



Untersuchungen zur Nutzvolumenkapazität von stark sauren Kationenaustauschern

Bachelorarbeit

**zur Erlangung des akademischen Grades
Bachelor of Engineering (B.Eng.)**

von: René Uttikal
geboren am 2. August 1988

Studiengang: Verfahrenstechnik

Gutachter: Prof. Dr. Klaus Lorenz
Prof. Dr. Lothar Martens

Köthen, 07.01. 2015

Inhalt

Abbildungsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	V
Abkürzungsverzeichnis	VI
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	2
2.1 Ionenaustauscher	2
2.2 Spezielle Verfahren und deren Wirkungsweise	4
2.2.1 Enthärtung	4
2.2.2 Entbasung	4
2.2.3 Entsäuerung	5
2.2.4 Entcarbonisierung	5
2.2.5 Vollentsalzung	5
2.2.6 CDI-Hochleistungsmodule	6
2.3 Einteilung der Ionenaustauscher in Gruppen	7
2.4 Herstellungsverfahren und Matrix	8
2.5 Verwendungsmöglichkeiten von Ionenaustauschern	15
2.5.1 Vermeidung von Abfall durch moderne Reaktionen	15
2.5.2 Aufbereitung von Abwässern	19
3 Austauschprinzipien und Ankergruppen	22
3.1 Massenwirkungsgesetz	22
3.2 Selektivität	22
3.3 Kinetik	22
3.4 Ankergruppen	23
4 Regeneration von Ionenaustauschern	25
5 Kapazität	30
5.1 Kapazitätseinflüsse	30
5.2 Kapazitätsbestimmung	39
6 Praktischer Teil	43
6.1 Versuchsbeschreibung	43
6.2 Verwendete Materialien	43
6.3 Geräte und Methodendurchführung	46
6.4 Beschreibung eines Versuchsdurchlaufes	48

7	Ergebnisse und Auswertung.....	50
7.1	Diagramme.....	50
7.2	Berechnung der nutzbaren Kapazität	56
7.3	Auswertung	58
8	Zusammenfassung.....	59
	Quellen.....	60

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Schnitt durch ein Harzkorn eines stark saurer Kationenaustauschers.....	8
Abbildung 2 Chemischer Ablauf in einem stark basischen Anionenaustauscher	9
Abbildung 3 Strukturen von Gel-, makroporen- und isoporen Ionenaustauschern	10
Abbildung 4 Chemischer Ablauf einer Polykondensation mit den Monomeren Phenol und Formaldehyd.....	11
Abbildung 5 Copolymerisation von Vinylbenzol (Styrol) und Divinylbenzol mit anschließender Sulfonierung	12
Abbildung 6 Chlormethylierung mit anschließender Aminierung von Polystyrol	13
Abbildung 7 Copolymerisation von Methacrylsäure und Divinylbenzol.....	14
Abbildung 8 Chelatbildender Kationenaustauscher bei der Kupfergewinnung	15
Abbildung 9 Veresterung mit Hilfe konzentrierter Schwefelsäure	16
Abbildung 10 Veresterung mit Hilfe eines Kationenaustauschers	17
Abbildung 11 Zitronensäureherstellung mit Hilfe von Schwefelsäure	17
Abbildung 12 Zitronensäureherstellung mit Hilfe eines Kationenaustauschers	18
Abbildung 13 Saure Katalyse von Stärke zu Glucose mit Hilfe eines Kationenaustauschers	19
Abbildung 14 Selektiver chelatbildender Kationenaustauscher für die Rückgewinnung von Cadmium	19
Abbildung 15 Rückgewinnung von Nickel aus galvanischen Bädern mit Hilfe von selektiven Kationenaustauschern	20
Abbildung 16 Rückgewinnung von Chrom aus galvanischen Bädern mit Hilfe von selektiven Anionenaustauschern	21
Abbildung 17 Rückgewinnung von Phenol aus Kokereiabwässern mit Hilfe von Anionenaustauschern	21
Abbildung 18 SST® Harz und herkömmliches Harz im Vergleich	29
Abbildung 19 Ideale theoretische Beladung eines Ionenaustauscherharzes.....	31
Abbildung 20 Fall 1: Betriebsdurchlauf eines vollständig regenerierten Harzbettes	32
Abbildung 21 Fall 2: Betriebsdurchlauf eines teilweise im Gegenstrom regenerierten Harzes	33
Abbildung 22 Fall 2: Betriebsdurchlauf eines teilweise im Gleichstrom regenerierten Harzes	33

Abbildung 23 Typischer Kurvenverlauf einer Ionenfluktuation in der Gegenstromregeneration (RFR) und der Gleichstromregeneration (CFR)	35
Abbildung 24 Betriebsführung mit niedriger Durchflussgeschwindigkeit und kurzer Austauschzone, sowie hoher Durchflussgeschwindigkeit und großer Austauschzone ..	36
Abbildung 25 Brüchiges Austauscherharz	38
Abbildung 26 Austauscherharz mit einheitlicher und uneinheitlicher Korngröße	38
Abbildung 27 Versuchsaufbau	46
Abbildung 28 realer Kurvenverlauf einer Durchbruchskurve.....	49
Abbildung 29 idealer Kurvenverlauf einer Durchbruchskurve	49
Abbildung 30 Diagramm vom Versuch Nr. 1.....	50
Abbildung 31 Diagramm vom Versuch Nr. 2.....	51
Abbildung 32 Diagramm vom Versuch Nr. 3.....	52
Abbildung 33 Diagramm vom Versuch Nr. 4.....	53
Abbildung 34 Diagramm vom Versuch Nr. 5.....	54
Abbildung 35 Diagramm vom Versuch Nr. 6.....	54
Abbildung 36 Diagramm vom Versuch Nr. 7.....	55
Abbildung 37 Diagramm vom Versuch Nr. 8.....	55
Abbildung 38 Diagramm vom Versuch Nr. 9.....	56

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Übersicht der Eigenschaften von Ionenaustauschern.....	7
Tabelle 2 Porengrößen im Vergleich	10
Tabelle 3 Übersicht über die gängigsten Kationenaustauscher.....	24
Tabelle 4 Übersicht über die gängigsten Anionenaustauscher.....	24
Tabelle 5 Umrechnungstabelle für Angaben der Wasserhärte	39
Tabelle 6 Übliche Kapazitätswerte von Ionenaustauschern	42
Tabelle 7: Zusammenfassung NVK der Versuche 1-9.....	57
Tabelle 8: Mittelwerte der NVK der Versuche 1-9.....	58

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
BV	Bettvolumina
CDI	Continuous De-Ionisation
CFR	Gleichstromregeneration
c_{LM}	Lösungsmittelkonzentration
c_x	Konzentration der Lösung
GVK	Gesamtvolumenkapazität
NVK	Nutzbare Volumenkapazität
NVK	Nutzvolumenkapazität
n_x	Stoffmenge, bezogen auf Harzvolumen
RFR	Gegenstromregeneration
SAC	stark saurer Kationenaustauscher
SBA	stark basischer Anionenaustauscher
t_D	Durchbruchzeit
V_H	Harzvolumen
WAC	schwach saurer Kationenaustauscher
WBA	schwach basischer Anionenaustauscher

1 Einleitung

Ionenaustausch zieht sich durch viele Wissenschafts- und Wirtschaftsanwendungen. Diese Technologie wird allgemein zur Entfernung von gelösten Ionen aus einer wässrigen Phase genutzt. Erst in den 1950er Jahren entwickelt, ist sie heute voll ausgereift [1]. Ihre Anwendung findet diese Technologie vor allem in der Wasseraufbereitung, Lebensmittel-, Chemie- und Pharmaindustrie. Die Demineralisierung von Wasser und die Wasserenthärtung sind vor allem in der Pharmaindustrie durch ihre hohen Wasserqualitätsansprüche von Bedeutung. Sogar für wertvolle Materialien, wie Uran und Plutonium, aus dem Abfall der nuklearen Industrie können Ionenaustauscher eingesetzt werden.

Die elektrostatische Sorption in das Ionenaustauschermaterial ist entscheidend. Die entfernten Ionen aus dem Austauscher, werden durch die gleiche Ionenanzahl der gleichen Ladung in der Lösung ersetzt. Der Ionenaustausch wird durch verschiedene Parameter beeinflusst. Ein wichtiger Parameter ist die Kapazität und somit die Nutzzeit des Austauscherharzes im Betrieb. Somit spiegelt die Kapazität die Wirtschaftlichkeit des Harzes wieder. Die Kapazität wird in Gesamtkapazität und nutzbare Kapazität unterschieden. Die Gesamtkapazität stellt die Gesamtzahl der austauschbaren Ionen dar. Die nutzbare Kapazität ist stets niedriger. Diese misst die Anzahl der Aktivgruppen, wo Ionenaustausch in der Sättigungsphase wirklich stattgefunden hat [2].

Diese Arbeit soll einen Überblick über das große Thema der Ionenaustauscher geben. Dabei wird erläutert, was Ionenaustauscher sind und wie sie funktionieren. Im experimentellen Teil wird die nutzbare Kapazität eines stark sauren Kationenaustauschers bestimmt.

2 Grundlagen

2.1 Ionenaustauscher

Ionen sind elektrisch geladene Atome oder Moleküle. Positiv geladene Atome oder Moleküle nennt man Kationen. Kationen besitzen weniger Elektronen und erlangen somit eine positive Ladung (Bsp.: H^+). Bei negativer Ladung, also bei zusätzlicher Elektronenaufnahme, nennt man die Atome oder Moleküle Anionen (Bsp.: Cl^-).

Durch den Besitz dieser Ladungen herrschen bei gleicher Ladung der Ionen abstoßende elektromagnetische Kräfte und bei gegensätzlicher Ladung anziehende elektromagnetische Kräfte. Genau diese Kraft wird genutzt, um Ionen untereinander austauschen zu können und so die vorliegenden Ionen je nach Belieben für einen Ionenaustauschvorgang zu separieren. Allerdings spielen auch andere Faktoren, wie die Größe des Ions, die molare Masse des Ions, oder aber auch die Wertigkeit (H^+ ; Mg^{2+}) eine Rolle. Ist ein Stoff zum Ionenaustausch befähigt, so kann man ihn als Ionenaustauscher bezeichnen.

Ionenaustauscher sind meist organische Feststoffe. Auf Grund ihrer chemischen Struktur enthalten sie bewegliche Ionen, die mit anderen Ionen gleicher Ladung ausgetauscht werden können. Solch ein Vorgang geschieht meist in Wasser, oder einem anderen wässrigen Medium, in dem der Ionenaustauscher praktisch unlöslich ist. Die meist kugelförmigen Gebilde werden synthetisch hergestellt. Dabei spielt die Polymerisation und die Polykondensation eine große Rolle. Übliche Korngrößen existieren zwischen 0,3 bis 1,2 mm. Meist aber als uniforme Kugeln mit ca. 0,65 mm Durchmesser. Je nach chemischer Struktur unterteilt man Ionenaustauscher in:

- starkbasische Anionenaustauscher
- schwachbasische Anionenaustauscher
- starksaure Kationenaustauscher
- schwachsaure Kationenaustauscher

Durch diese vier Grundtypen können viele verschiedene Einsatzgebiete abgedeckt werden, da jede chemische Struktur verschiedene Eigenschaften besitzt. Zusätzlich zu diesen vier Grundtypen müssen auch die amphoteren Ionenaustauscher, welche Anionen und Kationen gleichermaßen austauschen, genannt werden. Auf diese soll aber nicht weiter eingegangen werden [3].

Damit ein Austauschvorgang durchgeführt werden kann, sind vier Bedingungen zu erfüllen:

1. Existenz von zwei Phasen. Dabei kommen folgende Möglichkeiten vor:

- feste Phase-flüssige Phase (bedeutendste Rolle in großtechnischen Verfahren)

Bsp.: polymere Ionenaustauscherharze in einer Lösung

- zwei Flüssigkeiten, die untereinander nicht mischbar sind

Bsp.: saure Ester der Phosphorsäure zur Extraktion von Uransalzen [4]

- zwei Flüssigkeiten, die über eine Membran voneinander getrennt vorliegen, sodass durch die Semipermeabilität der Membran Ionen ausgetauscht werden können

Bsp.: Osmose-Trennverfahren

- die Einsatzmöglichkeiten von Mischkristallen, mit zwei festen Phasen, oder eines elektrischen Lichtbogens, mit fester und gasförmiger Phase, sind begrenzt und besitzen dadurch kaum Bedeutung

2. Es müssen mindestens vier Arten von Ionen vorliegen, wobei zwei eine positive Ladung und zwei eine negative Ladung tragen.

Bsp.: zwei Phasen, $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ und $\text{SO}_3^- \text{H}^+$

3. Es muss möglich sein, dass sich eine vorhandene Ionenart je Phase zwischen den Phasen frei austauschen lässt. Die andere Ionenart verbleibt dabei in ihrer Phase.

Bsp.: Na^+ und H^+ können sich frei austauschen, SO_3^- und Cl^- reagieren hingegen statisch und tauschen sich nicht untereinander aus. Man erhält demnach als Ergebnis $\text{Na}^+ \text{SO}_3^-$ und $\text{H}^+ \text{Cl}^-$

4. Trotz des freien Überganges muss verhindert werden, dass möglichst keine Rückvermischung stattfindet. Eine Rückvermischung ist unerwünscht und ineffizient [5].

2.2 Spezielle Verfahren und deren Wirkungsweise

2.2.1 Enthärtung

Um Wasser zu enthärten, müssen Calcium- und Magnesiumionen entfernt werden. Für den Enthärtungsvorgang werden starksaure Kationenaustauscher der Natriumionen-Form eingesetzt, um die Calcium- und Magnesiumionen mit Natriumionen auszutauschen. Trotz einer nun veränderten Ionenzusammensetzung im Wasser, ist der Gesamtsalzgehalt nahezu unverändert.

Mit einem Überschuss an Kochsalz kann der chemische Ablauf umgekehrt werden, wodurch der Ionenaustauscher regeneriert wird und man ihn wieder einsetzen kann. Enthärtetes Wasser wird gerne für Maschinen verwendet, um eine Verkalkung weitgehend zu verhindern [3].

2.2.2 Entbasung

Bei diesem Vorgang, der einen Teilschritt der Vollentsalzung darstellt, werden starksaure Kationenaustauscher in der Wasserstoffionenform verwendet. Im Produktwasser befinden sich also die ursprünglichen Anionen und die nun entsprechenden Kationen. Der Ionenaustauscher hat die Basenbildner, also Natrium-, Magnesium- und Calciumionen, gebunden und dafür seine Wasserstoffionen abgegeben. Die Wasserstoffionen können sich mit den im Wasser befindlichen Chlor-,

oder Sulfationen verbinden, wodurch Salzsäure, oder Schwefelsäure entsteht. Das entstandene Produktwasser ist stark sauer [3]!

2.2.3 Entsäuerung

Die Entsäuerung ist der letzte Teilschritt zur Vollentsalzung und bildet gleichzeitig das Gegenstück zur Entbasung. Hierbei werden Anionen mittels eines starkbasischen Anionenaustauschers entfernt und gegen Hydroxidionen ausgetauscht. Das entstehende Produktwasser ist stark basisch. Durchläuft ein Wasser erst die Entbasung und anschließend die Entsäuerung, so sind alle Kationen und Anionen im Wasser entfernt. Das Wasser ist vollentsalzt [3].

2.2.4 Entcarbonisierung

Ziel der Entcarbonisierung ist es, das Produktwasser von allen an Kohlensäure gebundenen Kationen zu entfernen, um ein weiches Wasser zu erhalten. Dafür werden schwachsaure Kationenaustauscher in der Wasserstoffionenform eingesetzt. Dabei werden die Wasserstoffionen mit den Natrium-, Magnesium- und Calciumionen im stöchiometrischen Verhältnis ausgetauscht. Da nun aus dem Hydrogencarbonat einmal Wasser und einmal Kohlensäure entsteht, wird das Wasser leicht sauer. Anwendung findet diese Form der Wasseraufbereitung vor allem in der Herstellung von entcarbonisiertem Wasser für Kühltürme. Zumal der Verbrauch an Chemikalien zum regenerieren nur leicht über dem theoretischen Bedarf liegt und die Regeneration somit relativ günstig ist [3].

2.2.5 Vollentsalzung

Befinden sich im Wasser weder Anionen, noch Kationen, so ist das Wasser vollentsalzt. Für die Wasservollentsalzung gibt es zwei geläufige Verfahren, zum einen die Vollentsalzung in Getrenntbetten und die Vollentsalzung in Mischbetten.

Bei Getrenntbetтанlagen werden Kationenaustauscherkolonnen eingesetzt, damit die Kationen aus dem zu behandelnden Wasser entfernt werden können. Im Anschluss wird eine Anionenaustauscherkolonne nachgeschaltet, um auch die Anionen entfernen zu können.

Eine weitere Technik ist die Vollentsalzung in der Mischbettfilteranlage. In diesem zylindrischen Behälter befinden sich ein Anionenaustauscher mit niedriger spezifischer Dichte und darunter ein Kationenaustauscher mit höherer spezifischer Dichte. Um das

Vermischen beider Austauscher untereinander zu verhindern, besitzen manche Anlagen eine inerte Trennschicht. Wird das Mischbett regeneriert, so geschieht dies meist über eine mittig angebrachte Drainage, über welche die Säure und Lauge zugeführt wird. Bei Kleinanlagen, wie sie im Labor und in Arztpraxen Verwendung finden, werden die Behälter mit dem Ionenaustauschermaterial zentral bei einer Firma regeneriert und zurück zum Kunden gebracht. Gewöhnlich befindet sich ein Volumenteil Kationenaustauscher in der Wasserstoffionenform und 1,5 bis 2 Volumenteile starkbasischer Anionenaustauscher in der Hydroxidionenform im Mischbettfilter. Beide Ionenaustauscher müssen dafür in Mischbettqualität vorliegen, damit sie ohne Probleme zusammen regeneriert werden können.

So werden mit frisch regenerierten Ionenaustauschern Leitfähigkeiten von bis zu 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ bei 25 °C erreicht.

Damit die Regenerierintervalle vergrößert werden können, haben sich Revers-Osmose-Anlagen bewährt, die eine Grobentsalzung des Wassers vornehmen. Der Mischbettfilter wird dadurch weniger beansprucht und die Standzeiten verlängern sich deutlich [3].

2.2.6 CDI-Hochleistungsmodule

Die Wasseraufbereitung durch kontinuierliche elektrochemische Entionisierung (engl. **C**ontinuous **D**e-**I**onisation) verbindet die Technologie der Elektrodialyse und der Ionenaustauschertechnologie. Die Mischbetten befinden sich dabei zwischen anionen- und kationenpermeablen Membranen. Neben den Membranen befindet sich je eine Kathode und eine Elektrode. Im Eintritt, dem Abschnitt der höchsten Salzkonzentration, erfolgt der Ionentransport hauptsächlich über die sehr gut leitende Harzoberfläche hin zu den Elektroden.

Im unteren Bereich geringer Salzkonzentration, hilft die Hydrolyse des Wassers dabei, dass sich der Ionenaustauscher, durch die entstehenden Hydronium- und Hydroxidionen, selber regenerieren kann. Der elektrische Widerstand des Harzbettes gibt Auskunft darüber, wie leistungsfähig die Entsalzung stattfindet. Früher war der elektrische Widerstand noch recht hoch, da die Korngröße der Ionenaustauscherharze unterschiedlich war. Mittlerweile werden monodisperse Harze mit einheitlichem Korndurchmesser verwendet, wodurch sich der Widerstand merklich senken lässt.

Der Nachteil bei diesem Membrantrennverfahren ist, dass möglichst durch Enthärter oder Umkehr-Osmose-Anlagen vorentsalzt werden muss. Doch so ist man in der Lage einen Entsalzungsgrad von 98% zu erreichen. Das entspricht einer Leitfähigkeit von in etwa 1000 μS [3].

2.3 Einteilung der Ionenaustauscher in Gruppen

Die Einteilung der Ionenaustauscher erfolgt in schwachsaure und starksaure Kationenaustauscher, sowie in schwachbasische und starkbasische Anionenaustauscher. Während starksaure Kationenaustauscher und starkbasische Anionenaustauscher alle Kationen bzw. Anionen austauschen können, sind die schwachsauren und schwachbasischen in ihren Möglichkeiten begrenzt. Die Grundlegenden Eigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengefasst [3] [6].

Tabelle 1 Übersicht der Eigenschaften von Ionenaustauschern

	schwachsaure Kationenaustauscher	starksaure Kationenaustauscher	schwachbasische Anionenaustauscher	starkbasische Anionenaustauscher
pH-Bereich	5-14	0-14	0-9	0-14
Wirkung	reagieren nur mit einem Teil, der im Wasser gelösten Salze	sind befähigt alle Inhaltsstoffe im Wasser zu entfernen	reagieren nur mit einem Teil, der im Wasser gelösten Salze	sind befähigt alle Inhaltsstoffe im Wasser zu entfernen
Reaktion	bilden mit Hydrogencarbonationen (im Rohwasser) HCO_3^- freie Kohlensäure unter gleichzeitigem Kationenaustausch	spalten Salze in korresp. Säuren, diese reagieren mit den im Wasser gelösten Salzen im Sinne eines Ionenaustauschers	bindet nur freie Mineralsäuren	spalten Salze in korresp. Säuren, diese reagieren mit den im Wasser gelösten Salzen im Sinne eines Ionenaustauschers
vollständige Regeneration	Überschuss von 5-20%	Überschuss von ca. 400%	Überschuss von 5-20%	Überschuss von ca. 400%
übliche Festionen	Carbonsäuregruppe R-COO^-	Sulfonsäuregruppe R-SO_3^-	primäre Ammoniumverbindung R-NH_3^+ sekundäre Ammoniumverbindung $\text{R-NH}_2\text{R}^+$ tertiäre Ammoniumverbindung R-NHR_2^+	quarternäre Ammoniumgruppe R-NR_3^+

2.4 Herstellungsverfahren und Matrix

Es gibt viele Arten von Ionenaustauschern, die alle unterschiedlich aufgebaut sind. Dabei liegt der Unterschied in der Struktur bzw. in der Matrix der Harze. Die feste Struktur muss stets wasserdurchlässig, aber auch wasserunlöslich sein. Für Kationenaustauscher werden am häufigsten Sulfonsäuregruppen, also $\text{R-SO}_3^- \text{H}^+$, an die Struktur angebracht. Bei Anionenaustauschern werden am häufigsten quaternäre Ammoniumgruppen, also $\text{R-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{OH}^-$, verwendet.

In der nachfolgenden Abbildung 1 wird der Vorgang an einem Kationenaustauscher mit Sulfonsäuregruppen beschrieben, welcher sich in einer wässrigen NaCl-Lösung befindet. Ist der Ionenaustauscher neu bzw. regeneriert, befinden sich H^+ -Ionen in der Nähe der am Kationenaustauschergerüst fixierten R-SO_3^- Sulfonsäuregruppen. Dieses H^+ -Ion kann nun mit einem sich in der Lösung befindlichen Na^+ -Ion ausgetauscht werden. Da beide die gleiche Ladung besitzen, bleibt die Elektroneutralität bewahrt. Auf diese Art und Weise werden alle H^+ -Ionen äquivalent mit den Na^+ -Ionen ausgetauscht. Befindet sich kein H^+ -Ion mehr im Kationenaustauscher, oder aber kein Na^+ -Ion mehr in der Lösung, kommt der Vorgang zum Erliegen. Die in der Lösung befindlichen Cl^- -Ionen werden nicht ausgetauscht. Die fest gebundene Sulfonsäuregruppe stößt das Cl^- -Ion, auf Grund der gleichen Ladung, ab, wodurch es in der Lösung verbleibt.

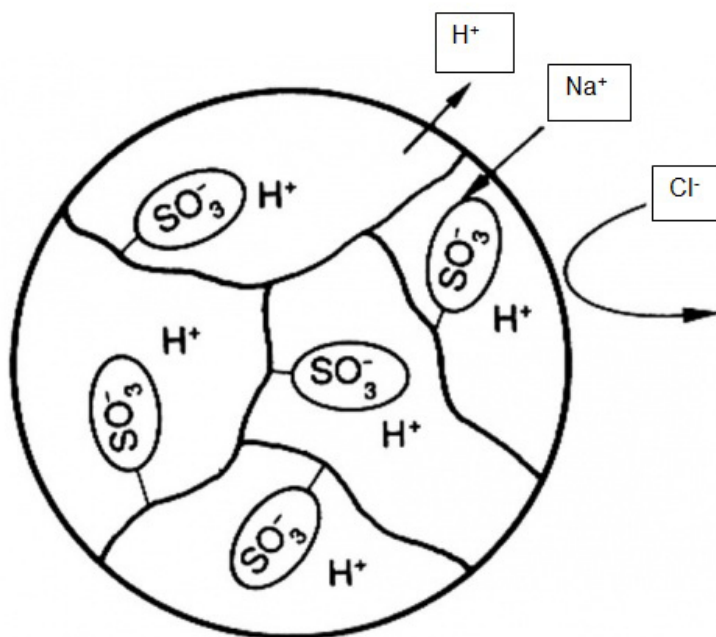


Abbildung 1 Schnitt durch ein Harzkorn eines stark sauren Kationenaustauschers

Ähnlich läuft es beim Anionenaustauscher mit quaternären Ammoniumgruppen ab. Hier werden die Anionen aus der wässrigen Lösung mit den OH⁻-Hydroxidionen, welche sich in der Nähe der am Austauscher fixierten quaternären Ammoniumgruppen befinden, ausgetauscht. Als Beispiel soll ebenfalls eine NaCl-Lösung dienen, in der sich der Anionenaustauscher befindet. Wie in der Abbildung 2 zu sehen ist, tauschen die OH⁻-Ionen und die Cl⁻-Ionen des Natriumchlorides ihre Plätze. Am Ende, also wenn entweder alle OH⁻ oder aber alle Cl⁻-Ionen ausgetauscht sind, kommt der Vorgang vollständig zum Erliegen. Die NaCl-Lösung liegt nun als sehr basische NaOH-Lösung vor. Die Na⁺-Ionen verbleiben auf Grund der positiven Ladung der quaternären Ammoniumgruppen vollständig in der Lösung, da sich die gleichen Ladungen gegenseitig abstoßen.

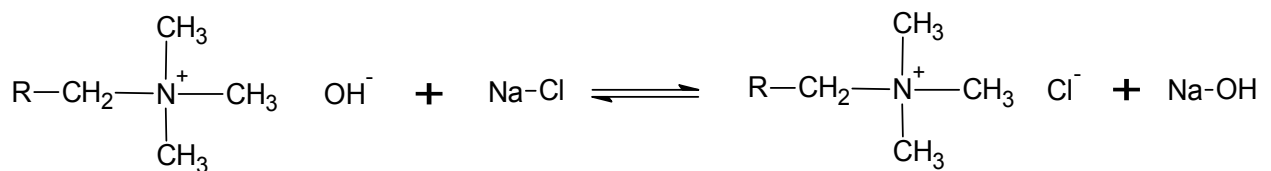


Abbildung 2 Chemischer Ablauf in einem stark basischen Anionenaustauscher

Anzumerken ist dabei noch, dass die Austauschvorgänge keinesfalls an der Oberfläche des Ionenaustauschers stattfinden, sondern im Inneren. Moderne Gelaustauscher quellen in wässriger Lösung auf und besitzen selber alle Eigenschaften einer hoch konzentrierten wässrigen Lösung. Gelaustauscher können aus bis zu 50% Wasser bestehen. Die Grenzschicht zur Lösung bildet die Hülle des Ionenaustauschers. Die auszutauschenden Ionen können frei in diese Grenzschicht eindringen, oder sie verlassen. Vorhandene Gegenionen verbleiben fest fixiert an der Austauscherstruktur.

Grundlegend gibt es drei verschiedene Matrixstrukturen, welche die Ionenaustauscher in makroporöse-, isopore- und Gelaustauscher unterteilen. Gelaustauscher besitzen die größte Bedeutung in der Industrie, dennoch soll in den folgenden zwei Abschnitten kurz auf die makroporösen- und isoporen Ionenaustauscher eingegangen werden.

Makroporöse Ionenaustauscher besitzen auf Grund ihrer Herstellungsart eine höhere Porosität, wodurch die Poren und Kanäle größer als bei Gelaustauschern sind. So können auch große organische Moleküle, wie etwa Proteine, in die Poren gelangen.

Außerdem kann ihnen eine ausgezeichnete chemische und mechanische Stabilität zugeschrieben werden. Zur Verdeutlichung der Porengröße dient der nachstehende Vergleich in Tabelle 2 [3]:

Tabelle 2 Porengrößen im Vergleich

Austauschertyp	Porengröße [nm]
mikroporöse (gelförmige) Polymerisationsharze	0,5 – 1,5
mikroporöse (gelförmige) Kondensationsharze	0,7 – 2,0
Aktivkohle (zum Vergleich)	2,0 – 5,0
makroporöse Polymerisationsharze	> 10

Isopore Ionenaustauscher besitzen eine sehr gleichmäßige Struktur. In diese Struktur können keine größeren Moleküle eindringen, wodurch dieser Austauscher wenig verschmutzt. Zudem besitzt er eine sehr hohe Kapazität, kann sehr effizient regeneriert werden und ist im Preis-Leistungsverhältnis besser als ein makroporöser Austauscher.

Gelionenaustauscher besitzen Poren die groß genug sind, damit sich die anorganischen Ionen von Salzen in ihnen frei bewegen können. Große organische Moleküle würden hingegen die Poren verstopfen [7]. Zum Vergleich aller drei Strukturen dient die folgende Abbildung 3.

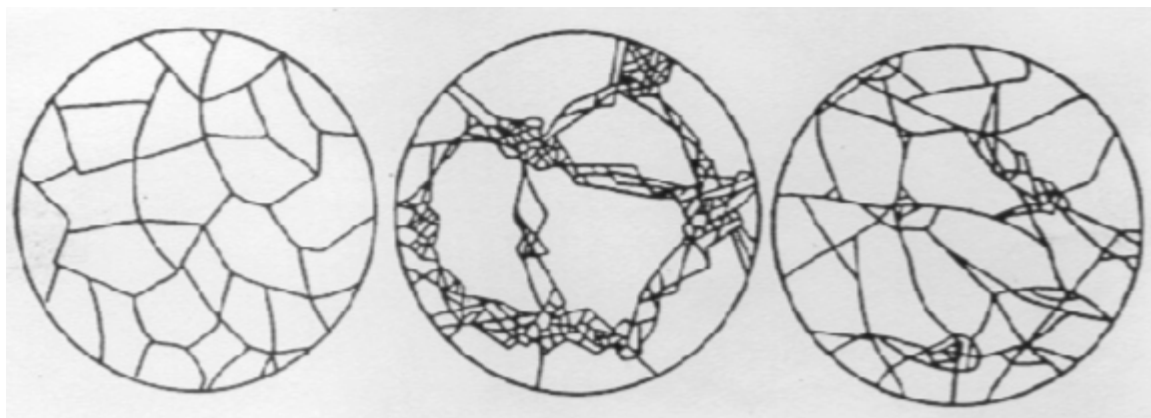


Abbildung 3 Strukturen von Gel-, makroporen- und isoporen Ionenaustauschern

Die Struktur ist abhängig von der gewählten Herstellungsform. Zum Beispiel werden Kationenaustauscher heute durch die Copolymerisation von Styrol (Vinylbenzol) und Divinylbenzol hergestellt.

Bei der Polymerisation entstehen aus Monomeren größere Polymere. Dazu werden beispielsweise die Doppelbindungen des Styrols durch freie Radikale aufgespalten, wodurch sich die Monomere aneinander binden können. Aus vielen Monomeren entsteht ein Polymere, in diesem Fall ist es das Polystyrol. Sind keine Styrol-Monomere mehr vorhanden, kommt die Reaktion zum Erliegen. Bei einer Copolymerisation werden mindestens zwei verschiedene Monomere miteinander polymerisiert.

Eine weitere Möglichkeit stellt die Polykondensation dar. Hier verbinden sich zwei Moleküle durch die Abspaltung eines kleineren Moleküls miteinander. Meistens ist dieses kleinere Molekül Wasser. Abbildung 4 dient als Beispielreaktion.

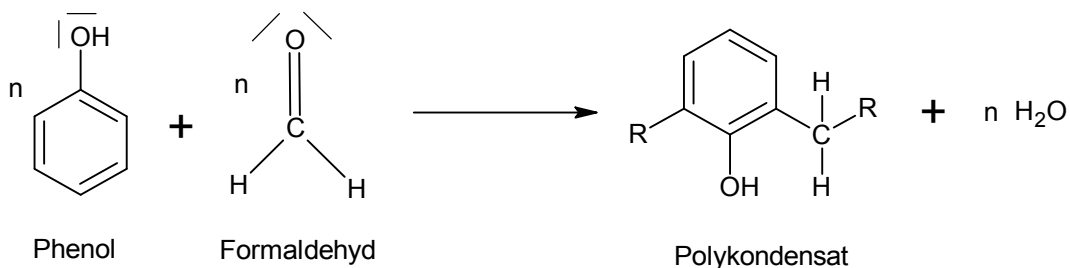
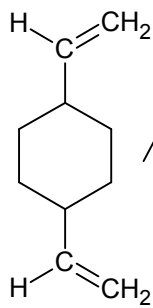
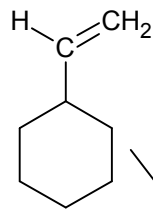


Abbildung 4 Chemischer Ablauf einer Polykondensation mit den Monomeren Phenol und Formaldehyd

Nach dem Schritt der Sulfonierung am Kationenaustauscherharz, also der Anlagerung von Sulfonsäuregruppen, entsteht ein wasserunlösliches Harz. Wird das flüssige Copolymere in Wasser dispergiert, erhält man kleine Kügelchen in definierter Größe. Der Vorgang ist in Abbildung 5 nach zu verfolgen. Dabei reagiert das oben abgebildete Styrol mit dem unten abgebildeten Divinylbenzol unter Einwirkung von Wärme und einem Katalysator. Die Sulfonierung schließt sich an.

Styrol bzw.
Vinylbenzol



Divinylbenzol

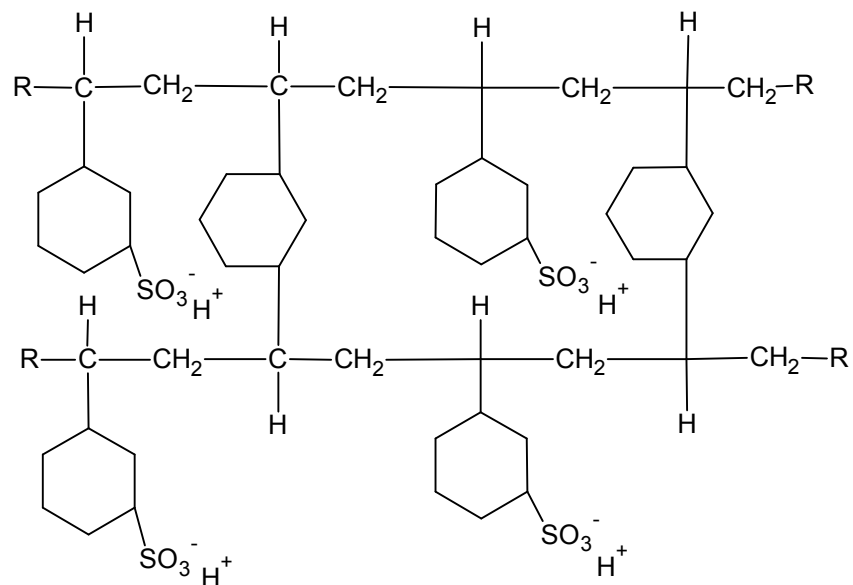


Abbildung 5 Copolymerisation von Vinylbenzol (Styrol) und Divinylbenzol mit anschließender Sulfonierung

Dank der starken Unlöslichkeit in Wasser, können stark saure Kationenaustauscher nahezu uneingeschränkt lange eingesetzt werden. So sind teils immer noch 50 Jahre alte Austauscher in Gebrauch.

Kationenaustauscher besitzen untereinander oft ähnliche Eigenschaften, trotz der Produktion bei verschiedenen Herstellern. Bei Anionenaustauschern auf Polystyrolbasis trifft dies nicht immer zu. Anionenaustauscherharze werden vorzüglich über Chlormethylierung und anschließender Aminierung von Kohlenwasserstoffketten hergestellt. Nachzuverfolgen in Abbildung 6. Die bereits erwähnten quaternären Ammoniumgruppen erhält man, in dem man bei der Aminierung tertiäre Amine einsetzt. Es entsteht eine Ammoniumgruppe mit hoher Basenstärke. Diese entspricht der Basenstärke von Kalilauge. Besonders häufig wird zur Aminierung das Trimethylamin verwendet, um stark basische Harze herzustellen. Möchte man mittel- oder schwachbasische Anionenaustauscherharze herstellen, verwendet man dementsprechend sekundäre oder primäre Aminogruppen. Durch die vielen zur Verfügung stehenden Amine, sind die Eigenschaften und die Charakteristika der mittel-

und schwachbasischen Anionenaustauscherharze verschiedener Hersteller sehr unterschiedlich.

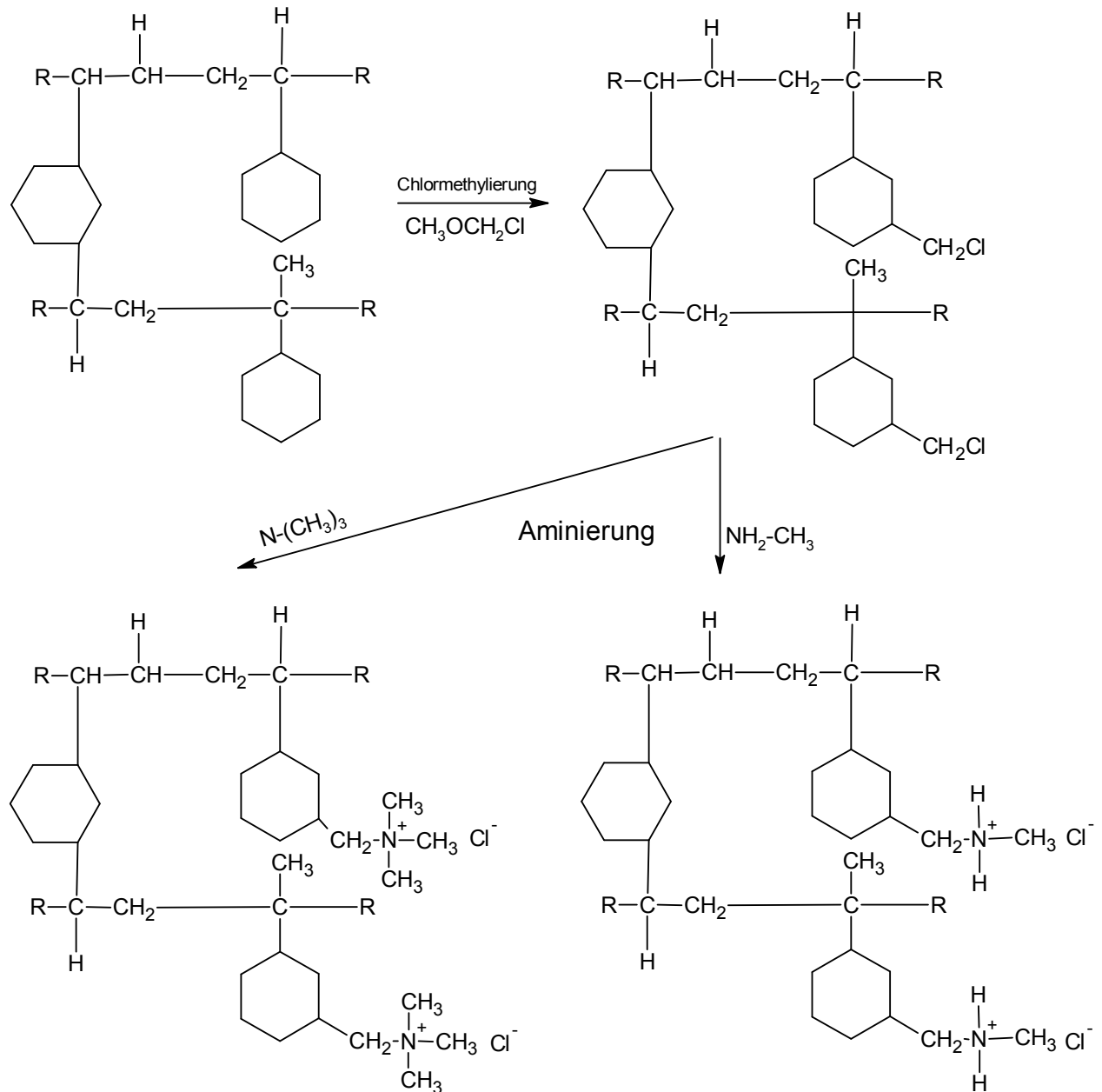
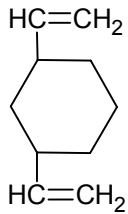
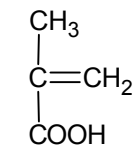


Abbildung 6 Chlormethylierung mit anschließender Aminierung von Polystyrol

Neben den stark- und schwachbasischen Anionenaustauschern, sowie den stark sauren Kationenaustauschern existiert noch ein weiterer Typ. Der vierte Typ ist der schwachsaure Kationenaustauscher, welcher Carboxylsäuregruppen an der festen Austauscherstruktur besitzt. Die Abbildung 7 zeigt den Vorgang der Copolymerisation von Methacrylsäure und Divinylbenzol.

Methacrylsäure



Divinylbenzol

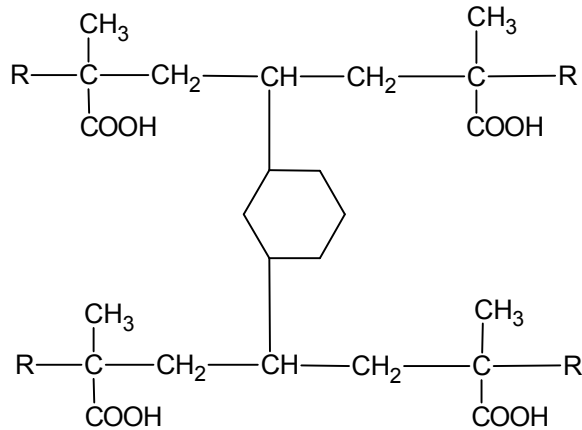


Abbildung 7 Copolymerisation von Methacrylsäure und Divinylbenzol

Bei jedem Ionenaustauscherharz hängt die Komplexität der Strukturen stark vom eingesetzten Anteil an Divinylbenzol ab. So ist es der Vernetzung des Divinylbenzols zu verdanken, dass sich die Ionenaustauscher nicht in wässrigen Lösungen auflösen, sondern stabil bleiben. Außerdem steht der Divinyl-Vernetzungsgrad im engen Zusammenhang mit dem Wassergehalt und dem Grad der Quellung des Harzes. Bei einem Vernetzungsgrad von 1% enthält das Harz 90-95% Wasser. Es ist dadurch sehr weich und besitzt in etwa die Konsistenz von Gelatine. Für den Einsatz in Produktionsanlagen ist es dadurch nicht geeignet. Geeigneter ist es in dieser Form für den Laboreinsatz, welcher weniger anspruchsvoll in Bezug auf die physikalische Beständigkeit ist. Das Harz kann natürlich unter Volumenverlust getrocknet werden. Gibt man das trockene Harz in eine wässrige Lösung, quillt es erneut auf und die Ionen werden hydratisiert.

Steigt der Vernetzungsgrad an, so nimmt gleichzeitig der Wassergehalt ab. Ideal für industrielle Zwecke ist ein Vernetzungsgrad von 8%, wobei der Wassergehalt noch ca. 50% beträgt. Durch den hohen Vernetzungsgrad ist das Harz härter und strapazierfähiger. Erhöht man den Vernetzungsgrad immer weiter, wird das Harz zunehmend spröder. Außerdem nimmt durch den sinkenden Wassergehalt die Austauschfähigkeit immer weiter ab [5].

2.5 Verwendungsmöglichkeiten von Ionenaustauschern

2.5.1 Vermeidung von Abfall durch moderne Reaktionen

Extraktion von Kupfer aus Kupfererz

Zur Gewinnung von Kupfer aus Kupfererzen werden moderne Ionenaustauscher, die so genannten chelatbildenden Ionenaustauscher, eingesetzt.

Die üblichen Kat- und Anionenaustauscher sind zwar in ihrer Wirkung hochspezifisch, was die Ladung der zu trennenden Teilchen betrifft, allerdings sind sie nicht selektiv. Sie können also keine speziell gewünschte Ionengruppe austauschen, sondern tauschen alle Ionen mit entsprechender positiver oder negativer Ladung aus, egal welche Wertigkeit vorliegt. Die Lösung liegt in chelatbildenden Ionenaustauschern (griech. chéle = Schere). Sie sind in der Lage, mit Hilfe ihrer Ankergruppen, ganz bestimmte Ionen zu komplexieren. Zum besseren Verständnis dient die folgende beispielhafte Abbildung 8:

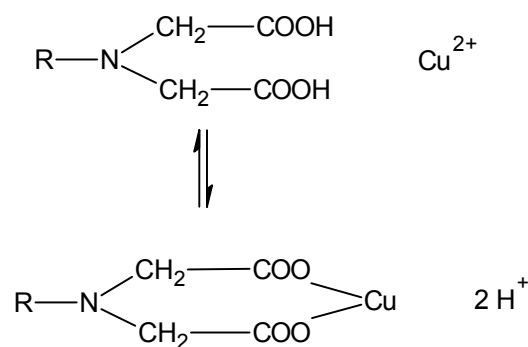


Abbildung 8 Chelatbildender Kationenaustauscher bei der Kupfergewinnung

Beim Prozess wird zunächst das Kupfererz mit Schwefelsäure behandelt. In die Lösung gibt man den chelatbildenden Ionenaustauscher, welcher die Kupferionen bindet und seine Protonen abgibt. Die Schwefelsäure kann also beim nächsten Durchlauf wiederverwendet werden. Der mit Kupfer beladene Ionenaustauscher wird mit einer hochkonzentrierten Schwefelsäure behandelt, wobei die Kupferionen in Lösung gehen. Anschließend kann das Kupfer durch eine nachgeschaltete Elektrolyse gewonnen

werden. Die hochkonzentrierte Schwefelsäure kann hier ebenfalls wiederverwendet werden.

Es entstehen, anders als beim klassischen Verfahren, keine umweltschädlichen Abgase mehr, wie etwa Schwefeldioxid. Auch lohnt sich nun die Behandlung von Erzen mit deutlich geringerem Metallanteil, als es bisher der Fall war [8].

Veresterung mit Hilfe von Kationenaustauschern

Aus der Reaktion von Alkoholen und Carbonsäuren entstehen Ester. Ester sind der Ausgangsstoff für viele Produkte, z.B. für Aromastoffe in der Lebensmitteltechnik, Lösungsmittel, Kunststoffe u.v.m. Außerdem kann durch Umesterung Biodiesel hergestellt werden [9].

Bei der Ester-Reaktion wird konzentrierte Schwefelsäure als Katalysator eingesetzt. Das sich bei der Reaktion bildende Ester wird kontinuierlich über eine Destillation abgeführt. Dazu muss es flüchtiger sein, als das ebenfalls entstehende Wasser.

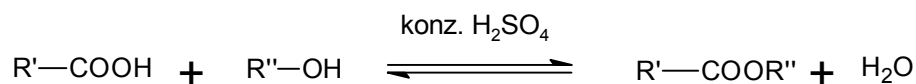


Abbildung 9 Veresterung mit Hilfe konzentrierter Schwefelsäure

Als Abfall bleibt die verdünnte Säure übrig. Oft ist diese mit organischen Stoffen belastet. Da die Protonen der Schwefelsäure dazu dienen, das Wasserstoffion vom COOH abzutrennen, kann genau so gut ein saurer Kationenaustauscher verwendet werden, welcher ebenfalls dazu fähig ist, Protonen über eine Sulfonsäuregruppe abzugeben. Der Einsatz der umweltschädlichen Schwefelsäure kann somit vermieden werden.

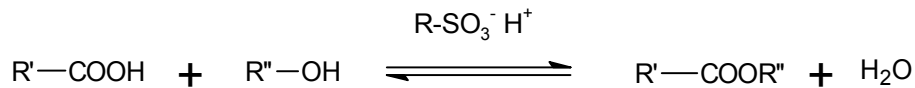


Abbildung 10 Veresterung mit Hilfe eines Kationenaustauschers

Der Ionenaustauscher kann durch Regeneration immer wieder verwendet werden. Zur Verringerung der anfallenden Wassermenge kann ein Molekularsieb verwendet werden. Auch ist es möglich das Wasser vom Ester mittels Abscheider zu trennen bzw. zu destillieren[10].

Herstellung von Zitronensäure ohne Gips als Abfallstoff

Sehr lange Zeit ist die Herstellung von Zitronensäure nur mit Hilfe von unreifen Zitronen oder geeigneten Zitrusfrüchten möglich gewesen. Der filtrierte Saft wird dabei alkalisch eingestellt und mit Calciumchlorid versetzt. Durch den Prozess entsteht ein wasserlöslicher Komplex, welcher beim anschließenden Erhitzen mit einem Überschuss an Calcium-Ionen Tricalciumcitrat bildet. Für den weiteren Prozess ist es notwendig, Schwefelsäure und das Tricalciumcitrat miteinander zu mischen, wobei Calciumsulfat (Gips) als Nebenprodukt ausfällt. Das Calciumsulfat wird herausgefiltert und fällt als Abfallstoff an. Nach dem Filtrieren bleibt die Zitronensäure zurück und kann durch Trocknung auskristallisiert werden.

Die Reaktion, bei welcher die Schwefelsäure hinzugefügt wird, entspricht beispielhaft folgender Abbildung 11: (ZS = Zitronensäure-Komplex)

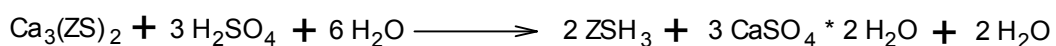


Abbildung 11 Zitronensäureherstellung mit Hilfe von Schwefelsäure

Besser ist es, an Stelle der Schwefelsäure, einen sauren Kationenaustauscher einzusetzen. Dadurch wird das Calciumcitrat durch Protonenabgabe des Austauschers

direkt in Zitronensäure umgewandelt. Die Calcium-Ionen und die noch in der Lösung vorhandenen Chlor-Ionen verbinden sich zu Calciumchlorid.

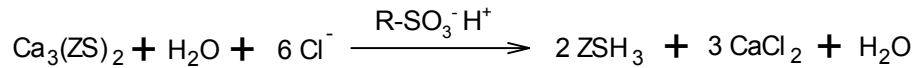


Abbildung 12 Zitronensäureherstellung mit Hilfe eines Kationenaustauschers

Das Calciumchlorid ist umweltneutral und kann im Winter als Streusalz verwendet werden. Andere Nebenprodukte fallen nicht an und der saure Kationenaustauscher kann bei Bedarf mit Salzsäure regeneriert werden [11].

In China und den USA wird Zitronensäure auch durch Fermentation mit transgenen Varianten des *Aspergillus Niger*-Stammes (auch schwarzer Gießkannenschimmel genannt) hergestellt. Der Einsatz dieser Stämme ist in Europa verboten. Zumal die Gefahr von Mykotoxinen (Schimmelpilzgifte) im Nahrungsmittel bestehen kann [12].

Herstellung von Glucose mit Hilfe von Ionenaustauschern

Glucose wird in der Lebensmittelindustrie als Zusatzstoff vieler Süßwaren benutzt. Außerdem verhindert es im Speiseeis die Ausbildung von Eis- und Laktosekristallen. In gefrorenem Fisch und Huhn dient es als Antioxidans.

Die Herstellung von Glucose bzw. von Glucosesirup geschieht durch die Hydrolyse von Stärke. Man kann die Stärke enzymatisch umwandeln, oder durch saure Katalyse. Bei der sauren Katalyse wird die Stärke einige Zeit in verdünnter Phosphor- oder Schwefelsäure gekocht. Da aber für die Katalyse nur die Protonen benötigt werden, kann auch hier ein saurer Kationenaustauscher eingesetzt werden.

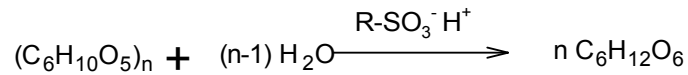


Abbildung 13 Saure Katalyse von Stärke zu Glucose mit Hilfe eines Kationenaustauschers

Der Polysaccharid $(C_6H_{10}O_5)_n$ besteht aus mehreren tausend Glucosebausteinen. Diese reagieren mit Wasser und der katalytisch wirkenden Säure bzw. deren Protonen zu einzelnen Glucosemolekülen. Dieser Ablauf ist sehr vereinfacht in Abbildung 13 zu sehen [13].

2.5.2 Aufbereitung von Abwässern

Cadmiumrückgewinnung

Dieses Metall ist relativ selten und deswegen auch sehr teuer. Benötigt wird es unter anderem als Farbstoff, Korrosionsschutz, Katalysator, Legierung, sowie in der Kern- und Elektrotechnik. Cadmium findet außerdem Anwendung in der Behandlung von Werkstücken in Elektrolytbädern. Bei der Rückgewinnung des Metalls aus Elektrolytbädern, kann man auf chelatbildende Ionenaustauscher zurückgreifen, da diese sehr selektiv wirken können.

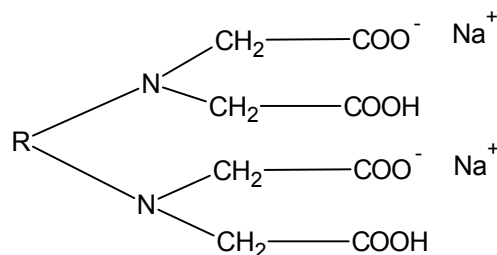


Abbildung 14 Selektiver chelatbildender Kationenaustauscher für die Rückgewinnung von Cadmium

Eingesetzt wird der saure Kationenaustauscher in der Mononatrium-Form. Das bedeutet, dass nur jede zweite Carboxylgruppe mit Natrium-Ionen besetzt ist (siehe Abbildung 14). Durch den komplexierenden Austauscher ist das Cadmium nun in ihm gebunden [14] [15].

Rückgewinnung von Nickel aus galvanischen Bädern

Für verschiedene Metalle kann Nickel als Überzug und somit als Korrosionsschutz dienen. Vernickelt wird dabei in Galvanisierbecken. Im Spülwasser sind noch hohe Gehalte an Nickelsalz zu finden, weswegen sich eine Rückgewinnung wirtschaftlich lohnt. Zumal Nickel relativ teuer ist. Bei der Rückgewinnung helfen Carboxylgruppen am Kationenaustauscher, die als Ankergruppen dienen.

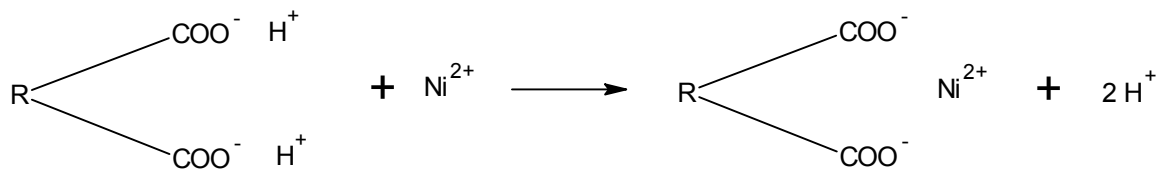


Abbildung 15 Rückgewinnung von Nickel aus galvanischen Bädern mit Hilfe von selektiven Kationenaustauschern

Wie in Abbildung 15 zu erkennen ist, bilden die Ankergruppen mit dem Nickel einen Komplex aus, wobei die zwei H^+ -Ionen verdrängt werden. Carboxyl-Ankergruppen weisen eine hohe Selektivität gegenüber Nickel-Ionen auf und sind deswegen sehr gut geeignet, für diesen Prozess. Der überbleibende Restgehalt an Nickel im Spülwasser ist sehr gering ($<0,001 \text{ g/L}$), im Regenerat ist er dafür umso größer ($10\text{-}12 \text{ g/l}$) [16].

Rückgewinnung von Chrom aus galvanischen Bädern

Metalle, die in galvanischen Bädern verchromt werden, erhalten eine schön glänzende Korrosionsschicht, die zudem sehr robust ist. Die Metalle kommen dazu in eine Chromsäurelösung aus einer schwachen Schwefellösung aus Natriumdichromat oder Chrom(VI)-Verbindungen. Chrom(VI)-Verbindungen sind starke Oxidationsmittel und auch starke Umweltgifte. Zur Schonung der Umwelt und aus wirtschaftlichen Gründen lohnt es sich, das Chrom aus den anfallenden Spüllösungen wiederzugewinnen. Dazu nutzt man Anionenaustauscher, um die Chromat-Ionen in der Harzstruktur zu binden. Verdeutlicht wird dies in Abbildung 16 [17].

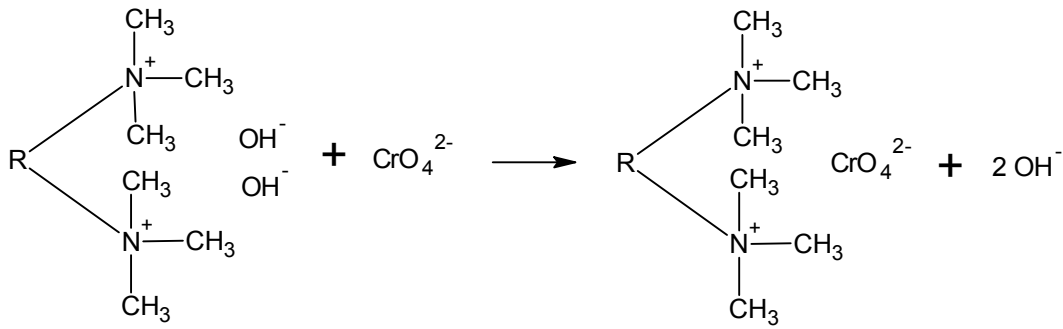


Abbildung 16 Rückgewinnung von Chrom aus galvanischen Bädern mit Hilfe von selektiven Anionenaustauschern

Rückgewinnung von Phenol aus Kokereiabwässern

Durch die Verkokung von einer Tonne Steinkohle fallen unter anderem ca. 150 kg Wasser an, in welchem Phenol und seine Derivate enthalten sind. Durch Extraktion mit organischen Lösemitteln lässt sich das Phenol gut vom Wasser abtrennen. Wird die phenolhaltige organische Phase vom Wasser abgetrennt, verbleibt im Wasser dennoch ein nicht unerheblicher Teil des Phenols, welcher durch zusätzliche Schritte entfernt werden muss. Phenol ist ein sehr starkes Umweltgift und kann schon in geringen Konzentrationen das Ökosystem beeinflussen. Da es außerdem ein wichtiger Grundstoff für die Kunststoffindustrie ist, lohnt es sich auch aus wirtschaftlicher Sicht das Phenol zurückzugewinnen.

Für die restlose Entfernung werden schwach basische Anionenaustauscher verwendet. Die aktive Gruppe, die aus einem primären Amin besteht, bindet das Phenol als Phenolat. Im Beispiel der Abbildung 17 besitzt das primäre Amin zwei CH_3 -Gruppen. Es können aber auch andere Reste angehängt sein.

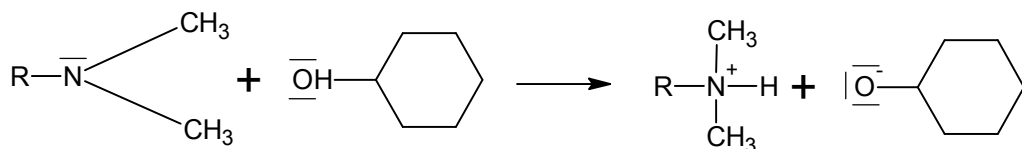


Abbildung 17 Rückgewinnung von Phenol aus Kokereiabwässern mit Hilfe von Anionenaustauschern

Zusätzlich wirken Adsorptionsvorgänge, so kann das Phenol auch an unpolare Adsorberharze gebunden werden. Durch Zugabe einer Base wird das Harz regeneriert und der Vorgang rückgängig gemacht [18].

3 Austauschprinzipien und Ankergruppen

3.1 Massenwirkungsgesetz

Das Prinzip des Ionenaustausches beinhaltet, dass die Ionen immer äquivalent gegeneinander ausgetauscht werden. Wandert also ein Kation zur einen Seite, so wandert ein Anion zur anderen Seite, das verlangt die Elektroneutralitätsbeziehung. Sind alle Ionen ausgetauscht, gibt es keine Triebkraft mehr, es herrscht ein Gleichgewicht. Das Gleichgewicht wird dabei vom Massenwirkungsgesetz bestimmt [5].

3.2 Selektivität

Die Selektivität beschreibt die Bevorzugung, also die Affinität, eines Austauschers gegenüber einer Ionensorte. Ionen werden also verschieden leicht durch einen Austauscher aufgenommen. Dabei hängt die Selektivität unter anderem von den folgenden Punkten ab [6] [4]:

- Wertigkeit der Ionen
- Ionenradius und Atommasse
- Größe der hydratisierten Ionen
- Lösungskonzentrationen
- Vernetzungsgrad des Austauschers
- Polarisierbarkeit der Ionen

3.3 Kinetik

Prinzipiell wird die Austauschgeschwindigkeit durch zwei bestimmende Effekte beeinflusst, der Filmdiffusion (äußerer Stofftransport) und der Korndiffusion (innerer Stofftransport):

a) Filmdiffusion

Die Filmdiffusion ist abhängig von den Parametern

- äußere Oberfläche des Harzkorns
- Filmdicke
- Diffusionskoeffizient der Ionen

b) Korndiffusion

Maßgeblich für die Geschwindigkeit der Korndiffusion sind die Parameter

- Korndurchmesser
- Vernetzungsgrad des Harzes
- Korndiffusionskoeffizient der Ionen

Die Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen im Harzkorn ist durch die offene Matrix der Harze so groß, dass die Geschwindigkeit für einen Ionenaustausch vornehmlich filmkontrolliert ist. Durch die verminderte Geschwindigkeit bei der Filmdiffusion bilden sich im Festbett unscharfe Beladungsfrenen aus, da Ionen am Harzkorn vorbei transportiert werden und erst in tieferen Schichten ausgetauscht werden. Bei der Regeneration hingegen wird die Korndiffusion geschwindigkeitsbestimmend da sich die Austauschgeschwindigkeit auf Grund der hohen Konzentrationsgradienten stark erhöht. erhöht [6] .

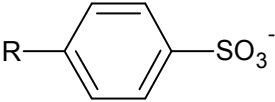
3.4 Ankergruppen

Als Ankergruppen werden funktionelle Gruppen bezeichnet, welche fest an der Struktur der Ionenaustauscher fixiert sind. Je nach Ankergruppe, ergeben sich verschiedene chemische Wirkungsweisen. Durch seine Basizität oder Acidität erhält der Ionenaustauscher seine ganz eigene Charakteristik.

In nachfolgender Tabelle werden die gängigsten Ankergruppen von Kationen- und Anionenaustauschern aufgelistet, sowie deren Gegenion und speziellen Austauschertyp:

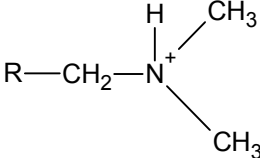
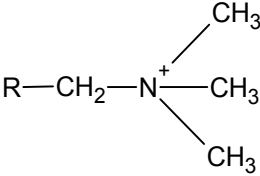
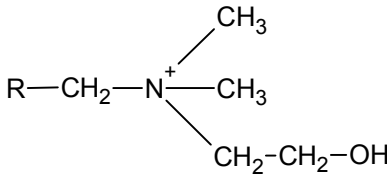
Kationenaustauscher

Tabelle 3 Übersicht über die gängigsten Kationenaustauscher

Ankergruppe	Gegenion	Austauschertyp
aromatische Sulfonsäuregruppe 	H^+ Na^+	stark sauer neutral
Carboxylgruppe $\text{R}-\text{COO}^-$	H^+	schwach sauer
Sulfonsäuregruppe $\text{R}-\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$	H^+	stark sauer
Hydroxylgruppe $\text{R}-\text{O}^-$	H^+	schwach sauer

Anionenaustauscher

Tabelle 4 Übersicht über die gängigsten Anionenaustauscher

Ankergruppe	Gegenion	Austauschertyp
tertiäre Aminogruppe 	Cl^-	neutral
quartäre Aminogruppe 	OH^-	stark basisch
quartäre Aminogruppe 	OH^-	stark basisch

4 Regeneration von Ionenaustauschern

Der Vorgang des Ionenaustausches ist grundsätzlich reversibel. Laut dem chemischen Gleichgewicht findet zwar stets gleichzeitig eine Hin- und Rückreaktion statt, aber überwiegt dabei die Hinreaktion, da sich die Ionen „freiwillig“ austauschen.

Der Austausch funktioniert, da die Ionen mit großer Affinität zum Harz, die Ionen mit kleinerer Affinität zum Harz verdrängen. Umgangssprachlich werden also die „schwächeren“ Ionen von den „stärkeren“ Ionen aus dem Harz verdrängt. Zur Umkehrung dieses Prozesses, also zur Regeneration des Harzes, wird ein Überschuss an „schwächeren“ Ionen verwendet. Denn nach dem Prinzip von Le Chatelier verdrängen viele „schwächere“ Ionen, also der besagte Überschuss, die „stärkeren“ Ionen. Nach der Regeneration von Harzen besitzen diese keinesfalls die ursprüngliche Kapazität von neuen Harzen, obwohl dies grundsätzlich möglich ist. Eine vollständige Regeneration ist in der Praxis auf Grund der überdurchschnittlich großen Mengen an Regenerationsflüssigkeit extrem unwirtschaftlich und außerdem umweltschädigend. Stattdessen wird mit einer Menge regeneriert, bei welcher der optimalste und somit wirtschaftlichste Regenerationsgrad erreicht wird. So muss die niedrigere Austauschkapazität gegenüber neuen Harzen bei der Auslegung von Ionenaustauscherapparaten berücksichtigt werden [20].

Die meisten Ionenaustauscher werden in Säulen betrieben und dabei ist der Betrieb grundsätzlich diskontinuierlich. Nach dem Betriebsdurchlauf kommt die Sättigungsphase in der der Ionenaustauscher erschöpft ist. Der Ionenaustauscher muss regeneriert werden, um ihn danach wieder verwenden zu können. Dabei werden grundsätzlich zwei Methoden verwendet. Die Gleichstromregeneration und die Gegenstromregeneration.

Gleichstromtechnik

Bei der Gleichstromregeneration fließt das Regenerationmittel genau wie die Lösung von oben nach unten durch die Säule. Dabei tritt eine nicht vollständige Regeneration auf, das heißt stark saure und stark basische Ionenaustauscher werden nicht völlig in die H^+ und OH^- - Form überführt. Da die Regenerationsflüssigkeit von oben nach unten durch die Säule fließt, wird in den oberen Bereichen eine bessere Regeneration erreicht

als in den unteren Bereichen der Säule. Die unteren Schichten bleiben vermehrt mit Fremdionen verunreinigt. Ein Einsatz von größeren Mengen Regenerationflüssigkeit ist wie genannt unwirtschaftlich.

Gegenstromtechnik

Im dem Fall der Regeneration hat man zwei Möglichkeiten. Der Betriebsablauf erfolgt von unten nach oben und die Regeneration von oben nach unten. Diese Methode wird Schwebbett genannt. Oder der Betriebsablauf erfolgt von oben nach unten und die Regeneration von unten nach oben. In dem Fall muss die Regenerationsflüssigkeit die beladenen Ionen nicht durch das ganze Harzbett verdrängen. Das bietet zwei Vorteile. Erstens, das aufbereitete Wasser hat eine viel höhere Qualität als mit Gleichstrom, da der Ionenschlupf viel geringer ist und es wird zweitens viel weniger Regenerationsflüssigkeit verbraucht.

Der allgemeine Regenerationsvorgang einer Ionenaustauschersäule sieht wie folgt aus. Rückspülen des Harzbettes (nur bei Gleichstromregeneration) um Schwebstoffe zu entfernen und das Bett zu lockern. Einführung des in geeigneter Wasserqualität gelösten Regeneriermittels. Die Lösung wird bei niedriger Durchflussgeschwindigkeit eingeführt. Verdrängen des Regeneriermittels mit dem Verdünnungswasser, bei gleicher Durchflussgeschwindigkeit. Auswaschen des Ionenaustauscherbetts bei Betriebsgeschwindigkeit, bis die erwartete Produktwasserqualität erreicht wird.

Dies gilt für die meisten Ionenaustauschverfahren, wie Enthärtung, Nitratentfernung, Entkarbonisierung usw. Bei Vollentsalzung wird die Kationenaustauschkolonne erst mit Säure regeneriert, dann die Anionenaustauschkolonne mit Natronlauge. Beide können auch gleichzeitig regeneriert werden. Bei der Regeneration eines Mischbettes werden mehr Stufen benötigt.

Mischbettregeneration

1. Rückspülen des Harzbettes um den Kationenaustauscher vom Anionenaustauscher hydraulisch zu trennen.
2. Das Bett absetzen lassen.
3. Wahlweise: das Wasser in der Kolonne bis auf die Bettoberfläche herunterlassen.
4. Eingabe der mit entsalztem Wasser verdünnten Natronlauge.

5. Verdrängen der Lauge mit dem Verdünnungswasser.
6. Eingabe der mit entsalztem Wasser verdünnten Säure.
7. Verdrängen der Säure mit dem Verdünnungswasser.
8. Herablassen des Wassers bis auf die Bettoberfläche.
9. Die Ionenaustauscher mit reiner Luft oder Stickstoff mischen.
10. Die Kolonne langsam wieder mit Wasser füllen.
11. Auswaschen mit Rohwasser bei Betriebsgeschwindigkeit bis die gewünschte Reinwasserqualität erreicht wird.

Grundsätzlich werden schwachsaure Kationenaustauscher mit schwachen Säuren, wie etwa Kohlensäure, regeneriert. Bei stark sauren Kationenaustauschern werden starke Säuren, vorzugsweise Salz- und Schwefelsäure, eingesetzt. Diese Säuren sind günstig und gut verfügbar. Das gleiche gilt für die stark basischen Anionenaustauscher, bei denen Natronlauge Verwendung findet. Für schwach basische Anionenaustauscher genügt der Einsatz von einfachem Hydrogencarbonat.

Regenerationsmitteltypen

- Natriumchlorid (NaCl) wird für die Regeneration stark saurer Kationenaustauscher bei dem Enthärtungsverfahren, und für die Regeneration stark basischer Anionenaustauscher bei Nitratentfernung, sowie bei der Entfärbung von Zuckerlösungen und bei der Entfernung von organischen Stoffen aus Wasser.
- Bei Enthärtung kann auch Kaliumchlorid (KCl) eingesetzt werden, z.B. wenn Natriumionen in der aufbereiteten Lösung unerwünscht sind.
- In einigen Kondensatreinigungsverfahren bei hoher Temperatur wird gelegentlich Ammoniumchlorid (NH₄Cl) eingesetzt.
- Bei Nitratentfernung können auch andere Chemikalien, welche Chloridionen liefern, eingesetzt werden, z.B. Salzsäure (HCl).
- Bei der Entkationisierung - der ersten Stufe einer Vollentsalzung - müssen die stark sauren Kationenaustauscher mit einer starken Säure regeneriert werden. Sie meistgebrauchten Säuren sind Salzsäure und Schwefelsäure.
 - Salzsäure (HCl) ist sehr wirksam und verursacht keine Fällungen im Ionenaustauscherbett.

- Schwefelsäure (H₂SO₄) ist manchmal billiger und auch leichter zu lagern und zu behandeln, aber weniger wirksam als Salzsäure: die erreichte nutzbare Kapazität ist kleiner. Zusätzlich muss die Säurekonzentration mit großer Vorsicht eingestellt werden, damit kein Calciumsulfat ausfällt (siehe weiter unten). Wenn CaSO₄ ausgefallen ist, ist es sehr schwer aus dem Ionenaustauscherbett zu entfernen.
- Salpetersäure (HNO₃) kann im Prinzip auch eingesetzt werden, aber wird nicht empfohlen, da sie exothermische Reaktionen verursachen kann. Explosionen wurden in gewissen Fällen auch beobachtet, so dass Salpetersäure als gefährlich betrachtet werden muss.
- Bei Entkarbonisierung empfiehlt es sich, den schwach sauren Austauscher mit Salzsäure (HCl) zu regenerieren. Beim Einsatz von Schwefelsäure muss die Konzentration unterhalb 0,8 % eingehalten werden, damit kein Calciumsulfat ausfällt. Andere, schwächere Säuren können im Prinzip zur Regeneration schwach sauren Kationenaustauschern auch gebraucht werden, darunter Essigsäure (CH₃COOH) oder Zitronensäure, eine Verbindung mit drei —COOH Gruppen: (CH₂COOH-C(OH)COOH-CH₂COOH = C₆H₈O₇). Die 3-dimensionale Formel der Zitronensäure habe ich für Sie dargestellt.
- Stark basische Anionenaustauscher werden immer mit Natronlauge (NaOH) regeneriert. Kalilauge (KOH) ist im Prinzip auch einsetzbar, aber gewöhnlich teurer.
- Schwach basische Anionenaustauscher werden üblicherweise auch mit Natronlauge regeneriert, aber andere, schwächere Basen sind auch brauchbar, z.B.:
 - Ammoniak (NH₃)
 - Natriumcarbonat (Na₂CO₃)
 - Kalkmilch (Calcium Hydroxid, Ca(OH)₂) in Wasser aufgeschlemmt

Übliche Regenerationsmittelkonzentrationen sind für Natriumchlorid ca. 10%, für HCl ca. 5%, für NaOH ca. 4% und für H₂SO₄ zwischen 0,7 und 6%.

Mit einer neuen Technologie bei der Herstellung von Ionenaustauscherharzen ist es möglich, die Menge an benötigter Regenerierchemikalie zu verringern und gleichzeitig die Austauschgeschwindigkeit zu erhöhen. Ein weiterer Effekt ist die Verringerung der Fluktuation von Ionen im Normal- oder Regenerierbetrieb. Möglich wird dies, in dem der

Harzkern bei der Herstellung umfunktioniert wird. Dadurch nimmt der Kern nicht an den Austauschvorgängen teil und ist somit als „inert“ zu bezeichnen. Dadurch erhält die „Inert Kern Technologie“ (englisch: Shallow Shell Technology) auch ihren Namen, welche unter der Bezeichnung SST® erhältlich ist. Die Vorteile sollen durch die Abbildung 18 verdeutlicht werden.

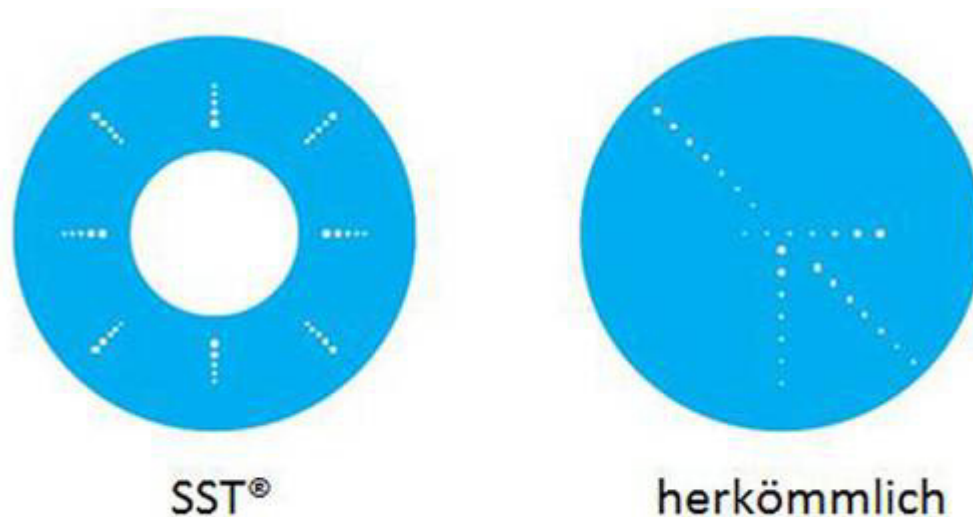


Abbildung 18 SST® Harz und herkömmliches Harz im Vergleich

Deutlich zu erkennen sind die verkürzten Diffusionswege, die von den Ionen zurückgelegt werden müssen. Durch Verkürzung der Wege erreicht man eine höhere Austauschgeschwindigkeit, da die Ionen nicht durch das gesamte Korn hindurch diffundieren können. Eine höhere Austauschgeschwindigkeit bedeutet auch eine schnellere Regeneration des Harzes und somit eine schnellere Wiederinbetriebnahme der Austauscheranlage. Ein weiterer Vorteil ist die geringere Ionenfluktuation, welche ebenfalls durch die hohe Austauschgeschwindigkeit positiv beeinflusst wird.

Ein Nachteil ist die geringere Kapazität dieser Technologie. Im Umkehrschluss muss demnach die Anlage größer ausgelegt werden, um die geringere Kapazität ausgleichen zu können [21].

5 Kapazität

5.1 Kapazitätseinflüsse

Beim Betreiben einer Ionenaustauscheranlage, nimmt das Austauscherharz kontinuierlich Ionen aus der aufzubereitenden wässrigen Lösung auf. Allmählich beginnt sich das Harz zu sättigen, da immer weniger Ionen zum Austausch zur Verfügung stehen. Ist die Sättigungsphase überschritten, muss der Austauscher regeneriert werden. Die Kapazität des Austauschers ist also ein Maß dafür, wie viele Ionen ausgetauscht werden. Bei dem Begriff „Kapazität“ ist unbedingt zwischen zwei verschiedenen Definitionen zu unterscheiden.

Zum einen ist das die Totalkapazität. Die Totalkapazität ist eine theoretische Kapazität, die mathematisch mittels der gewählten funktionellen Gruppen, errechnet werden kann. Sie stellt die maximale Anzahl an funktionellen Gruppen dar, an denen ein Ionenaustausch stattfinden kann.

Zum anderen ist das die nutzbare Kapazität, auch nutzbare Volumenkapazität (kurz NVK) genannt. Diese Kapazität spiegelt die Anzahl der funktionellen Gruppen wieder, an denen Ionen während eines Betriebsdurchlaufes ausgetauscht worden sind. Die NVK ist auch ein Wert, welcher die Summe aller ausgetauschten elektrischen Ladungen widerspiegelt. Dabei sei zu unterscheiden zwischen der Zahl der ausgetauschten Ladungen und der Zahl der ausgetauschten Ionen. Diese Zahlen können auf Grund der verschiedenen Wertigkeiten von Ionen (z.B.: Na^+ ; Ca^{2+}) voneinander abweichen.

Als Einheit der Kapazität schreibt man allgemein val/L bzw. eq/L , also Äquivalente pro Liter Harz. Wobei die Valenz (spätlateinisch: *valentia*; „Stärke“, „Kraft“) natürlich in Zusammenhang mit der Wertigkeit der Ionen steht.

Ein wichtiger Punkt zur Beurteilung der Kapazität ist der Verlauf der Austauschfront in der Harzschüttung. Im theoretischen Idealfall beginnt man, wie in Abbildung 19 zu sehen ist, mit einem vollständig regenerierten Harz.

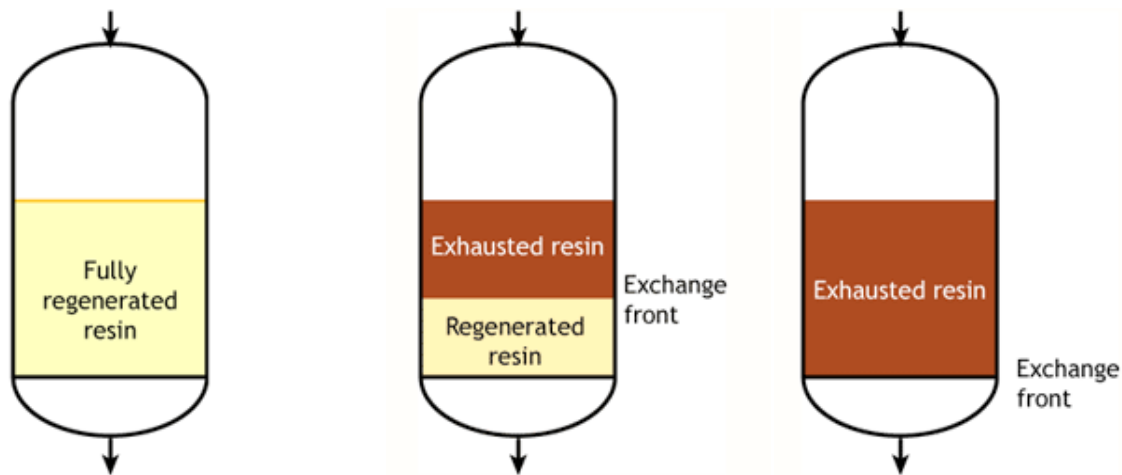


Abbildung 19 Ideale theoretische Beladung eines Ionenaustauscherharzes

Strömt die zu behandelnde Lösung von oben in den Behälter, so wandert die Austauschfront geradlinig nach unten. Das bedeutet, dass mit jedem Vorrücken der Austauschfront eine sofortige Sättigung des Harzes stattfindet und das völlig ohne Fluktuation. Jedes auszutauschende Ion wird unmittelbar ausgetauscht! Weiter noch, ist die Strömung durch das Harz hindurch eine ideale Pfropfenströmung, bis das Harz keine Ionen mehr auszutauschen vermag. Für diesen Idealfall, sind die ausgetauschten Ladungen gleich der Totalkapazität.

Nun ist es aber in der Praxis so, dass die Totalkapazität nicht erreicht wird. Das hängt vor allem mit den Kosten und Nutzen der Regeneration von schwach basischen/sauren (WBA/WAC) Harzen und stark basischen/sauren (SBA/SAC) Harzen zusammen. In der Praxis können zwei verschiedene Fälle in der Betriebsführung unterschieden werden.

Der erste Fall ist ein nahezu vollständig regeneriertes Harzbett, so wie es bei WBA- und WAC-Harzen vorkommt. Durch die leichte Regenerierbarkeit dieser Harze kann mit einem kleinen stöchiometrischen Überschuss an Chemikalien fast vollständig regeneriert werden. Ein Betriebsdurchlauf sieht folgendermaßen aus: siehe Abbildung 20

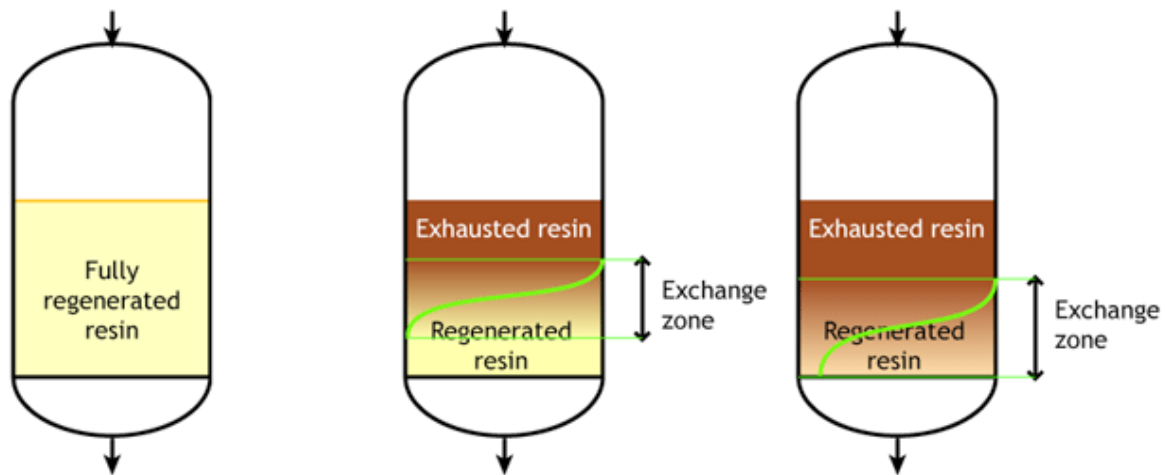


Abbildung 20 Fall 1: Betriebsdurchlauf eines vollständig regenerierten Harzbettes

Die zu behandelnde Lösung tritt von oben in den Behälter ein. Doch anders als im Idealfall, gibt es keine Austauschfront, sondern eine Austauschzone. Solch eine Zone entsteht durch die Zeit, die für die Austauschreaktion benötigt wird, und die kontinuierlich nachfließende Lösung. Teilweise können die funktionellen Gruppen am Harz nicht in Aktion treten, da diese zu tief sitzen und die Ionen nicht die Möglichkeit haben, sich auszutauschen. Dadurch wandern die Ionen aus der Lösung in die unteren Schichten. Dringen solche Ionen bis in den Behälterauslauf vor und gelangen in das Eluat (lateinisch: *eluere*; „auswaschen“), so nennt man dies Fluktuation oder auch Ionenschlupf. Erreicht die Konzentration von nicht ausgetauschten Ionen im Eluat einen festgelegten Wert, wird der Betriebsdurchlauf beendet. Das Harz muss wieder regeneriert werden.

Im Allgemeinen kann man die nutzbare Volumenkapazität eines WBA in etwa mit 70 bis 90% seiner Totkapazität angeben. Angaben zur NVK von WAC-Harzen können nicht konkretisiert werden, da diese Angabe von vielen Faktoren abhängt. Was man sagen kann ist, dass durch die hohe Totkapazität der Einsatz für Lösungen mit hoher Carbonathärte sehr wirkungsvoll ist.

Der zweite Fall ist ein teilweise regeneriertes Harzbett, wie es bei SAC- und SBA-Harzen vorkommt. Da diese Harze schwerer zu regenerieren sind, benötigt man bereits für eine Teilregeneration einen erheblichen stöchiometrischen Überschuss an Chemikalien. Eine vollständige Regeneration wäre demnach extrem teuer. Der Austauschvorgang wird in der Abbildung 21 gezeigt.

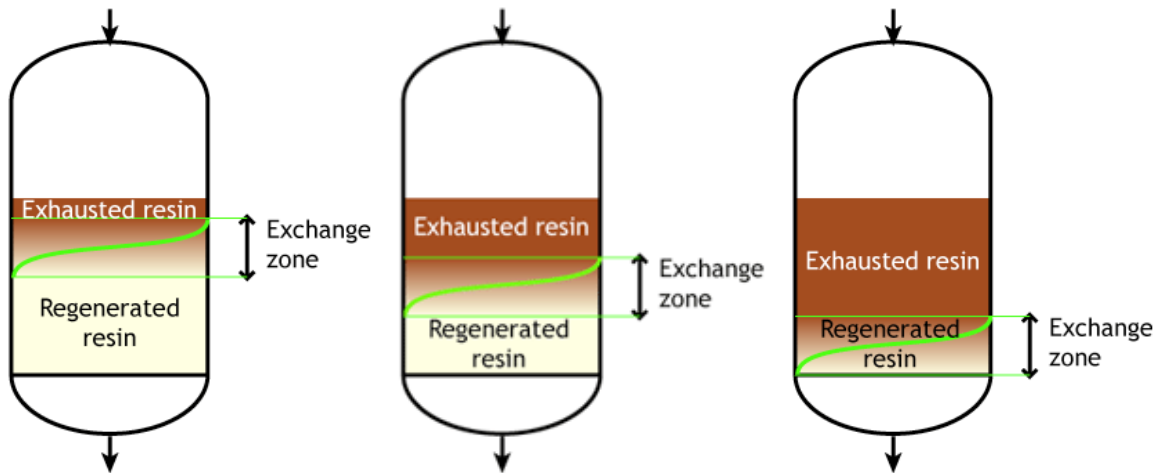


Abbildung 21 Fall 2: Betriebsdurchlauf eines teilweise im Gegenstrom regenerierten Harzes

Das Harzbett wurde im Gegenstrom regeneriert. Die Regenerationschemikalien sind also von unten nach oben durch den Behälter geströmt. Somit werden die unteren Harzschichten sehr gut regeneriert, die obersten Harzschichten dafür relativ schlecht. Das hat im laufenden Betrieb den Vorteil, dass die Fluktuation von Ionen, bei nahezu erschöpftem Austauscher, nicht unmittelbar einsetzt. Die Fluktuation in den obersten Harzschichten ist dafür bereits zu Beginn des Betriebes sehr hoch. Die durch dieses Verfahren mögliche Kapazität liegt zwischen 40 bis 70% der Totalkapazität des Harzes.

Anders ist es beim Betrieb eines in Gleichstrom regenerierten Harzbettes, wie in Abbildung 22 zu sehen.

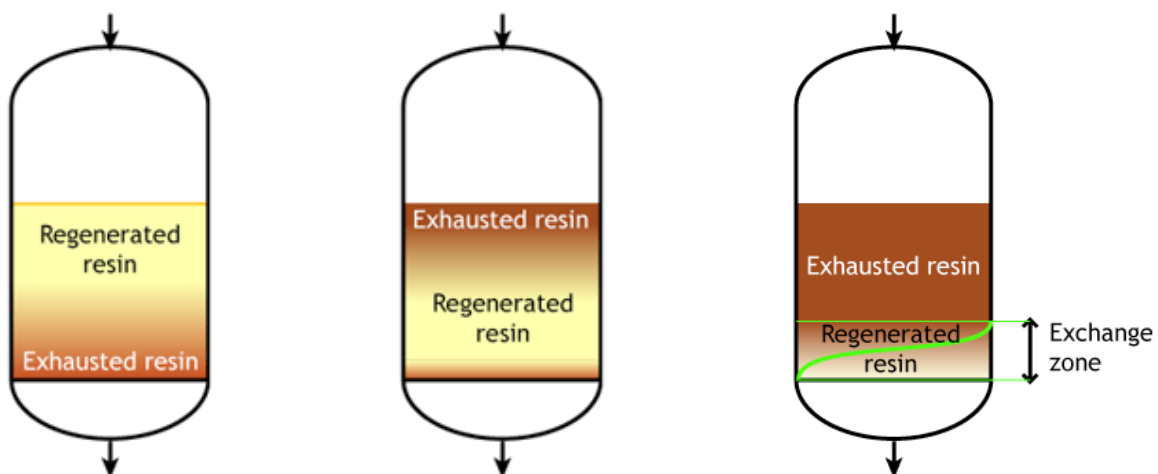


Abbildung 22 Fall 2: Betriebsdurchlauf eines teilweise im Gleichstrom regenerierten Harzes

Bei der Gleichstromregeneration wird die Regenerierchemikalie von oben nach unten durch den Behälter geschickt. Also in gleicher Richtung, wie die aufzubereitenden Lösungen. Auf diese Weise ist die Regeneration der obersten Harzschichten sehr gut zu realisieren. Die untersten Harzschichten liegen dafür weniger gut regeneriert vor. Bei der Einleitung der zu behandelnden Lösung erfolgt der Ionenaustausch im oberen Abschnitt sehr gut.

Zur Verdeutlichung des Gleichstrombetriebes soll nun folgendes Beispiel herangezogen werden: Befindet sich eine saures Kationenaustauscherharzes im Behälter, so liegen meist H^+ -Ionen im regenerierten Harz vor. Strömt nun beispielsweise eine NaCl-Lösung von oben in den Behälter, werden die Na^+ -Ionen vom Harz gebunden und die H^+ -Ionen werden in die Lösung freigesetzt. Diese H^+ -Ionen wandern nun weiter nach unten in Richtung des Behälterauslaufs. In dessen Höhe befindet sich schlecht regeneriertes Harz, in welchem Na^+ -Ionen vom vorherigen Durchlauf gebunden sind. Auf Grund der großen Menge an heran strömenden H^+ -Ionen, werden einige Na^+ -Ionen aus dem Harz gedrängt und gelangen in das Eluat. Die Fluktuation von Na^+ -Ionen ist also bei der Gleichstromregeneration größer, als bei der Gegenstromregeneration. Die effektive Menge an gereinigter Lösung ist deswegen auch viel kleiner [22].

Sehr gut wird diese Tatsache von nachfolgender Abbildung 23 wiedergespiegelt. Sie zeigt einen typischen Kurvenverlauf einer Fluktuation von Ionen, welcher bei einer Gegenstromregeneration (RFR) und bei einer Gleichstromregeneration (CFR) zu finden ist. Je nach dem, welche Chemikalien eingesetzt werden bzw. welches Harz verwendet wird, kann die y-Achse die Leitfähigkeit, oder die Konzentration von Ionen oder von Säuren repräsentieren.

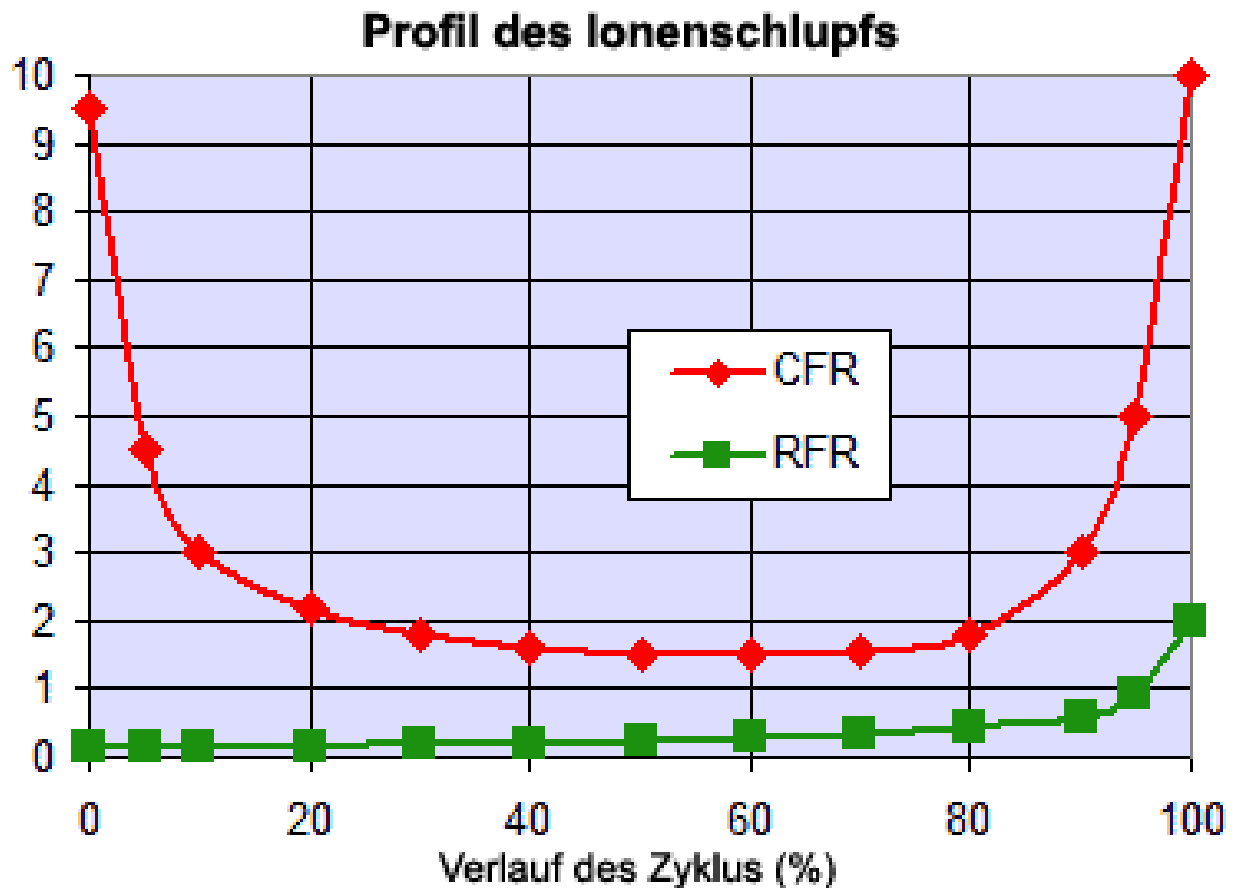


Abbildung 23 Typischer Kurvenverlauf einer Ionenfluktuation in der Gegenstromregeneration (RFR) und der Gleichstromregeneration (CFR)

Gegenstromregeneration

RFR: (engl.: reverse flow regeneration)

Gleichstromregeneration

CFR: (engl.: co-flow regeneration)

Die Fluktuation von Ionen setzt am Ende der RFR-Kurve relativ langsam ein, denn die untersten Harzschichten liegen regeneriert vor und die Kapazität kann somit gleichmäßig abnehmen.

Anders ist der Verlauf der CFR-Kurve. Durch das Herausspülen von Ionen aus der regenerierten Harzstruktur, wird die unterste, noch verunreinigte Harzschicht, teilweise „regeneriert“. Die Verunreinigung, also die ausgetauschten Ionen des vorherigen Betriebsdurchlaufes, gelangen schon zu Beginn des Betriebsdurchlaufes in das Eluat. Erkennbar ist diese Tatsache im ersten Kurvenabschnitt, der von 0% bis ca. 10% des gesamten Zyklusses reicht.

Ein erneuter Anstieg der Fluktuation tritt am Ende eines Betriebsdurchlaufes auf, wenn die Austauscherfront sich dem unteren Abschnittes des Harzbettes nähert, welches immer noch unvollständig regeneriert vorliegt. Schreitet die Austauscherfront bis in diesen Abschnitt voran, so steigt die Fluktuation von nicht ausgetauschten Ionen im Eluat stark exponentiell an. Zu erkennen am letzten Abschnitt der CFR-Kurve, zwischen 80% und 100% des gesamten Zyklusses [23].

Die Fluktuation spielt auch bei der Einstellung der Betriebsgeschwindigkeit eine große Rolle. Denn durch die Betriebsgeschwindigkeit wird die Menge an zu behandelnder Lösung vorgegeben. Besonders empfindlich sind die schwachen (WAC/WBA) Ionenaustauscher auf Durchflussmengenänderungen. Dabei treten unterschiedliche Phänomene auf, wie sie in Abbildung 24 nachvollziehbar sind.

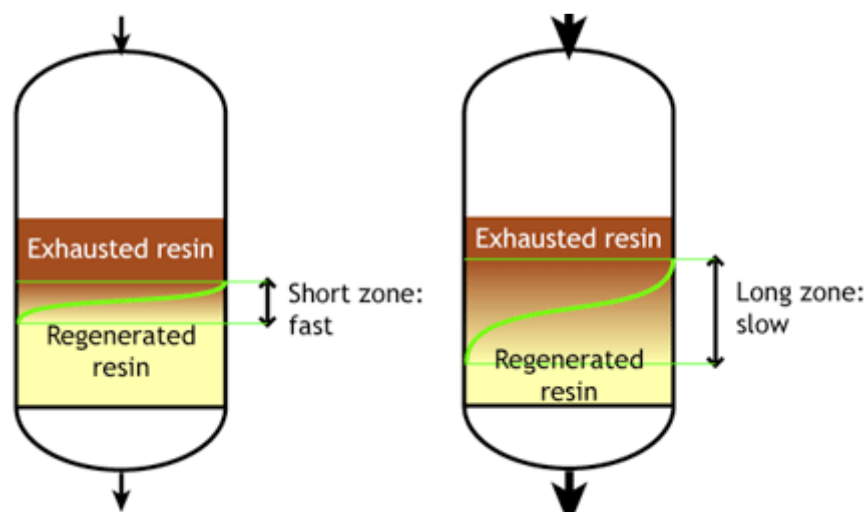


Abbildung 24 Betriebsführung mit niedriger Durchflussgeschwindigkeit und kurzer Austauschzone, sowie hoher Durchflussgeschwindigkeit und großer Austauschzone

Im linken Behälter ist eine niedrige Durchflussgeschwindigkeit gewählt worden. Auf Grund der niedrigen Geschwindigkeit, hat das Ionenaustauscherharz genügend Zeit, Ionen gegeneinander auszutauschen. Die Austauschzone ist demnach relativ klein.

Im rechten Behälter ist eine höhere Durchflussgeschwindigkeit gewählt worden. Die Ionen in der zu behandelnden Lösung werden durch den großen Volumenstrom durch die Harzsichten gedrückt. Dabei bleibt den Ionen kaum Zeit, sich gegeneinander austauschen zu können. Nähert sich diese große Austauschzone nach kurzer Zeit dem

Behälterboden, so kommt es zur Erhöhung der Fluktuation von nicht ausgetauschten Ionen. Der Vorgang muss abgebrochen werden. Die daraus folgende nutzbare Volumenkapazität ist also viel kleiner, als bei einer Betriebsweise mit langsamem Durchfluss.

Allgemein, kann man verschiedene Kennwerte angeben, durch die sich die nutzbare Volumenkapazität eines bestimmten Harztypen beeinflussen lässt [22]:

- Korngrößen von Ionenaustauscherharzen
- herrschende Betriebstemperaturen
- Wertigkeiten von Ionen
- Ionenkonzentrationen
- Durchflussgeschwindigkeiten der Lösungen durch das Harzbett
- Handhabung und Einsatz verschiedenster Regenerierchemikalien
- Art des Regenerationsbetriebes (RFR/CFR)
- Höhe des Ionenaustauscherbettes (RFR)

Diese genannten Punkte lassen sich durch Regulierung verändern und nehmen somit Einfluss auf die Kapazität. Allerdings gibt es auch nicht regulierbare Einflüsse auf die Kapazität, die durch den allgemeinen Gebrauch auftreten. Doch kommt es dabei ganz auf den Grad der Belastung des jeweiligen und individuellen Einsatzes an, in wie weit ein Kapazitätsverlust über die Betriebslaufzeit auftreten wird. Allgemein kann man folgende Alterungserscheinungen bei Ionenaustauscherharzen benennen [24]:

- innere Rissbildung bis hin zum Bruch des Kornes
- Belastungen durch Schadstoffe bzw. Verunreinigungen
- Entnetzung der Matrix (hauptsächlich Kationenaustauscher)
- Abbau funktioneller Gruppen (hauptsächlich Anionenaustauscher)



Abbildung 25 Brüchiges Austauscherharz

Ein weiterer Einfluss auf die Kapazität kann über die Korngrößenverteilung genommen werden. Wird ein hochwertiger Ionenaustauscher mit einheitlicher Korngröße gewählt so hat dies positive Auswirkungen auf die Kapazität.

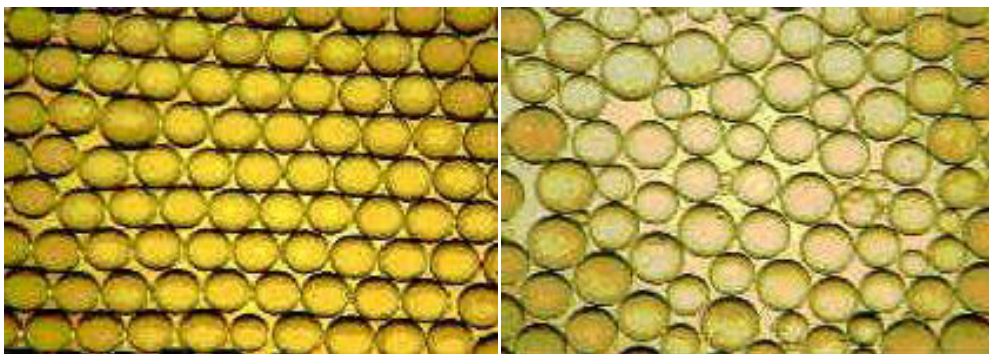


Abbildung 26 Austauscherharz mit einheitlicher und uneinheitlicher Korngröße

Wie in Abbildung 26 zu erkennen, ist die linke Harzschüttung dichter gepackt als die rechte Harzschüttung. Erhöht sich die Packungsdichte der Harzschüttung, bedingt durch eine einheitliche Korngröße, so besitzt diese dadurch auch eine höhere Kapazität [25].

5.2 Kapazitätsbestimmung

Das wichtigste Entscheidungsmerkmal beim Kauf eines Ionenaustauscherharzes ist, neben dem Preis, die Austauscherkapazität des Harzes. Ist die Kapazität hoch, kann eine große Menge an Lösung aufbereitet werden, bevor regeneriert werden muss. Bei kleiner Kapazität ist es umgekehrt.

In diesem Kapitel soll deshalb verständlich gemacht werden, wie eine Kapazität zu bestimmen ist. Als Beispiel dient für die Berechnung übliches Brauch- bzw. Leitungswasser.

Zunächst muss die Härte des Wassers bestimmt werden. Diese beinhaltet die Erdalkalitionen Magnesium und Calcium. Die Härte wurde früher in °dH, also in Grad deutsche Härte angegeben. Heute wird die Härte in mmol/L (Millimol pro Liter) angegeben. Eine weitere veraltete Einheit gibt die Härte in mval/L (Milliäquivalent pro Liter) an [26]. Dabei entsprechen:

Tabelle 5 Umrechnungstabelle für Angaben der Wasserhärte

		°dH	mval/L	mmol/L
deutsche Grad	1 °dH	1	0,357	0,1783
mval/L Erdalkali-Ionen	1 mval/L	2,8	1	0,5
mmol/L Erdalkali-Ionen	1 mmol/L	5,6	2	1

Die Umrechnung von der alten Einheit °dH in die neue Einheit mmol/L wird auf folgendem Weg ausgeführt:

$$1 \text{ } ^\circ\text{dH} = 10 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{CaO}$$

$$1 M_{\text{CaO}} = 56,08 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$n_{\text{CaO}} = \frac{m_{\text{CaO}}}{M_{\text{CaO}}} = \frac{0,01 \text{ g}}{56,08 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 1,783 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 0,1783 \text{ mmol}$$

Bezogen auf 1 L ergeben sich dementsprechend 0,1783 mmol/L. Soll von °dH in mval/L umgerechnet werden, so multipliziert man das Ergebnis von mmol/L mit zwei. Es ist wichtig zu verstehen, dass sich die Rechnungen auf das Calcium-Ion im CaO beziehen. So besitzt 1 mmol des Calciums eine Wertigkeit von 2+, also in Ionenschreibweise Ca^{2+} . Im Bezug auf Calcium ist der Wert in (2+) mval/L also immer doppelt so groß, als in (1) mmol/L.

In einer Beispielrechnung soll nun ermittelt werden, wie viel Wasser (Härtegehalt = 12,3 °dH) mit einem Kationenaustauscher (nutzbare Kapazität = 1,1 val/L) behandelt werden kann, bevor dieser regeneriert werden muss.

Umrechnung des Härtegehaltes

$$12,3 \text{ °dH} = 0,123 \frac{\text{g}}{\text{L}} \text{ CaO}$$

Bestimmung der Konzentration an Molen pro Liter Flüssigkeit

$$n_{\text{CaO}} = \frac{m_{\text{CaO}}}{M_{\text{CaO}}} = \frac{0,123 \text{ g}}{56,08 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 2,193 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 2,193 \text{ mmol}$$

Umrechnung der nutzbaren Kapazität

$$1,1 \frac{\text{val}}{\text{L}} = 0,55 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 550 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$$

Errechnung des Bettvoluminas (BV)

$$BV = \frac{550 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}}{2,193 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}} = 250,8$$

Es ergibt sich also für die Beispielrechnung, dass ein Liter Harz insgesamt 250,8 BV behandeln kann, bevor dieser regeneriert werden muss. Da sich alle in der Rechnung verwendeten Werte auf die Einheit in Liter beziehen, kann man das Bettvolumina ebenfalls in der Einheit Liter schreiben.

So kann vor dem Kauf des Harzes überprüft werden, ob sich die Anschaffung für die jeweilige Aufgabe lohnt oder nicht. Eine andere Herangehensweise ist die Berechnung der nutzbaren Kapazität des Austauschharzes mit bekannten Konzentrationen von Lösungen. Dazu wird ein Versuch mit bekannten Konzentrationen, konstantem

Volumenstrom und definierter Harzmenge durchgeführt. Als Indikator wird der pH-Wert genutzt. Dazu wird die pH-Wert Änderung pro Zeiteinheit verfolgt und aus der Kurve das verbrauchte Volumen an Lösung ermittelt. Im Wendepunkt der Kurve wird eine Tangente angelegt und die Zeit abgelesen. Aus dem Volumenstrom wird mit Hilfe der Zeit das verbrauchte Volumen an Lösung berechnet. Die Konzentration an Austauschercation in der Lösung ist bekannt. Mit der Konzentration und dem Volumen wird die Molmenge an ausgetauschtem Ion berechnet. Diese Molmenge wird auf das Volumen von einem Liter des Austauschers bezogen. Das entspricht der nutzbaren Kapazität. Im Folgenden befindet sich eine Beispielrechnung für eine Natriumchloridlösung und einem stark sauren Kationenaustauscherharz.

Gegeben:

Volumenstrom:	30 mL/min	\dot{V}
Zeit:	210 min	t
Konzentration Lösung (NaCl):	0,05 mol/L	c_{LM}
Volumen (Harz):	0,16 L	V_H

$$V_{LM} = t \cdot \dot{V} = 210 \text{ min} \cdot 30 \frac{\text{mL}}{\text{min}} = 6300 \text{ mL} = 6,3 \text{ L}$$

$$n = V_{LM} \cdot c_{Na^+} = 6,3 \text{ L} \cdot 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0,315 \text{ mol}$$

$$\frac{0,315 \text{ mol}}{x \text{ mol}} = \frac{0,16 \text{ L}}{1,0 \text{ L}}$$

$$x = 1,969 \text{ mol}$$

Die nutzbare Kapazität des Harzes beträgt demnach 1,969 mol pro Liter Harz.

Ebenfalls bestimmt werden kann die Gesamtvolumenkapazität des Austauschharzes. Sie ist eine für das Harzmaterial bezogene Gesamtzahl der austauschbaren Ionen. Zur Ermittlung dieses Wertes werden vollständig regenerierte Harze benötigt welche danach in eine neue Beladungsform überführt werden. Die dabei freigesetzten Ionen werden über die Konzentration im Eluat bestimmt. Diese vollständige Überführung gelingt nur mit sehr hohem Überschuss an betreffender Lösung (5- bis 10-facher Überschuss).

$$GVK = \frac{c_0 \cdot t_G \cdot \dot{V}_{LSG}}{V_H}$$

Ausgangskonzentration: c_0

Zeit bis zur Erreichen der Ausgangskonzentration: t_G

Zur Veranschaulichung befinden sich in der nachfolgenden Tabelle einige Kapazitäten von Ionenaustauschern.

Tabelle 6 Übliche Kapazitätswerte von Ionenaustauschern

Austauschertyp	Totalkapazität [häufig]	Nutzbare Kapazität
WAC (schwach sauer)	3,7 bis 4,5 [4,2]	1,0 bis 3,5
SAC (stark sauer)	1,7 bis 2,2 [2,0]	0,6 bis 1,7
WBA (schwach basisch)	1,1 bis 1,7 [1,3]	0,8 bis 1,3
SBA (stark basisch)	0,9 bis 1,4 [1,2]	0,4 bis 0,9

6 Praktischer Teil

Zur Bestimmung der Kapazität eines sauren Kationenaustauschers in der Wasserstoffionenform über den pH-Wert.

6.1 Versuchsbeschreibung

Für den Versuch wurde ein Versuchsaufbau gewählt, mit dem es möglich ist, den sich verändernden pH-Wert mit einem Messgerät kontinuierlich zu erfassen. Die Ausgangslösung wird mittels einer Schlauchpumpe aus einem Vorratsbehälter entnommen und zur Ionenaustauschersäule weitergeleitet, in welche die Lösung von oben auf das Austauschermaterial fließt. Die Lösung fließt auf Grund der Schwerkraft durch die Schüttung des Austauschermaterials hindurch und verlässt die Säule durch einen Auslass. Die Säule ist oben offen, sodass kein Über- oder Unterdruck in der Säule auftreten kann. Der Auslass der Säule ist mit einem Zwischengefäß verbunden, welches unterhalb des Flüssigkeitsstandes der Austauschersäule angebracht wird. Auf Grund des hydrostatischen Druckes, kann die Lösung von unten in den Einlass des Zwischengefäßes gelangen, um es oben, durch den Auslass, wieder verlassen zu können. In diesem Zwischengefäß ist die Sonde des pH-Messgerätes untergebracht, sodass der pH-Wert der nachfließenden Lösung kontinuierlich erfasst werden kann. Fließt die Lösung aus der oberen Öffnung aus dem Zwischengefäß heraus, gelangt sie in einen Auffangbehälter, über den die Lösung entsorgt werden kann.

6.2 Verwendete Materialien

Stark saurer Kationenaustauscher in der Wasserstoffionenform

Wofatit KPS [27]

- sehr preiswert
- weiter Arbeitsbereich bis ins stark saure Gebiet
- Selektivität gegenüber mehrwertigen Kationen ist nicht sehr hoch

Harzvolumen: $V_H = 0,16L$

Kationenaustauscher mit Sulfonsäuregruppen als austauschaktive Gruppen. Dieser wurde mit einer 10%igen HCl-Lösung regeneriert, wodurch er in der Wasserstoffionenform vorlag. Das heißt, dass Wasserstoffionen als austauschaktive Ionen zur Verfügung stehen.

Salzsäurelösung

10%ige HCl-Lösung, welche aus einer hochkonzentrierten 37%igen Lösung hergestellt wurde. Um einen Liter 10%ige HCl-Lösung herzustellen, werden 270 mL einer 37%igen Lösung mit destilliertem Wasser auf 1000 mL aufgefüllt. Berechnet wird mittels folgender Verdünnungsgleichung:

$$V_1 \cdot c_1 = V_2 \cdot c_2$$

$$V_1 \cdot 37\% = 1000 \text{ mL} \cdot 10\%$$

$$V_1 = \frac{1000 \text{ mL} \cdot 10\%}{37\%}$$

$$V_1 = 0,270 \text{ mL}$$

Natriumchloridlösung

Als einwertige (Na^+) Durchlaufflüssigkeit wurde eine Natriumchloridlösung gewählt. Sie eignet sich dank der hervorragenden Löslichkeit in Wasser bzw. VE-Wasser sehr gut. Die Konzentration betrug im ersten Versuch $c = 0,05 \text{ mol/L}$, später $c = 0,1 \text{ mol/L}$. Zur Herstellung von einem Liter dieser Lösung, mit einem Reinheitsgrad des trockenen Natriumchlorides von 99,5% und $M_{\text{NaCl}} = 58,44 \text{ g/mol}$, werden benötigt:

$$\text{NaCl } 100\% = \frac{100\% \cdot 58,44 \text{ g}}{99,5\%}$$

$$\text{NaCl } 100\% = 55,73 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$m = M \cdot n$$

$$m_{NaCl} = 55,73 \frac{g}{mol} \cdot 0,05 \text{ mol}$$

$$m_{NaCl} = 2,94 \text{ g}$$

Es werden also 2,94 g NaCl für einen Liter der Lösung benötigt, um eine Konzentration von 0,05 mol/L zu erreichen.

Calciumchloridlösung

Als zweiwertige (Ca^{2+}) Durchlauf Flüssigkeit wurde eine Calciumchloridlösung verwendet. Die Reinheit der Trockensubstanz $CaCl_2$ betrug 95%. Zur Herstellung einer Lösung von einem Liter mit der Konzentration $c = 0,1 \text{ mol/L}$ und $M_{CaCl_2} = 110,99 \text{ g/mol}$ werden benötigt:

$$CaCl_2 \text{ 100\%} = \frac{100\% \cdot 110,99 \text{ g}}{95\%}$$

$$CaCl_2 \text{ 100\%} = 116,83 \frac{g}{mol}$$

$$m = M \cdot n$$

$$m_{CaCl_2} = 116,83 \frac{g}{mol} \cdot 0,1 \text{ mol}$$

$$m_{CaCl_2} = 11,68 \text{ g}$$

Um eine 0,1 molare $CaCl_2$ -Lösung herzustellen, werden 11,68 g $CaCl_2$ Trockensubstanz benötigt.

Pumpe

Die verwendete Pumpe ist eine einfache Schlauchpumpe. Der kontinuierlich erzeugte Volumenstrom beträgt 29,3 mL/min.

6.3 Geräte und Methodendurchführung

Vor dem eigentlichen Versuch, müssen verschiedene Dinge vorbereitet werden. Zunächst folgt ein Schema des Versuchsaufbaus, dieser sollte nachvollzogen und entsprechend aufgebaut werden.

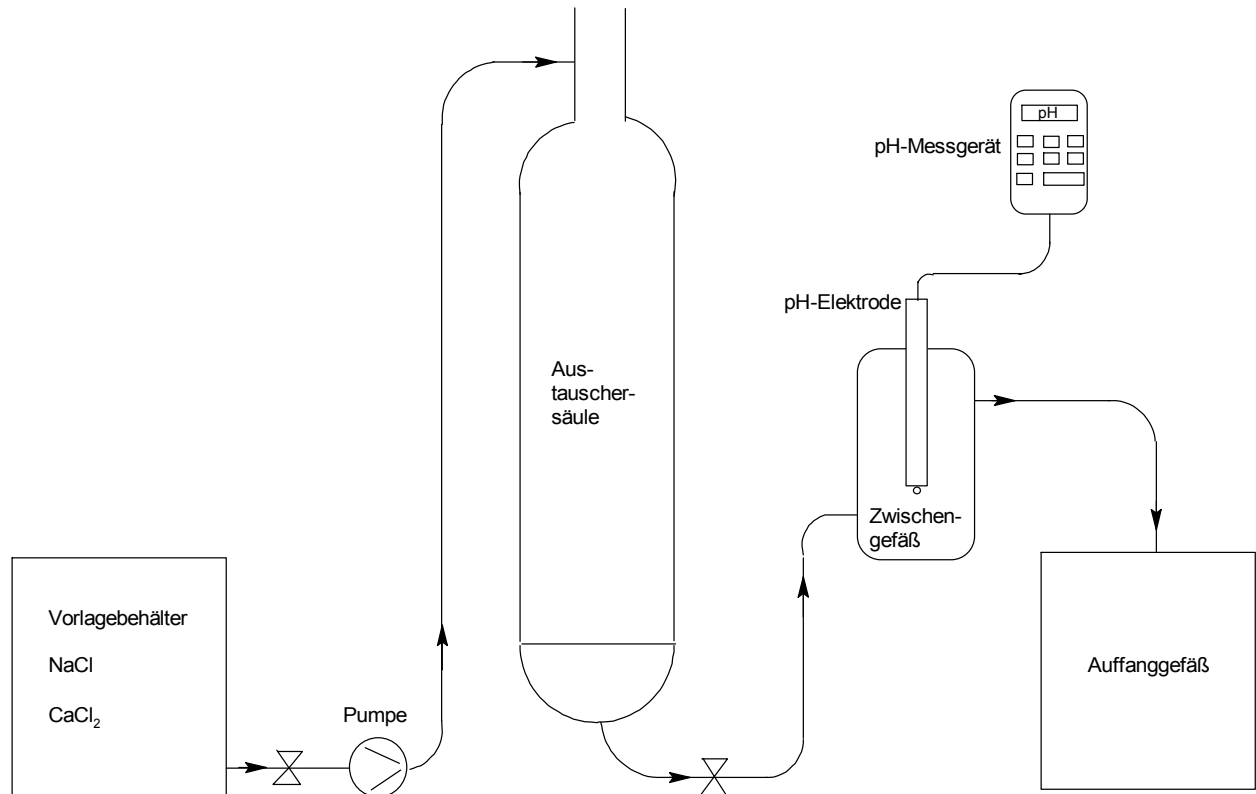


Abbildung 27 Versuchsaufbau

Benötigt wird:

- ein Vorlagebehälter für die Lösungen, die benutzt werden sollen
- eine Pumpe mit möglichst geringem Volumenstrom, wie etwa eine Schlauchpumpe
- eine Austauschersäule mit Siebeinsatz im Boden
- ein pH-Messgerät
- ein Zwischengefäß, an das die pH-Elektrode befestigt werden kann
- ein Auffanggefäß für den Flüssigkeitsablauf
- diverse Schläuche als Verbindungselemente und Sperrventile

Weiterhin werden folgend aufgelistete Lösungen benötigt. Die exakte Herstellung ist in Punkt 6.2 beschrieben und kann dort noch einmal genau nachvollzogen und gegebenenfalls angepasst werden.

Salzsäurelösung

Um den Kationenaustauscher regenerieren zu können, muss eine 10%ige Salzsäurelösung hergestellt werden. Dazu werden, 270 mL einer 37%igen Salzsäure-Lösung in einen Standzylinder gegeben und mit VE-Wasser auf 1000 mL aufgefüllt. Anschließend wird das Harz mit dieser Lösung ausgiebig gespült. Nun wird das Harz solange mit VE-Wasser gespült, bis der pH-Wert neutral eingestellt ist.

Natriumchloridlösung

Für das Vorlagegefäß wird eine 0,05 molare NaCl-Lösung hergestellt. Dazu werden 2,94g der Trockensubstanz in einem Liter VE-Wasser aufgelöst. Für eine 0,1 molare Lösung, würden dementsprechend 5,88g NaCl in einem Liter VE-Wasser gelöst werden müssen. Da je nach eingesetzter Harzmenge unterschiedlich viel NaCl-Lösung eingesetzt wird, empfiehlt es sich bereits ein paar Bechergläser mit dem trockenen NaCl vorzubereiten. So muss später nur noch im Standzylinder das NaCl im VE-Wasser gelöst werden. Überschüssiges NaCl wird wieder in den Vorratsbehälter zurückgeschüttet.

Calciumchloridlösung

Für die Messung mit zweiwertigen Ca^{2+} -Ionen wird eine 0,1 molare CaCl_2 -Lösung hergestellt. Benötigt wird dazu 11,68g Trockensubstanz, die in einem Liter VE-Wasser gelöst wird. Auch hier sollten bereits einige Becher mit Trockensubstanz bereitgestellt werden.

Pumpe

Der Volumenstrom der Pumpe ist zu bestimmen. Dazu wird die Pumpe einige Zeit mit einer Flüssigkeit laufen gelassen. Anbieten würde sich eine Prüfdauer von 10 min, die mit einer Stoppuhr überwacht wird. Die Masse oder das Volumen der Flüssigkeit kann nun bestimmt werden. Anschließend wird auf eine gebräuchliche Einheit umgerechnet.

6.4 Beschreibung eines Versuchsdurchlaufes

Zu Beginn steht die Regeneration des Kationenaustauschers. Dazu gibt man das Harz in ein großes Becherglas und gießt einen Teil der hergestellten 10%igen HCl-Lösung dazu. Für einen guten und schnellen Stoffaustausch kann mit einem Rührgerät gerührt werden. Man lässt das Harz einige Zeit sedimentieren und kippt die überstehende HCl-Lösung in ein zweites Becherglas. Nun nimmt man wieder eine Teilmenge der 10%igen Lösung und gibt diese zum Harz dazu. Der Vorgang wird einige Male wiederholt, bis die gesamte Lösung verwendet wurde. Die HCl-Lösung kann für mehrere Regenerationen eingesetzt werden, da sie mit 10% relativ hoch konzentriert ist.

Das Volumen des regenerierten Kationenaustauschers ist zu bestimmen. Danach kann dieser in die Austauschersäule gefüllt werden. Das Vorlagegefäß wird mit der gewünschten Flüssigkeit befüllt. Das pH-Messgerät wird angeschaltet und die Elektrode in das Zwischengefäß gesteckt. Gegebenenfalls sollte das pH-Messgerät vor den Versuchen mit Prüfflüssigkeiten neu geeicht werden. Die Pumpe kann nun angeschaltet werden, dazu muss das Ventil vor der Pumpe geöffnet werden. Man wartet nun, bis die Flüssigkeit die Austauschersäule erreicht und hereinfließt. Sobald die Flüssigkeit in die Säule gefördert wird, wird eine Stoppuhr gestartet, um die Zeit korrekt erfassen zu können. Beginnt sich die Säule zu füllen, kann das Ventil unterhalb der Säule vorsichtig geöffnet werden. Mit diesem Ventil steuert man den Füllstand in der Säule. Die Flüssigkeit sollte dabei wenige Zentimeter über der Harzschüttung stehen. Ein Fluten der Säule oder Austrocknen des Harzes ist unbedingt zu vermeiden. Das Zwischengefäß füllt sich und wird kontinuierlich und gleichmäßig durchströmt. Die angezeigten Werte des pH-Messgerätes werden in immer gleichen Zeitabständen in eine Tabelle übertragen, z.B. jede Minute oder alle zwei Minuten. Zu große Zeitabstände sind ungünstig, da sich der Kurvenverlauf relativ schnell ändert und man so Änderungszeitpunkte nicht genau erfassen kann. Die abgelesenen Werte sind in eine Tabelle einzutragen, begonnen wird ab $T=0$ und dem dazu entsprechenden pH-Wert. Der Zeitpunkt $T=0$ beschreibt dabei den Beginn des Zulaufes in die Austauschersäule.

Die Abbildung 28 zeigt einen beispielhaften realen Kurvenverlauf einer Durchbruchkurve. Für die Kapazitätsbestimmung ist die Durchbruchzeit t_D entscheidend. Ermittelt wird t_D , in dem eine Gerade auf den Anstieg nach dem ersten

Wendepunkt gelegt wird und man diese Gerade bis zur x-Achse verlängert. Am Schnittpunkt wird t_D abgelesen. Nach Erreichen des zweiten Wendepunktes verändert sich der Kurvenverlauf nur noch unwesentlich, bis der pH-Wert der Eingangslösung gleich dem pH-Wert der Ausgangslösung ist. Nach dem Erreichen des zweiten Wendepunktes kann der Versuch abgebrochen werden.

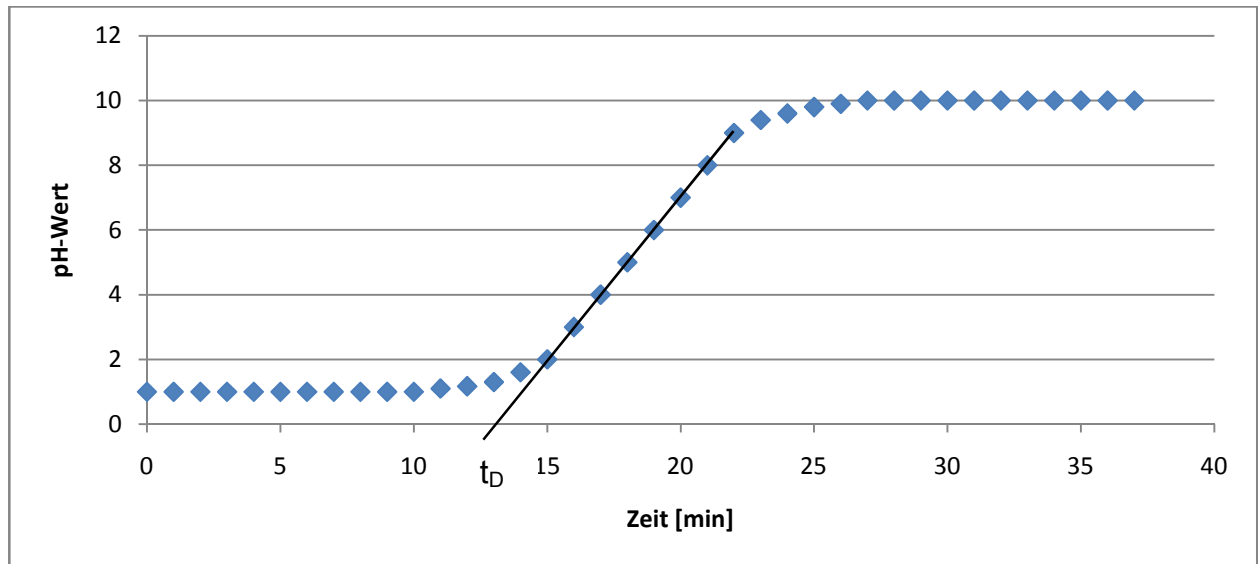


Abbildung 28 realer Kurvenverlauf einer Durchbruchkurve

Die Abbildung 29 zeigt einen beispielhaften idealen Kurvenverlauf, welcher nur in der Theorie, nicht aber in der Praxis auftreten kann.

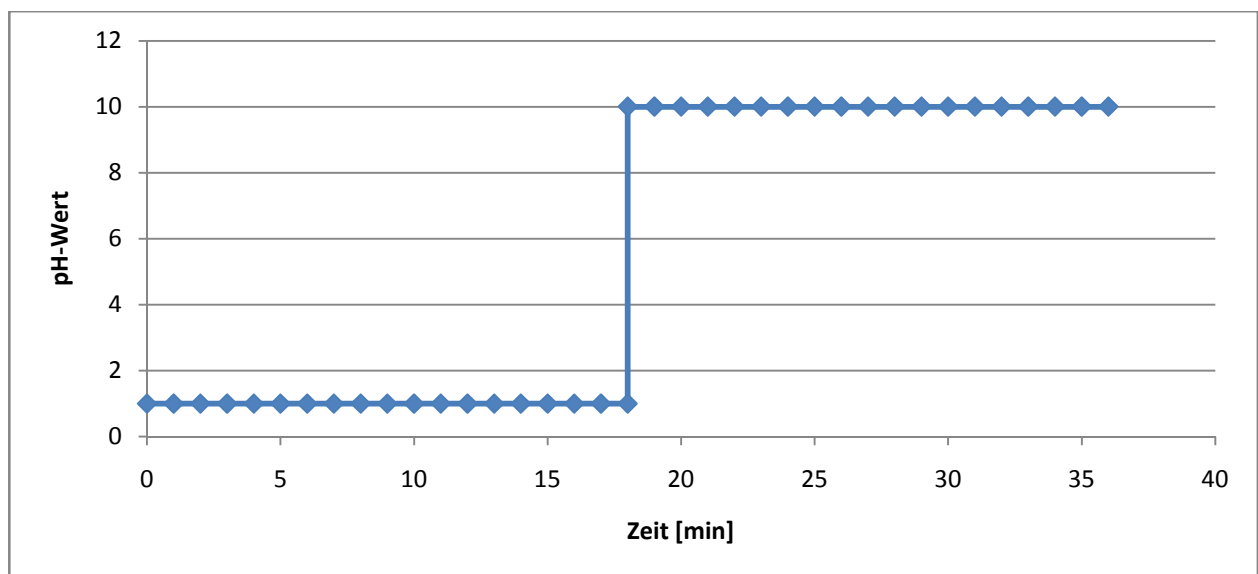


Abbildung 29 idealer Kurvenverlauf einer Durchbruchkurve

7 Ergebnisse und Auswertung

7.1 Diagramme

Versuch 1

Der erste Durchlauf sollte aufzeigen, wie lange es dauert, bis die Kapazität des Austauschers erschöpft ist, um spätere Versuche zeitlich eingrenzen zu können. Dazu wurde eine NaCl-Lösung mit einer Konzentration von $c = 0,05 \text{ mol/L}$ gewählt. Abbildung 30 zeigt eine Versuchsdauer von über 300 min. Das Volumen des Austauschers beträgt 0,16 Liter und der Volumenstrom der Pumpe 29,3 ml/min.

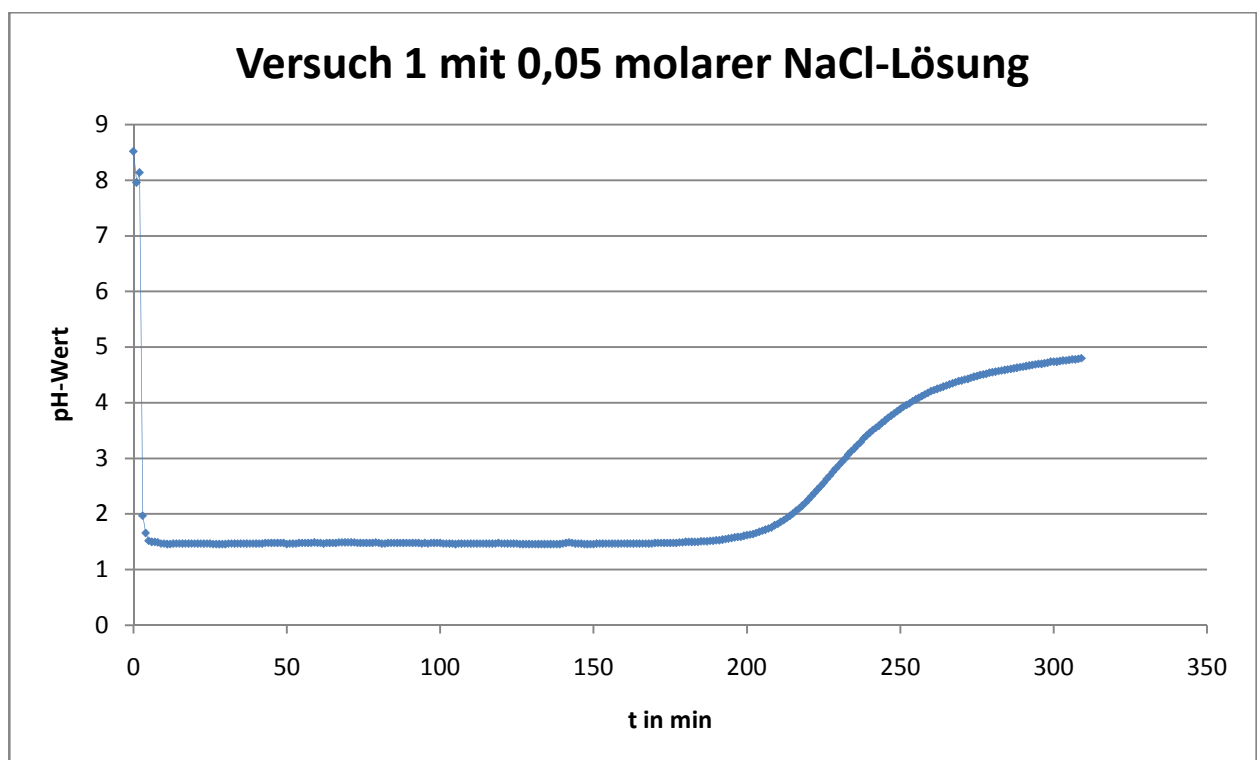


Abbildung 30 Diagramm vom Versuch Nr. 1

Versuch 2

Um den Vorgang für die nächsten Versuche zu beschleunigen, wurde die Konzentration der NaCl-Lösung auf $c = 0,1 \text{ mol/L}$ erhöht.

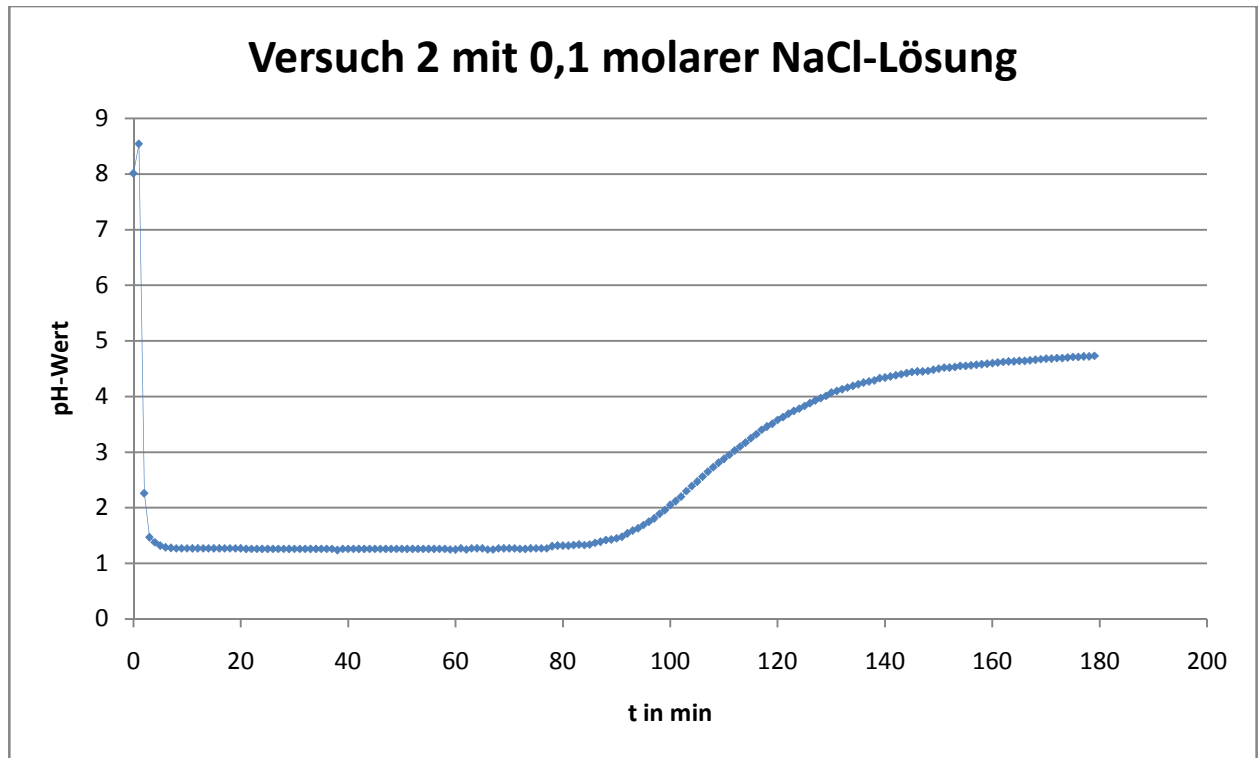


Abbildung 31 Diagramm vom Versuch Nr. 2

Versuch 3

Wie in Diagramm 2 zu erkennen, ließ sich die Versuchsdauer erheblich verkürzen. Da diese Dauer akzeptabel ist, folgten weitere Versuche mit dieser Konzentration, um die Reproduzierbarkeit der Daten sicher zu stellen.

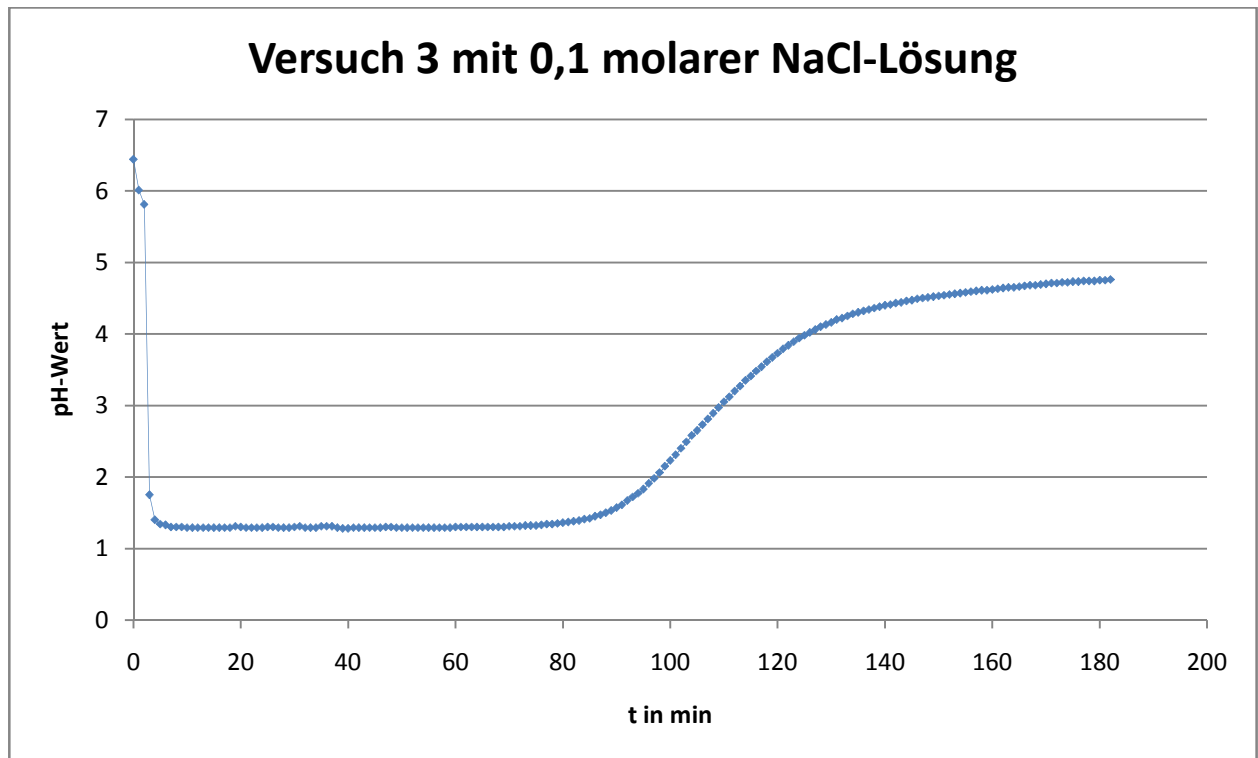


Abbildung 32 Diagramm vom Versuch Nr. 3

Versuch 4

Die Kapazität sollte ebenfalls mit CaCl_2 -Lösung ermittelt werden. Dazu würden dieselben Bedingungen genutzt wie in den ersten drei Versuchen, aber eine 0,1 molare CaCl_2 -Lösung verwendet.

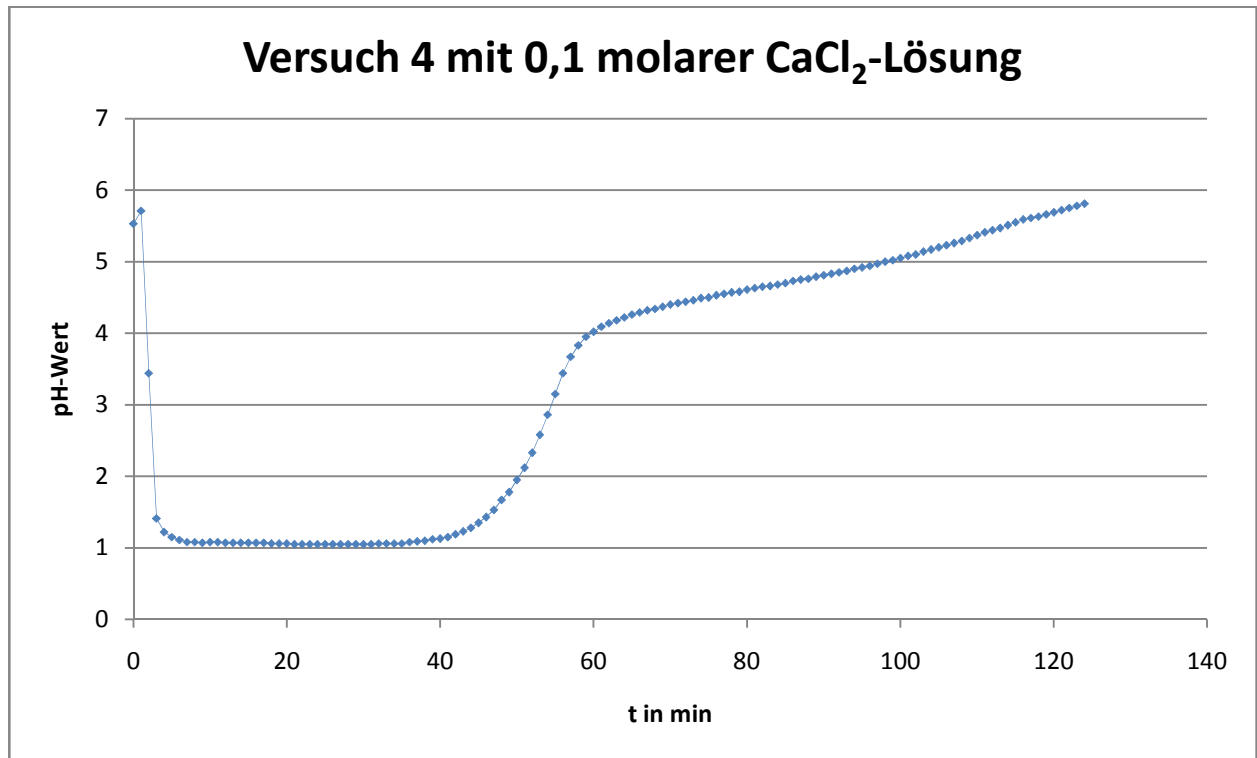


Abbildung 33 Diagramm vom Versuch Nr. 4

Im Abbildung 33 wird deutlich, dass der erste Wendepunkt viel eher vorliegt, als bei den Versuchen 2 und 3. Da die Ursache entweder an einer zu kurzen Regeneration oder an der bereits vier Mal benutzten HCl -Lösung liegen konnte, wurde erst einmal mit den nächsten Versuchen fortgefahren.

Versuch 5 und 6

Im Versuch 5 und 6 wurde deutlich, dass die Konzentration Regenerierlösung HCl zu schwach geworden ist und eine vollständige Regeneration nicht mehr möglich war. Es wurde ab Versuch 7 eine neue Regenerationslösung angesetzt und weitere Versuche durchgeführt.

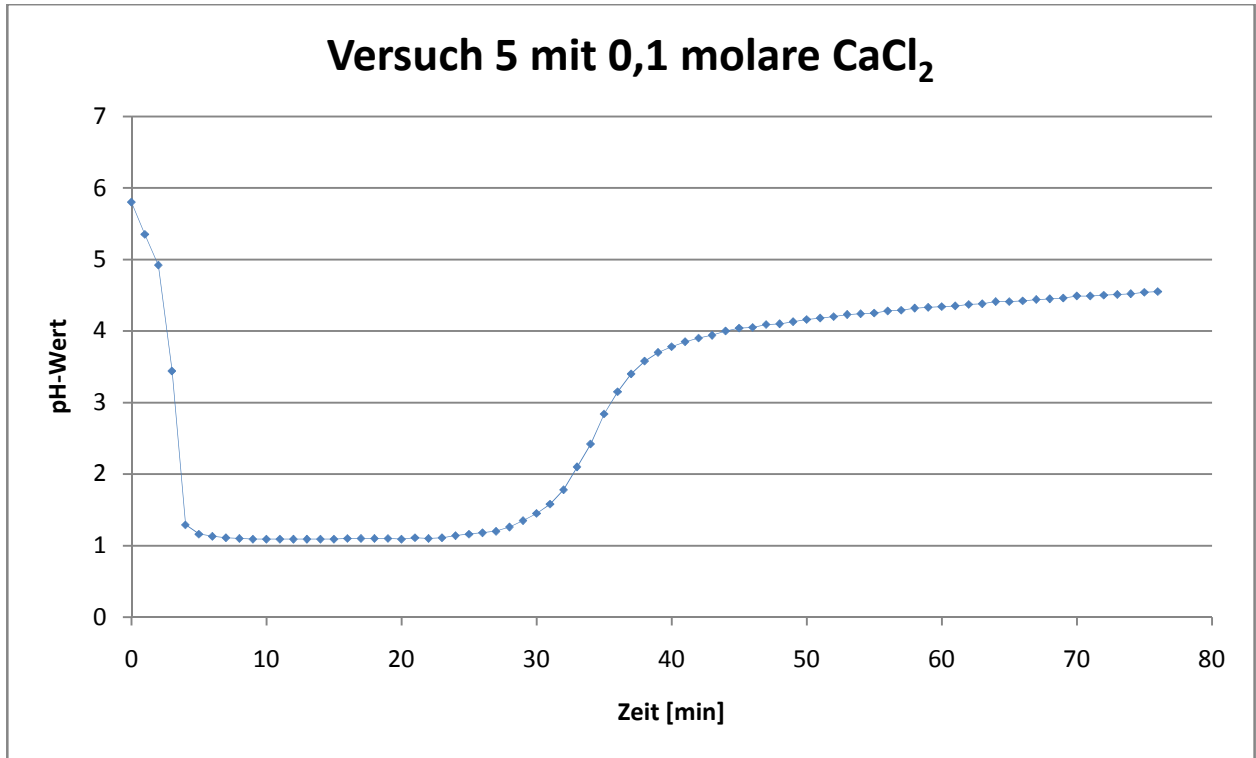


Abbildung 34 Diagramm vom Versuch Nr. 5

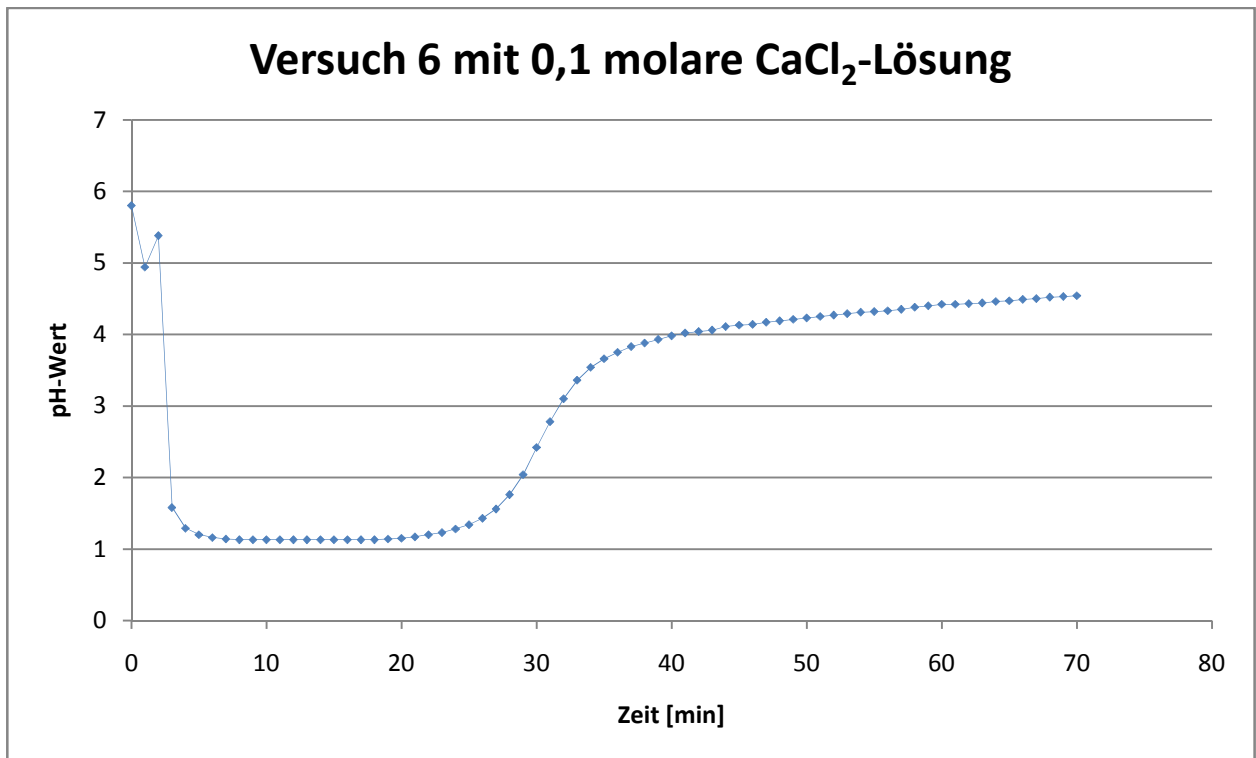


Abbildung 35 Diagramm vom Versuch Nr. 6

Versuch 7 und 8

Die Versuche 7 und 8 zeigen wieder eine etwas längere Versuchsdauer und weisen demnach auf eine höhere Kapazität hin.

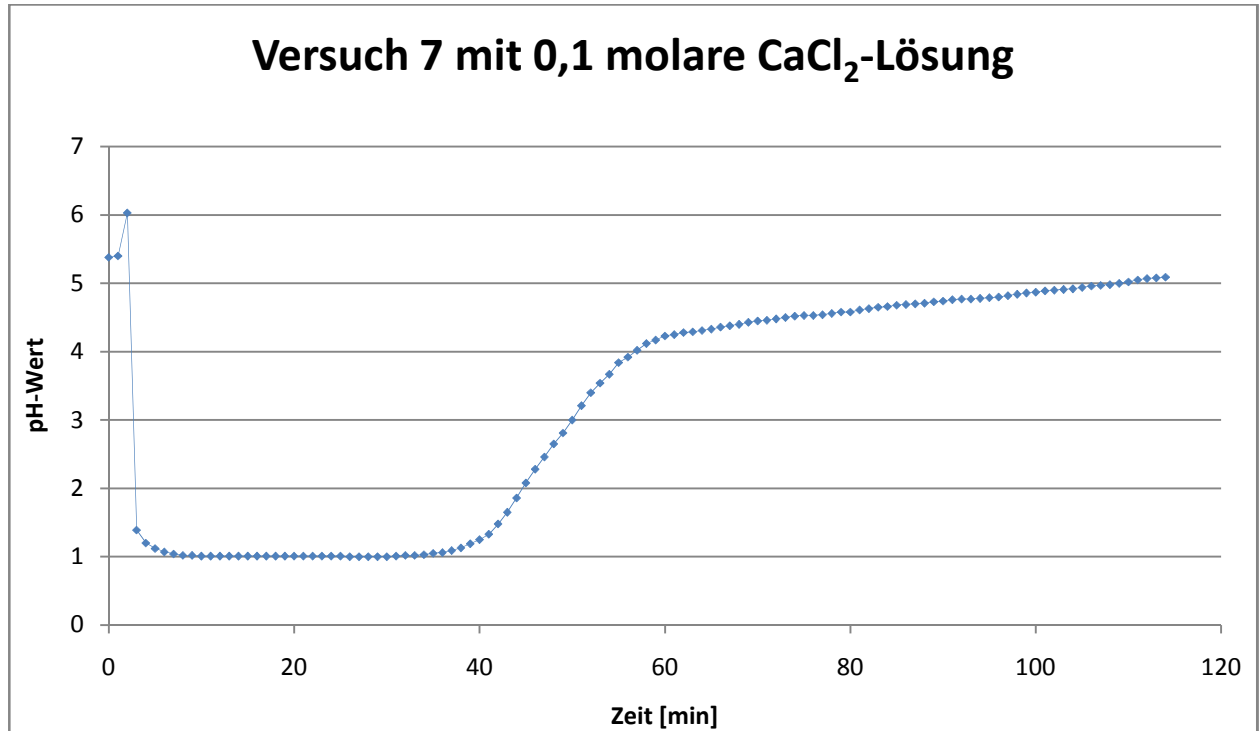


Abbildung 36 Diagramm vom Versuch Nr. 7

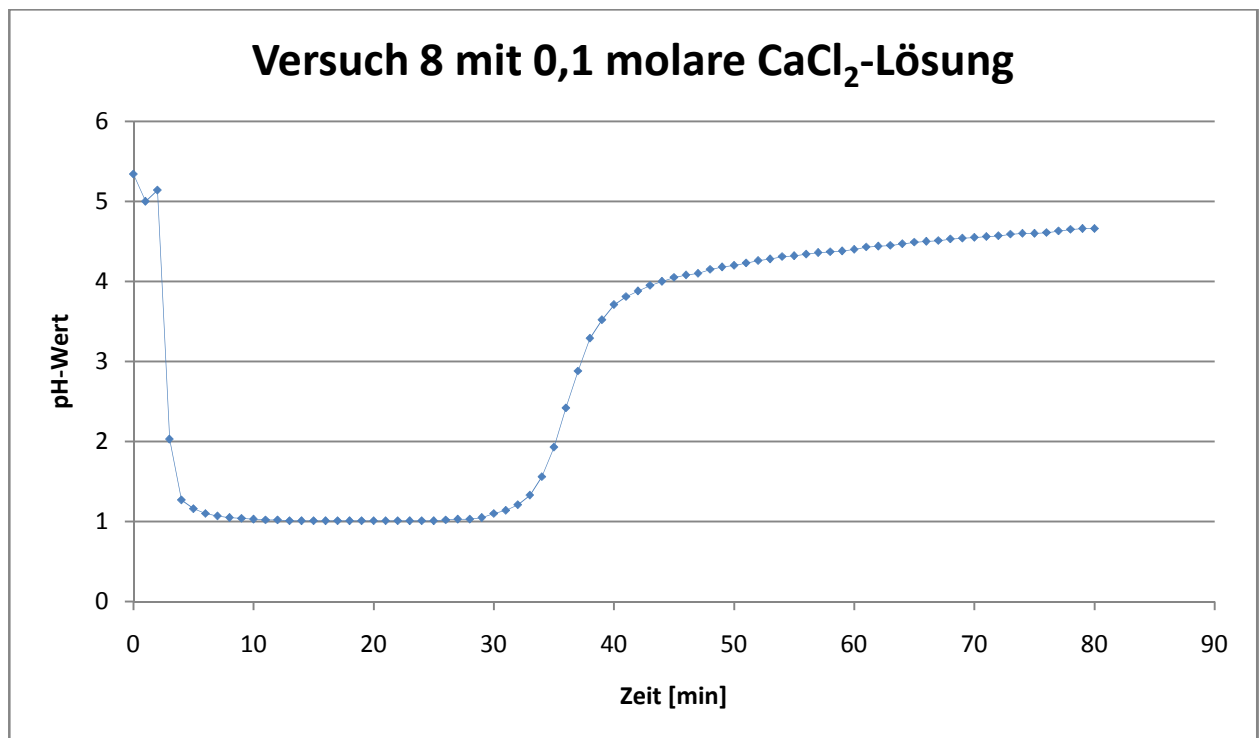


Abbildung 37 Diagramm vom Versuch Nr. 8

Versuch 9

Versuch 9 wurde nach einer längeren Einwirkzeit der Regenerierlösung (über Nacht) durchgeführt. Trotzdem sank die Versuchsdauer.

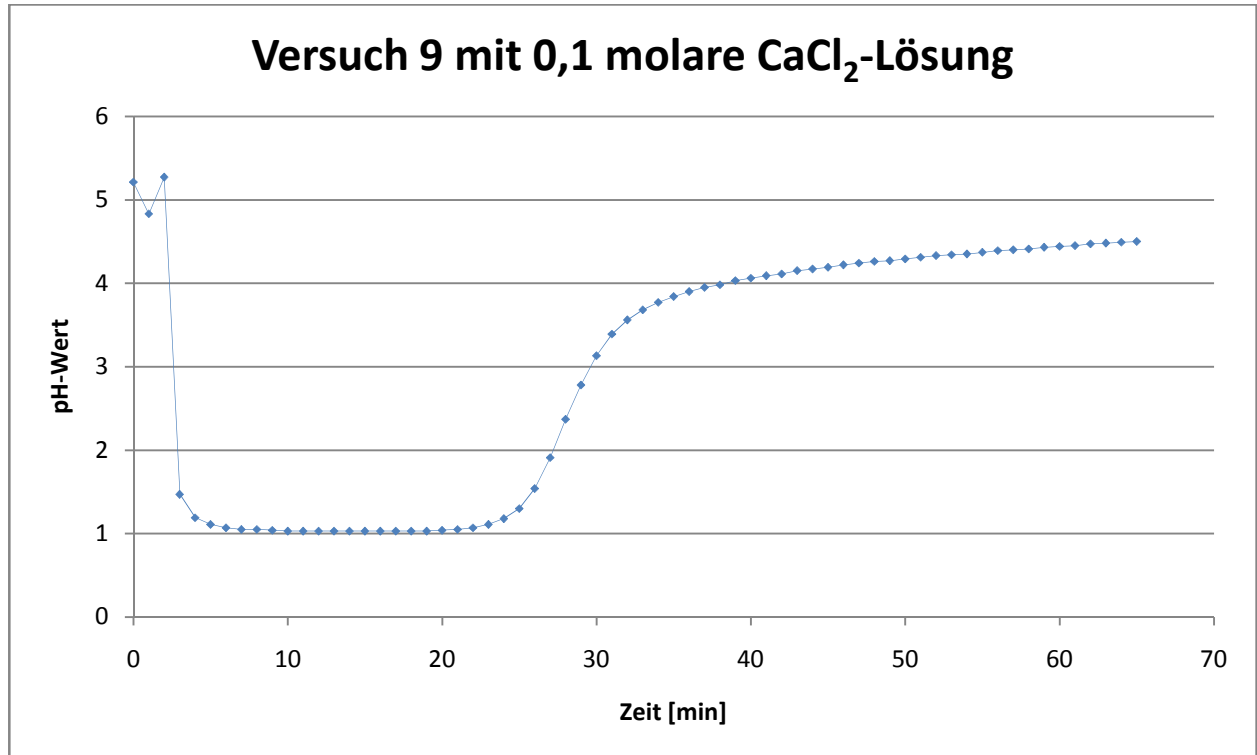


Abbildung 38 Diagramm vom Versuch Nr. 9

7.2 Berechnung der nutzbaren Kapazität

Um die nutzbare Kapazität des stark sauren Kationenaustauschers Wofatit KPS zu berechnen, wird aus den Diagrammen (Kapitel 7.1) das Volumen an eingespeister Lösung ermittelt. Dazu wird im ersten Wendepunkt der Kurve eine Tangente angelegt und bis zur x-Achse verlängert. Dort wird die Zeit abgelesen. Mit dem bekannten Volumenstrom der Pumpe und der Zeit wird das verbrauchte Volumen an Lösung berechnet. Die Volumen für die neun Versuche sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Danach wird die Molmenge an ausgetauschtem Stoff in dem verbrauchten Volumen berechnet. Diese Molmenge wird dann auf einen Liter des Austauscherharzes bezogen. Diese Konzentration entspricht der nutzbaren Kapazität des Austauschers. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Die Rechnung dazu befindet sich im Folgenden.

Gegeben:

Volumenstrom:	29,3 mL/min	\dot{V}
Harzvolumen:	0,16 L	V_H
Stoffmenge (bezogen auf Harzvolumen):	[mol]	n_x
nutzbare Kapazität:	[mol/L]	NVK
Volumen Lösung:	[L]	V_{LM}
Konzentration Lösung:	[mol/L]	c_x

$$V_{LM} = t \cdot \dot{V}$$

$$n_x = c_x \cdot V_{LM}$$

$$NVK = \frac{c_x \cdot t \cdot \dot{V}}{V_H}$$

Tabelle 7: Zusammenfassung NVK der Versuche 1-9

Nummer	Zeit [min]	Volumen Lösung [L]	Stoffmenge [mol]	nutzbare Kapazität [mol/L]
	t	V_{LM}	n_x	NVK
$c_1 = 0,05 \text{ mol/L NaCl}$				
1	181	5,303	0,265	1,657
$c_2 = 0,1 \text{ mol/L NaCl}$				
2	74	2,168	0,219	1,355
3	71	2,030	0,208	1,300
$c_3 = 0,1 \text{ mol/L CaCl}_2$				
4	40	1,172	0,117	0,733
5	27	0,731	0,079	0,494
6	23	0,674	0,067	0,421
7	35	1,026	0,103	0,641
8	31	0,909	0,091	0,568
9	22	0,645	0,065	0,403

Tabelle 8: Mittelwerte der NVK der Versuche 1-9

Stoff	Konzentration [mol/L]	Mittelwert Kapazität	
		[mol/L]	[val/L]
NaCl	0,05	1,657	1,657
NaCl	0,1	1,327	1,327
CaCl ₂	0,1	0,543	1,086

7.3 Auswertung

Die nutzbare Kapazität des Austauscherharzes mit Natriumchloridlösung liegt bei 1,657 und 1,327 mol pro Liter und bei 1,086 mol pro Liter für Calciumchloridlösung im Mittelwert. Die gemessenen Kapazitäten im Versuch 5 und 6 liegen sind am niedrigsten, worauf schon die Versuchsdauer hinwies. Die Regenerationslösung verliert mit der Zeit an Konzentration. Im Versuch 7 stieg die Versuchsdauer wieder an und demnach auf die berechnete Kapazität. Die Kapazität für beide Lösungen liegt bei dem stark sauren Kationenaustauscher im richtigen Bereich. Die Angaben zu den Austauschern finden sich in Tabelle 6 unter dem Punkt 5.2 Kapazitätsbestimmung. Der Bereich für einen stark sauren Austauscher für die nutzbare Kapazität liegt zwischen 0,6 bis 1,7 mol pro Liter. Die errechneten Werte liegen in diesem Bereich. Die nutzbare Kapazität für die Calciumchloridlösung ist niedriger als für die Natriumchloridlösung, da das Calciumion zweiwertig ist und es sich um einen Wasserstoffion beladenes Harz handelt. Für das Calciumion wäre ein chelatbildenden Harz besser geeignet. Die chelatbildenden Harze arbeiten selektiver bezogen auf die Ionensorte.

8 Zusammenfassung

An Ionenaustauschern werden in vielen Situationen große Anforderungen gestellt. Das Hauptaufgabengebiet liegt dabei in der Wasseraufbereitung. Dazu zählen die Wasserenthärtung, Teilentsalzung und Vollentsalzung. Somit ist diese Technologie für wissenschaftliche als auch wirtschaftliche Anwendungen essentiell und nicht mehr wegzudenken. Dabei kamen erst in den 1950er Jahren die ersten Ionenaustauscher in die großtechnische Betriebsführung zum Einsatz. Das war auch die Zeit in der die Kunststoffindustrie immer weiter wuchs und mit den neu entwickelten Materialien sowie Herstellungsverfahren, wuchs auch das Angebot an verschiedenen Ionenaustauschern. So konnte die Selektivität beeinflusst werden, die chemische und physikalische Stabilität nahm zu, Korngrößen konnten besser definiert werden und die Kapazität wurde immer größer. Aus wirtschaftlicher Sicht ist vor allem die Kapazität ein sehr wichtiger Punkt, denn mit wachsender Kapazität, können mehr Ionen ausgetauscht werden, bevor regeneriert werden muss. Das verkürzt die Ausfallzeiten zum Regenerieren und die Regeneriermittelmenge.

Die vorliegende Bachelorarbeit beschäftigt sich mit den Grundlagen des Ionenaustausches zur Wasseraufbereitung und soll diese näher erleutern. Es werden Verfahren zur Vermeidung von schädlichen Abwässern mit Hilfe von modernen Ionenaustauschern aufgezeigt, sowie auch die Behandlung von schädlichen Abwässern. Im praktischen Teil wird mit Hilfe von einigen Versuchen die nutzbare Kapazität von Wofatit KPS bestimmt, einem stark sauren Kationenaustauscher. Grundlage dafür bilden die eingesetzten Lösungen mit einwertigen und zweiwertigen Ionen.

Quellen

1. Einleitung

[1] Dardel – Ionenaustausch

http://dardel.info/IX/index_DE.html

von: 07.01.2015, Abfrage am 06.01.2016

[2] Ender, V.: Praktikum Physikalische Chemie, 25 Versuche für das Grundpraktikum, zur Grenzflächenchemie und zur Wasseraufbereitung, Springer Verlag 2014

2. Grundlagen

[3] Bendlin, H.: Reinstwasser von A bis Z, Grundlagen und Lexikon, VCH-Verlag 1995

[4] Dorfner, K.: Ionenaustauscher, Eigenschaften und Anwendungen, Walter de Gruyter & Co 1962

[5] Hancke, K.: Wasseraufbereitung, Chemie und chemische Verfahrenstechnik, 4. Auflage, Springer Verlag 1998

[6] Saugstelle Umwelttechnik - Ionenaustausch

<http://www.saugstelle.de/36.html>

vom: - , Abgerufen am 06.01.2016

[7] Maier, H. G.: Lebensmittelanalytik, Chromatographische Methoden einschließlich Ionenaustausch, Band 2, Springer-Verlag 2013

[8] Prof. Blumes Bildungsserver für Chemie – Komplexierende Ionenaustauscher

http://www.chemieunterricht.de/dc2/iat/dc2it_38.htm

vom: 30.11.2000, Abfrage am 06.01.2016

[9] Chemie.de - Ester

<http://www.chemie.de/lexikon/Ester.html>

vom: -, Abfrage am 06.01.2016

[10] Prof. Blumes Bildungsserver für Chemie – Veresterung ohne Schwefelsäureabfall

http://www.chemieunterricht.de/dc2/iat/dc2it_22.htm

vom: 04.08.2010, Abfrage am 06.01.2016

[11] Prof. Blumes Bildungsserver für Chemie – Isolierung von Citronensäure

http://www.chemieunterricht.de/dc2/citrone/c_t8.htm

vom: 29.04.2010, Abfrage am 06.01.2016

[12] Wikipedia - Citronensäure

<https://de.wikipedia.org/wiki/Citronens%C3%A4ure>

vom: 24.12.2015, Abfrage am 06.01.2016

[13] Prof. Blumes Bildungsserver für Chemie – Hydrolyse von Stärke ohne Mineralsäure

http://www.chemieunterricht.de/dc2/iat/dc2it_25.htm

vom: 30.11.2000, Abfrage am 06.01.2016

[14] Prof. Blumes Bildungsserver für Chemie – Rückgewinnung von Cadmium

http://www.chemieunterricht.de/dc2/iat/dc2it_33.htm

vom: 29.04.2009, Abfrage am 06.01.2016

[15] Prof. Blumes Bildungsserver für Chemie – Cadmium ist sehr selten, aber dabei sehr begehrt

http://www.chemieunterricht.de/dc2/iat/dc2it_20.htm

vom: 28.04.2010, Abfrage am 06.01.2016

[16] Prof. Blumes Bildungsserver für Chemie – Rückgewinnung von Nickel und Kupfer

http://www.chemieunterricht.de/dc2/iat/dc2it_32.htm

vom: 01.12.2000, Abfrage am 06.01.2016

[17] Prof. Blumes Bildungsserver für Chemie – Rückgewinnung von Chrom

http://www.chemieunterricht.de/dc2/iat/dc2it_34.htm

vom: 16.01.2001, Abfrage am 06.01.2016

[18] Prof. Blumes Bildungsserver für Chemie – Gewinnung von Phenolen aus Kokereiabwässern

http://www.chemieunterricht.de/dc2/iat/dc2it_19.htm

vom: 28.04.2010, Abfrage am 06.01.2016

3. Austauschprinzipien und Ankergruppen

[19] Prof. Blumes Bildungsserver für Chemie – Funktionelle Gruppen von Ionenaustauschern

http://www.chemieunterricht.de/dc2/iat/dc2it_7.htm

vom 30.11.2000, Abfrage am 06.01.2016

4. Regeneration

[20] Chemie.de - Ionenaustauscher

<http://www.chemie.de/lexikon/ionenaustauscher.html>

vom: -, Abfrage am 06.01.2016

[21] Aktuelle Wochenschau – Ionenaustauscher in der Wasseraufbereitung

<http://www.aktuelle-wochenschau.de/main-navi/archiv/wasserchemie-2014/kw20-ionenaustauscher-in-der-wasseraufbereitung.html>

vom: -, Abfrage am 06.01.2016

5. Kapazität

[22] Dardel – Kapazität

http://dardel.info/IX/capacity_DE.html

vom: 30.06.2015, Abfrage am 06.01.2016

[23] Dardel – Regeneration

http://dardel.info/IX/processes/regeneration_DE.html#concentration

vom: 27.08.2014, Abfrage am 06.01.2016

[24] Untersuchung von Ionenaustauschermustern bei MionTec

<http://www.miontec.de/pdfs/Broschuere%20HUs.pdf>

vom: 14.12.2007, Abfrage am 06.01.2016

[25] Wallner – Wasseraufbereitung

<http://www.wallner-wasser.at/de/3040.html>

vom: -, Abfrage am 06.01.2016

[26] Trinkwasserspezi – Härte

<http://www.trinkwasserspezi.de/haerte.html>

vom: -, Abfrage am 06.01.2016

6. Praktischer Teil

[27] Hering, R.: Selektive Ionenaustauscher, Formelreine Produkte und Produkte mit Misch-Ankergruppen, Books On Demand 2011

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Bachelorarbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Alle aus fremden Quellen im wortlaut oder dem Sinn nach entnommenen Aussagen sind durch Angaben der Herkunft kenntlich gemacht.

Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungskommission vorgelegt und veröffentlicht.

Ort, Datum

Unterschrift