

# **Ressourceneffiziente Abwasserbeseitigung NRW II**

## **Förderbereich 6 „Forschungs- und Entwicklungsprojekte zur Abwasserbeseitigung“**

### **Wertstoffrückgewinnung und industrielle Prozesswasseraufbereitung (WIPA)**

**Az.: 17-04.02.01-10/2018**

#### **Abschlussbericht**

**Zuwendungsempfänger:**



HELMUT SCHMIDT  
UNIVERSITÄT

Universität der Bundeswehr Hamburg

**Helmut-Schmidt-Universität /  
Universität der Bundeswehr Hamburg**

**Gerichtet an das**

**Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft,  
Natur- und Verbraucherschutz  
des Landes Nordrhein-Westfalen**



**März 2022**

Durchführende  
Institution: Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr  
Hamburg

Projektorganisation: Herr F. Lüdemann  
Tel.: 040 6541 – 2790  
Mail: Frank.Luedemann@hsu-hh.de

Projektleitung: Herr Prof. Dr.-Ing. B. Niemeyer  
Professur für Verfahrenstechnik, insbesondere  
Stofftrennung  
Tel.: 040 6541 – 3500  
Mail: Niemeyer@hsu-hh.de

Projektdurchführung: Herr B. Robeck, M. Sc.  
Professur für Verfahrenstechnik, insbesondere  
Stofftrennung  
Tel.: 040 6541 – 2512  
Mail: robeckb@hsu-hh.de

Förderung: Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur und  
Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen

Fachliche Begleitung: Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz  
Nordrhein-Westfalen

Autoren: Frau M. Sc. F. Kriese, Herren M. Sc. B. Robeck, Prof. Dr.-Ing. B. Niemeyer,  
Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg, Professur für  
Verfahrenstechnik, insbesondere Stofftrennung

## Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis .....	V
Tabellenverzeichnis .....	VIII
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis.....	X
1 Motivation .....	1
1.1 Projektziel .....	2
1.2 Vorgehensweise .....	2
1.3 Rahmenbedingungen .....	3
1.4 Arbeitspakete .....	3
1.4.1 Charakterisierung: Isothermen und Kinetik .....	3
1.4.2 Durchbruchskurven .....	3
1.4.3 Prozessgestaltung .....	3
1.4.4 Regeneration der Adsorbentien .....	4
2 Stand der Technik .....	5
2.1 Stofftrennung .....	5
2.1.1 Adsorption .....	5
2.1.2 Desorption .....	11
3 Material und Methoden .....	12
3.1 Materialien .....	12
3.1.1 Adsorbentien .....	12
3.1.2 Chemikalien .....	13
3.2 Analytik .....	14
3.2.1 Analysenmethode der Schwermetallbestimmung – ICP-MS .....	14
3.2.2 Elementaranalyse – CHNS .....	14
3.3 Versuchsdurchführung .....	15
3.3.1 Gleichgewichtsuntersuchungen, zur Bestimmung der (maximalen) Beladungsfähigkeit der Adsorbentien .....	15

3.3.2	Kinetische Untersuchungen, zur Ermittlung der Beladungsgeschwindigkeit .....	16
3.3.3	Dynamische Untersuchungen, in Festbettschüttungen, zur Abbildung praxisnaher Anwendungen.....	17
3.3.4	Desorption zur Wertstoffrückgewinnung und Regeneration der Adsorbentien .....	21
4	Ergebnisse und Diskussion .....	22
4.1	Charakterisierung der Adsorbentien .....	22
4.1.1	Screening 1 – HSU 503, 903, 515, 915, 519 und 919.....	22
4.1.2	Systematische Untersuchungen zum Abtrennmechanismus von Amino-funktionalisierten Adsorbentien .....	39
4.1.3	Screening 2 – HSU 331 und HSU 332.....	44
4.1.4	Regeneration .....	54
4.2	Dynamische Betriebsweise .....	57
4.2.1	Verweilzeitverhalten.....	57
4.2.2	Einzelkomponenten-System .....	59
4.2.3	Zweikomponenten-System.....	62
4.2.4	Mehrkomponenten-System .....	68
4.3	Prozessgestaltung (Basic Design).....	71
4.3.1	Prozessvariante 1 .....	72
4.3.2	Prozessvariante 2 .....	73
4.3.3	Betriebsweisen.....	73
5	Zusammenfassung.....	74
	Veröffentlichungen.....	XIII
	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	XIV
	Anhang .....	XVI

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1-1: Begriffe der Adsorption.....	6
Abbildung 2.1-2: Adsorptionsisotherme und abgeleitete charakteristische Kenngrößen .....	7
Abbildung 2.1-3: Stoff- (1-4) und Wärmetransport (5-8) bei der Adsorption.....	8
Abbildung 2.1-4: Massenüberganszone nach [7, S. 171].....	9
Abbildung 2.1-5: Ideale und reale Durchbruchskurve nach [7, S. 171; 9, S. 433].....	10
Abbildung 3.3-1: Versuchsanlage für die dynamischen Untersuchungen in Festbettschüttungen.....	17
Abbildung 3.3-2: Fließbild der Versuchsanlage.....	18
Abbildung 4.1-1: Trennleistung über die Zeit für Adsorbens HSU 503 mit $c_0 = 0,18 \text{ mg/L}$ , $T = 60 \text{ °C}$ , $\text{pH}_0 = 3,5$ .....	28
Abbildung 4.1-2: Trennleistung über die Zeit für Adsorbens HSU 503 mit $c_0 = 1,8 \text{ mg/L}$ , $T = 60 \text{ °C}$ , $\text{pH}_0 = 3,5$ .....	28
Abbildung 4.1-3: Trennleistung über die Zeit für Adsorbens HSU 903 mit $c_0 = 0,18 \text{ mg/L}$ ; $T = 60 \text{ °C}$ , $\text{pH}_0 = 3,5$ .....	29
Abbildung 4.1-4: Trennleistung über die Zeit für Adsorbens HSU 903 mit $c_0 = 1,8 \text{ mg/L}$ , $T = 60 \text{ °C}$ , $\text{pH}_0 = 3,5$ .....	29
Abbildung 4.1-5: Trennleistung für das Adsorbens HSU 503 in Abhängigkeit der Adsorptivkonzentrationen ( $c_0 = 6,0 \text{ mg}_{\text{Au}}/\text{L}$ bzw. $1,2 \text{ mg}_{\text{Co}}/\text{L}$ ) und der Zeit bei $T = 50 \text{ °C}$ und $\text{pH}_0 = 3,5$ .....	32
Abbildung 4.1-6: Trennleistung für das Adsorbens HSU 503 in Abhängigkeit der Adsorptivkonzentrationen ( $c_0=60 \text{ mg}_{\text{Au}}/\text{L}$ bzw. $12 \text{ mg}_{\text{Co}}/\text{L}$ ) und der Zeit bei $T = 50 \text{ °C}$ und $\text{pH}_0 = 3,5$ .....	33
Abbildung 4.1-7: Trennleistung für das Adsorbens HSU 903 in Abhängigkeit der Adsorptivkonzentrationen ( $c_0=6,0 \text{ mg}_{\text{Au}}/\text{L}$ bzw. $1,2 \text{ mg}_{\text{Co}}/\text{L}$ ) und der Zeit bei $T = 50 \text{ °C}$ und $\text{pH}_0 = 3,5$ .....	33
Abbildung 4.1-8: Trennleistung für das Adsorbens HSU 903 in Abhängigkeit der Adsorptivkonzentrationen ( $c_0=60 \text{ mg}_{\text{Au}}/\text{L}$ bzw. $12 \text{ mg}_{\text{Co}}/\text{L}$ ) und der Zeit bei $T = 50 \text{ °C}$ und $\text{pH}_0 = 3,5$ .....	33
Abbildung 4.1-9: Trennleistung für das Adsorbens HSU 503 in Abhängigkeit der Adsorptivkonzentrationen ( $c_0 = 6,0 \text{ mg}_{\text{Au}}/\text{L}$ , $12 \text{ mg}_{\text{Ni}}/\text{L}$ und $1,2 \text{ mg}_{\text{Co}}/\text{L}$ ) und der Zeit bei $T = 50 \text{ °C}$ und $\text{pH}_0 = 3,5$ .....	37
Abbildung 4.1-10: Trennleistung für das Adsorbens HSU 503 in Abhängigkeit der Adsorptivkonzentrationen ( $c_0 = 60 \text{ mg}_{\text{Au}}/\text{L}$ , $120 \text{ mg}_{\text{Ni}}/\text{L}$ und $12 \text{ mg}_{\text{Co}}/\text{L}$ ) und der Zeit bei $T = 50 \text{ °C}$ , $\text{pH}_0 = 3,5$ .....	37

Abbildung 4.1-11: Trennleistung für das Adsorbens HSU 903 in Abhängigkeit der Adsorptivkonzentrationen ( $c_0 = 6 \text{ mg}_{\text{Au}}/\text{L}$ , $12 \text{ mg}_{\text{Ni}}/\text{L}$ und $1,2 \text{ mg}_{\text{Co}}/\text{L}$ ) und der Zeit bei $T = 50 \text{ °C}$ und $\text{pH}_0 = 3,5$ .....	38
Abbildung 4.1-12: Trennleistung für das Adsorbens HSU 903 in Abhängigkeit der Adsorptivkonzentrationen ( $c_0 = 60 \text{ mg}_{\text{Au}}/\text{L}$ , $120 \text{ mg}_{\text{Ni}}/\text{L}$ und $12 \text{ mg}_{\text{Co}}/\text{L}$ ) und der Zeit bei $T = 50 \text{ °C}$ und $\text{pH}_0 = 3,5$ .....	38
Abbildung 4.1-13: Batchversuch ( $\text{pH}_0=3,5$ , $3000 \text{ } \mu\text{mol}/\text{L}$ ) und definierte Nickel-Hydroxidfällung aus reiner wässriger Phase .....	41
Abbildung 4.1-14: pH-Wert Änderung über die Zeit im kontinuierlich betriebenen Adsorptionsversuch, $\text{pH}_0 = 3,5$ , $T = 20 \text{ °C}$ .....	43
Abbildung 4.1-15: Konzentrationsänderung von $\text{Co}^{2+}$ über die Zeit im kontinuierlich betriebenen Adsorptionsversuch, $\text{pH}_0 = 3,5$ , $T = 20 \text{ °C}$ .....	43
Abbildung 4.1-16: Trennleistung für das Adsorbens HSU 331 in Abhängigkeit der Zeit für die Einzelkomponenten-Adsorption ( $c_{0,\text{Me}^{2+}} = 0,15 \text{ g}/\text{L}$ ) bei $T = 20 \text{ °C}$ und $\text{pH}_0 = 3,5$ .....	48
Abbildung 4.1-17: Trennleistung für das Adsorbens HSU 331 in Abhängigkeit der Zeit für die Mehrkomponenten-Adsorption ( $c_{0,\text{Me}^{2+}} = 0,15 \text{ g}/\text{L}$ ) bei $T = 20 \text{ °C}$ und $\text{pH}_0 = 3,5$ .....	51
Abbildung 4.1-18: Desorptions Effizienz für $\text{Ni}^{2+}$ von HSU 331 in Abhängigkeit verschiedener sauerkonzentrierten Desorptionslösungen und Adsorption/Desorption-Zyklen bei $T = 20 \text{ °C}$ und $c_{0,\text{Adsorption}} = 0,15 \text{ g}_{\text{Ni}^{2+}}/\text{L}$ .....	55
Abbildung 4.1-19: Desorptions Effizienz für $\text{Co}^{2+}$ von HSU 331 in Abhängigkeit verschiedener sauerkonzentrierten Desorptionslösungen und Adsorption/Desorption-Zyklen bei $T = 20 \text{ °C}$ und $c_{0,\text{Adsorption}} = 0,15 \text{ g}_{\text{Co}^{2+}}/\text{L}$ .....	55
Abbildung 4.1-20: Beladung von HSU 331 mit $\text{Ni}^{2+}$ in Abhängigkeit verschiedener sauerkonzentrierten Desorptionslösungen und Adsorption/Desorption-Zyklen bei $T = 20 \text{ °C}$ und $c_{0,\text{Adsorption}} = 0,15 \text{ g}_{\text{Ni}^{2+}}/\text{L}$ .....	56
Abbildung 4.1-21: Beladung von HSU 331 mit $\text{Co}^{2+}$ in Abhängigkeit verschiedener sauerkonzentrierten Desorptionslösungen und Adsorption/Desorption-Zyklen bei $T = 20 \text{ °C}$ und $c_{0,\text{Adsorption}} = 0,15 \text{ g}_{\text{Co}^{2+}}/\text{L}$ .....	57
Abbildung 4.2-1: Ergebnis Verweilzeitverhalten mit $1 \text{ M NaCl}$ -Lösung mit einer ungefüllten und mit einer mit unfunktionalisierten Silica gefüllten Kolonne.....	58
Abbildung 4.2.-2: Ergebnis zeitliche Veränderung des pH-Wertes der Versuchslösung von HSU 331 und HSU 332.....	59
Abbildung 4.2-3: Ergebnis Verweilzeit und Durchbruchkurve $\text{Ni}^{2+}$ -Lösung $10.000 \text{ } \mu\text{mol}_{\text{Ni}^{2+}}/\text{L}$ an HSU 331 und HSU 332 bei $T = 20 \text{ °C}$ .....	60
Abbildung 4.2.-4: Ausschnitt Ergebnis Verweilzeitkurven und Durchbruchkurve $\text{Ni}^{2+}$ -Lösung $10.000 \text{ } \mu\text{mol}_{\text{Ni}^{2+}}/\text{L}$ an HSU 331 und HSU 332 bei $T = 20 \text{ °C}$ .....	61

Abbildung 4.2-5: Ergebnis Verweilzeit und Durchbruchskurve Versuchslösung 10.000 $\mu\text{mol}_{\text{Ni}^{2+}}/\text{L}$ und 10.000 $\mu\text{mol}_{\text{Co}^{2+}}/\text{L}$ an HSU 331 T = 20 °C.....	63
Abbildung 4.2-6: Ergebnis Verweilzeit und Durchbruchskurve Versuchslösung 10.000 $\mu\text{mol}_{\text{Ni}^{2+}}/\text{L}$ und 10.000 $\mu\text{mol}_{\text{Co}^{2+}}/\text{L}$ an HSU 331 T = 50 °C.....	64
Abbildung 4.2-7: Vergleich Durchbruchskurve Versuchslösung 10.000 $\mu\text{mol}_{\text{Ni}^{2+}}/\text{L}$ und 10.000 $\mu\text{mol}_{\text{Co}^{2+}}/\text{L}$ an HSU 331 T = 20 °C und T = 50 °C.....	65
Abbildung 4.2-8: Ergebnis Verweilzeit und Durchbruchskurve Versuchslösung 3.333 $\mu\text{mol}_{\text{Ni}^{2+}}/\text{L}$ und 1.000 $\mu\text{mol}_{\text{Co}^{2+}}/\text{L}$ an HSU 331 T = 20 °C.....	66
Abbildung 4.2-9: Ergebnis Verweilzeit und Durchbruchskurve Versuchslösung 3.333 $\mu\text{mol}_{\text{Ni}^{2+}}/\text{L}$ und 1.000 $\mu\text{mol}_{\text{Co}^{2+}}/\text{L}$ an HSU 331 T = 50 °C.....	67
Abbildung 4.2-10: Vergleich Durchbruchskurve Versuchslösung 3.333 $\mu\text{mol}_{\text{Ni}^{2+}}/\text{L}$ und 1.000 $\mu\text{mol}_{\text{Co}^{2+}}/\text{L}$ an HSU 331 T = 20 °C und T = 50 °C.....	68
Abbildung 4.2-11: Ergebnis Durchbruchskurve industriellen Galvaniklösung 3.333 $\mu\text{mol}_{\text{Ni}^{2+}}/\text{L}$ und 1.000 $\mu\text{mol}_{\text{Co}^{2+}}/\text{L}$ an HSU 331 T = 50 °C.....	69
Abbildung 4.3-1: Bisherige Prozessführung im Goldbeschichtungsprozess.....	71
Abbildung 4.3-2: Zwei alternative innovative Prozessführungen im Goldbeschich- tungsprozess.....	72

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1-1: Eigenschaften der verwendeten Adsorbentien.....	12
Tabelle 3.1-2: Zusammenstellung der Reagenzien.....	13
Tabelle 3.3-1: Gegenüberstellung der Versuchsbedingungen bei T = 20 °C bzw. 50 °C.....	19
Tabelle 3.3-2: Zusammensetzung der Schwermetallkonzentrationen.....	20
Tabelle 4.1-1: Charakterisierung der Ni <sup>2+</sup> -Adsorption an verschiedenen Adsorbentien bei T = 20 °C bzw. T = 60 °C (pH <sub>0</sub> = 3,5).....	23
Tabelle 4.1-2: Verminderung der Konzentration des Adsorptivs Ni <sup>2+</sup> in der Lösung bei T = 20 °C und pH <sub>0</sub> = 3,5.....	24
Tabelle 4.1-3: Verminderung der Konzentration der Ni <sup>2+</sup> in der Lösung bei T = 60 °C und pH <sub>0</sub> = 3,5.....	24
Tabelle 4.1-4: Charakterisierung der Adsorption von Ni <sup>2+</sup> - und Co <sup>2+</sup> an den Adsorbentien HSUS 503 und 903 bei T = 60 °C und pH <sub>0</sub> = 3,5.....	26
Tabelle 4.1-5: Verminderung der Konzentration der Adsorptive in der Lösung bei T = 60 °C und pH <sub>0</sub> = 3,5.....	27
Tabelle 4.1-6: Verringerung der Adsorptivkonzentration nach 30 s Adsorptionszeit bei T = 60 °C und pH <sub>0</sub> = 3,5.....	30
Tabelle 4.1-7: Charakterisierung der Adsorption von Au <sup>+</sup> , in Form von [Au(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> , und Co <sup>2+</sup> an den Adsorbentien HSU 503 und 903 bei T = 50 °C und pH <sub>0</sub> = 3,5.....	31
Tabelle 4.1-8: Verminderung der Konzentration der Adsorptive in der Lösung bei T = 50 °C und pH <sub>0</sub> = 3,5.....	31
Tabelle 4.1-9: Verringerung der Adsorptivkonzentration nach 30 s Adsorptionszeit bei T = 50 °C und pH <sub>0</sub> = 3,5.....	34
Tabelle 4.1-10: Charakterisierung der Adsorption von Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> und [Au(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> an HSU 503 und 903 bei T = 50 °C und pH <sub>0</sub> = 3,5.....	35
Tabelle 4.1-11: Verminderung der Konzentration der Adsorptive in der Lösung bei T = 50 °C und pH <sub>0</sub> = 3,5.....	35
Tabelle 4.1-12: Verminderung der Konzentration der Adsorptive in der Lösung nach 30 s bei T = 50 °C und pH <sub>0</sub> = 3,5.....	36
Tabelle 4.1-13: Abhängigkeit des Gleichgewichts-pH-Wertes von der Adsorptivkonzentration und dem Anfangs-pH-Wert bei T = 20 °C.....	40
Tabelle 4.1-14: Abhängigkeit der Trennleistung von Ni <sup>2+</sup> vom Anfangs-pH-Wert und der Adsorptivkonzentration bei T = 20 °C.....	41



Tabelle 4.1-15: Gleichgewichts-pH-Wert in Abhängigkeit der Adsorptivkonzentration und der Adsorbentien HSU 331/332 bei T = 20 °C und pH <sub>0</sub> = 3,5 .....	44
Tabelle 4.1-16: Gleichgewichts-pH-Wert in Abhängigkeit der Adsorptivkonzentration und der Adsorbentien HSU 331/332 bei T = 50 °C und pH <sub>0</sub> = 3,5.....	45
Tabelle 4.1-17: Trennleistung in Abhängigkeit der Adsorptivkonzentration (Ni <sup>2+</sup> bzw. Co <sup>2+</sup> ) bei T = 20 °C und pH <sub>0</sub> = 3,5.....	45
Tabelle 4.1-18: Trennleistung in Abhängigkeit der Adsorptivkonzentration (Ni <sup>2+</sup> bzw. Co <sup>2+</sup> ) bei T = 50 °C und pH <sub>0</sub> = 3,5.....	46
Tabelle 4.1-19: Charakterisierung der Einzelkomponenten-Adsorption von Ni <sup>2+</sup> - bzw. Co <sup>2+</sup> an den Adsorbentien HSU 331 und 332 bei T = 20 °C sowie T = 50 °C.....	47
Tabelle 4.1-20: Trennleistung in Abhängigkeit der Adsorptivkonzentration im Einzelkomponentensystem für HSU 331 bei T = 20 °C und T = 50 °C sowie pH <sub>0</sub> = 3,5.....	48
Tabelle 4.1-21: Trennleistung nach 2 h Adsorptionszeit für Adsorbens HSU 331 bei T = 20 °C und pH <sub>0</sub> = 3,5.....	49
Tabelle 4.1-22: Charakterisierung der Mehrkomponenten-Adsorption von Ni <sup>2+</sup> und Co <sup>2+</sup> im molaren Verhältnis 1:1 an dem Adsorbens HSU 331 bei T = 20 °C sowie T = 50 °C (pH <sub>0</sub> = 3,5).....	50
Tabelle 4.1-23: Verminderung der Konzentration der Adsorptive in der Lösung durch HSU 331 im Zweikomponenten-System Ni:Co bei T = 20 °C und T = 50 °C sowie pH <sub>0</sub> = 3,5.....	50
Tabelle 4.1-24: Verminderung der Konzentration der Adsorptive in der Lösung durch HSU 331 im Zweikomponenten-System Ni:Co für die molaren Verhältnisse 1:3 bzw. 3:1 bei T = 50 °C sowie pH <sub>0</sub> = 3,5.....	52
Tabelle 4.1-25: Gleichgewichts-pH-Werte im Vergleich zwischen dem Einzelkomponenten- (Ni) zum Dreikomponenten-System (Ni:Co:Au, Galvaniklösung) mit Adsorbens HSU 331 bei T = 20 °C bzw. T = 50 °C.....	53
Tabelle 4.1-26: Charakterisierung der Mehrkomponenten-Adsorption von Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> und [Au(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> (Galvaniklösung) an dem Adsorbens HSU 331 bei T = 20 °C sowie T = 50 °C (pH <sub>0</sub> = 3,5).....	53
Tabelle 4.1-27: Verminderung der Konzentration der Adsorptive in der Lösung durch HSU 331 im Dreikomponenten-System Ni:Co:Au bei T = 20 °C und T = 50 °C sowie pH <sub>0</sub> = 3,5.....	54
Tabelle 4.2-1: Gegenüberstellung adsorbierte Stoffmenge und Beladungen in Abhängigkeit der Komponentensysteme im kontinuierlichen Betrieb an das Adsorbens HSU 331 bei T = 20 °C und T = 50 °C.....	70

## Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

### Abkürzungen

DBK	Durchbruchskurven
HSU	Helmut-Schmidt-Universität
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
MTZ	Mass Transfer Zone

### Symbolverzeichnis

$c$	Konzentration	$\mu\text{mol/L} / \text{g/L}$
$c_0$	Anfangskonzentration	$\mu\text{mol/L} / \text{g/L}$
$c^*$	Gleichgewichtskonzentration	$\mu\text{mol/L}$
$d$	Kolonnendurchmesser	mm
$d_p$	Partikeldurchmesser	$\mu\text{m}$
$h$	Betthöhe	mm
$F$	Funktionalisierungsgrad	$\mu\text{mol/g}$
$\log(K_i)$	Komplexstabilität	-
$K_L$	Affinität	$\text{L}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$
$m_{\text{Adsorbens}}$	Adsorbensmasse	g
$M_N$	Molare Masse von Stickstoff	g/mol
$n$	Stoffmenge	$\mu\text{mol}$
$n_N$	Anzahl Stickstoff pro Ligand	-
$\text{pH}_0$	Anfangs-pH-Wert	-
$\text{pH}_{24\text{h}}$	Gleichgewichts-pH-Wert	-
$q$	Beladung	$\mu\text{mol}_{\text{Me}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$
$q_{\text{max}}$	Maximale Beladung	$\mu\text{mol}_{\text{Me}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$

$q^*$	Gleichgewichtsbeladung	$\mu\text{mol}_{\text{Me}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$
$t$	Zeit	s, min, h
$T$	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
$u$	Strömungsgeschwindigkeit	mm/min
$V$	Versuchsvolumen	L
$\dot{V}$	Volumenstrom	mL/min
$x_{\text{N}}$	Massenanteil von Stickstoff	-

### Griechische Formelzeichen

$\tau$	Verweilzeit	min
--------	-------------	-----

## 1 Motivation

Die Galvanikindustrie umfasst chemische und elektrochemische Verfahren zur Beschichtung von Oberflächen. In beiden Fällen erfolgt die Abscheidung von Metallionen aus wässrige Elektrolytlösungen auf der Oberfläche eines Werkstücks. In chemischen Verfahren stellen in der Elektrolytlösung enthaltende Reduktionsmittel die zur Entladung der Metallionen benötigten Elektronen bereit [1, S. 12]. Dies hat zur Folge, dass der Abscheidungsprozess nach Verbrauch der Reduktionsmittel endet. Dagegen bewirkt in elektrochemischen Verfahren eine von außen angelegte Spannung die Abscheidung der Metallionen auf dem Werkstück. Obwohl aufgrund der äußeren Spannung genügend Elektronen vorhanden sind, um den Prozess beliebig lange zu betreiben, verhindern Veränderungen der Elektrolytlösungen während der metallischen Abscheidung einen dauerhaften Betrieb. Besonders in sauer arbeitenden Elektrolyten können sich Metallionen aus dem Grundmaterial des zu bearbeitenden Werkstücks herauslösen und somit die Prozesslösung verunreinigen, oder störende Metallionen werden aus vorangegangenen Prozess- bzw. Spülbädern in den Elektrolyten eingebracht [2]. Diese metallischen Verunreinigungen wirken sich negativ auf die Abscheidung des eigentlichen Beschichtungsmetalls aus und können die Eigenschaften der abgeschiedenen Metallschicht auf dem Werkstück negativ beeinflussen [3, S. 179]. Ein Beispiel hierfür ist Nickel, das in zahlreichen Oberflächenbeschichtungen als Zwischenschicht eingesetzt wird, wie etwa beim Vergolden eines Werkstücks, um das Basismetall oder die Basisschicht, die meistens aus Kupfer besteht, vor Korrosion zu schützen [4, S. 513; 5, S. 561 f.]. Typischerweise liegen die Konzentrationen hierfür im Bereich von 1,8 – 2,2 g/L für Gold ( $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ), 0,06 g/L für Kobalt ( $\text{Co}^{2+}$ ) und 0 – 1 g/L für Nickel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) als Störkomponente. Wird die Konzentration an unerwünschten Metallionen in den Prozess- und Spülbädern zu hoch, ist ein Austausch der Elektrolytlösungen bei Erreichen eines Grenzwertes, in diesem Fall von 200 mg/L  $\text{Ni}^{2+}$  (Umicore Electroplating, Gespräch 2020), erforderlich, wodurch erhebliche Mengen Abwasser entstehen.

Es gibt zahlreiche Methoden und Verfahren in verschiedenen Variationen zur Entfernung von gelösten Schwermetallen aus Abwässern. Im industriellen Umfeld haben sich vor allem Fällungs- bzw. Flockungs- und Ionenaustausch-Verfahren etabliert. Weitere Methoden sind Adsorptions-, Membranfiltrations-, Flotations- und elektrochemische Verfahren [6, S. 407].

Als Alternative zu den etablierten Verfahren der Abwasserbehandlung eignet sich im Hinblick auf die Ressourceneffizienz ein adsorptives Verfahren zur Aufbereitung des Prozesswassers im kontinuierlichen Bypass-Betrieb mittels selektiver Adsorbentien. Aufgrund der schleichenden Verunreinigung der Elektrolytlösung werden bereits niedrig konzentrierte, störende Metallionen (z.B.  $\text{Ni}^{2+}$ ) im laufenden Beschichtungsprozess aus der Prozesslösung entfernt, während notwendige Komponenten des Elektrolyten nicht abgetrennt werden. Somit kann nicht nur der Grenzwert für  $\text{Ni}^{2+}$  in Abwasser ohne nachträgliche Aufbereitung eingehalten, sondern die Abwassermenge um mindestens 80 % minimiert werden. Hierzu ist es notwendig, den Stofftrennprozess unter entsprechenden Prozessbedingungen zu entwickeln und insbesondere ein selektiv wirkendes Adsorbens für die (nahezu) ausschließliche Anlagerung der Störkomponente (z.B.  $\text{Ni}^{2+}$ ) zu entwickeln.

### **1.1 Projektziel**

Das Ziel des Forschungsprojekts ist die Minimierung der Menge an entstehendem schwermetallhaltigem Abwasser aus industriellen Prozessen am Beispiel eines galvanischen Beschichtungsprozesses. Durch die selektive Abtrennung von Schwermetallen (besonders  $\text{Ni}^{2+}$ ) aus dem Prozesswasser kann gleichzeitig die Beschichtung kosteneffizienter gestaltet werden, da dadurch die aufzubringende Goldschichtdicke vermindert werden kann. Darüber hinaus sollen die abgetrennten Schwermetallionen als Wertstoff zurückgewonnen werden.

### **1.2 Vorgehensweise**

Zur Erreichung des Projektziels wird ein adsorptives Verfahren entwickelt. Mithilfe selektiver Adsorbentien werden die störenden  $\text{Ni}^{2+}$  während des Galvanisierungsprozesses kontinuierlich aus der Elektrolytlösung entfernt, wodurch sich die Standzeit der Prozess- und Spülwässer verlängert. Zudem wird dadurch die Einlagerung von  $\text{Ni}^{2+}$  in die aufzubringende Goldschicht vermieden, was zu einer qualitativ besseren Vergoldung führt und somit die Dicke der Goldschicht vermindert werden kann. Dies führt zu Kosteneinsparungen im Gesamtprozess. Durch die Regeneration der Adsorbentien lassen sich die Metallionen zurückgewinnen und diese stehen anschließend für die Wiederverwendung bereit. Dazu ist ein für  $\text{Ni}^{2+}$  selektiv wirkendes Adsorbens zu entwickeln sowie deren selektive Beladungsfähigkeit und Anlagerungskinetik unter verschiedenen Prozessbedingungen zu charakterisieren sowie der Gesamtprozess, z.B. im Rahmen eines Festbett-Adsorptionsverfahrens zu untersuchen.

### 1.3 Rahmenbedingungen

Die Entwicklung des Verfahrens orientiert sich an einem Industrieprozess der galvanischen Vergoldung. Bei einem pH-Wert von 3,5 sowie einer Temperatur von 50 – 60 °C liegen in der Elektrolytlösung typischerweise folgende Metallkonzentrationen vor: Gold 1,8 – 2,2 g/L; Nickel 0,0 – 1,0 g/L und Kobalt 0,06 g/L.

### 1.4 Arbeitspakete

#### 1.4.1 Charakterisierung: Isothermen und Kinetik

Durch Gleichgewichtsversuche (Isothermen) erfolgt die Charakterisierung von bereits entwickelten, selektiven Adsorbentien in Bezug auf deren Leistungsfähigkeit hinsichtlich der Adsorptionsaufgabe zur selektiven Anlagerung von unerwünschten ( $\text{Ni}^{2+}$ ) Schwermetallionen. Neben den Gleichgewichtsuntersuchungen finden Versuche zur Kinetik (Anlagerungsgeschwindigkeit) der Schadstoffanbindung statt. Außerdem wird eine Mehrkomponenten-Adsorption zur Untersuchung der Selektivität der Anlagerung der unerwünschten ( $\text{Ni}^{2+}$ ) Schwermetallionen in einer Labor- und einer industriellen Prozesslösung umgesetzt. Die Analytik basiert auf der sehr leistungsfähigen Methode der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS).

#### 1.4.2 Durchbruchkurven

Durch die Gleichgewichtsversuche werden Parameter zur Auslegung und zum Betrieb von einem kontinuierlich betriebenen Adsorber ermittelt. Im kontinuierlichen (dynamischen) Betrieb werden Durchbruchkurven im Einzel-, Zwei- und Mehrkomponenten-System aufgenommen. Im Einzelkomponenten-System werden die einzelnen Adsorbentien auf ihre Trennleistung hinsichtlich einer chemischen Spezies im kontinuierlichen Betrieb charakterisiert. Im Zweikomponenten-System erfolgt die Aufnahme von Durchbruchkurven, indem die Konkurrenzadsorption von  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  bei prozessnahen Konzentrationen näher untersucht wird. Im Mehrkomponenten-System wird die Aufnahme von Durchbruchkurven in einer realen Prozesslösung durchgeführt, wo neben  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  auch  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  sowie weitere Zusatzstoffe, wie Pufferkomponenten (auf Basis von Zitronensäure) und Stabilisatoren enthalten sind.

#### 1.4.3 Prozessgestaltung

Die Entwicklung des *Basic Design* zur grundlegenden Prozessgestaltung findet auf Grundlage der zuvor durchgeführten Untersuchungen statt. Zur Verlängerung der Standzeit des Prozesswassers wird ein Verfahren mit zwei Betriebsweisen vorgestellt.

Der entwickelte Prozess kann direkt in einem Galvanikprozess im Bypass betrieben werden, so dass bestehende Abläufe nicht und vorhandenen Anlagen nur minimal adaptiert werden müssen.

#### **1.4.4 Regeneration der Adsorbentien**

Für die Wertstoffrückgewinnung erfolgt in Desorptionsversuchen im Einzelkomponenten-System die Ablösung des adsorbierten Stoffes mit unterschiedlichen Desorptionslösungen. Die Regenerationsfähigkeit des funktionalisierten Adsorbens wird in mehrfachen Adsorptions- und Desorptions-Zyklen untersucht.

## 2 Stand der Technik

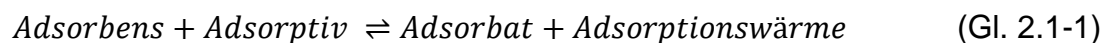
Eine kurze grundlegende, theoretische Beleuchtung der einzelnen inhaltlichen Schwerpunkte der Arbeit sind Gegenstand der nachfolgenden Ausführungen.

### 2.1 Stofftrennung

Zur Schonung der Wasserressourcen und zur Verminderung von Schwermetalleinträgen in die Umwelt ist es sinnvoll, die unerwünschten Inhaltsstoffe, die z.B. in Galvanisierungsbadern entstehen, mit Hilfe leistungsfähiger Stofftrennverfahren zu entfernen. Es gibt zahlreiche Methoden in verschiedenen Variationen zur mehr oder minder umfangreichen Entfernung von gelösten Schwermetallen aus Wasser. Im industriellen Umfeld haben sich vor allem Fällungs- bzw. Flockungs- und Ionenaustausch-Verfahren etabliert. Weitere Methoden sind Adsorptions-, Membranfiltrations-, Flotations- und elektrochemische Verfahren. Ziel sollte es sein, die abzutrennenden Zielstoffe in hoher Reinheit zu gewinnen, damit diese an anderer Stelle industriellen Prozessen zugeführt werden können (stoffliches Recycling).

#### 2.1.1 Adsorption

Die Adsorption beschreibt die Anlagerung von Stoffen (Adsorpt) an der Oberfläche (poröser,) fester Materialien, wie z.B. Silikagel (vgl. Abbildung 2.1-1). Gleichung 2.1-1 zeigt, dass es sich bei der Adsorption um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, mit der Anlagerung eines Zielstoffes (Adsorptiv) an die feste Adsorbensoberfläche, was anschließend per Definition Adsorbat genannt wird. Dabei wird Energie in Form von (Adsorptions-) Wärme frei.



Die Rückreaktion ist dementsprechend durch Zuführung von Wärme möglich. Diese Umkehrung der Adsorption wird als Desorption bezeichnet, wie in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** zu sehen ist. Dies ist für die Regeneration der Adsorbentien von Bedeutung, da somit die angelagerten Substanzen von der Adsorbensoberfläche (fraktioniert) gelöst und so als Wertstoffe zurückgewonnen werden können. Dadurch lässt sich das Adsorbens erneut in den Stofftrennprozess zurückführen. Desorptionsbedingungen sind regelmäßig hohe Temperaturen sowie saure Prozesslösungen.

Höhere Temperaturen ebenso wie eine saure Umgebung wirken sich dementsprechend erschwerend auf den Adsorptionsvorgang aus. Beide Herausforderungen ( $T \sim 50$



– 60 °C, pH = 3 – 4) treten im Galvanikprozess auf und stellen folglich die Bedingungen dar, wie sie in den nachfolgenden Untersuchungen einzustellen sind.

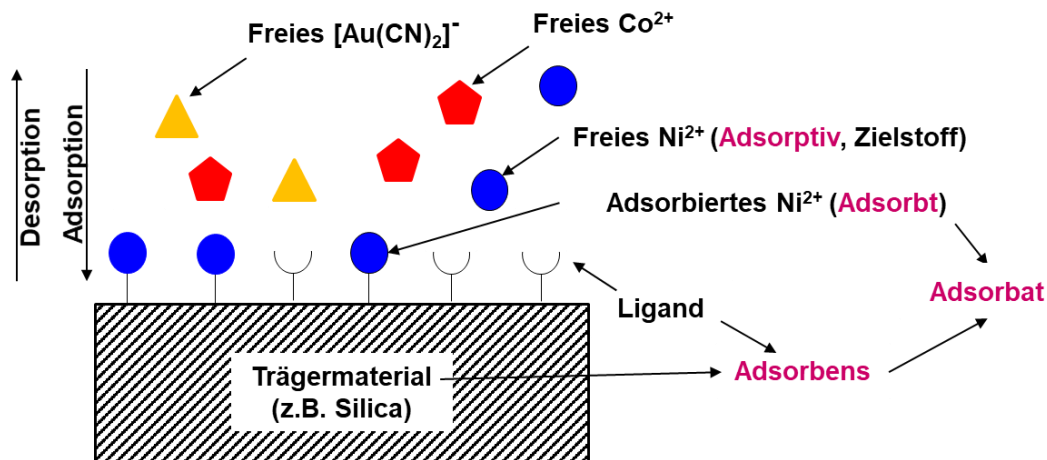


Abbildung 2.1-1: Begriffe der Adsorption

Selektive Adsorptionsverfahren gelten als effektiv und nachhaltig, da keine zu entsorgenden oder abzulagernden Abfälle, wie z.B. schwermetallhaltige Schlämme bei den Fällungs- oder Flockungsverfahren, erzeugt werden. Zudem ist das Verfahren nicht energieintensiv und bei korrekter Prozessgestaltung können Rückhaltegrade der Zielstoffe von über 90 % erreicht werden.

Durch geeignete Funktionalisierung der Oberfläche eignen sich besonders inerte aber auch kostengünstige Silicagele als selektives Basismaterial, das durch Funktionalisierung in selektive Adsorbentien überführt werden können, neben weniger selektiven Aktivkohlen und Carbon Nanotubes. Als Vorteile anorganischer Trägermaterialien gelten deren mechanische und chemische Stabilität, Umweltverträglichkeit, schnelle Adsorption der Schwermetalle (bei geeigneter Wahl der Trägergerüste) und hohe einstellbare Selektivität, was sich durch eine maßgeschneiderte Funktionalisierung erreichen lässt. Dies erlaubt, schematisch in der **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** dargestellt, eine gezielte Anlagerung eines Zielstoffes, wie etwa einzelne Arten von Schwermetallionen (z.B. Ni<sup>2+</sup>, blauer Kreis). Andere Schwermetallionen (z.B. Co<sup>2+</sup>, rotes Fünfeck) oder aber auch (komplexierte) Übergangsmetalle (z.B. Gold, gelbes Dreieck) können hingegen aufgrund ihrer Form bzw. Ladung gar nicht bzw. nicht optimal an das funktionalisierte Adsorbens angebinden werden. Neben der Selektivität kann eine hohe Anbindungsgeschwindigkeit (Kinetik) durch Wahl des Silica-Basismaterial eingestellt werden, was die Prozesswasseraufbereitung beschleunigt.

## Gleichgewichtsuntersuchungen

Zur Charakterisierung von Adsorbentien werden sogenannte **Isothermen** bestimmt, die die Beladung eines Adsorbens mit Adsorptiv im Gleichgewichtszustand (Ordinate) gegenüber der Gleichgewichtskonzentration des Adsorptivs in der Lösung (Abszisse) bei einer konstanten Temperatur charakterisieren (Abbildung 2.1-2). Der Gleichgewichtszustand kann je nach System in wenigen Minuten, Stunden oder erst nach Wochen erreicht werden. Anhand der Isotherme lässt sich mit der Anfangssteigung die Güte der Affinität, dem Bindungsbestreben zwischen Feststoff (Adsorbens) und gelöstem Adsorptiv im Einzel- oder Mehrkomponentensystem und die Selektivität eines Adsorbens gegenüber mehreren Adsorptiven, z.B. Schwermetallen in der wässrigen Lösung (Konkurrenzadsorption im Mehrkomponentensystem) bestimmen. Zudem können Aussagen über die maximale Beladungskapazität im Gleichgewichtszustand getroffen werden, die zur Auslegung des Gesamtprozesses wichtig sind und die die Leistungsfähigkeit des Adsorbens widerspiegeln (Abbildung 2.1-2) [7, S. 41 ff].

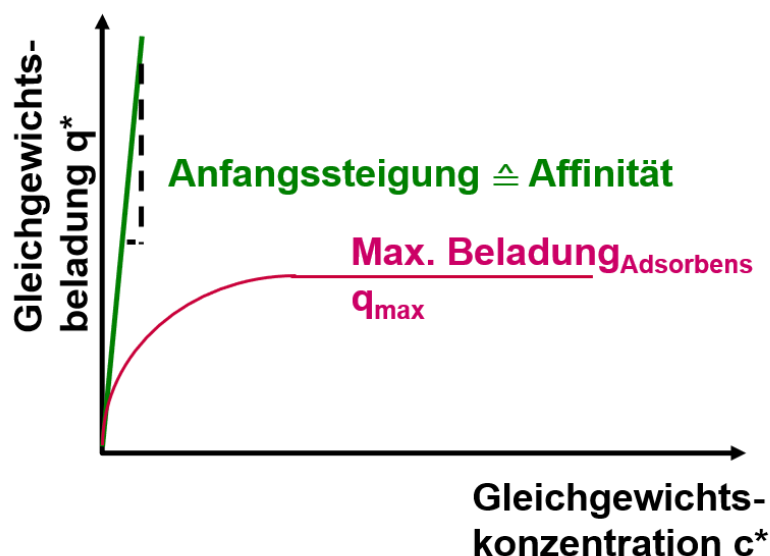


Abbildung 2.1-2: Adsorptionsisotherme und abgeleitete charakteristische Kenngrößen

Die Aufnahme von Isothermen wird durch diskontinuierliche Experimente vorgenommen. Hierbei wird entweder eine feste Adsorbensmasse mit Versuchslösungen mit variierender Adsorptivkonzentration in Kontakt gebracht oder eine konstante Adsorptivkonzentration bei veränderlicher Adsorbensmasse eingestellt. Die adsorbierte Stoffmenge wird indirekt über die Differenz der gemessenen Anfangs- und Gleichgewichtskonzentration in der Versuchslösung bestimmt.

## Kinetische Untersuchungen

In den Untersuchungen der **Kinetik** wird die Affinität und Selektivität vor Erreichen des Gleichgewichtszustandes untersucht, was für eine spätere kontinuierliche Prozessführung von Interesse ist, da die Verweilzeit zwischen Adsorptiv und Adsorbens ausschließlich einen Bruchteil der Zeit zur Einstellung eines Gleichgewichtszustandes aufweist. Besonders durch den Einsatz von hochporösen Materialien mit einer hohen (inneren) Oberfläche, an die die Zielstoffe anlagern können, ist es wichtig, verschiedene Stofftransportmechanismen, inter- und intrapartikulär, zu untersuchen, um die Anlagerungsgeschwindigkeit bestimmen zu können. Aufgrund der im Verhältnis zur äußeren Oberfläche hohen inneren Oberfläche der Adsorbentien sind die aktiven Zentren (z.B. Liganden), an die die Zielstoffe adsorbieren, hauptsächlich in den Poren vorzufinden, sodass Adsorptionsvorgänge an der äußeren Oberfläche vernachlässigbar klein sind, jedoch Aussagen zur chemische Bindungsgeschwindigkeit erlauben. Folglich finden besonders auch die nachstehenden Transportvorgänge in die Poren technisches Interesse (Abbildung 2.1-3).

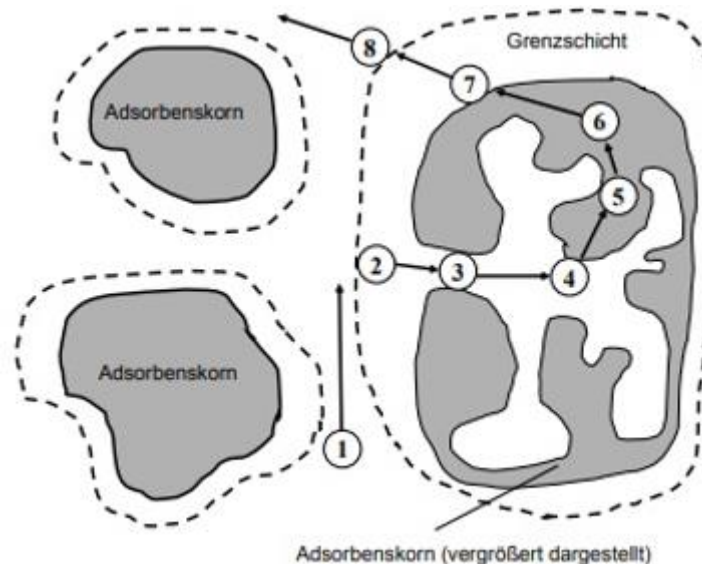


Abbildung 2.1-3: Stoff- (1-4) und Wärmetransport (5-8) bei der Adsorption [8, S. 310]

Zunächst diffundiert das Adsorptiv aus der Bulkphase bzw. dem Strömungskern (freien Lösung) zum Adsorbenspartikel (1), anschließend erfolgt die Diffusion durch die Grenzschicht zwischen Lösung und Partikel (Filmdiffusion (2)). Dann diffundiert das Adsorptiv durch die porösen Innenräume des Partikels (3). Hierbei können sowohl die

eigentliche Porendiffusion (vor der adsorptiven Anbindung), als auch die Oberflächen-  
diffusion (nach der Adsorption (4)) einen Einfluss haben. Geschwindigkeitslimitierend  
ist hauptsächlich die intrapartikuläre Diffusion, auch Porendiffusion genannt.

### Dynamische Betriebsweise

Da im späteren Anwendungsfall häufig eine kontinuierliche Prozessführung herange-  
zogen wird, muss zur Auslegung einer Adsorbersäule (Festbettanordnung der Adsor-  
bentien) auch die Prozessdynamik im kontinuierlichen Betrieb untersucht werden. Die  
Messung von sogenannten **Durchbruchskurven** (DBK) wird als Charakteristikum  
verwendet, welches die nachfolgend beschriebenen Phänomene umfasst.

Die dynamische Adsorption verknüpft das Adsorptionsgleichgewicht und die Adsorp-  
tionskinetik mit den Makrotransportvorgängen, wie den Stofftransport durch  
Konvektion der das Festbett durchströmenden Prozesslösung, mit dem Ziel, den  
Beladungsverlauf einer kontinuierlich betriebenen Adsorptionskolonne zu  
beschreiben. Im kontinuierlichen Betrieb findet der Adsorptivtransport an das  
Adsorbens in der Massenübergangszone (Mass Transfer Zone MTZ) statt [7, S. 169].  
Diese wandert mit zunehmender Zeit in Strömungsrichtung durch die Kolonne. Das  
bedeutet, dass zunächst das Adsorbens an der Einströmseite beladen wird, während  
es am Ausgang noch unbeladen ist, d.h. die Zielstoffe durch Adsorption aus ihr entfernt  
wurden, wie in Abbildung 2.1-4 dargestellt. Ist die MTZ am Ende des Festbettes  
angekommen, kann nur wenig weiteres Adsorptiv mehr gebunden werden und es  
kommt zum Durchbruch.

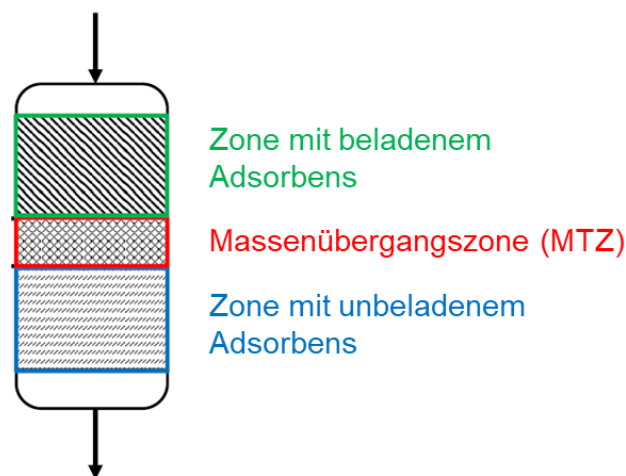


Abbildung 2.1-4: Massenübergangszone nach [7, S. 171]

Der Zeitpunkt des Durchbruchs kann über das Messen der Adsorptiv-Konzentration  $c$  am Kolonnenausgang bestimmt werden [9, S.433]. Graphisch wird dies in einer sogenannten Durchbruchskurve (DBK) dargestellt (Abbildung 2.1-5). Auf der Abszisse wird die Versuchsdauer und auf der Ordinate die relative Konzentration aus dem Verhältnis der Ausgangskonzentration  $c$  und der Eingangskonzentration  $c_0$  aufgetragen.

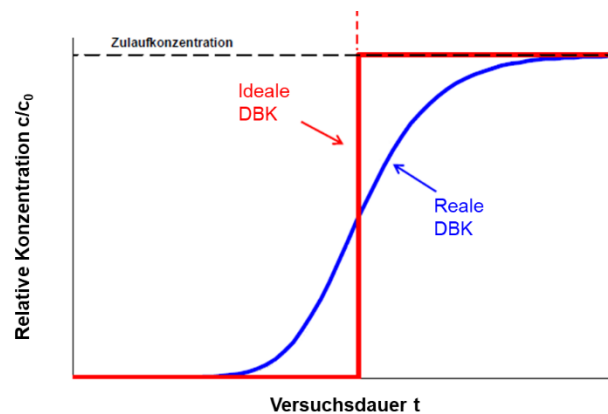


Abbildung 2.1-5: Ideale und reale Durchbruchskurve nach [7, S. 171; 9, S. 433]

Der Zeitpunkt des Durchbruches wird durch die Lage des Adsorptionsgleichgewichtes bestimmt und der Verlauf der DBK gibt Aufschluss über die Kinetik der Adsorption und den Stofftransport im Adsorber sowie im Adsorbens. So bewirkt eine schnelle Kinetik einen hohen Grad an Adsorbensausnutzung innerhalb einer bestimmten Prozesszeit. In blau ist eine reale DBK dargestellt, die sowohl von der Gleichgewichtsbeladung, als auch von der Geschwindigkeit des Stoffübergangsprozesses bestimmt wird. Eine ideale DBK, in rot dargestellt, entspricht einem Grenzfall, bei der eine unendliche hohe Adsorptionskinetik angenommen wird und die MTZ als scharfe Front durch die Adsorptionskolonne wandert. Das führt bei der idealen DBK zu einem sprunghaften Anstieg der Konzentration am Adsorberausgang [10, S. 168 ff.].

Sollen mehrere Komponenten an das gleiche Adsorbens gebunden werden, konkurrieren diese um die aktiven Zentren. Zunächst werden alle Komponenten an das Adsorbens gebunden, solange noch genügend aktive Zentren zur Verfügung stehen. Es tritt jedoch eine Verdrängungsdesorption auf, wodurch eine Konzentrationsüberhöhung am Adsorberausgang resultiert, die bei allen Komponenten auftreten kann, ausgenommen das am stärksten gebundene Adsorptiv. In der DBK wird dies dadurch sichtbar, dass die normierte Konzentration  $c/c_0$  der schwächer bindenden Komponente auf über eins ansteigt [11, S. 323 f.]. Es bedeutet, dass die jeweilige

Komponente nicht mehr adsorbiert, also direkt mit Eingangskonzentration  $c_0$  durch die Adsorptionskolonne läuft und gleichzeitig bereits angelagerte Komponente desorbiert wird. Die Konzentration am Adsorberausgang ist somit größer als  $c_0$ .

Die aus dem kontinuierlichen Betrieb erzielten Ergebnissen (DBK und die daraus ersichtlichen Beladungsprofile und die Geschwindigkeit mit der das Profil durch das Adsorberbett läuft) sind eine Voraussetzung für die Auslegung von Festbettadsorbern [10, S. 161]. Bei der Annahme, dass sich die MTZ mit konstanter Geschwindigkeit durch das Adsorberfestbett bewegt, können experimentell bei kleinen Adsorbern gewonnene Ergebnisse auf große Anlagen in der Praxis übertragen werden.

### 2.1.2 Desorption

Die Desorption ist die Ablösung eines adsorbierten Stoffes, durch die der gebundene Wertstoff wiedergewonnen werden kann. Dabei ist es notwendig die Prozessbedingungen so anzupassen, dass das Gleichgewicht der Adsorptionsreaktion (Gleichung 2.1-1) verstärkt auf die linke Seite verschoben wird. Dies erfolgt, indem der Adsorbt/Ligand-Komplex destabilisiert oder/und die Löslichkeit des Adsorptivs gesteigert wird. Da die Adsorption ein exothermer Prozess ist [7, S. 15], ermöglicht eine Temperaturerhöhung die Umkehrung der Reaktion. Die aufzubringende Temperaturerhöhung korreliert mit der Komplexstabilität des Adsorbt/Ligand-Komplexes. Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz einer Störsubstanz, die im Gegensatz zum eigentlichen Adsorbt (Zielstoff) eine höhere Komplexstabilität zum Liganden oder zum Adsorbt selbst aufweist und somit den Zielstoff verdrängt. Hierbei kann ein zusätzlicher Prozessschritt zur Regeneration des Adsorbens von der Störsubstanz erforderlich werden. Als spezielle Störsubstanzen können  $H_3O^+$  oder  $OH^-$ -Ionen eingesetzt werden, was also eine Veränderung des pH-Wertes bedingt. Dieser hat einen Einfluss, wenn Liganden oder Adsorptive als Säuren oder Basen fungieren und demzufolge deprotoniert oder protoniert werden können. Im Falle der sauer bzw. basisch reagierenden Liganden liegt eine positive Ladung der Oberfläche bei niedrigeren pH-Werten vor, sodass besonders Kationen verdrängt werden. Hingegen werden bei höheren pH-Werte eher Anionen durch negative Oberflächen abgestoßen [7, S. 271]. Die Löslichkeit und damit das Desorptionsverhalten von Schwermetallionen (z.B.  $Ni^{2+}$  und  $Co^{2+}$ , Wertstoff) erhöht sich, je saurer eine Lösung bzw. je höher die Temperatur ist.

### 3 Material und Methoden

#### 3.1 Materialien

Im Folgenden werden die verwendeten Materialien aufgezeigt. Das eingesetzte Wasser hatte in allen Anwendungen die Qualität von Typ 1 Wasser (0,055  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , < 2 ppb TOC), erzeugt mit einer Reinstwasseranlage (AQUAlab, Höhr-Grenzhausen, Deutschland).

##### 3.1.1 Adsorbentien

Für die Untersuchungen wurden verschiedene, Silikagel basierte, an der HSU funktionalisierte Adsorbentien verwendet, die sich in der Art des Liganden (Bezeichnung der letzten zwei Ziffern) und der Porengröße (60 Å – HSU 3XX, 100 Å – HSU 5XX; 1000 Å – HSU 9XX) unterscheiden (Tabelle 3.1-1).

Tabelle 3.1-1: Eigenschaften der verwendeten Adsorbentien

Adsorbens	Partikelgröße [ $\mu\text{m}$ ]	Porengröße [Å]	Spezifische Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	Ligandstruktur	Massebezogene Belegung [ $\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}/\text{g}$ ]	Oberflächenbelegung [ $\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}/\text{m}^2$ ]
HSU 503	200-500	$10 \cdot 10^1$	$3,4 \cdot 10^2$	Amino-Derivat	$11,4 \cdot 10^2$	3,36
HSU 903	200-500	$10 \cdot 10^2$	$3,0 \cdot 10^1$	Amino-Derivat	$19,8 \cdot 10^1$	6,60
HSU 515	200-500	$10 \cdot 10^1$	$3,4 \cdot 10^2$	Benzyl- + Nitril-Derivat	$30,3 \cdot 10^1$	0,891
HSU 915	200-500	$10 \cdot 10^2$	$3,0 \cdot 10^1$	Benzyl- + Nitril-Derivat	$37,0 \cdot 10^0$	1,23
HSU 519	200-500	$10 \cdot 10^1$	$3,4 \cdot 10^2$	Thiocyanat-Derivat	$40,2 \cdot 10^1$	1,19
HSU 919	200-500	$10 \cdot 10^2$	$3,0 \cdot 10^1$	Thiocyanat-Derivat	$10,3 \cdot 10^1$	3,43
HSU 331	40-63	$6,0 \cdot 10^1$	$5,1 \cdot 10^2$	Carboxy/Amin-Derivat	$52,4 \cdot 10^1$	1,03
HSU 332	40-63	$6,0 \cdot 10^1$	$4,8 \cdot 10^2$	Carboxy/Amin-Derivat	$41,6 \cdot 10^1$	0,867

Mit der massenbezogenen Oberflächenbelegung (Funktionalisierungsgrad) wird angegeben, wie viel Stoffmenge eines Liganden pro Gramm Adsorbens vorliegt. Die Datengewinnung erfolgte mit der Elementaranalytik CHNS (vgl. Abschnitt 3.2.2). Zu Beginn der Untersuchung standen insgesamt sechs Adsorbentien zur Verfügung. Das silikatische Basismaterial stammte von der Firma Silicycle (Québec City, Kanada). Es wurde mit verschiedenen Liganden (Tabelle 3.1-1, 5. Spalte, 2. – 7. Zeile) nach hausintern entwickelten Synthesevorschriften funktionalisiert.

Während des Projektfortschritts (2. Quartal 2021) war ein zweites Screening von Adsorbentien notwendig, aufgrund der fortgeschrittenen Projektzeit wurden dafür bereits funktionalisierte Silicagele der Firma Silicycle getestet. Basierend auf den generierten Ergebnissen konnten die Adsorbentien HSU 331 und HSU 332 für die weiteren Untersuchungen ausgewählt werden.

### 3.1.2 Chemikalien

Alle in den hier beschriebenen Untersuchungen verwendeten Substanzen hatten Analyse-Qualität (Tabelle 3.1-2). Für die Schwermetallionen kamen die Salze Nickelnitrathexahydrat und Cobaltnitrathexahydrat zum Einsatz. Für die Einzelkomponenten-Systeme  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  sowie das Zweikomponenten-System  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  fand die Herstellung der Versuchslösungen mit pH 3,5 saurem deionisiertem Wasser (Säure: 0,1 Gew% Salpetersäure) statt. Für die Systeme mit Gold-Ionen erfolgte zunächst die Verwendung von dreiwertigem Goldchlorid, das in mit Salzsäure angesäuertem deionisiertem Wasser vorlag.

Im Anschluss wurde mit einer anwendungsidentischen  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Elektrolyt-Lösung (Jentner Plating Technology, Pforzheim, Deutschland) gearbeitet. Sie enthielten neben  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  auch  $\text{Co}^{2+}$  und zur Ansäuerung Zitronensäure sowie weitere, nicht genannte Zusatzstoffe als Matrix. Das einwertige  $\text{Au}^+$  lag in diesem Fall als Kaliumcyanoaurat ( $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ ), also als negativ geladener Gold-Zyanid-Komplex vor. Der pH-Wert der Lösung betrug pH 4.

Tabelle 3.1-2: Zusammenstellung der Reagenzien (p.a.)

Reagenz	Konzentration / Feststoff	Hersteller / Lieferant
HCl	35 wt%	Merck, Darmstadt
HNO <sub>3</sub>	65 wt%	Merck, Darmstadt
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> *H <sub>2</sub> O	Feststoff	Merck, Darmstadt
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	Feststoff	Carl Roth, Karlsruhe
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	Feststoff	Merck, Darmstadt
K[Au(CN) <sub>2</sub> ]	3,0 g <sub>Au</sub> /L, Matrix, nicht genannte Matrix-Zusammensetzung	Jentner Plating Technology, Pforzheim

Für die Analytik mit dem ICP-MS wurde zur Überwachung der Stabilität der Messungen gleichzeitig mit jeder der Internal Standard Mix (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) vermessen. Das Geräte-Tuning erfolgte mit der ICP-MS Tuning-Solution der Firma Agilent Technologies. Zur Kalibrierung der Spezies Au wurde die Lösung Gold-



Standard for ICP-MS von der Firma Agilent Technologies verwendet. Zum Betrieb des ICP-MS wird Argon und Helium benötigt. Es wurde Argon N46 LGC mit der Reinheit von 99,9996 % (AirLiquide, Paris, Frankreich) und Helium 6.0 mit einer Reinheit von 99,9999 % (Linde Gas, Pullach im Isartal, Deutschland) bezogen.

## 3.2 Analytik

### 3.2.1 Analysenmethode der Schwermetallbestimmung – ICP-MS

Die Konzentrationsbestimmung der Analyte erfolgte mit der Massenspektrometrie mit induktivem Plasma (ICP-MS) mit dem Gerät ICP-MS 7800 (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA). Dabei wurden im Massenanalysator die vorher erzeugten Ionen nach ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung getrennt und anschließend detektiert. Eine Kalibrierung setzte bekannte Konzentrationen gegen zugehörige Intensitäten in Beziehung.

Die Kalibrierlösungen wurden aus selbstangesetzten Stammlösungen (100 ppm) oder Kalibrierstandards durch geeignete Verdünnung mit 1 wt% HNO<sub>3</sub> (65 wt%) und 99 wt% Wasser hergestellt. Die drei verwendeten Kalibrierreihen sind in Tabelle A.-1 dargestellt. Die Steuerung und die interne Berechnung erfolgte mit der Software Masshunter Workstation 4.2 der Firma Agilent Technologies.

### 3.2.2 Elementaranalyse – CHNS

Zur Bestimmung der Anzahl der Liganden, die durch die Funktionalisierung auf dem Trägermaterial Silicagel vorliegt, fand eine Elementaranalyse mit dem Gerät Vario EL cube (Elementar Analysensysteme, Langenselbold, Deutschland) statt. Zur Kalibrierung wurde Sulphanilsäure p.a. (Merck, Darmstadt, Deutschland) eingesetzt. Die Einwaage jeder Probe betrug 10 mg (Waage XP6, Mettler Toledo, Greifensee, Schweiz), und es erfolgte eine Dreifachbestimmung.

$$F = \frac{x_N}{M_N \cdot n_N} \quad (\text{Gl. 3.2-1})$$

Die massenbezogene Belegung bzw. der Funktionalisierungsgrad  $F$  der Silikaoberfläche mit Liganden wurde mittels dem Massenanteil von Stickstoff (aus der CHNS-Analyse)  $x_N$ , der molaren Masse von Stickstoff  $M_N$  und der Anzahl der Stickstoffatome pro Molekül Ligand  $n_N$  nach Gleichung 3.2-1 berechnet.

### 3.3 Versuchsdurchführung

#### 3.3.1 Gleichgewichtsuntersuchungen, zur Bestimmung der (maximalen) Beladungsfähigkeit der Adsorbentien

Für die Bestimmung der Isothermen wurden Adsorptionsgleichgewichte und die dazugehörigen maximalen Beladungskapazitäten für die Adsorbentien ermittelt. Zur Durchführung der Versuche wurde ein Verhältnis von 10 g Adsorbens pro Liter Versuchslösung gewählt. Dafür wurden jeweils 100 mg eines Adsorbens in eine Reagenzröhre aus Polypropylen eingewogen und 10 mL einer vorbereiteten Schwermetalllösung zugegeben. Für die Isothermenversuche nach dem 2. Screening wurde die Einwaage auf 50 mg reduziert, um den Materialeinsatz zu verringern. Die Versuchslösung wurde entsprechend auf 5 mL eingestellt. Es wurden jeweils Lösungen verwendet, bei denen die Anfangskonzentrationen der Schwermetalle zwischen 0,3 und 15.000  $\mu\text{mol/L}$  (0,02 bzw. 880 mg/L) betragen, wobei jeder Versuch in dreifacher Ausführung stattfand. Die Versuchslösungen wurden aus Stammlösungen (30.000  $\mu\text{mol}_{\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}}/\text{L}$  / 1,76  $\text{g}_{\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}}/\text{L}$ ) auf die jeweilige Konzentration von pH = 3,5 (angesäuert mit  $\text{HNO}_3$ ) verdünnt. Die Versuchsdauer betrug 24 Stunden, bei einem Anfangs-pH-Wert von 3,5. Die Versuchsdurchführung erfolgte bei einer Temperatur von 20, 50 bzw. 60 °C.

Die Untersuchungen mit Prozesslösung fanden bei einem pH-Wert von 4 und einer Temperatur von 50 °C statt, da das verwendete Gold-Galvanikbad auf diese Parameter ausgelegt war (Goldplattierbad JE 250 3g/L, Jentner Plating Technology, Pforzheim, Deutschland). Der Hersteller stellte die Reaktionslösung werksseitig auf einen pH-Wert von 4,0 mit Zitronensäure ein. Das Stoffmengenverhältnis zwischen  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  und  $\text{Co}^{2+}$  in der gekauften Galvanik-Lösung betrug 15,2 mmol  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  zu 10,2 mmol  $\text{Co}^{2+}$  bzw. das Masseverhältnis 3 g zu 0,6 g. Im Mehrkomponenten-System wurde im massenbezogenen Verhältnis von 0,12 mg  $\text{Co}^{2+}$  zu 0,6 mg  $\text{Ni}^{2+}$  und 0,6 mg  $\text{Au}^+$  (in  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ) gearbeitet. Nach dem 2. Screening wurde die Galvaniklösung 10fach verdünnt, sodass 0,3  $\text{g}_{\text{Au}}/\text{L}$  (1523  $\mu\text{mol}_{\text{Au}}/\text{L}$ ) und 0,06  $\text{g}_{\text{Co}}/\text{L}$  (1018  $\mu\text{mol}_{\text{Co}}/\text{L}$ ) vorlagen, was der  $\text{Co}^{2+}$ -Konzentration im Prozess entspricht. Die  $\text{Ni}^{2+}$ -Konzentration wurde im Mehrstoffgemisch zum konstanten  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-/\text{Co}^{2+}$ -Gemisch zwischen 0,02 bis 0,33 g/L (333 bis 5600  $\mu\text{mol/L}$ ) variiert, da dies den anreichernden  $\text{Ni}^{2+}$ -Gehalt in der Galvaniklösung widerspiegelt. Ein möglicher Grenzwert von 200 mg/L  $\text{Ni}^{2+}$  im Galvanikbad liegt in diesem Bereich.

Die Proben wurden für 24 h auf einen Rotator (Sunlab®, Mannheim, Deutschland) gestellt und bei einer Umdrehung von 40 rpm über Kopf gedreht. Für die Bestimmung einer Nullprobe (Anfangskonzentration  $c_0$ ) wurden auch Versuchsröhrchen mit 5 mL Versuchslösung ohne Adsorbens auf den Rotator positioniert. Nach dem Versuch wurde jeweils eine Probe genommen und der pH-Wert mit dem pH-Meter (SI Analytics Xylem, New York, NY, USA) kontrolliert.

Die Quantifizierung der Schwermetallionenkonzentration in den Versuchslösungen erfolgte nach Versuchsende mit dem Messverfahren der Massenspektrometrie mit induktivem Plasma (ICP-MS) (siehe Abschnitt 3.2.1). Die Bestimmung der Gleichgewichtsbeladung  $q^*$  gelang mit der Gleichung 3.3-1 mittels der Anfangskonzentration  $c_0$ , der Gleichgewichtskonzentration  $c^*$ , dem Versuchsvolumen  $V$ , dem Funktionalisierungsgrad  $F$  und der Masse des Adsorbens  $m_{\text{Adsorbens}}$ :

$$q^* = \frac{(c_0 - c^*) \cdot V}{m_{\text{Adsorbens}} \cdot F} \quad (\text{Gl. 3.3-1})$$

Die Trennleistung errechnet sich wie folgt (Gleichung 3.3-2):

$$\text{Trennleistung} = \frac{(c_0 - c^*)}{c_0} \cdot 100 \% \quad (\text{Gl. 3.3-2})$$

### 3.3.2 Kinetische Untersuchungen, zur Ermittlung der Beladungsgeschwindigkeit

Die Untersuchung des zeitlichen Adsorptionsverlaufes fanden mit jeweils 1 g Adsorbens und einer vorbereiteten Schwermetalllösung von 100 mL statt. Die Versuche erfolgten mit 200 mL Spritzen aus Polypropylen mit einem Filter aus Polyethersulfon. Die Filter wurden im Vorfeld auf die Eigenadsorption getestet. Die Konzentrationen der Schwermetalle und alle weiteren Versuchsbedingungen entsprachen denen aus der Gleichgewichtsuntersuchung. Zur Bestimmung des zeitlichen Verlaufes der Zielstoffanlagerung an das Adsorbens erfolgten Probennahmen nach 1, 2, 3, 4, 5, 10 und 30 s. Die Versuche wurden dreifach durchgeführt.

Abweichend dazu fand nach dem 2. Screening die Durchführung der Kinetikversuche mit dem Adsorbens HSU 331 in optimierter Weise statt. Zur Materialeinsparung wurden 0,5 g Adsorbens und 50 mL Schwermetalllösung verwendet. Zur Reduzierung der Standardabweichungen erfolgten die Probennahmen nach 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 120, 180, 240, 300 und 600 s sowie nach 0,5, 1,0, 1,5 und 2,0 h. Jeder Versuch

fand in fünffacher Wiederholung statt, um Standardabweichungen bestimmen zu können.

Die Beladung  $q$  und die Trennleistung wurden analog zu den Gleichungen 3.3-1 und 3.3-2 berechnet, jedoch mit der der aktuellen Konzentration  $c_t$  zu einem Probezeitpunkt anstellen von der Gleichgewichtskonzentration  $c^*$ .

### 3.3.3 Dynamische Untersuchungen, in Festbettschüttungen, zur Abbildung praxisnaher Anwendungen

Die Aufnahme der DBK fand an einer Versuchsanlage bei unterschiedlichen Temperaturen von  $T = 20\text{ °C}$  und  $T = 50\text{ °C}$  statt. Für die Versuche wurde eigens für das Projekt eine Versuchsanlage CE 583 (G.U.N.T. Gerätebau, Barsbüttel, Deutschland) angeschafft. Abbildung 3.3-1 zeigt ein Foto der Anlage und Abbildung 3.3-2 zeigt das dazugehörige Fließbild.



Abbildung 3.3-1: Versuchsanlage für die dynamischen Untersuchungen in Festbettschüttungen

Die Magnet-Membrandosierpumpe Gamma/X (1) (ProMinent, Heidelberg, Deutschland) fördert die Schwermetalllösung (grün) aus dem Vorlagebehälter (3) in die Adsorptionskolonne (4). Die Probennahme erfolgt in die darunter liegenden Eppendorf Safe-Lock Tubes (5) (Eppendorf, Hamburg, Deutschland). Für die Versuchsvorbereitung und Spülung der Anlage wird eine Bypass-Leitung (6), die mit einem Absperrventil (7) geöffnet werden kann, verwendet.

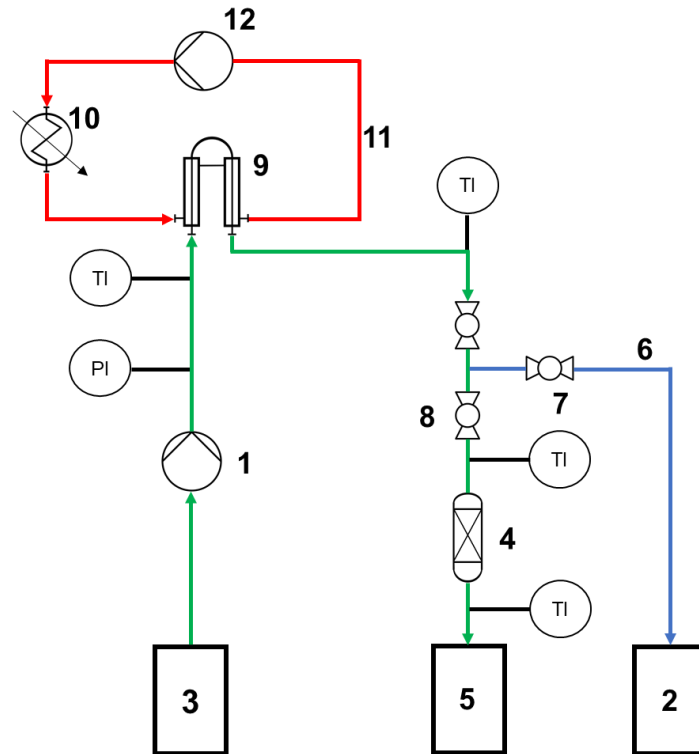


Abbildung 3.3-2: Fließbild der Versuchsanlage: Dosierpumpe (1), Abfallbehälter (2), Vorlagebehälter (3), Adsorptionskolonne (4), Probenahme (5), Bypass-Leitung (6), Absperrventil Bypass (7), Absperrventil Kolonne (8), Mantelwärmetauscher (9), Heizer (10), Ringheizung (11) und Pumpe Ringheizung (12)

Um die Wege der Probenlösung so kurz wie möglich zu halten und eine konstante Temperatur von  $T = 50\text{ °C}$  am Eingang der Kolonne zu erreichen, wurde die Versuchsanlage mit einer Ringheizung ausgestattet. In dem parallelgeschalteten Heizkreislauf (rot) wird Wasser mit einem Heizer (10) erhitzt und im Kreis gepumpt (12), um in dem Mantelwärmetauscher (9) die Schwermetall- bzw. Prozesslösung auf die gewünschte Temperatur zu erwärmen. Vor und nach der Kolonne (4) findet jeweils die Temperaturmessung statt.

Um Kosten und Abfallfracht zu minimieren, erfolgten die Versuche mit einem verringerten Festbettvolumen durch den Einsatz einer kleineren Kolonne und einer höher konzentrierten Schwermetalllösung. Dazu wurde jeweils die Anlage für die Versuche bei  $T = 20\text{ °C}$  und  $T = 50\text{ °C}$  mit einer Leerkolonne mit der Bezeichnung Chromabond (Macherey-Nagel GmbH, Düren, Deutschland) ausgestattet (siehe Tabelle 3.3-1).

Für die richtige Interpretation der Adsorption im dynamischen Betrieb erfolgten im Vorfeld Untersuchungen von physikalischen Effekten (Totzeit des Adsorbens) die nicht der Adsorption zuzuschreiben sind in separaten Verweilzeitversuche bei einer Temperatur

von  $T = 20\text{ °C}$  und  $T = 50\text{ °C}$ . Hierbei wurden der Einfluss der Konvektion und der axialen Dispersion der Schüttung analysiert. Die Totzeit des Adsorbers entspricht der Zeit, die die Lösung vom Kolonneneintritt bis zum Kolonnenaustritt ohne Adsorption benötigt. Um den Einfluss der Konvektion in der Kolonne zu ermitteln, fanden Versuche mit einer leeren Kolonne mit einer Vorlage von 1,5 mL Reinstwasser statt. Anschließend erfolgten Versuche zur Untersuchung des Einflusses der axialen Dispersion der Schüttung. Um ein reproduzierbares Festbett zu erzeugen, wurde zu Beginn die Kolonne mit Reinstwasser gefüllt und anschließend das unfunktionalisierte Trägermaterial eingewogen.

Als Versuchslösung für die Verweilzeitversuche kam eine 1 M NaCl-Lösung (entspricht ca. 83 mS/cm) zum Einsatz, um Adsorption auszuschließen. Vor dem Versuchsstart erfolgte eine Spülung der Anlage mit der 1M- NaCl-Lösung, bis am Adsorberausgang ein Leitwert von ca. 83 mS/cm nachzuweisen war. Die Versuchszeit startete, sobald die NaCl-Lösung erstmals mit der Reinstwasser-Vorlage in der Kolonne in Berührung kam.

Tabelle 3.3-1: Gegenüberstellung der Versuchsbedingungen bei  $T = 20\text{ °C}$  bzw.  $50\text{ °C}$

	Versuche $T = 20\text{ °C}$	Versuche $T = 50\text{ °C}$
Kolonnendurchmesser d	12,4 mm	
Betthöhe h	10,0 mm	
Masse Adsorbens $m_{\text{Adsorbens}}$	0,57 g	
Partikeldurchmesser $d_p$	40 – 64 $\mu\text{m}$	
Porendurchmesser	60 Å	
Strömungsgeschwindigkeit u	8,3 mm/min	
Volumenstrom $\dot{V}$	1 mL/min	
pH-Wert	3,5	3,5 bzw. 4,0

Die Kolonnenvorbereitung für die Durchbruchkurvenversuche erfolgte analog zu den der Verweilzeitversuche. Die Versuche fanden mit vier verschiedenen Schwermetallkonzentrationen statt, deren Zusammensetzungen in Tabelle 3.3-2 aufgeführt sind. Die Versuchslösungen wurden, wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben, aus Stammlösungen (30.000  $\mu\text{mol}_{\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}}/\text{L}$  / 1,76  $\text{g}_{\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}}/\text{L}$ ) auf die jeweilige Konzentration mit pH = 3,5 saurem Wasser (angesäuert mit  $\text{HNO}_3$ ) verdünnt.

Tabelle 3.3-2: Zusammensetzung der Schwermetallkonzentrationen

System	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	[Au(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
Einzelkomponenten pH <sub>0</sub> = 3,5	10.000 µmol/L	-	-
Zweikomponenten pH <sub>0</sub> = 3,5	10.000 µmol/L	10.000 µmol/L	-
Zweikomponenten pH <sub>0</sub> = 3,5	3.333 µmol/L	1.000 µmol/L	-
Mehrkomponenten (Galvaniklösung) pH <sub>0</sub> = 4,0	3.333 µmol/L	1.000 µmol/L	1.522 µmol/L

Die Adsorptionskolonnen wurden zunächst mit 1,5 mL Reinstwasser gefüllt und anschließend jeweils 0,57 g des Adsorbens abgewogen, was in der Adsorber-Kolonne einer Betthöhe von 10 mm entsprach. Als Adsorbens kam das HSU 331 und das HSU 332 zum Einsatz. Die Versuche fanden mit Temperaturen von T = 20 °C und T = 50 °C statt. Vor Versuchsstart erfolgte eine Spülung der Anlage mit der Lösung aus dem Vorlagebehälter, bis am Eingang der Kolonne ein pH-Wert von 3,5 bzw. bei der Galvaniklösung ein pH-Wert von 4,0 nachzuweisen war. Die Versuchszeiten starteten analog zu den Verweilzeitversuchen, sobald die Schwermetall-Lösung erstmals mit der Reinstwasser-Vorlage in der Adsorptionskolonne in Berührung kam.

Die Probenahme erfolgte durchgängig am Ausgang der Kolonne für die Verweilzeit-Versuche als Fraktion von 0 – 30 s mit einem Volumen von 0,5 mL und für die Durchbruchversuche als Fraktion von 0 – 60 s mit einem Volumen von 1 mL. Die Bestimmung einer Nullprobe (Anfangskonzentration c<sub>0</sub>) erfolgte, bevor die Adsorptionskolonne eingesetzt wurde. Insgesamt betrug die Versuchszeit für die Verweilzeit 10 min und für die Durchbruchkurven jeweils 180 min. Jeder Versuch fand mindestens in zweifacher Ausführung statt. Das Vermessen der Proben aus den Verweilzeitversuchen erfolgte direkt im Anschluss mit einem Leitfähigkeitsmessgerät Lab 875 (SI-Analytics, Weilheim, Deutschland). Anhand der Messdaten und dem daraus resultierenden Wendepunkt der Durchbruchkurve ließ sich die Verweilzeit  $\tau$  experimentell abschätzen. Der Wendepunkt der Kurve wurde durch den Differenzenquotienten aus den Messpunkten berechnet. Das Maximum der berechneten Differenzenquotienten deuteten auf einen Wendepunkt hin.

Die Proben der Durchbruchkurven wurden anschließend für die Analytik wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben verdünnt und die in der Lösung noch vorhandene Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> und [Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>-Konzentration mittels ICP-MS bestimmt. Anhand der Stoffmenge n<sub>Ni<sup>2+</sup></sub> des adsorbierten Ni<sup>2+</sup> in µmol<sub>Ni<sup>2+</sup></sub> und der Stoffmenge n<sub>Ligand</sub> des Adsorbens in

$\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$ , die sich aus der Masse des Adsorbens  $m_{\text{Adsorbens}}$  und dem Funktionalisierungsgrad  $F$  zusammensetzt (Gl. 3.3-3), ließ sich die Beladung  $q$  für eine einzelne Fraktion in  $\mu\text{mol}_{\text{Ni}^{2+}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$  (Gl. 3.3-4) bestimmen:

$$n_{\text{Ligand}} = m_{\text{Adsorbens}} \cdot F \quad (\text{Gl. 3.3-3})$$

$$q = \frac{n_{\text{Ni}^{2+}}}{n_{\text{Ligand}}} \quad (\text{Gl. 3.3-4})$$

### 3.3.4 Desorption zur Wertstoffrückgewinnung und Regeneration der Adsorbentien

Für die Desorptionsversuche erfolgte zunächst die Beladung der Adsorbentien im Batchversuch mit folgenden Parametern:  $c_0 = 2800 \mu\text{mol}_{\text{Me}^{2+}}/\text{L}$  ( $\text{Ni}^{2+}$  bzw.  $\text{Co}^{2+}$ ),  $m_{\text{Adsorbens}} = 0,05 \text{ g}$ ,  $V = 5 \text{ mL}$ ,  $t = 24 \text{ h}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $\text{pH} = 3,5$ . Anschließend wurde eine Probe genommen und der Überstand über dem Adsorbens abpipettiert, um die Adsorbenspartikel von der Adsorptivlösung zu trennen. Die Desorption erfolgte analog zur Adsorption, jedoch mit einer  $\text{HNO}_3$ -Lösung als Versuchslösung. Der pH-Wert wurde auf 1,0; 0,5; 0,0 und -0,3 eingestellt, um die optimalen Desorptionsbedingungen zu finden. Nach 24 h fand eine Probenahme und wieder das Abpipettieren des Überstands statt. Vor der erneuten Adsorption wurden zwei Waschschrte mit 10 mL Wasser für 15 min auf dem Rotator mit 40 rpm durchgeführt. Die zweite Waschlösung hatte am Ende einen pH-Wert von 3,5. Die gelöste Konzentration an Schwermetallen in der Waschlösung wurde kontrolliert. Abschließend erfolgte ein zweiter Adsorptions-/Desorptionszyklus mit gleichen Parametern.

$$\text{Desorptionseffizienz} = \frac{n_{\text{desorbiert}}}{n_{\text{adsorbiert}}} \cdot 100 \% \quad (\text{Gl.3.3-5})$$

Die Desorptionseffizienz wurde aus dem Quotienten der desorbierten und adsorbierten Stoffmenge gebildet (Gleichung 3.3-5).



## 4 Ergebnisse und Diskussion

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Einzelkomponenten-Systeme für die  $\text{Ni}^{2+}$ - und  $\text{Co}^{2+}$ -Adsorption sowie die Konkurrenzadsorption von Zwei- und Mehrkomponenten-Systemen zwischen  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  und der komplexen  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Matrix an ausgewählten Adsorbentien vorgestellt und diskutiert. Die Systeme werden nach den Gleichgewichtsbeladungen (Isothermen), der Kinetik und Anlagerung in dynamischen Untersuchungen (Durchbruchverhalten im Festbett der Adsorptionskolonne) sowie der Regeneration vorgestellt. Anschließend wird die Prozessgestaltung für den entwickelten Adsorptionsprozess in der galvanischen Industrie dargelegt.

### 4.1 Charakterisierung der Adsorbentien

Die Basis zur Qualifizierung der früher entwickelten Adsorbentien (Screening 1) ist zunächst das Anbindungsverhalten der Zielstoffe ( $\text{Ni}^{2+}$ ) und die Vermeidung der adsorptiven Bindung der im Galvanikbad enthaltenen Elektrolyte  $\text{Co}^{2+}$  und  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ . Im Projektverlauf wurde eine systematische Untersuchung des adsorptiven Anbindungsverhaltens zwischen den ursprünglich favorisierten aminofunktionalisierten Adsorbentien und  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  notwendig, da Phänomene auftraten, die bis zu diesem Zeitpunkt nicht in der Literatur in diesem Zusammenhang berücksichtigt wurden. Mit den Erkenntnissen aus der Ursachenermittlung ergab sich, dass ein erneutes Screening notwendig wurde (Screening 2). Anschließend an das erfolgreiche Screening fand die Untersuchung zur Regeneration der Adsorbentien statt.

#### 4.1.1 Screening 1 – HSU 503, 903, 515, 915, 519 und 919

Zunächst erfolgte die Untersuchung der Adsorbentien HSU 503, HSU 903, HSU 515, HSU 915, HSU 919 und HSU 519.

#### Einzelkomponenten-Systeme

##### $\text{Ni}^{2+}$

Zur Einordnung der Projektergebnisse wurde nachfolgend das Anbindungsverhalten von  $\text{Ni}^{2+}$  in Einzelkomponenten-Systemen an die Adsorbentien mit den Liganden -03, -15 und -19 durch die Anfangssteigung der Isothermen,  $K_L$  (Affinität, respektive Bindungsbestreben zwischen Zielstoff und Adsorbens-Ligand) sowie die Maximalbeladung ( $q_{\text{max}}$ ) (siehe Abbildung 2.1-2) analysiert. Weiterhin wurde die durch die Adsorbentien erzielte Trennleistung als Kriterium herangezogen, um den prozentualen

Trennerfolg bezogen auf die Anfangskonzentration zu diskutieren. Zur ersten Einordnung der Adsorbentien erfolgte die Charakterisierung zunächst bei einer Temperatur von 20 °C. Das Adsorbens mit dem leistungsstärksten Ligand (höchste Affinität und maximale Beladung) wurde dann für die deutlich aufwändigeren Untersuchungen bei T = 60 °C ausgewählt. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 4.1-1 wieder.

Tabelle 4.1-1: Charakterisierung der Ni<sup>2+</sup>-Adsorption an verschiedenen Adsorbentien bei T = 20 °C bzw. T = 60 °C (pH<sub>0</sub> = 3,5)

Adsorbentien	Affinität K <sub>L</sub> [L/μmol Ligand]	Maximale Beladung q <sub>max</sub> [μmolNi <sup>2+</sup> / μmolLigand]	Maximale Beladung q <sub>max</sub> [μmolNi <sup>2+</sup> / m <sup>2</sup> ]	Affinität K <sub>L</sub> [L/μmol Ligand]	Maximale Beladung q <sub>max</sub> [μmolNi <sup>2+</sup> / μmolLigand]	Maximale Beladung q <sub>max</sub> [μmolNi <sup>2+</sup> / m <sup>2</sup> ]
	T = 20°C			T = 60°C		
HSU 503	3,5*10 <sup>-3</sup>	0,07	0,23	1,8*10 <sup>-3</sup>	0,12	0,41
HSU 903	2,6*10 <sup>-3</sup>	0,18	1,20	1,3*10 <sup>-3</sup>	0,18	0,85
HSU 515	5,4*10 <sup>-5</sup>	0,04	0,02			
HSU 915	6,4*10 <sup>-5</sup>	0,37	0,46			
HSU 519	5,2*10 <sup>-4</sup>	0,01	0,02			
HSU 919	2,7*10 <sup>-4</sup>	0,02	0,08			

Die Adsorbentien HSU 503 und HSU 903 zeigen das größte Bindungsbestreben (Affinität) zum Zielstoff Ni<sup>2+</sup> (Tabelle 4.1-1, 3. Zeile, 2. Spalte). Sie sind um ein bis zwei Größenordnungen geringer für die Adsorbentien HSU 519 und 919 sowie HSU 515 und 915. Das Bindungsbestreben ist ein Hinweis auf die Bindungsstärke des Zielstoffes an den immobilisierten Liganden und damit ein erstes Maß für die Selektivität des Adsorbens zum Zielstoff bei den eingestellten Prozessbedingungen. Bei den maximalen Beladungen weist hingegen das Adsorbens HSU 915 den höchsten Wert mit 0,37 μmolNi<sup>2+</sup>/μmolLigand auf. Das heißt, dass 37 % der immobilisierten Liganden zur Stoffanbindung genutzt werden. Für ein kleines Adsorptiv, wie Ni<sup>2+</sup>, sowie die einfach strukturierten Liganden, ist das ein beachtliches Ergebnis. Langjährige Ergebnisse aus sehr unterschiedlichen Bereichen, wie Gas-/Flüssigphase sowie biologische oder Schwermetall-Adsorptive zeigen, dass ein maximaler Ligandbelegungsgrad von 45 % erreichbar ist. Damit kann die erforderliche Adsorbensmenge im späteren Prozess geringgehalten werden. Die Unterschiede zwischen allen Adsorbentien sind relativ gering, was die getroffene Ligandenauswahl bestärkt. Wird für die Beurteilung zudem die Abnahme von Ni<sup>2+</sup> in der Lösung (Trennleistung) mit einbezogen (Tabelle 4.1-2),

fällt auf, dass die Adsorbentien HSU 503 und 903 die höchsten Trennleistungen im untersuchten niedrigen Konzentrationsbereich bewirken; dieses Kriterium ist sowohl für die spätere Prozessführung als auch die erreichbaren niedrigen Ni<sup>2+</sup>-Konzentrationen in Galvanisier- und Spülbäder bedeutsam. Dagegen weisen die anderen Adsorbentien nur sehr geringe Abnahmen des Adsorptivs in der Lösung auf; nur Adsorbens HSU 519 zeigt für kleine Konzentrationen noch hohe Ni<sup>2+</sup>-Abtrennleistungen.

Tabelle 4.1-2: Verminderung der Konzentration des Adsorptivs Ni<sup>2+</sup> in der Lösung in % bei T = 20 °C und pH<sub>0</sub> = 3,5

Trennleistung / %	Adsorbens					
c <sub>0,Ni2+</sub> / mg/L	HSU 503	HSU 515	HSU 519	HSU 903	HSU 915	HSU 919
0,18	95,0	31,6	89,7	59,2		20,0
1,8	97,6	14,2	68,4	84,0	2,37	22,4
180	26,5	2,39	1,74	11,1	4,28	0,77

Für die weiteren Untersuchungen wurden die Adsorbentien HSU 503 und 903 ausgewählt, aufgrund der hohen Affinität zu Ni<sup>2+</sup> sowie der gleichzeitig höchsten Ni<sup>2+</sup>-Abtrennung aus der Lösung. Die Arbeiten wurden mit Untersuchungen einer Adsorptionstemperatur von 60 °C fortgeführt; dies entspricht der höchsten Prozesstemperatur, die gleichzeitig die ungünstigste Adsorptionsbedingung bedeutet. Die Affinität halbiert sich dabei (3. Zeile, 4. Spalte in Tabelle 4.1-1), was die o.g. Feststellung belegt, dass bei höheren Temperaturen die Rückreaktion/Desorption (Gleichung 2.1-1) begünstigt wird. Eine höhere Abnahme von Ni<sup>2+</sup> in der Lösung ist bei Anwendung des kleinporigen Adsorbens HSU 503 zu erkennen, was sich mit der größeren inneren Oberfläche und damit größeren Anzahl an Liganden begründen lässt.

Tabelle 4.1-3: Verminderung der Konzentration der Ni<sup>2+</sup> in der Lösung in % bei T = 60 °C und pH<sub>0</sub> = 3,5

Trennleistung / %	Adsorbens	
c <sub>0,Ni2+</sub> / mg/L	HSU 503	HSU 903
0,18	95,3	77,0
1,8	99,9	99,7
180	48,2	12,0

Bei einer Anfangskonzentration für Ni<sup>2+</sup> von 180 mg/L, welches in etwa der Grenzkonzentration von Ni<sup>2+</sup> im Galvanikbad entspricht, kann beispielsweise knapp die Hälfte von Ni<sup>2+</sup> aus der Lösung mit 100 mg Adsorbens entfernen werden (Tabelle

4.1-3). Bei niedrigeren Konzentrationen können auch mit dem großporige Adsorbens HSU 903 hohe Trennleistungen erreicht werden. Bei diesem Adsorbens stehen pro Gramm eine etwa sechsfach geringere Ligandenmenge im Vergleich zum Adsorbens HSU 503 zur Verfügung, da aufgrund der größeren Poren eine geringere Oberfläche zur Funktionalisierung bereit stand.

### **Gold-Ionen**

Für das System Gold bzw.  $\text{Ni}^{2+}$ /Gold erfolgten erste Adsorptionsversuche bei  $T = 20\text{ °C}$ . Dabei wurde eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung eingesetzt, in der Gold(III)-chlorid bzw. Nickelnitrat hexahydrat gelöst vorlag. Nach der Durchführung der ersten Messreihe wurde festgestellt, dass sich in der Stammlösung ein schwarzer Feststoff entwickelt hatte, der ausgefallen war, was auf die Bildung eines schwerlöslichen Gold-Salzes hindeutete. Auf diese Weise war die Schwermetallkonzentration, die zu Beginn für die Adsorption zur Verfügung stand, unbekannt und stark minimiert. Für die Prozessbedingungen ist das Gold(III)-chlorid somit nicht einsetzbar. Die generierten Ergebnisse aus den Untersuchungen wurden verworfen und daraufhin Kontakt zu Industriefirmen aufgenommen, die sowohl Gold in der Galvanik einsetzen als auch derartige Lösungen herstellen bzw. vertreiben. Mit den Firmen Umicore Galvanotechnik GmbH, Schwäbisch Gmünd, Heimerle & Meule GmbH, Pforzheim sowie Jentner Plating Technology, Pforzheim wurden die Ergebnisse besprochen. Die mit den Firmen diskutierten Überlegungen führten zu dem Ergebnis, dass sich ggf. der Einsatz des einwertigen Gold-Salzes Kaliumcyanoaurat für die Untersuchungen eignen könnte. Gemäß dem Sicherheitsdatenblatt (Carl Roth) sollen Cyanoaurat-Lösungen nicht mit anorganischen Säuren versetzt werden, um die Lösung in den sauren Bereich zu bringen, da sonst ggf. die hochtoxische Blausäure ( $\text{HCN}$ ) gebildet werden kann.

In Rücksprache mit der Firma Umicore bleibt in den komplexen Elektrolyt-Lösungen, die in der Industrie eingesetzt werden, der verwendete Gold-Komplex aufgrund der Zusatzstoffe bis zu einem pH-Wert von etwa 3,5 stabil. Die genaue Zusammensetzung der komplexen Elektrolyten wurde von den Lieferanten nicht preisgegeben, sodass die Herstellung im Labor nicht möglich war. Jedoch ist  $\text{Co}^{2+}$  vorhanden, sodass die Charakterisierung des Einzelkomponenten-Systems Gold nicht möglich war und erst für die Konkurrenzadsorption untersucht wurde. Die gekaufte Galvaniklösung der

Firma Jentner Plating Technology hat einen Goldgehalt von 3 g/L und 0,6 g/L  $\text{Co}^{2+}$  und ist bis pH 4,2 stabil und wird bis max. 50 °C eingesetzt.

## Mehrkomponenten-Systeme – Konkurrenzadsorption

### $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$

Nach der Bestimmung der Isothermen in Einzelversuchen wurden die Adsorbentien HSU 503 und 903 hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur selektiven Stofftrennung von  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  untersucht. Diese Eigenschaft ist für die Entwicklung des Aufbereitungsverfahrens von entscheidender Bedeutung, da lediglich  $\text{Ni}^{2+}$  im Zuge der stetig ansteigenden Konzentration im Elektrolyt-Bad einen Störfaktor im Prozess darstellt.

Um die Adsorbens-Selektivität  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  zu überprüfen, wurden Versuche nach dem Vorbild der vorangegangenen Einzeluntersuchungen mit mehreren Adsorptiven durchgeführt, die gleichzeitig in der Lösung vorhanden waren.

Die Ergebnisse aus der Konkurrenzadsorption für  $T = 60\text{ °C}$  sind in Tabelle 4.1-4 dargestellt. Adsorbens HSU 503 zeigt eine höhere Affinität und eine größere maximale Beladung als Adsorbens HSU 903 auf. Dies kann thermodynamisch nicht erklärt werden, jedoch wurden die Untersuchungen im Triplikat durchgeführt; mit sehr geringen Standardabweichungen.

Tabelle 4.1-4: Charakterisierung der Adsorption von  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  an den Adsorbentien HSU 503 und 903 bei  $T = 60\text{ °C}$  und  $\text{pH}_0 = 3,5$

		Affinität $K_L$ [L/ $\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$ ]	Max. Beladung $q_{\text{max}}$ [ $\mu\text{mol}_{\text{Me}_2+}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$ ]
HSU 503	$\text{Ni}^{2+}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$	0,059
	$\text{Co}^{2+}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	0,061
HSU 903	$\text{Ni}^{2+}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,022
	$\text{Co}^{2+}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	0,014

Die Auswertung bezüglich der Verminderung der Analyte ( $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ ) bringt hervor, dass Adsorbens HSU 503 eine sehr hohe Trennleistung beider Spezies in der Lösung bewirkt, insbesondere bei niedrigen Konzentrationen (Tabelle 4.1-5). Hier gelten die gleichen Gründe, die bereits oben ausgeführt wurden, nämlich, das größere Angebot an Liganden aufgrund des kleinporigen Adsorbens HSU 503. Bemerkenswert ist, dass für jedes Adsorptiv über ein Fünftel der Anfangskonzentration von 180 mg/L

angelagert wird. Adsorbens HSU 903 trennt auch bei kleinen Konzentrationen nur geringe Menge an  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  ab.

Tabelle 4.1-5: Verminderung der Konzentration der Adsorptive in der Lösung bei  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $\text{pH}_0 = 3,5$

Trennleistung / %	Adsorbens			
	HSU 503		HSU 903	
$c_0$ / mg/L	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$
0,18	89,5	99,8		16,4
18	85,3	87,4	14,5	17,8
180	23,6	23,3	4,7	2,7

Die Affinität sinkt im Vergleich zur Einzeladsorption stark, was häufig zu beobachten ist (Tabelle 4.1-4, 3. Spalte). Jedoch liegt die Affinität von  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  in der gleichen Größenordnung vor ( $10^{-5}$  mol/L). Auch die maximalen Beladungen verringern sich und existieren in ähnlicher Größenordnung, sodass innerhalb der Standardabweichung eine mögliche Selektivität nicht erkennbar ist.

Die Kinetik der Adsorption wurde in den ersten 30 s untersucht, da somit die Affinität des Adsorbens gegenüber den Adsorptiven bestmöglich untersucht werden konnte, ohne Einflüsse von Stofftransport-Phänomenen. Außerdem ist bei einer späteren kontinuierlichen Prozessführung die Verweilzeit des Adsorptivs in der Adsorptionskolonne verhältnismäßig klein, sodass die Kinetik in diesem Zeitfenster von besonderem Interesse ist.

Die Ergebnisse für die Kinetik des Adsorbens HSU 503 sind in den Abbildungen 4.1-1 und 4.1-2 sowie für das Adsorbens HSU 903 in den Abbildungen 4.1-3 und 4.1-4 dargestellt. Auf der Ordinate sind immer die Trennleistungen aufgetragen, die über die mit dem ICP-MS bestimmten Analyt-Konzentrationen berechnet werden (Gl. 3.3-2), auf der Abszisse stehen die Zeiten der Probenahme. Die hellen Balken stehen für die Trennleistungen von  $\text{Ni}^{2+}$ , die dunklen Balken die von  $\text{Co}^{2+}$ . Die Versuche erfolgten bei der höchsten Betriebstemperatur des Galvanisierungsprozesses,  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Verwendung niedriger Ausgangskonzentrationen 0,18 mg/L (Abbildungen 4.1-1 und 4.1-3) sowie 1,8 mg/L (Abbildungen 4.1-2 und 4.1-4) begründet sich damit, dass Ergebnisse generiert werden, die eine Prozessgestaltung abbilden, die bereits eine kontinuierliche Adsorption weit unter dem Grenzwert von  $\text{Ni}^{2+}$  (200 mg) ermöglichen kann.

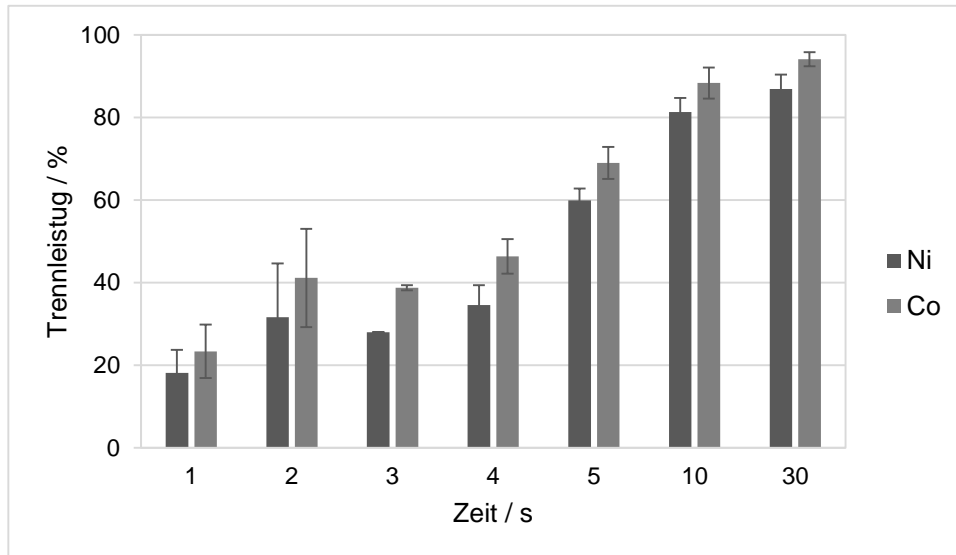


Abbildung 4.1-1: Trennleistung über die Zeit für Adsorbens HSU 503 mit  $c_0 = 0,18 \text{ mg/L}$  ( $3 \mu\text{mol/L}$ ),  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}_0 = 3,5$

Alle Abbildungen belegen die Abnahme der Analyte in der Flüssigphase aufgrund von deren Anlagerung an den Adsorbentien.

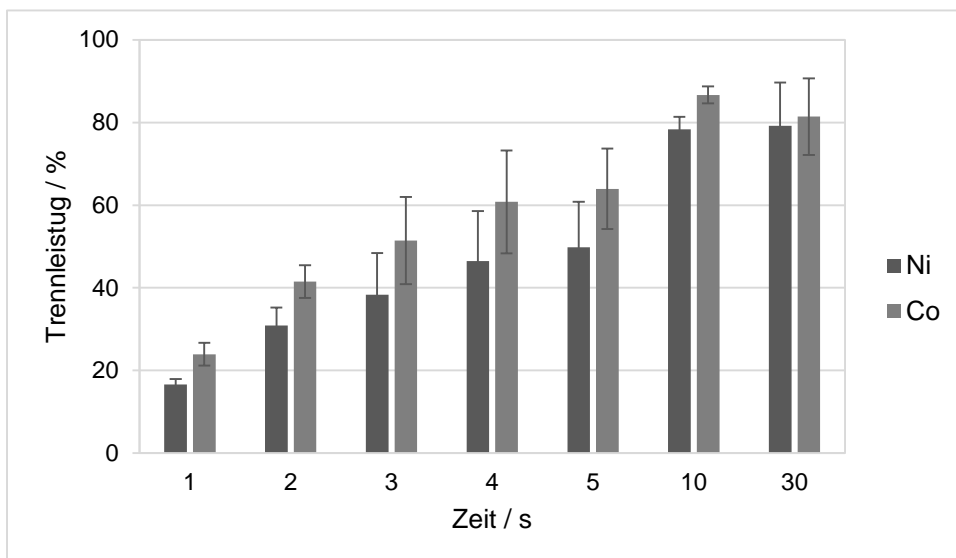


Abbildung 4.1-2: Trennleistung über die Zeit für Adsorbens HSU 503 mit  $c_0 = 1,8 \text{ mg/L}$  ( $30 \mu\text{mol/L}$ ),  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}_0 = 3,5$

Alle hier vorgestellten Ergebnisse weisen eine sehr hohe Anlagerung beider Analyte an den Adsorbentien bereits in den ersten zehn Sekunden auf. Für die Prozessführung ist dies ein sehr wichtiger Vorteil, denn dadurch kann eine kurze Verweilzeit zwischen flüssiger und fester Adsorbens-Phase eingestellt werden. Dies vermindert zudem die Kosten für das Adsorbens-Betriebsmittel.

Die Analytabnahme beim Kontakt mit dem kleinporigen Adsorbens HSU 503 scheint schneller als beim Adsorbens mit einer großen Porenweite von 1.000 Å abzulaufen, wie der Vergleich der Abbildungen 4.1-1 und 4.1-3 bzw. 4.1-2 und 4.1-4 zeigt.

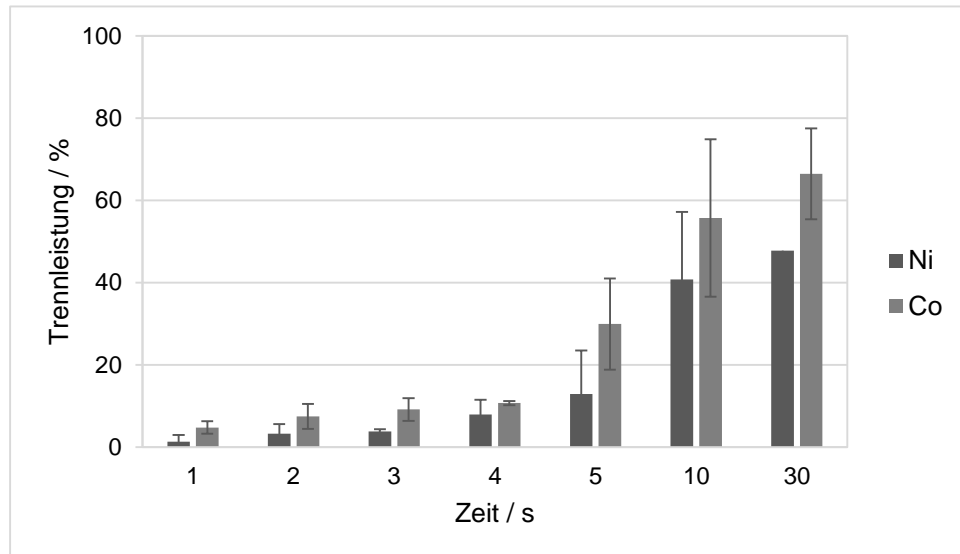


Abbildung 4.1-3: Trennleistung über die Zeit für Adsorbens HSU 903 mit  $c_0 = 0,18 \text{ mg/L}$  ( $3 \mu\text{mol/L}$ );  $T = 60 \text{ °C}$ ,  $\text{pH}_0 = 3,5$

Dieser Effekt könnte auf einer Beschleunigung des Stofftransportes aufgrund eines höheren Adsorptiv-Konzentrationsgefälles in der Flüssigphase der Poren zurückzuführen sein.

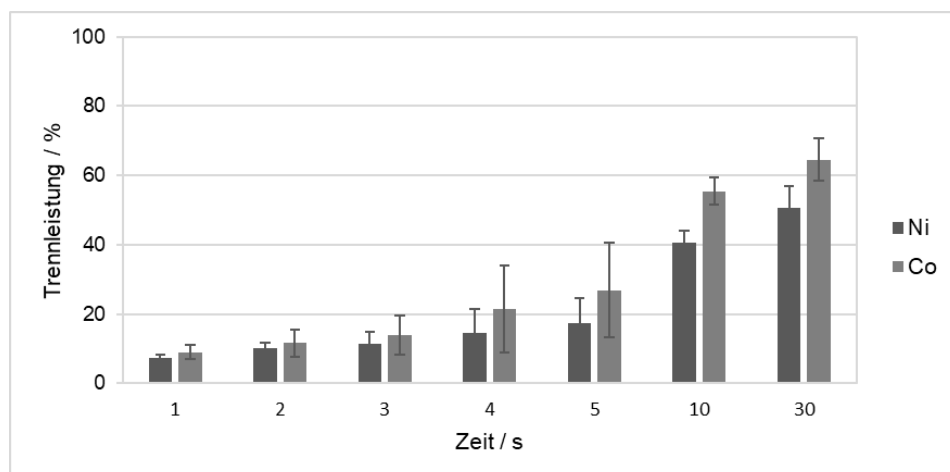


Abbildung 4.1-4: Trennleistung über die Zeit für Adsorbens HSU 903 mit  $c_0 = 1,8 \text{ mg/L}$  ( $30 \mu\text{mol/L}$ ),  $T = 60 \text{ °C}$ ,  $\text{pH}_0 = 3,5$

Durch das größere Ligandenangebot aufgrund der kleineren Poren wird das Adsorptiv schnell und dauerhaft aus der Flüssigphase entfernt, indem es an das Adsorbens anlagert. Im Adsorbens HSU 503 herrscht somit ein höherer Konzentrationsgradient als im Adsorbens HSU 903 und der Nachtransport des Adsorptivs in die Poren bleibt



mit höherer Transportgeschwindigkeit erhalten. Dies kompensiert damit offenbar die Limitation durch die Porendiffusion.

Tabelle 4.1-6: Verringerung der Adsorptivkonzentration nach 30 s Adsorptionszeit bei  $T = 60\text{ °C}$  und  $pH_0 = 3,5$

Trennleistung nach 30 s / %	0,18 mg/L		1,8 mg/L	
	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>
HSU 503	86,9	94,1	79,2	81,4
HSU 903	47,8	66,5	50,5	64,5

In Tabelle 4.1-6 ist im Vergleich der dritten zur vierten Zeile zu erkennen, dass Adsorbens HSU 503 etwa 80-90 % der Adsorptivmenge innerhalb von 30 s adsorbiert, während das Adsorbens HSU 903 immerhin rund 50-60 % der Adsorptivmenge innerhalb des Untersuchungsintervalls anlagert.

Wie bei den Untersuchungen zur Gleichgewichtsbeladung (Isothermen-Versuche) belegen auch die Ergebnisse der kinetischen Experimente, dass die Verminderung bei der Analytkonzentrationen innerhalb der Standardabweichungen als gleich anzusehen sind, also keine Diskriminierung einer Analytspezies durch das Adsorbens erfolgt. In gleicher Weise bestärken die zu diskutierenden kinetischen Untersuchungsergebnisse die Resultate der Isothermen-Experimente in Bezug auf die höhere Abnahme der Adsorptivkonzentration durch das kleinporige Adsorbens HSU 503.

### **Co<sup>2+</sup>/[Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>**

Die Ionen aus dem Stoffsystem Co<sup>2+</sup>/[Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> stellen die für das zu galvanisierende Produkt benötigten Materialien dar und sollen nicht durch Adsorption aus dem Prozesswasser entfernt werden. Deshalb wurde untersucht, wie groß die Adsorptionsneigung dieser Komponenten ist. Der Einsatzbereich der Galvaniklösung umfasst eine Temperatur von 50 °C, weshalb dieses die Maximaltemperatur der folgenden Untersuchungen darstellt.

Die Affinität von Co<sup>2+</sup> gegenüber den Adsorbentien HSU 503 und 903 liegt in ähnlicher Größenordnung wie in dem System Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup> vor, ist jedoch etwas höher. Dies könnte an der Temperaturreduzierung um 10 Grad, auf  $T = 50\text{ °C}$  im Versuch liegen, sodass der Desorptionseinfluss vermindert wurde (vgl. Tabelle 4.1-7). Ein weiterer Grund könnte die veränderte Versuchsmatrix sein, die Einfluss auf die Adsorption hat. Deutlich sichtbar ist, dass [Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> eine um ein bis zwei Größenordnungen geringere

Affinität zur Adsorption gegenüber  $\text{Co}^{2+}$  aufweist. Erklärbar ist dies, durch das Vorliegen von Gold-Ionen in Form des stabilen negativ geladenen Cyano-Aurat-Komplexes  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ , der durch eine hohe Elektronendichte der Liganden eher vom Adsorbens abgestoßen wird. Dafür spricht auch die verringerte maximale Beladung von  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  im Größenbereich von  $10^{-4}$  bis  $10^{-5} \mu\text{mol}_{\text{Au}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$ . Die maximalen Beladungen der Adsorbentien, die durch  $\text{Co}^{2+}$  erfolgt, befinden sich hingegen im ähnlichen Größenbereich wie für das Stoffsystem  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ .

Tabelle 4.1-7: Charakterisierung der Adsorption von  $\text{Au}^+$ , in Form von  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ , und  $\text{Co}^{2+}$  an den Adsorbentien HSU 503 und 903 bei  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $\text{pH}_0 = 3,5$

		Affinität $K_L$ [L/ $\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$ ]	Max. Beladung $q_{\text{max}}$ [ $\mu\text{mol}_{\text{Me}_2^+}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$ ]
HSU 503	$\text{Co}^{2+}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$
	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$
HSU 903	$\text{Co}^{2+}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$
	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$9,7 \cdot 10^{-5}$

Obwohl eine höhere Anzahl an  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Komplexen als  $\text{Co}^{2+}$  im System vorlagen, wird schwerpunktartig das  $\text{Co}^{2+}$  abgereichert, was mit der geringen Affinität der  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Komplexen zu erklären ist.

Tabelle 4.1-8: Verminderung der Konzentration der Adsorptive in der Lösung bei  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $\text{pH}_0 = 3,5$

Trennleistung / %	Adsorbens			
	HSU 503		HSU 903	
$c_0 (\text{Co}:\text{Au}) / \text{mg/L}$	$\text{Co}^{2+}$	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$\text{Co}^{2+}$	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$
0,12:0,6	97,0	8,7	17,7	3,0
1,2:6	73,1	4,9	11,8	0,6
40:200	27,9	0,00	12,2	0,00

Für das Adsorbens HSU 503 wird  $\text{Co}^{2+}$  mit kleinen Konzentrationen fast vollständig adsorbiert (vgl. Tabelle 4.1-8). Bei  $0,04 \text{ g}_{\text{Co}}/\text{L}$ , das im typischen Anwendungsbereich liegt, wird etwa 30 % des  $\text{Co}^{2+}$  adsorbiert. Hingegen wird  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  von beiden Adsorbentien bereits bei kleinen Konzentrationen maximal zu 8,7 % abgetrennt.

Bei hohen  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Konzentrationen findet nahezu keine Adsorption mehr statt. Insgesamt ist eine eindeutige Selektivität der Amin-Ligand tragenden Adsorbentien gegenüber  $\text{Co}^{2+}$  zu erkennen.

Die Ergebnisse der Kinetikversuche für das Stoffsystem  $\text{Co}^{2+}/[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  werden in den Abbildungen 4.1-5 und 4.1-6 (HSU 503) sowie den Abbildungen 4.1-7 und 4.2-8 (HSU 903) zusammengefasst. Die Versuchstemperatur entsprach der Betriebstemperatur für das verwendeten Galvanikbad ( $T = 50\text{ °C}$ ). Die Verwendung niedriger Ausgangskonzentrationen von  $\text{Co}^{2+}$  bei 1,2 mg/L (Abbildungen 4.1-5 und 4.1-7) ermöglicht Vergleiche mit dem System  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  durchzuführen. Außerdem wurden Ergebnisse generiert, bei denen  $\text{Co}^{2+}$  mit einer Anfangskonzentration von 12 mg/L vorlag, das in der Größenordnung dem Arbeitsbereich in Galvanisierungsbädern entspricht (Abbildungen 4.1-6 und 4.1-8).

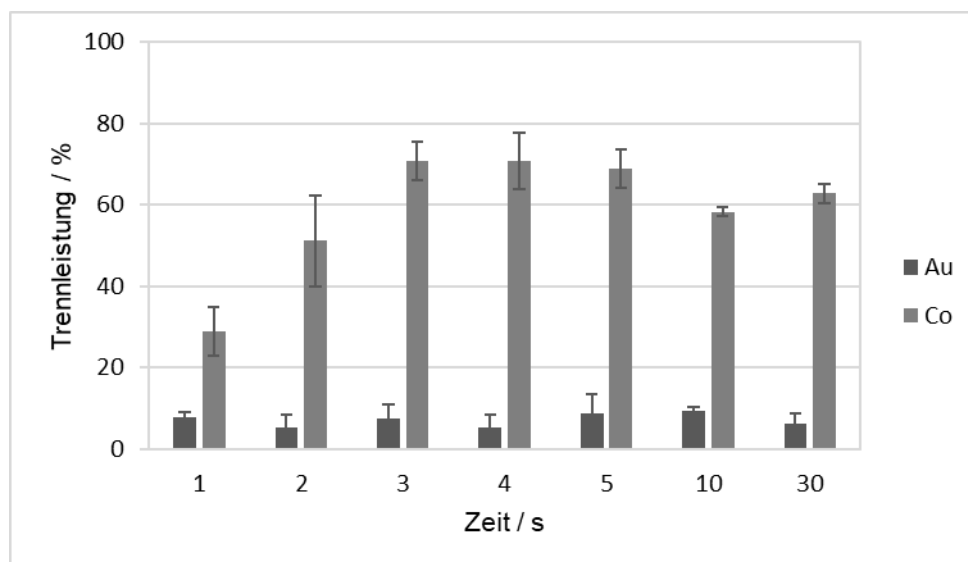


Abbildung 4.1-5: Trennleistung für das Adsorbens HSU 503 in Abhängigkeit der Adsorptivkonzentrationen ( $c_0 = 6,0\text{ mg}_{\text{Au}}/\text{L}$  bzw.  $1,2\text{ mg}_{\text{Co}}/\text{L}$ ) und der Zeit bei  $T = 50\text{ °C}$  und  $\text{pH}_0 = 3,5$

Alle Abbildungen zeigen die Abnahme der Analyte in der Flüssigphase aufgrund von deren Adsorption an den Adsorbentien. Die höchsten Trennleistungen sind jeweils in den ersten fünf Sekunden zu beobachten. Wie bereits für das Stoffsystem  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  beobachtet wurde, scheint das kleinporige Adsorbens HSU 503 aufgrund seiner höheren Anzahl spezifischer Liganden  $\text{Co}^{2+}$  schneller abzutrennen, als das großporige Adsorbens HSU 903.

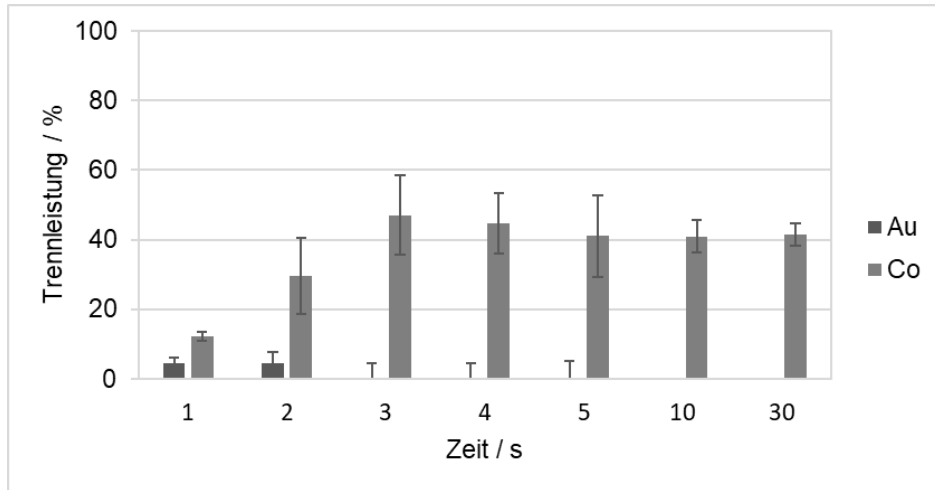


Abbildung 4.1-6: Trennleistung für das Adsorbens HSU 503 in Abhängigkeit der Adsorptivkonzentrationen ( $c_0=60 \text{ mg}_{\text{Au}}/\text{L}$  bzw.  $12 \text{ mg}_{\text{Co}}/\text{L}$ ) und der Zeit bei  $T = 50 \text{ °C}$  und  $\text{pH}_0 = 3,5$

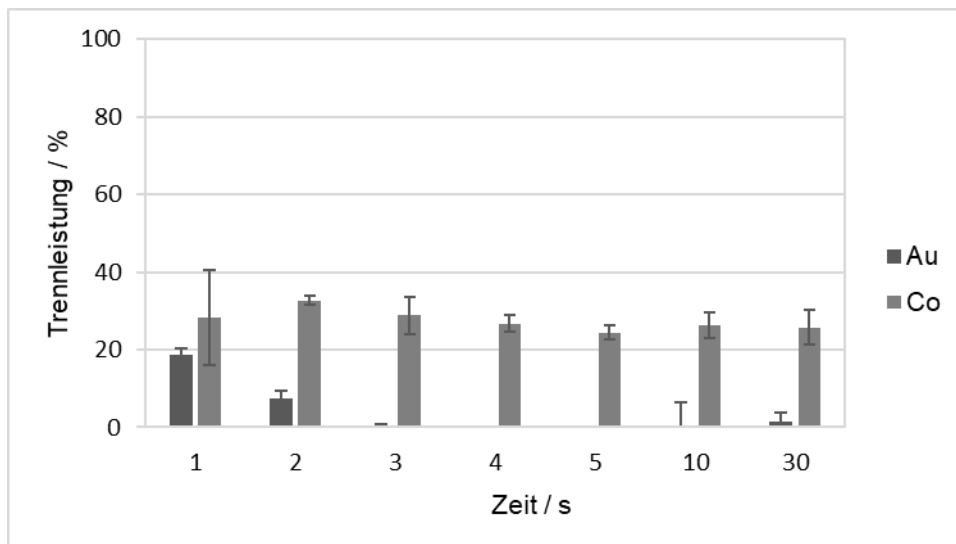


Abbildung 4.1-7: Trennleistung für das Adsorbens HSU 903 in Abhängigkeit der Adsorptivkonzentrationen ( $c_0=6,0 \text{ mg}_{\text{Au}}/\text{L}$  bzw.  $1,2 \text{ mg}_{\text{Co}}/\text{L}$ ) und der Zeit bei  $T = 50 \text{ °C}$  und  $\text{pH}_0 = 3,5$

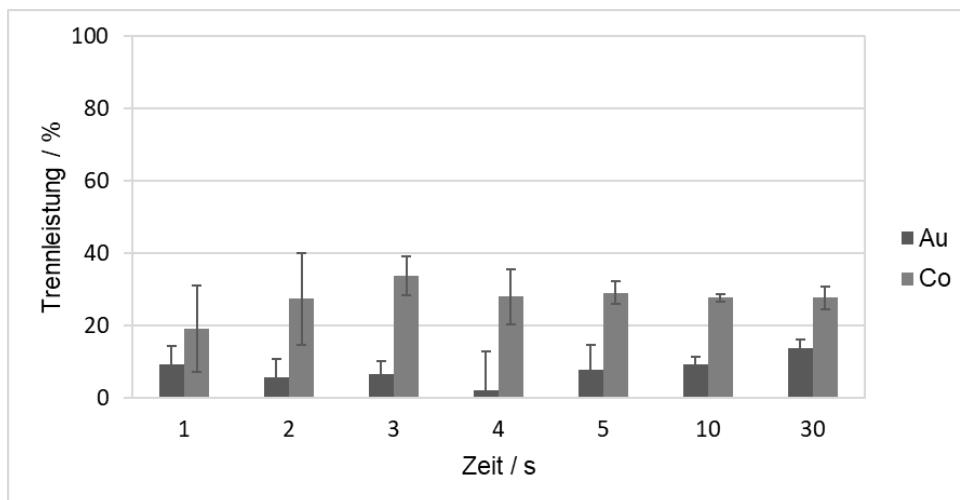


Abbildung 4.1-8: Trennleistung für das Adsorbens HSU 903 in Abhängigkeit der Adsorptivkonzentrationen ( $c_0=60 \text{ mg}_{\text{Au}}/\text{L}$  bzw.  $12 \text{ mg}_{\text{Co}}/\text{L}$ ) und der Zeit bei  $T = 50 \text{ °C}$  und  $\text{pH}_0 = 3,5$

In Tabelle 4.1-9 wird jedoch deutlich, dass die Trennleistung für  $\text{Co}^{2+}$  mit dem Adsorbens HSU 503 mit etwa 60 % und für das Adsorbens HSU 903 mit rund 25 % bei niedrigen Konzentrationen weniger stark ausfällt, als im Stoffsystem  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  zu beobachten ist (80 bis 90 % bzw. 50 bis 60 %). Dies könnte auf die veränderten Matrixbedingungen im Galvanisierungsbad zurückzuführen sein. Da  $\text{Co}^{2+}$  möglichst im Galvanisierungsprozess nicht abgereichert werden sollte, ist dies eine interessante Beobachtung und stützt den Einsatz eines auch weniger selektiven Adsorbens für die  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ -Abtrennung.

Tabelle 4.1-9: Verringerung der Adsorptivkonzentration nach 30 s Adsorptionszeit bei  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $\text{pH}_0 = 3,5$

Trennleistung nach 30 s / %	1,2:6 mg/L (Co: Au)		12:60 mg/L (Co: Au)	
	$\text{Co}^{2+}$	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$\text{Co}^{2+}$	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$
HSU 503	62,7	6,30	41,4	0,00
HSU 903	25,7	1,37	27,6	13,8

Die Abreicherung in den ersten 30 s sind für  $\text{Co}^{2+}$  vergleichbar mit den Ergebnissen aus den Gleichgewichtsversuchen und bestätigen somit die Beobachtungen aus den Isothermen-Versuchen, dass das Adsorbens HSU 503 mehr und besonders schneller Adsorptiv adsorbierte als das Adsorbens HSU 903.

Auffällig ist, dass die Abnahme der  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Komplexe nach den ersten 30 s für das Adsorbens HSU 903 bei einer Anfangskonzentration von 60 mg/L mit 14 % deutlich größer ausfällt als im Gleichgewichtszustand ( $\sim 0,0 \%$ ). Dies deutet darauf hin, dass  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  zunächst in gewissem Maße adsorbiert, jedoch im späteren Verlauf durch Konkurrenzadsorptive verdrängt wird.

### $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$

Im Mehrkomponenten-System  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  hat sich die Affinität zum Adsorbens von  $\text{Co}^{2+}$  kaum durch die zusätzliche Konkurrenz von  $\text{Ni}^{2+}$  verändert, sondern ist vergleichbar mit der Affinität wie im System  $\text{Co}^{2+}/[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  (vgl. Tabelle 4.1-10).

Die Affinität gegenüber den verschiedenen Adsorbentien ist für  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  jedoch jeweils vergleichbar groß; dies wurde bereits im System  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  beobachtet: Daraus lässt sich auch in diesem Stoffsystem kaum eine Selektivität zwischen  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  feststellen. Die Affinität für  $\text{Ni}^{2+}$  ist geringfügig höher als im System  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ ; dies

wurde bereits oben für  $\text{Co}^{2+}$  diskutiert und könnte ggf. an der niedrigeren Versuchstemperatur liegen ( $T = 50\text{ °C}$  anstatt der vormaligen Versuchstemperaturen von  $T = 60\text{ °C}$ ).

Tabelle 4.1-10: Charakterisierung der Adsorption von  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  und  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  an HSU 503 und 903 bei  $T = 50\text{ °C}$  und  $\text{pH}_0 = 3,5$

		Affinität $K_L$ [L/ $\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$ ]	Max. Beladung $q_{\text{max}}$ [ $\mu\text{mol}_{\text{Me}_z}$ / $\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$ ]
HSU 503	$\text{Ni}^{2+}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$
	$\text{Co}^{2+}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$
	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$6,9 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
HSU 903	$\text{Ni}^{2+}$	$9,7 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-1}$
	$\text{Co}^{2+}$	$9,3 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$9,6 \cdot 10^{-6}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$

Die maximale Beladung ist für  $\text{Ni}^{2+}$  mit knapp 60 % maximaler Ligandbelegung auffällig hoch für das Adsorbens HSU 903. Für  $\text{Co}^{2+}$  kann nur ein Bruchteil davon für die maximale Beladung erreicht werden (vgl. Tabelle 4.1-10, Zeile 5).

Bei der Diskussion der Trennleistungen wird deutlich, dass trotz der verhältnismäßig geringen Beladungen von  $\text{Co}^{2+}$ , für kleine Konzentrationen hohe Abtrennleistungen der Anfangskonzentration für das Adsorbens HSU 503 erfolgen (vgl. Tabelle 4.1-11). Für das Adsorbens HSU 903 wird  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  bei kleinen Konzentrationen gleichstark abgereichert, was mit der etwa gleich hohen Affinität zu erklären ist.

Tabelle 4.1-11: Verminderung der Konzentration der Adsorptive in der Lösung bei  $T = 50\text{ °C}$  und  $\text{pH}_0 = 3,5$

Trennleistung / %	Adsorbens					
	HSU 503			HSU 903		
$c_0$ (Co: Au: Ni) / mg/L	$\text{Co}^{2+}$	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$\text{Ni}^{2+}$
0,06:0,3:0,6	97,5	0,48	46,1	16,1	7,46	16,2
0,6:3,0:6	75,8	0,81	10,8	15,7	2,31	0,00
30:150:300	24,1	3,12	6,81	5,21	0,00	23,3

Genauso wie sich die Affinität von  $\text{Co}^{2+}$  zum Adsorbens durch die zusätzliche Konkurrenz zu den  $\text{Ni}^{2+}$  kaum verändert, bleibt auch die Abreicherung der Anfangskon-

zentration gegenüber dem Adsorbens HSU 503 und 903 in der gleichen Größenordnung. Auffällig ist, dass das weitporige Adsorbens HSU 903, das im Verhältnis nur knapp 20 % der Ligandenanzahl vom Adsorbens HSU 503 besitzt, eine Anfangskonzentration von 300 mg/L Ni<sup>2+</sup> noch um 23 % verringern kann. Gleichzeitig wird Co<sup>2+</sup> nur um 5 % abgereichert. Dies könnte für den Anwendungsfall, wo Co<sup>2+</sup> nicht abgetrennt werden soll, interessant sein.

Die Affinität bzw. die maximale Beladung der Adsorbentien mit [Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> ist, wie bereits im System Co<sup>2+</sup>/[Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> beobachtet, sehr gering. Eine Abreicherung von [Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>-Komplexen durch Adsorption findet im Vergleich zu Ni<sup>2+</sup> und Co<sup>2+</sup> nicht merklich statt, was für den späteren Anwendungsfall gewünscht ist.

Tabelle 4.1-12: Verminderung der Konzentration der Adsorptive in der Lösung in % nach 30 s bei T = 50 °C und pH<sub>0</sub> = 3,5

Trennleistung nach 30 s / %	1,2:6,0:12 mg/L (Co:Au:Ni)			12:60:120 mg/L (Co:Au:Ni)		
	Co <sup>2+</sup>	[Au(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	[Au(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	Ni <sup>2+</sup>
HSU 503	65,9	0,00	61,2	44,8	10,9	49,4
HSU 903	31,6	4,18	38,3	14,6	7,13	20,1

Im Vergleich mit den Kinetikergebnissen aus den Zweikomponenten-Systemen werden die größten Trennleistungen im Mehrkomponenten-System ebenfalls in den ersten fünf Sekunden der Adsorption erreicht (Abbildung 4.1-9 bis 4.1-12). Die Größenordnungen der Abtrennung der Analyte im Mehrstoff-System (vgl. Tabelle 4.1-12) sind vergleichbar mit den Abreicherungen im Zweistoff-System (Tabelle 4.1-9). Die Adsorption von Co<sup>2+</sup> wird somit kaum durch die zusätzliche Konkurrenz durch die Ni<sup>2+</sup> beeinflusst. Außerdem nehmen Ni<sup>2+</sup> und Co<sup>2+</sup> innerhalb ihrer Standardabweichungen gleichstark ab, das wiederum auf keine Selektivität in den ersten 30 s schließen lässt.

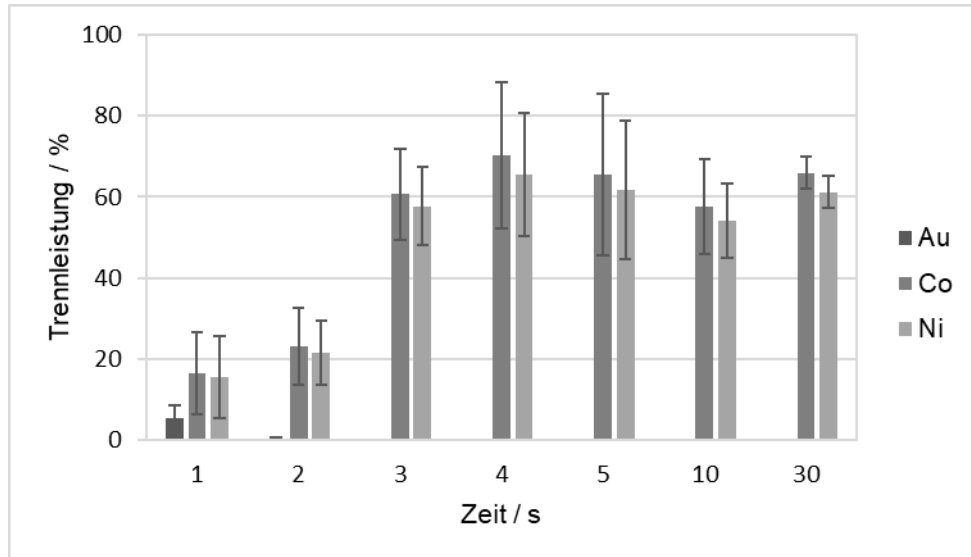


Abbildung 4.1-9: Trennleistung für das Adsorbens HSU 503 in Abhängigkeit der Adsorptivkonzentrationen ( $c_0 = 6,0 \text{ mg}_{\text{Au}}/\text{L}$ ,  $12 \text{ mg}_{\text{Ni}}/\text{L}$  und  $1,2 \text{ mg}_{\text{Co}}/\text{L}$ ) und der Zeit bei  $T = 50 \text{ °C}$  und  $\text{pH}_0 = 3,5$

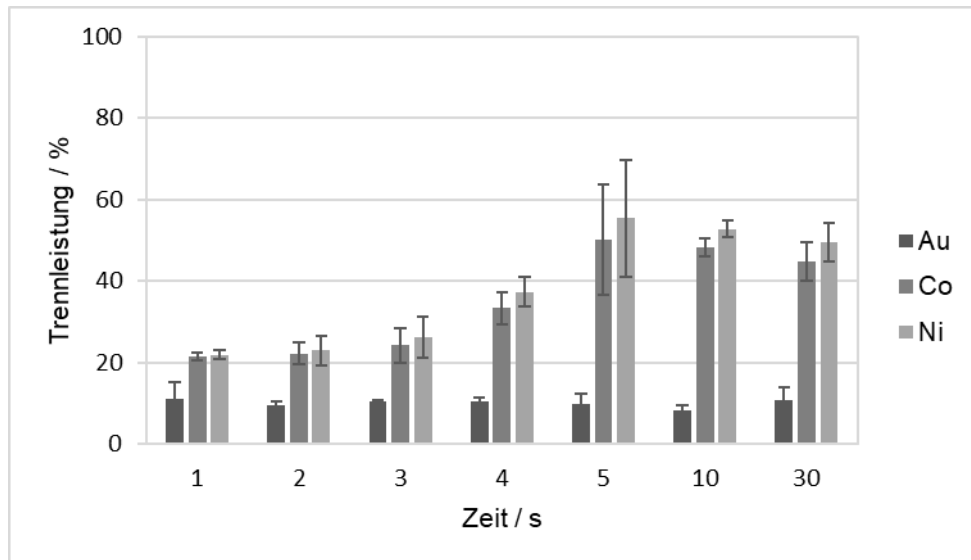


Abbildung 4.1-10: Trennleistung für das Adsorbens HSU 503 in Abhängigkeit der Adsorptivkonzentrationen ( $c_0 = 60 \text{ mg}_{\text{Au}}/\text{L}$ ,  $120 \text{ mg}_{\text{Ni}}/\text{L}$  und  $12 \text{ mg}_{\text{Co}}/\text{L}$ ) und der Zeit bei  $T = 50 \text{ °C}$ ,  $\text{pH}_0 = 3,5$

Bei niedrigen Konzentrationen an  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  finden nahezu keine Anlagerungen von dieser Spezies an den Adsorbentien in den ersten 30 s statt, was auch der Abreicherung im Gleichgewichtszustand entspricht. Bei einer Anfangskonzentration der Gold-Ionen von  $60 \text{ mg}/\text{L}$  werden etwa 10 % an beide Adsorbentien angelagert. Diese Beobachtung konnte bereits für das System  $\text{Co}^{2+}/[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  gemacht werden und deckt sich nicht mit den minimalen Trennleistungen im Gleichgewichtszustand. Auffällig in allen Kinetikversuchen sind die verhältnismäßig große Standardabweichungen zu beobachten, die im Folgenden intensiv untersucht wurden.



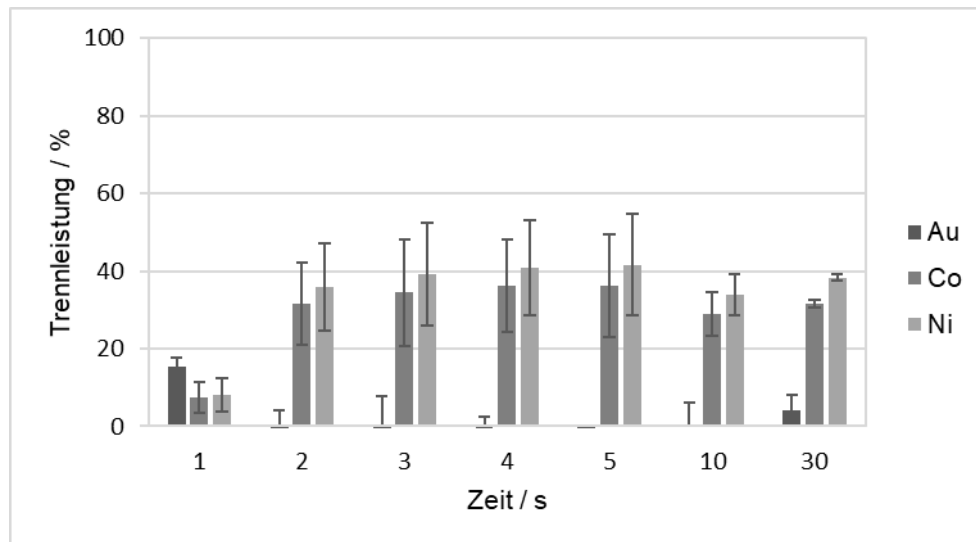


Abbildung 4.1-11: Trennleistung für das Adsorbens HSU 903 in Abhängigkeit der Adsorptivkonzentrationen ( $c_0 = 6 \text{ mg}_{\text{Au}}/\text{L}$ ,  $12 \text{ mg}_{\text{Ni}}/\text{L}$  und  $1,2 \text{ mg}_{\text{Co}}/\text{L}$ ) und der Zeit bei  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $\text{pH}_0 = 3,5$

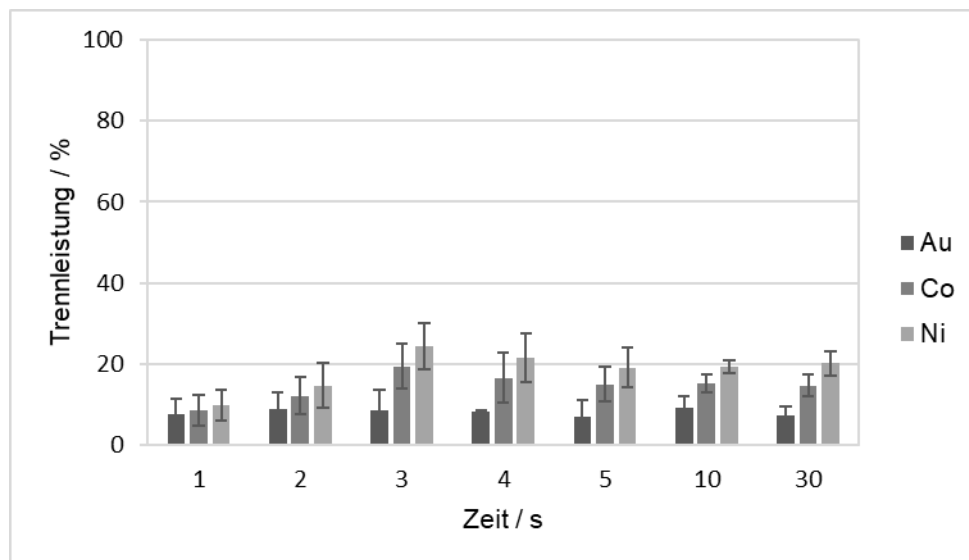


Abbildung 4.1-12: Trennleistung für das Adsorbens HSU 903 in Abhängigkeit der Adsorptivkonzentrationen ( $c_0 = 60 \text{ mg}_{\text{Au}}/\text{L}$ ,  $120 \text{ mg}_{\text{Ni}}/\text{L}$  und  $12 \text{ mg}_{\text{Co}}/\text{L}$ ) und der Zeit bei  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $\text{pH}_0 = 3,5$

**Mit den Erkenntnissen aus dem nachfolgenden Abschnitt 4.1.2, die erst im Nachgang an diese Ergebnisse erfolgten, wird deutlich, dass auch in den hier beschriebenen Stoffsystemen pH-Wert-Verschiebungen in Richtung des basischen Milieus stattgefunden haben müssen, sodass die diskutierte Stofftrennung nicht wie beschrieben durch Adsorption erfolgte, sondern durch Metallionen-Hydroxidfällung. Dieses erklärt die geringe Reproduzierbarkeit, die durch die großen Standardabweichungen beobachtet wurde.**

#### 4.1.2 Systematische Untersuchungen zum Abtrennmechanismus von Amino-funktionalisierten Adsorbentien

In dem Abschnitt 4.1.1 wurde gezeigt, dass die Adsorbentien HSU 503 und 903 eine hohe Affinität gegenüber  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  hervorrufen, gleichzeitig hohe Trennleistungen bewirken und eine schnelle kinetische Anbindung erzeugen. Da besonders in den Kinetikversuchen ungewöhnlich große Standardabweichungen beobachtet wurden und eine geringe Abtrennung von den negativ geladenen  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Komplexen auftrat, die nicht erklärbar waren, wurde die Stabilität des Prozesses der Stoffabtrennung näher systematisch untersucht.

Die ursprüngliche Motivation und Bestätigung der Auswahl der mit Amino-Derivaten funktionalisierten Adsorbentien HSU 503 und 903 erfolgte aufgrund von zahlreichen erfolgreichen Einsätzen dieser Adsorbentien in der Schwermetallabtrennung in der Literatur [12, S. 70; 13, S. 62; 14, S. 879; 15, S. 17, 16, S. 213]. Außerdem konnten in früheren Untersuchungen an der Professur für Verfahrenstechnik, insbesondere Stofftrennung in der Gasphase besonders gute Ergebnisse zur Schadstoffabtrennung mit Amino-funktionalisierten Silicagelen erzeugt werden.

In der Literatur für Schwermetallabtrennung in der flüssigen Phase ist auffällig, dass zwar der Einfluss des pH-Wertes auf die Adsorption untersucht, jedoch nie der pH-Wert im Gleichgewichtszustand diskutiert wurde. Außerdem fanden hauptsächlich Batch-Versuchsanordnungen statt, und es sind keine Literaturstellen bekannt, wo der Einfluss des pH-Wertes bei der Überführung von Batch-Versuchen in die kontinuierliche Versuchsführungen analysiert wurde. Die kontinuierliche Prozessführung ist in der Industrie üblich, da kosteneffizienter und mit größeren Prozessstabilitäten gearbeitet werden kann.

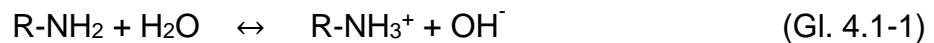
Für andere Liganden gibt es Studien, die aufzeigen, dass das Adsorbens pH-Wert-Schwankungen hervorrufen kann [17, S. 7976; 18, S. 73]. Interne intensive pH-Wert-Untersuchungen des Adsorbens HSU 503 zeigen, dass es im Gleichgewichtszustand ( $t = 24 \text{ h}$ ) eine Erhöhung des pH-Wertes hervorruft (vgl. Tabelle 4.1-13).

Verifizierende Untersuchungen fanden im Folgenden auch mit den Amino-funktionalisierten Adsorbentien statt. Die Experimente wurden mit 0,05 g Adsorbens, 0,005 mL Prozesslösung mit 0, 30 und 3000  $\mu\text{mol/L}$   $\text{Ni}^{2+}$  bei den Start-pH-Werten von 2,2; 3,5 und 6,0 bei einer Temperatur von  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt.

Tabelle 4.1-13: Abhängigkeit des Gleichgewichts-pH-Wertes von der Adsorptivkonzentration und dem Anfangs-pH-Wert bei  $T = 20\text{ °C}$

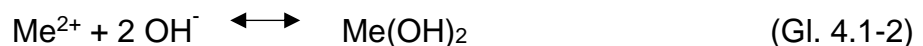
pH <sub>24h</sub>	pH <sub>0</sub> = 2,2			pH <sub>0</sub> = 3,5			pH <sub>0</sub> = 6,0		
	c <sub>Ni2+</sub> [μmol/L]	0	30	3000	0	30	3000	0	30
HSU 503	6,7	6,7	7,0	9,4	9,5	7,7	9,7	9,6	7,6

In allen Versuchen stellen sich im Gleichgewichtszustand pH-Werte im Bereich 6,7 bis 9,7 ein. Dies deutet darauf hin, dass die Liganden basisch reagiert haben, da das Silica-Gel keine pH-Wert-Veränderung in wässrigem Milieu hervorruft. Die Amino-Gruppen der Liganden reagierten mit Wasser in ihre protonierte Form und setzten OH<sup>-</sup>-Ionen nach folgender Reaktionsgleichung frei:



Da Wasser im Prozess im Überschuss vorhanden ist und die Liganden einen pK<sub>b</sub>-Wert von etwa 3,1 (Propylamin) aufweisen [19, S. 5064], ist davon auszugehen, dass eine hohe Anzahl an Aminogruppen protoniert wird, sodass diese positiv geladen werden. Die protonierten Amino-Gruppen stehen somit nicht für eine adsorptive Anbindung mit positiv geladenen Schwermetallionen zur Verfügung. Aufgrund der dennoch vermerkten Trennleistung (Tabelle 4.1-14) muss ein anderer Trennprozess als die Adsorption eine Rolle gespielt haben.

Die große Anzahl an gebildeten OH<sup>-</sup>-Ionen wies auf die Abtrennung der Schwermetallionen (Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>) durch eine Hydroxidfällung nach folgender allgemeiner, mit zweiwertigen Metall-Ionen ausgeführten Reaktionsgleichung hin:



Bei einem pH-Wert von 9,5 bei  $T = 20\text{ °C}$  liegt die Löslichkeit von Ni<sup>2+</sup>-Ionen, die gerade noch nicht als Hydroxidfällung ausfallen, bei einer Konzentration von etwa 6 μmol/L. [20, S. 118] Durch eine Fällung wird wiederum der pH-Wert in den sauren Bereich gesenkt, was in den Versuchen mit 3000 μmol/L sichtbar ist.

Rechnerisch liegen bei einem pH-Wert von 9,5 bei den herrschenden Versuchsbedingungen eine verhältnismäßig geringe OH<sup>-</sup>-Ionen-Konzentration von etwa 0,16 μmol vor, obwohl theoretisch 100 μmol Liganden existieren.

Tabelle 4.1-14: Abhängigkeit der Trennleistung von  $\text{Ni}^{2+}$  vom Anfangs-pH-Wert und der Adsorptivkonzentration bei  $T = 20\text{ °C}$

Trennleistung / %	pH <sub>0</sub> = 2,2		pH <sub>0</sub> = 3,5		pH <sub>0</sub> = 6,0	
C <sub>0,Ni2+</sub> [μmol/L]	30	3000	30	3000	30	3000
HSU 503	1,46	4,33	94,0	31,3	97,6	26,8

Dies deutet daraufhin, dass die  $\text{OH}^-$ -Ionenkonzentration in den Poren sehr viel höher ist (die nicht durch die pH-Wert-Messung charakterisiert werden konnte).

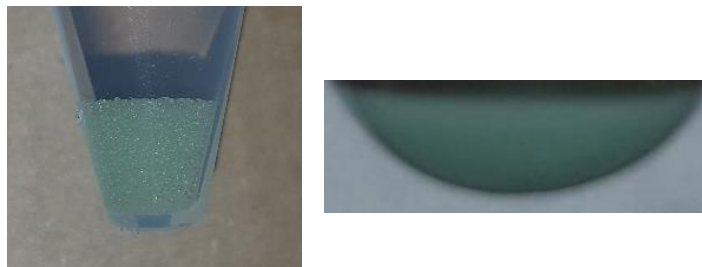


Abbildung 4.1-13: Batchversuch ( $\text{pH}_0=3,5$ ,  $3000\ \mu\text{mol/L}$ ) (links) und definierte Nickel-Hydroxidfällung aus reiner wässriger Phase (rechts)

Folglich findet die Nickelhydroxidfällung schwerpunktmäßig in den Poren statt. Ein zusätzlicher Nachweis, dass es sich um eine Nickelhydroxidfällung handelt, gibt die grünlige Färbung des Adsorbens bei der Anfangskonzentration von  $3000\ \mu\text{mol}_{\text{Ni}^{2+}}/\text{L}$  verglichen mit einer definierten Nickelhydroxidfällung (vgl. Abbildung 4.1-13). Eine Hydroxidfällung stellt kein selektives Trennverfahren dar und ermöglicht keine Immobilisierung der Schwermetalle zur einfachen Wertstoffrückgewinnung. Die niedrige Trennleistung bei einem Start-pH-Wert von 2,2 trotz Anstieg des pH-Wertes ist damit erklärbar, dass eine hohe  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration vorliegt, die die  $\text{OH}^-$ -Ionen in einer Neutralisationsreaktion umsetzen:



Dadurch stehen weniger  $\text{OH}^-$ -Ionen für eine Fällung bereit. Dieser Versuch deutet bereits an, dass bei dem Überführen des Versuchsaufbaus vom Batch zum kontinuierlichen (Festbett-)Prozess schlechte Trennleistungen zu erwarten sind, da der Einfluss der Neutralisation der endlichen Anzahl von  $\text{OH}^-$ -Ionen durch die kontinuierliche Zufuhr an  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen zunehmen wird (Gleichung 4.1-3).

In industriellen Prozessen, wie hier in der galvanischen Industrie, werden schwerpunktmäßig kontinuierliche Prozesse etabliert, um hohe Prozessstabilitäten gewährleisten zu können und kosteneffizient zu arbeiten. Deshalb wurde zusätzlich ein kontinuierlich betriebener Adsorptionsversuch durchgeführt, um die oben beschriebene Hypothese zu untersuchen. Der Versuch erfolgte in einer Laborkolonnen (V = 8 mL) mit einem Festbett, bestehend aus dem Adsorbens HSU 503 ( $m_{\text{Adsorbens}} = 0,1 \text{ g}$ ). Die Prozesslösung ( $3000 \mu\text{mol/L Co}^{2+}$ , Matrix:  $\text{HNO}_3$ -Lösung pH 3,5, T = 20 °C) wurde mit einer HPLC-Pumpe (Azura P4.1S, Knauer, Berlin, Deutschland) mit einem Volumenstrom von 5 mL/min kontinuierlich durch das Festbett gepumpt. Die Probennahme am Ausgang der Kolonne erfolgte als Fraktion von 0 – 6 min alle halbe Minute, von 6 bis 30 min jede Minute und ab 30 min im 2-Minuten-Takt.

Zu Beginn des Versuches steigt der pH-Wert, der in der Lösung nach Festbettdurchtritt gemessen wurde, steil vom Eintritts-pH-Wert = 3,5 auf einen Wert von pH = 6,5 an (Abbildung 4.1-14). Dies deutet auf eine Hydroxidbildung (Gleichung 4.1-2) hin. Der pH-Wert nimmt in den ersten 20 min langsam bis zu einem Wert von etwa pH = 4,5 ab. Gleichzeitig ist eine stark schwankende Konzentrationsabnahme von  $\text{Co}^{2+}$  zu beobachten (Abbildung 4.1-15); diese wird offenbar durch die stattfindende Hydroxidfällung hervorgerufen. Aufgrund der großen Anzahl an vorliegenden  $\text{OH}^-$ -Ionen, ist es naheliegend, dass eine Hydroxidfällung stattgefunden hat. Optisch sichtbar war zusätzlich eine blaue Färbung des Adsorber-Festbettes, die identisch mit Beobachtungen aus einem Batch-Versuch war, der in weiteren Untersuchungen durchgeführt wurde.

Der Umsatz an  $\text{OH}^-$ -Ionen durch die Fällungsreaktion erklärt den pH-Wert-Abfall mit dem Versuchsfortschritt. Die starken Schwankungen der Konzentrationsänderung zu Beginn deuten zusätzlich auf die schwere Reproduzierbarkeit der Fällung hin, da in den Poren und in der freien Lösung verschiedene pH-Werte vorliegen, die zu unterschiedlichen Stabilitäten der Fällungsprodukte beitragen. Hier überlagert die (Fällungs-)Reaktion in den einzelnen Reaktionszonen Stofftransportphänomene, wie z.B. die Poren- oder freie Diffusion der Adsorptive ( $\text{Co}^{2+}$ ) oder von  $\text{H}_3\text{O}^+$  bzw.  $\text{OH}^-$ .

Mit zunehmender Prozesszeit nimmt die Anzahl der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen durch den kontinuierliche Förderung zu, sodass neben der Fällung konkurrierend die Neutralisationsreaktion mit  $\text{OH}^-$ -Ionen verstärkt wird (Gleichung 4.1-3).

Wenn nahezu alle durch das Adsorbens produzierten  $\text{OH}^-$ -Ionen umgesetzt sind, nähert sich der aktuelle pH-Wert am Adsorber Ausgang wieder dem pH-Wert im Eingangsstrom an (Abbildung 4.1-14, nach etwa 50-minütiger Prozesszeit). Gleichzeitig ist eine langsame Entfärbung des Festbettes und das Auftreten einer Konzentrationszunahme von  $\text{Co}^{2+}$  im Ausgangsstrom zu beobachten, die auf das Freisetzen von  $\text{Co}^{2+}$  schließen lässt (Abbildung 4.1-15, nach etwa 50-minütiger Prozesszeit).

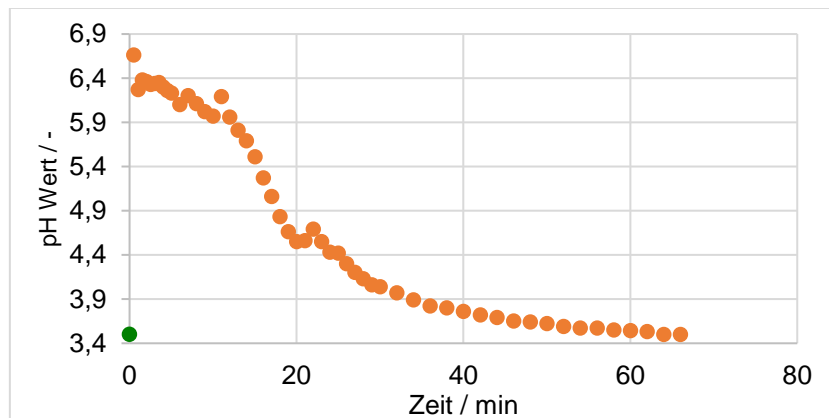


Abbildung 4.1-14: pH-Wert Änderung über die Zeit im kontinuierlich betriebenen Adsorptionsversuch,  $pH_0 = 3,5$  (grün),  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

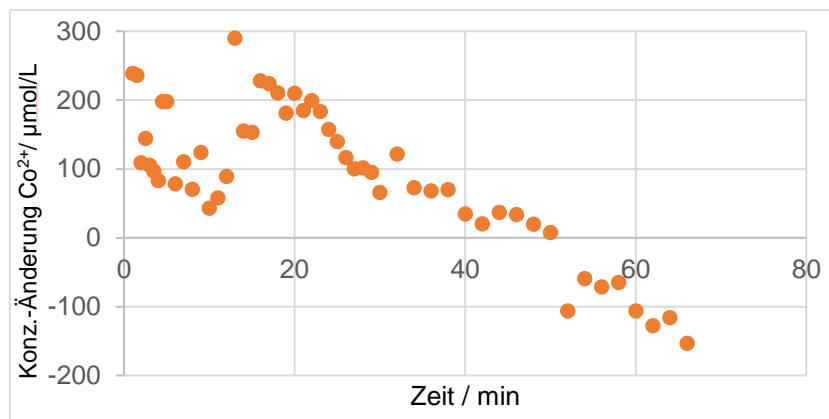


Abbildung 4.1-15: Konzentrationsänderung von  $\text{Co}^{2+}$  über die Zeit im kontinuierlich betriebenen Adsorptionsversuch,  $pH_0 = 3,5$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Der niedrige pH-Wert in der Lösung führt anscheinend zu einer Instabilität der Kobalhydroxid-Moleküle, die die Rückreaktion der Fällung hervorruft (Gleichung 4.1-2). Insgesamt ist ein effektiver Trennprozess im kontinuierlichen Betrieb mit dem Adsorbens HSU 503 nicht möglich, da zum einen die Trennleistung durch Fällung aufgrund der Konkurrenz zu den  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen gering ist und zum anderen die erzeugten Fällungsprodukte mit der Zeit wieder aufgelöst werden.

Mit der Zielsetzung ein effektives selektives Adsorptionsverfahren zu etablieren, das im Prozessbereich von pH 3,5 technisch einsetzbar ist, wurde im nächsten Schritt ein *erweitertes Screening* (Screening 2) nach spezifisch wirkenden Adsorbentien durchgeführt.

#### 4.1.3 Screening 2 – HSU 331 und HSU 332

Da das erneute Screening zu einem späten Zeitpunkt im Projektverlauf stattfand und im Projekt nicht die Entwicklung von neuen Synthesewegen von neuen Liganden eingeplant war, wurden die gescreenten Liganden von der Firma Silicycle (Québec City, Kanada) eingekauft. Das Trägermaterial besteht aus irregulären Silica-Partikeln und hat eine Partikelgröße von 40 bis 63  $\mu\text{m}$  und eine Porengröße von 60  $\text{Å}$ .

#### Einzelkomponenten-System

Das erste Kriterium im Screening-Prozess ist nach den in Abschnitt 4.1.2 gemachten Erkenntnissen die Veränderung des pH-Wertes der Prozesslösung durch das Adsorbens. Dabei sollte eine pH-Wert Verschiebung minimiert werden und wenn doch, dann ausschließlich in Richtung niedrigerer pH-Werte erfolgen.

Tabelle 4.1-15: Gleichgewichts-pH-Wert in Abhängigkeit der Adsorptivkonzentration ( $\text{Ni}^{2+}$  bzw.  $\text{Co}^{2+}$ ) und der Adsorbentien HSU 331/332 bei  $T = 20\text{ °C}$  und  $\text{pH}_0 = 3,5$

$\text{pH}_{24\text{h}}$	$\text{pH}_0 = 3,5; T = 20\text{ °C}$				
		$\text{Ni}^{2+}$		$\text{Co}^{2+}$	
$c_{\text{Ni}^{2+}} [\mu\text{mol/L}]$	0	30	1000	30	1000
HSU 331	2,7	2,6	2,3	2,6	2,3
HSU 332	5,1	5,3	3,4	5,3	3,3

Das erste Screening Kriterium erfüllen die Adsorbentien HSU 331 und HSU 332. In den Tabellen 4.1-15 und 4.1-16 sind die pH-Werte im Gleichgewichtszustand bei Variation der Adsorptivlösungskonzentration von  $\text{Ni}^{2+}$  bzw.  $\text{Co}^{2+}$  für die Adsorbentien HSU 331 und HSU 332 mit einem Start-pH-Wert von 3,5 bei  $T = 20$  bzw.  $50\text{ °C}$  dargestellt. Das Adsorbens HSU 331 verursacht einen pH-Wert-Abfall bis 2,7 im Gleichgewichtszustand. Mit Zunahme der Adsorptivkonzentration von  $\text{Ni}^{2+}$  bzw.  $\text{Co}^{2+}$  nimmt der pH-Wert noch stärker bis  $\text{pH} = 2,3$  ab, was auf eine adsorptive Anbindung und hohe Trennleistung hindeutet und eine Hydroxidfällung ausschließt (Tabelle 4.1-17, Zeile 4).

Tabelle 4.1-16: Gleichgewichts-pH-Wert in Abhängigkeit der Adsorptivkonzentration ( $\text{Ni}^{2+}$  bzw.  $\text{Co}^{2+}$ ) und der Adsorbentien HSU 331/332 bei  $T = 50\text{ °C}$  und  $\text{pH}_0 = 3,5$

$\text{pH}_{24\text{h}}$	$\text{pH}_0 = 3,5; T = 50\text{ °C}$				
		$\text{Ni}^{2+}$		$\text{Co}^{2+}$	
$c_{\text{Ni}^{2+}} [\mu\text{mol/L}]$	0	30	1000	30	1000
HSU 331	2,8	2,8	2,4	2,7	2,4
HSU 332	5,7	5,8	4,3	5,8	4,2

Das Adsorbens HSU 332 erzeugt hingegen einen leichten pH-Wert Anstieg in pH-3,5-saurer Lösung und bei einer Adsorptivkonzentration von  $30\ \mu\text{mol}_{\text{Me}^{2+}}/\text{L}$  auf  $\text{pH} = 5,3$ . Jedoch kann bei einer hohen Adsorptivkonzentration von  $1000\ \mu\text{mol}_{\text{Me}^{2+}}/\text{L}$  eine leichte pH-Wert-Verschiebung ins stärker saure Milieu erfolgen, was wiederum auf eine adsorptive Anbindung hindeutet und auch in der nahezu vollständigen Abtrennung von  $\text{Ni}^{2+}$  bzw.  $\text{Co}^{2+}$  sichtbar ist (vgl. Trennleistung in Tabelle 4.1-17, Zeile 5).

Mit den besonderen Eigenschaften der Liganden kann vermieden werden, dass ein einseitiger pH-Sprung auftritt. Die beobachteten Effekte der pH-Wert Verschiebung bei Variation der Adsorptivkonzentration konnten in leicht abgeschwächter Form auch bei einer Temperatur von  $50\text{ °C}$  erreicht werden (Tabelle 4.1-16).

Für das Adsorbens HSU 331 bleiben die hohen Trennleistungen auch für hohe Anfangskonzentrationen ( $1000\ \mu\text{mol}_{\text{Me}^{2+}}/\text{L}$ ) und hohen Temperaturen ( $T = 50\text{ °C}$ ) erhalten (Tabelle 4.1-18, Zeile 4).

Tabelle 4.1-17: Trennleistung in Abhängigkeit der Adsorptivkonzentration ( $\text{Ni}^{2+}$  bzw.  $\text{Co}^{2+}$ ) bei  $T = 20\text{ °C}$  und  $\text{pH}_0 = 3,5$

Trennleistung [%]	$\text{pH}_0 = 3,5$			
	$\text{Ni}^{2+}$		$\text{Co}^{2+}$	
$c_{\text{Ni}^{2+}} [\mu\text{mol/L}]$	30	1000	30	1000
HSU 331	95,6	99,4	98,6	96,0
HSU 332	57,6	89,4	76,9	96,8

Die Trennleistungen für das Adsorbens HSU 332 bei  $T = 50\text{ °C}$  sind bei Konzentrationen von  $30\ \mu\text{mol}_{\text{Me}^{2+}}/\text{L}$  für  $\text{Ni}^{2+}$  im Vergleich zu  $T = 20\text{ °C}$  halbiert. Jedoch liegen bei Konzentrationen von  $1000\ \mu\text{mol}_{\text{Me}^{2+}}/\text{L}$  Trennleistungen von etwa 67 bis 85 % für  $\text{Ni}^{2+}$  bzw.  $\text{Co}^{2+}$  vor.



Insgesamt sind somit beide Adsorbentien zur  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  adsorptiven Abtrennung geeignet. Das Adsorbens HSU 331 trennt dabei am effektivsten im Beisein einer hohen Adsorptivkonzentration ab. Eine Selektivität zwischen  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  gegenüber beiden Adsorbentien konnte mittels der Screening-Ergebnisse im Einzelkomponenten-System nicht gezeigt werden.

Tabelle 4.1-18: Trennleistung in Abhängigkeit der Adsorptivkonzentration ( $\text{Ni}^{2+}$  bzw.  $\text{Co}^{2+}$ ) bei  $T = 50\text{ °C}$  und  $\text{pH}_0 = 3,5$

Trennleistung [%]	$\text{pH}_0 = 3,5$			
	$\text{Ni}^{2+}$		$\text{Co}^{2+}$	
$c_{\text{Ni}^{2+}} [\mu\text{mol/L}]$	30	1000	30	1000
HSU 331	90,6	95,7	96,0	93,9
HSU 332	30,2	66,9	57,1	85,2

Nach dem erfolgreichen Screening wurden vertiefend Isothermen-Versuche gemacht. In Tabelle 4.1-19 sind die Ergebnisse der charakteristischen Kenngrößen der Isothermen für die Einzelkomponenten-Systeme  $\text{Ni}^{2+}$  bzw.  $\text{Co}^{2+}$  für die Adsorbentien HSU 331 und HSU 332 bei den Temperaturen 20 und 50 °C dargestellt. Gegenüber dem Adsorbens HSU 331 weist  $\text{Ni}^{2+}$  bei 20 °C die höchste Affinität und maximale Beladung von  $0,72\ \mu\text{mol}_{\text{Me}^{2+}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$  auf. Bei  $T = 50\text{ °C}$  sinkt die Affinität um eine Größenordnung und die maximale Beladung nimmt um 20 % ab. Die Affinität von  $\text{Co}^{2+}$  gegenüber HSU 331 ist bei 20 °C eine Größenordnung und die maximale Beladung um ein Drittel geringer als bei  $\text{Ni}^{2+}$ . Hingegen verschlechtert sich die Adsorptionsleistung bei der Erhöhung der Temperatur auf  $T = 50\text{ °C}$  für  $\text{Co}^{2+}$  nicht. Werden die Komplexstabilitäten von frei in der Lösung vorliegenden Komplexen zwischen Ethylen-diamintetraessigsäure (EDTA)-Molekülen (und  $\text{Ni}^{2+}$  bzw.  $\text{Co}^{2+}$  (6-fach koordiniert) ( $\log(K_{\text{EDTA}/\text{Ni}^{2+}}) = 18,4$ ;  $\log(K_{\text{EDTA}/\text{Co}^{2+}}) = 16,4$ ; 25 °C) vergleichen, wird deutlich, dass  $\text{Ni}^{2+}$  generell stabilere Komplexe mit EDTA bildet. Dies lässt darauf schließen, dass es sich zwischen den hier grundsätzlich strukturähnlichen immobilisierten Liganden und den Schwermetallionen ebenfalls analog verhalten könnte. [21, S. 141] Der Aspekt, dass mit  $\text{Ni}^{2+}$  bei  $T = 50\text{ °C}$  geringere Adsorptionsleistungen als bei 20 °C erzeugt werden, kann darauf hindeuten, dass  $\text{Ni}^{2+}$  neben den stabilen 6-fach koordinierten Chelat-Komplexen auch schwächere weniger hoch koordinierte Komplexe ausbildet, die bei  $T = 50\text{ °C}$  nicht mehr stabil sind. Zudem ist die Adsorption exotherm, so dass

bei höheren Temperaturen (nach dem Gesetz von Le Chartellier) weniger komplexierte Produkte und mehr Edukte im Gleichgewicht vorliegen.

Für das Adsorbens HSU 332 werden im direkten Vergleich zu HSU 331 etwa jeweils eine Größenordnung geringere Affinitäten sowie maximale Beladungen hervorgerufen, die zusätzlich für  $\text{Co}^{2+}$  höher ausfallen als für  $\text{Ni}^{2+}$ , sodass das Adsorbens nicht für weitere Untersuchungen qualifiziert ist. Die Nichteignung konnte im kontinuierlichen Prozess (siehe Abschnitt 4.2.2) bestätigt werden.

Tabelle 4.1-19: Charakterisierung der Einzelkomponenten-Adsorption von  $\text{Ni}^{2+}$ - bzw.  $\text{Co}^{2+}$  an den Adsorbentien HSU 331 und 332 bei  $T = 20\text{ °C}$  sowie  $T = 50\text{ °C}$

Adsorbens	$\text{Me}^{2+}$	Affinität $K_L$ [L/ $\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$ ]	Maximale Beladung $q_{\text{max}}$ [ $\mu\text{mol}_{\text{Me}^{2+}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$ ]	Affinität $K_L$ [L/ $\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$ ]	Maximale Beladung $q_{\text{max}}$ [ $\mu\text{mol}_{\text{Me}^{2+}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$ ]
		T = 20°C		T = 50°C	
HSU 331	$\text{Ni}^{2+}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	0,72	$5,8 \cdot 10^{-3}$	0,59
	$\text{Co}^{2+}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	0,49	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,52
HSU 332	$\text{Ni}^{2+}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,30	$4,2 \cdot 10^{-4}$	0,23
	$\text{Co}^{2+}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	0,41	$5,7 \cdot 10^{-4}$	0,38

In der Tabelle 4.1-20 sind die Trennleistungen für bestimmte Konzentrationen, die in Galvanikprozessen von Interesse sind, für HSU 331 dargelegt. Für die Konzentration  $0,06\text{ g}_{\text{Co}^{2+}}/\text{L}$ , die die  $\text{Co}^{2+}$ -Konzentration im Galvanikprozess darstellt, ist die Abtrennung bei der gewählten Adsorbensmasse ( $0,05\text{ g}$ ) jeweils für  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  bei  $T = 20\text{ °C}$  bzw.  $T = 50\text{ °C}$  nahezu vollständig. Für den Prozess ist dies nicht gewünscht, da  $\text{Co}^{2+}$  in der Prozesslösung benötigt wird. Mit einer steigenden Anfangskonzentration auf  $0,15\text{ g/L}$  ist erkennbar, dass für  $\text{Ni}^{2+}$  weiterhin sehr hohe Trennleistungen erzeugt werden, bis  $91,3\%$  bei  $T = 50\text{ °C}$ . Für  $\text{Co}^{2+}$  sinkt die Abtrennung hingegen auf etwa  $2/3$  ab. Desto größer das Verhältnis zwischen Adsorptivstoffmenge zur Ligandenanzahl wird, desto größer fällt die Trennleistung für  $\text{Ni}^{2+}$  aus. Dies deutet auf eine Selektivität des Adsorbens HSU 331 gegenüber  $\text{Ni}^{2+}$  hin, was für den spätere Prozess essentiell ist.

Für  $\text{Co}^{2+}$  kann im Vergleich zwischen den Temperaturen  $20\text{ °C}$  und  $50\text{ °C}$  kaum ein Unterschied in der Trennleistung beobachtet werden.

Tabelle 4.1-20: Trennleistung in Abhängigkeit der Adsorptivkonzentration ( $Ni^{2+}$  bzw.  $Co^{2+}$ ) im Einzelkomponentensystem für HSU 331 bei  $T = 20\text{ °C}$  und  $T = 50\text{ °C}$  sowie  $pH_0 = 3,5$

Trennleistung / %	$T = 20\text{ °C}$		$T = 50\text{ °C}$	
$Co,Me_{2+} / g/L$	$Ni^{2+}$	$Co^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Co^{2+}$
0,06	99,4	96,1	96,4	94,6
0,15	98,1	64,5	91,3	69,6
0,33	66,5	39,3	57,2	42,9

Hingegen wird für  $Ni^{2+}$  eine Verminderung um max. 15 % sichtbar. Das stimmt mit den oben gemachten Erkenntnissen mit den charakteristischen Kennwerten überein und lässt eine geringere Selektivität zwischen  $Ni^{2+}$  und  $Co^{2+}$  bei  $T = 50\text{ °C}$  erwarten.

Neben der Charakterisierung des Adsorbens HSU 331 durch Isothermen, wurde die Kinetik der Abtrennung durch Adsorption im Einzelkomponenten-System ( $Ni^{2+}$  bzw.  $Co^{2+}$ ) bei  $T = 20\text{ °C}$  untersucht (Abbildung 4.1-16). Zunächst ist eine extrem hohe Trennleistung bereits nach 5 s sichtbar (20 % bzw. 30 %), welches eine sehr große Adsorptionsgeschwindigkeit belegt und eine gute Grundvoraussetzung für eine Adsorption im kontinuierlichen Betrieb bietet, wo kurze Verweilzeiten vorliegen.

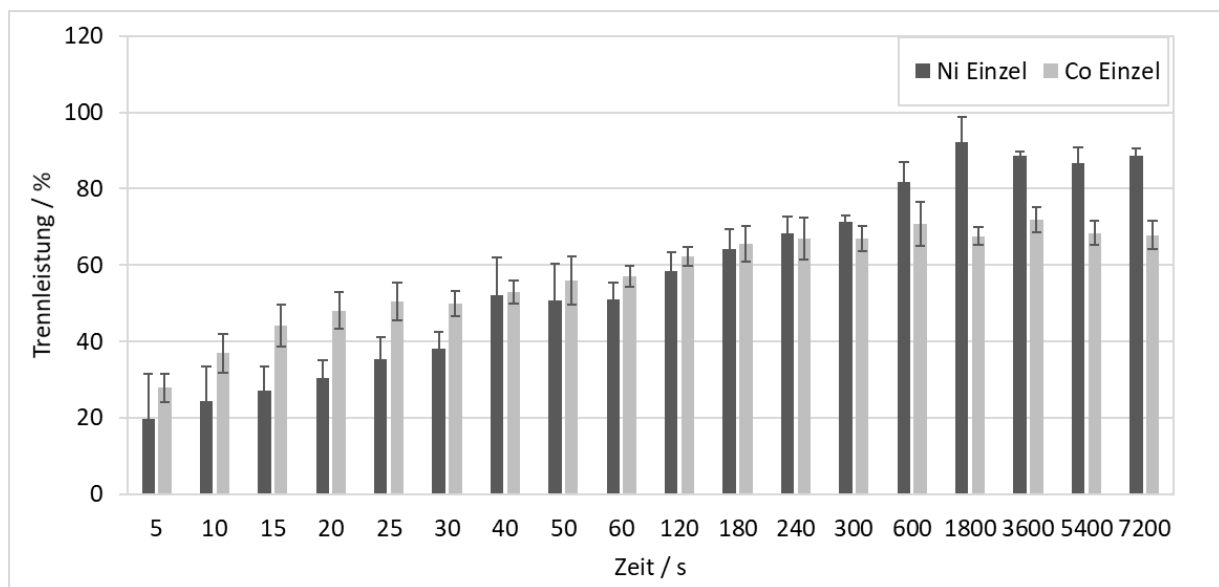


Abbildung 4.1-16: Trennleistung für das Adsorbens HSU 331 in Abhängigkeit der Zeit für die Einzelkomponenten-Adsorption ( $C_{0,Me_{2+}} = 0,15\text{ g/L}$ ) bei  $T = 20\text{ °C}$  und  $pH_0 = 3,5$

Die verhältnismäßig hohen Standardabweichungen zu Beginn des Versuchs entstehen durch die noch herrschende Inhomogenität nach wenigen Sekunden im Versuchsbehälter. In den ersten 30 s ist die Abtrenngeschwindigkeit von  $Co^{2+}$  im direkten Vergleich mit  $Ni^{2+}$  etwas höher. Ab dem Zeitpunkt von 40 s werden beide

Ionen nahezu gleichstark vermindert. Da im späteren kontinuierlichen Prozess (Abschnitt 4.2) die Verweilzeit zwischen 60 und 120 s liegt, ist die schnellere Abtrenngeschwindigkeit von  $\text{Co}^{2+}$  zu Beginn nicht relevant. Nach etwa 180 s stagniert die  $\text{Co}^{2+}$  Abtrennung nahezu, die Trennleistung aus dem Gleichgewichtszustand von 64,5 % (Tabelle 4.1-20) wird dabei bereits erreicht und steigt minimal weiter auf 67,8 % (Tabelle 4.1-21).

Tabelle 4.1-21: Trennleistung nach 2 Adsorptionszeit für Adsorbens HSU 331 bei  $T = 20\text{ °C}$  und  $\text{pH}_0 = 3,5$

Trennleistung nach 2 h / %	Einzel		Konkurrenz	
	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$
HSU 331	88,6	67,8	80,8	17,9

$\text{Ni}^{2+}$  wird weiter abgetrennt und erreicht nach 10 min eine Trennleistung von 80 %. Nach 2 h liegt eine Trennleistung von 88,6 % vor, damit werden 90 % der Gleichgewichtstrennleistung erreicht.

### Mehrkomponenten-System

Die direkte Konkurrenz von  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  wurde im Folgenden mit Isothermen-Versuchen mit dem molaren Adsorptivverhältnis von 1:1 untersucht. Die charakteristischen Kennwerte sind in Tabelle 4.1-22 zusammengefasst. Die Affinität von  $\text{Ni}^{2+}$  bei  $T = 20\text{ °C}$  wird etwa halbiert, die Affinität von  $\text{Co}^{2+}$  entspricht nur noch einem Zehntel im Vergleich zu den jeweiligen Einzel-Komponenten-Systemen. Dies deutet bereits auf eine Selektivität des Adsorbens HSU 331 gegenüber  $\text{Ni}^{2+}$  hin, welches wie im Einzelkomponenten-System durch die höhere Komplexstabilität der Liganden mit  $\text{Ni}^{2+}$  erklärbar ist. Die maximalen Beladungen für  $\text{Co}^{2+}$  sind mit  $0,09\ \mu\text{mol}_{\text{Me}^{2+}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$  sowohl bei  $T = 20\text{ °C}$  als auch bei  $T = 50\text{ °C}$  im Vergleich zum Einzelkomponenten-System stark vermindert. Hingegen wird bei  $T = 20\text{ °C}$  für  $\text{Ni}^{2+}$  eine maximale Beladung von  $0,85\ \mu\text{mol}_{\text{Me}^{2+}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$  hervorgerufen, die die maximale Beladung im Einzelkomponenten-System sogar um 18 % übersteigt.

Der weitere Anstieg der maximalen Beladung im Konkurrenzsystem ist damit zu erklären, dass die maximale Gesamtanfangskonzentration im Vergleich zum Einzelkomponenten-System doppelt so groß ist und damit ein größerer Konzentrationsgradient vorliegt, der eine Erhöhung der maximalen Beladung ermöglicht.

Tabelle 4.1-22: Charakterisierung der Mehrkomponenten-Adsorption von  $\text{Ni}^{2+}$ - und  $\text{Co}^{2+}$  im molaren Verhältnis 1:1 an dem Adsorbens HSU 331 bei  $T = 20\text{ °C}$  sowie  $T = 50\text{ °C}$  ( $\text{pH}_0 = 3,5$ )

Adsorbens	$\text{Me}^{2+}$	Affinität $K_L$ [L/ $\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$ ]	Maximale Beladung $q_{\text{max}}$ [ $\mu\text{mol}_{\text{Me}^{2+}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$ ]	Affinität $K_L$ [L/ $\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$ ]	Maximale Beladung $q_{\text{max}}$ [ $\mu\text{mol}_{\text{Me}^{2+}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$ ]
	1:1	T = 20°C		T = 50°C	
HSU 331	$\text{Ni}^{2+}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	0,85	$9,9 \cdot 10^{-3}$	0,64
	$\text{Co}^{2+}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	0,09	$7,8 \cdot 10^{-4}$	0,09

Abweichend davon wird bei  $T = 50\text{ °C}$  kaum eine erhöhte Beladung zum Einzelkomponenten-System beobachtet. Dies kann, analog wie im Einzelkomponenten-System, daran liegen, dass bei  $T = 20\text{ °C}$  neben sehr stabilen 6-fach koordinierten Komplexen auch weniger stabile Komplexe gebildet werden, die bei  $T = 50\text{ °C}$  instabil sind.

Auch beim Vergleich der einzelnen Trennleistungen bei verschiedenen Anfangskonzentrationen und den beiden Temperaturen  $T = 20\text{ °C}$  und  $T = 50\text{ °C}$  wird immer mehr  $\text{Ni}^{2+}$  als  $\text{Co}^{2+}$  adsorbiert. Mit steigender Anfangskonzentration nimmt die Selektivität bezüglich des  $\text{Ni}^{2+}$  zu, was durch das steigende Adsorptiv/Ligand-Verhältnis zu erklären ist, dass die Konkurrenz um die begrenzten Liganden steigert (Tabelle 4.1-23).

Tabelle 4.1-23: Verminderung der Konzentration der Adsorptive in der Lösung durch HSU 331 im Zweikomponenten-System Ni:Co bei  $T = 20\text{ °C}$  und  $T = 50\text{ °C}$  sowie  $\text{pH}_0 = 3,5$

Trennleistung / %	T = 20		T = 50	
	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$
$\text{Co}, \text{Me}^{2+}$ (Ni:Co) / g/L				
0,06:0,06	98,8	71,7	98,1	80,3
0,15:0,15	84,3	10,9	87,4	13,3
0,33:0,33	50,4	6,42	51,5	0,801

Für die direkte Konkurrenz-Adsorption von  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  wurden kinetische Untersuchungen bei  $20\text{ °C}$  und Anfangskonzentrationen von jeweils  $0,15\text{ g/L}$  durchgeführt. Wie bereits für die Einzelkomponenten-Systeme beobachtet, wird  $\text{Co}^{2+}$  in den ersten Sekunden schneller adsorbiert als  $\text{Ni}^{2+}$  (vgl. Abbildung 4.1-17). Die aufsummierte Trennleistung beider Komponenten entspricht nach  $5\text{ s}$  jedoch etwa der gleichen Anzahl an adsorbierten Adsorptiven wie im Einzelsystem. Bis zu einer Zeit von  $120\text{ s}$  ist die Abtrenngeschwindigkeit im Durchschnitt für beide Komponente jedoch gleich groß, da dort die gleichen Trennleistungen erhalten werden (etwa  $45\%$ ). Da bei der

Konkurrenzadsorption die Gesamtanfängskonzentration der Adsorptive verdoppelt zum Einzelkomponenten-System vorliegen, existiert ein erhöhter Adsorptivgradient, was zur Folge hat, dass die Gesamt-Abtrenngeschwindigkeit nach 120 s etwa 1,5-fach größer ist als im Einzelkomponenten-System.

Nach 120 s sind knapp 50 % der Liganden des Adsorbens HSU 331 belegt. Ab diesem Zeitpunkt beginnt die Trennleistung von  $\text{Co}^{2+}$  zu sinken, was bedeutet, dass bereits adsorbiertes  $\text{Co}^{2+}$  wieder desorbiert wird. Gleichzeitig steigt die Trennleistung von  $\text{Ni}^{2+}$  weiter an, sodass die  $\text{Co}^{2+}$ /HSU 331-Ligand-Komplexe zu Gunsten der Bildung von stabileren  $\text{Ni}^{2+}$ /HSU 331-Ligand-Komplexen aufgelöst werden. Nach 2 h sind 80 % der  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen adsorbiert, was nahezu der Gleichgewichts-Trennleistung entspricht (vgl. Tabelle 4.1-23). Auch wenn  $\text{Co}^{2+}$  zunächst mit abgetrennt wird, ist wie in den Gleichgewichtsversuchen nach zwei bis drei Minuten eine Selektivität gegenüber  $\text{Ni}^{2+}$  erkennbar. Um den Zeitpunkt der eintretenden Verdrängung von  $\text{Co}^{2+}$  durch  $\text{Ni}^{2+}$  zu verkürzen, muss das Adsorptiv/Ligand-Verhältnis erhöht werden. Dabei kann entweder die Adsorbensmasse und damit die Ligandanzahl verringert oder die Adsorptivkonzentration weiter erhöht werden.

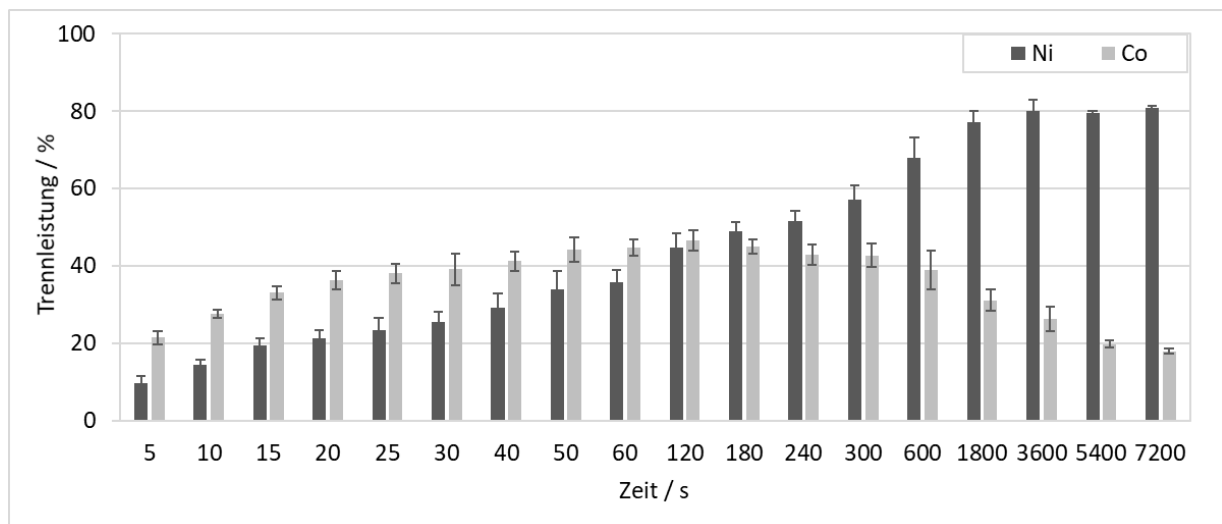


Abbildung 4.1-17: Trennleistung für das Adsorbens HSU 331 in Abhängigkeit der Zeit für die Mehrkomponenten-Adsorption ( $C_{0, \text{Me}^{2+}} = 0,15 \text{ g/L}$ ) bei  $T = 20 \text{ °C}$  und  $\text{pH}_0 = 3,5$

Da  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  im Galvanikprozess ( $T = 50 \text{ °C}$ ) nicht genau im äquimolaren Verhältnis vorliegen, wurden im Folgenden zwei weitere Systeme mit Isothermen-Versuchen charakterisiert. Als erstes wurde ein Szenario untersucht, in dem  $\text{Ni}^{2+}$  adsorbiert werden soll, wenn es noch eine geringere Konzentration als  $\text{Co}^{2+}$  aufweist

(molares Verhältnis Ni:Co 1:3). Im zweiten Szenario soll Ni<sup>2+</sup> erst abgetrennt werden, wenn eine größere Konzentration als Co<sup>2+</sup> existiert (molares Verhältnis Ni:Co 3:1).

Für den Fall, dass Ni<sup>2+</sup> bei der Abtrennung im Unterschuss vorliegt (0,02 g<sub>Ni2+</sub>/L: 0,06 g<sub>Co2+</sub>/L), ist die Trennleistung für Ni<sup>2+</sup> geringer als für Co<sup>2+</sup>, sodass eher eine Selektivität gegenüber Co<sup>2+</sup> zu beobachten ist, was nicht gewünscht ist (Tabelle 4.1-24). Bleibt das molare Verhältnis gleich, aber die absoluten Konzentrationen steigen an, wird bevorzugt Ni<sup>2+</sup> adsorbiert und die Selektivität liegt für Ni<sup>2+</sup> vor (Zeile 5/6, Spalte 2/3, Tabelle 4.1-24). Dies ist wiederum mit dem erhöhten Adsorptiv/Liganden-Verhältnis zu erklären, das die Konkurrenz um die begrenzten Liganden verstärkt und bevorzugt stabilere Komplexe bilden lässt. Somit kann Ni<sup>2+</sup> im Unterschuss (0,05 g<sub>Ni2+</sub>/L : 0,15 g<sub>Co2+</sub>/L) dennoch selektiv adsorbiert werden, bei Wahl einer geeigneten (niedrigen) Adsorbensmenge.

Für den zweiten Fall, dass Ni<sup>2+</sup> im Überschuss aber noch unter der zulässigen Grenzkonzentration im Galvanikbad von 0,2 g/L (0,15 g<sub>Ni2+</sub>/L : 0,05 g<sub>Co2+</sub>/L) angereichert wird, ist mit 90,3 % deutlich mehr Ni<sup>2+</sup> als Co<sup>2+</sup> (18,5 %) adsorbiert. Es ist somit eine eindeutige Selektivität gegenüber Ni<sup>2+</sup> zu beobachten, die auch bei höheren Ausgangskonzentration bestehen bleibt. Damit kann bei der richtigen Wahl des Adsorptiv/Liganden-Verhältnisse Ni<sup>2+</sup> sowohl im Unter- als auch im Überschuss selektiv adsorbiert werden.

Tabelle 4.1-24: Verminderung der Konzentration der Adsorptive in der Lösung durch HSU 331 im Zweikomponenten-System Ni:Co für die molaren Verhältnisse 1:3 bzw. 3:1 bei T = 50 °C sowie pH<sub>0</sub> = 3,5

Trennleistung / %	T = 50 °C				
	1:3			3:1	
C <sub>0,Me2+</sub> (Ni:Co) / g/L	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	C <sub>0,Me2+</sub> (Ni:Co) / g/L	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>
0,02:0,06	54,6	65,5	0,06:0,02	98,9	95,3
0,05:0,15	93,1	61,4	0,15:0,05	90,3	18,5
0,11:0,33	92,9	24,2	0,33:0,11	60,7	14,8

Um die Isothermen-Versuche weiter an die reale Prozessmatrix anzupassen, wurde im weiteren eine Galvaniklösung mit den festen Konzentrationen 0,06 g<sub>Co2+</sub>/L, welches der realen Co<sup>2+</sup>-Konzentration entspricht, und 0,3 g<sub>Au+</sub>/L verwendet. Ausschließlich die Ni<sup>2+</sup>-Konzentration wurde für die Isothermen variiert. In Tabelle 4.1-25 sind die Gleichgewichts-pH-Werte, die mit der Prozessmatrix erzeugt wurden, denen gegenübergestellt, die im Einzelkomponenten-System mit Ni<sup>2+</sup> beobachtet werden konnten.

Bei  $T = 20\text{ °C}$  bzw.  $T = 50\text{ °C}$  werden in der Galvaniklösung im Gleichgewicht pH-Werte von 3,6 bis 4,1 gemessen. Dies stellt eine geringfügige Schwankung zum Anfangs-pH-Wert dar. Die veränderte Matrix erzeugt eine Pufferwirkung und verhindert, dass die Lösung in einem eher stark saurem Milieu vorliegt, wie in den Systemen mit ungepufferter wässriger Lösung in den Versuchen vorher. Auf diese Weise ist ein Betrieb im Bypassstrom (vgl. Abschnitt 4.3.1) uneingeschränkt möglich, da der eigentliche Prozess-pH-Wert nicht verändert wird.

Tabelle 4.1-25: Gleichgewichts-pH-Werte im Vergleich zwischen dem Einzelkomponenten- (Ni) zum Dreikomponenten-System (Ni:Co:Au, Galvaniklösung) mit Adsorbens HSU 331 bei  $T = 20\text{ °C}$  bzw.  $T = 50\text{ °C}$

	Ni <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup> /Co <sup>2+</sup> /[Au(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup> /Co <sup>2+</sup> /[Au(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
	T = 20 °C		T = 50 °C	
pH <sub>24h</sub>	1,8 – 2,0	3,6 – 4,1	1,6 – 1,8	3,6 – 4,1

In Tabelle 4.1-26 sind die charakteristischen Werte der Isothermen-Untersuchung mit der Galvaniklösung bei  $T = 20\text{ °C}$  bzw.  $50\text{ °C}$  zusammengefasst. Die Affinität von Ni<sup>2+</sup> gegenüber dem Adsorbens HSU 331 und die max. Beladung sind ähnlich groß wie im Einzelkomponenten-System (vgl. Tabelle 4.1-19). Bei  $T = 50\text{ °C}$  wird eine vergleichbar große Adsorptionsleistung wie bei  $20\text{ °C}$  erzeugt. Dies weist einen Unterschied zum Einzel-Komponentensystem bei  $T = 50\text{ °C}$  auf, wo eine Abnahme der charakteristischen Größen beobachtet wurde.

Tabelle 4.1-26: Charakterisierung der Mehrkomponenten-Adsorption von Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> und [Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (Galvaniklösung) an dem Adsorbens HSU 331 bei  $T = 20\text{ °C}$  sowie  $T = 50\text{ °C}$  ( $pH_0 = 3,5$ )

Adsorbens	Adsorptiv	Affinität K <sub>L</sub>	Maximale Beladung	Affinität K <sub>L</sub>	Maximale Beladung
		[L/μmol <sub>Ligand</sub> ]	q <sub>max</sub> [μmol <sub>Me</sub> /μmol <sub>Ligand</sub> ]	[L/μmol <sub>Ligand</sub> ]	q <sub>max</sub> [μmol <sub>Me</sub> /μmol <sub>Ligand</sub> ]
		T = 20°C		T = 50°C	
HSU 331	Ni <sup>2+</sup>	1,9*10 <sup>-2</sup>	0,68	2,1*10 <sup>-2</sup>	0,70
	Co <sup>2+</sup>	1,6*10 <sup>-2</sup>	0,038	1,7*10 <sup>-2</sup>	0,044
	[Au(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	1,2*10 <sup>-6</sup>	0,015	2,3*10 <sup>-6</sup>	0,018

Die Parameterkombination von einem schwach sauren pH-Wert und einer erhöhten Temperatur von  $50\text{ °C}$  scheint temperaturstabilere Komplexe als bei einem stärker sauren pH-Wert und  $T = 50\text{ °C}$  zu erzeugen, was für den Einsatz im Galvanikprozess von Vorteil ist.



Für  $\text{Co}^{2+}$  werden zwar höhere Affinitäten als im Einzelkomponenten-System erreicht, jedoch auch stark verminderte maximale Beladungen von kleiner als  $0,05 \mu\text{mol}_{\text{Me}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$ , was wiederum für eine Selektivität von  $\text{Ni}^{2+}$  spricht.

Die Affinität der  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Ionen gegenüber dem Adsorbens HSU 331 ist vier Größenordnungen kleiner als für  $\text{Ni}^{2+}$  bzw.  $\text{Co}^{2+}$ . Auch die max. Beladung beträgt weniger als  $0,02 \mu\text{mol}_{\text{Me}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$ , sodass, wie gefordert, keine nennenswerte Adsorption der Gold-Komplexe vorliegt.

Tabelle 4.1-27: Verminderung der Konzentration der Adsorptive in der Lösung durch HSU 331 im Dreikomponenten-System Ni:Co:Au bei  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$  sowie  $\text{pH}_0 = 3,5$

Trennleistung / %	$T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$			$T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$		
	$\text{Co}, \text{Me}^{2+}$ (Ni:Co:Au) / g/L	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$
0,06:0,06:0,3	98,8	98,8	0,0	96,0	98,8	0,241
0,15:0,06:0,3	94,8	61,1	0,0	96,6	68,4	5,28
0,33:0,06:0,3	62,6	25,6	4,31	65,9	27,7	5,49

Die Tabelle 4.1-27 fasst die Trennleistungen zusammen, die in den Isothermen-Ver suchen mit der Galvaniklösung erzeugt wurden. Auffällig ist, dass bei einer  $\text{Ni}^{2+}$ -Konzentration von  $0,06 \text{ g}_{\text{Ni}^{2+}}/\text{L}$  die Trennleistungen von  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  gleich groß sind. Eine Selektivität kann erst bei höheren  $\text{Ni}^{2+}$ -Konzentrationen beobachtet werden: Desto größer die  $\text{Ni}^{2+}$ -Konzentration wird, desto höher steigt auch die Selektivität von  $\text{Ni}^{2+}$  gegenüber  $\text{Co}^{2+}$  an. In Abschnitt 4.2.4 wird eine geeignete Prozessführung vorgestellt, wo  $\text{Ni}^{2+}$  selektiv und kontinuierlich aus der Prozesslösung abgetrennt werden kann.

#### 4.1.4 Regeneration

Für eine effiziente Wertstoffrückgewinnung ist neben der eigentlichen selektiven Adsorption der Regenerationsprozess der Adsorbentien essentiell. In den Abbildungen 4.1-18 und 4.1-19 ist die Desorptionseffizienz für  $\text{Ni}^{2+}$  bzw.  $\text{Co}^{2+}$  für Desorptionslösungen mit unterschiedlichen pH-Werten für zwei Adsorptions-/Desorptions-Zyklen für eine Anfangskonzentration der Adsorption von  $0,15 \text{ g}_{\text{Me}^{2+}}/\text{L}$  gegenübergestellt.  $\text{Ni}^{2+}$  wird über beide Zyklen für die pH-Werte 0,5 bis  $-0,3$  ( $0,32$  bis  $2 \text{ M HNO}_3$ ) vollständig von dem Adsorbens HSU 331 desorbiert. Eine Desorptionslösung mit einem pH-Wert von 1,0 ist nicht ausreichend, um  $\text{Ni}^{2+}$  wieder vollständig vom Adsorbens abzutrennen,

weshalb der 2. Adsorptionszyklus mit dieser Lösung nicht durchgeführt werden konnte. Die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration muss somit mindestens 0,32 mol/L (respektive  $\text{pH} = 0,5$ ) entsprechen, um die gebildeten  $\text{Ni}^{2+}$ -Ligand-Komplexe zu destabilisieren.  $\text{Co}^{2+}$  wird hingegen bereits bei einem  $\text{pH}$ -Wert von 1,0 nahezu vollständig (95 bis 98 %) abgetrennt, welches den in Abschnitt 4.1.3 vorgestellten geringeren Stabilitätskonstanten zwischen  $\text{Co}^{2+}$  und EDTA (aus der Literatur) entspricht.

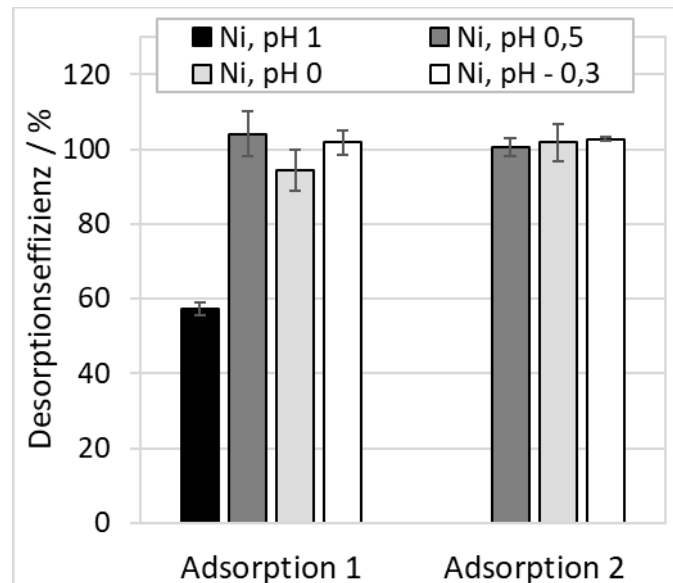


Abbildung 4.1-18: Desorptionseffizienz für  $\text{Ni}^{2+}$  von HSU 331 in Abhängigkeit verschiedener  $\text{HNO}_3$ -konzentrierten Desorptionslösungen und Adsorption/Desorption-Zyklen bei  $T = 20^\circ\text{C}$  und  $c_{0,\text{Adsorption}} = 0,15 \text{ g}_{\text{Ni}^{2+}}/\text{L}$

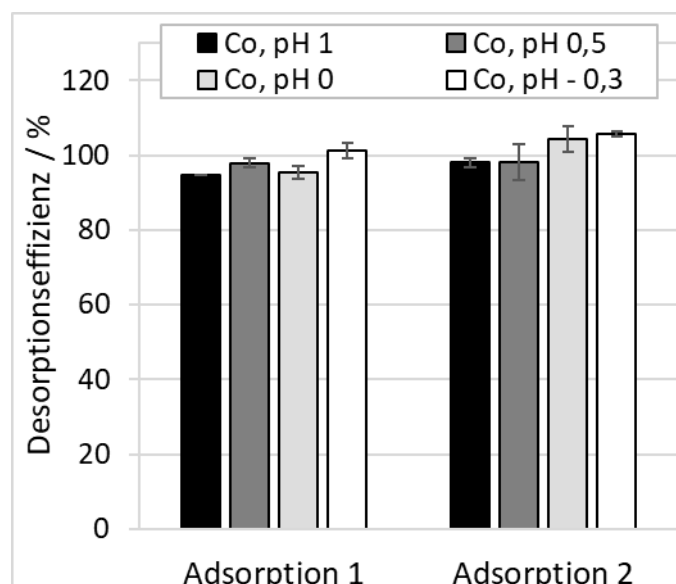


Abbildung 4.1-19: Desorptionseffizienz für  $\text{Co}^{2+}$  von HSU 331 in Abhängigkeit verschiedener  $\text{HNO}_3$ -konzentrierten Desorptionslösungen und Adsorption/Desorption-Zyklen bei  $T = 20^\circ\text{C}$  und  $c_{0,\text{Adsorption}} = 0,15 \text{ g}_{\text{Co}^{2+}}/\text{L}$

Die gewonnen Resultate stimmen mit Ergebnissen von Repo [22, S. 1071] überein, wo ein mit EDTA-Liganden funktionalisiertes Silica-Gel verwendet wurde. Dort konnte

für  $\text{Ni}^{2+}$  bei  $\text{pH} = 1,0$  noch hohe Adsorptionsleistungen erzielt werden,  $\text{Co}^{2+}$  wurde demgegenüber nahezu nicht mehr adsorbiert. In der gleichen Studie wurden effiziente Regenerationsergebnisse mit einer 2 M- $\text{HNO}_3$ -Desorptionslösung erreicht, welches mit unseren Ergebnissen auch gezeigt werden kann. Jedoch stellt sich heraus, dass bereits eine niedriger konzentrierte  $\text{HNO}_3$ -Lösung (0,32 M) ausreichend ist, um sowohl  $\text{Ni}^{2+}$  als auch  $\text{Co}^{2+}$  vollständig zu desorbieren, welches insgesamt material- und umweltschonender sowie wirtschaftlicher ist.

Innerhalb der Fehlergrenzen können im 2. Adsorptionszyklus ähnliche Gleichgewichtsbeladungen wie nach der 1. Adsorption für  $\text{Ni}^{2+}$  (Abbildung 4.1-20) bzw.  $\text{Co}^{2+}$  erreicht werden (Abbildung 4.1-21). Damit wird gezeigt, dass durch die Behandlung der Adsorbentien mit sehr sauren Lösungen ( $\text{pH} 1,0$  bis  $-0,3$ ) die Adsorbens-Stabilität erhalten bleibt und die Adsorbentien zur mehrmaligen Adsorption geeignet sind.

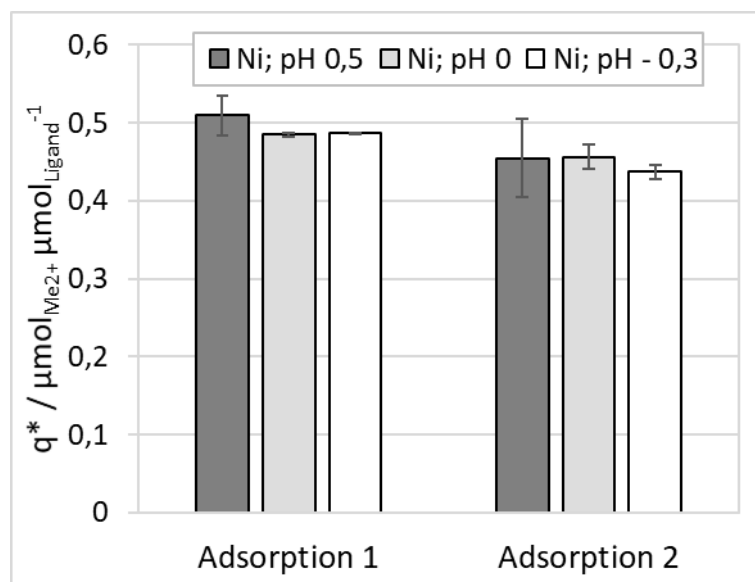


Abbildung 4.1-20: Beladung von HSU 331 mit  $\text{Ni}^{2+}$  in Abhängigkeit verschiedener  $\text{HNO}_3$ -konzentrierter Desorptionslösungen und Adsorption/Desorption-Zyklen bei  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $c_{0,\text{Adsorption}} = 0,15 \text{ g}_{\text{Ni}^{2+}}/\text{L}$

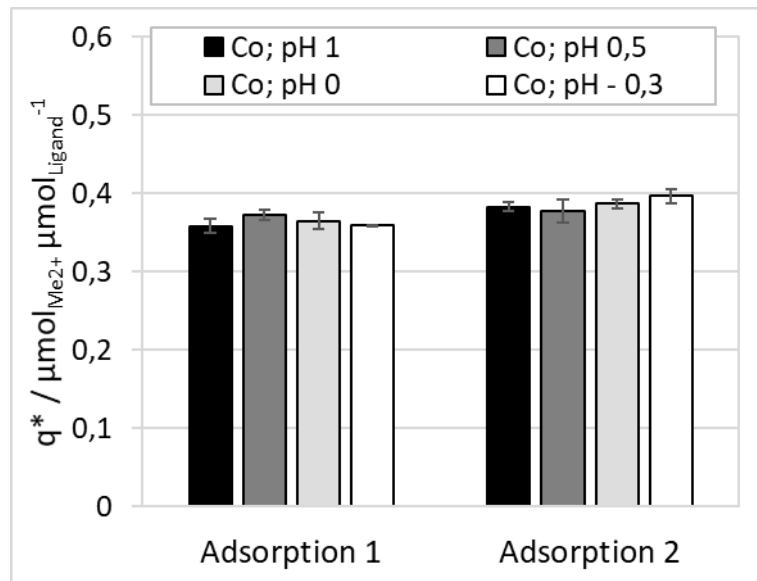


Abbildung 4.1-21: Beladung von HSU 331 mit  $\text{Co}^{2+}$  in Abhängigkeit verschiedener  $\text{HNO}_3$ -konzentrierten Desorptionslösungen und Adsorption/Desorption-Zyklen bei  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $c_{0,\text{Adsorption}} = 0,15 \text{ gCo}_2\text{/L}$

Die Waschprozesse zwischen einem Adsorptions- und Desorptions-Zyklus wurden durchgeführt, um die hohe Konzentration der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen, die noch in den Poren der Adsorbentien nach dem Abpipettieren der überstehenden Desorptionslösung zurückbleiben, zu minimieren, sodass für die erneute Adsorption wieder ein Start-pH-Wert von pH 3,5 gewährleistet werden kann. In den Waschlösungen werden minimale Rückstände von weniger als 0,04 % der Anfangskonzentration von  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  nachgewiesen.

## 4.2 Dynamische Betriebsweise

Zur Auslegung für eine spätere kontinuierliche Betriebsweise erfolgten experimentelle Untersuchungen der Verweilzeit und der Durchbruchkurven (DBK) an der in Abschnitt 3.3.3 vorgestellten Versuchsanlage. Nachfolgend werden die Ergebnisse des Verweilzeitverhaltens, der Einzelkomponenten-Systeme sowie der Einfluss der Konkurrenzadsorption von Zwei- und Mehrkomponenten-Systemen zwischen  $\text{Ni}^{2+}$ -,  $\text{Co}^{2+}$ - und der komplexen  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Matrix an den in Abschnitt 4.1.3 beschriebenen charakterisierten Adsorbentien HSU 331 und HSU 332 in der dynamischen Betriebsweise vorgestellt und diskutiert.

### 4.2.1 Verweilzeitverhalten

Die aus den Messungen resultierten DBK der Verweilzeit bei den Temperaturen von  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$  ist vergleichend in Abbildung 4.2-1 veranschaulicht. Die grauen Kurven stellen das Verweilzeitverhalten der mit 1,5 mL Reinstwasser gefüllten

Kolonnen und die orangenen Kurven stellen das Verweilzeitverhalten mit unfunktionalisiertem Trägermaterial da. Die helleren Farbtöne zeigen die Ergebnisse für  $T = 20\text{ °C}$ , die dunkleren die Ergebnisse bei  $T = 50\text{ °C}$ . Auf der Ordinate ist die relative Leitfähigkeit  $Y/Y_0$  und auf der Abszissenachse die Versuchszeit in Minuten aufgetragen.

Die relative Leitfähigkeit der Verweilzeitkurve mit leerer Kolonne (graue Kurve) zeigt, dass bei einer Temperatur von  $T = 50\text{ °C}$  bereits direkt zu Versuchsbeginn der Leitwert am Ausgang stark ansteigt, wohingegen bei  $T = 20\text{ °C}$  erst nach 45 s der Anstieg beginnt, und nach 3 min Versuchsdauer flachen beide Kurven ab. 90 % der Ausgangsleitfähigkeit wird nach 3 min bei  $T = 20\text{ °C}$  respektive nach 9 min bei  $T = 50\text{ °C}$  erreicht.

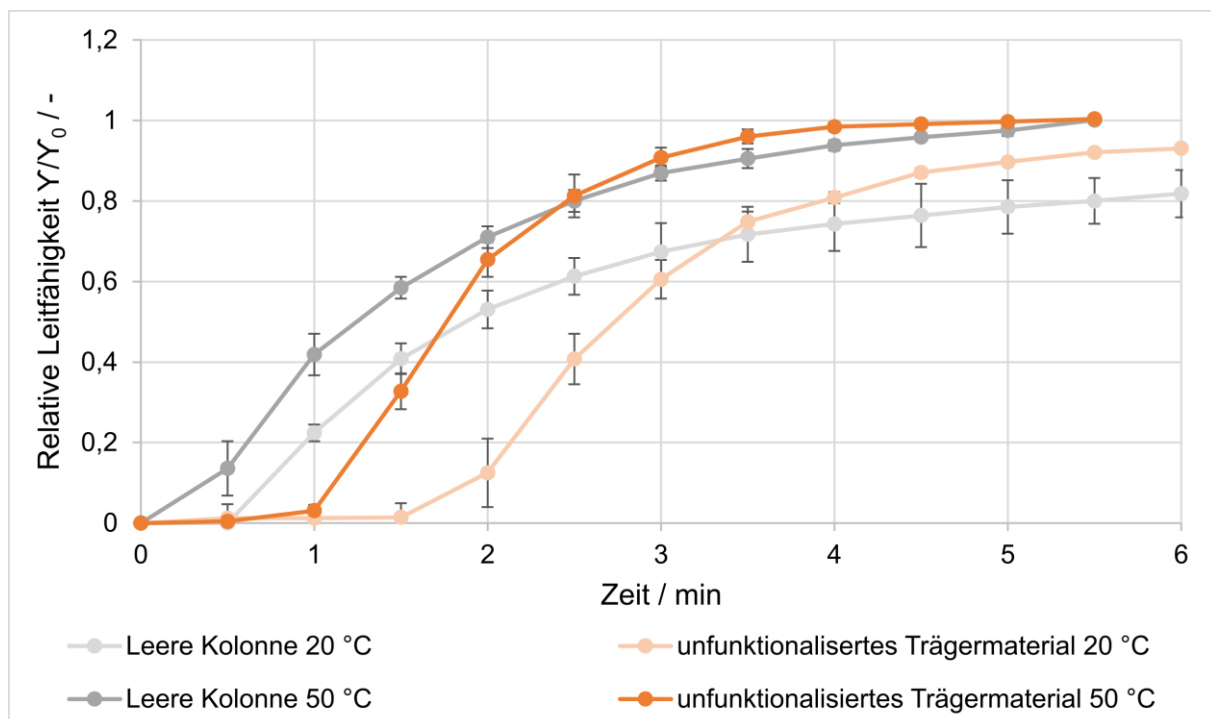


Abbildung 4.2-1: Ergebnis Verweilzeitverhalten mit 1-M NaCl-Lösung mit einer ungefüllten und mit einer mit unfunktionalisiertem Silica gefüllten Kolonne

Anhand des Wendepunktes lässt sich eine Verweilzeit in dem Verweilzeitversuch mit der leeren Kolonne bei  $T = 20\text{ °C}$  und bei  $T = 50\text{ °C}$  von jeweils 1 min bestimmen. Die relative Leitfähigkeit der Kolonne mit unfunktionalisiertem Trägermaterial (orange Kurve) zeigt, dass nach 1 min bei  $T = 50\text{ °C}$  und nach 1,5 min bei  $T = 20\text{ °C}$  der Leitwert am Ausgang stark ansteigt. 90 % der Ausgangsleitfähigkeit wird nach 3 min bei  $T = 50\text{ °C}$  bzw. nach 5 min bei  $T = 20\text{ °C}$  erreicht. Die Verweilzeit des Fluids in der Kolonne mit unfunktionalisiertem Trägermaterial beträgt 2 min bei  $T = 50\text{ °C}$  und

2,5 min bei einer Temperatur von  $T = 20\text{ °C}$ . Aus der Differenz der beiden Verweilzeiten ergibt sich eine Verweilzeit von 1,5 min bei einer Temperatur von  $T = 20\text{ °C}$  und von 1,0 min bei einer Temperatur von  $T = 50\text{ °C}$ , in der das Adsorptiv in der fluiden Phase effektiv mit dem Adsorbens in Kontakt steht. Die Verweilzeit nimmt folglich mit zunehmender Temperatur ab. Dies ist unter anderem mit der Abnahme der Viskosität zu erklären. Die Viskosität hat Einfluss auf die laminare Grenzschicht um die Adsorbens-Partikel sowie der Flüssigphase innerhalb der Partikel-Poren im Adsorber sowie auf die Strömungswiderstände. Wasser besitzt bei einer Temperatur von  $T = 20\text{ °C}$  eine dynamische Viskosität von  $\eta = 1,00\text{ mPa}\cdot\text{s}$ . Die Viskosität von  $0,55\text{ mPa}\cdot\text{s}$  bei  $T = 50\text{ °C}$  hingegen ist fast nur halb so groß [23, S19].

#### 4.2.2 Einzelkomponenten-System

Im Einzelkomponenten-System wird neben den DBK von  $\text{Ni}^{2+}$  mit der Anfangskonzentrationen von  $10.000\text{ }\mu\text{mol}_{\text{Ni}^{2+}}/\text{L}$  an den Adsorbentien HSU 331 und HSU 332 auch das erste Kriterium des Screenings 2-Prozesses (siehe Abschnitt 4.1.3), die Veränderung des pH-Wertes der Versuchslösung aufgrund der kontinuierlichen Durchströmung des Adsorbens mit der Prozesslösung untersucht.

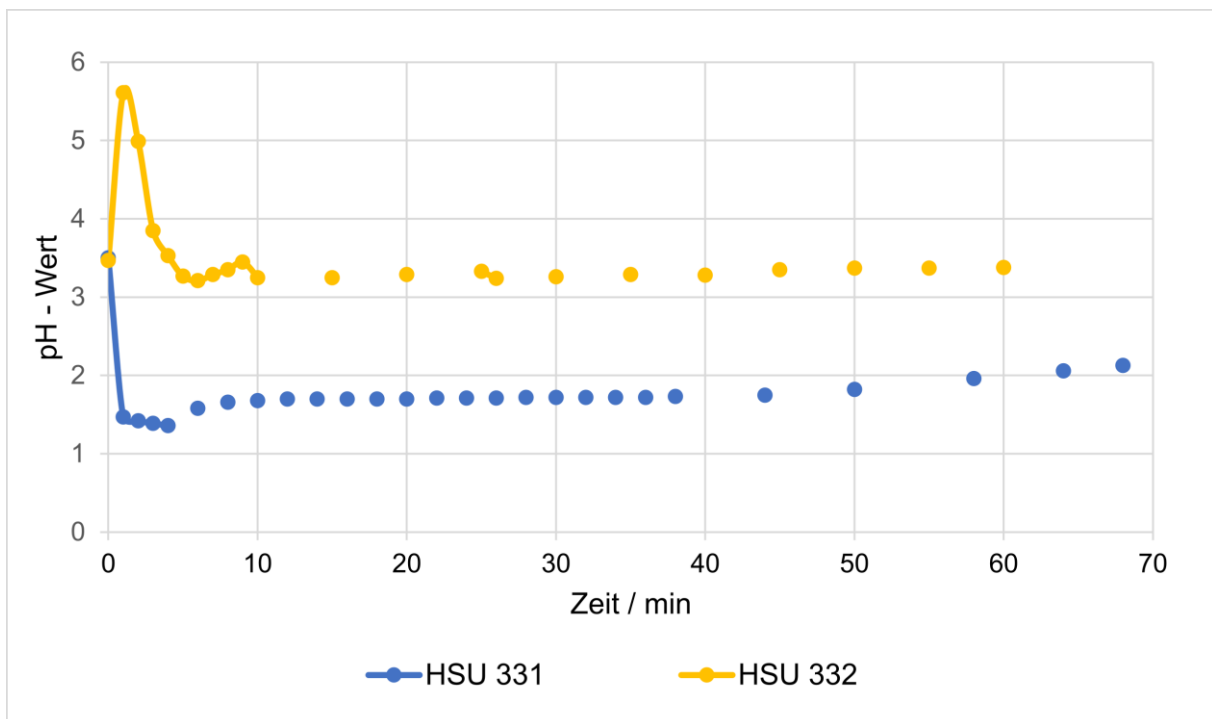


Abbildung 4.2.-2: Veränderung des pH-Wertes ( $pH_0 = 3,5$ ) beim Durchströmen einer Festbett-Schüttung von HSU 331 und HSU 332

Die Experimente für die Einzelkomponenten-Systeme erfolgen bei  $T = 20\text{ °C}$  und unterstützen die Auswahl eines geeigneten Adsorbens und die Validierung der Ergebnisse aus den diskontinuierlichen Versuchen (Abschnitt 4.1.3). Die Abbildung 4.2-2 zeigt die zeitliche Veränderung des pH-Wertes am Ausgang der Kolonne bei einer konstant einströmenden Lösung mit einem pH-Wert von  $\text{pH} = 3,5$  durch die Adsorbentien HSU 331 (blaue Kurve) und HSU 332 (gelbe Kurve). Zu Versuchsbeginn verursacht das Adsorbens HSU 331 einen starken pH-Wert Abfall auf  $\text{pH} = 1,5$ . Im Laufe des Versuches steigt der pH-Wert wieder, erreicht aber bis zum Versuchsende nicht den einströmenden pH-Wert von 3,5, was auf eine adsorptive Anbindung von  $\text{Ni}^{2+}$  und eine hohe adsorbierte Stoffmenge am Adsorbens bis zum Versuchsende hindeutet. Der pH-Wert Abfall schließt eine Hydroxidfällung von Schwermetall-Ionen aus (siehe auch Abschnitt 4.1.3).

Das Adsorbens HSU 332 verursacht hingegen einen pH-Wert Anstieg in der einströmenden pH-3,5-sauren Lösung auf  $\text{pH} = 5,6$ , der sich nach kurzer Zeit wieder dem Start pH-Wert von 3,5 nähert.

Die ermittelten Kurvenverläufe zum Verweilzeitverhalten und dem Durchbruch von HSU 331 und HSU 332 bei einer Temperatur von  $20\text{ °C}$  sind in Abbildung 4.2-3 dargestellt.

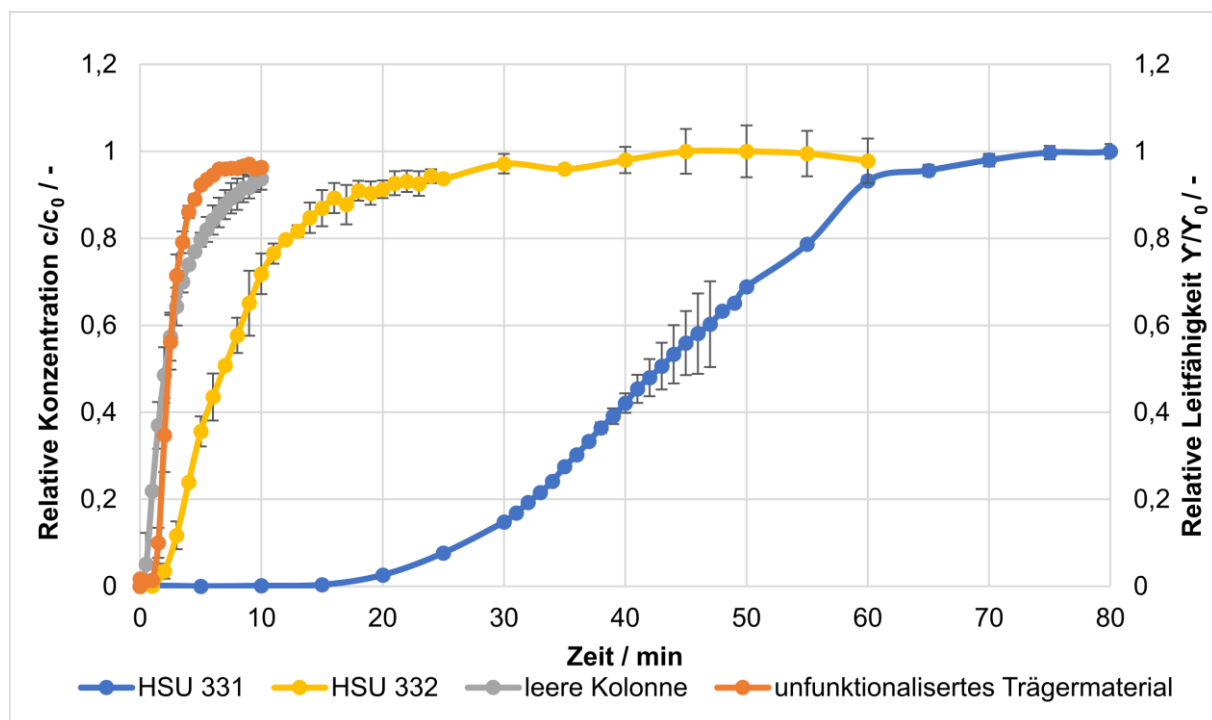


Abbildung 4.2-3: Ergebnis Verweilzeit und Durchbruchkurve  $\text{Ni}^{2+}$ -Lösung  $10.000\ \mu\text{mol}_{\text{Ni}^{2+}}/\text{L}$  an HSU 331 und HSU 332 bei  $T = 20\text{ °C}$

In grau ist das Verweilzeitverhalten der Durchströmung der leeren Kolonne, in orange das Verweilzeitverhalten der Flüssigkeit einer mit unfunktionalisiertem Trägermaterial beladenen Säule zu sehen. Die adsorptive Abtrennung von  $\text{Ni}^{2+}$  ( $10.000 \mu\text{mol}_{\text{Ni}^{2+}}/\text{L}$ ) an HSU 331 ist in blau und die von HSU 332 in gelb dargestellt. Auf der linken Ordinate ist die relative Konzentration  $c/c_0$  von  $\text{Ni}^{2+}$  am Kolonnenausgang auf der rechten Ordinate ist die relative Leitfähigkeit  $Y/Y_0$  und auf der Abszissenachse die Zeit in Minuten aufgetragen. Für eine bessere Übersicht sind in Abbildung 4.2-4 die ersten 10 min vergrößert dargestellt.

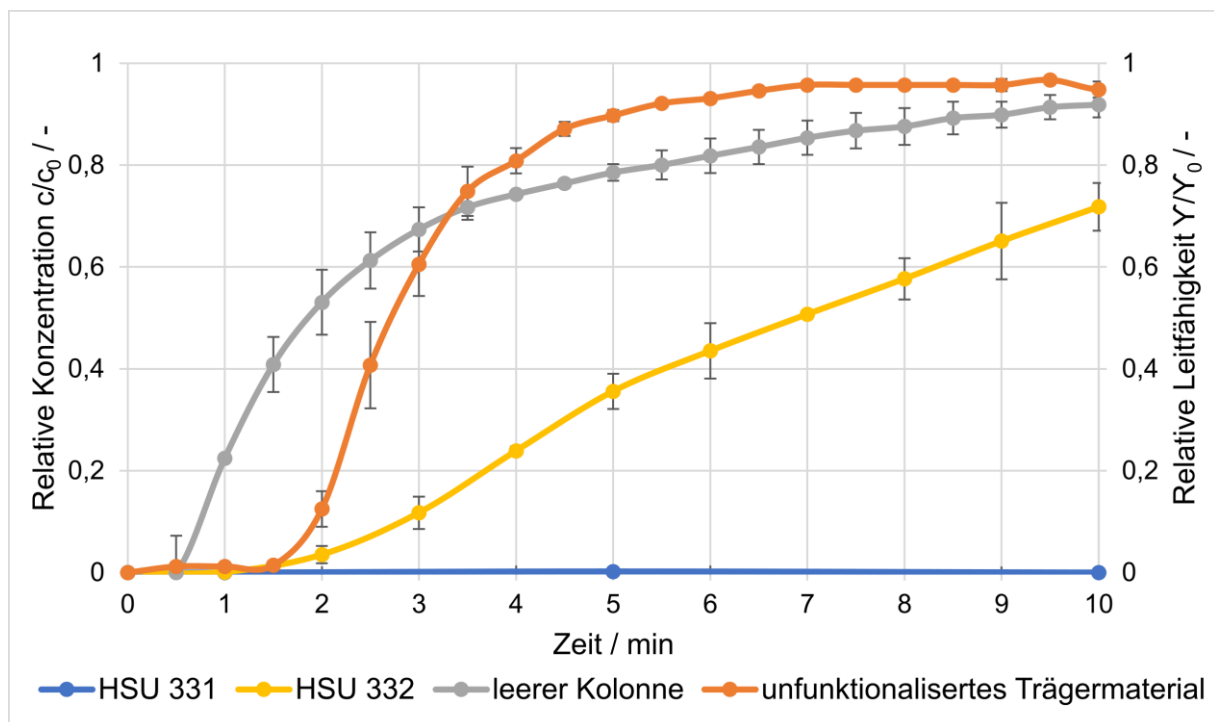


Abbildung 4.2.-4: Ausschnitt Ergebnis Verweilzeitkurven und Durchbruchskurve  $\text{Ni}^{2+}$ -Lösung  $10.000 \mu\text{mol}_{\text{Ni}^{2+}}/\text{L}$  an HSU 331 und HSU 332 bei  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Die relative Konzentration der DBK für die adsorptive Schwermetall-Abtrennung an HSU 331 zeigt nach 20 min Versuchszeit einen steilen Anstieg. Der Anstieg der DBK flacht mit zunehmender Versuchszeit ab und nach einer Versuchszeit von 60 min erreicht die Ablaufkonzentration den Wert von 90 % der Zulaufkonzentration.

Unter denselben Messbedingungen und Messparametern wurde die DBK an HSU 332 aufgenommen. Deutlich zu erkennen ist, dass der Durchbruch wesentlich früher beginnt. Bereits nach 2 min steigt die DBK steil an. Nach 18 min erreicht die Ablaufkonzentration den Wert von 90 % der Zulaufkonzentration.

Der Bereich, in dem die eigentliche Adsorption stattfindet, kann graphisch unter Zuhilfenahme der orangenen Verweilzeitkurve bestimmt werden (Abbildung 4.2-3). Zwischen



der orangenen Verweilzeitkurve und den einzelnen DBK ergibt sich jeweils eine Fläche, die die adsorbierte Stoffmenge widerspiegelt. Für das Adsorbens HSU 331 während der Versuchszeit von 2,5 bis 75 min und bei dem Adsorbens HSU 332 von 2,5 bis 45 min eine Adsorption stattfindet. Mit der Gleichung 3.3-4 aus Abschnitt 3.3.3 lässt sich die Beladung über die Summe der einzelnen Fraktionen der adsorbierten Stoffmengen berechnen, die sich für HSU 331 auf  $249 \mu\text{mol Ni}^{2+}$  und für HSU 332 auf  $78,9 \mu\text{mol Ni}^{2+}$  ergibt. Daraus resultiert eine Beladung für HSU 331 von  $0,83 \mu\text{mol}_{\text{Ni}^{2+}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$  und für HSU 332 auf  $0,33 \mu\text{mol}_{\text{Ni}^{2+}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$ .

Der Vergleich der für HSU 331 und HSU 332 ermittelten DBK zeigt, dass bei gleichen Rahmenbedingungen der Beginn des Durchbruches der Schwermetalle  $\text{Ni}^{2+}$  beim Adsorbens HSU 332 deutlich früher erfolgt und dementsprechend die Beladung über die Zeit deutlich geringer ausfällt im Vergleich zu dem Adsorbens HSU 331. Aufgrund dieser Ergebnisse kann die Erkenntnis aus dem Abschnitt 4.1.3 bestätigt werden, dass Adsorbens HSU 331 für einen späteren industriellen Einsatz das deutlich geeignetere ist. Deshalb werden die weiterführenden Versuche ausschließlich mit dem Adsorbens HSU 331 durchgeführt.

#### 4.2.3 Zweikomponenten-System

Im Zweikomponenten-System wurde der Einfluss der Konkurrenzadsorption zwischen  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  und der Einfluss der Temperatur näher untersucht. Generell stellen in den folgenden Abbildungen die blauen Kurven die DBK von  $\text{Ni}^{2+}$  und die roten Kurven die DBK von  $\text{Co}^{2+}$  dar. Die helleren Farbtöne zeigen die Ergebnisse für  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , die dunkleren die Ergebnisse bei  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Um einen zeitnahen Durchbruch zu realisieren, erfolgten die ersten Versuche mit einer salpetersauren Lösung mit pH 3,5 mit  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  mit einer Konzentration von jeweils  $10.000 \mu\text{mol}_{\text{Me}^{2+}}/\text{L}$  an der in Abschnitt 3.3.3 aufgeführten Versuchsanlage.

Zuerst wurde die DBK bei einer Temperatur von  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  untersucht. Abbildung 4.2-5 zeigt einen Ausschnitt der Messwerte bis zum vollständigen Durchbruch des Adsorbens HSU 331. Zu erkennen sind zwei Retentionszeiten von  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$ . Zunächst werden  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  gleich stark adsorbiert und der erste Durchbruch findet zeitgleich bei 7 min statt. Jedoch ist der Durchbruch von  $\text{Co}^{2+}$  deutlich steiler als der von  $\text{Ni}^{2+}$ . Zu diesem Zeitpunkt sind knapp 50 % der Liganden des Adsorbens HSU 331 belegt. Nachfolgend sinkt die adsorbierte Stoffmenge von  $\text{Co}^{2+}$  und die von  $\text{Ni}^{2+}$  steigt an.

Nach 26 min sind etwa 90 % der Liganden des Adsorbens HSU 331 belegt und es kommt zu einer Verdrängungsdesorption des schwächer adsorbierten  $\text{Co}^{2+}$ . Die Ablaufkonzentration von  $\text{Co}^{2+}$  ist größer als die Zulaufkonzentration. Die  $\text{Co}^{2+}$ /HSU 331-Ligand-Komplexe werden zu Gunsten der Bildung von stabileren  $\text{Ni}^{2+}$ /HSU 331-Ligand-Komplexen aufgelöst. Aufgrund der Verdrängung von  $\text{Co}^{2+}$  ist eine Selektivität gegenüber  $\text{Ni}^{2+}$  erkennbar.

Nach 50 min erreicht die Ablaufkonzentration von  $\text{Ni}^{2+}$  den Wert von 90 % der Zulaufkonzentration. Über die einzelnen Fraktionen ergibt sich eine adsorbierte Stoffmenge von  $285 \mu\text{mol Ni}^{2+}$  und  $144 \mu\text{mol Co}^{2+}$ . Daraus resultiert eine Beladung von  $0,95 \mu\text{mol Ni}^{2+}/\mu\text{mol Ligand}$  und von  $0,48 \mu\text{mol Co}^{2+}/\mu\text{mol Ligand}$  am Adsorbens HSU 331 bei einer Temperatur von  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Eine Beladung  $> 1 \mu\text{mol Me}^{+}/\mu\text{mol Ligand}$  lässt vermuten, dass  $\text{Ni}^{2+}$  neben den stabilen 6-fach koordinierten Chelat-Komplexen auch schwächere weniger hoch koordinierte Komplexe mit den Liganden von HSU 331 ausbilden kann, sodass pro Ligand mehr als ein Adsorptiv koordinieren kann. Weiter sind höhere Beladungen in der dynamischen Betriebsweise als im Batch Versuch möglich, da stetig Versuchslösung mit der Eingangskonzentration dem Adsorbens zugegeben wird und damit der Konzentrationsgradienten stets sehr hoch ist. Folglich ist das Adsorptiv- zu Ligandverhältnis höher als im Gleichgewichtsversuch.

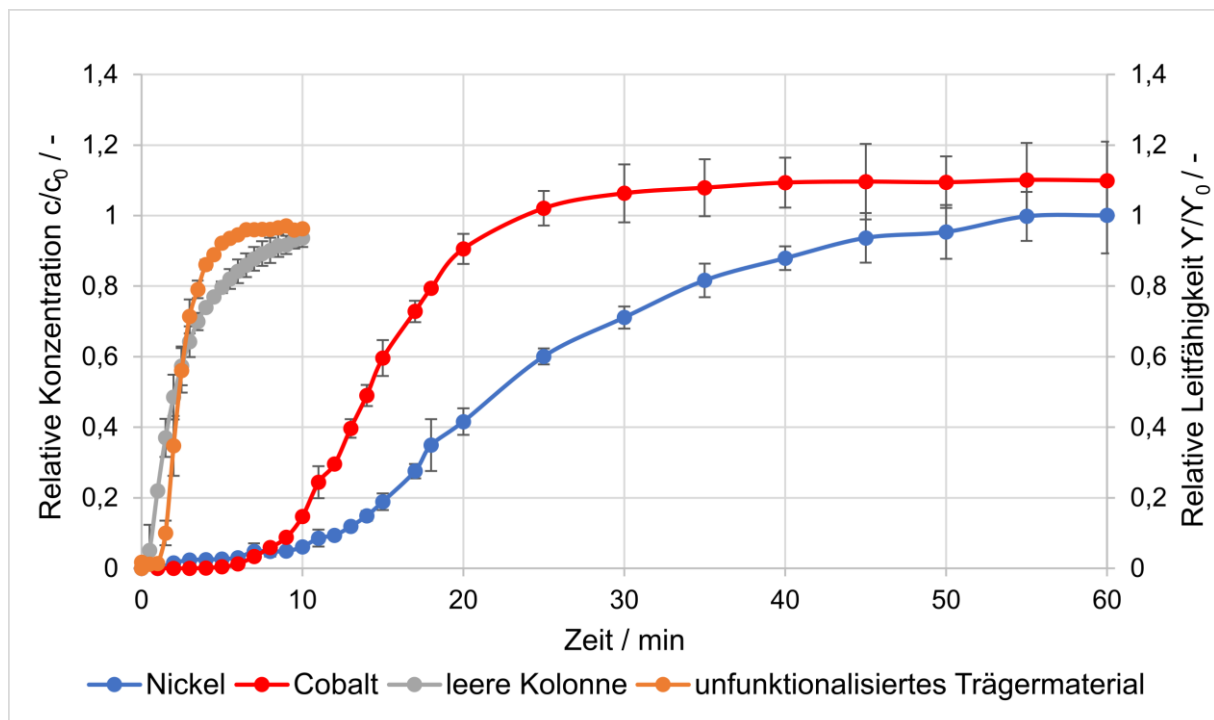


Abbildung 4.2-5: Ergebnis Verweilzeit und Durchbruchskurve Versuchslösung  $10.000 \mu\text{mol Ni}^{2+}/\text{L}$  und  $10.000 \mu\text{mol Co}^{2+}/\text{L}$  an HSU 331  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Abbildung 4.2-6 zeigt einen Ausschnitt der Messwerte bis zum vollständigen Durchbruch des Adsorbens HSU 331 bei  $T = 50\text{ °C}$ . Hier bilden sich, wie auch bei  $T = 20\text{ °C}$ , zwei Retentionszeiten zwischen  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  aus. Es ist zu erkennen, dass der Durchbruch von  $\text{Co}^{2+}$  wie auch bei einer  $T = 20\text{ °C}$  nach 7 min stattfindet, dafür aber deutlich steiler verläuft. Auch hier waren zu diesem Zeitpunkt knapp 50 % der Liganden des Adsorbens HSU 331 belegt. Nach 14 min sind knapp 90 % der Plätze am Adsorbens HSU 331 belegt und es findet, analog zu den Ergebnissen bei den Versuchen bei  $T = 20\text{ °C}$ , aufgrund der Selektivität zwischen  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  eine Verdrängungs-desorption des schwächer adsorbierten  $\text{Co}^{2+}$  statt. Nach 36 min erreicht die Ablaufkonzentration von  $\text{Co}^{2+}$  die Ausgangskonzentration.  $\text{Ni}^{2+}$  kann aufgrund der aufgelösten  $\text{Co}^{2+}$ /HSU 331-Ligand-Komplexe weiter angebunden werden. Erst nach 20 min findet ein steiler Anstieg der DBK von  $\text{Ni}^{2+}$  statt. Nach 50 min erreicht die Ablaufkonzentration von  $\text{Ni}^{2+}$  den Wert von 90 % der Zulaufkonzentration. Bei einer Temperatur von  $T = 50\text{ °C}$  ergibt sich eine adsorbierte Stoffmenge von  $306\text{ }\mu\text{mol Ni}^{2+}$  und  $51,7\text{ }\mu\text{mol Co}^{2+}$ , die im Vergleich zu den Versuchen bei  $T = 20\text{ °C}$  zu ähnlicher Beladung von  $\text{Ni}^{2+}$  in Höhe von  $1,02\text{ }\mu\text{mol}_{\text{Ni}^{2+}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$ , jedoch zu einer geringeren Beladung von  $\text{Co}^{2+}$  in Höhe von  $0,17\text{ }\mu\text{mol}_{\text{Co}^{2+}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$  an HSU 331 führt.

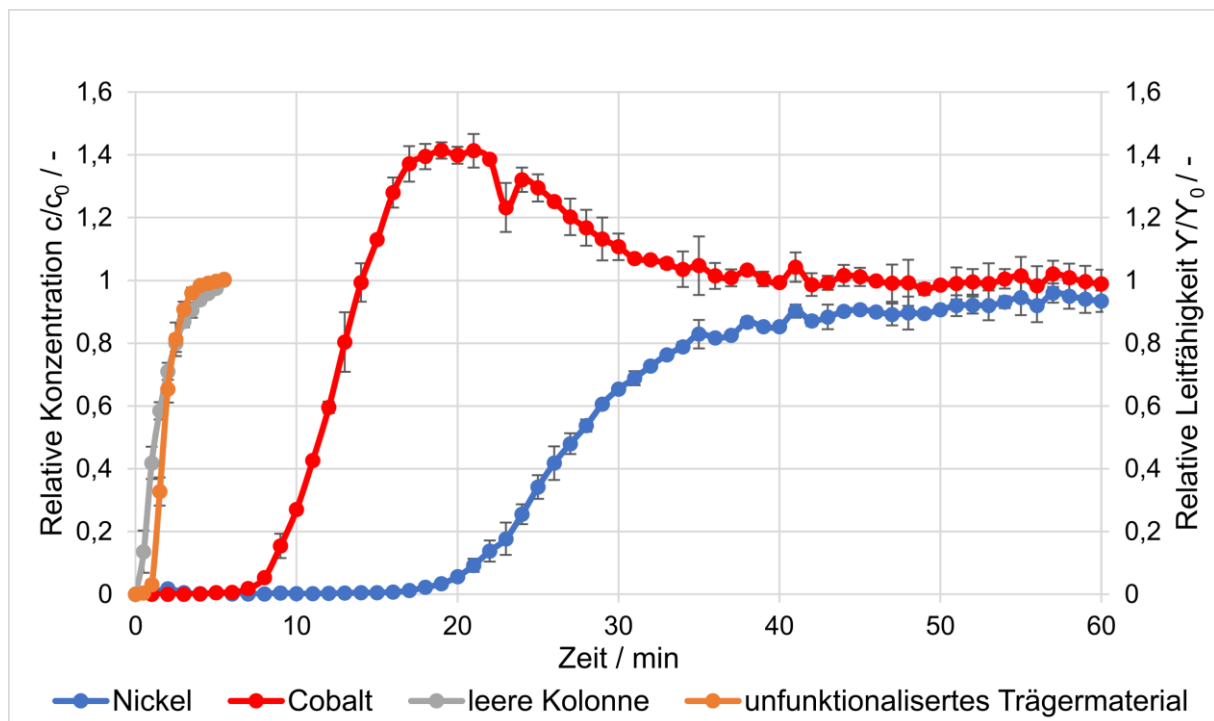


Abbildung 4.2-6: Ergebnis Verweilzeit und Durchbruchskurve Versuchslösung  $10.000\text{ }\mu\text{mol}_{\text{Ni}^{2+}}/\text{L}$  und  $10.000\text{ }\mu\text{mol}_{\text{Co}^{2+}}/\text{L}$  an HSU 331  $T = 50\text{ °C}$

Zusammenfassend hat die Temperatur, wie in Abbildung 4.2-7 veranschaulicht, einen Einfluss auf die Form der DBK. Die Temperatur von  $T = 50\text{ °C}$  führte zu einem steileren

Verlauf der DBK von  $\text{Co}^{2+}$ . Bei beiden Temperaturen ist eine Verdrängungsdesorption von  $\text{Co}^{2+}$  zu erkennen, jedoch fällt diese bei einer Temperatur von  $T = 50\text{ °C}$  vermutlich aufgrund einer höheren Beladungsgeschwindigkeit deutlich stärker aus.  $\text{Ni}^{2+}$  bricht bei  $T = 20\text{ °C}$  früher durch, die DBK verläuft flach bis zum Ende des Versuchs. Bei  $T = 50\text{ °C}$  wird  $\text{Ni}^{2+}$  länger vollständig zurückgehalten (etwa 17min lang) und nähert sich der DBK von  $T = 20\text{ °C}$  erst bei 32 min an.

Die Messergebnisse zeigen, dass bei einer  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  -Konzentration von jeweils  $10.000\text{ }\mu\text{mol/L}$  die Temperatur keinen Einfluss auf die Beladung von  $\text{Ni}^{2+}$  hat. Jedoch wird eine deutlich geringere Beladung von  $\text{Co}^{2+}$  bei einer Temperatur von  $T = 50\text{ °C}$  an HSU 331 erreicht. Das kann daran liegen, dass bei  $T = 50\text{ °C}$  umfangreicher sehr stabile sechs-fach koordinierten  $\text{Ni}^{2+}$ -Komplexe gebildet werden, die die Verdrängungsdesorption gegenüber  $\text{Co}^{2+}$  verstärkt. Somit stehen insgesamt weniger Liganden für die Abtrennung der instabileren  $\text{Co}^{2+}$ -Komplexe zur Verfügung.

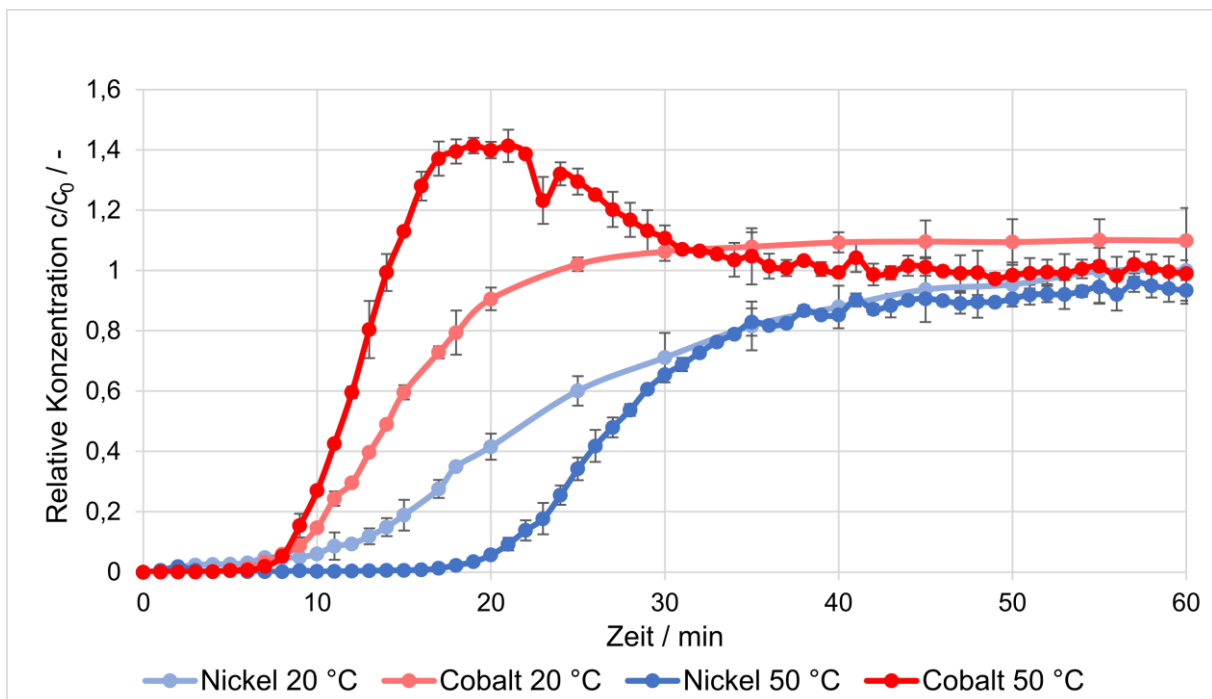


Abbildung 4.2-7: Vergleich Durchbruchskurve Versuchslösung  $10.000\text{ }\mu\text{molNi}^{2+}/\text{L}$  und  $10.000\text{ }\mu\text{molCo}^{2+}/\text{L}$  an HSU 331  $T = 20\text{ °C}$  und  $T = 50\text{ °C}$

Im Anschluss an die Versuche mit einer erhöhten Schwermetall Konzentration wurden DBK mit Konzentrationen von  $3.333\text{ }\mu\text{mol/L}$   $\text{Ni}^{2+}$  und  $1.000\text{ }\mu\text{mol/L}$   $\text{Co}^{2+}$  aufgenommen, wie sie in Galvanikprozessen bei Erreichen der  $\text{Ni}^{2+}$  Grenzkonzentration vorliegen.

Zunächst werden die DBK bei einer Temperatur von  $T = 20\text{ °C}$  analysiert. Die Messwerte bis zum vollständigen Durchbruch sind in Abbildung 4.2-8 dargestellt. Die DBK

von  $\text{Co}^{2+}$  beginnt nach 20 min (28 % der Liganden sind belegt) leicht anzusteigen; nach 64 min (72 % der Liganden sind belegt) erreicht die Konzentration am Adsorberausgang die Eintrittskonzentration der Aufgabelösung. Es findet erneut eine Verdrängungsdesorption des schwächer adsorbierten  $\text{Co}^{2+}$  bis zum Ende des Versuches statt.  $\text{Ni}^{2+}$  bricht zeitgleich wie  $\text{Co}^{2+}$  durch, jedoch verläuft die DBK deutlich flacher; nach 110 min erreicht die Austrittskonzentration von  $\text{Ni}^{2+}$  90 % der Eingangskonzentration. Insgesamt wird eine Stoffmenge von 238  $\mu\text{mol Ni}^{2+}$  und 34,9  $\mu\text{mol Co}^{2+}$  adsorbiert. Daraus resultiert eine Beladung bei  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$  für  $\text{Ni}^{2+}$  von  $0,80\ \mu\text{mol}_{\text{Ni}^{2+}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$  und von  $\text{Co}^{2+}$  von  $0,12\ \mu\text{mol}_{\text{Co}^{2+}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$  am Adsorbens HSU 331. Insgesamt fällt die Beladung von  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  in der Laborlösung mit prozessnaher Konzentration geringer aus, da das Adsorptiv- zu Ligandverhältnis, bzw. der Konzentrationsgradient geringer als bei den Versuchen mit einer erhöhten Schwermetall-Konzentration ist.

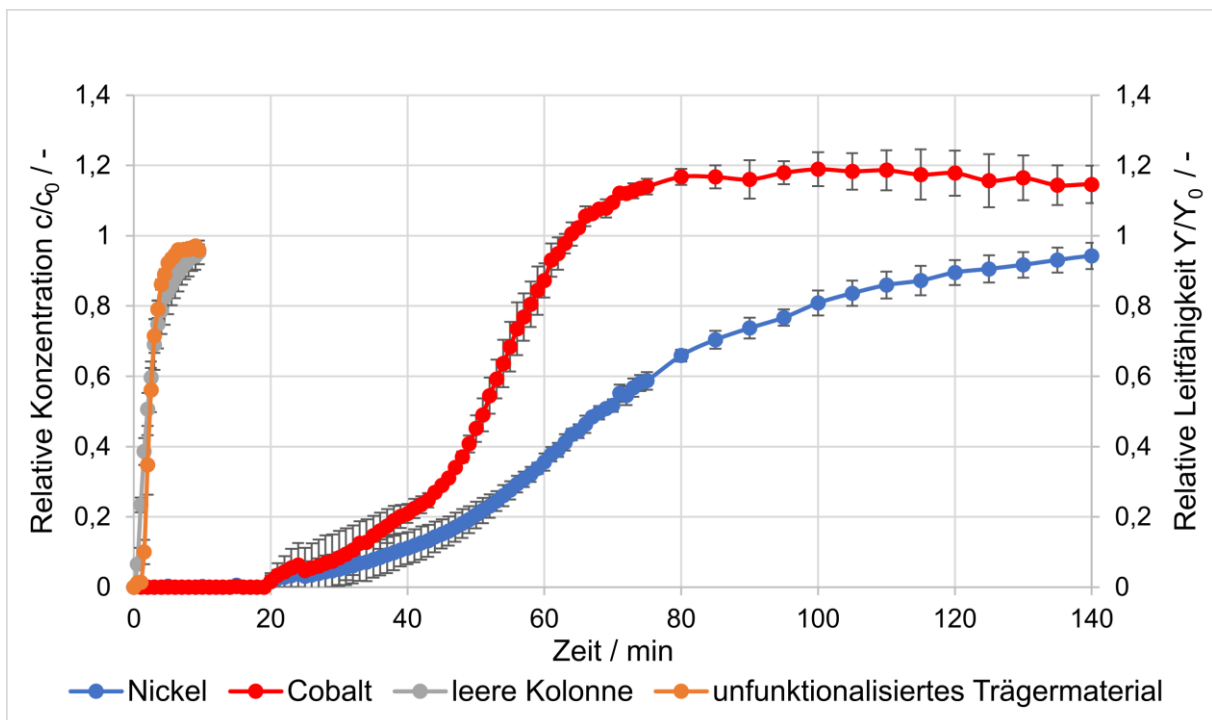


Abbildung 4.2-8: Ergebnis Verweilzeit und Durchbruchkurve Versuchslösung  $3.333\ \mu\text{mol}_{\text{Ni}^{2+}}/\text{L}$  und  $1.000\ \mu\text{mol}_{\text{Co}^{2+}}/\text{L}$  an HSU 331  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$

In Abbildung 4.2-9 sind die Messwerte bis zum vollständigen Durchbruch des Adsorbens HSU 331 bei einer Temperatur von  $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$  dargestellt. Zu erkennen ist, dass die  $\text{Co}^{2+}$ -Konzentration im Vergleich zu  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$  später, nach 40 min (knapp 50 % der Liganden des Adsorbens HSU 331 sind belegt) anfängt steil anzusteigen. Eine Verdrängungsdesorption von  $\text{Co}^{2+}$  findet bereits nach 56 min statt (80 % der Liganden sind belegt). Die abgegebene Konzentration von  $\text{Co}^{2+}$  erreicht das 2-fache der

Eingangskonzentration. Zu beobachten ist, dass sich bis zu diesem Zeitpunkt die Messwerte der Verdrängungsdesorption reproduzieren lassen, jedoch verhält sich der Stofftransport des  $\text{Co}^{2+}$  im Adsorbens bzw. im Adsorber bei jedem Versuch unterschiedlich. Dies spiegelt sich in den hohen Standardabweichungen in diesem Versuch wieder. Die Adsorption von  $\text{Ni}^{2+}$  lässt sich reproduzieren, sodass die Verdrängungsdesorption in jedem Versuch ähnlich abläuft.

Die DBK von  $\text{Ni}^{2+}$  steigt nach 60 min langsam und erreicht nach 110 min 90 % der Eingangskonzentration. Bei einer Temperatur von  $T = 50\text{ °C}$  ergibt sich eine adsorbierte Stoffmenge von  $258,41\text{ }\mu\text{mol Ni}^{2+}$  und  $37,6\text{ }\mu\text{mol Co}^{2+}$ . Es wird eine ähnlich hohe Beladung wie bei einer Temperatur von  $T = 20\text{ °C}$  von  $\text{Ni}^{2+}$  von  $0,86\text{ }\mu\text{mol Ni}^{2+}/\mu\text{mol Ligand}$  und von  $\text{Co}^{2+}$  von  $0,12\text{ }\mu\text{mol Co}^{2+}/\mu\text{mol Ligand}$  an HSU 331, erzielt.

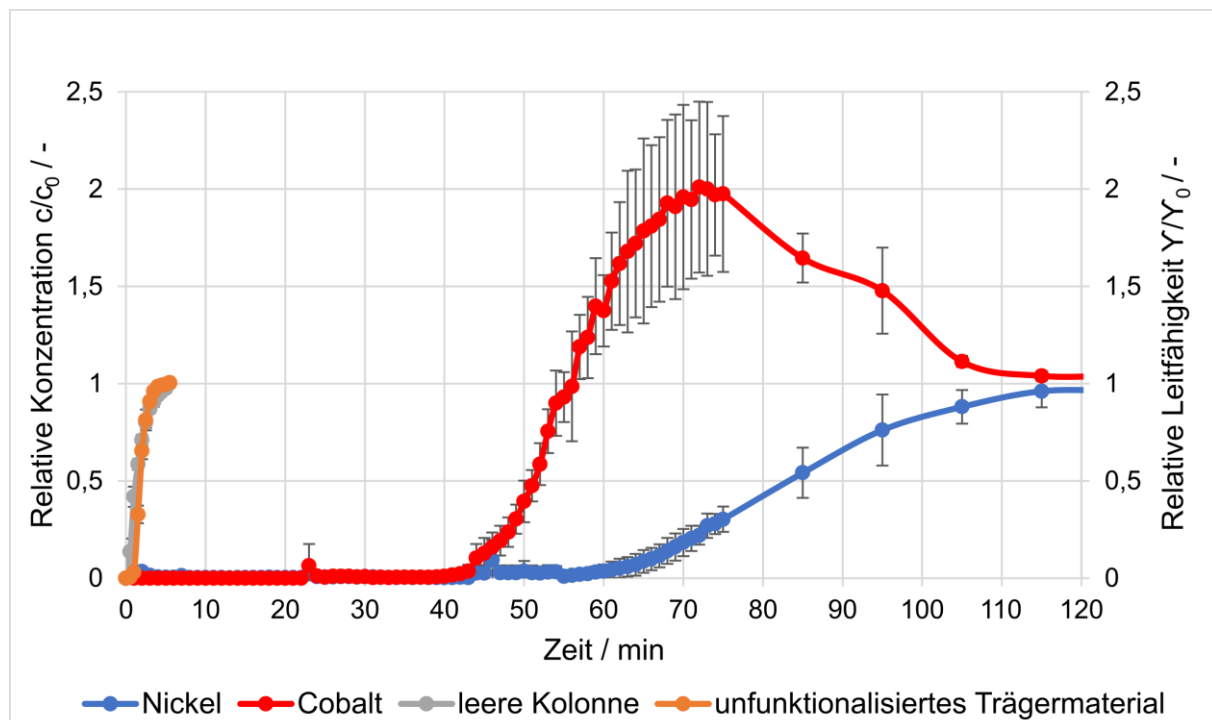


Abbildung 4.2-9: Ergebnis Verweilzeit und Durchbruchkurve Versuchslösung  $3.333\text{ }\mu\text{mol Ni}^{2+}/\text{L}$  und  $1.000\text{ }\mu\text{mol Co}^{2+}/\text{L}$  an HSU 331  $T = 50\text{ °C}$

Zusammenfassend ist in Abbildung 4.2-10 der Einfluss der Temperatur bei Konzentrationen dargestellt, wie sie im Galvanikprozess vorkommen. Es ist der Temperatureinfluss auf die Form der DBK zu erkennen. Die Temperatur hat keinen Einfluss auf die Beladungshöhe, jedoch auf die Beladungsgeschwindigkeit, die bei  $T = 50\text{ °C}$  deutlich höher ist.  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  werden gleich gut adsorbiert, bis alle Liganden des Adsorbens HSU 331 belegt sind. Ab diesem Zeitpunkt werden die weniger stabilen  $\text{Co}^{2+}/\text{HSU 331}$ -Ligand-Komplexe zu Gunsten der Bildung von stabileren

$\text{Ni}^{2+}$ /HSU 331-Ligand-Komplexen aufgelöst, was mit den Ergebnissen der Batch-Versuche aus Abschnitt 4.1.3 übereinstimmt.

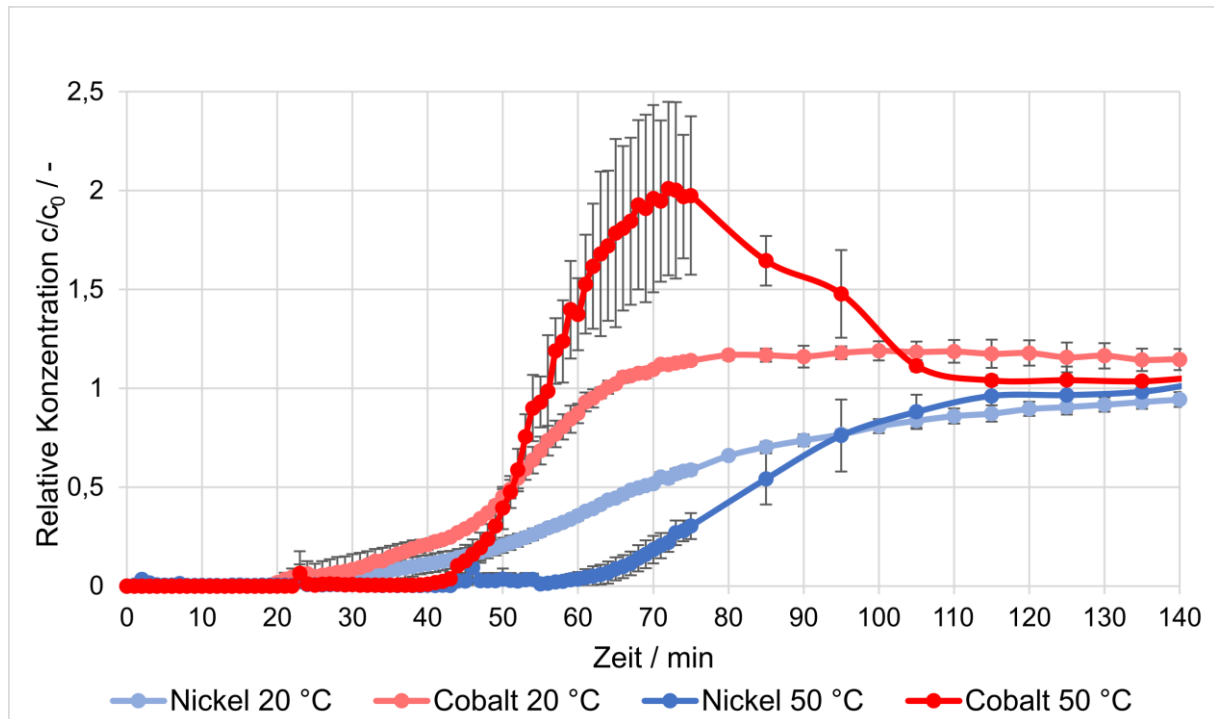


Abbildung 4.2-10: Vergleich Durchbruchkurve Versuchslösung  $3.333 \mu\text{molNi}^{2+}/\text{L}$  und  $1.000 \mu\text{molCo}^{2+}/\text{L}$  an HSU 331  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$

#### 4.2.4 Mehrkomponenten-System

Im Mehrkomponenten-System wurde neben dem Einfluss der Konkurrenzadsorption zwischen  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  und  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  die dynamische Adsorption in einer realen Galvaniklösung untersucht.

Die ermittelten DBK sind in Abbildung 4.2-11 veranschaulicht. Die blauen Kurven stellen den Durchbruch von  $\text{Ni}^{2+}$ , die rote von  $\text{Co}^{2+}$  und die gelbe von  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  dar.

Der Verlauf der DBK von  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  zeigt bereits kurz nach Versuchsbeginn einen starken Anstieg. Nach 5 min entspricht die Ausgangs- der Eintrittskonzentration. Wie im Abschnitt 4.1.3 erläutert, ist die Affinität von  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  an HSU 331 sehr gering und es liegt keine nennenswerte Adsorption von  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  vor. Die adsorbierte Stoffmenge beträgt  $11,2 \mu\text{mol} [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  von insgesamt  $323 \mu\text{mol}$  aufgebrachtem  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ . Die max. Beladung beträgt  $0,037 \mu\text{mol}_{\text{Au}^+}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$ .

Die Konzentration von  $\text{Co}^{2+}$  beginnt nach 47 min durchzuberechnen, nach 65 min kommt es zu einer Verdrängungsdesorption, die bis zum Ende des Versuches anhält. Nach

73 min erreicht die  $\text{Co}^{2+}$ -Konzentration einen Höchstwert, der dem 2,5-fachen der Eingangskonzentration entspricht. Die DBK von  $\text{Ni}^{2+}$  beginnt nach 50 min zu steigen. Nach 100 min entspricht die Austrittskonzentration am Adsorberausgang 90 % der Eingangskonzentration.

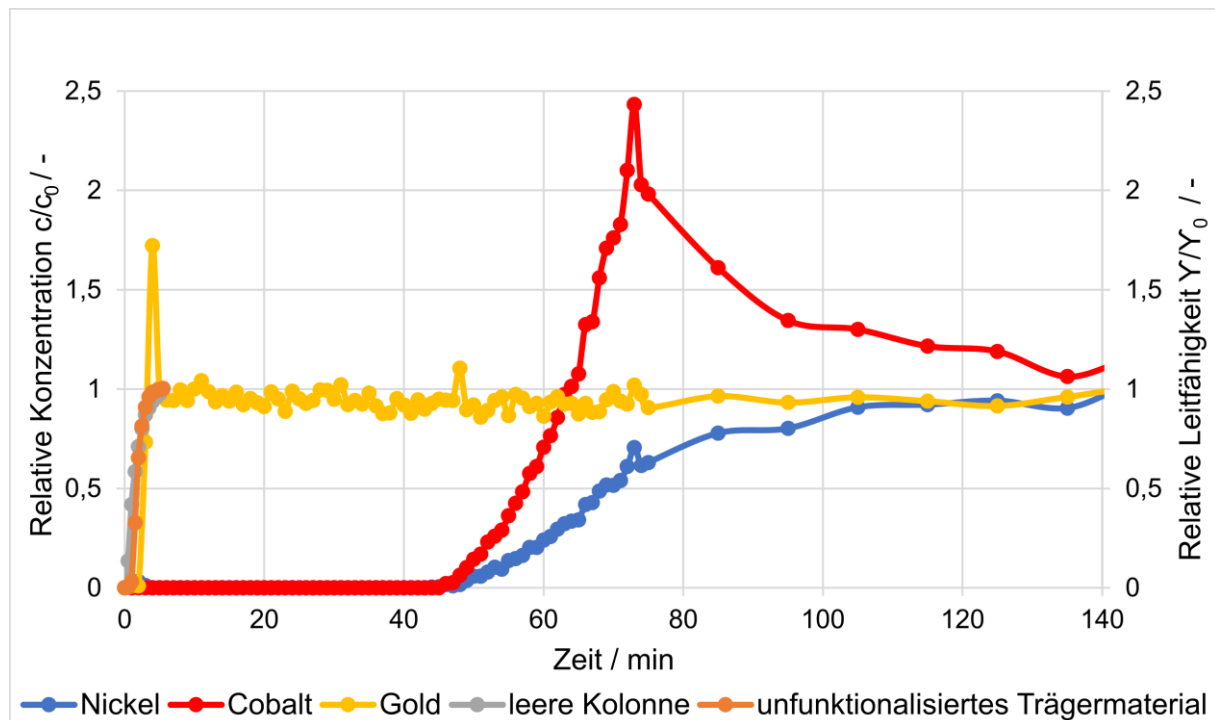


Abbildung 4.2-11: Ergebnis Durchbruchskurve reale Galvaniklösung  $3.333 \mu\text{mol}_{\text{Ni}^{2+}}/\text{L}$  und  $1.000 \mu\text{mol}_{\text{Co}^{2+}}/\text{L}$  an HSU 331  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$

Die DBK von  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  verhalten sich ähnlich wie in den Versuchen zu dem Zweikomponenten System. Das schwächer adsorbierende  $\text{Co}^{2+}$  wird wieder von den stabileren  $\text{Ni}^{2+}$ -Komplexen verdrängt. Die Kombination aus einem stabilen pH-Wert von 4,0, aufgrund der in der industriellen Galvaniklösung enthaltenen Pufferkomponenten, und einer Temperatur von  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$  erzeugen einen stabileren  $\text{Co}^{2+}/\text{HSU 331}$ -Ligand-Komplex.  $\text{Co}^{2+}$  kann demnach länger zurückgehalten werden. Aufgrund des stabileren  $\text{Co}^{2+}$ -Komplexes können weniger aktive Zentren freigegeben werden, was zu einer geringeren Beladung von  $\text{Ni}^{2+}$  führt. Eine Selektivität zwischen  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  liegt dennoch vor. Insgesamt kann bei dem Mehrkomponenten-Versuch eine Stoffmenge von  $220 \mu\text{mol Ni}^{2+}$  und  $40,5 \mu\text{mol Co}^{2+}$  adsorbiert werden. Daraus resultierte eine Beladung von  $0,73 \mu\text{mol}_{\text{Ni}^{2+}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$  und von  $\text{Co}^{2+}$  von  $0,14 \mu\text{mol}_{\text{Co}^{2+}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$  an HSU 331.



In der nachfolgenden Tabelle 4.2-1 sind die erzielten Beladungen an das Adsorbens HSU 331 in dem jeweiligen System zusammengefasst.

Tabelle 4.2-1: Gegenüberstellung adsorbierte Stoffmenge und Beladungen in Abhängigkeit der Komponentensysteme im kontinuierlichen Betrieb an das Adsorbens HSU 331 bei  $T = 20\text{ °C}$  und  $T = 50\text{ °C}$

Komponenten-System	Konzentration [ $\mu\text{mol}_{\text{Me}}/\text{L}$ ]	Adsorptiv	Adsorbierte Stoffmenge [ $\mu\text{mol}_{\text{Me}}$ ]		Beladung [ $\mu\text{mol}_{\text{Me}}/\mu\text{mol}_{\text{Ligand}}$ ]	
			20 °C	50 °C	20 °C	50 °C
Einzel-	10.000	$\text{Ni}^{2+}$	249	-	0,83	-
Zwei-	10.000	$\text{Ni}^{2+}$	285	306	0,95	1,0
	10.000	$\text{Co}^{2+}$	144	51,7	0,48	0,17
	3.333	$\text{Ni}^{2+}$	238	258	0,80	0,86
	1.000	$\text{Co}^{2+}$	34,9	37,6	0,12	0,12
Mehr-	3.333	$\text{Ni}^{2+}$	-	220	-	0,73
	1.000	$\text{Co}^{2+}$	-	40,5	-	0,14
	1.512	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	-	11,2	-	0,037

Anhand der kontinuierlichen Versuche konnte gezeigt werden, dass die Ergebnisse der Untersuchungen des Adsorbens HSU 331 im Einzelkomponentensystem die hohen Trennleistungen aus vorherigen diskontinuierlichen Versuchen bestätigt. Aufgrund der hohen Beladung sind lange Standzeiten und hohe Ausnutzungsgrade zu erkennen. Im Zweikomponentensystem wurde die Konkurrenzadsorption zwischen  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  analysiert. Hier kommt es aufgrund der Selektivität zwischen  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  am Adsorbens HSU 331 zu einer Verdrängungsdesorption. Das bedeutet,  $\text{Ni}^{2+}$  verdrängt bereits von Liganden koordiniertes  $\text{Co}^{2+}$ , sodass die Konzentration von  $\text{Co}^{2+}$  am Ausgang der Kolonne höher ist, als die Eingangskonzentration. Die Temperatur hat keinen Einfluss auf die Beladungshöhe, jedoch auf die Beladungsgeschwindigkeit, die bei  $T = 50\text{ °C}$  deutlich ansteigt. Im Mehrkomponentensystem in einer industriellen Galvaniklösung, wo neben  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  auch  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  sowie weitere Zusatzstoffe, wie Pufferkomponenten (auf Basis von Zitronensäure) und Stabilisatoren enthalten sind, kann ein ähnlicher Durchbruchkurvenverlauf von  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  erreicht werden. Die Beladung mit den beiden Analyten fällt ebenfalls ähnlich aus. Die  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  brechen bereits kurz nach Versuchsbeginn durch, was zu einer sehr geringen Bela-

dung mit  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  am Adsorbens HSU 331 führt. Dies ist durch die sehr geringe Affinität von  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  zu den Liganden des Adsorbens HSU 331 begründet. Aufgrund der sehr geringen Beladung mit  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  und der Verdrängungsdesorption aufgrund der Selektivität zwischen  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  sind die Prozessbedingungen optimal für den kontinuierlichen Einsatz des Adsorbens HSU 331.

### 4.3 Prozessgestaltung (Basic Design)

Im bisherigen Goldbeschichtungsprozess durchläuft ein Werkstück immer abwechselnd mit zahlreichen Wiederholungen Becken zur Beschichtung (Elektrolytbad (E)), die intermittierend von Spülbecken (S) gefolgt sind (Abbildung 4.3-1). Viele Werkstücke haben unter der aufzutragenden Goldschicht eine Nickelschicht, sodass in

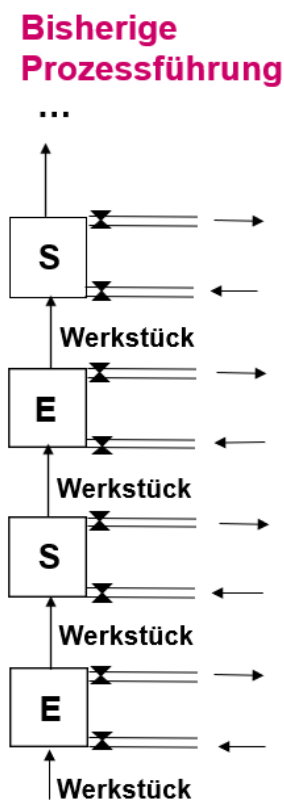


Abbildung 4.3-1 Bisherige Prozessführung im Goldbeschichtungsprozess

beiden Bädern  $\text{Ni}^{2+}$  in die Elektrolyt- bzw. Spüllösung gelangen und sich dort mit der Zeit anreichern. Diese verursachen eine Verminderung der Qualität der Goldschicht, sodass schwermetall-(nickel-)haltiges Prozesswasser anfällt. Die Elektrolyt- und Spüllösungen werden ausgetauscht, wenn die Grenzkonzentration von etwa  $200 \text{ mg Ni}^{2+}$  erreicht ist. Die Prozesslösung wird dann einer Aufbereitung (Elektrolyse, Ionen-

austausch [24]) bzw. Entsorgung zugeführt. Mit den entwickelten Adsorptionstrennverfahren kann die Standzeit der Prozesslösungen deutlich erhöht werden. Dazu werden zwei mögliche Prozessgestaltungen vorgestellt, die in Abbildung 4.3-2, dargestellt sind.

#### 4.3.1 Prozessvariante 1

In diesem Prozesswasseraufarbeitungsprozess wird am Ende jedes Elektrolytbades in einem kontinuierlichen Bypassstrom die Elektrolyt-Lösung über einen Adsorber (A) geleitet, um  $Ni^{2+}$  daraus zu entfernen. Anschließend wird diese Galvanisier-Lösung dem Bad wieder zugeführt. Dabei erfolgt ggf. eine zusätzliche Aufgabe der industriellen Galvaniklösung, um die Prozesskonzentrationen der auf das Werkstück aufzubringenden Analyte im Bad aufrechtzuerhalten. Da, wie in Abschnitt 4.1.3 beschrieben, dass Adsorbensmaterial den pH-Wert in Anwesenheit der Prozesslösung durch die Pufferwirkung kaum beeinflusst, ist nur eine geringe pH-Wert-Justierung erforderlich. Der Adsorber trennt  $Ni^{2+}$  aus der Elektrolytlösung ab, sodass die Standzeit des Prozesswassers deutlich verlängert werden kann.

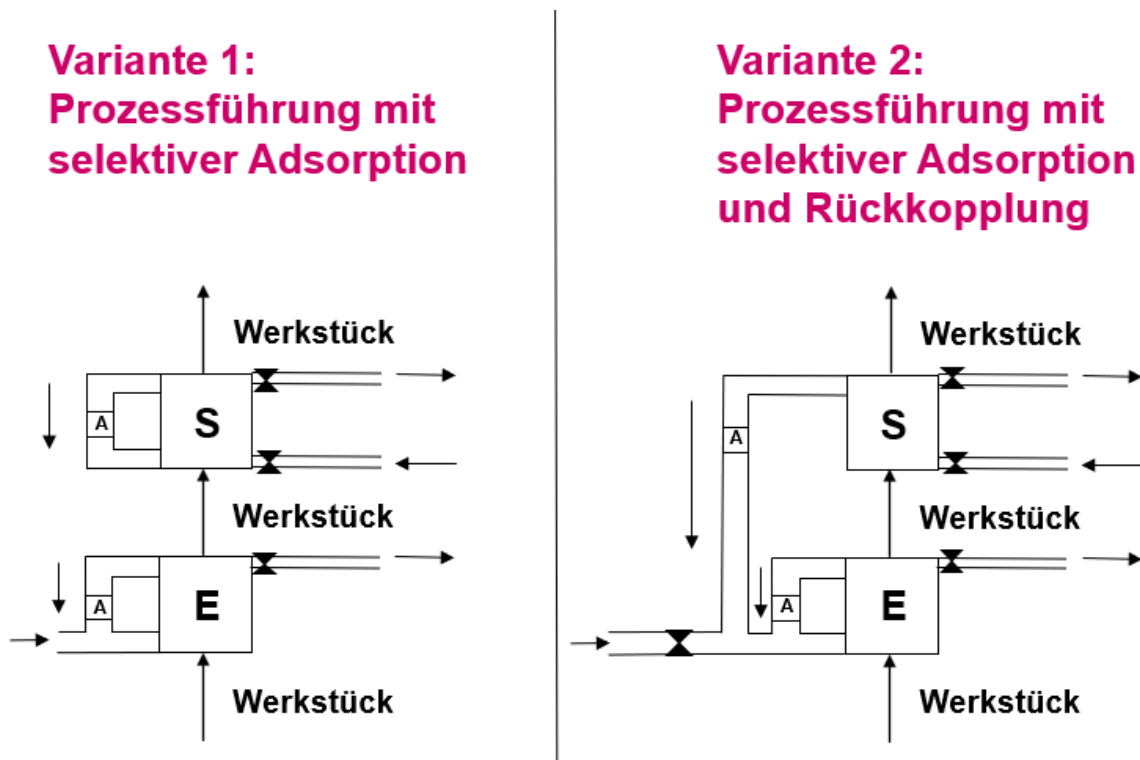


Abbildung 4.3-2 Zwei alternative innovative Prozessführungen im Goldbeschichtungsprozess

Durch die vollständige Eliminierung von  $Ni^{2+}$  werden weniger Gold-Ionen benötigt, um qualitativ hochwertige Goldschichten zu erzielen, was Produktionskosten einsparen

kann. Gleichzeitig erfolgt durch die Regeneration des Adsorbers die Rückgewinnung des Wertstoffes  $\text{Ni}^{2+}$  in hochreiner Form. Optional sieht die mögliche Prozessgestaltung vor, im kontinuierlichen Bypassstrom einen Adsorber am Spülbecken zu betreiben. Dadurch kann im Spülbecken ebenfalls  $\text{Ni}^{2+}$  durch einen Adsorber abgetrennt werden. Hierdurch erfolgt ausschließlich eine Wertstoffrückgewinnung und keine Spülwasserverringerung. Der Austausch des beladenen Adsorberfestbettes durch ein frisch regeneriertes Bett sollte kurz vor dessen Durchbruch der zulässigen Grenzkonzentration erfolgen.

### **4.3.2 Prozessvariante 2**

Diese Prozessgestaltung beinhaltet zusätzlich eine interne Rückkopplung des Bypassstroms aus dem Spülbecken in das Elektrolytbad nach einer bestimmten Prozesszeit; gleichzeitig wird die Lösung ausgetauscht. (Abbildung 4.4-2, rechtes Fließbild). Durch die interne Rückkopplung aus dem Spülbad kann die Menge der zuzugebenden Galvanisier-Lösung vermindert werden. Die gesamte Menge an Prozesswasser lässt sich dadurch merklich vermindern.

Die Auswahl, welche der beiden technischen Varianten in einem Betrieb zum Einsatz kommt, hängt im Wesentlichen von den Umweltauflagen der Behörden und wirtschaftlichen Aspekten, wie Prozesswasser-, Nickel-Preis sowie die Investitionskosten für die Trennanlage, etc. ab.

### **4.3.3 Betriebsweisen**

Insgesamt sind zwei Betriebsweisen der vorgestellten Prozessgestaltung möglich. Im Rahmen der ersten Betriebsweise wird der Adsorber ständig betrieben, unabhängig von der  $\text{Ni}^{2+}$ -Konzentration im Elektrolyt-/Galvanikbad. Dies ist möglich, da die erzielten Ergebnisse aus den Abschnitten 4.1.3 und Abschnitt 4.2.3 zeigen, dass  $\text{Ni}^{2+}$  sowohl im Unterschuss, als auch im Überschuss im Verhältnis zur  $\text{Co}^{2+}$ -Konzentration selektiv an das Adsorbens HSU 331 angebunden werden kann. Eine weitere Betriebsweise wäre, dass der Adsorber erst kurz bevor der angegebene Grenzwert im Elektrolyt- bzw. Spül-Bad erreicht wird, betrieben wird. Das hat zur Folge, dass das Adsorptiv- zu Ligandverhältnis im Vergleich zu der ersten Betriebsweise höher ist und somit eine größere Beladung an das Adsorbens erzielt werden kann, was zu einem hohen Ausnutzungsgrad des Adsorbens HSU 331 führt. Für diese Prozessführung ist eine sichere Steuerungstechnik erforderlich.

## 5 Zusammenfassung

Die zunächst, aufgrund eigener früherer Erfahrungen aus der Gasphasenadsorption sowie einer umfangreichen Literaturrecherche favorisierten Adsorbentien HSU 503 und HSU 903, stellten sich nach intensiven Untersuchungen als ungeeignet für den Prozess heraus, da sie anstatt selektiver Adsorption eine unspezifische Hydroxidfällung der Schwermetalle  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  hervorrufen.

Mit diesen Erfahrungen wurde ein erneutes Screening nach potenziellen spezifisch wirkenden Adsorbentien durchgeführt. Hierbei qualifizierten sich die Adsorbentien HSU 331 und 332 für weitere Untersuchungen zur Prozessentwicklung. Diese weisen sowohl bei  $T = 20\text{ °C}$  als auch bei  $T = 50\text{ °C}$  und einem pH-Wert von 3,5 eine hohe adsorptive Trennleistungen auf und bewirken eine pH-Wert-Verschiebung ins saurere Milieu (Adsorbens HSU 332 erst bei Konzentrationen von etwa  $1000\text{ }\mu\text{mol/L}$ ), sodass Fällungsreaktionen vermieden werden und eine adsorptive Anbindung zur Stofftrennung gewährleistet ist. Gleichgewichtsuntersuchungen bringen eine Selektivität zwischen HSU 331 und  $\text{Ni}^{2+}$  entgegen  $\text{Co}^{2+}$  hervor, was für HSU 332 nicht zutrifft, sodass ausschließlich HSU 331 weiter analysiert wurde. Desorptionsuntersuchungen zeigen, dass das Adsorbens HSU 331 vollständig bei einem pH-Wert von 0,5 desorbiert werden kann und somit eine vollständige Wertstoffrückgewinnung und die Regeneration des Adsorbens garantiert wird. Das Adsorbens erleidet keinen Schaden bei den genannten pH-Werteinflüssen.

Durchbruchskurven mit dem Adsorbens HSU 331 ( $\text{pH} = 3,5$ ;  $T = 20\text{ °C}$ ) bestätigen die hohen Trennleistungen aus den diskontinuierlichen Untersuchungen. Zudem zeigt die große erzielte Beladung einen hohen Ausnutzungsgrad sowie eine lange Standzeit des Adsorberfestbetts. In den kontinuierlichen Zweikomponenten-Versuchen kann gezeigt werden, dass es am Adsorbens HSU 331, aufgrund der Selektivität zwischen  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  zu einer Verdrängungsdesorption des schlechter adsorbierende  $\text{Co}^{2+}$  kommt. Die Temperatur hat keinen Einfluss auf die Beladungshöhe, jedoch auf die Beladungsgeschwindigkeit, die bei  $T = 50\text{ °C}$  deutlich ansteigt.

Die Versuche mit einer industriellen Prozesslösung, wo neben  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  auch Goldcyanid-Ionen sowie weitere Zusatzstoffe, wie Pufferkomponenten (auf Basis von Zitronensäure) und Stabilisatoren enthalten waren, bringen hervor, dass die Durch-

bruchskurven von  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  einen ähnlichen Verlauf wie im Zweikomponentensystem aufweisen, sodass die veränderte Elektrolyt-Matrix das Adsorptionsverhalten nicht merklich beeinflusst.

Folglich sind die Prozessbedingungen optimal für den kontinuierlichen Einsatz des Adsorbens HSU 331. Durch die erzielte Selektivität gegenüber  $\text{Ni}^{2+}$  ist eine Standzeitverlängerung der Galvanikbäder und eine Minimierung der Prozessabwässer gewährleistet. Zusätzlich kann die Einlagerung von Nickel in die aufzubringende Goldschicht durch Verwendung einer Galvanikprozess begleitenden adsorptiven  $\text{Ni}^{2+}$ -Entfernung vermieden werden, wodurch dünnere qualitativ hochwertigere Goldschichten produziert werden, was Produktionskosten einspart. Der entwickelte Prozess ist durch die genannten Vorteile wirtschaftlich, nachhaltig und aufgrund der umfangreichen Voruntersuchungen im industriellen Pilotmaßstab nutzbar.

## **Veröffentlichungen**

F. Kriese, S. Lassen, H. Horn; A Pitfall in Heavy Metal Separation with Amino-modified Silica Adsorbents. ChemistryOpen, 2022, DOI: 10.1002/open.202200034.

Eine weitere Publikation mit den Ergebnissen der selektiven Konkurrenzadsorption befindet sich in Vorbereitung.

## Literaturverzeichnis

1. N. Kanani, *Galvanotechnik: Grundlagen, Verfahren und Praxis einer Schlüsseltechnologie*. Carl Hanser Verlag, München, 2020.
2. *Galvanische Oberflächenbeschichtung*, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, 2013.
3. L. J. Durney, *Electrochemical and Chemical Deposition*. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
4. M. Reid, J. Punch, G. Grace, L. F. Garfias, S. Belochapkin, *Corrosion Resistance of Copper-Coated Contacts*. Journal of the Electrochemical Society, 2006, 153, p. 513-517.
5. R. Martens, M.G. Pecht, *An Investigation of the Electrical Contact Resistance of Corroded Pore Sites on Gold Plated Surfaces*. IEEE Transactions on Advanced Packaging, 2000, 23, p. 561-567.
6. F. Fu, Q. Wang, *Removal of Heavy Metallions from Wastewaters: A Review*. Journal of Environmental Management, 2011, 92, p. 407-418.
7. E. Worch, *Adsorption Technology in Water Treatment*. De Gruyter, Berlin, 2012.
8. B. Lohrengel, *Einführung in die thermischen Trennverfahren*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, 2012.
9. E. L. Cussler, *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*. Cambridge University Press, Cambridge, GB, 2009.
10. E. Worch, R. Kümmel, *Adsorption aus wäßrigen Lösungen*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1990.
11. A. Seidel-Morgenstern, *Schnelle Abschätzung des Durchbruchverhaltens von konkurrierend adsorbierenden Komponenten*. Chemie Ingenieur Technik, 2020, 92, p. 323-330.
12. A. Heidari, H. Younesi, Z. Mehraban, *Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a Ternary Aqueous Solution by Amino Functionalized Mesoporous and Nano Mesoporous Silica*. Chemical Engineering Journal, 2009, 153, p. 70-79.
13. E. Da'na, A. Sayari, *Adsorption of Heavy Metals on Amine-functionalized SBA-15 Prepared by Co-condensation: Applications to Real Water Samples*. Desalination, 2012, 285, p. 62-67.
14. D. Zhang, J. Li, *Ordered SBA-15 Mesoporous Silica with High Amino-functionalization for Adsorption of Heavy Metal Ions*. Chinese Science Bulletin, 2013, 58, p. 879-883.
15. S. Tang, N. Shao, C. Zheng, F. Yan, Z. Zhang, *Amino-functionalized Sewage Sludge-derived Biochar as Sustainable Efficient Adsorbent for Cu (II) Removal*. Waste Management, 2019, 90, p. 17-28.
16. J. Aguado, J. M. Arsuaga, A. Arencibia, M. Lindo, V. Gascon, *Aqueous Heavy Metals Removal by Adsorption on Amine-functionalized Mesoporous Silica*. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163, p. 213-221.
17. C. Ribeiro, F. B. Scheufele, F. R. Espinoza-Quiñones, A. N. Módenes, M. G. A. Vieira, A. D. Kroumov, C. E. Borba, *A Comprehensive Evaluation of Heavy*



- Metals Removal from Battery Industry Wastewaters by Applying Bio-residue, Mineral and Commercial Adsorbent Materials.* Journal of Materials Science, 2018, 53, p. 7976-7995.
18. E. Repo, J. K. Warchol, T. A. Kurniawan, M. E. T. Sillanpää, *Adsorption of Co (II) and Ni (II) by EDTA-and/or DTPA-modified Chitosan: Kinetic and Equilibrium Modeling.* Chemical Engineering Journal, 2010, 161, p. 73-82.
  19. R. M. Pollack, S. Ritterstein, *Primary Amine Catalysis in the Dealdolization of Diacetone Alcohol.* Journal of the American Chemical Society, 1972, 94, p. 5064-5069.
  20. F. Scholz, H. Kahlert, *Chemical Equilibria in Analytical Chemistry.* Springer, Berlin, 2019.
  21. R. M. Smith, A. E. Martell, *Critical Stability Constants, Enthalpies and Entropies for the Formation of Metal Complexes of Aminopolycarboxylic Acids and Carboxylic Acids.* Science of the Total Environment, 1987, 64, p. 125-147.
  22. E. Repo, T. A. Kurniawan, J. K. Warchol, M. E.T. Sillanpää, *Removal of Co (II) and Ni (II) Ions from Contaminated Water Using Silica Gel Functionalized with EDTA and/or DTPA as Chelating Agents.* Journal of Hazardous Materials, 2009, 171, p. 1071-1080.
  23. U. Grigull, F. Mayinger, J. Bach, *Viskosität, Wärmeleitfähigkeit und Prandtl-Zahl von Wasser und Wasserdampf.* Wärme und Stoffübertragung, 1968, 1, p.15-34.
  24. DGO-Fachausschuss Edelmetalle, *Galvanische Abscheidung von Gold.* Galvanotechnik, Leuze Verlag, Saulgau, 1999.

## Anhang

Tabelle A.-1: Konzentrationsbereiche Kalibrierlösungen ICP-MS

c [ppb]	Reihe 1	Reihe 2	Reihe 3
Kal 1	0	0	0
Kal 2	12,5	3,78125	1562,5
Kal 3	25	7,5625	3.125
Kal 4	50	15,125	6.250
Kal 5		31,25	12.500
Kal 6		62,5	20.000
Kal 7		125	25.000
Kal 8		250	33.333
Kal 9		500	50.000
Kal 10		1000	
Kal 11		2000	