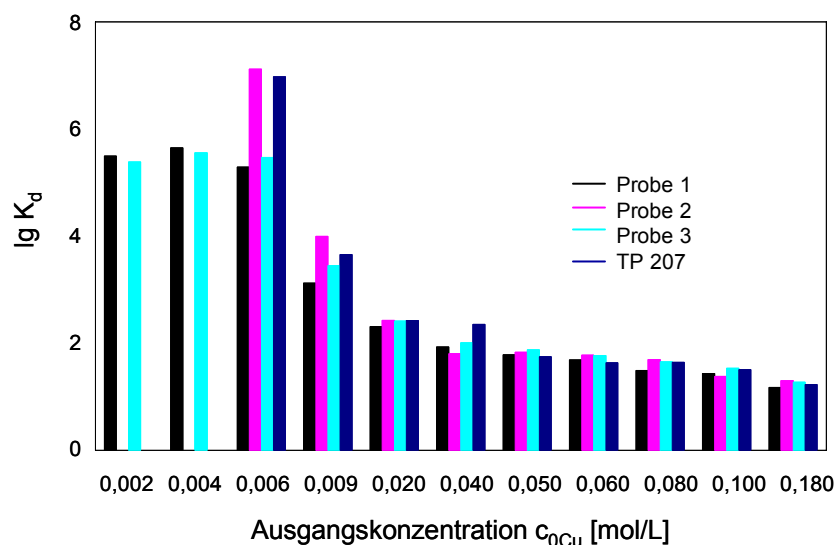


Abb. 4.3.6: Cu – Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Konzentration

Die höchsten Verteilungskoeffizienten wurden bei geringer Ausgangskonzentration und hohem pH-Wert für die Proben 2 und TP 207 ermittelt. Ab einer Cu-Konzentration von 0,009 mol/L sinken die Verteilungskoeffizienten für alle Ionenaustauscher stark, K_d liegt deutlich unter 1000 ($\text{lg } K_d < 3$) und die Unterschiede zwischen den Proben sind nur noch gering. In Abb. 4.3.7 ist die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten vom pH-Wert der Lösung im GGW dargestellt. Obwohl die pH_{eq} -Werte der Probe 1 teilweise über denen der Proben 2 und TP 207 liegen, sind die Verteilungskoeffizienten für die stärker substituierten Ionenaustauscher über einen breiten pH- Bereich deutlich höher.

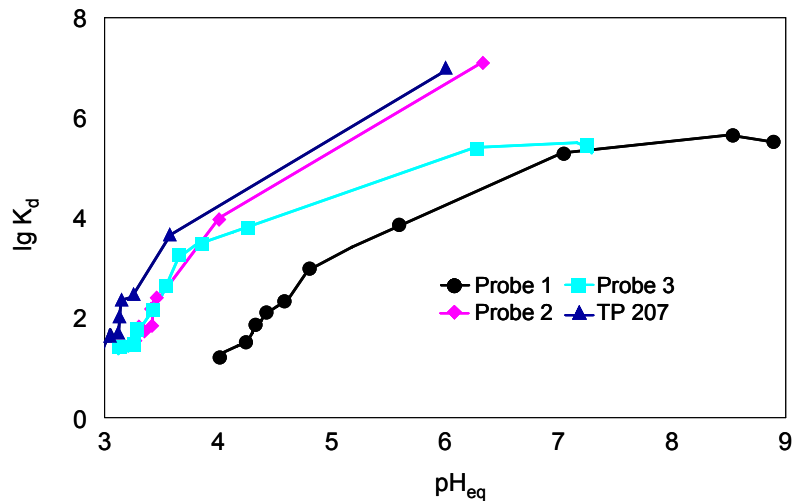


Abb. 4.3.7: Cu-Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit vom pH-Wert

4.3.2 Zink

Ausgehend von den Ergebnissen der Cu-Beladungen war es aus versuchstechnischen Gründen sinnvoll, die Zn-Untersuchungen bewusst vorerst auf die Isothermen für die gering substituierte Probe 1 und die am stärksten substituierte Probe 2 zu beschränken. Probe 2 zeigt insgesamt ein besseres Zn-Beladungsverhalten als Probe 1, die nur eine maximale Beladung von 2,23 mmol/g erreichen konnte (Abb. 4.3.8). Das entspricht nur 74 % der Beladung der Probe 2.

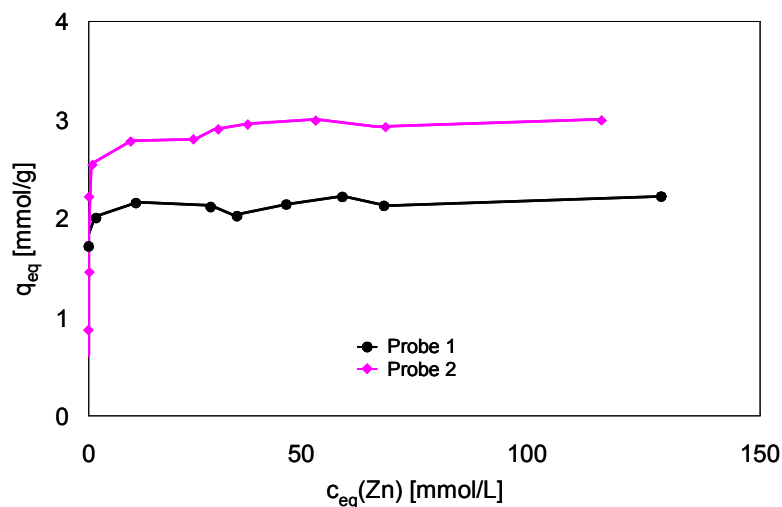


Abb. 4.3.8: Zn-Beladung, $T = 25^{\circ}\text{C}$, $0,01 \leq c \leq 0,2 \text{ mol/L}$, $V = 500 \text{ mL}$, 5 mL Ca-Form , $t = 91 \text{ h}$

Die Auswertungen der experimentellen Daten nach dem Langmuir-Modell sind in Abb. 4.3.9 dargestellt. Zur Ermittlung der maximalen Beladungskapazitäten und der Langmuirkonstanten wurde nur der untere lineare Konzentrationsbereich bis 20 mmol/L herangezogen. Aus den Quadraten der Korrelationskoeffizienten R^2 ist ersichtlich, dass sich die Zn-Beladung hinreichend gut mit Hilfe der Langmuir-Gleichung beschreiben lässt. Beim Vergleich der Langmuir-Parameter beider Proben ergibt eine ca. 25 % geringere Beladungskapazität der gering substituierten Probe 1, wobei deren Affinität deutlich höher ist, als die der stark substituierten Probe.

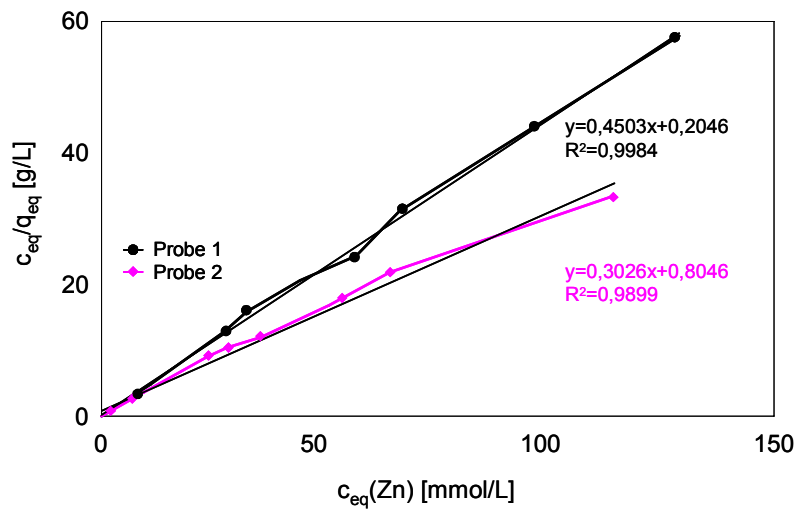


Abb. 4.3.9: Linearisierte Adsorptionsisothermen nach Langmuir

Tab. 4.3.4: Langmuirparameter der Zn-Beladung

Probe	Regressionsgerade	R ²	q _{max.} [mmol/g]	K [L/mmol]	ΔG ⁰ _{ads} [kJ/mol]
1	y = 0,4677x + 0,0008	0,9999	2,138	584,66	-15,79
2	y = 0,3487x + 0,0256	0,9995	2,863	14,70	-6,66

Die Auswertung nach dem Freundlich-Modell (Abb. 4.3.10, Tab. 4.3.5) zeigt hingegen eine deutlich schlechtere Korrelation für die Zn-Beladung.

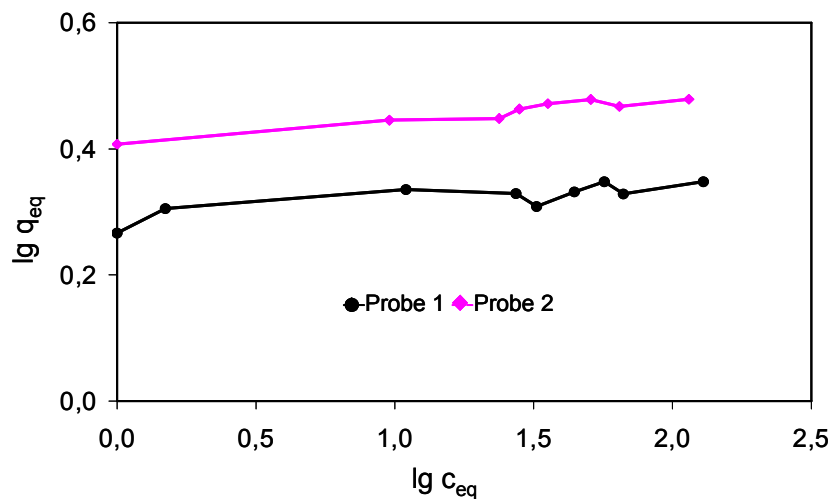


Abb. 4.3.10: Linearisierte Adsorptionsisothermen nach dem Freundlich-Modell

Tab. 4.3.5: Freundlich-Parameter der Zn-Beladung

Probe	Regressionsgerade	R ²	n _F	K _F
1	y = 0,0280x + 0,2874	0,7208	0,0280	1,934
2	y = 0,0329x + 0,4135	0,9291	0,0329	2,591

· Verteilungsgleichgewicht

Die Verteilungskoeffizienten sind im unteren Konzentrationsbereich ($c_{\text{ges.}} = 0,01 \text{ mol/L}$) für beide Ionenaustauscher am größten. Zu beachten ist jedoch der sehr hohe pH-Wert der Probe 1 ($\text{pH} > 8$). Bereits ab einem pH-Wert von 7,6 [Hartinger 1991] kommt es zur Zn-Ausfällung, was den K_d -Wert der Probe 1 – im stark verdünnten Bereich – verfälscht. In den Abb. 4.3.11 und Abb. 4.3.12 wurden die Abhängigkeiten der Koeffizienten von der Zn-Konzentration und vom pH_{eq} grafisch ausgewertet. In verdünnten Lösungen ($c_0 = 0,002 - 0,004 \text{ mol/L Zn}$, $\text{pH}_{\text{eq}} > 6$) wurden die höchsten Verteilungskoeffizienten beider Proben erzielt. Ab $0,009 \text{ mol/L}$ sinken sie unter 1000 mL/g ($\log K_D < 3$).

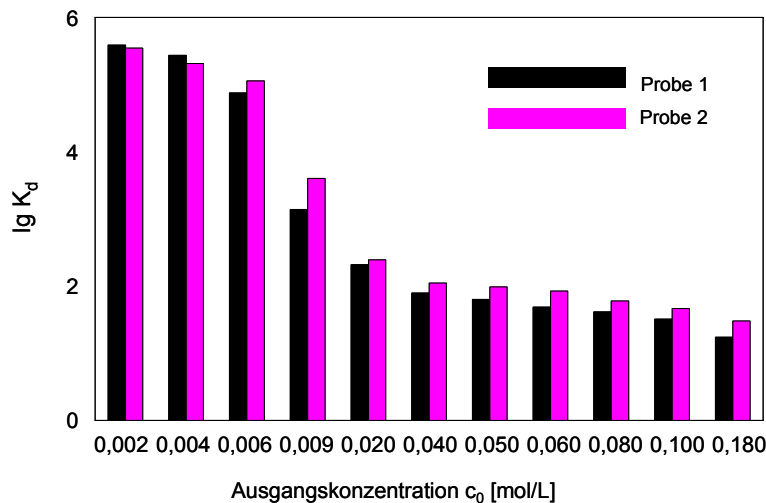


Abb. 4.3.11: Zn – Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration

Die Abb. 4.3.12 verdeutlicht die starke pH-Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten. Erst ab pH-Werten über 5 wurden höhere Verteilungskoeffizienten erzielt.

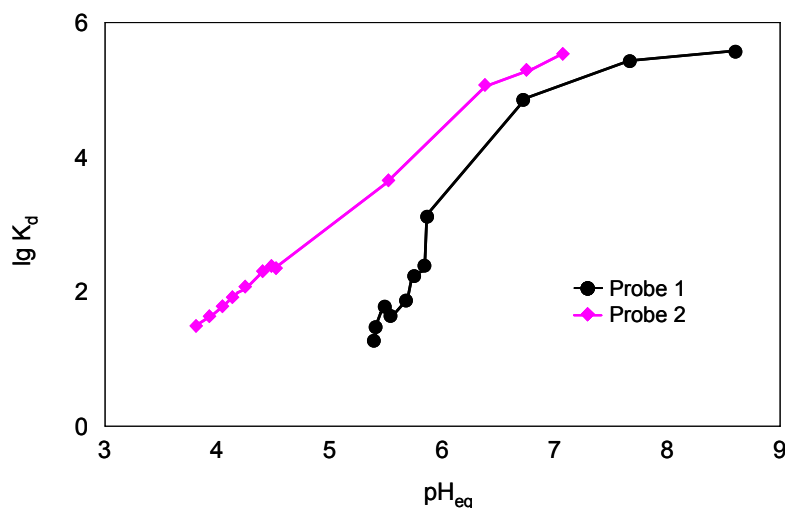


Abb. 4.3.12: Zn – Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit vom pH-Wert

· pH-Wert

Im unteren Bereich ($c = 0,01 \text{ mol/L}$) erfolgte ein Anstieg der pH_{eq} -Werte beider Austauscher. Der pH_{eq} -Wert der Probe 1 ($\text{pH}_{\text{eq}} = 8,6$) stieg stärker an als der von Probe 2 ($\text{pH}_{\text{eq}} = 7,1$). Im höheren Konzentrationsbereich wurde für Probe 1 nur eine leichte Erhöhung des pH_0 -wertes festgestellt. Bei

Probe 2 hingegen sank er um 0,8 pH-Einheiten auf einen $\text{pH}_{\text{eq}} = 3,8$ (vgl. Anhang A1).

4.3.3 Nickel

Probe 2 zeigt für den unteren und mittleren Bereich (Abb. 4.3.13) ein besseres Beladungsverhalten als Probe 1, welche eine ca. 25 % geringere Beladung als Probe 2 erreichen konnte.

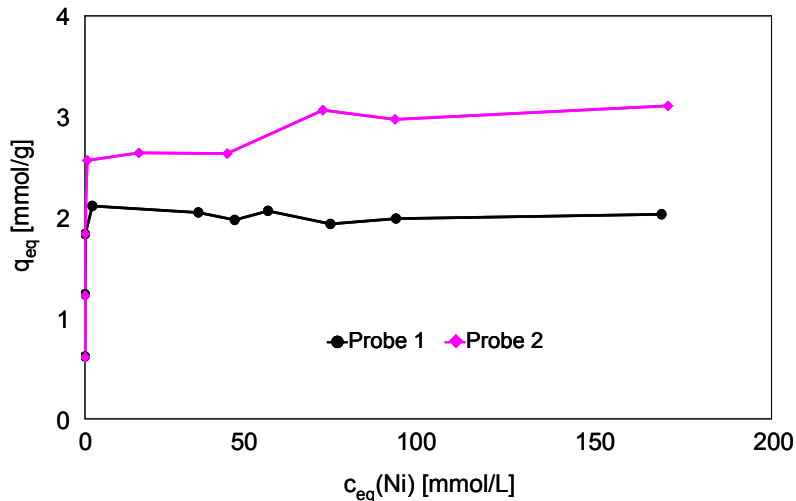


Abb. 4.3.13: Ni-Beladung der Proben 1 und 2, $T = 25^\circ\text{C}$, $0,01 \leq c \leq 0,1 \text{ mol/L}$, $V = 500 \text{ mL}$

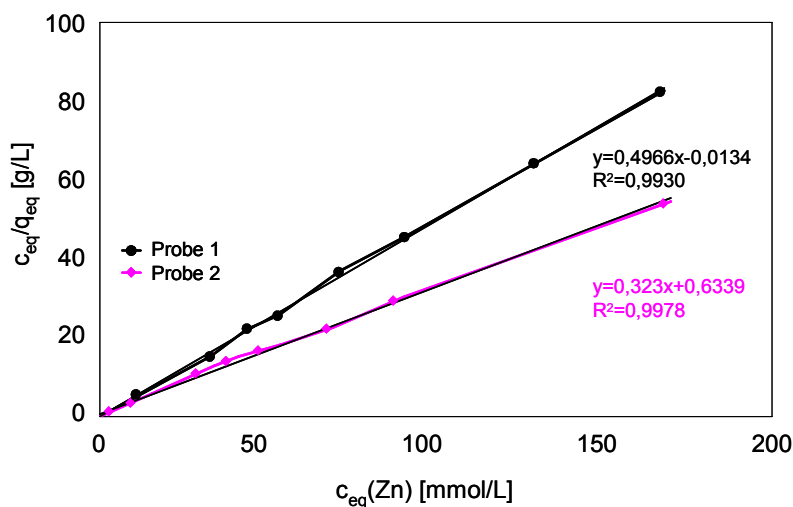


Abb. 4.3.14: Linearisierte Adsorptionsisothermen nach Langmuir

Die aus den Regressionsgeraden berechneten maximalen Beladungskapazitäten und die Langmuirkonstanten K sind in Tab. 4.3.7 abgebildet. Zur Ermittlung der Parameter wurde nur der untere lineare Konzentrationsbereich bis 30 mmol/L herangezogen.

Tab. 4.3.7: Langmuirparameter der Ni-Beladung

Probe	Regressionsgerade	R^2	$q_{\text{max.}}$ [mmol/g]	K [L/mmol]	ΔG_{ads}^0 [kJ/mol]
1	$y = 0,4654x + 0,0102$	1,0000	2,149	45,62	-9,47
2	$y = 0,3796x + 0,0002$	1,0000	2,634	1898,25	-18,70

Die Auswertung nach dem Freundlich-Modell (Abb. 4.3.10, Tab. 4.3.5) zeigt hingegen eine deutlich schlechtere Korrelation für die Ni-Beladung.

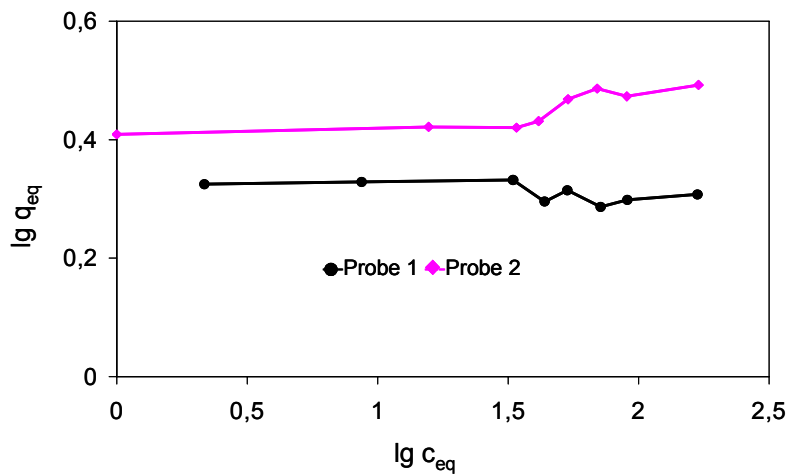


Abb. 4.3.15: Linearisierte Adsorptionsisothermen nach dem Freundlich-Modell

Tab. 4.3.8: Freundlich-Parameter der Ni-Beladung

Probe	Regressionsgerade	R^2	n_F	K_F
1	$y = 0,0339x + 0,4000$	0,5886	0,0339	2,512
2	$y = -0,0169x + 0,3367$	0,3762	0,0169	2,171

• Verteilungskoeffizienten

Die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von der Ausgangskonzentration wurde in Abb. 4.3.16 dargestellt. Nur im unteren Konzentrationsbereich ($c_{\text{ges.}} = 0,01 \text{ mol/L}$) sind höhere Verteilungskoeffizienten für Ni-Ionen erreichbar.

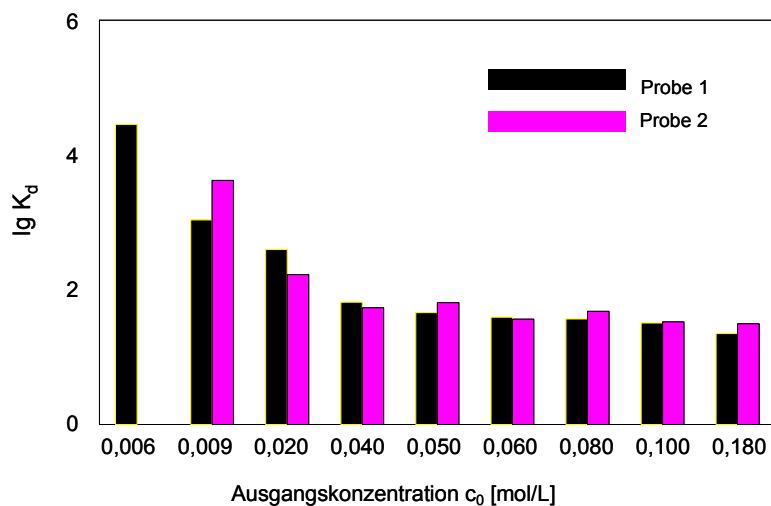


Abb. 4.3.16: Ni – Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration

Schon ab einer Ausgangskonzentration von $0,020 \text{ mol/L}$ Ni sinken die K_d -Werte unter 1000 mL/g . Weiterhin ist eine Konkurrenzreaktion zwischen Ni- und Ca-Ionen sichtbar, was zu einer Verringerung der Verteilungskoeffizienten beider Ionenaustauscher bei steigendem Ca-Gehalt der Lösung führt. Die

pH-Abhängigkeiten der Verteilungskoeffizienten sind in Abb. 4.3.17 dargestellt. Zu beachten sind die hohen pH-Werte der Probe 1 ($\text{pH} > 8$). Bereits ab einem pH-Wert von 7,8 [Hartinger 1976] kommt es zur Ni-Ausfällung, was den K_d -Wert der Probe 1 im stark verdünnten Bereich verfälscht. Probe 2 erreicht bereits beim $\text{pH}_{\text{eq}} = 4,5$ Verteilungskoeffizienten über 1000 mL/g, wobei der pH 5 noch höhere K_d -Werte liefert. Probe 1 erreicht diesen Wert hingegen erst beim $\text{pH}_{\text{eq}} = 7,41$.

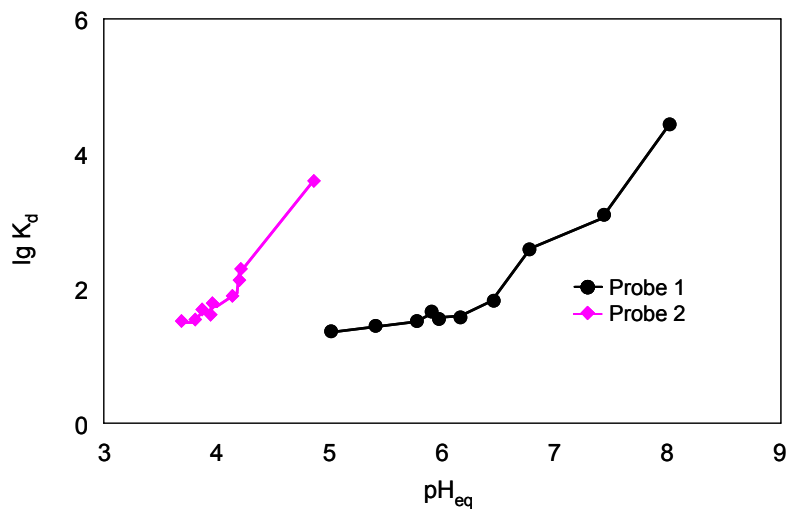


Abb. 4.3.17: Ni – Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit vom pH-Wert

· pH-Wert

Im unteren Bereich ($c = 0,01 \text{ mol/L}$, $c_0(\text{Ni}) = 2-6 \text{ mmol/L}$) wurde ein Anstieg des pH_{eq} -Wertes beider Ionenaustauscher gemessen. Der pH-Wert der Probe 1 ($\text{pH}_{\text{eq}} = 8,9$) stieg stärker an als der von Probe 2 ($\text{pH}_{\text{eq}} = 7,0$). Im höheren Konzentrationsbereich ($c = 0,1 - 0,2 \text{ mol/L}$) wurde für Probe 1 eine Erhöhung des pH-Wertes festgestellt ($\text{pH}_{\text{eq}} = 6,8 - 5,0$), bei Probe 2 hingegen sank der pH-Wert der Lösungen ($\text{pH}_{\text{eq}} = 4,2 - 3,7$). Die Abhängigkeiten der Beladung vom pH-Wert sind im Anhang A1 grafisch dargestellt.

4.3.4 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der Austauschisothermen

Bei allen Versuchen war im unteren Konzentrationsbereich eine deutliche Zunahme der pH-Werte zu beobachten, wobei der pH_{eq} -Anstieg für die niedrig substituierte Probe 1 stets größer war, als für die stark substituierte Probe 2. Aufgrund der vorliegenden pH-Werte ist die Konzentration der freien H^+ -Ionen gegenüber den Metall-Ionen in der Beladungslösung vernachlässigbar klein und die funktionellen Ankergruppen sind vollständig dissoziiert. Es stehen sich verdünnte Metallsalzkonzentrationen der Beladungslösungen ($c_{\text{ges.}} = 0,01 \text{ mol/L}$) und Ionenaustauscher mit einer hohen Innenporenkonzentration an Ca-Ionen gegenüber. Da relativ wenig Me^{2+} -Ionen in der verdünnten Beladungslösung vorhanden sind erfolgt beides:

- Austausch von Ca^{2+} -Ionen des Ionenaustauschers gegen Me^{2+} und
- Austausch gegen H^+ -Ionen der Beladungslösung.

Es konkurrieren Lösungsmittel eigene H^+ -Ionen um die verfügbaren Austauschplätze. Wenn Protonen angelagert werden, wird das Äquivalent an Ca-Ionen frei. Diese führen mit dem Äquivalent OH^- (der angelagerten H^+ -Ionen der Lösung) zum Anstieg des pH_{eq} , was besonders stark bei der gering substituierten Probe 1 zu beobachten war.

Im mittleren Bereich zeigen beide Ionenaustauscher ein differenziertes Verhalten. Bei den Austauschversuchen mit den stark substituierten Ionenaustauschern 2 und TP 207 konnte für alle Me-Ionen ein deutlich niedrigerer pH-Wert nach der GGW-Einstellung festgestellt werden. Während der pH_{eq} der stark substituierten Probe 2 – ab $c_0 = 9 \text{ mmol/L Cu/Ni}$ bzw. 20 mmol/L Zn – auf Werte von $\text{pH}_{\text{eq}} \sim 3 - 4$ sinkt, bleibt er bei Probe 1 relativ konstant und liegt z. B. bei Ni und Zn bei pH_{eq} über 5.

Die pH-Werte der Vergleichssubstanz TP 207 (vgl. Anhang A1) entsprechen dem der stark substituierten Probe.

Die Kapazität schwach saurer Ionenaustauscher ist stark pH-abhängig. Aufgrund des niedrigen pH_{eq} bei Probe 2 und TP 207 wird die undissoziierte Carbonsäuregruppe (COOH) gebildet, die somit ihre Wirksamkeit als Festion verliert.

Das lässt sich gut nachweisen, wenn man die Beladung berechnet als Prozent der Totkapazität TK gegen die Ausgangskonzentration c_0 der Beladungslösung aufträgt. Am deutlichsten kann man das am Beispiel des Kupfers beobachten, da hier der pH-Wert der Probe 2 am stärksten sinkt. Die linearen Isothermenäste der Beladungskurven in verdünnten Lösungen verlaufen fast identisch, jedoch bereits ab ca. 9 mmol/L Cu ändert sich dieses Verhalten (s. Abb. 4.2.6-2). Während bei Probe 1 der Ionenaustauscher vollständig mit Kupfer beladen wird, nutzt die Probe 2 nur ca. 80 % der möglichen funktionellen Gruppen entsprechend der TK. Das Vergleichsmuster TP 207 liefert nur geringfügig höhere Auslastungen der TK als Probe 2. Ähnliche Beobachtungen wurden bei der Beladung mit Zn- und Ni-Ionen gemacht. Infolge der Konkurrenz der Protonen um die gleichen Bindungsstellen führen niedrige pH-Werte – hohe Protonenkonzentrationen – zu niedrigeren Beladungswerten durch schlechtere Auslastung der Kapazität des Ionenaustauschers.

4.4 Zeitabhängige Gleichgewichtsuntersuchungen

Um einen Überblick über die pH-Abhängigkeit der Beladung zu erhalten, wurden für zeitabhängige Gleichgewichtsuntersuchungen (GGW-Untersuchungen) im Batchverfahren die Probe 1 mit dem niedrigsten Zweitsubstitutionsgrad (TK/N 1,034 \equiv nur 51,7 % funktionalisiert, es liegt vorwiegend Aminoessigsäure vor) und die Probe 2 mit dem höchsten Substitutionsgrad (TK/N 1,857 \equiv 92,85 % der funktionellen Gruppen sind mit IDE-Gruppen belegt) ausgewählt. Der zeitliche Verlauf der GGW-Einstellung erfolgte in Abhängigkeit vom pH-Wert (pH 2 – 5), wobei für die jeweiligen Metallionen (Cu, Zn, Cd, Pb, Ni und Co) mit Hilfe von Schüttelversuchen pH-abhängige Zeitverlaufskurven aufgenommen wurden.

Es erwies sich als vorteilhaft, die Modell-Lösungen aus Metall- und Calciumacetat-Lösungen vorzugeben, um unerwünschte pH-Änderungen während des Versuchsablaufes zu minimieren (vgl. Kapitel 3.1.2). Das Flüssigkeitsvolumen betrug jeweils 500 mL. Es wurden 5 mL Ionenaustauscher in der Ca-Form eingesetzt. Die Untersuchungen erfolgten durch Variation des pH-Wertes bei konstanter Ausgangskonzentration. Um einen möglichst vollständigen Austausch zu erhalten, wurden jeweils das Zweifache der TK an Metallsalz- und Einfache an Ca-Acetat-Lösung – bezogen auf die Vergleichsprobe TP 207 – vorgegeben.

4.4.1 Zeitverlaufskurven in Abhängigkeit vom pH-Wert der Beladungslösung

Die nachfolgenden Abbildungen (Abb. 4.4.1 bis Abb. 4.4.15) präsentieren die Ergebnisse der Batchversuche in Abhängigkeit vom pH-Wert. Beide Proben zur besseren Vergleichbarkeit in einer Abbildung dargestellt.

· Cu-Beladung

In Abb. 4.4.1 wird der zeitliche Verlauf der Cu-Beladung aufgezeigt. Es sind pH-Abhängigkeiten beider Proben sichtbar. Die Differenzen nehmen mit steigendem pH-Wert ab.

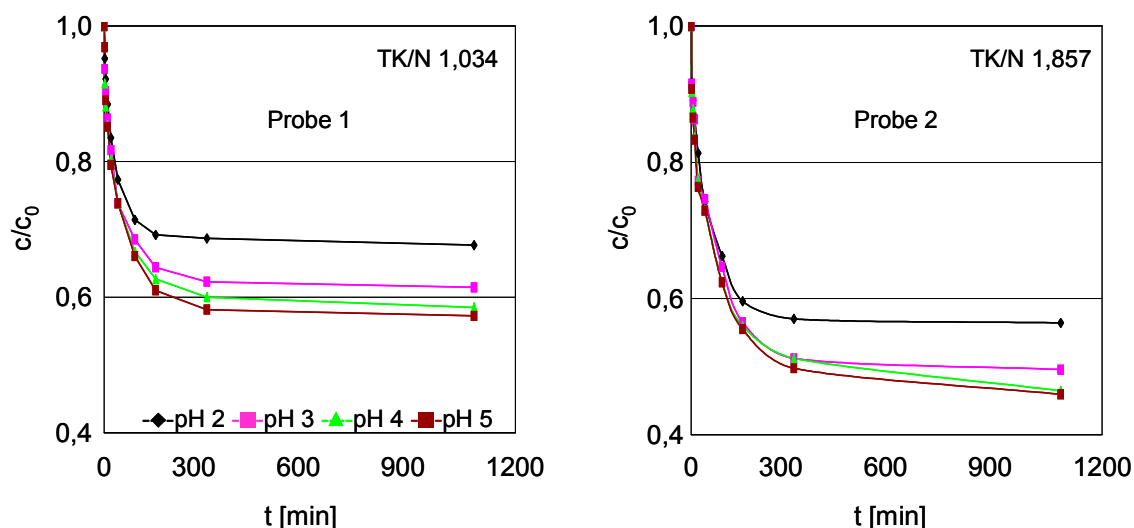


Abb. 4.4.1: Cu-Zeitverlaufskurven in Abhängigkeit vom pH-Wert, $T = 25\text{ °C}$, $V = 500\text{ mL}$, 5 mL Ca-Form , $c_0 = 2\text{-fache TK an Cu(ac)}_2\text{- und }1\text{-fache an Ca(ac)}_2\text{-Lösung bez. auf TP 207}$

Um den Einfluss der Hydroniumionenkonzentration auf den Cu-Austausch zu verdeutlichen, wurde der prozentuale Anreicherungsgrad P berechnet, der sich wie folgt definiert (Gl. 4.1):

$$P = \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) \cdot 100\% \quad (\text{Gl. 4.1})$$

Die schlechteste Cu-Anreicherung erfolgte erwartungsgemäß für beide Proben beim pH-Wert 2, da hier aufgrund der Protonierung der funktionellen Gruppen die reine H-Form, d. h. Aminoessigsäure (Probe 1) bzw. Iminodiessigsäure (Probe 2) vorliegen. Wegen ihrer hohen Protonenaffinität stehen diese funktionellen Gruppen für eine Bindung dann nicht zur Verfügung. Die beste Cu-Anreicherung erreichte die Probe 2 beim pH-Wert 5, wo ihr Anreicherungsgrad 10,5 % höher lag als beim niedrigen pH-Wert 2 und 11,3 % höher als bei Probe 1 bei gleichem pH-Wert (vgl. Tab. 4.4.1).

Tab. 4.4.1: Cu-Anreicherungsgrad (P) in Abhängigkeit vom pH-Wert

Probe 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	Probe 2	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5
P [%]	32,3	38,6	41,5	42,8	P [%]	43,6	50,4	53,6	54,1

Bezieht man die Beladung auf die Totkapazität (TK) der einzelnen Proben, so lässt sich die Ausnutzung der Kapazität in Abhängigkeit vom pH-Wert ablesen und eine Aussage über die Auslastung der funktionellen Gruppen treffen. Die in Abb. 4.4.2 und Tab. 4.4.2 dargestellten Ergebnisse zeigen eine schlechtere Auslastung der TK bei niedrigen pH-Werten.

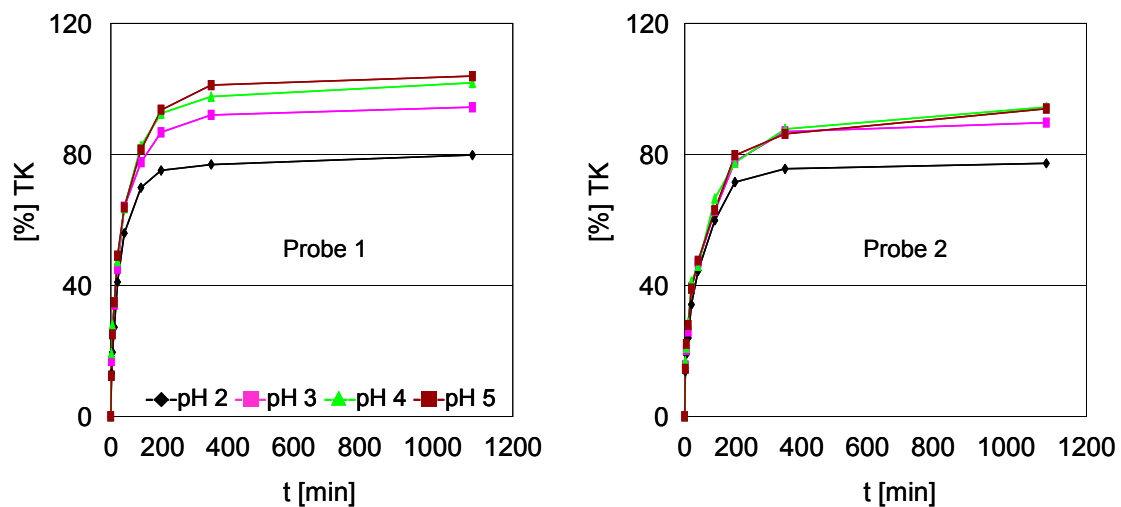


Abb. 4.4.2: pH-abhängige Cu-Beladung bezogen auf die Totkapazität der Proben

Zwischen den pH-Werten 4 und 5 hingegen sind kaum Unterschiede zu erkennen. Insgesamt lässt sich eine sehr hohe Cu-Affinität für beide Proben ablesen, da selbst beim pH-Wert 2 noch ca. 80 % der funktionellen Gruppen beladen wurden. So können Cu-Ionen selbst im sauren Bereich, d. h. mit der protonierten H-Form des Ionenaustauschers, aufgenommen werden.

Tab. 4.4.2: Cu-Beladung im Gleichgewicht als Prozent der Totkapazität (TK)

Probe 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	Probe 2	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5
TK [%]	80	94	102	104	TK [%]	77	90	94	94

Die Ionen bilden einen stabilen, blauen Cu-Komplex, der auf einen hohen koordinativen Bindungsanteil zurückzuführen ist. Die Cu-Ionen werden am IDE-Ionenaustauscher der Probe 2 als 1:1 Komplex ($\text{Cu}^{2+}/\text{IDE}$) und am AE-Ionenaustauscher der Probe 1 als 1:2 Komplex ($\text{Cu}^{2+}/2 \text{AE}$) gebunden. Die 1:2 Komplexbildung ist möglich, da die Komplexbildungsenergie sehr hoch ist und ausreicht, um ca. 90 % der Ankergruppen in den 1:2 Komplexverband zu zwingen [Hering 1967]. Es erfolgt die Ausbildung einer ebenen Struktur mit der Koordinationszahl 4 (dsp^2 quadratisch-planar). Da die IDE-Gruppen bei der 1:1 Komplexbildung nur 3 Koordinationsstellen besetzen, kommt es zur Bildung von Aqua-Misch-Komplexen, die eine verzerrt oktaedrische Koordination einnehmen.

Vergleicht man die Zeitverlaufskurven in den Abb. 4.4.1 und Abb. 4.4.2 so kann man eine langsamere Kinetik bei niedrigem pH-Wert erkennen. Im sauren pH-Bereich kommt es zur Schrumpfung der Ionenaustauscher, was einen Ionenaustausch erschwert.

- Zn-Beladung

In der folgenden Abb. 4.4.3 wird der Verlauf der GGW-Einstellung der Zinkbeladung dargestellt. Bei der niedrig substituierten Probe 1 sind starke pH-Abhängigkeiten zu erkennen, wobei der höchste Anreicherungsgrad beim pH-Wert 5 erreicht wurde. Für die stark substituierte Probe 2 sind zwar deutliche Unterschiede zwischen den pH-Werten 2, 3 und 4 feststellbar; doch die Differenzen zwischen den pH-Werten 4 und 5 waren nur marginal.

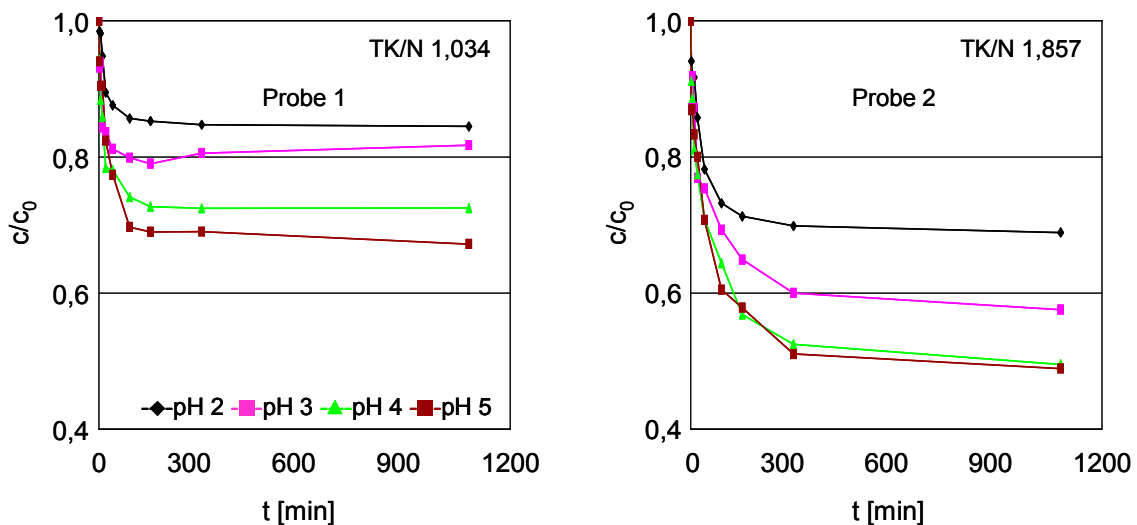


Abb. 4.4.3: Zn-Zeitverlaufskurven in Abhängigkeit vom pH-Wert, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $V = 500 \text{ mL}$, 5 mL Ca-Form , $c_0 = 2\text{-fache TK an Zn}(\text{ac})_2\text{- und }1\text{-fache an Ca}(\text{ac})_2\text{-Lösung bez. auf TP 207}$

Aus den grafischen Darstellungen ist die deutlich schlechtere Kapazität der niedrig substituierten Probe 1 ablesbar. So konnte die stark substituierte Probe 2 beim pH-Wert 2 mit einem prozentualen Anreicherungsgrad von 31,1 % ca. doppelt soviel Zink anreichern, wie die niedrig substituierte Probe.

Tab. 4.4.3: Zn-Anreicherungsgrad (P) in Abhängigkeit vom pH-Wert

Probe 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	Probe 2	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5
P [%]	15,5	18,3	25,5	32,8	P [%]	31,1	42,4	50,4	50,9

Vergleicht man den Zn-Anreicherungsgrad beim pH-Wert 2 mit dem der Cu-Anreicherung, so wird der höhere ionogene Zn-Bindungsanteil sichtbar. Die niedrig substituierte Probe 1 erreichte ca. die Hälfte der Cu-Anreicherung bei gleichem pH-Wert. Bei der stark substituierten Probe 2 ist der koordinative Bindungsanteil etwas höher, sodass nur 12,5 % weniger Zn angereichert wurden.

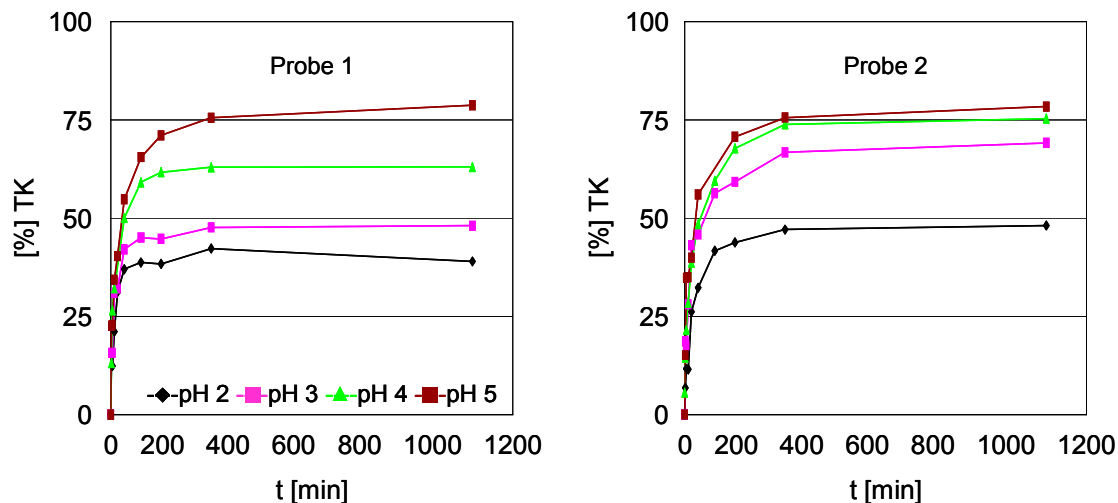


Abb. 4.4.4: pH-abhängige Zn-Beladung bezogen auf die Totkapazität der Proben

In Abb. 4.4.4 und Tab. 4.4.4 sind die Zn-Beladung bezogen auf die TK dargestellt. Die vorliegenden Ergebnisse weisen auf eine geringere Zn-Affinität der Proben hin. Selbst beim pH-Wert 5 wurden nur ca. 80 % der funktionellen Gruppen mit Zn-Ionen beladen. Besonders bei der Probe 1 ist eine starke pH-Abhängigkeit zu verzeichnen.

Tab. 4.4.4: Zn-Beladung im Gleichgewicht als Prozent der Totkapazität (TK)

Probe 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	Probe 2	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5
TK [%]	39	48	63	79	TK [%]	48	69	75	78

Der koordinative Zn-Bindungsanteil ist deutlich geringer als bei den Cu-Ionen. Er wird durch Pseudoedelgaskonfiguration des Zn-Ions ($3d^{10}$) bestimmt, deren d-Orbitale voll besetzt sind und keinen Bindungsbeitrag leisten. Die Elektronenhülle hat keinen Einfluss auf die Struktur des Komplexes. Die Bindungsmöglichkeiten werden vorwiegend von s- und p-Orbitalen der Valenzschale des Zn-Ions bestimmt, wenn auf der Seite der Liganden eine hinreichende Neigung zu kovalenten Wechselwirkungen vorliegt. Deshalb bilden Zn-Ionen mit Liganden ausschließlich eine tetraedrische Koordination, die auf eine sp^3 -Hybridisierung der Bindungselektronen am Koordinationszentrum zurückzuführen ist (Ziel: stabile Edelgaskonfiguration des Krypton, 18-Elektronen-Regel). Die tetraedrische Anordnung ist wegen der größeren Ligandenentfernung untereinander sterisch begünstigt.

Vergleicht man die beiden Ionen mit Pseudoedelgaskonfiguration Zn ($3d^{10}$) und Cd ($4d^{10}$), so sind die Zn-Ionen aufgrund des kleineren Ionenradius und der geringeren Polarisierbarkeit als härtere Säure anzusehen.

· Ni-Beladung

Die Zeitverlaufskurven der Ni-Batchversuche (Abb. 4.4.5) zeigen bei allen pH-Werten einen ähnlichen Verlauf wie die der Zn-Versuche, wobei jedoch insgesamt mehr Zink angereichert wurde. Während die Probe 1 relativ gleichmäßige pH-Abhängigkeiten über den gesamten pH-Bereich aufweist, sind hingegen die Zeitverlaufskurven der Probe 2 zwischen den pH-Werten 4 und 5 nahezu deckungsgleich. Die Beladungsvorteile der höheren Substitution der Probe 2 sind deutlich sichtbar. Schon beim pH-Wert 2 konnte Probe 2 mit 29,1 % mehr als doppelt soviel anreichern wie die Probe 1.

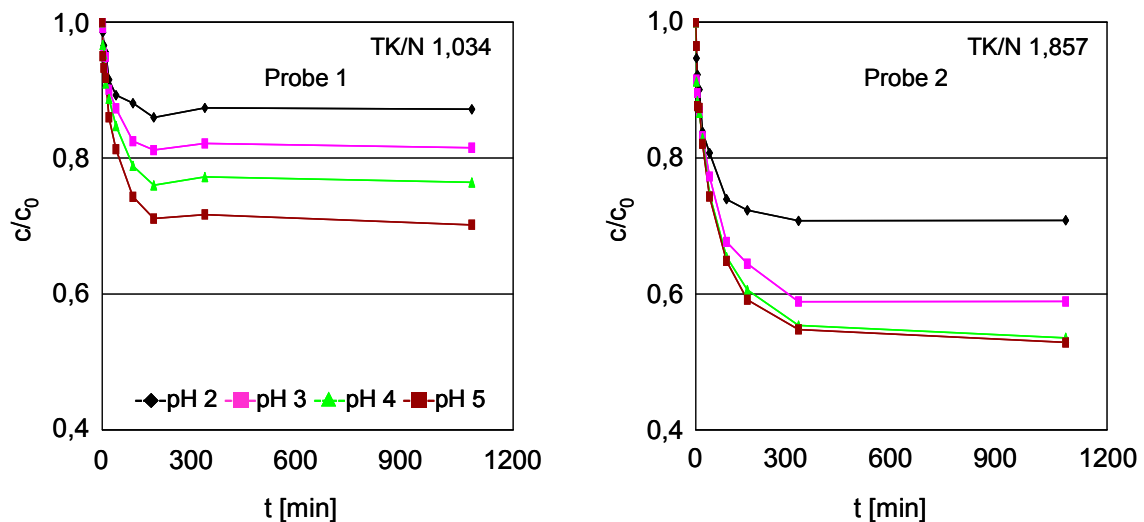


Abb. 4.4.5: Ni-Zeitverlaufskurven in Abhängigkeit vom pH-Wert, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V = 500\text{ mL}$, 5 mL Ca-Form , $c_0 = 2\text{-fache TK an Ni(ac)}_2\text{- und }1\text{-fache an Ca(ac)}_2\text{-Lösung bez. auf TP 207}$

Die beste Ni-Anreicherung wurde beim pH-Wert 5 mit der Probe 2 erreicht. Sie lag ca. 19 % höher als bei der vergleichbaren Probe 1 (vgl. Tab. 4.4.5).

Tab. 4.4.5: Ni-Anreicherungsgrad (P) in Abhängigkeit vom pH-Wert

Probe 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	Probe 2	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5
P [%]	12,8	18,5	23,6	28,1	P [%]	29,1	41,1	46,4	47,1

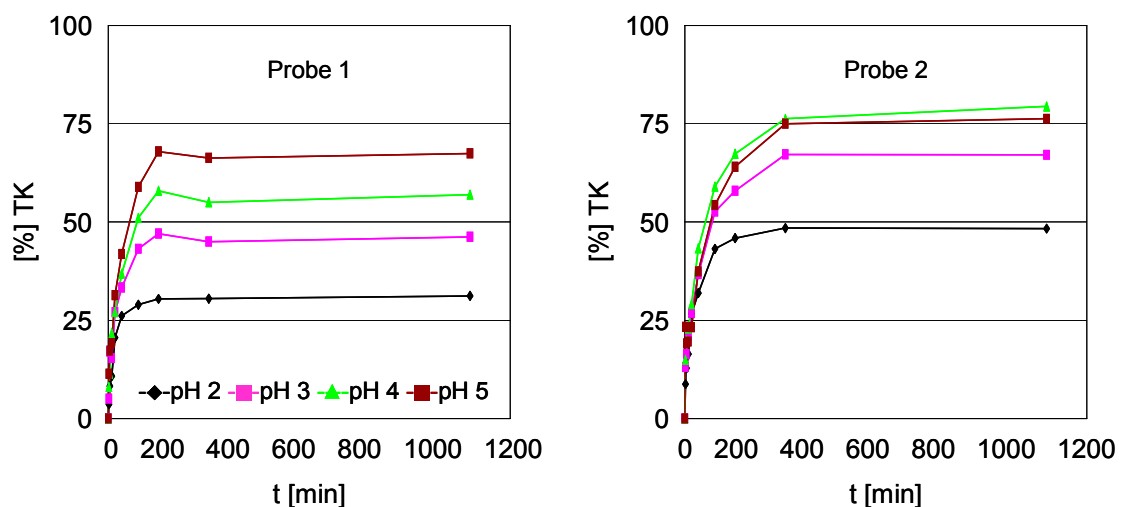


Abb. 4.4.6: pH-abhängige Ni-Beladung bezogen auf die Totkapazität der Proben

Vergleicht man die Ni-Auslastung der TK (Abb. 4.4.6, Tab. 4.4.6) mit denen der Zn-Beladung (Tab. 4.4.4), so ist eine ähnliche Auslastung der TK für beide Metallionen festzustellen.

Tab. 4.4.6: Ni-Beladung im Gleichgewicht als Prozent der Totalkapazität (TK)

Probe 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	Probe 2	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5
TK [%]	31	46	57	67	TK [%]	48	67	79	76

Der koordinative Bindungsanteil wird durch die Elektronenkonfiguration der Ni-Ionen ($3d^8$) bestimmt, die eine dsp^2 quadratisch-planare Anordnung (KZ 4) bevorzugen. Dabei werden die inneren freien Orbitale des Ni-Ions zuerst und dann die äußeren paarweise besetzt (große Aufspaltung der Energieniveaus, low-spin-Durchdringungskomplexe).

· Cd-Beladung

Die Zeitverlaufkurven der Cd-Batchversuche (Abb. 4.4.7) zeigen deutliche pH-Abhängigkeiten beider Proben, wobei die Vorteile der stärkeren Substitution der Probe 2 gut sichtbar sind.

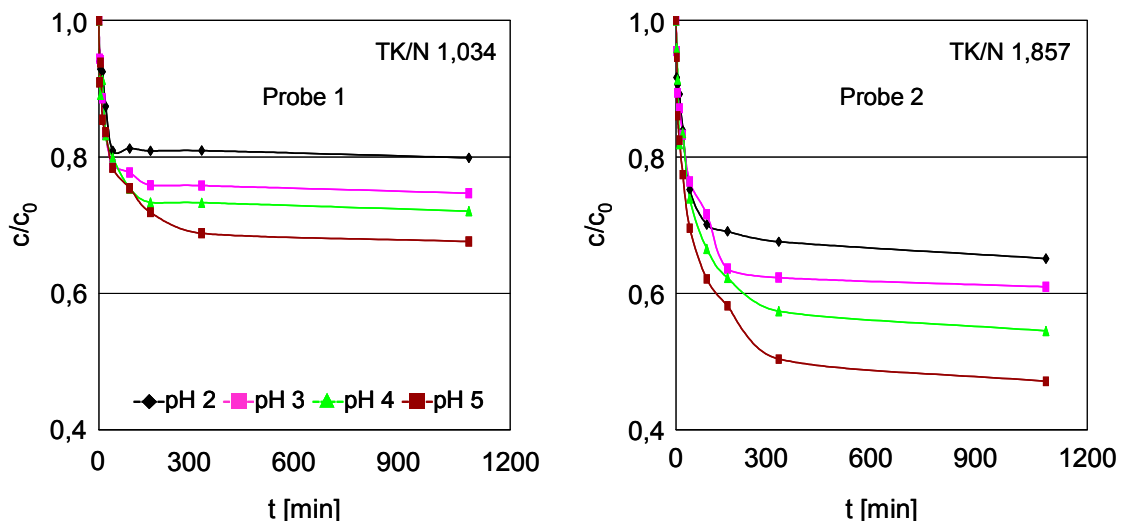


Abb. 4.4.7: Cd-Zeitverlaufskurven in Abhängigkeit vom pH-Wert, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $V = 500\text{ mL}$, 5 mL Ca-Form , $c_0 = 2\text{-fache TK an Cd(ac)}_2^-$ und $1\text{-fache an Ca(ac)}_2\text{-Lösung bez. auf TP 207}$

Während beim niedrigen pH-Wert 2 die Probe 1 einen Cd-Anreicherungsgrad von nur 20,1 % erreichte, konnte Probe 2 ca. 15 % mehr anreichern. Die höchsten Anreicherungen fanden beim pH-Wert 5 statt, wo Probe 2 ca. 20 % mehr Cd anreichern konnte als Probe 1 (Tab. 4.4.7). Selbst beim niedrigen pH-Wert 2 erzielte die Probe 2 einen höheren Cd-Anreicherungsgrad als Probe 1 beim pH-Wert 5, was auf die hohe Deformierbarkeit der Cd-Ionen zurückgeführt werden kann.

Tab. 4.4.7: Cd-Anreicherungsgrad (P) in Abhängigkeit vom pH-Wert

Probe 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	Probe 2	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5
P [%]	20,1	25,3	28,0	32,4	P [%]	34,9	39,0	45,5	52,8

Der koordinative Bindungsanteil wird durch Pseudoedelgaskonfiguration des Cd-Ions ($4d^{10}$) bestimmt, da es keine Ligandenfeldstabilisierung erfährt. Von den untersuchten Metallionen zählen die Cd-Ionen als einzige zu den weichen LEWIS-Säuren, die sich durch eine hohe Polarisierbarkeit (Deformierbar-

keit) auszeichnen. Damit lässt sich der gute Anreicherungsgrad der Cd-Ionen der stark substituierten Probe 2 erklären. Da die Komplexbildung vom Größenverhältnis Ligand/Kation abhängig ist, spielt neben der Ligandtopologie auch die Größe und Deformierbarkeit der zu komplexierenden Kationen eine wichtige Rolle. Bedingt durch die hohe Deformierbarkeit der Cd-Ionen verringern sich die sterischen Behinderungen. Diese werden durch die eingeschränkte räumliche Flexibilität aufgrund des hohen Substitutionsgrades der Probe und der polymeren Matrix vorgegeben.

Die KZ 6 ist bei Cd-Komplexen mit Abstand die häufigste. Als zweite typische ist die KZ 4 zu nennen. Reguläre oktaedrische (d^2sp^3) oder tetraedrische (sp^3) Anordnungen werden nur selten gebildet, da das Cd-Ion zur Bildung von verzerrten Geometrien neigt [Johanning 1999].

Tab. 4.4.8: Cd-Beladung im Gleichgewicht als Prozent der Totalkapazität (TK)

Probe 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	Probe 2	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5
TK [%]	45	56	67	78	TK [%]	59	70	75	87

Die Cd-Beladungen bezogen auf die Auslastung der TK sind in Abb. 4.4.8 gegenübergestellt. Mit sinkenden pH-Werten fällt die Beladung der funktionellen Gruppen deutlich ab und liegt für die Probe 1 bei 45 % der TK. Bemerkenswert ist die relativ hohe Auslastung der TK beim pH-Wert 2, die deutlich höher liegt als bei den Ni-, Zn- und Co-Ionen und auf einen höheren koordinativen Bindungsanteil der Cd-Ionen hinweist (Tab. 4.4.7).

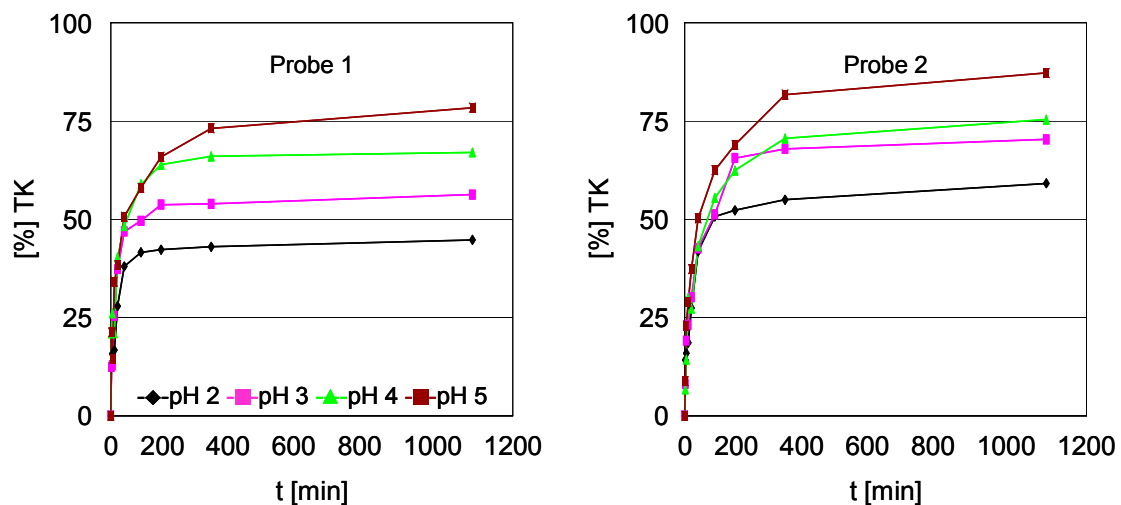


Abb. 4.4.8: pH-abhängige Cd-Beladung bezogen auf die Totalkapazität der Proben

· Co-Beladung

Ein Vergleich der Co-Zeitverlaufskurven (Abb. 4.4.9) zeigt eine starke pH-Abhängigkeit der Probe 2. Bei Probe 1 hingegen sind zwar ebenfalls pH-Abhängigkeiten der Beladungen gut sichtbar, doch waren die Unterschiede zwischen den pH-Werten 3 und 4 gering. Die höchsten Co-Anreicherungen wurden für beide Proben beim pH-Wert 5 erreicht (Tab. 4.4.9), wobei die stark substituierte Probe 2 ca. 17 % mehr Kobalt anreichern konnte als Probe 1.

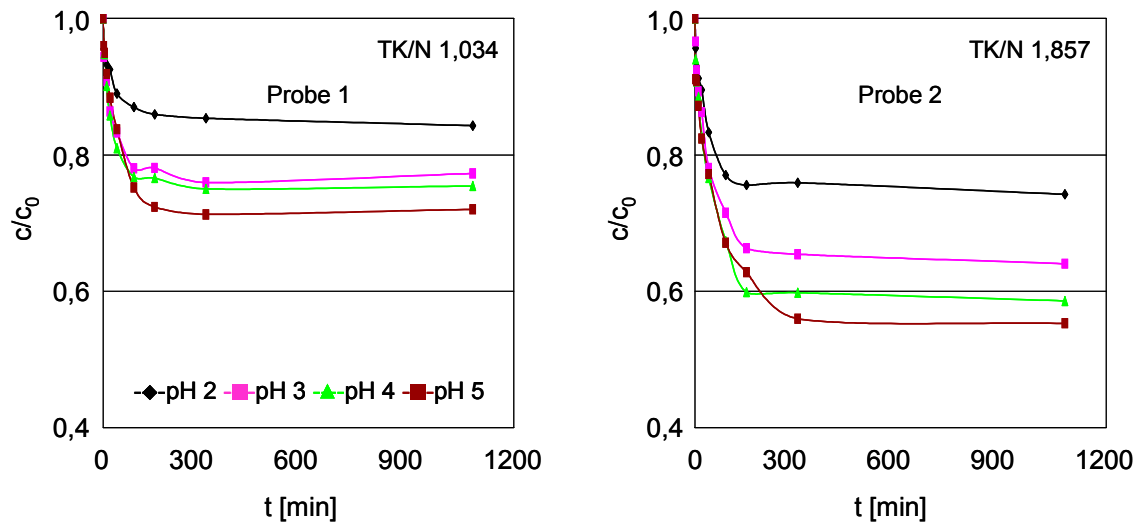


Abb. 4.4.9: Co-Zeitverlaufskurven in Abhängigkeit vom pH-Wert, $T = 25\text{ °C}$, $V = 500\text{ mL}$, 5 mL Ca-Form , $c_0 = 2\text{-fache TK an Co(ac)}_2^-$ und $1\text{-fache an Ca(ac)}_2^-$ -Lösung bez. auf TP 207

Tab. 4.4.9: Co-Anreicherungsgrad (P) in Abhängigkeit vom pH-Wert

Probe 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	Probe 2	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5
P [%]	15,7	22,7	24,6	28,0	P [%]	25,8	36,0	41,4	44,7

Im Folgenden sind die Co-Beladungen bezogen auf die TK dargestellt (Abb. 4.4.10, Tab. 4.4.10). Wie der Abbildung zu entnehmen ist, erfolgt die höchste Co-Beladung beider Proben bei pH-Werten 4 bis 5. Probe 2 zeigte keine Steigerung der Auslastung bei der Erhöhung des pH-Wertes von pH 4 auf 5.

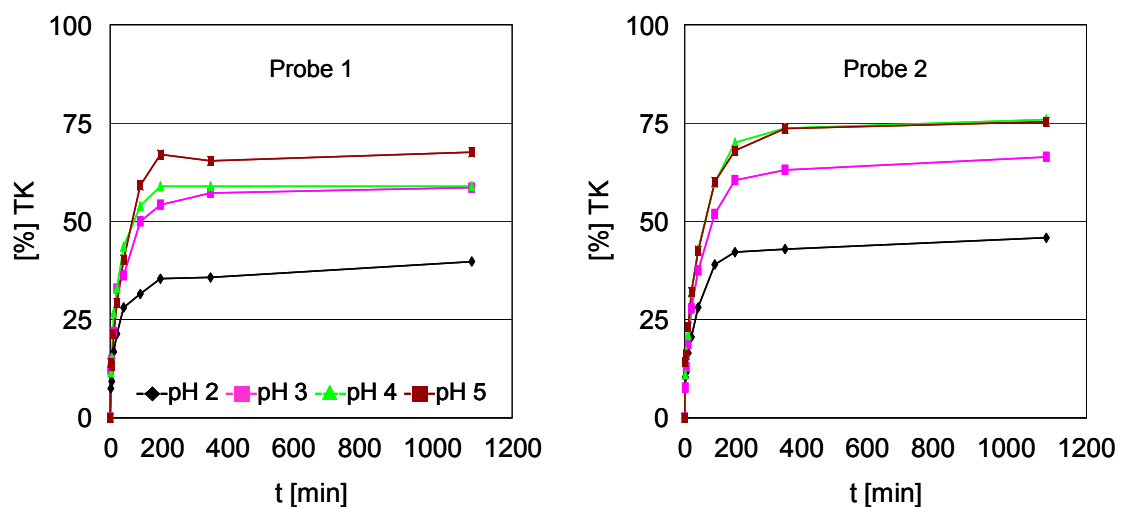


Abb. 4.4.10: pH-abhängige Co-Beladung bezogen auf die Totkapazität der Proben

Tab. 4.4.10: Co-Beladung im Gleichgewicht als Prozent der Totkapazität (TK)

Probe 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	Probe 2	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5
TK [%]	40	59	59	68	TK [%]	46	66	76	75

Der koordinative Bindungsanteil wird durch die Elektronenkonfiguration der Co-Ionen ($3d^7$) bestimmt, die eine (sp^3) tetraedrische (KZ 4) oder (d^2sp^3) oktaedrische (KZ 6) Anordnung bevorzugen. Vergleicht man die Zeitverlaufskurven der benachbarten Elemente der 4. Periode Co ($3d^7$, $r = 0,082$ nm) und Ni ($3d^8$, $r = 0,078$ nm), so sind für die Probe 1 nur geringe Unterschiede mit leichten Vorteilen für die Co-Anreicherung zu erkennen. Beide Metallionen zeigen einen relativ hohen ionogenen Bindungsanteil, der besonders bei der Probe 1 (Aminoessigsäure) deutlich sichtbar ist. Bei der stark substituierten Probe 2 hingegen waren höhere Ni-Anreicherungen über den gesamten pH-Bereich erkennbar.

- Pb-Beladung

Blei-Ionen nehmen von ihrer Stellung im PSE (IV. HG, 6. Periode), der Elektronenkonfiguration ($5d^{10} 6s^2$) und Ionengröße ($r = 0,132$ nm) eine Sonderstellung aller untersuchten Metallionen ein. Analog zu den Cd- und Zn-Ionen haben die Pb-Ionen eine Pseudoedelgaskonfiguration mit voll besetzten d-Orbitalen, die für eine Bindung nicht zur Verfügung stehen. Zusätzlich verfügen sie über eine hohe Protonenzahl ($z = 82$) und eine enge Hydrathülle (relativ kleine hydratisierte Ionen). Wie die Cu-Ionen bevorzugen Pb-Ionen koordinative Bindungen und haben nur einen sehr geringen ionogenen Bindungsanteil [Hering 1967]¹³. Deshalb wurden im Gegensatz zu allen anderen untersuchten Metallionen bei den Pb-Batchversuchen nur relativ geringe pH-Abhängigkeiten festgestellt. In Abb. 4.4.11 wird der zeitliche Verlauf der Pb-Anreicherung in Abhängigkeit von den pH-Werten aufgeführt. Die höchsten Pb-Anreicherungen wurden für beide Proben beim pH-Wert 3 beobachtet.

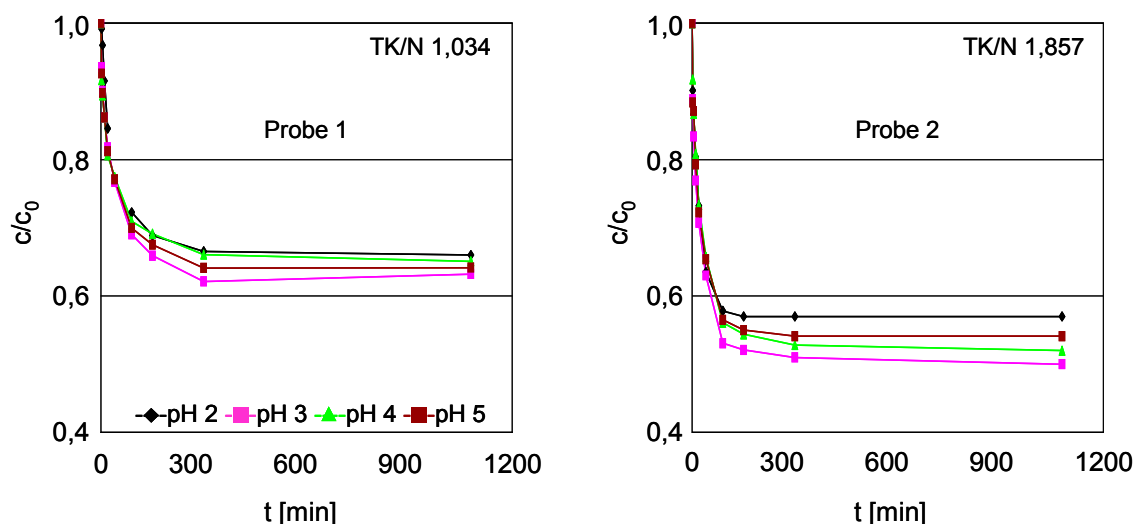


Abb. 4.4.11: Pb-Zeitverlaufskurven in Abhängigkeit vom pH-Wert, $T = 25$ °C, $V = 500$ mL, 5 mL Ca-Form, $c_0 = 2$ -fache TK an $Pb(ac)_2$ - und 1-fache an $Ca(ac)_2$ -Lösung bez. auf TP 207

¹³ Hering S. 111

Vergleicht man die in Tab. 4.4.11 zusammengestellten Ergebnisse, so sind insgesamt nur geringe Unterschiede des Anreicherungsgrades für die jeweilige Probe zu erkennen. Für die schwach substituierte Probe 1 lag der Anreicherungsgrad bei ca. 35 % und für die stark substituierten Probe 2 bei ca. 46 % der TK. Bemerkenswert ist der hohe Anreicherungsgrad bei niedrigen pH-Werten, deren Größenordnung bisher nur von den Cu-Ionen erreicht wurde. Da die Komplexbildung zusätzlich vom Größenverhältnis Ligand/Kation und den Eigenschaften des Kation¹⁴ abhängig ist und stabile Komplexe nur mit „passenden“ Metallionen gebildet werden, ist der Pb-Anreicherungsgrad der Probe 2 ca. 8 % niedriger als bei der Cu-Anreicherung.

Tab. 4.4.11: Pb-Anreicherungsgrad (P) in Abhängigkeit vom pH-Wert

Probe 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	Probe 2	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5
P [%]	34,0	36,8	34,9	35,2	P [%]	43,2	46,5	46,0	45,9

Selbst beim niedrigen pH-Wert 2 erlangten beide Proben eine sehr hohe Auslastung der funktionellen Gruppen mit über 80 % der TK, die etwa der Cu-Beladung bei gleichem pH-Wert entspricht. Probe 1 erzielte im niedrigen pH-Bereich (2 bis 3) mit 88 % ihre beste Auslastung der funktionellen Gruppen; Probe 2 erreichte ihre maximale Auslastung mit 104 % der TK bei pH-Wert 3 (Tab. 4.4.12).

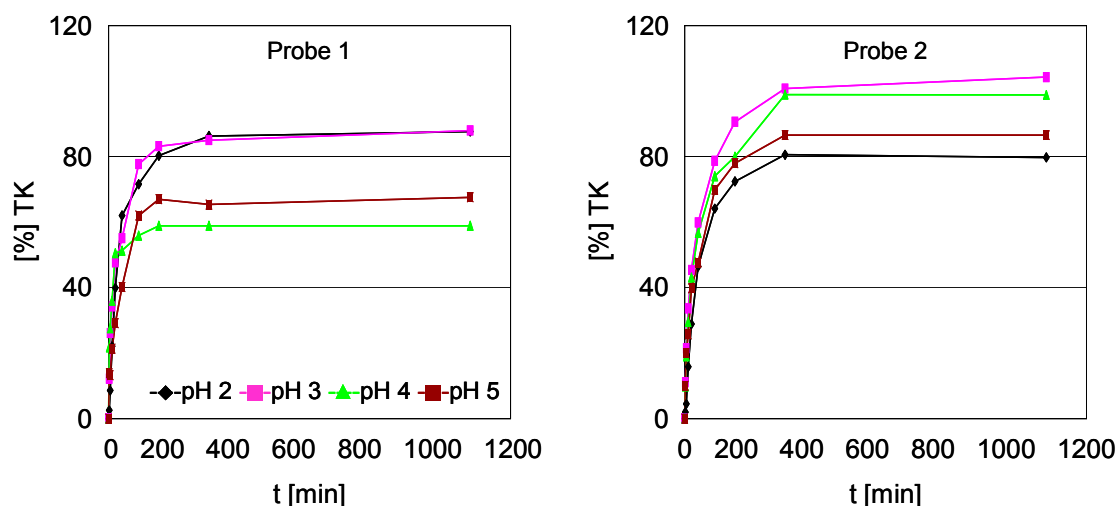


Abb. 4.4.12: pH-abhängige Pb-Beladung bezogen auf die Totkapazität der Proben

Die Pb-Beladung der stark substituierten Probe 2 mit über 100 % der TK sind ein Hinweis auf den hohen koordinativen Bindungsanteil, der bei der Bestimmung der TK nicht berücksichtigt wird.

Tab. 4.4.12: Pb-Beladung im Gleichgewicht als Prozent der Totkapazität (TK)

Probe 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	Probe 2	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5
TK [%]	88	88	59	68	TK [%]	80	104	99	87

¹⁴ Relativ groß ($r = 0,132 \text{ nm}$) und wenig deformierbar

4.4.2 Zusammenfassender Vergleich der Zeitverlaufskurven bei pH-Werten 2 und 5

Die vorhergehenden Abbildungen zeigen die pH-Abhängigkeiten der Proben für die einzelnen Metallionen. Da die Versuchsreihen unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurden, lassen sich alle Metalle zusammenfassend (Abb. 4.4.13 und Abb. 4.4.14) wiedergeben.

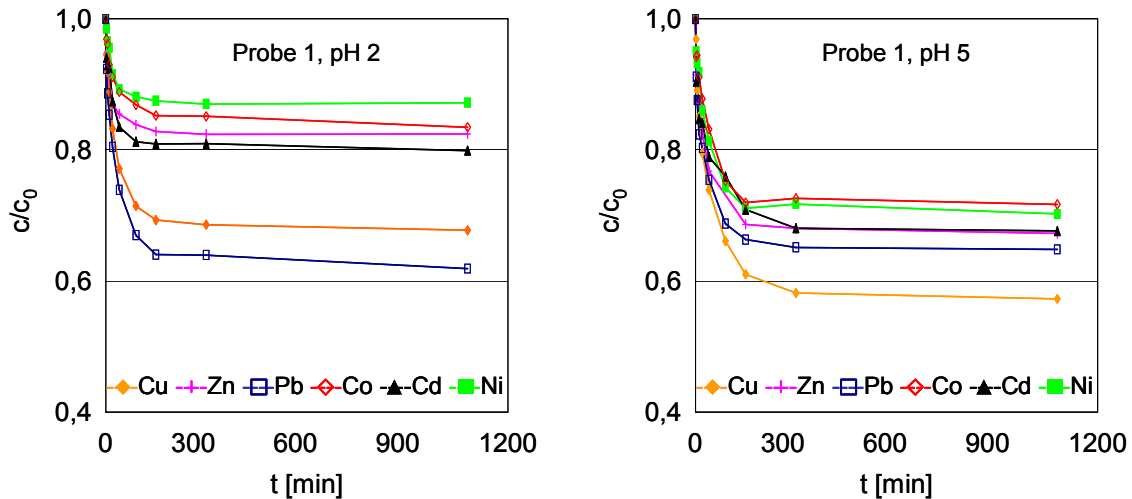


Abb. 4.4.13: Zeitverlaufskurven verschiedener Metallionen, Probe 1, pH-Werte 2 und 5

Wie aus den Abbildungen zu entnehmen ist, zeigen beide Proben eine deutliche Abnahme der Selektivität und Zunahme der Kapazität mit steigendem pH-Wert, wobei eine hohe Cu-Affinität beider Proben gegeben ist.

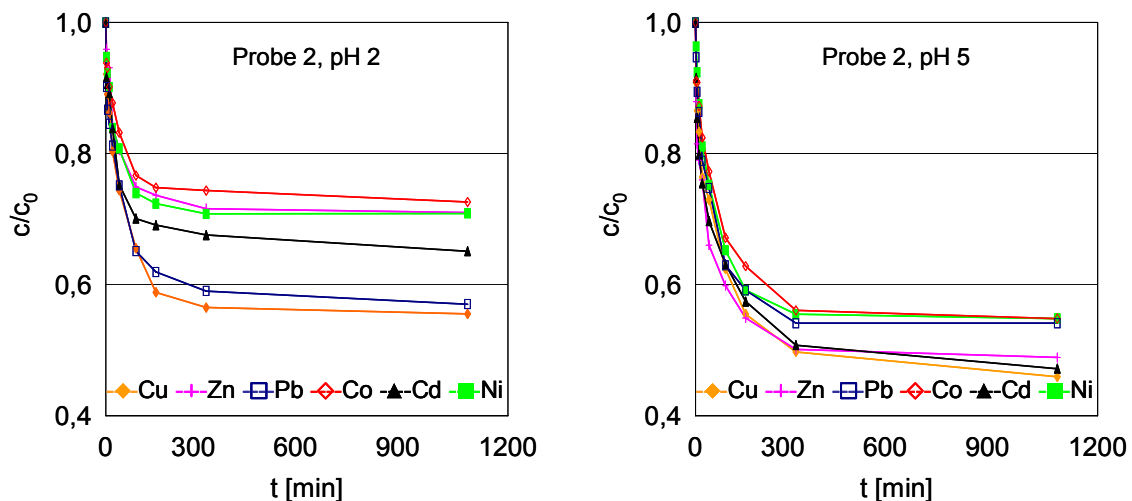


Abb. 4.4.14: Zeitverlaufskurven verschiedener Metallionen, Probe 2, pH-Werte 2 und 5

Entsprechend der Aufgabenstellung waren vor allem die Unterschiede der Anreicherung der einzelnen Metallionen in Abhängigkeit vom pH-Wert herauszuarbeiten und der optimale Anreicherungs-pH-Wert zu ermitteln.

In den nachfolgenden Abb. 4.4.15 bis Abb. 4.4.18 werden die Ergebnisse für beide Proben im Überblick dargestellt.

Die GGW-Beladung der niedrig substituierten Probe 1 (hoher Anteil Aminoessigsäure, Abb. 4.4.15) zeigt für alle untersuchten Metallionen (Ausnahme Pb) eine bessere Anreicherung mit steigendem pH-Wert. Als optimaler Anreicherungs-pH-Wert wurde der pH-Wert 5 ermittelt.

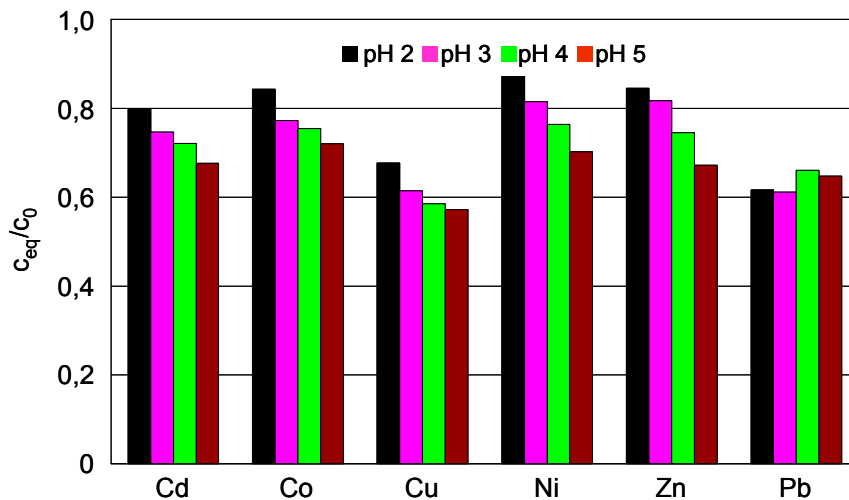


Abb. 4.4.15: pH-Abhängigkeit verschiedener Metalle, Probe 1

Vergleicht man den Anreicherungsgrad der Metallionen beim pH-Wert 5 (Abb. 4.4.16), so lässt sich für die Probe 1 folgende Selektivitätsreihenfolge ablesen:

$$\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} \approx \text{Cd} > \text{Ni} \approx \text{Co}$$

Bemerkenswert ist der hohe Anreicherungsgrad der Probe 1 für Cu- und Pb-Ionen, der auf einen relativ hohen koordinativen Bindungsanteil zurückzuführen ist. Die Elemente mit Pseudooedelgas-konfiguration (d^{10} -Orbitale) Cd und Zn liegen mit einem Anreicherungsgrad von ca. 32,5 % etwa gleich hoch, da es aufgrund des niedrigen Substitutionsgrades der Matrix und der 1:2 Komplexierung kaum zu sterischen Behinderungen bei der Komplexbildung kommt. Die schlechtesten Anreicherungen wurden für Ni- und Co-Ionen mit ca. 28 % erreicht.

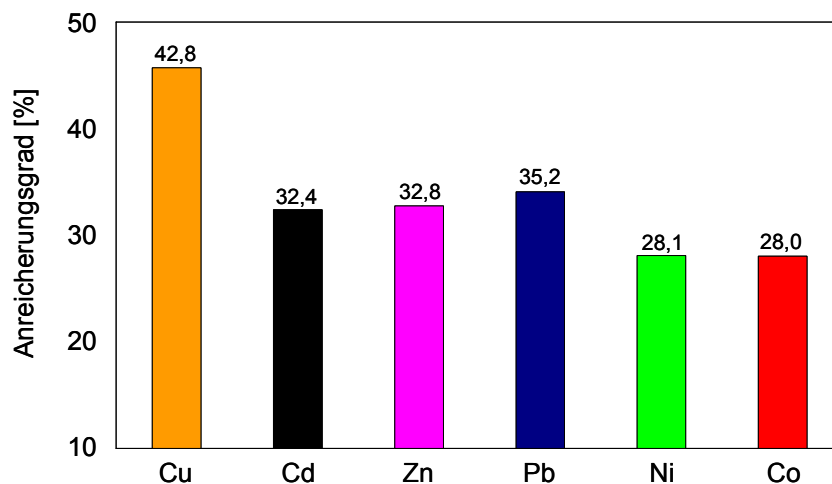


Abb. 4.4.16: Anreicherung, Probe 1 bei pH 5

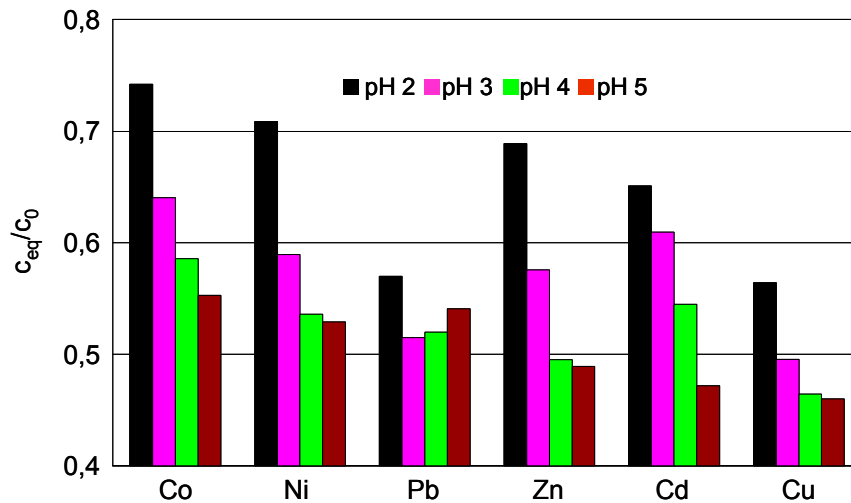


Abb. 4.4.17: pH-Abhängigkeit verschiedener Metalle, Probe 2

Wie in Abb. 4.4.17 zu erkennen ist, zeigen die GGW-Ergebnisse der Probe 2 ebenfalls einen deutlichen Trend zur stärkeren Anreicherungen bei höheren pH-Werten. Die optimale Anreicherung fand in der Regel beim pH-Wert 5 statt. Vergleicht man den Anreicherungsgrad der Metallionen (Abb. 4.4.18) so lässt sich für die Probe 2 folgende Selektivitätsreihenfolge ablesen:

$$\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Co}$$

Durch Variation der experimentellen Bedingungen wurden die Selektivitäten und Kapazitäten der niedrig substituierten Probe 1 (hoher Anteil Aminoessigsäure) und der stark substituierten Probe 2 (hoher Anteil Iminodiessigsäure) in Abhängigkeit vom pH-Wert umfassend untersucht.

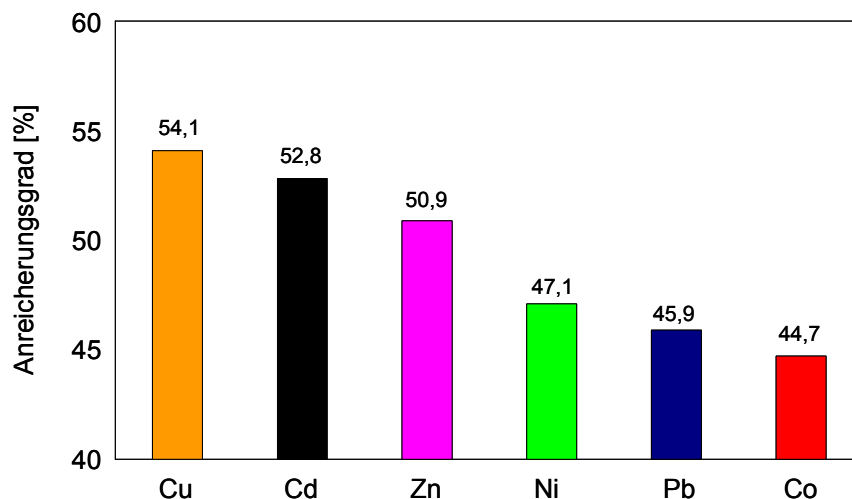


Abb. 4.4.18: Anreicherung an Probe 2 bei pH 5

Bislang blieb die Frage ungeklärt, inwieweit der differenzierte Substitutionsgrad der Proben die Anreicherung zusätzlich beeinflusst. Um die Matrixeinflüsse noch genauer zu untersuchen, wurden die Batchversuche mit unterschiedlich substituierten Proben beim pH-Wert 5 wiederholt.

4.4.3 Zeitverlaufskurven unterschiedlich substituierter Proben bei pH-Wert 5

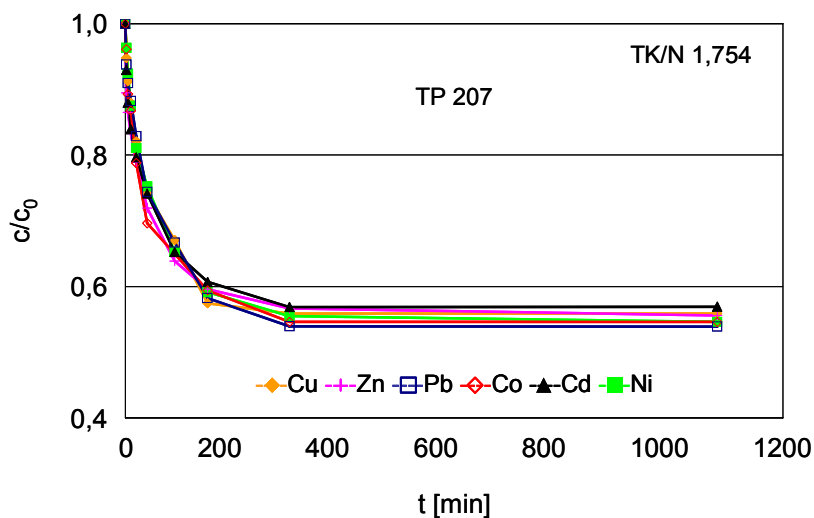
Primäres Ziel der nachfolgenden Untersuchungen war entsprechend der Aufgabenstellung vor allem die Herausarbeitung des Einflusses unterschiedlicher Substitutionsgrade auf den Ionenaustausch. In Analogie zu Kapitel 4.4.1 wurden dazu Zeitverlaufskurven beim pH-Wert 5 aufgenommen, der in vorhergehenden pH-abhängigen Batchversuchen als optimaler Anreicherungs-pH-Wert ermittelt wurde. Zum Einsatz kamen sechs unterschiedlich substituierte Proben. Tab. 4.4.13 gibt Auskunft über deren maximalen Kapazitäten ($TK \equiv$ funktionelle Gruppen) und das TK/N-Verhältnis ($TK/N \equiv$ Substitutionsgrad) der untersuchten Proben. Eine grafische Darstellung des TK/N-Verhältnisses erfolgte in Abb. 4.1.1 des Kapitels 4.1.

Tab. 4.4.13: Ausgewählte Daten der substituierten Proben und der Vergleichsprobe TP 207

Probe	1	2	3	4	5	6	TP 207
TK [eq/L]	1,719	2,948	2,272	2,677	2,762	2,895	2,630
TK/N	1,034	1,857	1,315	1,578	1,690	1,789	1,754

Ein TK/N-Verhältnis von 1 bedeutet, dass nur ein Proton der NH_2 -Gruppe gegen eine funktionelle Gruppe substituiert wird und Aminoessigsäure vorliegt. Beim TK/N-Verhältnis 2 sind beide Protonen ausgetauscht und es existiert Iminodiessigsäure.

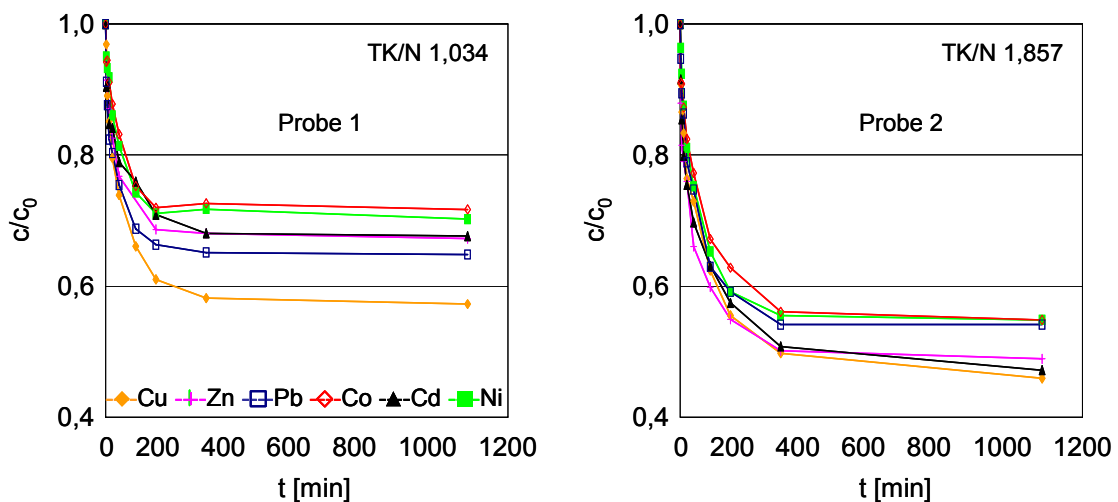
Die Abbildungen (Abb. 4.4.19 - Abb. 4.4.22) präsentieren die Ergebnisse der unterschiedlich substituierten Proben und der Vergleichsprobe TP 207. In Abb. 4.4.19 sind die erzielten Versuchsergebnisse der Probe TP 207 (Partie-Nr.: H0046) dargestellt, deren Zeitverlaufskurven kaum Selektivitäts- und Kapazitätsunterschiede für die untersuchten Metallionen aufweisen. TP 207 konnte für alle Metalle eine konstante Anreicherung von ca. 45 % (Cu 52 %) erreichen. Ihre Beladung liegt bei durchschnittlich 80 % der TK (Tab. 4.4.14). Mit einem TK/N-Verhältnis von 1,754 ordnet sie sich mit ihrem Substitutionsgrad zwischen den synthetisierten Proben 5 und 6 ein, vergleicht man die TK so liegt sie zwischen den Proben 3 und 4 (Tab. 4.4.13).

Abb. 4.4.19: Zeitverlaufskurve der Vergleichsprobe TP 207, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $V = 500\text{ mL}$, 5 mL Ca-Form , $\text{pH } 5$, $c_0 = 2\text{-fache TK an Me(ac)}_2\text{- und } 1\text{-fache an Ca(ac)}_2\text{-Lösung}$

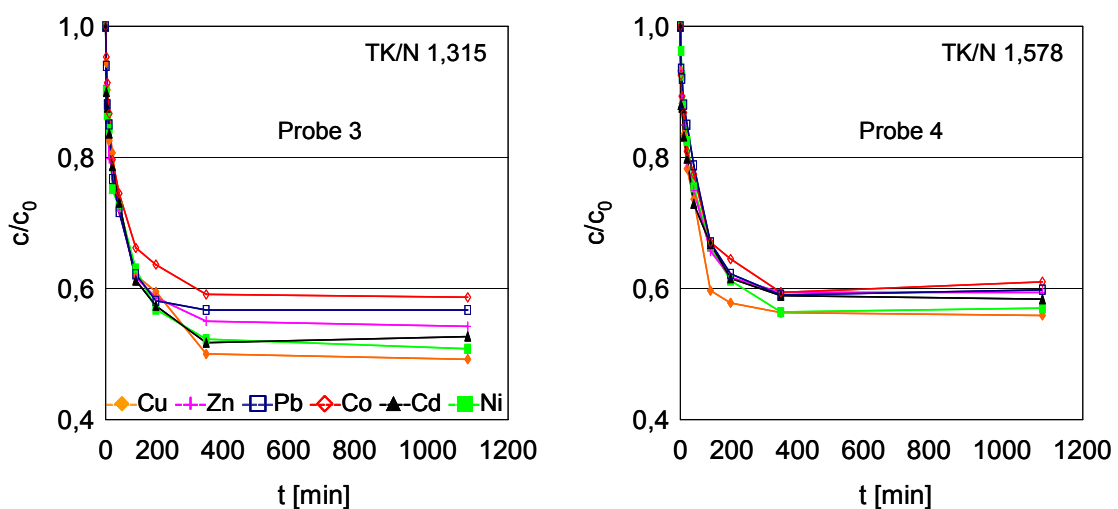
Tab. 4.4.14: Probe TP 207 Anreicherung [%] und Beladung als [%] der TK im GGW, pH-Wert 5

Probe	Cu	Cd	Zn	Ni	Pb	Co
P [%]	52	47	44	46	46	44
TK [%]	95	84	80	82	80	76

Der Ionenaustauscher TP 207 wurde vor ca. 40 Jahren entwickelt, um Gesamtschwermetallgehalte von Abwässern der Galvanik bis auf gesetzlich erlaubte Restkonzentrationen zu senken. Ziel war deshalb eine hohe Kapazität für alle Schwermetallionen und nicht die besonders hohe Selektivität. Abb. 4.4.20 stellt die Proben 1 (niedrigstes TK/N-Verhältnis) und 2 (höchstes TK/N-Verhältnis) vergleichend gegenüber. Probe 1 ist durch ein deutlich selektiveres Verhalten gekennzeichnet, wobei deren Kapazitäten unter denen der Probe 2 liegen.

Abb. 4.4.20: Zeitverlaufskurven der Proben 1 und 2, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V = 500\text{ mL}$, 5 mL Ca-Form, $c_0 = 2$ -fache TK an $\text{Me}(\text{ac})_2$ - und 1-fache an $\text{Ca}(\text{ac})_2$ -Lösung bez. auf TP 207, pH 5

In den Abb. 4.4.21 wird der zeitliche Verlauf für die Proben 3 – 6 dargestellt. Der Substitutionsgrad (TK/N) steigt mit fortlaufender Probennummer.

Abb. 4.4.21: Zeitverlaufskurven der Proben 3 und 4, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V = 500\text{ mL}$, 5 mL Ca-Form, $c_0 = 2$ -fache TK an $\text{Me}(\text{ac})_2$ - und 1-fache an $\text{Ca}(\text{ac})_2$ -Lösung bez. auf TP 207, pH 5

Vergleicht man die beiden Proben 3 und 4 in Abb. 4.4.21, so ist ein starker Rückgang der Selektivitäten und Kapazitäten der Probe 4 zu erkennen. Sie weist ein ähnliches Verhalten wie die Vergleichsprobe TP 207 auf, jedoch mit etwas schlechterer Kapazität. Die Grafiken der Proben 3 und 5 hingegen zeigen kaum Unterschiede. Die Probe 6 ist bedingt durch ihren hohen Substitutionsgrad durch eine besonders hohe Cu-Affinität gekennzeichnet.

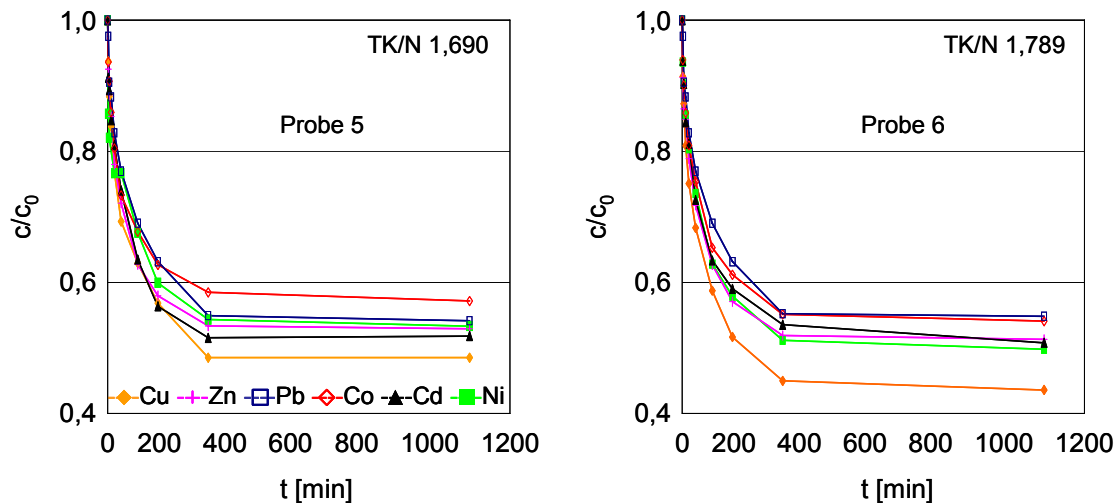


Abb. 4.4.22: Zeitverlaufskurven der Proben 5 und 6, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $V = 500\text{ mL}$, 5 mL Ca-Form , $c_0 = 2\text{-fache TK an Me(ac)}_2\text{- und }1\text{-fache an Ca(ac)}_2\text{-Lösung bez. auf TP 207, pH }5$

Die GGW-Beladungen in Abhängigkeit von der TK sind in Tab. 4.4.15 zusammenfassend aufgeführt. Bemerkenswert sind die hohen Cu-Beladungen mit teilweise über 100 % TK. Diese Resultate sind auf den sehr hohen Anteil koordinativer Bindungen bei der Bildung von Cu-Chelat-Komplexen zurückzuführen. Die Bestimmung der TK gemäß Analysenmethode ist stets bezogen auf die H-Form der Proben und berücksichtigt die Chelatwirkung gegenüber Schwermetallionen nicht (vgl. Kapitel 3.3.3). Deshalb ist eine Beladung über 100 % möglich und wurde für die Proben 1, 3 und 5 registriert.

Tab. 4.4.15: Beladung der Proben im Gleichgewicht als [%] der TK, pH-Wert 5

Probe	Cu	Cd	Zn	Ni	Pb	Co
1	104	78	80	67	90	68
2	94	86	78	76	87	75
3	115	95	90	95	82	84
4	94	75	71	83	70	71
5	102	86	83	93	86	77
6	97	82	81	89	83	76

Die Abb. 4.4.23 und Abb. 4.4.24 geben einen Überblick über das Verhalten der Proben nach der Gleichgewichtseinstellung. Hervorzuheben ist die hohe Cu-Affinität aller Proben. Sogar die niedrig substituierte Probe 1 erreichte für Cu-Ionen einen relativ hohen Anreicherungsgrad von 42,8 %. Bedingt durch den geringen Substitutionsgrad konnte die Probe 1 - mit einem durchschnittlichen Anreicherungsgrad von ca. 31 % - deutlich weniger Metallionen austauschen als die höher substituierten Proben.

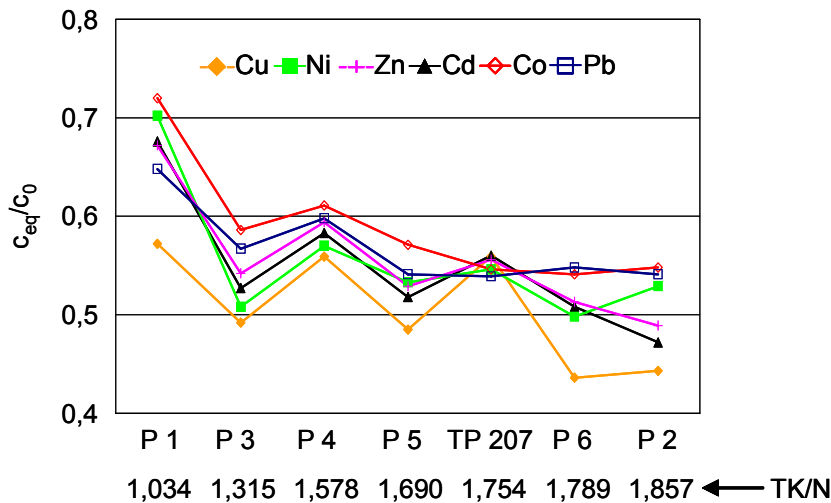


Abb. 4.4.23: Gleichgewichtskonzentrationen unterschiedlich substituierter Proben

Bezieht man die Gleichgewichtsbeladung q_{eq} auf die eingesetzte Masse des jeweils trockenen Ionenaustauschers (Abb. 4.4.24) so ist zu erkennen, dass die Probe 1 nur eine Beladung unter 2,5 mmol/g erreichte. Die Beladung von Probe TP 207 lag relativ konstant für alle Metallionen bei 2,63 mmol/g. Die besten Ergebnisse erreichten die höher substituierten Proben 2 und 5 mit ca. 3 mmol/g.

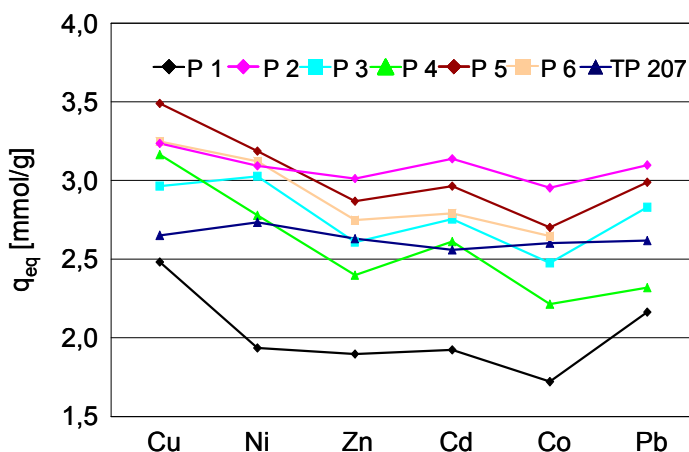


Abb. 4.4.24: Beladungskurven unterschiedlich substituierter Proben, pH 5

4.4.4 Kinetik

Die Sorption eines Me-Ions aus der Flüssigphase an einem Sorbens findet in drei Schritten statt [Höll 2001]:

1. Diffusion aus der Flüssigphase an die Harzoberfläche
2. Diffusion im Inneren der Festphase
3. Anlagerung am Ort der Sorption durch physikalische Adsorption oder chemische Reaktion.

In der Regel ist einer der drei Schritte deutlich langsamer als die anderen, so dass die Kinetik nur von diesem Schritt bestimmt wird. Im Allgemeinen gilt, dass bei geringen Sorptivkonzentrationen die Filmdiffusion Geschwindigkeit bestimmend ist, während bei höheren Konzentrationen hauptsächlich Partikeldiffusion vorliegt [Helfferich, Hwang 1991]. Die Kenntnis des zeitlichen Verlaufes der Metallbindung an Ionenaustauscher ist bedeutend, da sie Auskunft über das Erreichen des GGW-Zustandes gibt. Aus diesen Kurven lassen sich sowohl Aussagen über die Geschwindigkeit der Schwermetallbindung als auch über den Zeitpunkt der GGW-Einstellung (minimale Versuchsdurchführungszeit) treffen. In Abb. 4.4.25 ist exemplarisch die Cu-Beladung gegen die Zeit aufgetragen. Aus den Kurven geht hervor, dass die Aufnahme der Schwermetalle insgesamt von einer vergleichsweise langsamen Kinetik kontrolliert wird. Erst nach ca. 5 h Kontaktzeit nehmen die Kurven einen flacheren Verlauf, d.h. die Konzentrationsänderungen sind nur noch gering und das GGW ist erreicht. Vergleicht man den Anstieg der Kurven so kann man einen deutlich steileren Anstieg für die Proben 3 und 1 ablesen. Diese Proben sind kinetisch schneller, da deren Poren, bedingt durch die geringere Substitution, relativ leicht zugänglich sind.

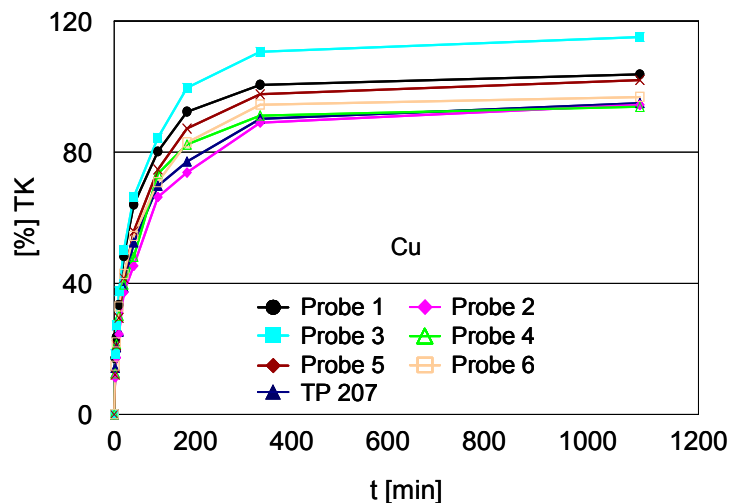


Abb. 4.4.25: Beladung bezogen auf die Totalkapazität der Proben

Die langsamste Beladung zeigte die stark substituierte Probe 2. Durch ihre hohe Substitution sind die Poren schlechter zugänglich. Außerdem binden sie durch den höheren Anteil an funktionellen Gruppen zusätzlich die Ca-Ionen stärker, was zur weiteren Verzögerung des Ionenaustausches führt.

Zusammenfassung und Diskussion der Untersuchungen im Batchverfahren

1. Im pH-Bereich 2 – 5 sind für die unterschiedlich substituierten Proben 1 und 2 deutliche pH-Abhängigkeiten der Beladung (Cu, Zn, Ni) gegeben, deren Differenzen mit steigendem pH-Wert abnehmen. Mit Absenken der pH-Werte der eingesetzten Ausgangslösungen von 5 auf 2 verringerten sich die Anreicherungsraten beider Proben um 10 bis 20 %. Die Proben zeigten bei niedrigen pH-Werten zwar höhere Selektivitäten jedoch die Konkurrenz der Protonen um die Bindungsstellen führte zur Reduzierung der Kapazitäten. Die Auslastung der funktionellen Gruppen (% TK) sank um bis zu 40 %.
2. Die optimale Anreicherung fand - mit Ausnahme der Pb-Beladung - beim pH-Wert 5 statt.
3. Für die Pb-Untersuchungen wurden nur relativ geringe pH-Abhängigkeiten der Beladungen beider Proben registriert. Mit Absenken des pH-Wertes der Ausgangslösungen von pH-Wert 5 auf 2 sanken die Anreicherungsraten nur um 1,2 % (niedrig substituierte Probe) bzw. 2,7 % (stark substituierte Probe). Die höchsten Pb-Anreicherungen erlangten beide Proben beim pH-Wert 3. Die Auslastung der TK lag hier bei 88 % (Probe 1) bzw. 104 % (Probe 2) in der Größenordnung der Cu-Beladung, was auf einen hohen koordinativen Bindungsanteil zurückzuführen ist.
4. Die vorliegenden Ergebnisse der Beladung der Proben 1 und 2 in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung können im Hinblick auf die Kinetik folgendermaßen interpretiert werden: Infolge der geringen Dissoziation der funktionellen Gruppen bei niedrigem pH-Wert und der damit zusammenhängenden schlechten Quellung der Ionenaustauscher kommt es zur Verschlechterung der kinetischen Eigenschaften (erkennbar am geringeren Anstieg der Kurven, vgl. Abb. 4.4.2). Die GGW-Einstellung bei niedrigem pH-Wert verläuft deutlich langsamer als beim pH-Wert 5.
5. Unter den vorgegebenen Bedingungen (pH-Wert 5) sind folgende Selektivitätsreihenfolgen (Anreicherungsgrade) der Proben 1 und 2 für die Ca-Einsatzform der Proben abzulesen:
Probe 1: Cu (43 %) > Pb (35 %) > Zn (33 %) ≈ Cd (32 %) > Ni (28 %) = Co (28 %)
Probe 2: Cu (54 %) > Cd (53 %) > Zn (51 %) > Ni (47 %) > Pb (46 %) > Co (45 %)
Beide Proben zeigen eine besonders hohe Affinität für Cu- und eine geringe für Co-Ionen.
6. Untersuchungen des Einflusses des Substitutionsgrades ergaben folgende Resultate: Die niedrig substituierte Probe zeigte - speziell im unteren pH-Bereich - eine stark ausgeprägte Selektivität für die einzelnen Metallionen. Ihre durchschnittliche Beladung war mit unter 2,5 mmol/g beim pH-Wert 5 deutlich niedriger als bei allen anderen untersuchten Proben. Für die Vergleichsprobe TP 207 wurden kaum unterschiedliche Selektivitäten und Kapazitäten registriert. Die Beladung lag relativ konstant bei ca. 2,63 mmol/g, die Auslastung der TK für TP 207 bei durchschnittlich 80 % (Cu 95 %). Die höher substituierten Proben 2 und 5 erzielten durchschnittliche maximale Kapazitäten von ca. 3 mmol/g. Sie zeigten jedoch geringere Selektivitäten als die niedrig substituierte Probe 1.

7. Der zeitliche Verlauf der Beladung veranschaulicht kinetische Vorteile für die niedriger substituierten Proben 1 und 3. Aus diesen Kurven geht hervor, dass der Ionenaustausch insgesamt langsam erfolgt. Erst nach 300 min. stagniert die Konzentration im Ablauf und das Gleichgewicht ist erreicht. Vergleicht man den Anstieg der Kurven, so sind die Vorteile der besseren Verfügbarkeit der niedriger substituierten Proben 3 und 1 ablesbar. Am langsamsten verliefen die GGW-Einstellungen bei der Probe 2, was auf deren starke Funktionalisierung und der damit verbundenen schlechteren Zugänglichkeit der Poren für den Ionenaustausch einerseits und deren bessere Bindung zu Ca-Ionen der Einsatzform andererseits zurückzuführen ist.

Die Variation der experimentellen Bedingungen – speziell die Wahl des pH-Wertes der Ausgangslösung – beeinflusst die Selektivität und Kapazität der Ionenaustauscher stark. Die pH-Abhängigkeit der Beladung und die damit verbundene starke Abnahme des Anreicherungsgrades im sauren pH-Bereich basiert auf den Eigenschaften der funktionellen IDE-Gruppen. IDE-Liganden sind nicht nur LEWIS-Basen (Elektronenpaardonatoren) sondern gleichzeitig BRÖNSTED-Basen (Protonenakzeptoren). Da die Me-Sorption in Konkurrenz zur Sorption der Protonen um die Bindungsstellen steht, hat der pH-Wert der Lösung wesentlichen Einfluss auf die Kapazität des Ionenaustauschers. Bei niedrigen pH-Werten werden die funktionellen Gruppen protoniert. So liegt beim pH-Wert 2 die reine H-Form - funktionelle Gruppen vorwiegend als undissoziierte Iminodiessigsäure (Probe 2) bzw. Aminoessigsäure (Probe 1) - vor, die für eine Bindung nicht zur Verfügung stehen. Mit steigenden pH-Werten nimmt die Dissoziation der Carboxylgruppen zu ($pK > 4$) und die Kapazitäten steigen bei sinkender Selektivität.

Die höchsten Beladungen wurden - mit Ausnahme der Pb-Ionen - beim pH-Wert 5 erreicht.

Vergleicht man die Selektivitätsreihen beider Proben beim pH-Wert 5 so sind deutlich Unterschiede zu verzeichnen, die auf differente Bindungsmechanismen, Koordinationsverhalten und Differenzen im Substitutionsgrad der Matrix zurückzuführen sind. Die räumliche Struktur des Komplexes hängt von der Anzahl der Liganden (sterischen Faktoren) und von der d-Elektronenkonfiguration des Metallions ab. In Polymerkomplexen werden aufgrund der eingeschränkten räumlichen Flexibilität der makromolekularen Liganden die Metallionen meist mit den Koordinationszahlen 4 (tetraedrisch oder quadratisch-planar) und 6 (oktaedrisch) belegt.

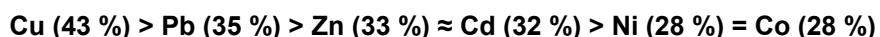
Ziel ist eine geometrische Form einzunehmen, welche die beste Raumauffüllung mit der geringsten gegenseitigen Abstoßung ermöglicht. Die negativ geladenen Liganden beeinflussen die d-Orbitale des Metallions. Die elektrostatische Abstoßungskräfte zwischen den einsamen Elektronenpaaren der Liganden und den d-Elektronen des Metallions führt zur Aufhebung der Entartung¹⁵ der d-Orbitale und ihrer energetischen Aufspaltung (low- und high-spin-Komplexe). Wie stark aufgespalten wird ist für verschiedene d-Elektronen unterschiedlich und hängt von der Gestalt des jeweiligen d-Orbitals ab.

Liganden mit starker Ligandenfeldaufspaltung (ΔE groß) bilden low-spin-Komplexe, in denen die inneren freien Orbitale zuerst und dann die äußeren paarweise besetzt werden (Durchdringungskomplexe). Diese Komplexe treten besonders bei (d^8 - und d^9 -) Ionen auf, wenn sie eine quadratisch-

¹⁵ Aufhebung der Entartung: d-Orbitale sind nicht mehr energetisch gleichwertig

planare Anordnung bevorzugen (Ni^{2+} und Cu^{2+}). Hingegen Liganden mit schwächerer Ligandenfeldaufspaltung (ΔE gering) bilden high-spin-Komplexe, die energetisch höhere Orbitale besetzen, während die inneren, energetisch niedrigeren nur mit einfach ungepaarten Elektronen besetzt bleiben (Anlagerungskomplexe, z. B. Co^{2+}) [Hein 1971].

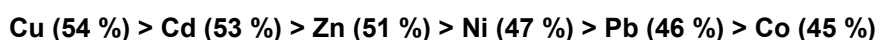
Für die niedrig substituierte Probe 1 wurde nachstehende Selektivitätsreihenfolge beim pH-Wert 5 ermittelt:



Bei den funktionellen Gruppen der Probe 1 ($\text{TK/N} = 1,034$) handelt es sich fast um reine Aminoessigsäure (AE), die ebenfalls zur Chelatbildung fähig ist. Jede AE-Gruppe kann als zweizähliger Ligand (O-, N-Koordinationsstellen) angesehen werden, sofern die Amino- und Carboxylgruppen dissoziiert vorliegen. Sie besetzen bei der 1:2 Komplexbildung stets vier Koordinationsstellen. Die Metallionen fordern eine bestimmte geometrische Anordnung und schreiben den Abstand der Donatoratome des Liganden vor. Ausgehend von dieser Besetzung ist sowohl die tetraedrische als auch die quadratisch-planare Anordnung des Komplexes um das Metallion möglich, wobei für Ni-Ionen die quadratisch-planare (dsp^2) und Zn-Ionen die tetraedrische Anordnung (sp^3) bevorzugt werden.

Durch Verankerung der funktionellen AE-Gruppen mit der polymeren Matrix ist ein zusätzlicher Energieaufwand für die Komplexbildung erforderlich. Zweifach verankerte 1:2 Komplexe sind nur dann existenzfähig, wenn die freiwerdende Komplexbildungsenergie größer der aufzuwendenden Deformationsenergie ist. Die bei der Cu-Komplexierung freiwerdende Komplexbindungsenergie ist sehr hoch. Sie reicht aus, um 90 % der Ankergruppen in den 1:2 Komplexverband zu zwingen. Für Ni-Ionen erreicht sie nur die Hälfte und bei Co-Ionen werden nur ca. 30 % der Ankergruppen komplexiert. Mit steigendem Volumen des Zentralions sinkt die erforderliche Deformationsenergie und deren Kapazität steigt. Das erklärt den hohen Anreicherungsgrad für die relativ großen Pb-Ionen an Probe 1. Komplexe am AE-Ionenaustauscher sind wesentlich instabiler als an IDE-Austauschern [Hering 1967].

Für die Probe 2 wurde nachstehende Selektivitätsreihenfolge beim pH-Wert 5 ermittelt:



Bei der Probe 2 ($\text{TK/N} 1,857$) handelt es sich um einen stark substituierten Ionenaustauscher mit hohem Anteil an IDE-Ankergruppen. Sie sind weitgehend über die Perle verteilt, mit höherer Konzentration an der Oberfläche des dreidimensionalen Netzwerkes. IDE-Ionenaustauscher bilden im schwach sauren pH-Bereich ausschließlich 1:1 Komplexe, die gemeinsam mit der neutralen Salzform nebeneinander beständig vorliegen. Mit Erhöhung des pH-Wertes auf den pH-Wert 5 bleiben beide Formen bei gleichzeitiger Stabilitätsschwächung erhalten.

Eine zweite IDE-Gruppe kann dem verankerten 1:1 Komplex nur unter Deformation (Energiezuführung) angenähert werden. Durch den hohen Substitutionsgrad kommt es zu sterischen Behinderungen, die signifikanten Einfluss auf die Selektivität und Kapazität des Austauschers nehmen. Die geometrische Anordnung und der Abstand der Donatoratome des Liganden werden vornehmlich vom Zentralion vorgegeben. Da die komplexbildenden Metallionen meist mit der

Koordinationszahl 6 auftreten und die IDE-Gruppen bei der 1:1 Komplexbildung nur drei Koordinationsstellen besetzen, ist die Bildung von Mischkomplexen mit zusätzlichen Fremdliganden die Folge. Sind keine weiteren Komplexbildner zugegen, so bilden sich ausschließlich verankerte Aquakomplexe. Unter den vorgegebenen Bedingungen wären schwache Acetat-Komplexe möglich.

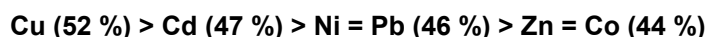
Ein Vergleich der Selektivitätsreihen der Proben 1 und 2 zeigt deutlich stärkere Anreicherungen und höhere Selektivitäten für Cd-Ionen für die Probe 2. Sie bildet infolge ihrer relativ starren Hohlraumgeometrie ausgesprochen stabile Komplexe mit (d^{10})-Ionen (Cd^{2+} , Zn^{2+}), während die relativ großen Pb-Ionen signifikant schwächer gebunden werden. Das lässt sich z. B. auf die Eigenschaften der Cd-Ionen ($4d^{10}$ -Ion) als weiche LEWIS-Säure¹⁶ zurückführen.

Bedingt durch räumliche Einschränkungen der stark substituierte Polymermatrix - durch gegenseitige sterische Behinderung benachbarter funktioneller Gruppen im Makromolekül - sinkt die Selektivität für die relativ großen Pb-Ionen ($z = 82$, 6 Orbitale).

Zusätzlich ist zu beachten, dass die Probe 2 aufgrund ihrer Struktur eine langsamere Kinetik als die weniger substituierten Proben aufweist.

Bemerkenswert ist das Verhalten der Vergleichsprobe TP 207, die nur geringe Selektivitätsunterschiede für die einzelnen Metallionen zeigte. Die Kapazität lag für alle Metallionen bei ca. 2,63 mmol/g, das entspricht einer Auslastung von etwa 80 % der TK (Cu 95 %).

Für die Probe TP 207 wurde nachstehende Selektivitätsreihenfolge beim pH-Wert 5 ermittelt:



Vergleicht man diese Selektivitätsreihenfolge mit den synthetisierten Proben, zeigt TP 207 ebenfalls die höchste Selektivität für Cu- und die geringste für Co-Ionen.

Lewatit TP 207 ist ein heterodisperser, schwachsaurer Kationenaustauscher, der zur selektiven Entfernung umweltrelevanter Schwermetallionen optimiert wurde. Er wurde entwickelt, um die Summe der Schwermetallgehalte von Galvanikabwässern durch quantitative Komplexbildung bis auf gesetzlich erlaubte Restmengen zu senken. Eine spezielle Selektivität für bestimmte Metallionen stand dabei nicht im Vordergrund.

Obwohl die synthetisierten Proben und die Vergleichsprobe TP 207 über gleiche funktionelle Gruppen (AE- und IDE-Gruppen) verfügen, sind sie durch ein unterschiedliches Aufnahmevermögen für Metallionen gekennzeichnet. Bei den Polymeren spielen die Morphologie der Perlen, Vernetzungsgrad, Perlengröße, Erst- und Zweitsubstitution eine ganz zentrale Rolle.

Durch den Herstellungsprozess sind folgende Unterschiede zu den synthetisierten Proben gegeben:

- **Vernetzung** – TP 207 (8 % DVB) und untersuchte Proben (6% DVB)
- **Erstsubstitution** – TP 207 (0,7) und Proben (1,15)
- **Zweitsubstitution** – TP 207 (1,6 – 1,754¹⁷) und Proben (1,034 – 1,857)

¹⁶ hohe Polarisierbarkeit und Deformierbarkeit bei großem Ionenradius

¹⁷ Angabe des Herstellers, je nach Charge

Die Probe TP 207 ist höher vernetzt, d. h. sie hat ein niedrigeres Quellvermögen und die Zugänglichkeit zu den aromatischen Kernen für die Zweitsubstitution zur Anlagerung der funktionellen Gruppen ist schlechter als für die synthetisierten Proben. Hauptgrund für die unterschiedlichen Ergebnisse zwischen den Proben und TP 207 ist das unterschiedliche Substitutionsmuster.

Die Funktionalisierungsreaktion ist eine Substitutionsreaktion von Wasserstoffatomen der aromatischen Kerne der Styren- und Divinylbenzen - Polymerbausteine durch funktionelle Gruppen. Die Erstsabstitution entspricht gleich der Anzahl an aromatischen H-Atomen, die durch Aminomethyl-Gruppen ersetzt wurden. Lewatit TP 207 hat eine Erstsabstitution von 0,7, d. h. von 10 aromatischen Kernen sind 7 mit je einer Aminomethyl-Gruppen belegt. Die synthetisierten Proben weisen einen deutlich höheren Erstsabstitutionsgrad von 1,15 auf. Die Zweitsabstitution ist gleich der Anzahl an H-Atomen des Stickstoffs des aminomethylierten Perlpolymerisates, die durch funktionelle Gruppen ersetzt wurden.

In der Praxis ist meist ein Kompromiss erforderlich, um eine möglichst hohe Beladung der Ionenaustauscher bei guter Selektivität zu erzielen. Für eine hohe Beladung und damit Auslastung der Kapazität der IDE-Ionenaustauscher sollte der pH-Wert möglichst hoch, jedoch unter dem pH-Wert der Fällungsgrenze des entsprechenden Metallhydroxides gewählt werden.

Bessere Selektivitäten erzielt man bei niedrigeren pH-Werten, wobei zu beachten ist, dass bei niedrigen pH-Werten die Kapazitäten der Ionenaustauscher stark abnehmen.

Deshalb entwickeln Ionenaustauscher-Produzenten verschiedene Produkte mit gleichen funktionellen Gruppen aber deutlich unterschiedlicher Erst- und Zweitsabstitution, um den Anforderungsprofilen der Praxis gerecht zu werden.

Um die Kapazitäten und Selektivitäten der unterschiedlich substituierten Ionenaustauscher abschätzen zu können, wurden eine Vielzahl von zeitabhängigen Batchversuche in Abhängigkeit vom pH-Wert durchgeführt. Vorangegangene Untersuchungen ermittelten, ausgehend von der Aufnahme der Isothermen, über pH-abhängige Untersuchungen der niedrigsten und am stärksten substituierten Proben bis hin zeitabhängigen Untersuchungen mit unterschiedlich substituierten Proben beim optimalen Anreicherungs-pH-Wert 5 das Beladungsverhalten der Proben und der Vergleichsprobe TP 207.

Die im Rahmen dieser Schüttelversuche gewonnenen Erkenntnisse sollen nun in einer kontinuierlich arbeitenden Säulenanlage bestätigt werden. Wird eine Säule mit einer Lösung - welche die zu sorbierende Komponente i mit der Konzentration c_i enthält - kontinuierlich durchströmt, so bildet sich innerhalb der Säule ein Konzentrationsprofil aus. Der Verlauf der Konzentration am Säulenausgang als Funktion der Zeit bzw. der Ablaufvolumina wird als Durchbruchkurve bezeichnet. Diese liefert wichtige Aussagen über die Leistungsfähigkeit des Sorptionsprozesses, weil anhand ihres Verlaufs die Dauer eines Beladungszyklus festgelegt werden kann. Der Filterdurchbruch beginnt, wenn das Konzentrationsprofil das Filterende erreicht hat.

4.5 Säulenversuche – Einzelelementuntersuchungen

Im Gegensatz zum statischen Batchverfahren kann beim Säulenverfahren eine große Anzahl lokaler GGW-Einstellungen verwirklicht werden. Die nachfolgenden Experimente hatten zum Ziel, ausgehend von den Ergebnissen im Batchverfahren, die Entfernung von Cu-, Ni- und Zn-Ionen aus Modell-Lösungen im kontinuierlichen Säulenverfahren zu testen und deren Durchbruchverhalten zu ermitteln. Teilweise konnte der Fortschritt der Beladung optisch an der Verfärbung der Ionenaustauscher verfolgt werden (Cu, Ni). Die Bestimmung erfolgte für die Einzelelemente und an ausgewählten Paaren (Cu/Zn, Cu/Ni, Ni/Zn). Es wurden die Proben 2, 3, 5 und als Vergleichssubstanz TP 207 ausgewählt, weil sie die unterschiedlichen Substitutionsgrade gut repräsentieren (Tab. 4.5.1). Die Ausgangslösungen wurden auf den pH-Wert 5 eingestellt, da dieser in den Batchversuchen als optimaler Anreicherungs-pH-Wert ermittelt wurde. Um möglichst praxisnahe Bedingungen zu simulieren, wurde den Modell-Lösungen zusätzlich eine konstante Ca-Konzentration von 1 g/L zugesetzt. So sollte die Sorptionskapazität in Anwesenheit von Konkurrenzionen getestet werden. Mit Hilfe von Fraktionssammlern wurden die Ablauflösungen komplett aufgefangen und mindestens jedes zehnte Röhrchen analysiert. Experimentelle Einzelheiten sind dem Kapitel 3.2 zu entnehmen.

Die mittels Standardformen markierten Daten der Durchbruchkurven symbolisieren nur einige Messpunkte und dienen ausschließlich zur besseren Identifikation der Kurven. Die nachfolgenden Abbildungen sind mit zahlreichen Messdaten (je Durchbruchkurve > 250 Messpunkte) unterlegt.

Zulaufbedingungen für Säulenversuche:

Beladungslösung:	50 mg/L Me^{2+} - und 1 g/L Ca-Ionen als Nitrate ¹⁸
Zulauf-pH-Wert:	5
Einsatzform:	20 mL Ionenaustauscher in Ca-Form
Spezifische Belastung:	10 BV/h (ca. 3 mL/min.)
Temperatur:	20 °C

Die Durchbruchkapazität (DBK) ist die Menge aller Ionen pro Gewichtseinheit trockenen Ionenaustauschers bis zum Auftreten der ersten auszutauschenden Ionen im Auslauf der Säule.

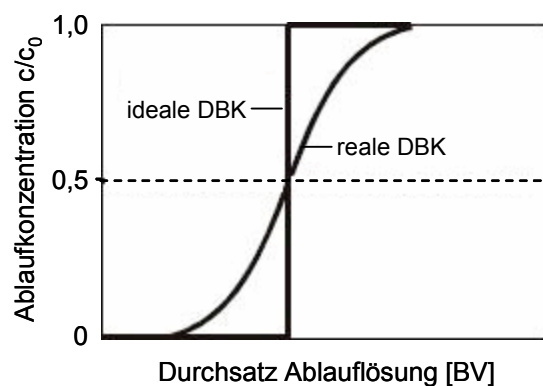


Abb. 4.5.1: Ideale und reale Durchbruchkurven [Stetter 2004]

¹⁸ 25/25 mg/L Metallionen bei ausgewählten Paaren

Als Durchbruchpunkt wurde die Konzentration definiert, an dem der Ablauf genau 1 % der Zulaufkonzentration (0,5 mg/L) erreicht. Im Idealfall stellt sich das GGW an jeder Stelle ohne axiale Dispersion ein und es kommt zur so genannten stöchiometrischen Durchbruchkurve, d. h. die Ablaufkonzentration steigt beim Durchbruch sprunghaft bis auf die Zulaufkonzentration an (Abb. 4.5.1). Beim realen Versuch wird die Einstellung des GGW zwischen der Lösung und den funktionellen Gruppen des Ionenaustauschers durch die Einflüsse der Reaktionsgeschwindigkeit sowie der Film- und Korndiffusion verzögert. Die Ablaufkonzentration steigt allmählich an und man erhält eine reale Durchbruchskurve (vgl. Abb. 4.5.2). Der vollständige Durchbruch – wenn Zulauf- und Ablaufkonzentration gleich sind – wird erst nach längerer Zeit erreicht und ist für die Praxis nicht relevant. Durch den asymptotischen Verlauf ist erstens kein genauer Zeitpunkt zu erfassen und zweitens der Zeit- und Zulaufmengenaufwand bis zum vollständigen Durchbruch sehr hoch. Um eine Vergleichbarkeit und praxisgerechte Beladung zu gewährleisten, wurden die Proben bis zu einem Durchbruch von ca. 50 % der Zulaufkonzentration beladen. Anschließend wurde der Versuch beendet und Eluate der Proben hergestellt. Tab. 4.5.1 zeigt eine Zusammenstellung der Totkapazitäten (TK) und Substitutionsgrade (TK/N) für die im Säulenverfahren untersuchten Proben.

Tab. 4.5.1: Ausgewählte Daten der untersuchten Proben

Probe	2	3	5	TP207	Probe	2	3	5	TP207
TK [eq/L]	2,948	2,272	2,762	2,630	TK/N	1,857	1,315	1,690	1,754

4.5.1 Kupfer-Beladung

In Abb. 4.5.2 ist das Cu-Durchbruchverhalten der Proben 2, 3, 5 und TP 207 beim pH-Wert 5 dargestellt. Betrachtet man den gesamten Beladungsverlauf der unterschiedlich substituierten Proben (Abb. 4.5.2 links), so sind für die Proben 5 und TP 207 bessere Cu-Beladungseigenschaften feststellbar, wobei beide Proben einen sehr ähnlichen Verlauf zeigen.

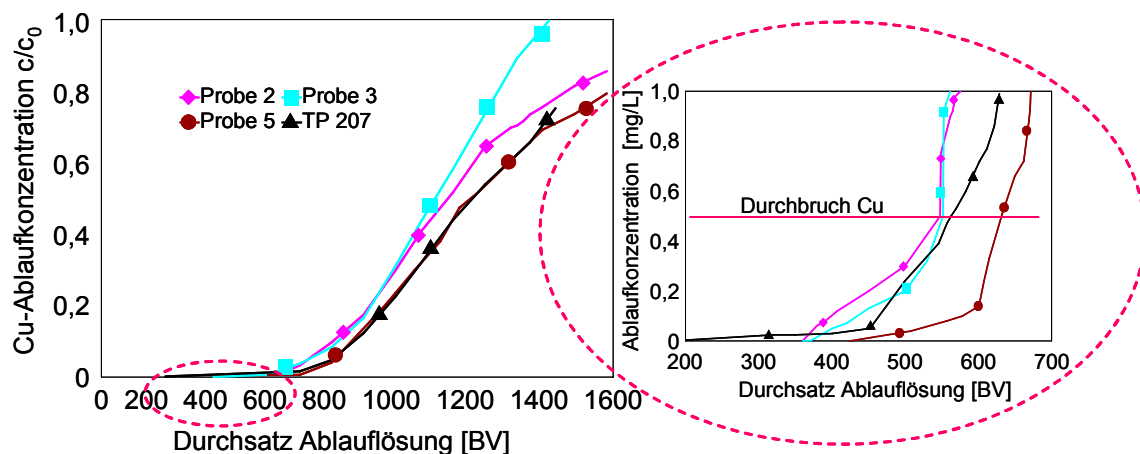


Abb. 4.5.2: Cu-Durchbruchkurven verschiedener Ionenaustauscher, 20 mL Probe, $v = 10$ BV/h, Zulauf 50 ppm $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung + 1 g/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung

Der markierte Ausschnitt stellt den Verlauf zum Zeitpunkt des Cu-Durchbruchs dar. Hier sind deutliche Vorteile für die Probe 5 sichtbar. Während die Proben 2, 3 und TP 207 ihren Durchbruchpunkt bereits nach 548 – 563 Bettvolumina (BV) erreichen, kann Probe 5 die in der Lösung befindlichen Cu-Ionen bis 450 BV komplett zurückhalten und die Ablaufkonzentration liegt auf einem sehr niedrigen Niveau

nahe Null. Der Durchbruchpunkt der Probe 5 wurde erst nach 633 BV erzielt. Die Tab. 4.5.2 fasst die Ergebnisse der Berechnung der nutzbaren Kapazitäten bis zum Durchbruch (DBK) der Proben bezogen auf das Volumen des gequollenen Ionenaustauschers (Ca-Form) und auf die Masse des trockenen Ionenaustauschers zusammen. Bis zum Durchbruchpunkt weist die Probe 5 eine ca. 20 % höhere nutzbare Kapazität als alle anderen untersuchten Proben auf.

Tab. 4.5.2: Cu - Durchbruchverhalten bei pH 5

Probe	BV ($c_{Cu} = 0,5 \text{ ppm}$)	V [L]	DBK [g/L] ¹⁹	DBK [eq/L]	DBK [mmol/g]	TK [%]
2	548	10,96	27,40	0,862	1,321	35,8
3	552	11,04	27,60	0,868	1,314	44,7
5	633	12,66	31,65	0,996	1,600	45,5
TP 207	563	11,26	28,15	0,886	1,340	40,2

Einen Gesamtüberblick der Cu-Konzentration im Ablauf gibt Abb. 4.5.3. Hier sind die Beladungsvorteile der höher substituierten Probe 5 gut ablesbar.

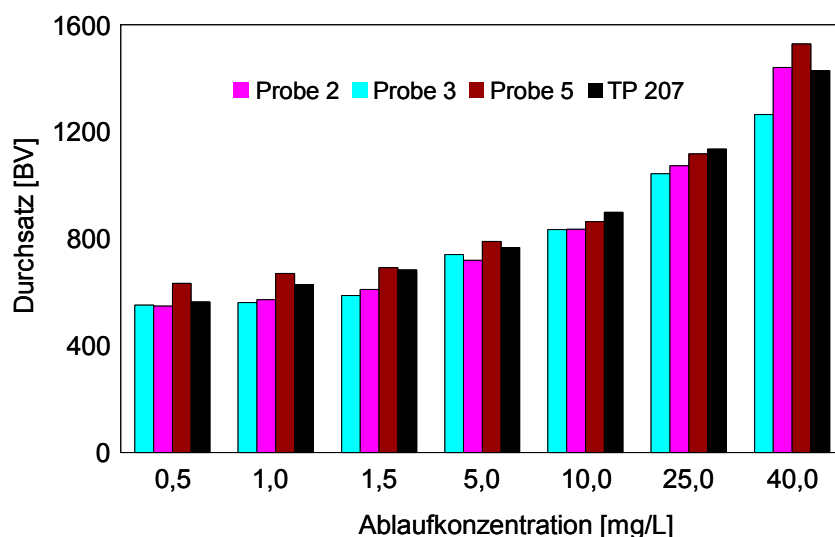


Abb. 4.5.3: Cu-Konzentration im Ablauf der Säule

Vergleicht man die Auslastung der funktionellen Gruppen, so lässt sich die schlechteste Auslastung der TK bis zum Durchbruch für die am stärksten substituierte Probe 2 und die beste Auslastung mit 45,5 % für die Probe 5 ablesen. Bedingt durch den hohen Substitutionsgrad der Probe 2 sind deren funktionelle Gruppen für einen Ionenaustausch schlechter zugänglich und gleichzeitig werden die Calciumen der Einsatzform von den Ankergruppen stärker festgehalten. Die relativ niedrige Auslastung der TK aller Proben bis zum Durchbruchpunkt lässt sich auf den hohen Fremdsalzgehalt (1 g/L Ca) zurückführen. Bei Anwesenheit erhöhter Konzentrationen an Erdalkalisalzen ist mit 50 – 70 % Kapazitätsrückgang zu rechnen [Bayer 1993]. Nach erfolgreicher Beladung wurden die Säulen mit 200 mL VE-Wasser gespült und anschließend eluiert.

¹⁹ bezogen auf die Ca-Form

• Elution

Die Elution der mit Cu-Ionen beladenen Säulen wurde mit 7,5 %iger Salzsäure (2 m HCl) vorgenommen und das Eluat jeweils in Schritten von 0,25 BV (5 mL) aufgefangen. Die Durchströmung erfolgte in Abstromrichtung von oben nach unten. Abb. 4.5.4 zeigt das Elutionsverhalten der unterschiedlich substituierten Proben. Die Elutionspeaks sind gut ausgebildet. Es reichen 2,5 – 3,5 BV HCl aus, um die Cu-Ionen von den Ionenaustauschern zu entfernen. Betrachtet man die Symmetrie der Elutionspeaks so ist zu erkennen, dass alle Elutionskurven keine symmetrische Gauß'schen Glockenkurven darstellen. Die Proben 3, 5 und TP 207 zeigen einen ähnlichen Elutionsverlauf. Bei TP 207 ist eine Schulterausbildung zu erkennen, die auf eine Wiederanlagerung bereits eluierter Ionen hindeutet. Bei Probe 3 ist zu Beginn der Elution ein kleiner Peakansatz zu verzeichnen, sonst verläuft diese Elution relativ symmetrisch. Der Elutionspeak der Probe 2 ist seitlich nach rechts verschoben und benötigte zur Elution mehr HCl. Er ist ein unsymmetrischer Peak mit leichter Tailingbildung. Will man die Eluatwerte aller Proben vergleichen, so müssen diese auf vergleichbare Einheiten (z. B. mmol/g Trockensubstanz TS) bezogen werden.

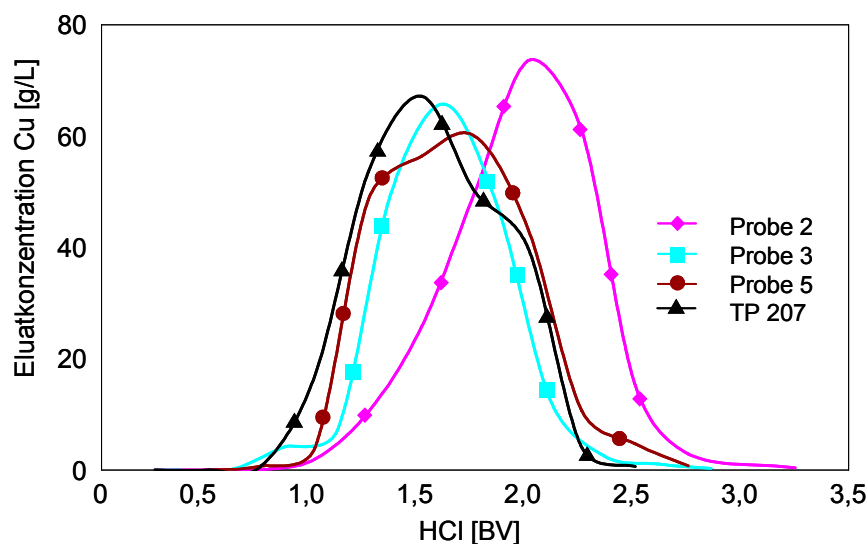


Abb. 4.5.4: Cu-Elutionsprofil nach Beladung bei pH 5

Da alle Proben möglichst vollständig beladen werden sollten, variieren die Zulaufvolumina und somit die absolut vorgegebenen Konzentrationen (Tab. 4.5.3). Die höchste Cu-Anreicherung erfolgte an Probe 2 mit einer Eluatkonzentration von 2,916 mmol/g, gefolgt von den Proben 5 und TP 207.

Tab. 4.5.3: Berechnung der Eluatkonzentrationen²⁰

Probe	Zulauf [L]	c_0 [mg Cu _{abs.}]	[mg Cu _{abs.} /20 mL]	Eluat [mol/L]	[mmol/g TS]	WFR [%]
2	31,76	1859,67	1209,793	0,952	2,916	91
3	27,87	1466,00	1049,807	0,826	2,498	90
5	39,86	2094,53	1148,220	0,903	2,901	94
TP 207	28,61	1481,81	1166,187	0,918	2,775	99

²⁰ aus Eluat und Waschwasser

4.5.2 Zink-Beladung

Das Zn-Durchbruchverhalten aller Proben verläuft sehr ähnlich. Betrachtet man den gesamten Beladungsverlauf (Abb. 4.5.5 links), so zeigt die Probe 2 ein etwas besseres Beladungsverhalten als die anderen untersuchten Proben. Zum Zeitpunkt des Durchbruchs hingegen sind Vorteile für die Proben 5 und TP 207 sichtbar. Die nutzbaren Kapazitäten aller Proben liegen im Bereich zwischen 0,958 mmol/g und 1,132 mmol/g relativ dicht zusammen (Tab. 4.5.4). Bis zum Durchbruch zeigte die stark substituierte Probe 2 mit 27,1 % die schlechteste Auslastung bezogen auf ihre TK. Die anderen untersuchten Proben lagen mit ihrer Auslastung ca. 4 - 6 % höher.

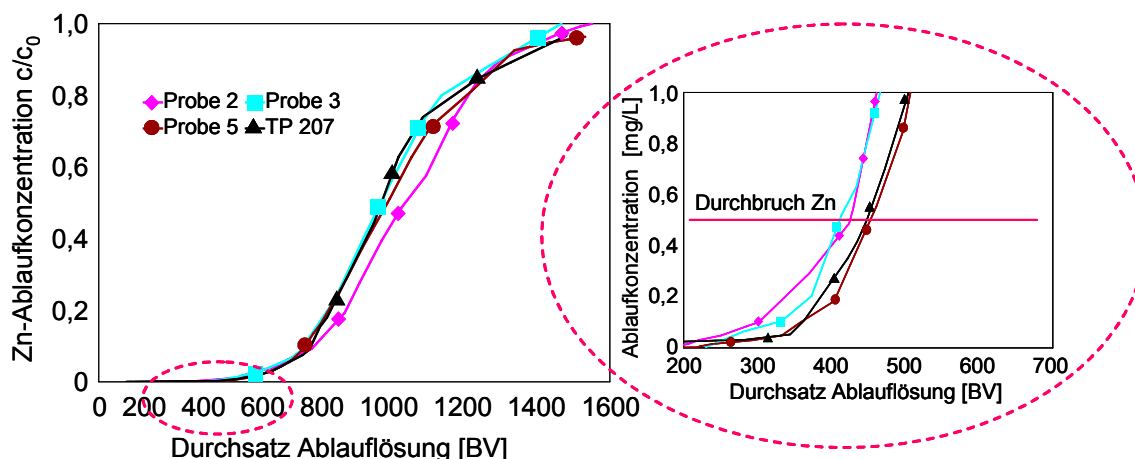


Abb. 4.5.5: Zn-Durchbruchkurven verschiedener Ionenaustauscher, 20 mL Probe, $v = 10$ BV/h, Zulauf 50 ppm $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung + 1 g/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung

Vergleicht man das Zn- mit dem Cu- Durchbruchverhalten, so ist eine höhere Cu-Beladung aller Proben zu erkennen. Die nutzbare Kapazität der Proben sank bei der Zn-Beladung um bis zu 29 %.

Tab. 4.5.4: Zn - Durchbruchverhalten bei pH 5

Probe	BV ($c_{\text{Zn}} = 0,5$ ppm)	V [L]	DBK [g/L]	DBK [eq/L]	DBK [mmol/g]	TK [%]
2	427	8,54	21,35	0,653	1,000	27,1
3	414	8,28	20,70	0,633	0,958	32,6
5	461	9,22	23,05	0,705	1,132	32,2
TP 207	448	8,96	22,40	0,685	1,036	31,1

• Elution

Die Zn-Elution erfolgte mit 7,5 %iger HCl und erwies sich als langwieriger Prozess. Wie Abb. 4.5.6 zeigt, war sie für die Proben 2 und 3 nicht vollständig. Deshalb wurde die Säuremenge für die nachfolgenden Untersuchungen der Proben 5 und TP 207 erhöht. Der Elutionsverlauf aller Proben ist ähnlich und durch eine schnelle Zunahme der Konzentration bis zum Durchsatz von ca. 2 BV gekennzeichnet. Dort haben die Proben 2, 5 und TP 207 ihre Elutionsmaxima. Am schlechtesten ließ sich die niedrig substituierte Probe 3 eluieren, was sich in einem breiten, unsymmetrischen Elutionspeak mit zwei Maxima und zwei weiteren Zn-Spitzen im Waschwasser widerspiegelte (vgl. Anhang A3). Bei allen Proben erfolgte die Zn-Elution mit HCl nur unvollständig.

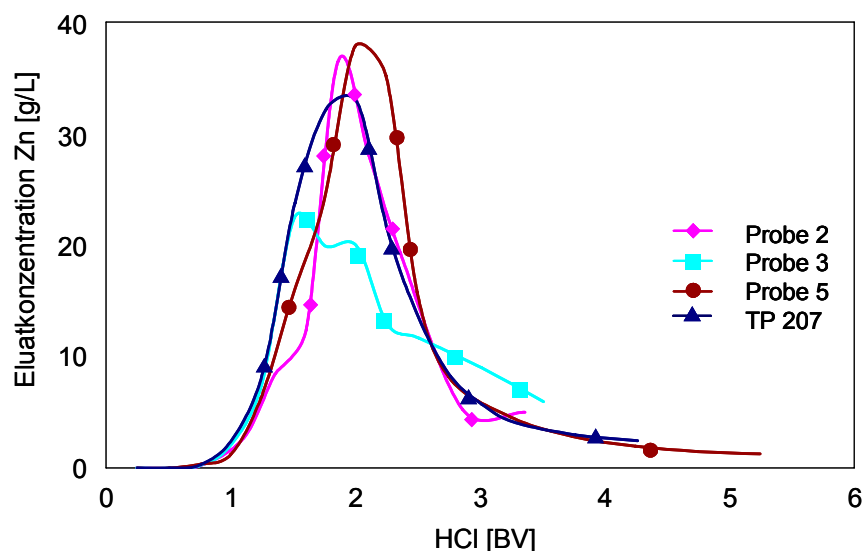


Abb. 4.5.6: Zn-Elutionsprofile nach Beladung bei pH 5

Zusätzlich wurde das Zn-Desorptionsverhalten der Proben in Abhängigkeit vom pH-Wert der Einzelfraktionen (0,25 BV) beobachtet. Beispielhaft zeigt Abb. 4.5.7 den pH-Verlauf der Zn-Elution der Proben 2 und TP 207, indem die Elutions- und pH-Kurven in eine Abbildung projiziert werden. Die Abbildungen der Proben 3 und 5 sind der Übersichtlichkeit wegen im Anhang A 3 dokumentiert.

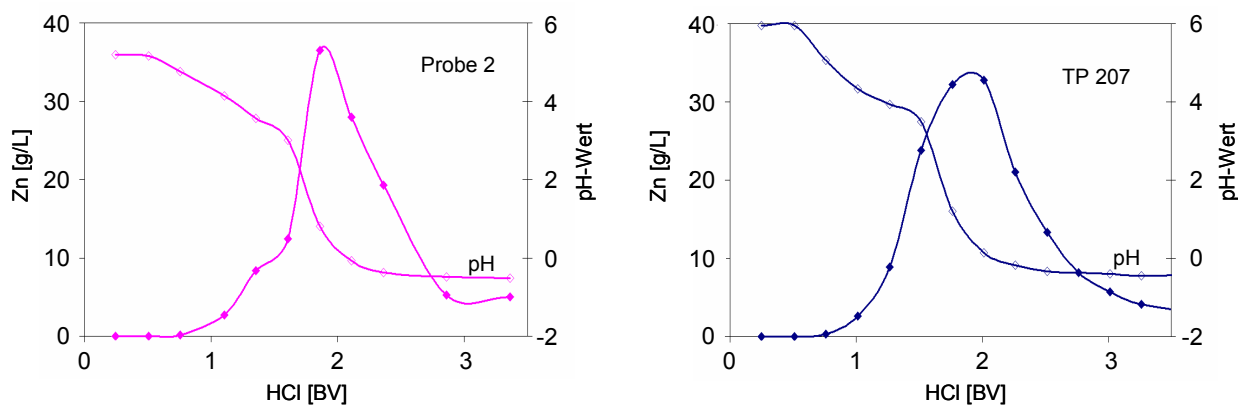


Abb. 4.5.7: pH-Verlauf und Zn-Eluatkonzentration während der Elution mit 2m HCl

Die Registrierung des pH-Wertes während der Elution ergab einen charakteristischen Verlauf. Bis zu einem spezifischen Volumen von ca. 0,5 BV lag der pH-Wert im Säulenablauf nahezu unverändert beim Ausgangs-pH-Wert von 5,16 (Probe 2) bzw. 5,96 (TP 207). Dieses Totvolumen von ca. 10 mL setzt sich aus der Summe des Porenwasservolumens der Probe und des Volumens des Leitungssystems zusammen. Kurz nach Beginn der Regeneration sank der pH-Wert kontinuierlich auf pH = 3,56 (Probe 2) bzw. 3,49 (TP207) und erreichte dort ein kleines Plateau. Nach einem Durchsatz von ca. 1,6 BV Säure war ein schlagartiger Rückgang bis zum pH-Wert Werten nahe Null – bei ca. 2 BV Säure – zu beobachten. Dort stabilisierten sich die pH-Werte und erreichten mit einem pH = - 0,3 den pH-Wert der reinen 2 m HCl. Anhand des pH-Verlaufes ist der Durchbruch der Säure klar zu erkennen. Bis zu einem spezifischen Volumen von ca. 1,6 BV HCl wurden die Säureäquivalente ausschließlich für die Dekomplexierung der an den Ankergruppen des Chelataustauschers gebundenen Metall-Kationen verbraucht. Nachdem der überwiegende Teil der Metallionen vom

Austauscher dekomplexiert war, gelangten die überschüssigen Säureanteile in den Säulenablauf und führten zum starken pH-Wert-Rückgang. Beide Proben erreichten nach ca. 2 BV Säure die Peakmaxima der Eluatkonzentration und der pH-Wert stagnierte bei Werten nahe Null. Es wurde mit einem starken Säureüberschuss gearbeitet, der viel größer war als der sich aus der Totalkapazität der Ionenaustauscher ergebene stöchiometrische Säurebedarf. Dennoch gelang es nicht die Zn-Ionen vollständig von den Ionenaustauschern zu eluieren. Ein Großteil der Ionen konnte erst mit dem Waschwasser erfasst werden. Das lässt sich auf Anionenaustauscher-Eigenschaften der Aminogruppen zurückführen. Der Charakter der funktionellen Gruppen ermöglicht den IDE-Ionenaustauschern, aufgrund der freien Elektronenpaare der N-Atome, zusätzlich im stark sauren Bereich als schwach basischer Anionenaustauscher zu wirken. Das zeigt sich z. B. in der Bildung von Zn-Chlorokomplexen. Diese behindern die vollständige Elution, da sie erst mit dem Waschwasser im pH-Bereich von 3 - 4 zerstört werden.

Die Stabilität der Metall-Iminodiacetat-Komplexe wird durch den DpH-Wert charakterisiert. Definitionsgemäß ist beim Dekomplexierungs-pH-Wert gerade die Hälfte der Iminodiessigsäure-Gruppen mit Metallionen besetzt. Der DpH-Wert für Zn-Ionen liegt für reine IDE-Proben bei 2,65 [Hering 1967]²¹ bzw. für TP 207 bei 2,5 [Bayer 2002]. Die Dekomplexierung der Metallionen erfolgt unter Bildung frei beweglicher hydratisierter Metallionen (Aquakomplexen), die mit dem Flüssigkeitsstrom durch die Säule transportiert werden.

In der nachstehenden Tab. 4.5.5 sind die Zusammensetzungen der Gesamt-Eluate (incl. Waschwasser) der einzelnen Proben dargestellt. Die Zusammensetzung der Eluate variierte zum einen wegen der unterschiedlichen Beladungsbedingungen (Zulaufkonzentration und Laufzeit) und zum anderen wegen der teilweise unvollständigen Elution. Die beste Zn-Anreicherung erfolgte an Probe 5 mit 2,216 mmol/g. Die schlechtesten Ergebnisse erzielte die Probe 2, bei der ca. 17 % weniger Zn-Ionen angereichert wurden als an Probe 5. Das muss auf deren unvollständige Elution (WFR 90%) zurückgeführt werden.

Tab. 4.5.5: Berechnung der Eluatkonzentrationen (aus Eluat + Waschwasser)

Probe	Zulauf [L]	c_0 [mg Zn _{abs.}]	[mg Zn _{abs.} /20 mL]	Eluat [mol/L]	[mmol/g TS]	WFR [%]
2	31,26	1553,37	787,370	0,602	1,845	90
3	28,99	1365,42	798,542	0,611	1,848	97
5	30,58	1522,84	902,219	0,690	2,216	98
TP 207	30,71	1610,18	919,541	0,703	2,127	94

²¹ S. 105

4.5.3 Nickel-Beladung

Das Durchbruchverhalten für Ni-Ionen aller Proben ist in Abb. 4.5.8 dargestellt. Betrachtet man den gesamten Verlauf, so sind Vorteile für die stark substituierten Proben 2 und 5 zu erkennen. Der dargestellte Ausschnitt bis zum Durchbruchpunkt hingegen zeigt stärkere Differenzierungen und die höchste Durchbruchkapazität für die Probe 5. Während die Probe 3 bereits nach 296 BV den Durchbruchpunkt erreicht hat, konnte die Probe 5 die in der Lösung befindlichen Ni-Ionen bis 344 BV komplett zurückhalten und die Ablaufkonzentration lag auf einem sehr niedrigen Niveau nahe Null. Der Durchbruchpunkt der Probe 5 wurde erst nach 463 BV erzielt. Die DBK der schwach substituierten Probe 3 entsprach nur 60,27 % der DBK der stärker substituierten Probe 5.

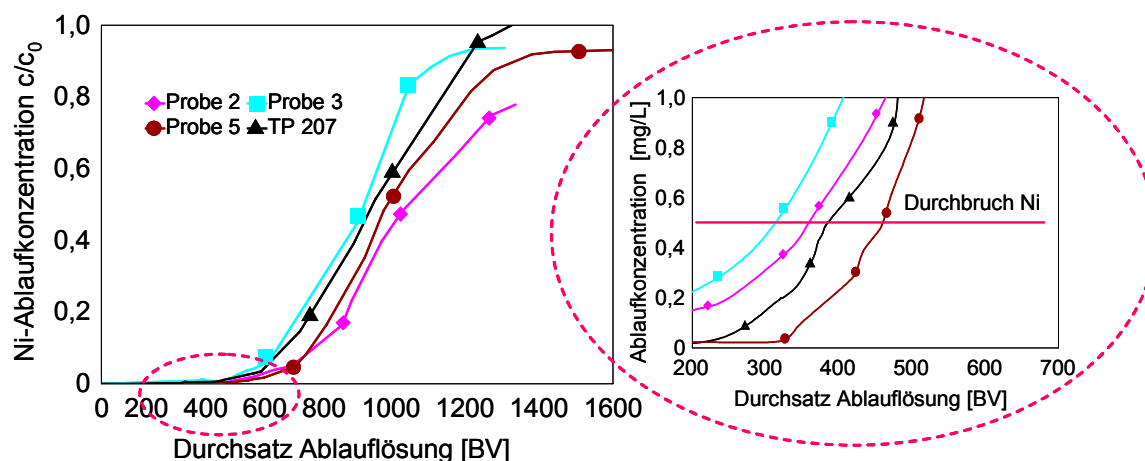


Abb. 4.5.8: Ni-Durchbruchkurven verschiedener Ionenaustauscher, 20 mL Probe, $v = 10$ BV/h, Zulauf 50 ppm $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung + 1 g/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung

Die DBK aller Proben liegen zwischen 0,763 und 1,266 mmol/g (Tab. 4.5.6).

Tab. 4.5.6: Ni - Durchbruchverhalten bei pH 5

Probe	BV, $c_{\text{Ni}} = 0,5$ ppm	Volumen [L]	DBK [g/L]	DBK [eq/L]	DBK [mmol/g]
2	359	7,18	17,95	0,611	0,937
3	296	5,92	14,80	0,508	0,763
5	463	9,26	23,15	0,789	1,266
TP 207	382	7,64	19,10	0,651	0,984

• Elution

Die Elution der Ni-Ionen erfolgte mit 7,5 %iger HCl. Abb. 4.5.9 zeigt das Elutionsverhalten der unterschiedlich substituierten Proben. Die Elutionspeaks sind gut ausgebildet und zeigen bei einem Durchsatz von 1,5 BV - 2 BV und zusätzlich bei 4 BV HCl deutliche Peakmaxima. Wegen der Färbung der Proben konnten die Elutionen optisch verfolgt werden. Es wurden unvollständige Elutionen (mit Ausnahme von Probe 3) beobachtet, da die Ionenaustauscher noch deutlich dunkelgrau gefärbt waren. Deshalb wurden die Mengen an Elutionsmittel erhöht und nach einem Durchsatz von 3 BV HCl die schrittweise Elution unterbrochen. Anschließend wurde die Säule über Nacht mit HCl stehen gelassen, um möglichst vollständig zu eluieren. Das führte zu einem weiteren kleineren Peak

bei ca. 4 BV. Eine weitere Erhöhung an Elutionsmittel und Verlängerung der Einwirkzeit brachte keine besseren Ergebnisse für die stark substituierten Proben 2 und 5. Hier wurden nur Wiederfindungs-raten von ca. 89 % erreicht. Ohne Probleme ließ sich hingegen die Probe 3 eluieren (WFR 98 %).

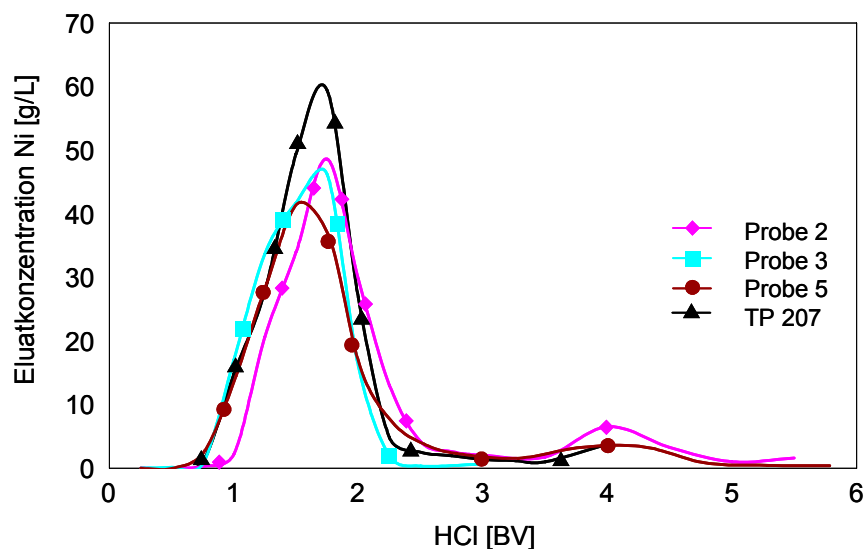


Abb. 4.5.9: Ni-Elutionsprofile nach Beladung bei pH 5

Ein Teil der Ni-Ionen wurde erst mit dem Waschwasser erfasst. Große Konzentrationsspitzen im Waschwasser – analog der Zn-Elution – wurden jedoch nicht beobachtet. Wegen der Elutionsprobleme der stark substituierten Proben 2 und 5 sind deren Ergebnisse der Tab. 4.5.6 nur bedingt richtig. Vergleicht man die Zusammensetzungen der Gesamt-Eluate, so zeigt die Probe TP 207 mit 2,638 mmol/g die höchste Eluat - Konzentration. Berücksichtigt man die schlechten Elutionen der Proben 2 und 5 (WFR 89 %), dann würden sowohl die Probe 2 mit 2,74 mmol/g als auch die der Probe 5 mit 2,69 mmol/g über den Ergebnissen der Probe TP 207.

Tab. 4.5.6: Berechnung der Beladung der Ionenaustauscher (aus Eluat + Waschwasser)

Probe	Zulauf [L]	c_0 [mg Ni _{abs.}]	[mg Ni _{abs.} /20 mL]	Eluat [mol/L]	[mmol/g TS]	WFR [%]
2	25,99	1456,00	935,894	15,941	2,442	89
3	27,44	1398,55	805,922	13,727	2,076	98
5	33,33	1727,48	877,372	14,944	2,400	89
TP 207	25,68	1340,84	1023,971	17,441	2,638	101

4.5.4 Zusammenfassung und Diskussion der Einzelement-Untersuchungen

Die Bestimmungen der Einzelemente (Cu, Ni, Zn) wurden im Säulenverfahren beim pH-Wert 5 und einer spezifischen Belastung von 10 BV/h durchgeführt. Es wurden Proben mit unterschiedlichem Substitutionsgrad (Tab. 4.5.7) untersucht und deren Durchbruchverhalten ermittelt.

1. Cu-Beladung

Die Cu-Durchbruchkurven zeigen den besten Beladungsverlauf für die Probe 5 mit mittlerem Substitutionsgrad. Sie erreichte mit einer DBK von 1,6 mmol/g eine ca. 20 % höhere nutzbare Kapazität als die Proben 2, 3 und TP 207 bis zum Durchbruchpunkt von 0,5 mg/L Cu. Die schlechteste Auslastung der Totkapazität (TK) wurde bei der stark substituierten Probe 2 registriert. Bis zum Durchbruch war sie ca. 10 % niedriger als bei der Probe mit mittlerem Substitutionsgrad. Die Cu-Elutionen nach erfolgreicher Beladung bereiteten keine Schwierigkeiten. Die eingesetzten 3 BV Säure reichten aus, um die Cu-Ionen vollständig von den Ionenaustauschern zu eluieren. Die Cu-Eluat-Anreicherung an den IDE-Ionenaustauschern erfolgte entsprechend ihrer Substitutionsgrade: Probe 2 > Probe 5 > TP 207 >> Probe 3

Hier zeigten sich die Vorteile der stärkeren Substitution und der damit höheren Kapazität der Probe 2. Sie konnte insgesamt 14 % mehr Cu-Ionen anlagern als die niedrig substituierte Probe 3.

2. Zn-Beladung

Das Zn-Durchbruchverhalten aller Proben war unter den vorgegebenen Bedingungen sehr ähnlich. Die DBK lagen zwischen 0,958 mmol/g und 1,132 mmol/g. Die schlechteste Auslastung der TK wurde an der stark substituierten Probe 2 festgestellt. Sie war bis zum Durchbruch 4 % - 6 % niedriger als bei den anderen Proben. Die Zn-Elution erwies sich erwartungsgemäß als schwierig. Erst mit dem Washwasser konnten die Zn-Ionen eluiert werden.

3. Ni-Beladung

Die Ni-Durchbruchkurven zeigen deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Proben. Die höchste nutzbare Kapazität wurde für Probe 5 mit mittlerem Substitutionsgrad und die niedrigste für die schwach substituierte Probe 3 ermittelt. Die DBK der Probe 5 lag mit 1,266 mmol/g ca. 40 % höher als bei der Probe 3. Die Elution der Ni-Ionen von den stark substituierten Proben 2 und 5 erwies sich als langwierig und schwierig. Sowohl eine Erhöhung der Säuremenge als auch eine Verlängerung der Einwirkzeit brachten keine besseren Ergebnisse. Die niedriger substituierten Proben 3 und TP 207 hingegen ließen sich vollständig eluieren. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Tab. 4.5.7 übersichtlich dargestellt.

Tab. 4.5.7: Zusammenfassung - Vergleich der DBK und Eluate, pH 5

Probe	TK/N	DBK (Cu) [mmol/g]	DBK (Zn) [mmol/g]	DBK (Ni) [mmol/g]	q (Eluat Cu) [mmol/g]	q (Eluat Zn) [mmol/g]	q (Eluat Ni) [mmol/g]
2	1,857	1,321	1,000	0,937	2,916	1,845	2,442
3	1,315	1,314	0,958	0,763	2,498	1,848	2,076
5	1,690	1,600	1,132	1,266	2,901	2,216	2,400
TP 207	1,754	1,340	1,036	0,984	2,775	2,127	2,638

Hervorzuheben ist die hohe Cu-Affinität aller untersuchten Proben. Die erzielten Durchbruchkapazitäten und Eluatkonzentrationen heben sich – entsprechend der hohen Komplexstabilität der gebildeten Cu-Chelatkomplexe – deutlich von den anderen untersuchten Metallionen ab. Die Elution der Ni- und Zn-Ionen der höher substituierten Proben wurde stark behindert, da diese Metalle in salzsaurer Lösung relativ starke Chlorokomplexe mit den Aminogruppen bilden.

Die Übersicht (Tab. 4.5.7) zeigt, dass die Probe 5 insgesamt die besten Ergebnisse bis zum Durchbruch der untersuchten Metallionen erzielte. Sie ist durch einen mittleren Substitutionsgrad gekennzeichnet, bei dem 84,5 % der Ankergruppen mit IDE-Gruppen belegt sind.

Eine direkte Abhängigkeit des Durchbruchs von der Höhe des Substitutionsgrades der Proben lässt sich nicht ablesen. Die schlechteste Auslastung der nutzbaren Kapazität erfolgte erwartungsgemäß bei der am niedrigsten substituierten Probe 3, die nur über 65,8 % IDE-Ankergruppen verfügt.

Nicht zu erwarten waren jedoch die relativ schlechten Leistungen der Probe 2 bis zum Durchbruch. Hier ergibt sich eine Diskrepanz zwischen dem hohen Substitutionsgrad – 92,9 % der Ankergruppen sind mit IDE-Gruppen belegt – und der relativ niedrigen nutzbaren Kapazität.

Erklären lässt sich diese Tatsache damit, dass die hohe Anzahl an funktionellen Gruppen nicht nur zu einer höheren Ca-Beladung der Ausgangsprobe führt, sondern auch die Ca-Ionen stärker bindet als die niedriger substituierten Proben. Zusätzlich führt diese hohe Funktionalisierung zu sterischen Behinderungen, wodurch deren funktionelle Gruppen für einen Ionenaustausch schlechter zugänglich sind. Das führt wiederum zu einer Verzögerung des Ionenaustausches. Die Sorptionskinetik des Bereiches der Beladungskurve bis zum Durchbruchpunkt wird zu Beginn der Beladung vorwiegend von der Filmdiffusion kontrolliert. Die Sorption findet zunächst nur an der Partikeloberfläche statt, wobei sich sterische Behinderungen stark auswirken. Dieser Sorptionsvorgang verläuft relativ schnell und die Ablaufkonzentrationen sind sehr niedrig. Im Bereich des Durchbruchs wird die Schwermetallsorption sowohl durch Film- als auch durch Partikeldiffusion kontrolliert und der Anteil der Partikeldiffusion steigt mit zunehmender Konzentration. Die Vorteile der höheren Substitution der Probe 2 werden erst bei Berücksichtigung des gesamten Beladungsverlaufes und bei der Betrachtung der Eluate sichtbar. Ist die Oberfläche der Partikel annähernd vollständig mit Schwermetallen beladen und befindet sich diese im GGW mit der umgebenden Lösung, dann findet die Sorption im Inneren des Partikels statt. Diese Partikeldiffusion verläuft sehr viel langsamer und die Ablaufkonzentrationen liegen in diesem Bereich relativ hoch.

4.6 Säulenversuche ausgewählter Paare

Das Durchbruchverhalten ausgewählter Paare (Cu/Zn, Cu/Ni, Ni/Zn) wurde analog der Einzelementuntersuchungen bestimmt. Es wurden die unterschiedlich substituierten Proben 2, 3, 5 und als Vergleichssubstanz TP 207 ausgewählt und die Ausgangslösungen auf den pH-Wert 5 eingestellt. Sind in der Lösung unterschiedliche Ionen vorhanden, so konkurrieren diese miteinander um die aktiven Plätze und es kann zum Ligandenaustausch (Verdrängung) kommen [Kokotov 1983]. Die DBK ist dann erreicht, wenn eines der Ionen den Durchbruchpunkt von 1 % der Zulaufkonzentration (0,5 mg/L) übersteigt. Zusätzlich erfolgten Beladungen der stark substituierten Probe 2 und der gering substituierten Probe 3 beim pH-Wert 2, um den pH-Wert-Einfluss auf die Kapazität der Proben mit ausgewählten Paaren zu analysieren. Die mittels Standardformen markierten Daten der Durchbruchkurven symbolisieren nur einige Messpunkte und dienen ausschließlich zur besseren Identifikation der Kurven. Die nachfolgenden Abbildungen sind mit zahlreichen Messdaten (je Durchbruchkurve > 250 Messpunkte) unterlegt.

Zulaufbedingungen für Säulenversuche ausgewählter Paare:

Beladungslösung:	Je 25 mg/L Me^{2+} -Ionen und 1 g/L Ca-Ionen, jeweils als Nitrate
Zulauf-pH-Wert:	2 bzw. 5
Einsatzform:	20 mL in Ca-Form (Probe 2, 3, 5 und TP 207)
Spezifische Belastung:	10 BV/h (ca. 3 mL/min.)
Temperatur:	20 °C

4.6.1 Kupfer/Nickel-Beladung

Die Abb. 4.6.1 gibt einen Überblick über die Cu/Ni-Beladung der Proben beim pH-Wert 5. Das Konkurrenzverhalten beider Metall-Ionen ist deutlich zu erkennen. Alle Proben zeigen erwartungsgemäß eine große Affinität für Cu-Ionen, da sie viel später durchbrechen als die Ni-Ionen und diese von den Austauscherplätzen verdrängen.

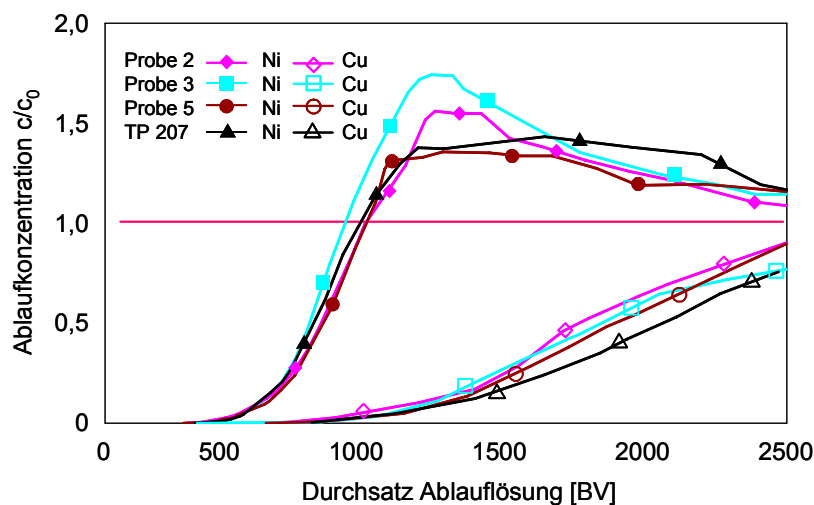


Abb. 4.6.1: Cu/Ni-Durchbruchkurven verschiedener Ionenaustauscher, 20 mL Probe, 25 mg/L Cu- und $Ni(NO_3)_2$ -Lösung + 1 g/L $Ca(NO_3)_2$ -Lösung, pH 5

Die Cu-Ablaufkonzentrationen steigen stetig und nähern sich der Ausgangskonzentration c_0 an. Ein vollständiger Cu-Durchbruch ($c/c_0 = 1$) wurde nicht beobachtet. Die Konzentration der Ni-Ionen hingegen ist stark angestiegen und erreichte Maximalwerte oberhalb der Zulaufkonzentration. Ab ca. 900 BV wurden bereits angelagerte Ni-Ionen durch Cu-Ionen von den Proben so stark verdrängt, dass die Ni-Ablaufkonzentration über deren Zulaufkonzentration ansteigt (Tab. 4.6.1). Die stärkste Ni-Verdrängung wurde bei der relativ niedrig substituierten Probe 3 (TK/N 1,315) beobachtet. Dort erreichte die Ni-Ablaufkonzentration (c/c_0) bereits nach 890 BV Werte über 1 und nach 1197 BV – mit einem Maximum von $c/c_0 = 1,74$ – die höchste Ni-Verdrängung aller Proben. Nach Erreichen der Maximalwerte sinken die Ni-Konzentrationen und nähern sich $c/c_0 = 1$ an.

Tab. 4.6.1: Ni-Ablaufvolumen zum Erreichen von $c/c_0 > 1$

$c/c_0 > 1$	Probe 2	Probe 3	Probe 5	TP 207
BV	955	890	964	935

Tab. 4.6.2 gibt einen Überblick über die DBK der Cu/Ni-Beladungen, die jeweils nur durch die Ni-Ionen im Ablauf bestimmt werden. Zum Vergleich wurde das Volumen an Cu-Ionen mit dokumentiert. Erst nach ca. doppeltem Durchsatz erzielen die Cu-Ionen ihre DBK. Die in Tab. 4.6.2 erfassten DBK der unterschiedlich substituierten Proben zeigen keine Unterschiede. Nur die stark substituierte Probe 2 wies sowohl für die Ni- als auch für die Cu-Ionen etwas schlechtere Beladungseigenschaften bis zum Durchbruch auf. Ihre DBK liegt ca. 5 % unter denen der anderen Proben.

Tab. 4.6.2: Durchbruchkapazitäten unterschiedlich substituierter Proben

Probe	Cu [BV]	Ni [BV]	DBK [g/L]	DBK [eq/L]	DBK [mmol/g]
2	808	438	21,90	0,748	1,143
3	890	466	23,30	0,792	1,200
5	905	440	22,00	0,748	1,203
TP207	929	466	23,30	0,792	1,200

• Elution

Die Säureelution der beladenen Säulen (Abb. 4.6.2) erfolgte generell mit 2,5 BV HCl (7,5 %).

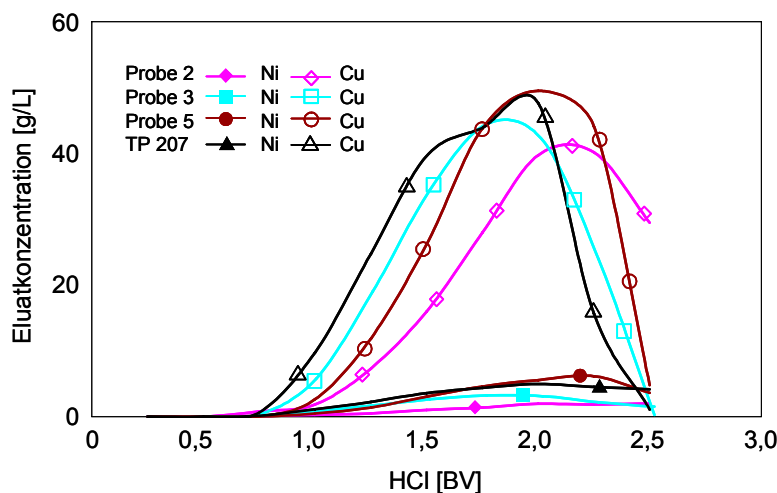


Abb. 4.6.2: Cu- und Ni - Elutionsprofile nach Beladung bei pH 5

Die Cu/Ni-Elutionskurven zeigen erwartungsgemäß die Dominanz der Cu-Ionen. Es waren deutlich höhere Cu-Anreicherungen zu verzeichnen und die Cu-Elution wurde mit zunehmendem Substitutionsgrad der Proben schwieriger. Je stärker die Funktionalisierung erfolgt ist, desto weiter ist die Elutionskurve nach rechts verschoben und es wird umso mehr HCl zur Elution benötigt. Der Cu-Peak der stark substituierten Probe ist nach rechts verschoben und die vorgegebenen 2,5 BV HCl reichen nicht aus, um die Cu-Ionen der Probe 2 vollständig zu eluieren. Die Vergleichsprobe TP 207 ist durch einen breiten Elutionspeak mit Schulterbildung gekennzeichnet.

Aus der Grafik (Abb. 4.6.2) ist die Verdrängung des Nickels durch die Cu-Ionen ablesbar. Nur zwischen 6,57 % der vorgegebenen Ni-Ausgangskonzentration sind auf der niedrig substituierten Probe 3 und 11,43 % auf der Probe 5 mit mittlerem Substitutionsgrad verblieben. In der nachstehenden Tab. 4.6.3 sind die Zusammensetzungen der Gesamt-Eluate (incl. Waschwässer) der einzelnen Proben – absolut und bezogen auf die Masse trockenen Ionenaustauschers – dargestellt.

Tab. 4.6.3: Berechnung der Eluatbeladung (aus Eluat + Waschwasser)

Probe	Eluat Ni [mg abs.]	q (Ni) [mmol/g]	Eluat Cu [mg abs.]	q (Cu) [mmol/g]
2	138,804	0,362	898,147	2,165
3	92,981	0,240	903,674	2,151
5	152,721	0,418	916,132	2,315
TP 207	160,165	0,413	916,260	2,181

Vergleicht man die Ergebnisse der Cu/Ni- mit denen der Einzelelement-Untersuchungen, so ist für drei der untersuchten Proben eine Erhöhung der nutzbaren Kapazität bei Cu/Ni-Beladung, bezogen auf die reine Ni-Beladung, zu erkennen (Tab. 4.6.4). Die höchste Steigerung mit ca. 57 % zeigte die gering substituierte Probe 3. Ursache ist die niedrigere Ni-Konzentration der Ausgangslösung²² bei gleichzeitig höherer Cu-Affinität der Probe. Eine Ausnahme bildet die Probe 5 mit mittlerem Substitutionsgrad. Sie zeigte bereits bei den Einzelelement-Untersuchungen sowohl für Cu- als auch besonders für Ni-Ionen deutlich höhere DBK. Deshalb sind die Kapazitätsänderungen bei Beladung mit Cu/Ni-Lösung relativ gering. Die DBK sinkt sogar, da Ni- durch Cu-Ionen von der Probe verdrängt werden.

Tab. 4.6.4: Vergleich der DBK der Cu/Ni- und Einzelelement-Untersuchungen

Probe	DBK Cu/Ni [mmol/g]	DBK Ni [mmol/g]	DBK Cu [mmol/g]	Änderung DBK [%]
2	1,143	0,937	1,321	21,01
3	1,200	0,763	1,314	57,43
5	1,203	1,266	1,599	-4,97
TP 207	1,200	0,984	1,340	21,99

Anhand der Resultate der Säureelution in Tab. 4.6.5 lässt sich die Verdrängung der Ni- durch die Cu-Ionen ablesen. Nur ca. 15 % des Ni-Gehaltes der reinen Ni-Beladung sind auf den Proben verblieben.

²² Je 25 mg/L Ni- und Cu-Ionen

Tab. 4.6.5: Eluate der Proben der Einzelelemente und der Cu/Ni-Beladung

Beladung	Cu/Ni		Cu	Ni	Ni [%]	Cu [%]
	q_{Cu} [mmol/g]	q_{Ni} [mmol/g]				
2	2,165	0,362	2,916	2,442	14,83	74,26
3	2,151	0,240	2,498	2,076	11,54	86,11
5	2,315	0,418	2,901	2,400	17,40	79,80
TP 207	2,181	0,413	2,775	2,638	15,64	78,59

Zusätzlich zu den Messungen beim pH-Wert 5 wurden die Versuche mit der am stärksten substituierten Probe 2 und der gering substituierten Probe 3 beim pH-Wert 2 wiederholt, um Veränderungen der DBK in Abhängigkeit vom pH-Wert der Beladungslösung zu beobachten. Die vorangegangenen Untersuchungen lassen erwarten, dass die Senkung des pH-Wertes zum drastischen Rückgang der Eliminationsleistung der Ionenaustauscher führt. Die nachfolgende Abbildung präsentiert die Cu/Ni-Beladungen bis zum Durchsatz von 1000 BV, da in diesem Bereich die deutlichsten Veränderungen stattfinden. Beide Abbildungen weisen prinzipiell einen ähnlichen Verlauf auf (Abb. 4.6.3).

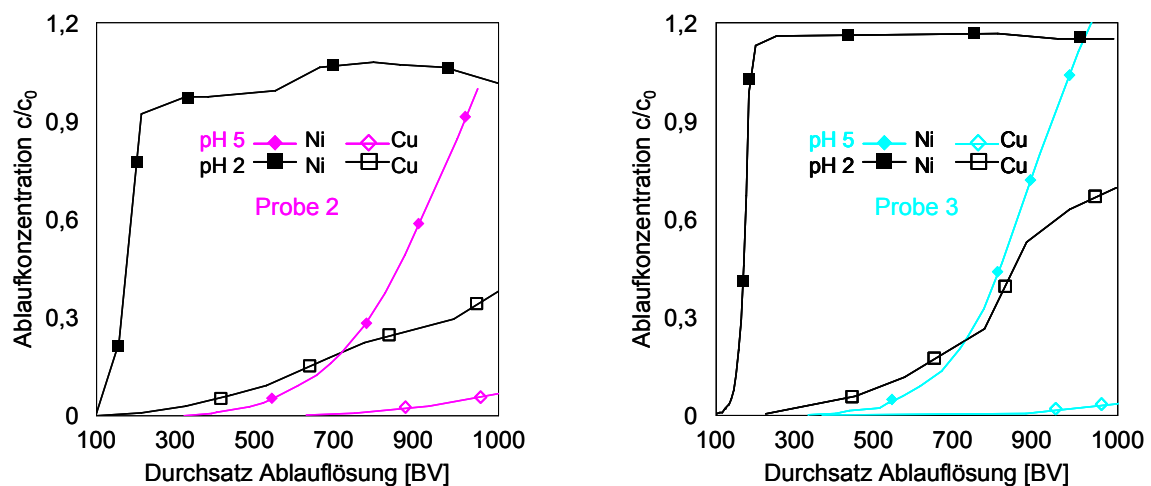


Abb. 4.6.3: Vergleich der Cu/Ni-Beladung bei pH-Werten 2 und 5

Die gering substituierte Probe 3 (Abb. 4.6.3, rechts) zeigt etwas schlechtere Beladungseigenschaften für Ni- und Cu-Ionen, welche besonders bei niedrigem pH-Wert durch einen steileren Anstieg beider Ionen sichtbar werden. Die Ni-Kurve der Probe 3 steigt ab 130 BV bis auf eine maximale Ni-Konzentration von $c/c_0 = 1,167$ an. Bereits ab 177 BV wurden Werte über 1 erreicht.

Bei der stark substituierten Probe 2 verläuft die Ni-Kurve flacher. Nach 512 BV (Tab. 4.6.6) erzielte sie Werte über 1 und als maximale Ni-Konzentration $c/c_0 = 1,079$. Im Gegensatz zum fast senkrechten Ni-Durchbruch ist ein stetiger Cu-Ionen-Anstieg beider Proben zu beobachten, der bei niedrigem pH-Wert zunimmt.

Tab. 4.6.6: Durchsätze an Ni-Ablauflösung bis zum Erreichen des Ablaufs von $c/c_0 > 1$

$c/c_0(\text{Ni}) \geq 1$	Probe 2, pH 2	Probe 2, pH 5	Probe 3, pH 2	Probe 3, pH 5
BV	512	955	177	890

Die Reduzierung des pH-Wertes von 5 auf 2 bewirkt einen starken Rückgang der Kapazitäten beider Proben um ca. 75 %, da die DBK auch bei niedrigem pH-Wert ausschließlich von den Ni-Ionen bestimmt wird. Tab. 4.6.7 zeigt die Durchbruchkapazitäten beider pH-Werte.

Tab. 4.6.7: Vergleich der DBK bei pH-Werten 2 und 5

Probe	Cu [BV]	Ni [BV]	DBK [g/L]	DBK [eq/L]	DBK [mmol/g]
2, pH 2	253	106	5,30	0,180	0,277
2, pH 5	808	438	21,90	0,748	1,143
3, pH 2	298	119	5,95	0,204	0,307
3, pH 5	890	466	23,30	0,792	1,200

Die Auswertung der erzielten Eluat-Ergebnisse der Cu/Ni-Beladung (Abb. 4.6.4) bestätigt den Rückgang der Anreicherungsleistung bei niedrigem pH-Wert. Die stark substituierte Probe 2 konnte nur 13,53 % (Probe 3: 20,87 %) der Ni-Anreicherung und 61,42 % (Probe 3: 51,56 %) der Cu-Anreicherung der Beladung bei pH-Wert 5 erreichen.

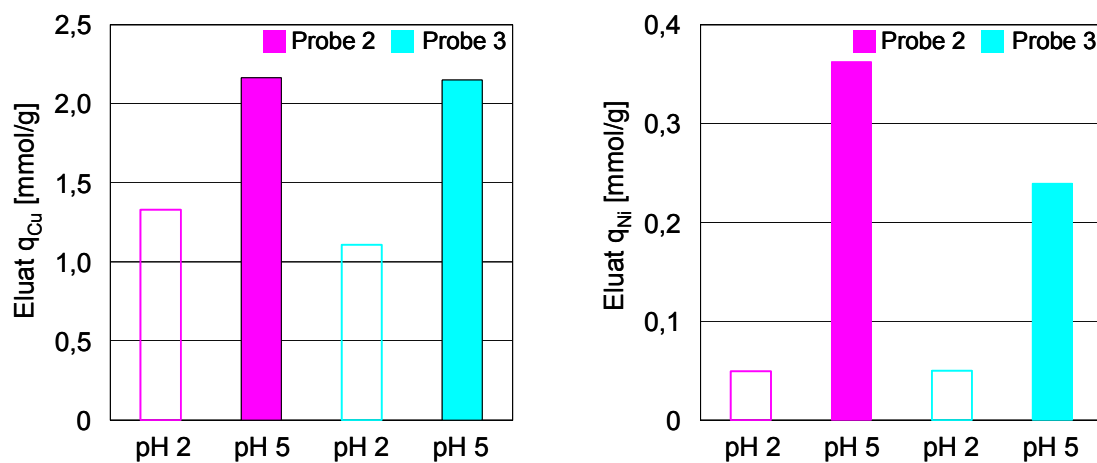


Abb. 4.6.4: Cu- und Ni-Eluate bei unterschiedlichem pH-Wert

4.6.2 Kupfer/Zink-Beladung

In Abb. 4.6.5 ist das Durchbruchverhalten der Cu/Zn-Beladungen der unterschiedlich substituierten Proben dargestellt. Sie zeigt die Konkurrenz der Ionen und eine eindeutige Dominanz der Cu-Ionen. Die Zn-Ionen werden sehr stark durch Cu-Ionen von den Proben verdrängt.

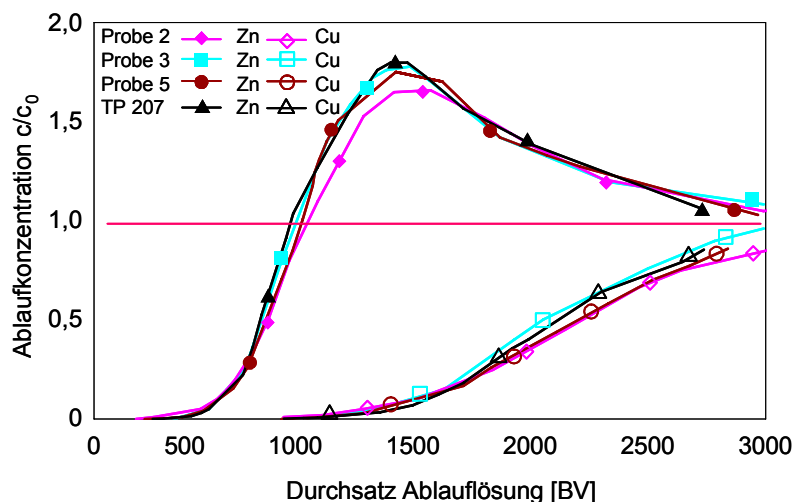


Abb. 4.6.5: Cu/Zn-Durchbruchkurven verschiedener Ionenaustauscher, 20 mL Probe, 25 mg/L Cu- und Ni(NO₃)₂-Lösung + 1 g/L Ca(NO₃)₂-Lösung, pH 5

Ähnlich wie zuvor bei den Zn-Einzelement-Untersuchungen sind bei den Cu/Zn-Durchbruchkurven keine großen Differenzen zwischen der Beladung unterschiedlich substituierter Proben zu beobachten. Bei allen Proben ist eine hohe Zn-Verdrängung durch die Cu-Ionen ablesbar, da die Zn-Ablaufkonzentrationen ausgeprägte Maxima oberhalb der Zulaufkonzentration erzielen (Tab. 4.6.8).

Tab. 4.6.8: Durchsätze an Zn-Ablauflösung bis zum Erreichen von $c/c_0 > 1$

$c/c_0 > 1$	Probe 2	Probe 3	Probe 5	TP 207
BV	937	874	933	890

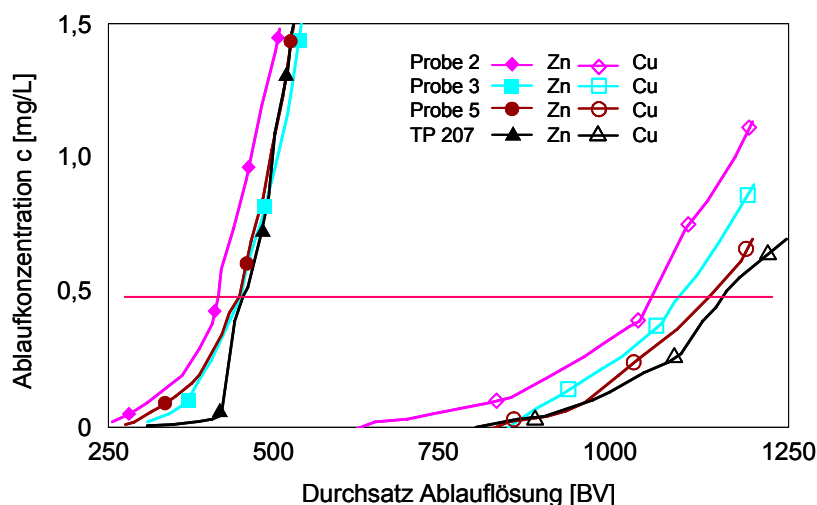


Abb. 4.6.6: Cu/Zn-Durchbruchkurven, Ausschnitt bis 1250 BV Durchsatz

Der Ausschnitt der Beladung zum Zeitpunkt des Durchbruchs in Abb. 4.6.6 zeigt ebenfalls nur geringe Unterschiede. Während die Cu-Ionen erst nach über 1000 BV eine Ablaufkonzentration von 0,5 mg/L erreichten, bestimmen ausschließlich die Zn-Ionen nach ca. 440 BV die DBK. Die berechneten Kapazitäten in Tab. 4.6.9 liegen – unabhängig vom Substitutionsgrad der Proben – relativ konstant bei 1 mmol/g. Nur die stark substituierte Probe 2 zeigt eine ca. 6 % geringere DBK.

Tab. 4.6.9: Durchbruchkapazitäten unterschiedlich substituierter Proben

Probe	Cu [BV]	Zn [BV]	DBK [g/L]	DBK [eq/L]	DBK [mmol/g]
2	1038	412	20,60	0,632	0,965
3	1088	445	22,25	0,680	1,030
5	1128	443	22,15	0,676	1,088
TP 207	1171	448	22,40	0,684	1,036

• Elution

Die in Abb. 4.6.7 dargestellten Cu/Zn-Elutionskurven präsentieren erwartungsgemäß die äußerst starke Verdrängung der Zn-Ionen durch die Cu-Ionen. Die Zn-Ionen wurden fast vollständig von den Proben desorbiert. Zur vollständigen Elution der Cu-Ionen waren die vorgegebenen 2,5 BV HCl nicht immer ausreichend.

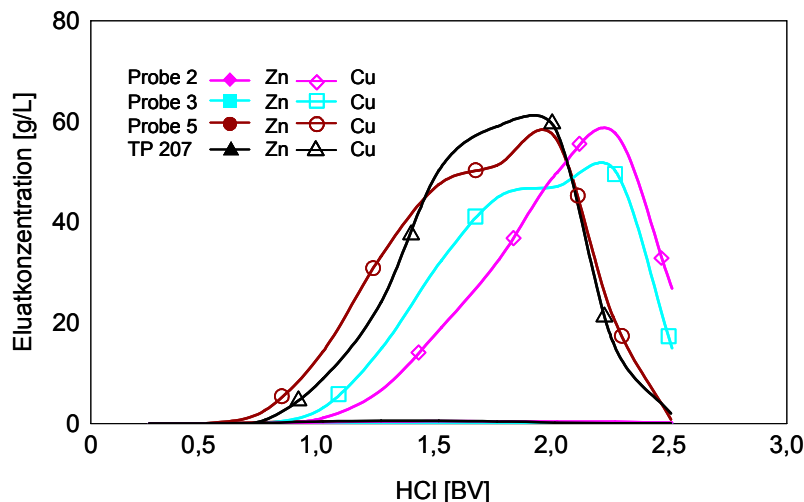


Abb. 4.6.7: Elutionsprofile Cu/Zn-Ionen nach Beladung bei pH 5

Der Elutionspeak der Probe 2 ist aufgrund der starken Substitution zu größeren BV verschoben. Der Ausschnitt der reinen Zn-Elution (Abb. 4.6.8) zeigt, dass die Zn-Elution nicht vollständig verläuft. Ein Teil der Cu- und Zn-Ionen wurde erst mit dem Washwasser erfasst (Anhang A3).

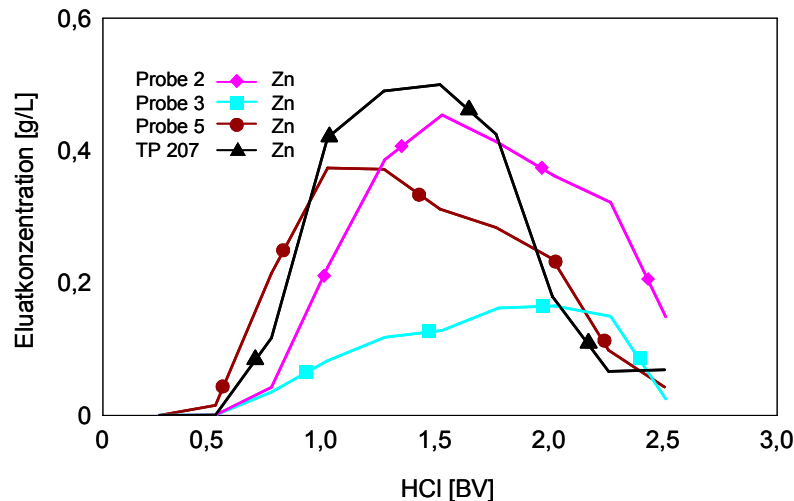


Abb. 4.6.8: Ausschnitt aus Cu/Zn-Elution, nur Zn

Basierend auf den erzielten Eluatergebnissen ist festzustellen, dass nur zwischen 0,62 % der Zn-Ausgangskonzentration auf der gering substituierten Probe 3 und 1,64 % auf der stark substituierten Probe 2 verblieben sind.

Tab. 4.6.8: Berechnung der Eluatkonzentration der Proben (aus Eluat + Waschwasser)

Probe	Eluat Zn [mg abs.]	q (Zn) [mmol/g]	Eluat Cu [mg abs.]	q (Cu) [mmol/g]
2	25,912	0,061	1131,963	2,729
3	9,310	0,022	1123,422	2,674
5	18,061	0,044	1144,974	2,893
TP 207	20,173	0,047	1101,572	2,622

Weiterhin wurden keine signifikanten Unterschiede zwischen den DBK der reinen Zn-Beladung und des konkurrierenden Paares (Cu/Zn) ermittelt (Tab. 4.6.10).

Tab. 4.6.10: Vergleich der DBK der Cu/Zn- und Einzelelement-Untersuchungen

Probe	DBK (Cu/Zn) [mmol/g]	DBK (Zn) [mmol/g]	DBK (Cu) [mmol/g]
2	0,965	1,001	1,321
3	1,030	0,958	1,314
5	1,088	1,132	1,600
TP 207	1,036	1,036	1,34

Ausschließlich die Zn-Ionen bestimmen den Zeitpunkt des Durchbruchs und die DBK lag relativ konstant bei 1 mmol/g. Vergleicht man zusätzlich die Ergebnisse der Säureelution, so bestätigt sich die starke Zn-Verdrängung durch die Cu-Ionen. Nur 1 % bis max. 2,5 % des Zn-Gehaltes der reinen Zn-Beladung sind auf den Proben verblieben.

Tab. 4.6.11: Eluate der Proben der Einzelemente und Cu/Zn-Beladung

Beladung	Cu/Zn		Cu	Zn	Zn [%]	Cu [%]
	q_{Cu} [mmol/g]	q_{Zn} [mmol/g]	q_{Cu} [mmol/g]	q_{Zn} [mmol/g]		
2	2,729	0,061	2,916	2,442	2,49	93,59
3	2,674	0,022	2,498	2,076	1,06	107,05
5	2,893	0,044	2,901	2,400	1,83	99,74
TP 207	2,622	0,047	2,775	2,638	1,78	94,49

Die Untersuchungen der am stärksten substituierten Probe 2 und der gering substituierten Probe 3 beim pH-Wert 2 ergaben drastische Reduzierungen der DBK (Abb. 4.6.9). Bereits nach 150 BV bis 170 BV erreichten die Abläufe beider Proben Werte oberhalb der Zulaufkonzentration (Tab. 4.6.12). Nach ca. 180 BV waren extreme Zn-Spitzen im Ablauf zu verzeichnen und die Zn-Ionen werden fast vollständig von beiden Ionenaustauschern desorbiert. Die stark substituierte Probe 2 erzielte eine maximale Ablaufkonzentration von $c/c_0 = 5,139$ und deren Peakform und Größe lassen eine stärkere Zn-Desorption als bei der gering substituierten Probe 3 erkennen (Abb. 4.6.9). Nach ca. 300 BV erreichten die Ablaufkonzentrationen Werte des Zulaufs.

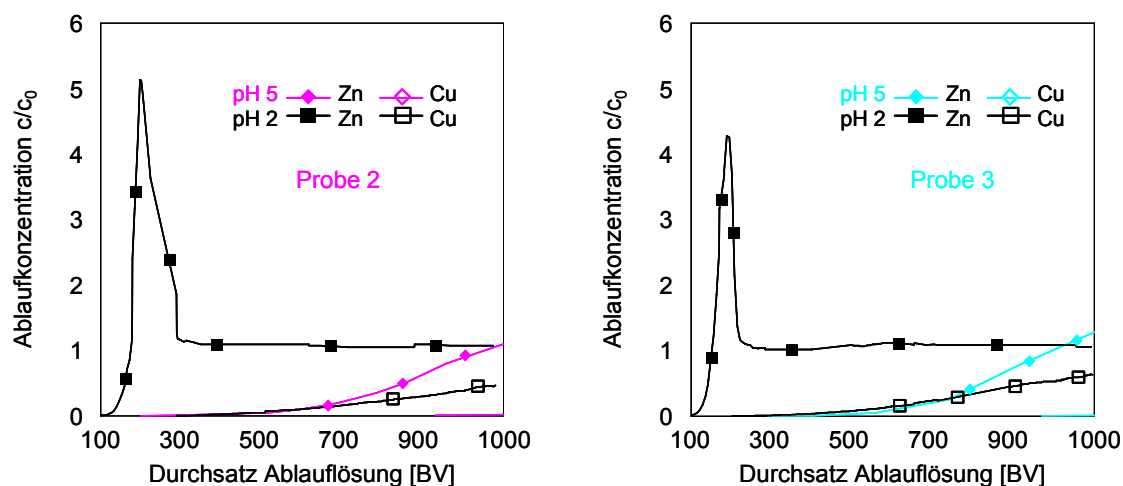


Abb. 4.6.9: Vergleich der Cu/Zn-Beladung bei pH-Werten 2 und 5

Tab. 4.6.12: Durchsätze an Zn-Ablauflösung bis zum Erreichen von $c/c_0 > 1$

$c/c_0(\text{Zn}) \geq 1$	Probe 2, pH 2	Probe 2, pH 5	Probe 3, pH 2	Probe 3, pH 5
BV	170	937	150	874

Die Reduzierung des pH-Wertes von 5 auf 2 bewirkte einen starken Rückgang der Kapazitäten beider Proben um ca. 75 %, da die DBK auch bei niedrigem pH-Wert ausschließlich von den Zn-Ionen bestimmt wird. Tab. 4.6.13 zeigt die Durchbruchkapazitäten in Abhängigkeit vom pH-Wert der Beladungslösung.

Tab. 4.6.13: Vergleich der DBK bei pH-Werten 2 und 5

Probe	Cu [BV]	Zn [BV]	DBK [g/L]	DBK [eq/L]	DBK [mmol/g]
2, pH 2	340	115	5,75	0,160	0,269
2, pH 5	1038	412	20,60	0,632	0,965
3, pH 2	138	105	5,25	0,160	0,243
3, pH 5	1088	445	22,25	0,680	1,030

Die Auswertung der durchgeführten Säureelutionen bestätigte die deutlich schlechtere Anreicherung bei niedrigem pH-Wert. Während sich die Cu-Beladung etwa halbierte, sank die Zn-Anreicherung der stark substituierten Probe auf 10 % ihrer Anreicherung beim pH-Wert 5. Die grafische Darstellung (Abb. 4.6.10) zeigt jedoch deutlich, dass selbst ein Beladungs-pH-Wert 2 keine vollständige (100 %ige) Zn-Ionen-Verdrängung garantiert, sondern immer mit Zn-Spuren zu rechnen ist.

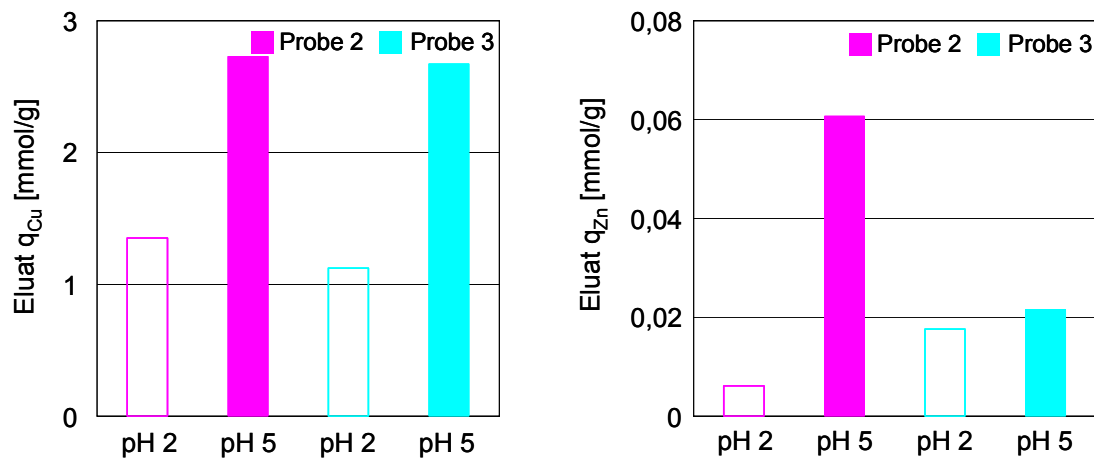


Abb. 4.6.10: Cu- und Zn-Eluate bei unterschiedlichem pH-Wert

4.6.3 Nickel/Zink-Beladung

Die Abb. 4.6.11 gibt einen Überblick über die Ni/Zn-Beladung unterschiedlich substituierter Proben beim pH-Wert 5. Das Konkurrenzverhalten der Metall-Ionen ist gut zu erkennen. Die Unterschiede zwischen beiden Ionen sind – gemessen an der Verdrängung durch Cu-Ionen – deutlich geringer.

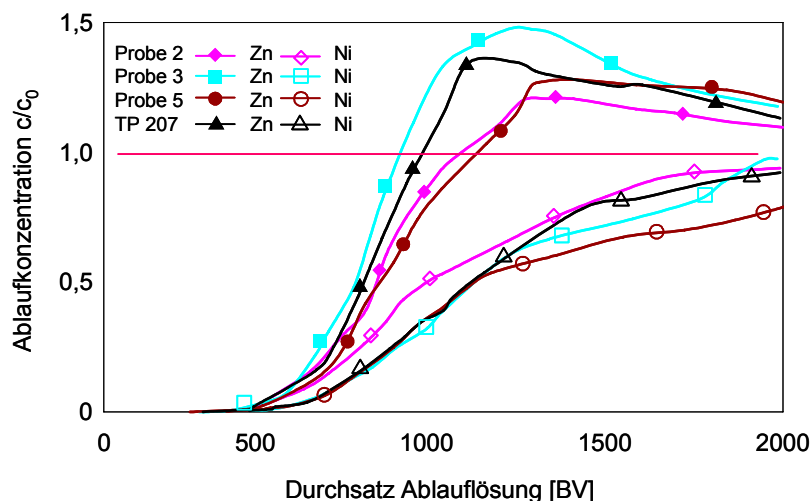


Abb. 4.6.11: Ni/Zn-Durchbruchkurven verschiedener Ionenaustauscher, 20mL Probe, 25 mg/L Cu- und $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung + 1 g/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, pH 5

Die Ni-Ablaufkonzentrationen steigen stetig und nähern sich der Ausgangskonzentration c_0 an. Die Zn-Konzentration im Ablauf steigt während der Beladung stark an und erreicht bei der gering substituierten Probe nach 840 BV und bei der Probe mit mittlerem Substitutionsgrad nach 1104 BV Maximalwerte oberhalb der Zulaufkonzentration (Tab. 4.6.14).

Tab. 4.6.14: Durchsätze an Zn-Ablauflösung bis zum Erreichen von $c/c_0 > 1$

$c/c_0 > 1$	Probe 2	Probe 3	Probe 5	TP 207
BV	1054	840	1104	1003

Betrachtet man den Durchsatz bis 550 BV (Abb. 4.6.12), so sind nur relativ geringe Unterschiede zwischen den konkurrierenden Ionen bis zum Durchbruch zu erkennen.

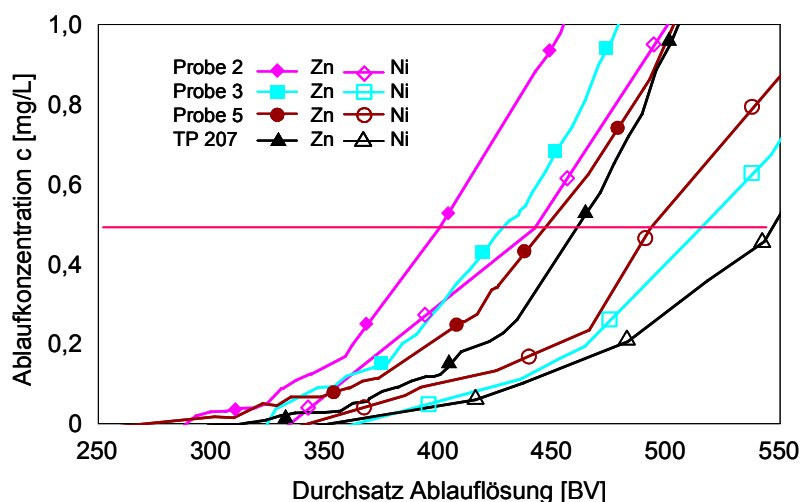


Abb. 4.6.12: Ni/Zn-Durchbruchkurven, Ausschnitt bis 550 BV Durchsatz

Tab. 4.6.15 beschreibt das Durchbruchverhalten der Ionen in Abhängigkeit vom Durchsatz der Beladungslösung. Die Zn-Ionen erreichen bei allen Proben vor den Ni-Ionen den Durchbruchpunkt. Die Differenzen zwischen den Proben sind geringfügig und die DBK liegen relativ konstant bei 1 mmol/g. Nur bei der stark substituierten Probe 2 ist die DBK ca. 6 % kleiner und der Unterschied zwischen beiden Ionen besonders gering. Es wurden keine signifikanten Unterschiede zum Durchbruchverhalten der reinen Zn-Beladung ermittelt.

Tab. 4.6.15: Durchbruchkapazitäten unterschiedlich substituierter Proben

Probe	Ni [BV]	Zn [BV]	DBK [g/L]	DBK [eq/L]	DBK [mmol/g]
2	442	400	20,00	0,612	0,937
3	515	431	21,55	0,660	0,997
5	493	441	22,05	0,676	1,083
TP207	555	440	22,00	0,676	1,018

• Elution

Die Auswertung der in Abb. 4.6.13 dargestellten Elutionskurven zeigt, dass die vorgegebene Säuremenge nicht ausreicht, um die Ni- und Zn-Ionen vollständig von den Ionenaustauschern zu eluieren. Erwartungsgemäß wurden die Zn-Ionen erst mit dem Waschwasser erfasst.

Tab. 4.6.16: Berechnung der Eluate der Proben (aus Eluat + Waschwasser)

Probe	Eluat Zn [mg abs.]	q (Zn) [mmol/g]	Eluat Ni [mg abs.]	q (Ni) [mmol/g]
2	270,183	0,633	523,526	1,366
3	202,510	0,469	635,500	1,637
5	328,680	0,807	589,890	1,613
TP 207	210,201	0,486	567,050	1,461

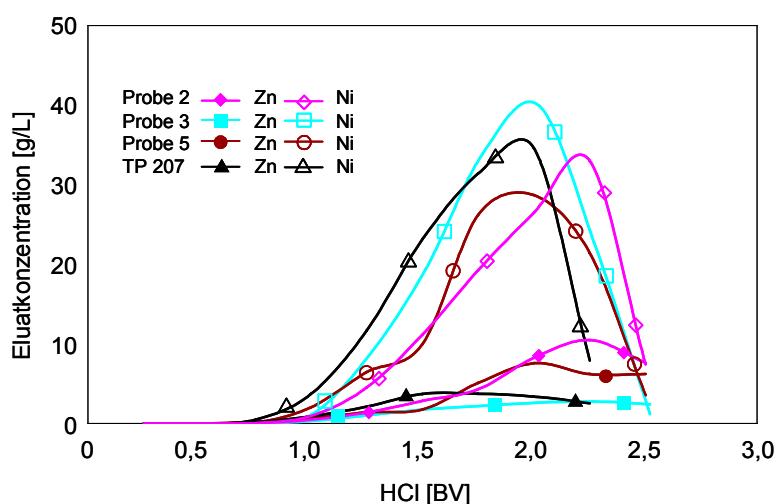


Abb. 4.6.13: Elutionsprofile der Ni/Zn-Ionen nach Beladung bei pH 5

Die Ergebnisse in Tab. 4.6.16 bestätigen die Zn-Verdrängung durch die Ni-Ionen. Nur ca. ein Drittel der Zn-Konzentrationen der reinen Zn-Beladung sind bei der Beladung mit Ni/Zn-Lösung auf den Proben verblieben (Tab. 4.6.17).

Tab. 4.6.17: Eluate der Proben der Einzelemente und Ni/Zn-Beladung

Beladung	Ni/Zn		Ni	Zn	Zn [%]	Ni [%]
	q _{Ni} [mmol/g]	q _{Zn} [mmol/g]	q _{Ni} [mmol/g]	q _{Zn} [mmol/g]		
2	1,366	0,633	2,442	2,442	34,32	55,94
3	1,637	0,469	2,076	2,076	25,35	78,86
5	1,613	0,807	2,400	2,400	36,43	67,22
TP 207	1,461	0,486	2,638	2,638	22,86	55,37

Die Reduzierung des pH-Wertes von 5 auf 2 bewirkt einen starken Rückgang der Kapazitäten. Bemerkenswert ist, dass sowohl die Zn- als auch die Ni-Ionen schon ab ca. 100 BV von den Proben desorbiert werden. Nach ca. 145 BV erreichen die Zn-Ionen Maximalwerte oberhalb der Zulaufkonzentration (Abb. 4.6.14 und Tab. 4.6.18).

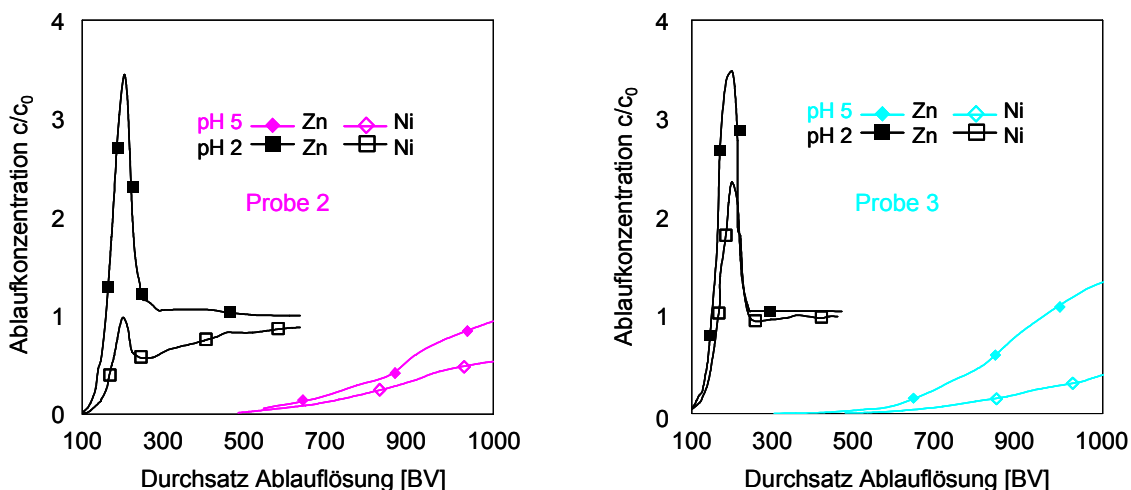


Abb. 4.6.14: Vergleich der Ni/Zn-Beladung bei pH-Werten 2 und 5

Tab. 4.6.18: Durchsätze an Zn-Ablauflösung bis zum Erreichen von $c/c_0 > 1$

$c/c_0(\text{Zn}) \geq 1$	Probe 2, pH 2	Probe 2, pH 5	Probe 3, pH 2	Probe 3, pH 5
BV	152	1054	145	840

Die Ergebnisse in Tab. 4.6.19 dokumentieren den Rückgang der DBK in Abhängigkeit vom pH-Wert der Beladungslösung. Die DBK der stark substituierten Probe sinkt bei Reduzierung des pH-Wertes um 75 % und die der gering substituierten Probe sogar um 79 %.

Tab. 4.6.19: Vergleich der DBK bei pH-Werten 2 und 5

Probe, pH	Ni [BV]	Zn [BV]	DBK [g/L]	DBK [eq/L]	DBK [mmol/g]
2, pH 2	112	101	5,05	0,156	0,237
2, pH 5	442	400	20,00	0,612	0,937
3, pH 2	96	92	4,60	0,140	0,213
3, pH 5	515	431	21,55	0,660	0,997

Die Auswertung der durchgeführten Säureelutionen (Abb. 4.6.15) zeigt eine deutlich schlechtere Anreicherung bei niedrigem pH-Wert. Nur ca. 2 % der Zn-Ausgangskonzentration konnten von der gering substituierten Probe 3 und 3 % von der stark substituierten Probe 2 eluiert werden. Die Ni-Anreicherung der Probe 3 lag bei 18,3 % und der Probe 2 bei 39,73 %.

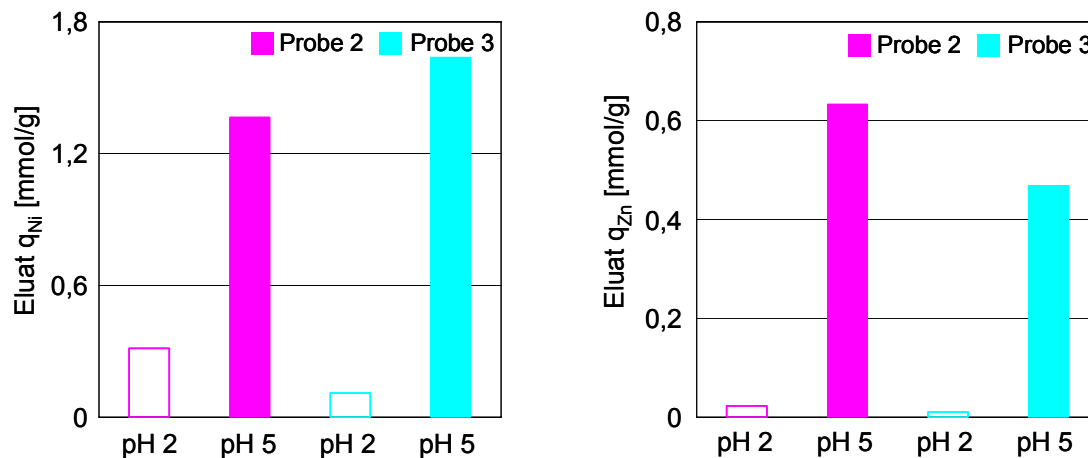


Abb. 4.6.15: Ni- und Zn-Eluate bei unterschiedlichem pH-Wert

4.6.4 Zusammenfassung und Diskussion der Säulenversuche ausgewählter Paare

· Cu/Ni - Beladung

1. Die Cu/Ni-Durchbruchkurven dokumentieren ein deutliches Konkurrenzverhalten beider Ionen um die verfügbaren Austauscherplätze. Erwartungsgemäß war bei allen Proben eine hohe Cu-Affinität zu beobachten, die zur Verdrängung der Ni-Ionen führte. Die Ni-Ablaufkonzentrationen ergaben ausgeprägte Maxima oberhalb der Ni-Zulaufkonzentration ($c/c_0 > 1$), wobei sich die Durchbruchkurven nach Erreichen der Maximalwerte der Zulaufkonzentration annäherten.
2. Die DBK der Cu/Ni-Beladung wird ausschließlich durch die Ni-Konzentration im Ablauf bestimmt. Unabhängig vom Substitutionsgrad der Proben wurden auffällig konstante Werte für die DBK von 1,2 mmol/g erreicht. Nur bei der stark substituierten Probe 2 war die DBK 5 % geringer. Die Elution der mit Cu/Ni-Ionen beladenen Säulen veranschaulichte zusätzlich die Dominanz der Cu-Ionen und die damit verbundene starke Verdrängung der Ni-Ionen.
3. Verglichen mit der reinen Ni-Einzelement-Beladung führt die Beladung mit Cu/Ni-Ionen zur Zunahme der DBK. Die höchste Steigerung mit ca. 57 % zeigte die gering substituierte Probe 3. Die stark substituierte Probe 2 und die Vergleichprobe TP 207 erreichten DBK-Erhöhungen um 21 %. Die Ausnahme war Probe 5 mit mittlerem Substitutionsgrad. Hier trat eine Verringerung der DBK der Cu/Ni-Beladung verglichen mit der reinen Ni-Beladung auf.
4. Ein drastischer Rückgang der DBK wurde – sowohl für die stark substituierte Probe 2 als auch für die gering substituierte Probe 3 – bei Reduzierung des pH-Wertes der Ausgangslösung von pH 5 auf pH 2 beobachtet. Die DBK beider Proben sank um 75 %.

· Cu/Zn - Beladung

1. Die Cu/Zn-Durchbruchkurven beschreiben das ausgeprägte Konkurrenzverhalten der Cu-Ionen um die verfügbaren Austauschplätze. Erwartungsgemäß wurde bei allen Proben eine hohe Cu-Dominanz beobachtet, die zur extremen Desorption der Zn-Ionen führte. Ab ca. 300 BV waren sie fast vollständig von den Ionenaustauschern verdrängt und die Zn-Ablaufkonzentration erreichte die Konzentration des Zulaufs.
2. Die DBK der Cu/Zn-Beladung wird ausschließlich durch die Zn-Konzentration im Ablauf bestimmt und die Differenzen zwischen den unterschiedlich substituierten Proben waren auffallend gering. Die DBK lag relativ konstant bei 1 mmol/g. Es wurden keine Veränderungen der DBK, verglichen mit den Ergebnissen der reinen Zn-Einzelement-Beladung, festgestellt.
3. Die Reduzierung des pH-Wertes der Beladungslösung von pH 5 auf pH 2 führte zum drastischen Rückgang der DBK um ca. 75 %. Eine vollständige Zn-Verdrängung wurde jedoch weder bei der stark, noch bei der schwach substituierten Probe beobachtet.

· Ni/Zn - Beladung

1. Die Ni/Zn-Durchbruchkurven dokumentieren zwar eine Dominanz der Ni-Ionen, doch das Konkurrenzverhalten zwischen den Ni- und Zn-Ionen war wesentlich schwächer ausgeprägt als bei den Beladungen mit Cu-Ionen. Die Zn-Konzentration im Ablauf steigt während der Beladung stark an und erreicht Maximalwerte oberhalb der Zulaufkonzentration. Die Ni-Ablaufkonzentrationen steigen stetig und nähern sich der Ausgangskonzentration der Beladungslösung.
2. Die DBK der Ni/Zn-Beladung wird durch die Zn-Ionen bestimmt und lag bei ca. 1 mmol/g. Nur bei der stark substituierten Probe 2 war die DBK ca. 6 % geringer. Ein Vergleich der Durchsätze bis zum Erreichen des Durchbruchpunktes von 0,5 mg/L zeigte, dass nur relativ geringe Unterschiede zwischen den Ni- und Zn-Ionen erkennbar sind. Besonders deutlich ist das bei der stark substituierten Probe 2 zu beobachten. Hier unterscheiden sich die erforderlichen Durchsätze bis zum Durchbruch eines Ions nur um 42 BV.
3. Die Reduzierung des pH-Wertes der Beladungslösung von pH 5 auf pH 2 führte zum drastischen Rückgang der DBK um 75 % bei der stark substituierten Probe 2 bzw. 78 % bei der gering substituierten Probe.

Die Säulenversuche der ausgewählten Paare (Cu/Ni, Cu/Zn, Ni/Zn) wurde analog der Einzelementuntersuchungen beim pH-Wert 5 und zusätzlich beim pH-Wert 2 der Beladungslösung durchgeführt.

Für alle untersuchten Paare wurden, unter den vorgegebenen Bedingungen, nur relativ geringe Unterschiede in den Durchbruchkapazitäten erreicht. Nach Beladung bei pH-Wert 5 lagen sie im Bereich von 0,9 mmol/g bis 1,2 mmol/g. Erwartungsgemäß wurde eine hohe Dominanz der Cu-Ionen sowohl bei der Cu/Ni- als auch bei der Cu/Zn-Beladung beobachtet. Bei der Ni/Zn-Beladung war die Konkurrenz zwischen den Ionen deutlich geringer.

Die Reduzierung des pH-Wertes der Beladungslösung von pH 5 auf pH 2 führte zum drastischen Rückgang der DBK – unabhängig vom Substitutionsgrad der Proben – um mindestens 75 %.

Zusammenfassung

1. Zur selektiven Entfernung von Schwermetallen aus industriellen Abwässern und Prozesslösungen der metallverarbeitenden Industrie werden synthetische metallkomplexierende funktionelle Polymere seit Jahren erfolgreich zur Eliminierung störender Kationen eingesetzt. Sie enthalten Iminodiessigsäure (IDE) als aktive Spezies und weisen eine hohe Selektivität für umweltrelevante Schwermetalle auf. Ständig steigende Anforderungen an die Qualität der aufzubereitenden Wasser verlangen nach leistungsfähigen Selektivaustauschern, die den Erhalt der Eigenschaften von Prozesslösungen (z. B. pH-Wert, Salzgehalt) ermöglichen. Durch Änderung der experimentellen Bedingungen und Variation der Matrix lassen sich die Eigenschaften der Ionenaustauscher beeinflussen. Obwohl im Bereich der industriellen Abwasserbehandlung IDE-Ionenaustauscher erfolgreich in der Praxis angewandt werden, wurde strukturellen Matrixeinflüssen auf Beladung, Kapazität, Selektivität und Kinetik in der Literatur nur relativ wenig Beachtung geschenkt. Daher war es von besonderem Interesse, die Beeinflussung der Austauschereigenschaften durch Variation der Adsorptionsbedingungen und der Matrix sowie deren Auswirkungen auf das Trennvermögen näher zu untersuchen. Auf Basis einer monodispersen Erstsitution eines Styren-Divinylbenzen-Copolymerisates wurde durch gezielten Einbau funktioneller Gruppen – Synthese mit differenziertem Substitutionsgrad – versucht, systematisch den Einfluss des Substitutionsgrades der Matrix auf die Eigenschaften der Ionenaustauscher zu analysieren. Methodisch geordnet wurden zunächst die Versuche nach dem Batch- und anschließend nach dem Säulenverfahren durchgeführt und parallel dazu die Matrix charakterisiert. Alle Proben wurden ausschließlich in der Ca-Form eingesetzt.
2. Im ersten Teil der Arbeit wurde das Ziel verfolgt, das Verhalten der funktionellen Ankergruppen in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung näher zu untersuchen und den optimalen Anreicherungs-pH-Wert zu ermitteln. Für zeitabhängige GW-Untersuchungen im Batchverfahren wurden die Probe 1 mit dem niedrigsten Zweitsubstitutionsgrad ($TK/N = 1,034$, d. h. nur 51,7 % der Ankergruppen sind funktionalisiert, es liegt vorwiegend Aminoessigsäure vor) und die Probe 2 mit dem höchsten Substitutionsgrad ($TK/N = 1,857$, 92,85 % der funktionellen Gruppen sind mit IDE-Gruppen belegt) ausgewählt. Es wurden Modell-Lösungen aus Metall- und Calciumacetat-Lösungen vorgegeben, um unerwünschte pH-Änderungen während des Versuchsablaufs zu minimieren. Die Untersuchungen erfolgten durch Variation des pH-Wertes (pH-Bereich 2 - 5) bei konstanter Ausgangskonzentration. Um einen möglichst vollständigen Austausch zu erhalten, wurden jeweils das Zweifache der TK an Metallsalz- und das Einfache an Ca-Acetat-Lösung vorgegeben. Primäres Ziel war die Ermittlung der maximalen Beladung (Kapazität) und der Selektivität unterschiedlich substituierter Proben für die Schwermetall-Ionen Cu, Zn, Ni, Cd, Pb und Co. Die experimentell ermittelten Daten wurden nach Adsorptionsmodellen von Langmuir und Freundlich ausgewertet.
3. Die zeit- und pH-abhängigen Batchversuche erbrachten folgende Ergebnisse: Im pH-Bereich 2 – 5 sind für die unterschiedlich substituierten Proben deutliche pH-Abhängigkeiten der Beladung gegeben, deren Differenzen mit steigendem pH-Wert abnehmen. Mit Absenken des pH-Wertes von 5 auf 2 verringerten sich die Anreicherungsraten beider Ionenaustauscher um 10 % bis 20 %.

Die Proben zeigten bei niedrigen pH-Werten zwar höhere Selektivitäten jedoch die Konkurrenz der Protonen um die Bindungsstellen führte zur Reduzierung der Kapazitäten. Die Auslastung der funktionellen Gruppe sank um bis zu 40 % der TK. Die optimale Anreicherung fand – mit Ausnahme der Pb-Beladung – beim pH-Wert 5 statt.

4. Zeitabhängige GGW-Untersuchungen bei pH-Wert 5 ergaben folgende Selektivitätsreihenfolgen (Anreicherungsgrade) der am niedrigsten substituierten Probe 1 (TK/N 1,034) und höchsten substituierten Probe 2 (TK/N 1,857) für die Ca-Einsatzform beider Proben:
Probe 1: Cu (43 %) > Pb (35 %) > Zn (33 %) ≈ Cd (32 %) > Ni (28 %) = Co (28 %)
Probe 2: Cu (54 %) ≈ Cd (53 %) > Zn (51 %) > Ni (47 %) ≈ Pb (46 %) ≈ Co (45 %)
Die Proben zeigten erwartungsgemäß eine besonders hohe Affinität für Cu- und eine geringe für Co-Ionen. Bemerkenswert ist die Steigerung der Selektivität für Cd-Ionen mit zunehmendem Substitutionsgrad. Die stark substituierte Probe konnte 21 % mehr Cd-Ionen anreichern als die niedrig substituierte Probe unter gleichen Bedingungen und lag damit sogar im Bereich der Cu-Beladung.
5. Um die Matrixeinflüsse noch genauer zu untersuchen, wurden diese zeitabhängigen Batchversuche mit sechs unterschiedlich substituierten Proben und der Vergleichsprobe TP 207 wiederholt. Die Untersuchungen zum Einfluss des unterschiedlichen Substitutionsgrades beim pH-Wert 5 ergaben folgende Resultate: Die niedrig substituierte Probe 1 zeigte eine stark ausgeprägte Selektivität für die einzelnen Metallionen. Ihre durchschnittliche Beladung war mit unter 2,5 mmol/g jedoch deutlich niedriger als bei allen anderen untersuchten Proben. Für die kommerziell erworbene Vergleichsprobe TP 207 wurden kaum unterschiedliche Selektivitäten und Kapazitäten für die untersuchten Metallionen registriert. Die Kapazitäts- und Selektivitätsunterschiede waren außerordentlich gering. Die Beladung lag relativ konstant bei ca. 2,63 mmol/g und die Auslastung der TK bei durchschnittlich 80 % (Cu 95 %). Die stark substituierten Proben 2 (TK/N 1,857) und 5 (TK/N 1,690) erzielten durchschnittliche Beladungen von 3 mmol/g. Sie zeigten aber geringere Selektivitäten als die niedrig substituierte Probe 1. Vergleicht man die Sorptionskinetik der Proben im Laufe der Beladung, so sind kinetische Vorteile für die niedrig substituierten Proben 1 und 3 festzustellen. Aus den zeitabhängigen Kurven geht hervor, dass die Aufnahme der Schwermetalle insgesamt von einer vergleichsweise langsamen Kinetik kontrolliert wird. Erst nach 5 h stagnierte die Konzentration und das Gleichgewicht wurde erreicht. Die Einstellung des Gleichgewichtes verlief bei der stark substituierten Probe 2 am langsamsten, was auf deren hohe Funktionalisierung und der damit verbundenen schlechteren Zugänglichkeit der Poren für den Ionenaustausch einerseits und deren bessere Bindung zu Ca-Ionen der Einsatzform andererseits zurückzuführen ist.
6. Diesen statischen Versuchen folgten dynamische Untersuchungen im Säulenverfahren. Ziel der Säulenversuche war die Ermittlung des Durchbruchverhaltens und der Durchbruchkapazität (DBK) der Proben bei optimalem pH-Wert in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad gegenüber den Einzelmetallionen (Cu, Ni, Zn) und ausgewählten Paaren (Cu/Ni, Cu/Zn, Ni/Zn). Unter Berücksichtigung der im Batchverfahren erzielten Ergebnisse wurden für die Säulenversuche die leistungsfähigsten Proben 2 (TK/N 1,857), 3 (TK/N 1,315) und 5 (TK/N 1,690) ausgewählt, da diese die unterschiedlichen Substitutionsgrade gut repräsentieren. Um möglichst praxisnahe

Bedingungen zu simulieren, wurde den Beladungslösungen vorab zusätzlich eine konstante Salzfracht (1g/L Ca) zugesetzt.

7. Die Bestimmungen der Einzelelemente (Cu, Ni, Zn) im Säulenverfahren beim pH-Wert 5 ergab folgende Ergebnisse: Alle Proben sind durch eine hohe Cu-Affinität gekennzeichnet. Die erzielten DBK und Eluatkonzentrationen heben sich – entsprechend der hohen Komplexstabilität der gebildeten Cu-Chelatkomplexe – deutlich von den anderen untersuchten Metallionen ab. Die besten Ergebnisse bis zum Durchbruch der untersuchten Metallionen erzielte die Probe 5. Sie ist durch einen mittleren Substitutionsgrad gekennzeichnet, bei dem 84,5 % der Ankergruppen mit IDE-Gruppen belegt sind. Die schlechteste Auslastung der nutzbaren Kapazität erfolgte erwartungsgemäß bei der niedrig substituierten Probe 3, die nur über 65,8 % IDE-Ankergruppen verfügt. Eine direkte Abhängigkeit des Durchbruchs von der Höhe des Substitutionsgrades der Proben ließ sich nicht feststellen. Nicht zu erwarten waren die außerordentlich schlechten Leistungen der am stärksten funktionalisierten Probe 2 bis zum Durchbruch. Hier ergibt sich eine Diskrepanz zwischen dem hohen Substitutionsgrad – 92,9 % der Ankergruppen sind mit IDE-Gruppen belegt – und der relativ niedrigen nutzbaren Kapazität. Diese war ca. 10 % niedriger als bei der Probe 5 mit mittlerem Substitutionsgrad. Die Beobachtung des Durchbruchverhaltens belegt, dass sich die nutzbare Kapazität nicht proportional mit Steigerung des Substitutionsgrades erhöht, sondern bei sehr starker Substitution wieder sinkt. Die sehr hohe Funktionalisierung führt zu sterischen Behinderungen, wodurch deren funktionelle Gruppen für einen Ionenaustausch schlechter zugänglich sind. Das führt wiederum zu einer Verzögerung des Ionenaustausches.
8. Die Säulenversuche an ausgewählten Paaren (Cu/Zn, Cu/Ni und Ni/Zn) wurden analog der Einzelelement-Untersuchungen durchgeführt. Dafür wurde jeweils die Hälfte der jeweiligen Metallionen-Konzentration und ein Fremdionenzusatz von 1 g/L Ca vorgegeben. In Form von Durchbruchkurven konnten ausgeprägte Konkurrenzeffekte der Metallionen um die Sorptionsplätze beobachtet werden. Die DBK der konkurrierenden Paare wurde erreicht, wenn eines der Ionen den Durchbruchpunkt übersteigt. Alle Proben zeigten eine große Affinität für Cu-Ionen, da diese viel später als Ni- und Zn-Ionen durchbrechen. Sowohl bei der Cu/Zn- als auch bei der Cu/Ni-Beladung wurden die Zn- oder Ni-Ionen von den IDE-Austauschern verdrängt. Sie sind die für den Durchbruch ausschlaggebenden Ionen und bestimmen den Zeitpunkt des Säulendurchbruchs. Die Ablaufkonzentrationen stiegen stark an, erreichten deutliche Maxima oberhalb der Zulaufkonzentration und näherten sich anschließend den Werten der Zulaufkonzentration an. Die Proben wurden bis zum Durchbruch von 50 % der Zulaufkonzentration im Ablauf beladen und anschließend mit 2 m HCl eluiert. Die Gesamt-Eluatkonzentrationen belegen die beobachteten Verdrängungseffekte. Nur 15 % der Ni- und 1 % - 3 % der Zn-Ionen wurden nicht durch Cu-Ionen von den Ionenaustauschern verdrängt.
9. Ein Vergleich der DBK der unterschiedlich substituierten Proben bestätigte die Ergebnisse der vorausgegangenen Säulenversuche der Einzelelemente. Die DBK der Vergleichsprobe TP 207 lag für die drei ausgewählten Paare im Bereich der niedrig substituierten Probe 3. Die beste Auslastung bis zum Durchbruch wurde, analog der Einzelelement-Untersuchungen, von der Probe 5 mit mittlerem Substitutionsgrad erreicht. Die stark substituierte Probe 2 erreichte insgesamt die

geringste DBK. Sie lag bei der Ni/Zn-Beladung ca. 13 %, der Cu/Zn-Beladung ca. 11 % und bei der Cu/Ni-Beladung 5 % unter der DBK von Probe 5.

10. Parallel zu den Batch- und Säulenversuchen wurden Untersuchungen zur Charakterisierung der Matrix durchgeführt. Die Ergebnisse der N₂-Sorptions- und Hg-Intrusions-Messungen zeigen für die niedrig substituierte Probe 3 (TK/N 1,315) ein ca. 4 % größeres Porenvolumen als bei der höher substituierten Proben 5 (TK/N 1,690) und der Vergleichsprobe TP 207 (TK/N 1,754). Im Makroporenbereich war für die Probe 3 ein ausgeprägtes Peakmaximum zu erkennen, wobei sich das Porenspektrum nicht änderte. Die spezifischen Oberflächen aller Proben lagen im Bereich von 36,7 m²/g – 37,8 m²/g und der mittlere Porendurchmesser zwischen 52 nm und 54 nm. Es handelt sich vorwiegend um zylindrische Poren mit leichter Tendenz zu Flaschenhalsporen. Es wurden elektronenmikroskopische Untersuchungen (REM-EDX) der Proben 5 und TP 207 für Nilonen und das konkurrierende Ionenpaar Ni/Zn durchgeführt. Um eine Vergleichbarkeit und praxismgerechte Beladung zu gewährleisten, wurden die Proben bis zu einem Durchbruch von 10 % der Zulaufkonzentration im Ablauf beladen und die Perlen aus der oberen gesättigten Zone der Säule entnommen. Die Elementkontrastgrafiken zeigen eindeutig, dass unter den vorgegebenen Bedingungen vorwiegend die äußeren Schichten der Austauscherperle – bis zu einer Tiefe von 200 µm – an den Austauschvorgängen beteiligt sind. In der Kernzone (Durchmesser ca. 200 µm) verlaufen die Konzentrationsprofile (Ni, Zn) gegen Null, d. h. die Kernbereiche nehmen nicht oder nur gering am Ionenaustausch teil.

Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse hinsichtlich des Einflusses der Adsorptionsbedingungen und des Substitutionsgrades der Matrix sind von praktischer Relevanz und bilden die Grundlage für weitergehende Arbeiten im halbtechnischen oder technischen Maßstab mit realen Abwässern.

Aus wirtschaftlicher Sicht ist eine vollständige Regenerierung und Wiederverwendung des IDE-Austauschers mit mittlerem Substitutionsgrad von entscheidender Bedeutung. Zukünftige Arbeiten müssen das Ziel verfolgen, die verbliebene Restbeladung durch Optimierung der Elutionsbedingungen auf ein Minimum zu reduzieren.

Literaturverzeichnis

- Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen.
Hrsg.: vom 27.09.1994 (BGBl. I S. 2705), geändert durch Gesetz vom 22.06.1998 (BGBl. I S. 1485):
[KrW/AbfG 1998]
- Die neue Trinkwasserverordnung. Energie Wasser Praxis. 2003, 1, [TrinkwV 2003]
- Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach dem BET-Verfahren.
ISO 9277. Berlin, 1995 [ISO 9277]
- Ackermann, G. , Jugelt, W. , Suscheke, H.: Lehrwerk Chemie. Band 5. 1. Aufl. Leipzig, Deutscher Verlag für
Grundstoffindustrie, 1974 S.221-245, [LB 5]
- Alvarez, M. B., Mall, M. E., Batistoni, D. A.: Performance evaluation of two chelating ion-exchange sorbents for
the fractionation of labile and inert metal species from aquatic media. Analytical and Bioanalytical
Chemistry. 2004, 378, S.438-446, [Alvarez et al. 2004]
- Appel, C. , Ma, L.: Concentration, pH and Surface Charge Effects on Cadmium and Lead Sorption in Three
Tropical Soils. Journal of Environmental Quality. 2002, 31, S.581-589, [Appel, Ma 2002]
- Arevalo, E., Rendueles, M., Fernandez, A. , Rodrigues, A. , Diaz, M.: Uptake of copper and cobalt in a
complexing resin. Separation and Purification Technology. 1998, 13, S.37-46, [Arevalo et al. 1998]
- Bathen, D., Breitbach, M.: Adsorptionstechnik. Band 1. Berlin, Heidelberg, Springer Verlag, 2001 S.57,
[Bathen, Breitbach 2001]
- Bayer AG: Analysenmethode 2013-22901-93D. Leverkusen, [Bayer 1993]
- Bayer AG: Eigenschaften und Anwendung von Lewatit TP 207. Hrsg.: Firmenschrift Bayer AG: Leverkusen,
1993 S.5, [Bayer 1993]
- Bayer Chemicals: Produktinformation Lewatit TP 207. Hrsg.: Bayer AG: 01/2002. Leverkusen, [Bayer 2002]
- Calmon, C.: Specific and chelate exchanger: new functional polymers for waste and wastewater treatment. J.
Am. Water Works Assoc.. 1981, 12, S.652-656, [Calmon 1981]
- Chmiel, H. , Mavrov, V. , Erwe, T.: Selektive Entfernung von toxischen Metallen aus Wasser. Hrsg.: Rheinisch
Westfälisches Institut für Wasserforschung GmbH: Berichte aus dem IWW. Band 40. Mühlheim an der
Ruhr, 2003 [Chmiel et al. 2003]
- Dördelmann, O.: Einsatz von Chelat-Kationenaustauschern bei der Trinkwasseraufbereitung. Hrsg.: IWW
Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung GmbH: Ursachen und Lösungsmöglichkeiten für
Probleme mit toxischen Schwermetallen bei der Trinkwassergewinnung und -aufbereitung. Band 40.
Mühlheim an der Ruhr, Eigenverlag DVGW-Technologiezentrum Karlsruhe, 2003 S.51-69,
[Dördelmann 2003]
- Dördelmann, O. , Stetter, D. , Overath, H.: Entfernung von Schwermetallen mit Selektiv-Kationenaustauschern
bei der Trinkwasseraufbereitung. Geo- und Wassertechnologie. 2002, 3, S.21-39, [Dördelmann et al.
2002]

- Dördelmann, O.: Temprano, M., Stetter, D.: Application of chelating ion-exchange resins in drinking-water treatment for nickel removal from turbid water. *Vom Wasser*. 2005, 103, S.16-19, [Dördelmann et al. 2005]
- Dörfler, H.-D.: Grenzflächen- und Kolloidchemie. 4. Aufl. Weinheim, VCH Verlag, 1994 S.83-111, [Dörfler 1994]
- Dorfner, K.: Ion Exchangers. Berlin, Walter de Gruyter Verlag, 1991 [Dorfner 1991]
- Dorfner, K.: Ionenaustauscher. 3. Aufl. Berlin, Walter de Gruyter Verlag, 1970 [Dorfner 1970]
- Eltner, A.: Hrsg.: IVT Aachen: Behandlung hochbelasteter Abwässer durch Aktivkohleadsorption und Nanofiltration. Band Dissertation. Aachen, 1998 [Eltner 1998]
- Enders, R.: Hrsg.: TU Berlin, FB 21: Untersuchungen zur Schwermetall-Selektivität eines Iminodiessigsäureharzes in salzreichen Wässern. Band Diplomarbeit. Berlin, 1990 [Enders 1990]
- Fernandez, A., Diaz, M.: Equilibria for metal binding with iminodiacetic acid resins in high-salinity media. *Reactive Polymers*. 1992, 17, S.89-94, [Fernandez, Diaz 1992]
- Fernandez, A., Suarez, C., Diaz, M.: Kinetics of metal ion exchange in iminodiacetic resins at low concentrations. *J. of Chemical Technology and Biotechnology*. 1993, 58, S.255-260, [Fernandez et al. 1993]
- Gade, L. H.: Koordinationschemie. 1. Aufl. Wiley-VCH Weinheim, 1998 [Gade 1998]
- Gilbers, P.: Schwermetalle aus Grund- und Abwasser eliminieren. *Wasser Luft Boden*. 1998, 9, S.45-47, [Gilbers 1998]
- Griesbach, M., Lieser, K. H.: Eigenschaften von chelatbildenden Ionenaustauschern auf Basis von Polystyrol. *Fresenius Z. Anal. Chem.*. 1980, 302, S.109-114, [Griesbach, Lieser 1980]
- Grobosch, T.: Hrsg.: Universität Potsdam: Zur Abtrennung von Arsen und anderen Schwermetallen mit Ionenaustauschern und imprägnierten Adsorberpolymeren. Dissertation Potsdam, 1997 [Grobosch 1997]
- Harland, C. E.: Ion Exchange: Theory and Praxis. Band 2. Cambridge, The Royal Soc. of Chem., 1994 [Harland 1994]
- Hartinger, L.: Handbuch der Abwasser- und Recycling-Technik. Band 2. Wien, Hansa Verlag München, 1991 [Hartinger 1991]
- Hartinger, L.: Taschenbuch der Abwasserbehandlung. München, Hansa Verlag, 1976 [Hartinger 1976]
- Hein, F.: Chemie der Komplexverbindungen, Chemische Koordinationslehre. Leipzig, S. Hirzel Verlag, 1971 [Hein 1971]
- Heitner-Wirguin, C., Ben-Zwi, N.: Cobalt (II) Species sorbed on the chelating iminodiacetate resin. *Israel Journal of Chemistry*. 1970, 8, S.913-918, [Heitner-Wirguin, Ben-Zwi 1970]
- Helfferrich, F.: Ionenaustauscher. Band 1. Weinheim, Verlag Chemie GmbH, 1959 [Helfferrich 1959]
- Helfferrich, F.: Anion exchange kinetics in resins of high selectivity. Part I. Analysis of theoretical models. *Israel J Chem*. 1985, 26, S.3-7, [Helfferrich 1985]

- Helfferich, F. , Hwang, Y.: Ion exchange Kinetics. Hrsg.: Dorfner, K.: Ion exchange. New York, Berlin, Walter de Gruyter Verlag, 1991 [Helfferich, Hwang 1991]
- Hering, R.: Hrsg.: Prof. Dr. R. Griessbach: Chelatbildende Ionenaustauscher. Band 3. Berlin, Akademie Verlag, 1967 [Hering 1967]
- Höll, W. H.: Persönliche Mitteilung; Mail vom 01.11.2003. [Höll 2003]
- Höll, W. H.: Verfahrenstechnik zur Eliminierung von Schwermetallen aus Rohwässern zur Trinkwassergewinnung mit chelatbildenden Kationen- und schwach basischen Anionenaustauscherharzen. Hrsg.: Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie: Abschlußbericht für das BMBF-Forschungsvorhaben 02WT9760. Band Teilprojekt 2. Karlsruhe, 2001 [Höll 2001]
- Höll, W. H.: Einsatz von chelatbildenden Kationenaustauscherharzen bei der Aufbereitung von mit toxischen Schwermetallen belasteten Rohwässern zu Trinkwasser. Abschlußbericht zum Teilprojekt C4, Teil B. Teil I Trinkwasser. Aufl. 3-00-015478-7. [Höll 2005]
- Höll, W. H., Flemming, H. - C.: Treatment of Drinking Water with Ion Exchange Resins. Hrsg.: Dorfner K.: Ion Exchangers. Berlin, New York, de Gruyter, 1991 S.835-844, [Höll, Flemming 1991]
- Hudson, M. J.: Coordination chemistry of selective ion exchange resins. Science and Technology. 1986, S.35-36, [Hudson 1986]
- Irving, H. , Williams, J. P.: Nature. 1948, 162, S.746-747, [Irving, Williams 1948]
- Jekel, M.: Die Entfernung von Spurenmetallen in der Wasseraufbereitung. Hrsg.: DVGW-Schriftenreihe Wasser: Band 51. 1987 S.259-272, [Jekel 1987]
- Jekel, M. , van Dyck-Jeckel, H.: Spezifische Entfernung von anorganischen Spurenstoffen bei der Trinkwasseraufbereitung. Hrsg.: DVGW: DVGW Schriftenreihe Wasser. Band 62. Höxter, 1988 S.7-143, [Jekel 1988]
- Johanning, J.: Hrsg.: Universität Oldenburg: Untersuchungen zur Zusammensetzung, Stabilität und Struktur von Cadmiumkomplexen mit biologisch und medizinisch relevanten Liganden. Band Dissertation. Oldenburg, 1999 [Johanning 1999]
- Kauczor, H. - W. , Hoffmann, H.: Entfernung von Cadmium aus Abwässern durch Ionenaustauscher. Vom Wasser. 1977, 48, S.41-46, [Kauczor, Hoffmann 1977]
- Kertman, S. V., Kertman, G. M., Leykin, Y. A.: A thermochemical study of complex formation in chelating ion-exchange resins. Thermochemica Acta. 1995, 256, S.227-235, [Kertman, Leykin 1995]
- Kienzle, H. , Bäder, E.: Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung. Stuttgart, Enke Verlag, 1980 [Kienzle, Bäder 1980]
- Klank, D.: Oberflächen- und Porencharakterisierung mit Hilfe von Gassorption und Quecksilberporosimetrie. Partikelwelt. 2005, 4, S.10-11, [Klank 2005]
- Kley, C.: Hrsg.: Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie: Zur In-situ-Dekontamination schwermetallkontaminierter Böden mit Kohlensäure und integrierter Schwermetallrückgewinnung mittels Ionenaustauscher. Dissertation. Karlsruhe, 1999 S.24, [Kley 1999]

- Knittel, K.: Hrsg.: TU München, FB Chemie: Zum Austauschverhalten des chelatbildenden Ionenaustauschers Chelax-100 und über mögliche Nutzung spezieller Ionenaustausch-Filter zur Anreicherung einiger Schwermetallionen aus wässrigen Lösungen. Dissertation. München, 1979 [Knittel 1979]
- Kocaoba, S.: Behavior of cadmium(II) ions on cation-exchange resins. *Science & Technology*. 2003, *21*, S.831-840, [Kocaoba 2003]
- Kokotov, J. A.: Ionenaustauscher und Ionenaustausch. 1. Aufl. Leipzig, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1983 S.82, [Kokotov 1983]
- Korngold, E., Belfers, S., Urtizbera, C.: Removal of heavy metals from trap water by a cation exchanger. *Desalination*. 1996, *104*, S.197-201, [Korngold et al. 1996]
- Langer, M.: Hrsg.: TU Dresden: Protonierungs- Komplexbildungs- und Verteilungseigenschaften von tripodalen Azaliganden. Dissertation. Dresden, 2005 [Langer 2005]
- Langmuir, I.: The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass. *J. of the American Chemical Society*. 1918, *40*, S.1361-1403, [Langmuir 1918]
- Larsen, F., Postma, D.: Nickel mobilization in a ground water well field. *Environmental Sci. Technology*. 1997, *31*, S.2589-2595, [Larsen, Postma 1997]
- Lehmann, B., Klipper, R.: Selektive Extraktion und Rückgewinnung von Schwermetallen mit chelatbildenden Ionenaustauschern. Hrsg.: TU Berlin, SFB 193: Schriftenreihe Biologische Abwasserreinigung. Band 14. TU Berlin, 2000 S.39-48, [Lehmann, Klipper 2000]
- Leinonen, H.: Dissertation. Hrsg.: University of Helsinki: Removal of harmful metals from metal plating waste waters using selective ion exchangers. Helsinki, 1999 [Leinonen 1999]
- Lindner, E.: Chemie für Ingenieure. 10. Aufl. Karlsruhe, M. Lindner Verlag, 1993 S.350-364, [Lindner 1993]
- Malla, M. E., Alvarez, M. B., Batistioni, D. A.: Evaluation of sorption and desorption characteristics of cadmium, lead and zinc on Amerblite IRC-718 iminodiacetate chelating ion exchanger. *Talanta*. 2002, *57*, S.277-287, [Malla et al. 2002]
- Mijangos, F., Diaz, M.: Kinetic of copper ion exchange onto iminodiacetic resin. *J. of Chemical Engineering*. 1994, *72*, S.1028- 1035, [Mijangos, Diaz 1994]
- Mijangos, F., Tikhonov, N., Ortueta, M., Dautov, A.: Modeling ion-exchange kinetics in bimetallic systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2002, *41*, [Mijangos et al. 2002]
- Muraviev, D., Gonzalo, A., Valiente, M.: Ion exchange on resins with temperature - responsive selectivity. *Journal of Chromatography*. 2000, *868*, S.143-152, [Muraviev et al. 2000]
- Nightingale, E. R.: Phenomenological theory of ion solution. Effective radii of hydrated cations. *J. Phys. Chem*. 1959, *63*, S.1381-1387, [Nightingale 1959]
- Nuttall, C., Younger, P.: Zinc removal from hard circum-neutral mine waters using a novel closed-bed limestone reactor. *Water Res*. 2000, *34*, S.1262-1268, [Nuttall, Younger 2000]
- Overath, H., Stetter, D., Dördelmann, O.: Entwicklung der Verfahrenstechnik zur Eliminierung von Schwermetallen aus Rohwässern zur Trinkwassergewinnung mit chelatbildenden Kationenaustauschern.

- Hrsg.: Rheinisch-Westfälisches Institut zur Wasserforschung GmbH: Abschlußbericht des BMBF-Forschungsvorhabens 02 WT 9759. Mühlheim an der Ruhr, 2002 [Overath et al. 2002]
- Pearson, R. G.: Hard and Soft Acids and Bases. Inorgan. Chem.. 1968, 45, S.27, [Pearson 1968]
- Pepper, K. W., Hale, D. K.: Chem. Eng. New.. 1954, 32, S.1897, [Pepper, Hale 1954]
- Plicka, J.: Study of ion exchange in the ternary system Na^+ - Co^{2+} - Ni^{2+} . Reactive Polymers. 1988, 7, S.141-150, [Plicka, J. 1988]
- Rahm, H.: Hrsg.: Universität-GH-Duisburg: Untersuchungen zur Entfernung von Schwermetallen in Spurenkonzentrationen aus Rohwasser für die Trinkwassergewinnung mit Hilfe eines chelatbildenden Kationenaustauschers. Dissertation. Duisburg, 1994 [Rahm 1994]
- Rahm, H. , Overath, H.: Untersuchungen zur Entfernung von Schwermetallspuren aus Rohwasser für die Trinkwasseraufbereitung mit einem chelatbildenden Ionenaustauscher. Vom Wasser. 1995, 84, S.163-179, [Rahm, Overath 1995]
- Rauscher, K. , Voigt, J. , Wilke, I. , Wilke K.: Chemische Tabellen und Rechentafeln für die analytische Praxis. 6. Aufl. Leipzig, Verlag für Grundstoffindustrie, 1977 [Rauscher et al. 1976]
- Rether, A.: Dissertation. Hrsg.: TU München: Entwicklung und Charakterisierung wasserlöslicher Benzoylthioharnstofffunktionalisierter Polymere zur selektiven Abtrennung von Schwermetallionen aus Abwässern und Prozesslösungen. München, 2002 [Rether 2002]
- Rouquerol, F., Rouquerol J. , Sing, K.: Adsorption by powders and porous solids. San Diego, Academic Press, 1999 0-12-598920. [Rouquerol et al. 1999]
- Saha, B. , Streat, M.: Sorptions of trace heavy metals by hypersol-macronet polymers and weakly acidic ion exchanger. Hrsg.: Greig, J.: Ion exchange at the millennium, Proceedings of IEX 2000. London, Imperial College Press, 2000 S.183-193, [Saha, Streat 2000]
- Scheffler, A.: Lewatit-Monoplus The latest generation of monodisperse ion exchange resins with outstanding properties for optimising water treatment systems. Hrsg.: Greig, J. A.: Ion exchange at the millennium. Cambridge, Imperial College Press, 2000 S.77-100, [Scheffler 2000]
- Schinner, F. , Sonnleitner, R.: Anorganische Schadstoffe. Bodenökologie. Band 4. Heidelberg, Springer Verlag, 1997 [Schinner, Sonnleitner 1997]
- Sengupta, A., Zhu, Y., Hauze, D.: Metal (II) Ion binding onto chelating exchangers with nitrogen donor atoms: Some new observations and related implications. Env Sci Tech. 1991, 25, S.481-488, [Sengupta et al. 1991]
- Sigel, H., Mc Cormick, D. B.: Acc. Chem. Res.. 1970, 3, S.201, [Sigel, Mc Cormick 1970]
- Slejko, F. J.: A step-by-step approach to process evaluation and application. Adsorption Technology. 1985, [Slejko 1985]
- Sonnenberg, A.: Dissertation. Hrsg.: Universität Paderborn: Simultane Sorption von Blei(II), Kupfer(II) und Chrom(III) in Säulenversuchen mit ungestörten, versauerten Waldböden. Paderborn, 2003 [Sonnenberg 2003]

- Sontheimer, H. , Frick, B. , Fettig, J. , Hörner, G. , Hubele, C. , Zimmer, G.: Hrsg.: DGVW Forschungsstelle, Engeler-Bunte-Institut : Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung. Karlsruhe, 1985 [Sontheimer et al. 1985]
- Stetter, D.: Hrsg.: Universität Duisburg-Essen: Dimensionierung von Chelat-Ionenaustauschern bei der Trinkwasseraufbereitung. Dissertation. Duisburg, 2004 [Stetter 2004]
- Stetter, D., Dördelmann, O., Overath, H.: Pilot scale studies on the removal of trace metal contaminations in drinking water treatment using chelating ion-exchange resins. *Water Science & Technology: Water Supply*. 2002, 2, S.25-35, [Stetter et al. 2002]
- Stetter, D. , Dördelmann, O. Temprano, M.: Einsatz von chelatbildenden Kationenaustauscherharzen bei der Aufbereitung von mit toxischen Schwermetallen belasteten Rohwässern zu Trinkwasser. Hrsg.: IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung GmbH: Exportorientierte F&E auf dem Gebiet der Wasserver- und -entsorgung. Band 2. Teil I Trinkwasser. Aufl. Mülheim an der Ruhr, Eigenverlag DVGW - Technologiezentrum Wasser Karlsruhe, 2003 [Stetter et al. 2006]
- Uejima, H., Hirai, M., Ishiashi, T.: Recovery of zinc from industrial waste water using chelating ion exchange resins. *Progress Water Technology*. 1977, 9, S.871-880, [Uejima et al. 1977]
- Valverde, J. , de Lucas, A. , Carmona, M. , Gonzalez, M., Rodriguez, J. F.: Equilibrium data of the exchange of Cu²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ ions for H⁺ on the cationic exchanger Lewatit TP 207. *J. of Chemical Technology and Biotechnology*. 2004, 79, S.1371-1375, [Valverde et al. 2004]
- Vater, C.: Hrsg.: TU Berlin, FB Umweltechnik: Untersuchungen zum Einsatz von chelatbildenden Ionenaustauschern für die selektive Abscheidung von Schwermetallionen aus Abwässern von Müllverbrennungsanlagen. Dissertation. Berlin, 1992 [Vater 1992]
- Vater, C., Enders, R., Feufel M., Bolz, R., Jekel, M.: Purification of wastewater from municipal waste incinerators by chelating ion exchange resins. *Vom Wasser*. 1990, 75, S.47-58, [Vater et al. 1990]
- Vater, C., Jae, H. Jekel, M.: Treatment of wastewater from flue gas scrubbers applying chelating ion exchangers. *Wasser/Abwasser*. 1991, [Vater et al 1991]
- Vollmert, B.: Grundriss der Makromolekularen Chemie. Band 4. Karlsruhe, Vollmert-Verlag, 1988 [Vollmert 1988]
- Welp, G., Brümmer, G. W.: Adsorption and solubility of ten metals in soil samples of different composition. *J. Plant Nutr. Soil Sciences*. 1998, 162, S.155-161, [Welp, Brümmer 1998]
- Wichmann, K.: Hrsg.: TU Dresden: Azacryptanden und strukturanaloge Podanden: Rezeptoren für Kationen und Anionen. Band Dissertation. Dresden, 2003 [Wichmann 2003]
- Wildberger, A., Schoneberger, A., Bart, H. -J.: Removal of Heavy Metals from Waste Water. Hrsg.: TU Berlin, SFB 193: Schriftenreihe Biologische Abwasserreinigung. Band 14. Berlin, 2000 S.67-78, [Wildberger et al. 2000]
- Wilke, A.: Hrsg.: TU Berlin, FB III Prozesswissenschaften: Optimierung der biosorptiven Schwermetallentfernung unter Verwendung von immobilisierter Algenbiomasse. Band Dissertation. Berlin, 2001 S.23-24, [Wilke 2001]

Anhang

A 1 Austauschisothermen

Tab. 4.6.20: Ansatz der Beladungslösung für Adsorptionsisothermen

$c_{\text{ges.}}$ [mol/L]	c_{Cu} [mol/L]	V (1 m $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) [mL]	c_{Ca} [mol/L]	V (1 m $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) [mL]	X _{Cu}
0,01	0,002	1,0	0,008	4,0	0,2
	0,004	2,0	0,006	3,0	0,4
	0,006	3,0	0,004	2,0	0,6
	0,009	4,5	0,001	0,5	0,9
0,1	0,020	10,0	0,080	40,0	0,2
	0,040	20,0	0,060	30,0	0,4
	0,060	30,0	0,040	20,0	0,6
	0,080	40,0	0,020	10,0	0,8
0,2	0,020	10,0	0,180	90,0	0,1
	0,050	25,0	0,150	75,0	0,25
	0,100	50,0	0,100	50,0	0,5
	0,180	90,0	0,020	10,0	0,9

Tab. 4.6.21: Probenahmeplan für zeitabhängige Batchversuche

Probe	4/0	4/1	4/2	4/3	4/4	4/5	4/6	4/7	4/8	4/9
PN [min]	0	2	5	10	20	40	90	150	300	1080

PN = Probenahmezeit, Entnahme-/Auffüllvolumen: 1 / 100 [mL/mL]

Tab. 4.6.22: Fällungs-pH-Werte verschiedener Metall-Ionen [Hartinger 1976]

Metallion	Fällungsbeginn	Quantitative Fällung
Co^{2+}	6,8	9,2
Cu^{2+}	5,8	7,5
Zn^{2+}	7,6	8,5
Cd^{2+}	9,1	10,0
Pb^{2+}	6,5	10,0
Ni^{2+}	7,8	9,3

Tab. 4.6.23: Zn-Verteilungskoeffizienten

c _{ges.} [mol/L]	c ₀ [mol/L]	Probe 1	Probe 2
0,01	0,002	385284	349317
	0,004	272527	205625
	0,006	75273	113147
0,1	0,009	1380	4001
	0,020	208	245
	0,040	78	111
	0,060	49	84
	0,080	41	60
0,2	0,020	176	230
	0,050	63	97
	0,100	32	46
	0,180	17	30

Tab. 4.6.24: Cu-Verteilungskoeffizienten K_d [mL/g] unterschiedlicher Ionenaustauscher

c _{ges.} [mol/L]	c ₀ [mol/L]	Probe 1	Probe 2	Probe 3	TP 207
0,01	0,002	314240		229680	
	0,004	445811		341594	
	0,006	195777	12928922	280623	9376891
	0,009	1319	9842	2675	4498
0,10	0,020	168	265	248	266
	0,040	82	63	96	224
	0,060	49	60	56	43
	0,080	31	49	43	44
0,20	0,020	198	231	261	273
	0,050	60	67	71	58
	0,100	27	24	32	33
	0,180	15	20	18	18

Tab. 4.3.9: Ni-Verteilungskoeffizienten für die Ionenaustauscherproben 1 und 2

$c_{ges.}$ [mol/L]	c_0 [mol/L]	Probe 1	Probe 2
0,01	0,002		
	0,004		
	0,006	28539	
	0,009	1082	4194
0,1	0,020	394	167
	0,040	65	54
	0,060	39	36
	0,080	37	48
0,2	0,020	90	85
	0,050	45	64
	0,100	32	33
	0,180	22	31

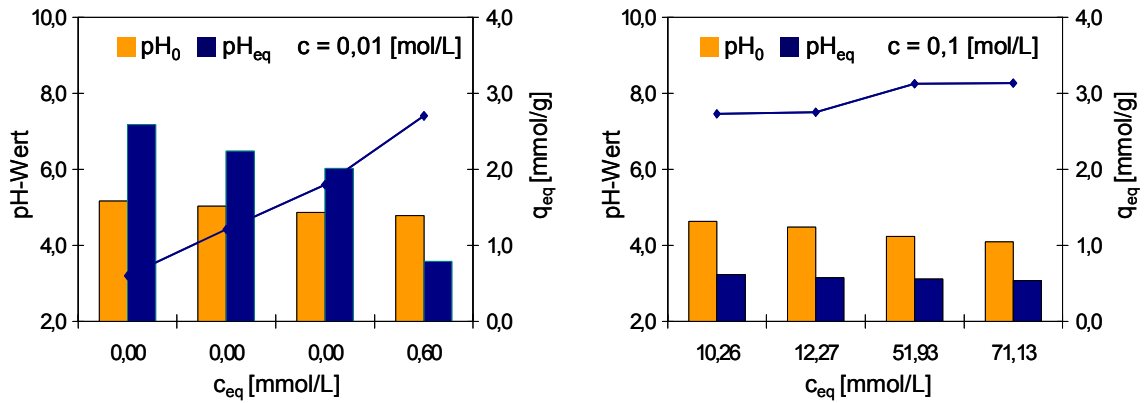


Abb. 4.6.16: pH-Abhängigkeit der Cu-Beladung, Probe TP 207

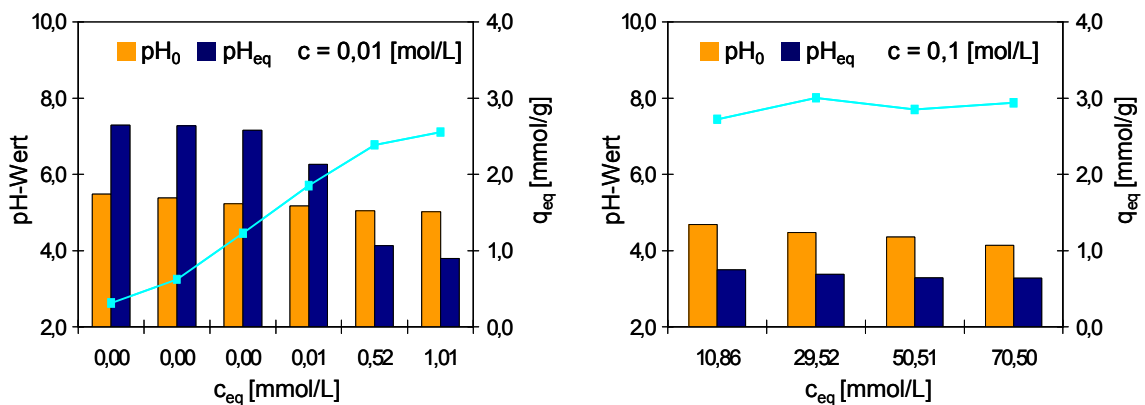


Abb. 4.6.17: pH-Abhängigkeit der Cu-Beladung, Probe 3

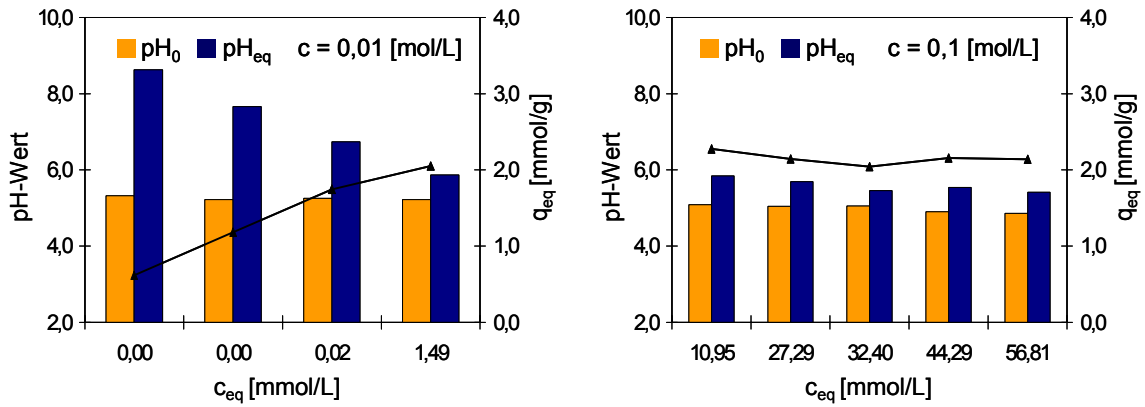


Abb. 4.6.18: pH-Abhängigkeit der Zn-Beladung, Probe 1

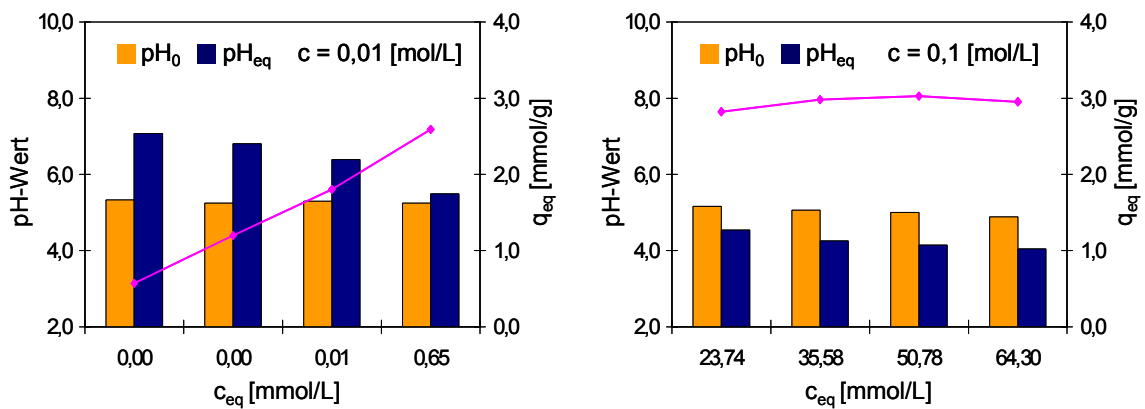


Abb. 4.6.19: pH-Abhängigkeit der Zn-Beladung, Probe 2

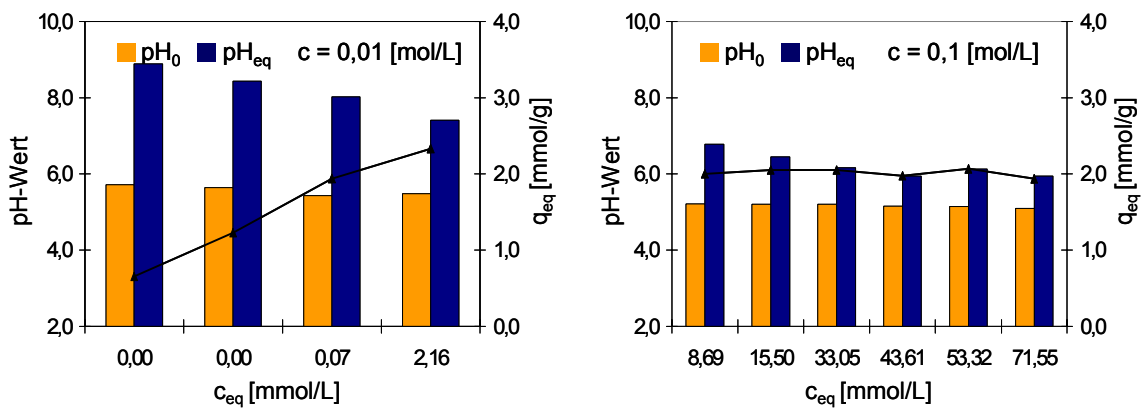


Abb. 4.6.20: pH-Abhängigkeit der Ni-Beladung, Probe 1

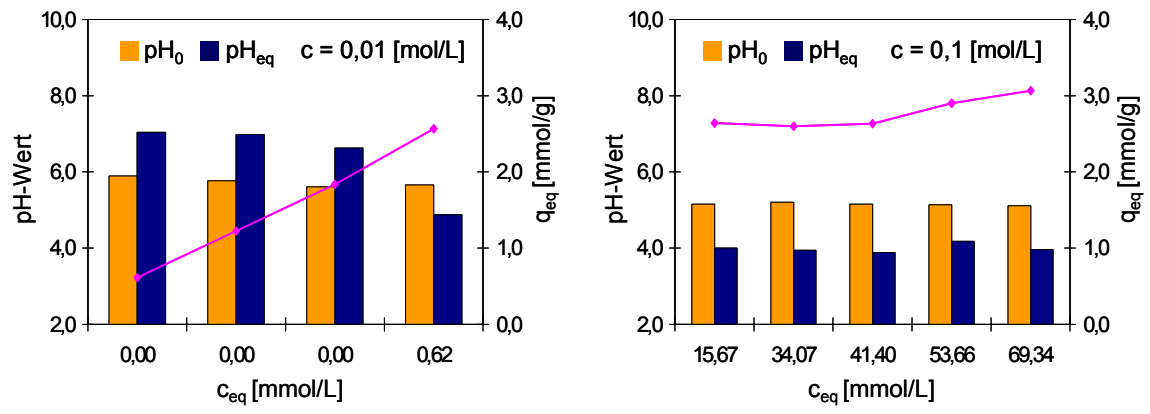


Abb. 4.6.21: pH-Abhängigkeit der Ni-Beladung, Probe 2

A 2 Matrix

Tab. 4.6.25: Qualität der Ausgangsbeladung

5 mL Ca-Form	V [mL] H-Form	TK _H [mol/L]	Sollwert Ca [mg abs.] (berechnet aus TK _H)	Ca-Gehalt Eluat [mg abs.]	Ca-Gehalt [% TK]
P 1	4,82	1,719	166,0	163,0	98,19
P 2	4,08	2,948	241,0	232,5	96,47
P 3	4,28	2,272	194,9	191,0	98,00
P 4	4,11	2,677	220,5	199,5	90,48
P 5	3,96	2,762	219,2	215,5	98,31
P 6	4,08	2,895	236,7	235,7	99,58
TP 207	4,19	2,630	225,5	219,8	97,47

Tab. 4.6.26: Umrechnung der als NaOH – Zahl ermittelten TK in mmol/g Probe - TS

5 mL Ca – Form	H – Form [mL]	5 mL = TS [g]	TK _H [mol/L]	TK [mmol/g]
H 1	4,82	1,616	1,719	5,127
H 2	4,08	1,632	2,948	7,370
H 3	4,28	1,653	2,272	5,883
H 4	4,11	1,606	2,677	6,851
H 5	3,96	1,557	2,762	7,025
H 6	4,08	1,699	2,895	6,952
H TP 207	4,19	1,653	2,685	6,806

Tab. 4.6.27: Strukturveränderungen während der Trocknung der Dinatriumform

Probemuster	Beobachtungen
1	Vorwiegend braune, glasige Cluster
2	Braune Cluster, weiße Perlen Verhältnis ca. 35/75
3	Vorwiegend braune Cluster, nur vereinzelt weiße Perlen
4	Mehr braune Cluster als weiße Perlen Verhältnis ca. 85/15
5	Verhältnis liegt zwischen Ionenaustauschern 2 und 4
6	Weniger weiße Perlen als Probe 2 mehr als Probe 4
TP 207	Homogene Teilchen

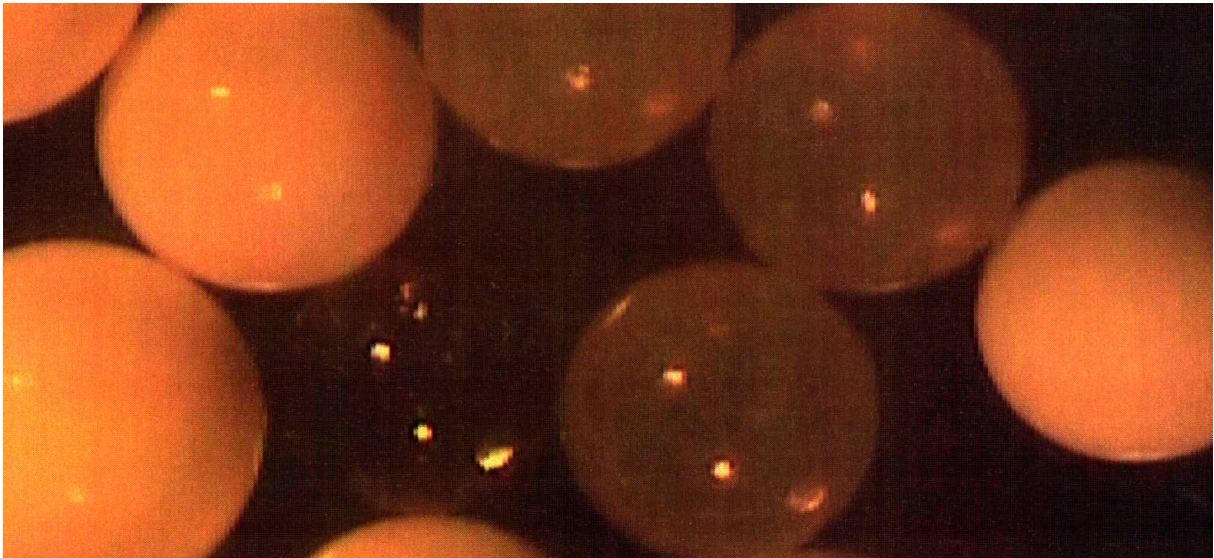


Abb. 4.6.22: Mikroskopische Aufnahme der Entmischung während der Trocknung

CHN- Elementaranalyse

Die Ermittlung des Gehaltes an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff erfolgte am CHN 1000 – Analysator der Firma LECO (CHN 1000/LECO/Michigan/USA). Die Analyse beruht auf dem Verbrennungsprinzip. Bei 1000°C erfolgte die Verbrennung im CHN-Automaten in einem Zinnbehälter unter Sauerstoffatmosphäre. Kohlenstoff wird dabei als CO₂ und Wasserstoff als H₂O in einer IR-Zelle detektiert. Stickstoff wird als N₂ mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektor bestimmt.

Bestimmung der Totalkapazität

Berechnungsbeispiel für TP 207:

$$\frac{(x \cdot 25 - V) - 3}{50} = TK [eq / L] \text{ berechnet auf die H-Form, z.B. } TK_H = 2,685 \text{ meq/mL}$$

$x = 8$ (Anzahl der 250 mL Fraktionen)

$V = 1 \text{ m HCl [mL]} = \text{Summe rüchtitrierte NaOH, z.B. } (0,1; 3,75; 14,1; 19,9; 24,8) = 62,65 \text{ mL}$

$25 = 250 \text{ mL} \times 0,1 \text{ m NaOH}$

$50 = \text{Probenvolumen [mL]}$

$3 = \text{Abzug für Restlauge im Austauscher}$

A 3 Säulenversuche

Waschwässer nach Säureelution

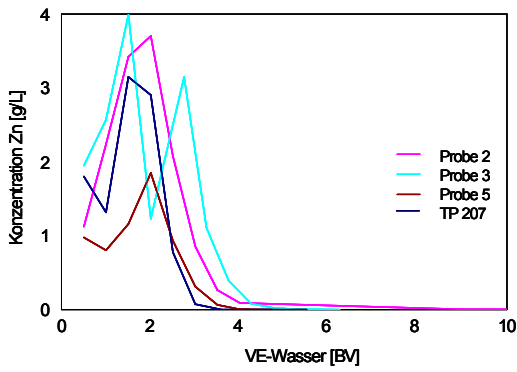


Abb. 4.6.23: Zn-Konzentration im Waschwasser

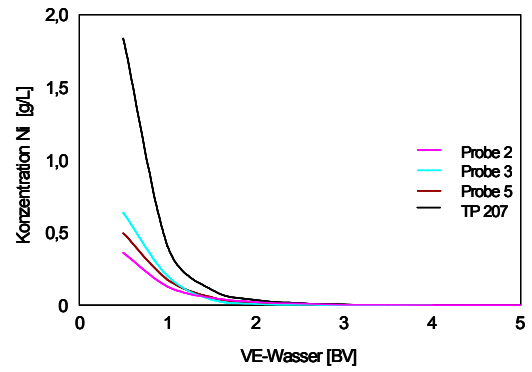


Abb. 4.6.24: Ni-Konzentration im Waschwasser

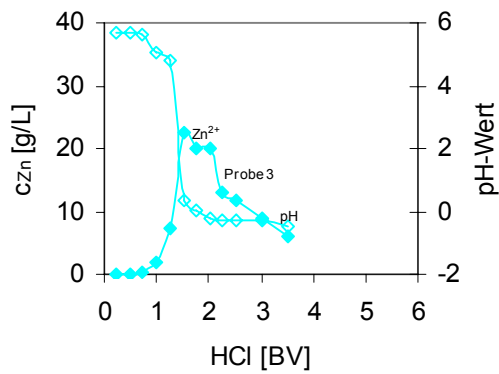


Abb. 4.6.25: Zn-Desorptionsverhalten in Abhängigkeit vom pH-Wert der Eluatfraktionen

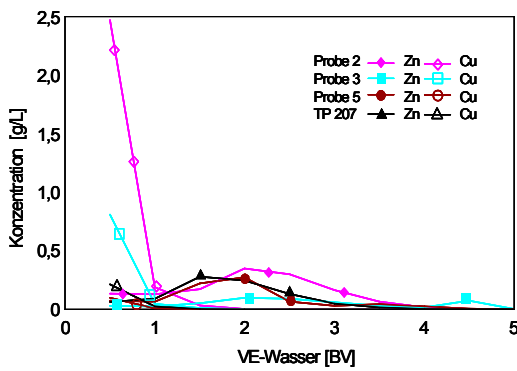
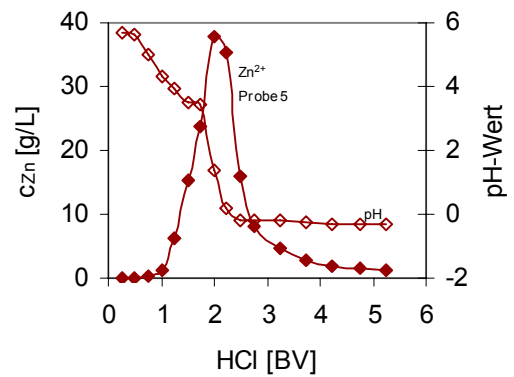


Abb. 4.6.26: Waschwässer nach Cu/Zn-Elution

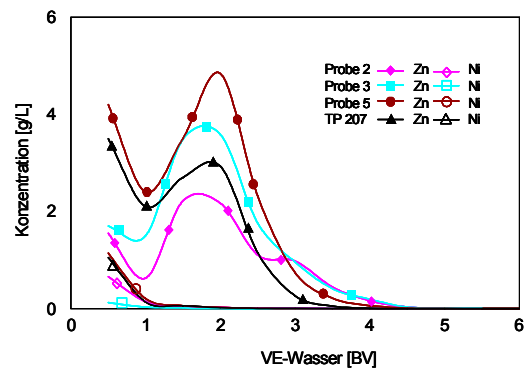


Abb. 4.6.27: Waschwässer nach Ni/Zn – Elution

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. habil. U. Schilde für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit, für seine stets freundliche Unterstützung und die vielen interessanten Diskussionen recht herzlich danken.

Bei der Bayer AG Leverkusen bedanke ich mich für die interessante Themenstellung und Bereitstellung der unterschiedlich substituierten Proben. Insbesondere gilt mein Dank Herrn B. Hees für die kritischen Anregungen und praxisnahen Diskussionen, Herrn K. Ide für die Erstellung der REM-Aufnahmen sowie Herrn M. Hammer für die Quecksilberporosimetrie- und Stickstoffsorptionsmessungen. Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Dr. R. Klipper für die Synthesearbeiten und fruchtbaren Diskussionen während der Auswertungsphase der Ergebnisse.

Mein Dank gilt Mechnikermeister Herrn A. Scheinemann für die technische Unterstützung während des Versuchsaufbaus und der Durchführungen der praktischen Arbeiten.

Frau Dipl.- Ing. (FH) V. Materne danke ich für ihr zuverlässiges Korrekturlesen und die menschliche Unterstützung.

Bei meinem Mann Volkmer bedanke ich mich herzlich für Geduld, Ansporn und moralischem Beistand während und gerade in der Endphase dieser Arbeit.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, die durch ihre Fürsorge und Unterstützung meine Ausbildung und somit diese Arbeit ermöglichten.

Eidstattliche Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Diese Arbeit wurde bisher an keiner anderen Hochschule eingereicht.

Potsdam, im Oktober 2006

Christina Niehus