

Lehrbereich Anorganische Chemie, Fachgruppe Analytische Chemie
der Technischen Universität München

**Selektive Abtrennung von Schwermetallionen aus Industrieabwässern durch
polymergestützte Ultrafiltration**

Michael Schulte-Bockholt

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität
München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:

Univ.-Prof. Dr. K. Köhler

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. M. Schuster

2. Univ.-Prof. Dr. K.-O. Hinrichsen

Die Dissertation wurde am 19.12.2007 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 06.02.2008 angenommen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 2004 bis November 2007 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. Schuster in der Fachgruppe Analytische Chemie im Department Chemie der Technischen Universität München.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. Schuster für die interessante Aufgabenstellung, das mir entgegengebrachte Vertrauen und die mir gewährte wissenschaftliche Freiheit.

Dank

Mein Dank gilt:

meinen derzeitigen und ehemaligen Kollegen Frau H. Andresen, Frau L. Harwardt, Frau H. Keller, Frau Dr. K. Leopold, Frau M. Maier, Herrn Dr. A. Rether, Herrn Dr. S. Schlumberger, Frau S. Scholz, Herrn E. Schöniger, Herrn G. Simson und Frau A. Zierhut für die gute Zusammenarbeit und das freundliche Arbeitsklima.

Herrn Dr. F. Geistmann, Herrn Dr. A. Leopold, Herrn Dr. D. Roessner und Herrn S. Ringmann für ihre fachliche Unterstützung.

dem Forschungs- und Entwicklungszentrum für Sondertechnologien (FES), der Gesellschaft für umweltkompatible Prozesstechnik (UPT), der AUDI AG Ingolstadt und der Firma Chemetall für die Zusammenarbeit in diesem Forschungsprojekt.

allen nicht namentlich genannten Mitarbeitern der Fakultät für Chemie, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Das Forschungsprojekt wurde vom Bayerischen Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz auf Basis des Europäischen Fonds für regionale Entwicklung (EFRE) finanziert.

Abkürzungsverzeichnis

A	Membranfläche
ATV	Abwassertechnische Vereinigung
c_i	Konzentration der Komponente i
DMDT	Dimethyldithiocarbamat
dn/dc	Brechungsindexinkrement
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
F	Filtrationsfaktor
h	Stunde
HBPEI	Hyperverzweigtes Polyethylenimin
HL	protonierter Komplexbildner
HPLC	Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie
I	Ionenstärke
I \cdot	radikalischer Initiator
I $^+$	kationischer Initiator
IC	Ionenchromatographie
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma
J	Filtratfluss
kD	Kilodalton
K_p	Permeabilität
λ_{\max}	Wellenlänge bei maximaler Absorption
LPEI	lineares Polyethylenimin
M(II)	Metallionen mit der Oxidationsstufe 2
MALLS	Mehrwinkellaserlichtstreuung
M_i	Molmasse der Komponente i
M^{n+}	n-fach geladenes Metallion
M_n	zahlenmittlere Molmasse
M_w	gewichtsmittlere Molmasse
M_z	zentrifugenmittlere Molmasse
ML_n	n-fach koordinierter Metallkomplex
MWCO	Molmassen-Cut-Off
n_i	Stoffmenge der Komponente i
NMR	Kernspinresonanz
$N_{\text{prim.}}$	primäre Aminogruppe

$N_{\text{sec.}}$	sekundäre Amingruppe
$N_{\text{tert.}}$	tertiäre Amingruppe
OES	optische Emissionsspektrometrie
p	Druck
PAUF	polymergestützte Ultrafiltration
PEI	Polyethylenimin
PES	Polyethersulfon
PVAm	Polyvinylamin
r	Radius
R_G	Gyrationsradius
R_i	Rückhaltevermögen hinsichtlich der Komponente i
RI	Brechungsindex
SEC	Größenausschlusschromatographie
t	Zeit
TOC	organischer Kohlenstoffgehalt
T_s	Teilstrom
TXRF	Totalreflektionsröntgenfluoreszenzanalyse
UF	Ultrafiltration
\dot{V}	Volumenstrom
V_F	Feedvolumen
V_P	Permeatvolumen
WHO	Weltgesundheitsorganisation
z_i	Ladung des Ions i
Δp	Transmembrandruck

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	1
2	SCHWERMETALLE	4
2.1	Definition und physiologische Wirkung.....	4
2.2	Schwermetallemissionen in Oberflächengewässer.....	4
2.3	Schwermetallhaltige Abwässer aus Prozesslösungen in der metallverarbeitenden Industrie	6
3	GRUNDOPERATIONEN ZUR ABTRENNUNG VON SCHWERMETALLEN AUS WÄSSRIGEN LÖSUNGEN	13
3.1	Verdampfung	13
3.2	Reaktivextraktion.....	14
3.3	Sorption.....	15
3.4	Membranverfahren	19
4	POLYMERGESTÜTZTE ULTRAFILTRATION	27
4.1	Grundlagen	27
4.2	Polychelatogenkomplexe	30
4.3	Hyperverzweigtes Polyethylenimin (HBPEI) zur Behandlung schwermetallhaltiger Abwässer.....	34
5	AUSWAHL SOWIE STRUKTUR UND MOLMASSENVERTEILUNG EINES GEEIGNETEN POLYMERS ZUR PAUF IM GROßTECHNISCHEN MAßSTAB	38
5.1	Auswahl des Polymers	38
5.2	Ermittlung der fraktionellen Zusammensetzung von Lupasol HF	39
5.3	Charakterisierung durch ¹³ C NMR-Spektroskopie	45
5.4	Zusammenfassung.....	48
6	LABORVERSUCHE ZUM IONENBINDUNGSVERHALTEN VON HYPERVERZWEIGTEM POLYETHYLENIMIN IM POLYMERGESTÜTZTEN ULTRAFILTRATIONSPROZESS	49
6.1	Versuchsaufbau.....	49
6.2	Selektive Komplexierung von Schwermetallionen	50
6.3	Selektive Anionenbindung	62

6.4	Möglichkeit zur selektiven und simultanen Anreicherung und Rückgewinnung von Schwermetallen und Phosphat aus Phosphatierspülwässern	68
6.5	Mittlere Molekülradien von HBPEI in Abhängigkeit von der Ionenstärke und dem pH-Wert der Lösungen	72
6.6	Zusammenfassung	75
7	ERMITTLUNG TECHNISCH RELEVANTER FAKTOREN ZUR PLANUNG EINER PAUF-ANLAGE MIT HBPEI	77
7.1	Untersuchungen zum Erhalt der Bindungskapazität von HBPEI	77
7.2	Abtrennung niedermolekularer Polymerfraktionen durch Vorfiltration	78
7.3	Änderung der Polymerstruktur durch Scherkräfte	81
7.4	Einfluss von Druck und Überströmung auf den Filtratfluss	82
7.5	Zusammenfassung	84
8	PILOTANLAGE ZUR SELEKTIVEN ANREICHERUNG UND RÜCKGEWINNUNG VON NICKEL UND ZINK AUS PHOSPHATIERSPÜLWÄSSERN	86
8.1	Hintergrund und Ziel des Projekts	86
8.2	Allgemeine Angaben zum Aufbau der Pilotanlage und zur Verfahrensführung	87
8.3	Dimensionierung und Betriebsparameter der Pilotanlage	91
8.4	Ergebnisse aus dem Pilotbetrieb	92
8.5	Säure- und Laugenverbrauch	105
8.6	Zusammenfassung	106
9	ENTWICKLUNG EINES NEUEN PHOTOMETRISCH GESTEUERTEN ANLAGENKONZEPTS	109
9.1	Hintergrund und Ansatz	109
9.2	Absorptionsverhalten von Übergangsmetallkomplexen	110
9.3	Photometrische Prozesssteuerung durch Detektion von Ni(II)-Komplexen	112
9.4	Anlagenkonzept zur photometrischen Prozesssteuerung	116
9.5	Vorteile des Verfahrens gegenüber der zweistufigen Betriebsführung	118
9.6	Zusammenfassung	119
10	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	120

11	ANHANG	123
11.1	Durchführung der Ultrafiltrationsexperimente.....	123
11.2	Durchführung der Polymeranalysen.....	127
11.3	Durchführung der Experimente zur Scherung von HBPEI in Pumpen.....	131
11.4	NMR-Analysen.....	131
11.5	UV/Vis-Analysen.....	131
11.6	Verwendete Geräte.....	132
11.7	Verwendete Chemikalien.....	133
12	LITERATUR	135

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Leben, wie wir es kennen, wäre ohne die Existenz von Wasser undenkbar. Sämtliche biologische Prozesse sind auf Wasser als Energieträger, als Lösungsmittel, als essentieller Bestandteil biologischer Materie angewiesen. Daher konzentriert sich die Suche nach Leben auf fernen Planeten immer zunächst auf die Suche nach Wasser. Auf der Erde ist Wasser grundsätzlich keine Mangelware. Es ist die am häufigsten vorkommende Verbindung, mit der rund 70% der Erdoberfläche bedeckt ist. Trotz dieser Tatsache prophezeit die Weltgesundheitsorganisation eine sich immer weiter zuspitzende Knappheit an Frischwasser, vor allem für Entwicklungsländer [1]. Während Techniken zur Gewinnung und Förderung von Wasser bereits ein Bestandteil der frühen Kulturgeschichte waren, wurden Technologien zur Aufbereitung von Wasser und Abwasser erst mit Beginn der Industrialisierung entwickelt. Neben Bakterien und anderen biologischen Einträgen stellen im Wasser gelöste Schwermetalle eine weitere grundlegende Kontaminationsquelle dar. Die möglichen Ursachen für Schwermetalle im Wasser sind vielfältig. In einigen Regionen der Erde verursachen schwermetallhaltige Gesteinsschichten zum Teil erhebliche Metallkonzentrationen in Grund- und Oberflächenwasser. So müssen beispielsweise etwa 500 Millionen Menschen vor allem in Südostasien [2], aber auch in Argentinien [3] oder den USA [4] mit Arsen-kontaminiertem Wasser leben. Auch der Einsatz chemischer Kampfstoffe hat in der Vergangenheit zu regionalen Schwermetallkontaminationen des Brauchwassers geführt. So verursacht das während des Vietnamkrieges eingesetzte Entlaubungsmittel *Agent Blue*, eine organische Arsenverbindung, bis heute Gesundheitsschädigungen innerhalb der vietnamesischen Bevölkerung [5]. In Europa stellen geogene oder kriegsbedingte Schwermetallexpositionen kein Problem dar, jedoch befinden sich durch die unkritische Bewertung von Industrieabwässern in allen Flüssen größere Deponien an im Flusssediment angereicherten Schwermetallen. Durch Veränderungen der Umweltbedingungen können die abgelagerten Salze wieder ins Wasser freigesetzt werden [6]. Die damit einhergehende biozide Wirkung innerhalb der Oberflächengewässer gehört bzw. gehörte in der Vergangenheit zu den großen Umweltproblemen in Deutschland und anderen Industriestaaten. Bereits relativ niedrige Konzentrationen an Schwermetallen können zu nachhaltigen biologischen

Veränderungen führen. So genügen beispielsweise bereits Kupferkonzentrationen von 0,5 mg/l, um in Flüssen Fischsterben hervorzurufen [7].

Somit besteht ein vielfältiger Bedarf an Technologien zur Aufbereitung und Dekontamination von schwermetallbelastetem Wasser. In Industriestaaten wie Deutschland stellt praktisch jeder metallverarbeitende Betrieb, aber auch viele andere Industriebetriebe eine punktuelle Emissionsquelle für schwermetallhaltige Abfälle dar. Es ist daher zweckmäßig, kontaminierte Abwässer möglichst direkt an ihrem Entstehungsort zu behandeln, um so weitere Einträge von Schwermetallen in die Umwelt zu minimieren.

Zahlreiche Verfahren zur Abtrennung von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen kommen bereits heute zur Anwendung. Jedoch ist nicht jedes Verfahren gleichermaßen für eine spezifische Problemstellung geeignet. So stehen aufgrund der sich immer weiter verschärfenden gesetzlichen Bestimmungen für Einleitgrenzwerte von als kritisch eingestuftem Schwermetallen neben der Ausbeute, der Selektivität und den Betriebskosten vor allem auch die Schwermetall-Restbelastungen der aufbereiteten Abwässer bei der Verfahrensauswahl im Vordergrund. Dies bereitet vor allem dann Probleme, wenn die Schwermetallbelastung der zu behandelnden Lösungen entweder bereits sehr hoch ist oder, noch problematischer, wenn die Schwermetalle vor ihrer Abtrennung erst aufkonzentriert werden müssen. Ein Aufkonzentrierungsschritt ist immer dann sinnvoll, wenn die abzutrennenden Metallionen als Wertstoffe betrachtet werden, deren Wiedereinsatz jedoch nur in konzentrierter Form möglich ist.

Eine bislang technisch weitgehend unberücksichtigte Alternative zu den konventionellen Verfahren stellt die erstmals 1980 von Geckeler [8] beschriebene polymergestützte Ultrafiltration (PAUF) dar. Die Abtrennung der Metallionen erfolgt dabei grundsätzlich mittels Filtration unter Zusatz wasserlöslicher Polychelatogene, die die Fähigkeit besitzen, ausgesuchte Metallionen innerhalb bestimmter pH-Bereiche selektiv und reversibel zu binden. Die gebildeten makromolekularen Formationen unterscheiden sich in ihrer Größe deutlich von freien Ionen und können mit Hilfe von Ultra- bzw. Nanofiltrationsmembranen von niedermolekularen Stoffen abgetrennt werden. Da die Bildung pH-abhängig und reversibel ist, lassen sich durch Änderung des pH-Bereiches und erneute Filtration die gewünschten Metallionen, bei gleichzeitiger Regeneration des Komplexbildners, separat zurückgewinnen [9].

Obwohl bereits zahlreiche Polychelatogene in Wechselwirkung mit unterschiedlichen Metallionen unter Laborbedingungen getestet wurden [10,11], hat sich das Verfahren im großtechnischen Maßstab aufgrund von Problemen bezüglich der Löslichkeit der gebildeten Komplexe, der komplexometrischen Selektivität und der strukturellen Beständigkeit der Polychelatogene bislang nicht etabliert. Steigende Kosten für Rohstoffe und für die Abfallbeseitigung rücken das Potential dieser Technologie jedoch immer weiter in den Vordergrund.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, ein Verfahren auf Basis der PAUF für den industriellen Einsatz zu entwickeln. Im Fokus der Untersuchungen steht dabei die Aufbereitung von niedrig belasteten schwermetallhaltigen Spülwässern aus den Phosphatierlinien der Automobilindustrie. Gemäß dieser konkreten Aufgabenstellung soll ein Verfahren unter Laborbedingungen entwickelt und in einer kontinuierlich arbeitenden Pilotanlage zur Anwendung gebracht werden.

2 Schwermetalle

2.1 Definition und physiologische Wirkung

Als Schwermetalle bezeichnet man im Allgemeinen Metalle mit einer Dichte von mehr als 5 g/cm^3 [12]. Sie werden je nach ihrer Beteiligung bzw. Nichtbeteiligung an biologischen Vorgängen als essentiell oder nicht-essentiell bezeichnet. Essentielle Schwermetalle erfüllen wichtige Funktionen, zum Beispiel als aktive Zentren in Enzymen, und müssen über die Nahrung aufgenommen werden. Die physiologische Wirkung von Metallen ist dabei grundsätzlich abhängig von der Konzentration, der zeitlichen Einwirkung und der Bindungsform. Einerseits zählen Elemente wie Kupfer und Zink zu den essentiellen Metallen, andererseits können hohe Konzentrationen zu letalen Veränderungen im Stoffwechsel führen. Einige Schwermetalle wie beispielsweise Nickel können beim Menschen bei wiederholter Exposition eine Überreaktion des Immunsystems hervorrufen. Die Folge sind Allergien mit zum Teil lebensbedrohlichen Auswirkungen.

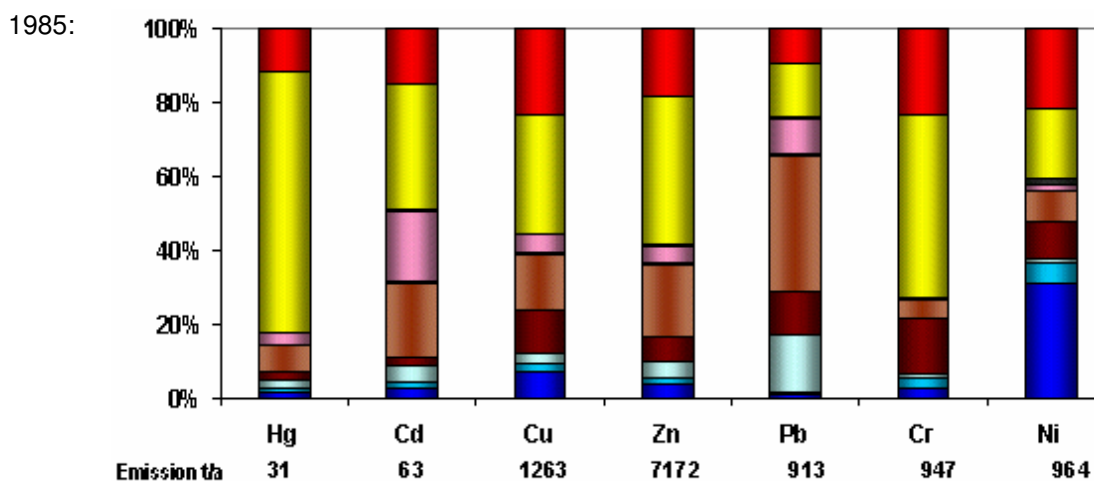
2.2 Schwermetallemissionen in Oberflächengewässer

Um Umweltbelastungen durch Schwermetalleinträge einzudämmen, wurden in Deutschland und anderen Industriestaaten Grenzkonzentrationen für Abwässer von Indirekteinleitern eingeführt. Als Indirekteinleiter bezeichnet man Gewerbebetriebe oder Privathaushalte, die ihre Abwässer in die öffentliche Kanalisation einleiten. Die Grenzwerte sind je nach Toxizität des Schwermetallions element- und zum Teil darüber hinaus auch speziesabhängig. Je nach Art des Gewerbebetriebes und dessen produktionsbedingter Verwendung von Schwermetallen können die Grenzwerte für einzelne Elemente variieren. Grundsätzlich kommen in den meisten Fällen für Deutschland aktuell die im „ATV-Arbeitsblatt A 115“ beschriebenen Richtwerte zur Anwendung (Tabelle 1). Danach müssen entsprechende Entlastungsmaßnahmen bereits in den einzelnen Produktionsbereichen vollzogen werden, in denen die Abwässer tatsächlich anfallen. Dadurch soll verhindert werden, dass die Grenzwerte durch bloße Verdünnung mit Abwasserströmen aus anderen Produktionsbereichen eingehalten werden können [13].

Element	Grenzwert [mg/l]	Element	Grenzwert [mg/l]
Antimon	0,1	Kupfer	0,5
Arsen	0,1	Molybdän	0,5
Barium	3	Nickel	0,5
Beryllium	0,1	Quecksilber	0,01
Blei	0,25	Selen	0,1
Cadmium	0,05	Thallium	0,01
Chrom (gesamt)	0,5	Vanadium	0,2
Chromat	0,08	Zink	2
Kobalt	0,5	Zinn	0,5

Tabelle 1: Grenzwerte für Indirekteinleitung gewerblicher Abwässer nach ATV-Arbeitsblatt A 115 [14].

Durch eine stetige Absenkung der Grenzwerte in der Vergangenheit konnte ein starker Rückgang der Schwermetallemissionen von Industriebetrieben erreicht werden. Während noch 1985 industrielle Direkteinleiter für einen Großteil der Gesamteinträge in die Oberflächengewässer Deutschlands verantwortlich waren, spielten diese im Jahr 2000 nur noch eine untergeordnete Rolle. Abbildung 1 zeigt die Veränderung des prozentualen Anteils unterschiedlicher Kontaminationsquellen und die Gesamtemission einzelner Elemente in den Jahren 1985 und 2000.



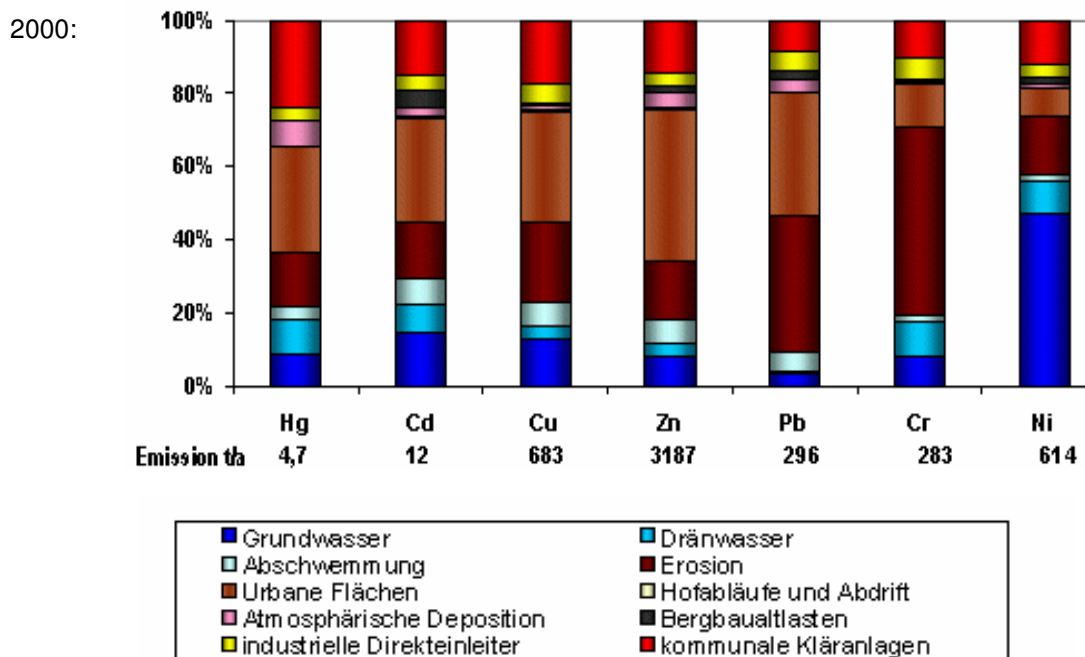


Abbildung 1: Schwermetallemissionen in die Oberflächengewässer Deutschlands 1985 und 2000 [15].

Die Verbesserung der Wasserqualität konnte nur durch strikte Einhaltung der niedrigen Grenzwerte seitens der industriellen Indirekteinleiter erzielt werden. Je strenger die gesetzlichen Bestimmungen bezüglich der Einleitkonzentrationen sind, desto größer ist aber auch der technische Aufwand, um diese zu erreichen. Zahlreiche Verfahren zur Wasseraufbereitung mussten in der Vergangenheit daher verbessert bzw. durch andere ersetzt werden.

2.3 Schwermetallhaltige Abwässer aus Prozesslösungen in der metallverarbeitenden Industrie

Viele Prozesse in der metallverarbeitenden Industrie erfordern den Einsatz von schwermetallhaltigen Lösungen oder haben diese als Folge. Vor allem in den Bereichen der Galvanik, Beizelei, Anodisierung, Phosphatierung und Leiterplattenfertigung sind schwermetallhaltige Lösungen bis heute unvermeidbar [16]. Neben den relativ hoch konzentrierten Prozesslösungen fallen durch Spül- und Waschprozeduren kontinuierlich Abwasserlösungen an, deren Schwermetallkonzentrationen zwar deutlich niedriger sind, die aber die geltenden Einleitgrenzwerte dennoch weit überschreiten.

Im Folgenden soll auf die Bedeutung und die Problematik von schwermetallhaltigen Prozesslösungen und den entsprechenden Spülwässern bei der Phosphatierung von Metalloberflächen, die vor allem in der Automobilindustrie von zentraler Bedeutung ist, näher eingegangen werden.

2.3.1 Phosphatierung von Metalloberflächen in der Automobilindustrie

In der Automobilindustrie werden derzeit alle Rohkarossen, unabhängig ob es sich um Stahl-, Aluminium- oder um verzinkte Bleche handelt, einem Phosphatierschritt unterzogen, der chronologisch nach der Entfettung und vor der Lackierung anzusiedeln ist (Abbildung 2).

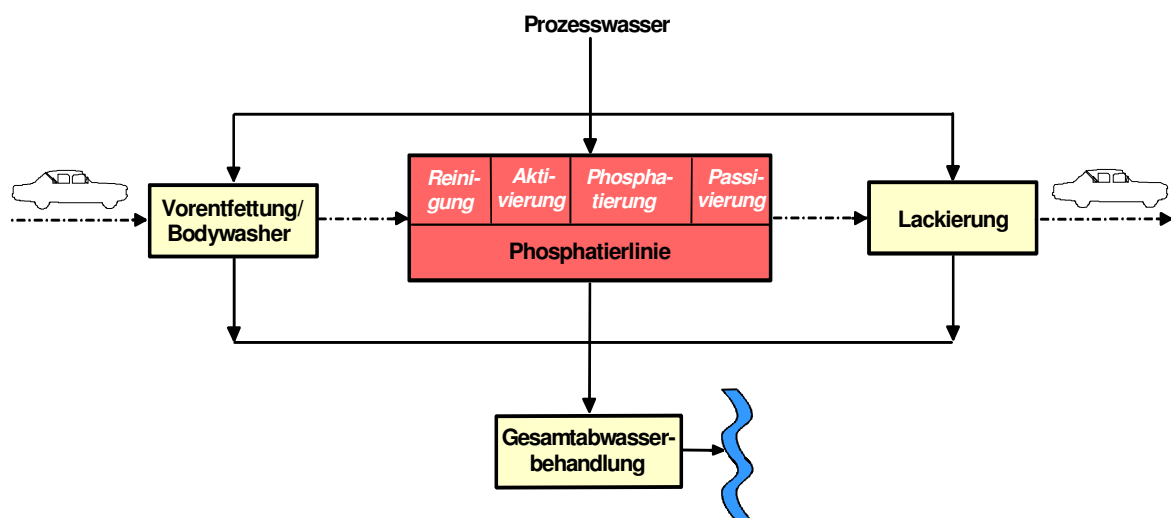


Abbildung 2: Chronologischer Verlauf der Oberflächenbehandlung von Automobilkarossen.

Die nach der Entfettung gereinigten Karossen durchlaufen zunächst die Aktivierung, in der die Karosserie-Oberfläche durch den Einsatz kolloidaler Titanphosphate vorbehandelt wird. Dabei werden auf der Metalloberfläche mikroskopisch nicht sichtbare Kristallisationszentren erzeugt, an denen bei der nachfolgenden Phosphatierung das Kristallwachstum stattfindet.

Die anschließende Phosphatierung findet in einer sauren, phosphathaltigen Lösung statt und resultiert in einer auf der Metalloberfläche festwachsenden, feinkristallinen Metallphosphatschicht, die die Korrosionsbeständigkeit der Metalle erhöht und darüber hinaus einen verbesserten Haftgrund für Lacke oder andere organische Beschichtungen bietet. Sie erfolgt mittels Tauchen,

Fluten, Spritzen oder kombinierter Verfahren. Grundsätzlich werden zwei verschiedene Phosphatiersysteme unterschieden, die Eisen- und die Zinkphosphatierung. Die Zinkphosphatierung verlangt einen deutlich höheren Anlagen- und Verfahrensaufwand, gewährleistet aber auch den höchsten Korrosionsschutz und ist daher das bevorzugte Verfahren in der Automobilindustrie. Die gebildete Schicht auf den Metalloberflächen ist üblicherweise wenige Mikrometer dick und besteht im Wesentlichen aus Zinkphosphat. Es hat sich jedoch gezeigt, dass durch Zusatz weiterer mehrwertiger Schwermetallkationen Kristallformationen gebildet werden, deren Geometrien einen höheren Bedeckungsgrad ermöglichen und dadurch einen effizienteren Korrosionsschutz und verbesserte Lackhafteigenschaften gewährleisten. Heute finden in erster Linie so genannte Triaktionen-Bäder Anwendung, die neben Zn(II) auch Ni(II) und Mn(II) als Hauptbestandteil enthalten [17]. Abbildung 3 zeigt den Einfluss von Nickelionen auf die Kristallbildung im Phosphatierprozess.

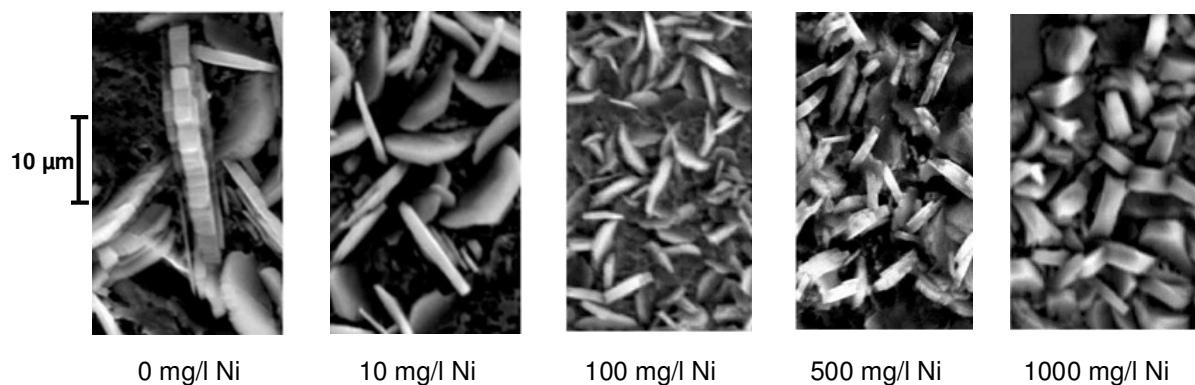


Abbildung 3: Einfluss der Nickelkonzentration auf die Kristallstruktur von Phosphatschichten [18].

Mit steigender Nickelkonzentration bilden sich immer mehr quaderförmige Kristalle. Die kompaktere Struktur der Mischkristalle ermöglicht so eine deutlich höhere Oberflächenbedeckung, die bei einer Nickelkonzentration von etwa 1 000 mg/l maximal ist [18]. Da es technisch jedoch nicht möglich ist, freie Flächen zwischen den Phosphatkristallen vollständig zu vermeiden, durchlaufen die Karossen anschließend die so genannte Passivierung. Die heute hierbei in der Regel zum Einsatz kommenden Zirkonfluoride, organischen Polymere oder auch Kupfersalze bewirken eine Verdichtung der Phosphatschicht bzw. eine Passivierung der Metalloberfläche und erhöhen damit die Korrosionsbeständigkeit der Karosserie weiter.

Im Anschluss an jeden Teilschritt erfolgt eine Spülung der Karossen mit Trinkwasser oder entionisiertem Wasser zumeist in einer Spritz- oder Tauchspüle. Während das dadurch anfallende Abwasservolumen bei der Aktivierung und der Passivierung eher gering und unproblematisch für die zentrale Abwasserbehandlung ist, fallen durch den Spülschritt der Phosphatierung erhebliche Abwassermengen an, deren Schwermetallkonzentrationen hinsichtlich Nickel und Zink die festgesetzten Grenzwerte (Tabelle 1) deutlich übersteigen. Je nach Effektivität und Verfahrensweise der Spülung erhält man in der Praxis Abwässer mit Nickel- und Zinkkonzentrationen zwischen 10 und 100 mg/l. Wegen seiner allergenen Wirkung wird vor allem ein Austrag von Nickel zunehmend als kritisch betrachtet, wodurch der erforderliche Aufwand in der Abwasserbehandlung immer größer wird. Aus diesem Grund wurden in den vergangenen Jahren zahlreiche Untersuchungen angestrengt, die das Ziel hatten, Nickel durch andere Komponenten zu ersetzen. Jedoch ist es bis heute nicht gelungen, ein Alternativverfahren zu entwickeln, das einen ähnlich hohen Korrosionsschutz bietet und gleichzeitig einen vergleichbaren Lackhaftgrund gewährleistet. Daher spielen nickelfreie Phosphatierprozesse in der Automobilindustrie bislang keine Rolle [19].

2.3.2 Stand der Technik und Optimierungspotential in der Aufbereitung von Phosphatierspülwässern

Aufgrund der Unentbehrlichkeit von Nickel im Phosphatierprozess einerseits und des niedrigen Einleitgrenzwertes andererseits ist der bei der Aufarbeitung von Phosphatierspülwässern erforderliche Aufwand erheblich. Die entsprechende Abwasserbehandlung bei der AUDI AG, die im Interesse dieser Arbeit liegt, vollzieht sich in mehreren Teilschritten, deren Verlauf in Abbildung 4 wiedergegeben ist.

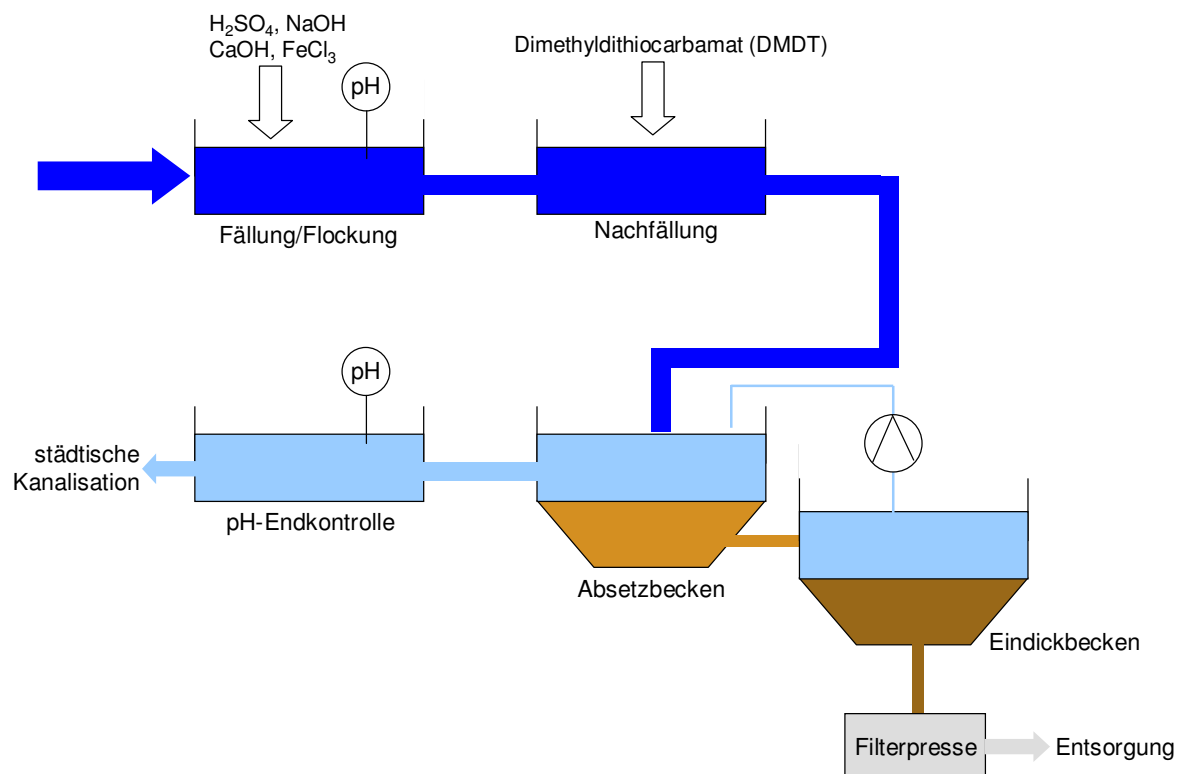


Abbildung 4: Schema zur konventionellen Aufarbeitung von Phosphatierspülwässern (AUDI AG, Ingolstadt).

Die Schwermetalle Nickel, Zink und Mangan werden durch Fällung aus der Spüllösung entfernt. In einem ersten Schritt werden die jeweiligen Hydroxide durch pH-kontrollierte Zudosierung von Kalkmilch ausgefällt. Für eine möglichst schnelle Sedimentation wird zudem Eisen(III)chlorid als Flockungsmittel zugesetzt. Da eine alleinige Hydroxidfällung jedoch nicht ausreichend ist, um die Einleitgrenzwerte, vor allem die des Nickels, einzuhalten, erfolgt in einem darauf folgenden Prozess eine Nachfällung mit Dimethyldithiocarbamat. Die gesamten Fällprodukte werden durch Sedimentation und schließlich durch Filterpressen von der verbleibenden Lösung abgetrennt und müssen als Sondermüll entsorgt werden.

Diese Verfahrensweise in der Aufbereitung schwermetallhaltiger Abwässer ist jedoch sowohl in ökologischer als auch in ökonomischer Hinsicht verbesserungswürdig, da kontinuierlich größere Mengen an Sondermüll anfallen, die kostenaufwendig entsorgt werden müssen. Darüber hinaus gehen die Schwermetalle, die aus der Phosphatierlösung ausgetragen werden, als Wirkstoffe

verloren und müssen durch Ergänzungslösungen wieder eingebracht werden. Dies verursacht zusätzliche Kosten, die aufgrund fortlaufend steigender Rohstoffpreise immer mehr ins Gewicht fallen. So haben sich die Preise für Nickel und Zink an der Londoner Börse [20] in den letzten fünf Jahren nahezu verzehnfacht (Abbildung 5 und Abbildung 6).

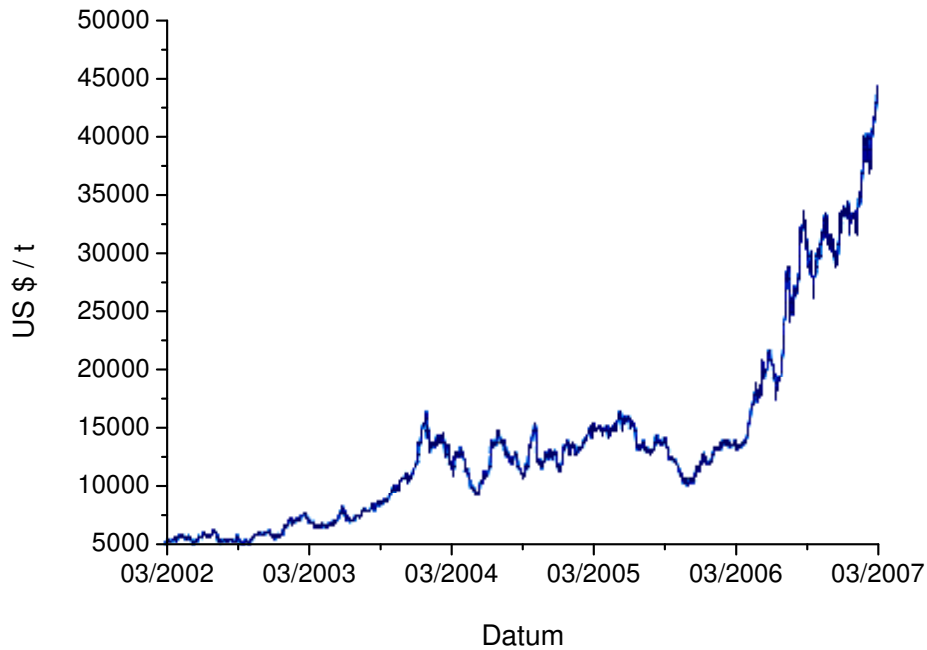


Abbildung 5: Kursdiagramm von Nickel von 2002 bis 2007.

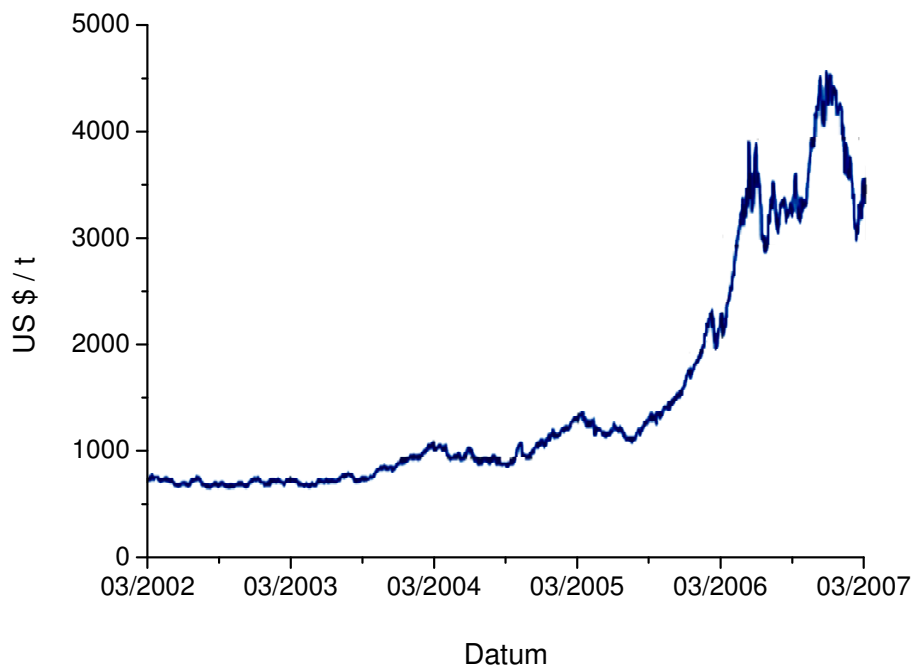


Abbildung 6: Kursdiagramm von Zink von 2002 bis 2007.

Neben der Fällung sind zahlreiche andere Verfahren zur Abtrennung von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen bekannt, die auf physikalischen, chemischen oder biologischen Prozessen beruhen. Welches Verfahren sich im Einzelfall eignet, hängt hauptsächlich vom Abwasservolumen und von der Zusammensetzung der Lösung, aber auch von einem eventuellen Interesse an einer Rückgewinnung der abgetrennten Metalle ab.

Die Wahl eines optimalen Verfahrens für eine spezielle Trennaufgabe ist oftmals nicht trivial, da immer mehrere physikalisch-chemische Eigenschaften der abzutrennenden Ionen grundsätzlich nutzbar sind. Das folgende Kapitel soll einen Überblick über die Techniken zur Abtrennung von Metallionen aus wässrigen Lösungen geben, die auch in industriellen Maßstäben breite Anwendung finden.

3 Grundoperationen zur Abtrennung von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen

3.1 Verdampfung

Unter Verdampfung versteht man die Trenntechnik, bei der das Lösungsmittel, in diesem Fall Wasser, unter Wärmezufuhr und/oder Druckverminderung aus einer Lösung, Suspension oder Emulsion teilweise abgetrennt wird. Der entweichende Dampf besteht im Gegensatz zu dem der Destillation, die zur Konzentration schwermetallhaltiger Industrieabwässer nicht wirtschaftlich durchführbar ist, nur aus Sattedampf. Die Wärmeenergie des Sattedampfs lässt sich zum mehrstufigen Verdampfen oder zum Einsatz in anderen Betriebsanlagen wie Trocknern, Kristallisierapparaten und Vorwärmern nutzen [21]. Die Verdampfung kann einerseits zum Einengen einer Lösung genutzt werden, wodurch man eine konzentriertere Lösung der grundsätzlich selben Zusammensetzung erhält. Dadurch lässt sich das Volumen der zu entsorgenden Lösung verringern. Sie kann andererseits aber auch soweit fortgeführt werden, bis der Sättigungspunkt einer oder mehrerer Komponenten der Lösung überschritten wird. Die dadurch heranwachsenden Kristalle sinken nach Erreichen einer entsprechenden Größe zu Boden oder lagern sich an den Heizflächen ab, sofern sie nicht laufend entfernt werden. Industriell kommen je nach Anforderung verschiedene Typen von Verdampfern in kontinuierlicher Arbeitsweise zum Einsatz. Diese lassen sich weitgehend in Rohrverdampfer mit innen- oder außenliegenden Heizkammern, in Plattenverdampfer mit in die Lösung tauchenden ruhenden oder bewegten Heizplatten und in Dünnschichtverdampfer wie etwa Fallfilm-, Blasrohr-, Zentrifugal- oder Schneckenverdampfer einteilen.

Allen Verdampferarten gemein ist ihr Bedarf an Wärmeenergie. Da die Erzeugung von Wärme aber relativ teuer ist, ist ein industrieller Einsatz von Verdampfern für größere Volumina nur dann rentabel, wenn die benötigte Wärmeenergie als Abwärme anderer Produktionsanlagen, wie zum Beispiel als Wasserdampf aus Kühlprozessen, zur Verfügung steht. Großtechnisch überwiegt daher die indirekte Wasserdampfbeheizung gegenüber den anderen Heizarten [21].

3.2 Reaktivextraktion

Das Verfahren der Extraktion allgemein beschreibt eine Trenntechnik, die auf selektiv unterschiedlichen Löslichkeiten einer oder mehrerer Komponenten in einem Mehrphasen-System beruht. Bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion erfolgt die Trennung durch eine weitgehend einseitige Verteilung der Zielkomponente zwischen zwei flüssigen Phasen, die nur begrenzt miteinander mischbar sind. Durch Diffusion über die Phasengrenzfläche erfolgt der Stofftransport so lange, bis sich ein stabiles Gleichgewicht eingestellt hat. Nach Erreichen des Gleichgewichts werden die beiden weiterhin koexistierenden Phasen voneinander getrennt und die in der Solventphase angereicherte Komponente separat aufgearbeitet.

Bei der Reaktivextraktion [22, 23] von Schwermetallen wird die klassische Extraktion von mindestens einer Reaktion überlagert, die die Gleichgewichtsverteilung zwischen den Phasen entscheidend mitbeeinflusst. Dabei handelt es sich grundsätzlich um die Koordination von Schwermetallionen aus der Trägerphase mit einem oder mehreren in der Solventphase gelösten Komplexbildnern. Als Solventphase verwendet man organische Lösungsmittel, während die Trägerflüssigkeit der gelösten Schwermetalle wässrig ist. Der Komplexbildner muss folglich möglichst hydrophob sein. In der Regel verwendet man schwache organische Säuren, deren Komplexierungsvermögen sich durch pH-Wert-Einstellungen steuern lässt. Das Verfahren umfasst dabei zwei Teilschritte, die Extraktion und die Reextraktion. Das allgemeine Reaktionsschema einer Reaktivextraktion ist in Abbildung 7 wiedergegeben.

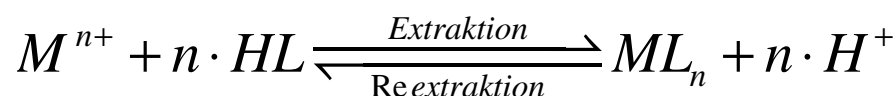


Abbildung 7: Reaktionsschema einer Reaktivextraktion von Metallionen. M steht dabei für ein n-wertiges Metallion, HL für den protonierten Komplexbildner und ML_n für den gebildeten Komplex.

Während der Extraktion diffundieren die Metallionen aus der wässrigen Phase in die organische Phase und werden durch den darin gelösten Komplexbildner gebunden. Im darauf folgenden Reextraktionsschritt wird die organische Phase mit verdünnten Mineralsäuren regeneriert. Der Komplexbildner wird protoniert und gibt die Metallionen in die saure wässrige Phase ab.

Die klassische Extraktionsapparatur hierfür ist der Mischer-Scheider [24, 25]. In ihm werden die beiden flüssigen Phasen zunächst vermischt. Die Phasengrenzfläche wird dadurch vergrößert und der Stoffübergang begünstigt. Anschließend wird dem Gemisch im Scheider die Möglichkeit gegeben, die Phasentrennung zu vollziehen. Eine Alternative zum Mischer-Scheider stellt die Reaktivextraktion in Hohlfasermodulen dar. Der Stoffaustausch vollzieht sich hierbei innerhalb der Wände mikroporöser Membranröhren. Dies wird erreicht, indem eine Phase im Inneren der Röhren strömt, während die andere Phase an der Außenseite entlanggeführt wird [26, 27, 28].

3.3 Sorption

3.3.1 Ionenaustausch

Ionenaustauscher sind Feststoffe, die reversibel Ionen aus einer Lösung binden und dafür eine äquivalente Menge anderer Ionen in die Lösung abgeben. Der Ionenaustausch vollzieht sich, im Gegensatz zur Flüssig-Flüssig-Extraktion, an der Phasengrenze zwischen einer flüssigen Phase (der wässrigen Metallsalzlösung) und einer festen Phase (dem Austauscher). Als Austauscher kommen sowohl hochmolekulare organische Moleküle als auch anorganische Strukturen [29, 30, 31] in Frage, die funktionelle ionenaustauschende Gruppen enthalten. Abhängig von der elektrischen Ladung der Ionen, die aus der Lösung entfernt werden sollen, wählt man zwischen Kationen- und Anionenaustauscher. Je nach Ladung in Abhängigkeit vom pH-Wert unterscheidet man diese wiederum in stark und schwach saure Kationenaustauscher bzw. stark und schwach basische Anionenaustauscher. Beispiele für Ankergruppen des entsprechenden Tauschertyps sind $-SO_3^-$ in stark sauren Kationentauschern, $-COO^-$ in schwach sauren Kationentauschern, $-NR_3^+$ in stark basischen und $-NR_2$ in schwach basischen Anionentauschern. Amphotere Austauscher haben sowohl basische als auch saure Gruppen und können daher sowohl Anionen als auch Kationen austauschen. Die an den funktionellen Gruppen gebundenen Ionen können in Folge einer Gleichgewichtsreaktion reversibel ausgetauscht werden. Je höher die Ladung des Ions ist, desto höher ist auch die Haftfestigkeit am Austauscher. Die Haftfestigkeit steigt darüber hinaus mit der Ordnungszahl der Elemente innerhalb einer Gruppe des Periodensystems. Durch

Wahl eines geeigneten Ionenaustauschers können somit auch Selektivitäten bezüglich der Anreicherung einer oder mehrerer Ionensorten erzielt werden.

Da jeder Austauschprozess erst nach der Diffusion der Ionen aus der flüssigen in die feste Phase und umgekehrt vollzogen werden kann, sind für effektive Austauschverfahren relativ lange Kontaktzeiten nötig. Ferner richtet sich die Aufnahmekapazität nach der Anzahl der zur Verfügung stehenden funktionellen Gruppen und liegt im Bereich von wenigen Millimol pro Milliliter [32]. Aus diesen Gründen beschränkt sich die technische Anwendbarkeit von Ionenaustauschern auf eher niedrig belastete Lösungen, wie sie etwa bei der Trinkwasseraufbereitung oder der Nachbereitung bereits mit anderen Verfahren vorgereinigter industrieller Abwässer anfallen [33].

3.3.2 Biosorption

Gerade In den letzten Jahren hat sich gezeigt, dass auch Biomasse zur Abtrennung von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen genutzt werden kann. Dabei wird grundsätzlich zwischen der passiven Biosorption durch lebende oder tote Zellen und der aktiven Bioakkumulation durch metabolisierende Mikroorganismen unterschieden. Die aktiven Prozesse verlaufen unter Beteiligung des biochemischen Apparats intakter Zellen [34]. Für den praktischen Einsatz sind aktive Prozesse bislang zu kompliziert und anfällig gegenüber äußeren Einflüssen. Sie könnten sich aber bei der Lösung spezieller Aufgabenstellungen zur Schwermetallentfernung als vorteilhaft erweisen. Für die passive Biosorption sind physikalisch-chemische Mechanismen wie Ionenaustausch, Adsorption und Komplexbildung verantwortlich. Schwermetallkationen werden durch negative Ladungen an der Zelloberfläche von Mikroorganismen gebunden, wodurch ursprünglich koordinierte Calcium- und Magnesiumionen freigesetzt werden. Diese Bindung ist reversibel und unabhängig von Temperatur und Zellstoffwechsel. Die Liganden können als funktionelle Gruppen organische Phosphate, Carboxyl-, Sulfhydryl- oder Aminogruppen besitzen, die Bestandteile von zellulären Polymeren wie Membranproteinen und Lipiden oder von strukturellen Zellwandkomponenten wie Peptidglykan und assoziierten Polymeren sind [35]. Pflanzen und Pilze bilden zum Beispiel ein spezielles Peptid, dessen Sulfhydrylgruppen Schwermetalle in Form stabiler Mercaptidkomplexe binden [36].

Bei höheren Organismen findet man andere geeignete Polymere wie Chitin, Alginat und Polygalakturonsäuren [37].

Die verfahrenstechnische Umsetzung der passiven Biosorptionsprozesse erfolgt als Biosorber. Tote Zellen oder Biopolymere werden auf einem Träger, zum Beispiel Polysulfon [35], in einer Festbettsäule immobilisiert. Die Biomasse kann dabei aus unterschiedlichen Mikroorganismen bestehen. Gegenüber dem zuvor beschriebenen Ionenaustausch an Harzen hat der Einsatz von Biomasse jedoch zwei entscheidende Nachteile. Sie bietet zum einen eine geringere chemische und mechanische Stabilität, was kürzere Standzeiten zur Folge hat. Daher sind bisher nur Abfall-Biomasse und aus dem Meer gewonnene Algen wirtschaftlich einsetzbar. Zum anderen reduziert ein eingeschränkter Temperatur- und pH-Bereich die Einsatzmöglichkeiten des Biosorbers [34]. Als Anwendungsbeispiel industrieller Anlagen zur biologischen Abscheidung von Schwermetallen aus Abwässern sei an dieser Stelle das „Metex-Verfahren“ von Linde erwähnt [38].

3.3.3 Fällung

Das wohl derzeit bedeutendste industrielle Verfahren zur Schwermetallabtrennung aus wässrigen Lösungen ist die Fällung. Das Prinzip der Fällung beruht allgemein auf Reaktionen von Metallionen mit ausgewählten Fällungsmitteln. Dies führt zur Bildung schwerlöslicher Verbindungen, die sich durch Filtration oder Sedimentation von der verbleibenden Abwasserlösung separieren lassen.

Die industriell am häufigsten angewandten Fällungsverfahren sind die Hydroxidfällung unter Verwendung von Natrium- oder Calciumhydroxid und die Carbonatfällung unter Verwendung von Soda. Die Carbonatfällung erscheint gegenüber der Hydroxidfällung häufig attraktiver, da Soda relativ kostengünstig ist, hat aber den Nachteil, dass die Löslichkeit von Metallcarbonaten zumeist höher ist als die der entsprechenden Hydroxide. Seltener findet auch eine Sulfidfällung Anwendung, bei der durch Zusatz von löslichen Sulfidsalzen wie Natriumsulfid schwerlösliche Metallsulfide ausgefällt werden [39]. Trotz der vergleichsweise kleinen Löslichkeitsprodukte der Schwermetallsulfide wird dieses Verfahren industriell selten genutzt, da sowohl die entstehenden Verbindungen als auch überdosiertes Sulfid toxisch sind.

Da Sulfidfällungen problematisch und Schwermetallcarbonate relativ gut löslich sind, bietet sich in der überwiegenden Anzahl technischer Fällungsoperationen die Hydroxidfällung mit Natronlauge oder Kalkmilch an. Die entstehenden Metallhydroxide stehen dabei im pH-abhängigen Gleichgewicht mit ihren Ionen in Lösung. Der Einfluss des pH-Werts auf die Quantität der Fällung ist in Abbildung 8 wiedergegeben [40].

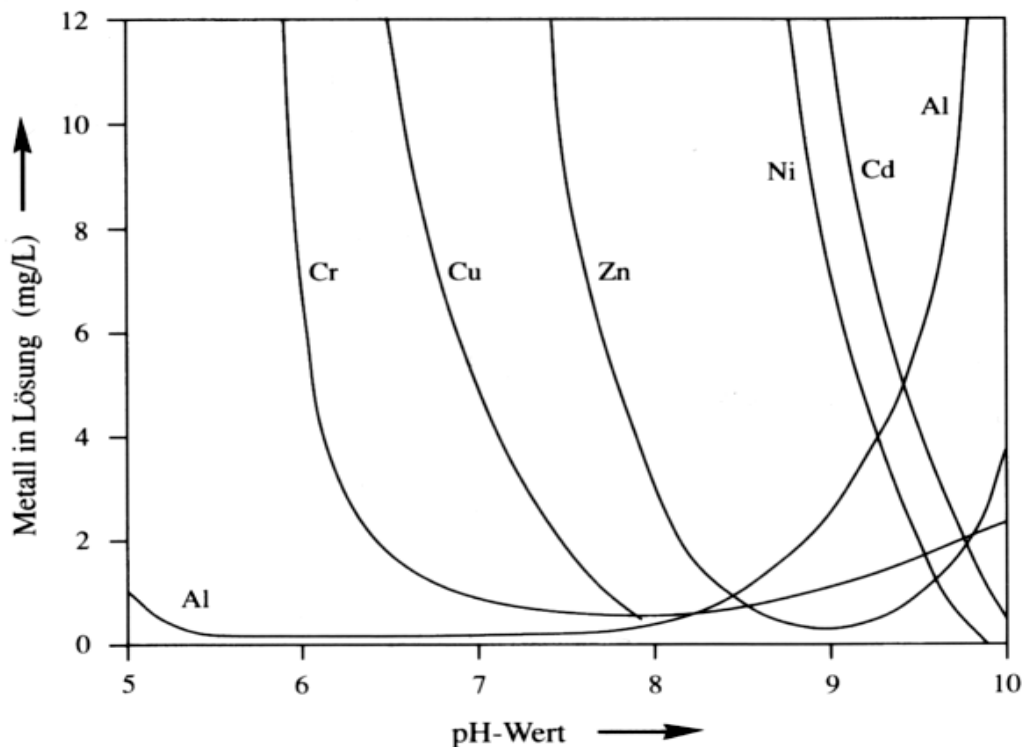


Abbildung 8: Löslichkeit von Metallhydroxiden in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Viele Übergangsmetalle bilden bei einem Überschuss von Hydroxidionen leichtlösliche Hydroxokomplexe. Daher darf der pH-Wert bei der Fällung nicht beliebig hoch sein, sondern muss zur optimalen Abtrennung ausgesuchter Kationen in engen Grenzen gehalten werden. Zu berücksichtigen ist außerdem, dass die im Fällungsprozess anfallenden Metallpräzipitate teilweise feindispers sind und auch nach längeren Standzeiten nicht vollständig sedimentieren. Um dennoch eine möglichst vollständige Abtrennung der ausgefällten Schwermetalle zu erreichen, werden Flockungsmittel wie Eisen(III)chlorid oder makromolekulare organische Flockungshilfsmittel hinzugegeben. Diese Zusatzstoffe lagern sich an den entstehenden Salzkristallen an und beschleunigen so deren Sedimentation.

Organische Sulfide bilden ebenfalls schwerlösliche Schwermetallverbindungen. Sie zeichnen sich durch ihre guten Sedimentationseigenschaften und durch ihre geringen Löslichkeiten in Wasser aus [39]. Abbildung 9 zeigt eine Auswahl an Organosulfiden, die zur industriellen Schwermetallfällung eingesetzt werden [41].

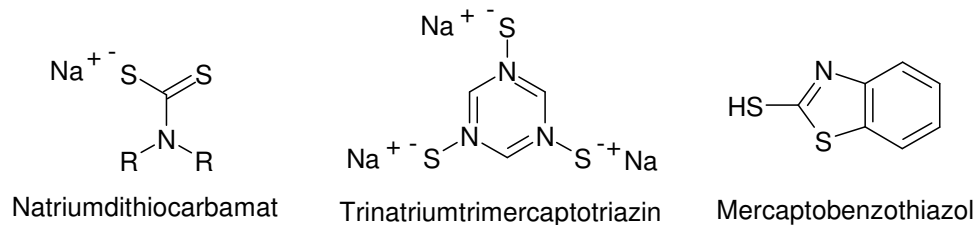


Abbildung 9: Auswahl an organischen Sulfiden zur Schwermetallfällung.

Organosulfide, deren Schwermetallverbindungen sowie sekundär gebildete Disulfide stark toxisch [42]. Darüber hinaus sind Organosulfide im Vergleich zu konventionellen Fällungsmitteln relativ teuer. Ihr industrieller Einsatz zur Behandlung von Abwässern mit hohen Metallfrachten ist daher, trotz aller Vorzüge, nicht wirtschaftlich. Sie finden jedoch Anwendung in der Nachbereitung von Lösungen, bei denen die erforderlichen Einleitgrenzwerte für bestimmte Schwermetalle mit anderen Fällmethoden allein nicht eingehalten werden könnten.

3.4 Membranverfahren

3.4.1 Grundlagen der Membranfiltration

Unter Membranen versteht man ganz allgemein feste oder flüssige Grenzflächen, die den Stoffaustausch zwischen zwei oder mehreren Phasen regulieren. Die Transportregulierung ist Folge der Semipermeabilität der Membran selbst oder einer aktiven Deckschicht, mit der die Membran überzogen ist. Bestimmte Komponenten können die Membran durchdringen, während andere von ihr zurückgehalten werden. Membranprozesse spielen sowohl in biologischen als auch zunehmend in technischen Trennvorgängen eine wichtige Rolle. Die möglichen Triebkräfte zum Durchdringen der Membran können vielfältig sein. Die Stofftransporte erfolgen aufgrund eines Konzentrationsgefälles (Dialyse), eines elektrischen Feldes (Elektrodialyse) oder eines Druckgradienten. Während Verfahren auf Basis der Dialyse und der Elektrodialyse im technischen Einsatz nur eine

untergeordnete Rolle spielen [21], besitzen druckbetriebene Membranverfahren einen sehr hohen Stellenwert. Dabei unterteilt man sie je nach Größe der abzutrennenden Komponente und der für den Filtrationsprozess erforderlichen Druckdifferenz in Mikrofiltration, Ultrafiltration, Nanofiltration und Umkehrosmose (Abbildung 10).

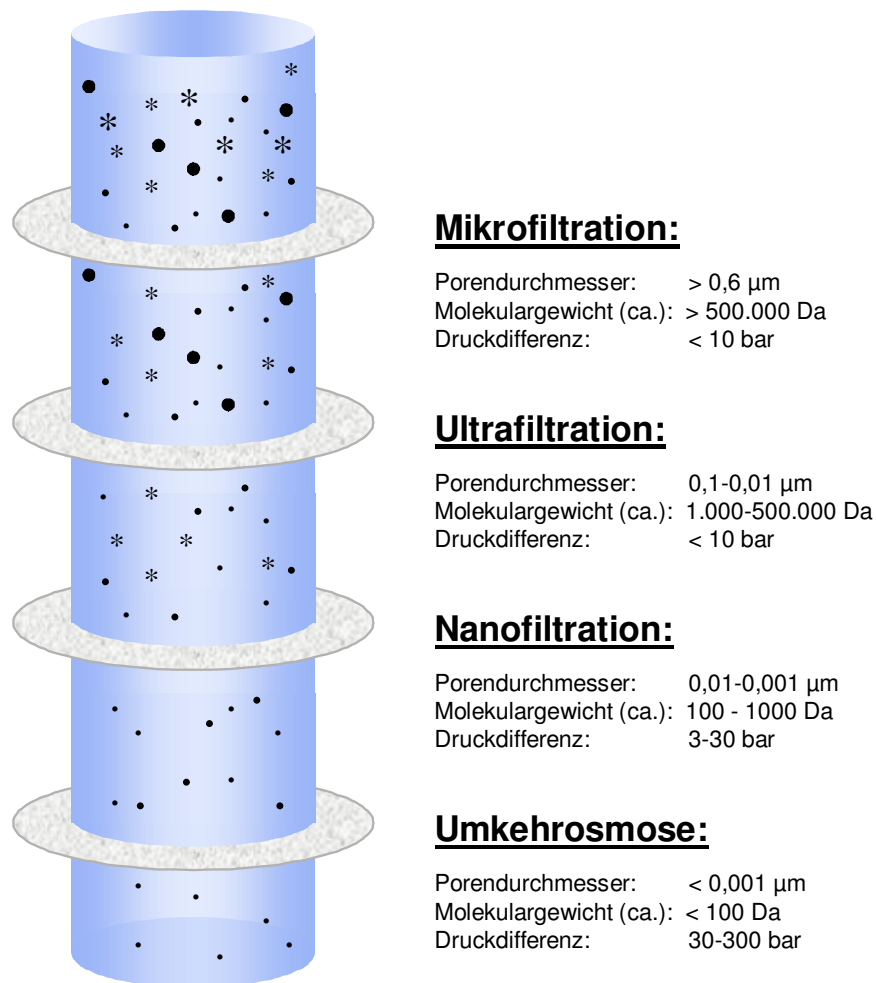


Abbildung 10: Druckbetriebene Membranverfahren im Vergleich.

3.4.2 Betriebsarten druckbetriebener Membranverfahren

Bei der technischen Umsetzung druckbetriebener Membranfiltrationen stehen grundsätzlich zwei unterschiedliche Betriebsweisen zur Verfügung. Filtrationen können im Dead-End-Betrieb (Abbildung 11) oder im Crossflow-Betrieb (Abbildung 12) durchgeführt werden.

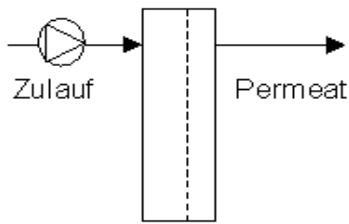


Abbildung 11: Filtration im Dead-End-Betrieb.

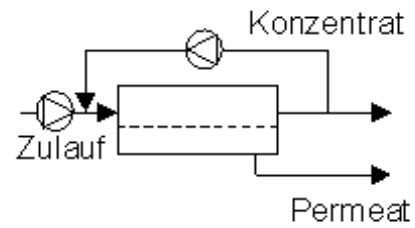


Abbildung 12: Filtration im Crossflow-Betrieb.

Bei der Dead-End- oder Druckfiltration wird das Feed (Zulauf) senkrecht gegen die Membran geführt, und das Filtrat oder auch Permeat durchdringt die Membran in Anströmrichtung. Dieses Konzept ist zwar anlagentechnisch leicht umzusetzen, bedingt im fortlaufenden Betrieb aber die Bildung einer immer weiter anwachsenden Deckschicht auf der Membranoberfläche. Diese führt zur stetigen Abnahme des Durchsatzes und muss daher durch regelmäßiges Rückspülen möglichst dünn gehalten werden. Dead-End-Filtrationen sind daher in technischen Anwendungen zur Behandlung großer Abwasservolumina weniger geeignet.

Die Crossflow- oder Querstrom-Filtration ist die industriell deutlich häufiger vorkommende Betriebsweise. Das Medium wird dabei tangential, mit hoher Fließgeschwindigkeit und unter Druck an der Membranoberfläche vorbeigeführt. Ein Teil des Gemisches passiert die Membran senkrecht zur Strömungsrichtung, während die restlichen Komponenten zurückgehalten werden. Durch die hohen Überströmungsgeschwindigkeiten entstehen Turbulenzen über der Membranoberfläche, die den Aufbau einer Deckschicht fast vollständig verhindern. Der Rückstand, als Retentat oder Konzentrat bezeichnet, wird zur weiteren Aufkonzentrierung mehrfach im Kreislauf über die Membran geführt. Diese Betriebsweise ermöglicht wesentlich längere Standzeiten, bei denen auf Rückspülung weitgehend verzichtet werden kann.

3.4.3 Membrantypen und -module

Technische Membranen sind dünne Schichten aus anorganischen Materialien oder aus organischen Polymeren, die mitunter auf einer porösen Stützschrift aufgetragen sein können.

Organische Polymermembranen sind die heute in der Technik am weitesten verbreiteten Membrantypen. Für ihre Herstellung steht eine Vielzahl von

Polymeren bzw. Polymermischungen zur Verfügung. Zu den am weitesten verbreiteten organischen Membranmaterialien gehören modifizierte Naturstoffe wie Cellulosederivate sowie synthetische Polymere wie Polysulfone, Polyether, Polyethersulfone, Polyamide oder Polysiloxane. Jedes membranbildende Polymer weist spezifische makroskopische und mikroskopische Eigenschaften auf. Diese bestehen zum einen aus dessen chemischer, mechanischer und thermischer Belastbarkeit, zum anderen aus der Permeabilität bestimmter Komponenten durch die Membran [43]. Eine Variation der Porengröße und des daraus resultierenden „Cut-Off“ lässt sich durch Zugabe unterschiedlich großer Initiator Mengen bei der Polymerisation steuern [44]. In Mikro- und Ultrafiltrationsprozessen werden vorrangig organische Porenmembranen eingesetzt, während man für Membranen zur Nanofiltration und Umkehrosmose auf nicht-poröse, dichte Polymerisationsprodukte zurückgreift. Diese gewährleisten bessere Rückhalte bei der Abtrennung von niedermolekularen Komponenten [45].

Neben den Polymermembranen haben sich in den vergangenen Jahren auch anorganische Materialien bei der Membranherstellung etabliert. Die aktive Deckschicht besteht hier vorwiegend aus Aluminium-, Zirkonium- oder Titanoxid auf einer Stützschiicht aus Aluminiumoxid. Metalloxide als Membranwerkstoff haben gegenüber organischen Materialien den Vorteil besserer thermischer Beständigkeit, besserer Rückspülbarkeit, langsamerer Alterungsprozesse und somit längerer Standzeiten. Nachteilig wirken sich jedoch die spröden Materialeigenschaften und die deutlich höheren Herstellungskosten aus [46, 47].

Für technische Anwendungen sind Membranen in speziell vorgefertigten Anordnungen, den so genannten Modulen, erhältlich. Ziel der Modulkonstruktion ist es, eine möglichst große Membranoberfläche in einer möglichst kompakten Bauweise zu realisieren. Je nach Beschaffenheit der Zulaufflüssigkeit und des angestrebten Durchsatzes stehen unterschiedliche Typen von Membranmodulen zur Verfügung. Zu den industriell am häufigsten verwendeten Modultypen zählen Platten-, Rohr-, Hohlfaser- und Spiralwickelmodule (Abbildung 13).

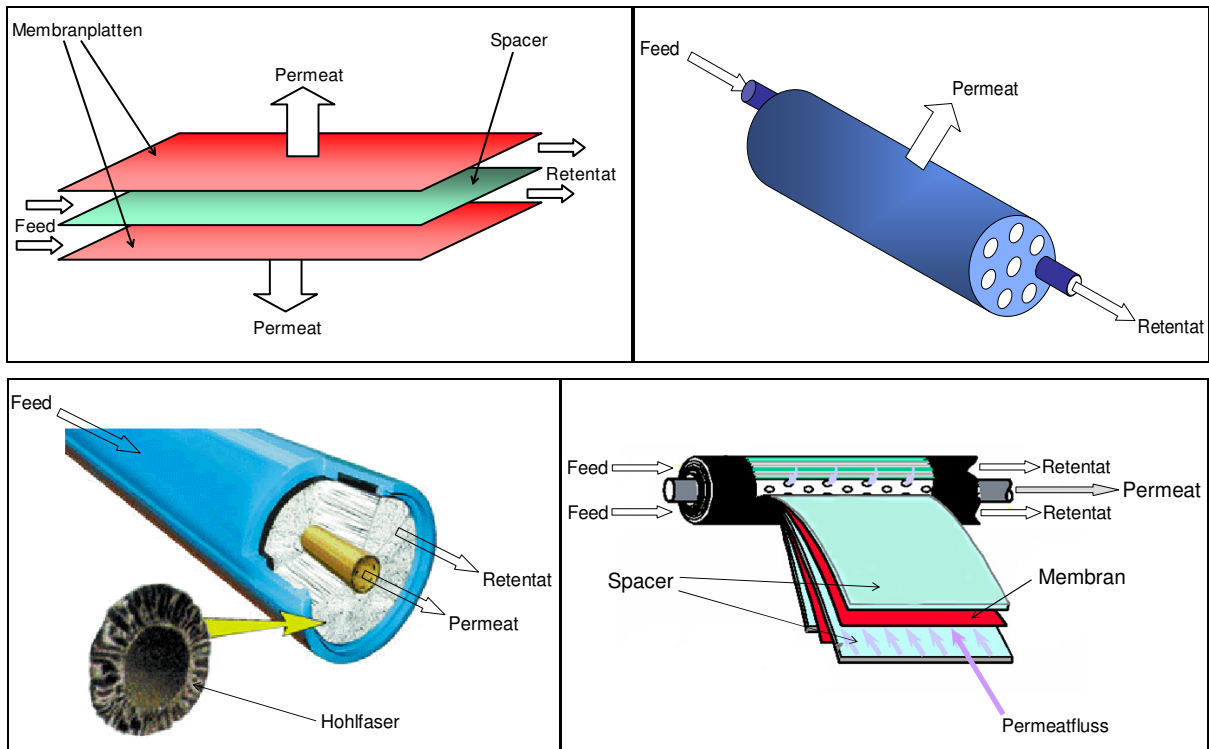


Abbildung 13: Aufbau und Funktionsweise gängiger Membranmodule: Plattenmodul (o. l.), Rohrmodul (o. r.), Hohlfasermodul (u. l.) und Spiralwickelmodul (u. r.).

Platten- und Rohrmodule sind sowohl mit organischen als auch mit anorganischen Membranen bestückbar. Sie zeichnen sich durch ihre offene Bauweise aus, die es erlaubt, Membranflächen einzeln auszutauschen. Entnommene Membranen können so analysiert und auf ihre Eignung für den entsprechenden Filtrationsprozess hin überprüft werden. Die Raumausbeute der Membranoberflächen ist jedoch eher gering im Verhältnis zu Hohlfaser-, oder Spiralwickelmodulen. Hohlfasermodule bieten die höchste Raumausbeute. Aufgrund der engen Strömungsquerschnitte der einzelnen Polymerröhrchen sind aber hierbei auch die Ansprüche an das zu filtrierende Medium am größten. Module in der Spiralwickelbauweise sind relativ preisgünstig auch in großen Dimensionen erhältlich. Sie bieten große Membranoberflächen in kompakter Bauweise und gehören daher zu den bevorzugten Modultypen für industrielle Anwendungen mit hohen Durchsätzen [48].

3.4.4 Kenngrößen von Membranen

Die Leistungsfähigkeit von Membranmodulen wird anhand verschiedener Kenngrößen beurteilt. Wichtige Kenngrößen, die im Rahmen dieser Arbeit behandelt werden, sind:

- das Rückhaltevermögen $R_i = \frac{c_{i,Feed} - c_{i,Permeat}}{c_{i,Feed}} = 1 - \frac{c_{i,Feed}}{c_{i,Permeat}}$

Das Rückhaltevermögen R_i beschreibt das Verhältnis der Konzentrationen einer Schlüsselkomponente i im Feed $c_{Feed,i}$ und im Permeat $c_{Permeat,i}$. Es ist abhängig von der Größenverteilung der abzutrennenden Komponenten und von der Trennschärfe der Membran.

- der Transmembrandruck $\Delta p = \frac{p_{Feed} + p_{Retentat}}{2} - p_{Permeat}$

Der Transmembrandruck Δp definiert die Druckdifferenz zwischen beiden Membranseiten.

- die Permeabilität $K_p = \frac{\dot{V}_{Permeat}}{\Delta p}$

Die Permeabilität K_p einer Membran beschreibt das Verhältnis aus Permeatfluss $\dot{V}_{Permeat}$ und Transmembrandruck Δp .

- der Filtratfluss $J = \frac{\dot{V}_{Permeat}}{A}$

Der Filtratfluss ist der Filtratvolumenstrom \dot{V} bezogen auf die zur Aufbereitung zur Verfügung stehende Membranfläche A .

3.4.5 Druckbetriebene Membranverfahren zur Abtrennung von Metallionen aus Lösungen

Mikro- und Ultrafiltrationsverfahren nutzt man vorwiegend zur Abtrennung suspensierter Partikel, makromolekularer organischer Strukturen wie zum Beispiel Bakterien oder Harze oder zur Abtrennung von Ölen und Fetten aus Emulsionen

(vgl. Abbildung 10). Eine Abtrennung von Ionen ist aufgrund der relativ großen Membranporen nicht unmittelbar möglich.

3.4.5.1 Umkehrosmose

Verhindert eine semipermeable Membran den Ausgleich von Konzentrationsdifferenzen gelöster Stoffe durch Ionenwanderung, so bewirkt das Phänomen der Osmose, dass so lange Lösungsmittel durch die Membran fließt, bis ein Konzentrationsausgleich, das so genannte osmotische Gleichgewicht, eingestellt ist. Dabei wird ein hydrostatischer oder osmotischer Druck aufgebaut. Zur Umkehrung der Osmose muss folglich ein Druck am System angelegt werden, der über dem osmotischen Druck liegt. Die im Filtrationsbetrieb erforderlichen Druckdifferenzen liegen um ein Vielfaches höher als die der Mikro-, Ultra- oder Nanofiltration. Das Verfahren erlaubt, als das leistungsfähigste aller Membranverfahren, eine Aufkonzentrierung und Abtrennung sämtlicher sich in Lösung befindender Ionen, aber auch gleichzeitig aller größeren Komponenten, die sich in der zu behandelnden Flüssigkeit befinden. Eine selektive Abtrennung von einzelnen Komponenten ist jedoch nicht möglich. Die Umkehrosmose findet ihre Hauptanwendung in der Entsalzung von Meerwasser zur Trinkwassergewinnung [49 - 52].

3.4.5.2 Nanofiltration

Wie auch bei der Umkehrosmose verwendet man bei der Nanofiltration vorwiegend nicht-poröse Membranmaterialien. Der Cut-Off der Nanofiltration beginnt bei etwa 200 - 300 g/mol [53] und liegt damit zwischen dem der Ultrafiltration und dem der Umkehrosmose. Ungeladene Moleküle werden so, entsprechend anderer druckbetriebener Membranverfahren, nach ihrer Größe getrennt.

Eine Besonderheit der Nanofiltration ist, dass neben der Größentrennung auch ionenselektive Trennvorgänge stattfinden. Die Ionenselektivität basiert auf elektrostatischen Wechselwirkungen negativ geladener Gruppen auf der Oberfläche der Membran bzw. in deren Poren mit den sich in Lösung befindenden Ionen. Die Ladungsträger der Membranen sind dabei entweder schon im Basispolymer enthalten, werden durch Aufpolymerisation von geladenen Monomeren auf das Basispolymer erzeugt oder entstehen durch Zusatz geladener Polymere, die am Membranmaterial adsorbieren [53, 54]. Die geladenen Oberflächen der Nanofiltrationsmembranen hindern so durch elektrostatische Abstoßung mehrwertige

Ionen deutlich stärker an der Permeation als einwertige [55]. Außerdem werden durch Anlagerung von Gegenionen an die Ladungsträger der Membran auch Ionen mit umgekehrtem Vorzeichen an der Permeation gehindert. Dieser Prozess verläuft ebenfalls selektiv nach der Wertigkeit der entsprechenden Ionen. So wird in der Literatur beschrieben, dass in verdünnten Salzlösungen einwertige Kationen und Anionen stärker zurückgehalten werden als mehrwertige, wohingegen sich der Rückhalt in Lösungen mit hohen Salzkonzentrationen deutlich zugunsten mehrwertiger Ionen verschiebt [56, 57].

Die Nanofiltration eignet sich somit zur partiellen Abtrennung von mehrwertigen Metallionen aus wässrigen Lösungen mit hohen Salzkonzentrationen. Eine industrielle Testanwendung findet dieses Verfahren derzeit bei der Behandlung von schwermetallhaltigen Spüllösungen in der Automobilindustrie. Nach Vorkonzentration der Schwermetallionen durch selektive Ionentauscher können mit dem von der Firma Henkel entwickelten „IonGard-Verfahren“ [58] über Nanofiltrationen Lösungen erhalten werden, deren Schwermetallkonzentrationen hoch genug sind, um sie wieder in die entsprechenden Prozesse einzuspeisen [33, 59].

4 Polymergestützte Ultrafiltration

4.1 Grundlagen

Membranprozesse spielen heute aufgrund ihrer niedrigen Betriebskosten, ihrer technischen Variationsmöglichkeiten und der hohen Reinigungseffizienz eine wichtige Rolle bei der Behandlung von wässrigen Lösungen. Außerdem ermöglicht der Einsatz immer besserer Werkstoffe die Herstellung resistenter und leistungsfähiger Membranen mit konstanter Trennleistung über einen weiten pH- und Temperaturbereich [60]. Durch diese Verbesserungen der Membraneigenschaften konnte das Anwendungsspektrum der Membranfiltration um eine weitere, sehr effektive Technologie, die erstmals 1980 von Geckeler beschriebene polymergestützte Ultrafiltration („polymer-assisted ultrafiltration“, PAUF), erweitert werden [61]. Weitere Bezeichnungen für dieses Verfahren sind „polymer-supported ultrafiltration“ [62], „polyelektrolyte enhanced ultrafiltration“ [63], „liquid-phase polymer-based retention“ [64], „polymer-based colloid enhanced ultrafiltration“ [65], „complexation formation and ultrafiltration“ [66] oder „Polymerfiltration“ [67]. Dieses Verfahren erlaubt eine selektive Abtrennung von Schwermetallionen unter Verwendung von Ultrafiltrationsmembranen.

Die Abtrennung der Metallionen erfolgt dabei durch Filtration unter Zusatz wasserlöslicher Polymere, die die Fähigkeit besitzen, Metallionen reversibel zu binden. Die entsprechenden Metallionen wechselwirken mit den gelösten Polymeren in Form von koordinativen oder ionischen Bindungen [68]. Die auf diese Weise an Polymere gebundenen Metallionen können aufgrund der Größen der resultierenden Polymer-Metall-Verbindungen durch Filtrationsprozesse von freien Ionen abgetrennt werden. Die Molekulargewichte der zur PAUF verwendeten Polymere bewegen sich üblicherweise im Rahmen zwischen einem und 1 000 kD. Die Polymere und die gebildeten Polymer-Metall-Verbindungen unterscheiden sich damit in ihrer Größe erheblich von freien Ionen. Dies ermöglicht den Einsatz von Ultrafiltrationsmembranen, die aufgrund der im Vergleich zu Nanofiltrations- und Umkehrosomemembranen größeren Membranporen höhere Permeatflüsse bei gleichzeitig niedrigeren Betriebsdrücken ermöglichen.

Gegenüber anderen druckbetriebenen Membranverfahren mit der Möglichkeit zur Abtrennung von Metallionen aus Lösungen zeichnet sich die PAUF

darüber hinaus durch die Möglichkeit einer selektiven Anreicherung und Abtrennung ausgesuchter Metallionen aus. Während die Umkehrosmose ausschließlich nach Größe und die Nanofiltration nach Größe und Ladung trennt (vgl. Kapitel 3.4.4), wird bei der PAUF die Trennung durch Filtration mit mindestens einer vorgeschalteten chemischen Reaktion gekoppelt, die auf ionischen oder komplexometrischen Bindungen beruht.

Ionische Bindungen zwischen gelösten Polymeren, die dann als Polyelektrolyte wirken, sind in ihrer Selektivität bezüglich einzelner Metallionen eingeschränkt. Da die ionische Bindung auf elektrostatischen Anziehungskräften entgegengesetzter Ladungen beruht, ist eine selektive Anreicherung von Ionen gleicher Ladung nicht möglich. Durch PAUFs unter Verwendung anionischer Polyelektrolyte wie zum Beispiel Poly(vinylbenzosulfonate) ist eine Abtrennung divalenter Schwermetallkationen von monovalenten Ionen wie denen der Alkalimetalle möglich [69, 70], eine selektive Aufbereitung von Lösungen unterschiedlicher Schwermetallkationen, die zumeist zweiwertig vorliegen, jedoch nicht. Wasserlösliche Polyelektrolyte können daher bezüglich ihrer Selektivität mit festen Ionenaustausch-Harzen verglichen werden. Die Reaktionskinetik verläuft jedoch wesentlich schneller, da die Reaktion innerhalb einer Phase stattfindet und daher kein hemmender Phasenübergang von flüssig zu fest vollzogen werden muss.

Deutlich selektiver als die Bindung von Metallkationen durch ionische Wechselwirkungen ist deren Komplexbildung. Die koordinative Bindung zwischen den Polymeren, die dann als Polychelatogene wirken, und den entsprechenden Metallionen kann grundsätzlich mit Hilfe der Koordinationstheorie niedermolekularer Chelatbildner auf Basis einer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung beschrieben werden [12]. Es werden nur die Ionen komplexiert, die unter den gewählten Bedingungen stabile Komplexe bilden, während andere Metallionen frei in Lösung bleiben. Wie in Abbildung 14 veranschaulicht, können somit in einem ersten Schritt durch Filtration spezifische Polymer-Metall-Komplexe von ungebundenen Metallionen abgetrennt werden.

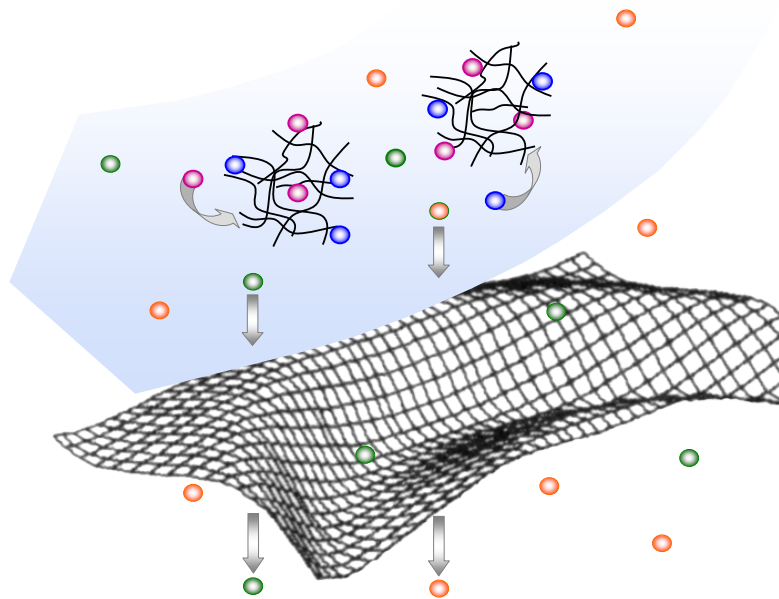


Abbildung 14: Selektive Koordination von Metallionen im Rahmen einer polymergestützten Ultrafiltration.

Die Komplexe der in der Polymerlösung angereicherten Metallionen werden anschließend aufgebrochen, und die freigesetzten Ionen können durch einen weiteren Ultrafiltrationsschritt von den Polychelatogenmolekülen abgetrennt werden (Abbildung 15).

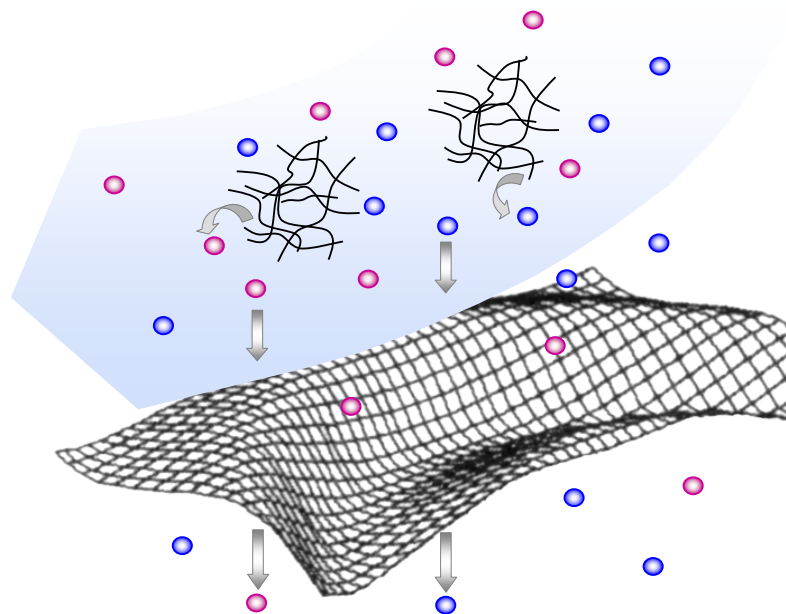


Abbildung 15: Rückgewinnung angereicherter Metallionen durch Dekomplexierung und Ultrafiltration.

Die Metallrückgewinnung und damit gleichzeitig die Regeneration des Polymers kann dabei durch Protolyse, Elektrolyse oder Umkomplexierung herbeigeführt werden [71]. Eine Umkomplexierung mit starken Komplexbildnern wie zum Beispiel EDTA verläuft unter für das Polymer schonenden Bedingungen. Die Metallrückgewinnung aus den resultierenden Komplexen gestaltet sich jedoch schwierig [72]. Bei der Elektrolyse fallen die Metalle elementar in sehr reiner Form an. Da das Verfahren aber sehr aufwendig ist, ist dessen potentieller Einsatzbereich in industrieller Hinsicht eingeschränkt. Die Protolyse kommt grundsätzlich bei allen Polymeren in Frage, die nicht im stark Sauren Metallkomplexe ausbilden. Zur Metallrückgewinnung wird der pH-Wert der Komplexlösung durch Säurezugabe abgesenkt. Die Donorgruppen der Polymerliganden werden protoniert und können als Folge keine koordinative Bindung zu Metallkationen mehr ausbilden. Die regenerierten Polychelatogene können anschließend durch Anheben des pH-Werts erneut mit Metallionen beladen werden. Aufgrund der einfachen Prozessführung, der direkten Metallionenrückgewinnung und der guten Kapazitätserhaltung der polymeren Chelatogene [72] ist die Protolyse als Regenerationsmethode im Rahmen der PAUF die mit Abstand am häufigsten angewandte Methode.

4.2 Polychelatogenkomplexe

Die Form der entstehenden Metallkomplexe hängt einerseits von der Elektronenkonfiguration des Metallions und andererseits von der Beschaffenheit des Donorliganden ab. Darüber hinaus können die dreidimensionale Polymerstruktur, das Verhältnis von Liganden zu Metallionen und der pH-Wert der Lösung zu unterschiedlichen Komplexstrukturen führen. Während Komplexierungsreaktionen in verdünnten Lösungen linearer oder nieder verzweigter Polychelatogene einstufig ablaufen [73], kann es in konzentrierten Lösungen und bei hyperverzweigten Polymeren zu einer Änderung der Komplexstruktur und der Koordinationszahl am Metallion in Abhängigkeit vom Verhältnis Polymer zu Metallion kommen [74, 75]. Prinzipiell können dabei die Liganden von nur einem oder von mehreren Polymermolekülen herrühren. Eine Bindungsbeteiligung von mehr als zwei Polymermolekülen ist aus sterischen Gründen als eher unwahrscheinlich einzustufen. Selbst die Koordination von Metallionen an ein monofunktionelles Polymer muss nicht einheitlich verlaufen, sodass immer verschiedenste Koordinationsstrukturen gebildet werden können. Aus diesem Grund ist es bis heute

nicht möglich, einen exakten Reaktionsverlauf detailliert vorherzusagen. Bei Anwendungen mit Makromolekülen mit mehreren unterschiedlichen funktionellen Gruppen oder Polymermischungen ist man daher auf empirische Beobachtungen angewiesen [76, 77]. Je nach Anforderung kann aus einer Vielzahl von Polymeren und Copolymeren mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen gewählt werden. Die Molekülgrößen der Polychelatogene können durch entsprechende Reaktionsführungen während der Polymerisation bzw. durch anschließende Quervernetzung auf die technischen Gegebenheiten zugeschnitten werden.

4.2.1 Polychelatogenkomplexe mit N- und O-haltigen Liganden

Synthetische Polymere und derivatisierte Biopolymere, die Metallionen über Stickstoff- und/oder Sauerstoffatome komplexieren, sind die bislang am häufigsten untersuchten Klassen wasserlöslicher Polychelatogene. Carboxylat-, Carboxylamid- und Amin-Gruppen lassen sich leicht in organische Polymere einführen und bilden im alkalischen bis schwach sauren Milieu unterschiedlich stabile Metallkomplexe. Abbildung 16 veranschaulicht den prinzipiellen Aufbau der entsprechenden Komplexzentren bei vierfacher Koordination der Metallionen.

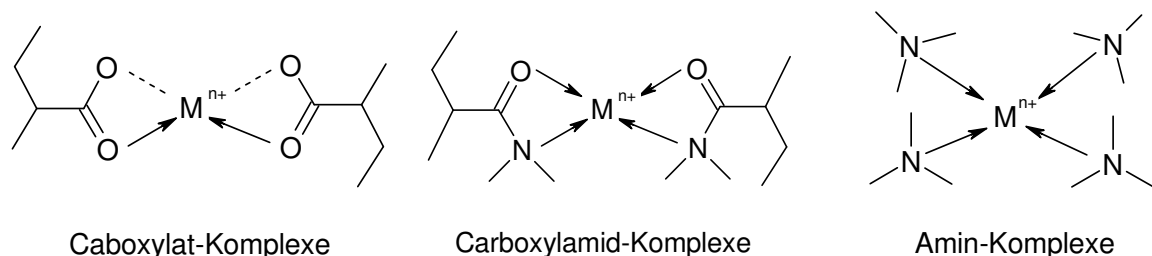


Abbildung 16: Prinzipieller Aufbau von Metallkomplexen mit Carboxy-, Carboxylamin- und Amin-Gruppen.

Die dargestellten Komplexe sind dabei lediglich als Überblick zu verstehen, bei dem weder die tatsächlichen Koordinationszahlen noch die Komplexgeometrien im Einzelfall berücksichtigt sind.

Die funktionellen Gruppen liegen im stark Sauren protoniert vor und bilden unter diesen Bedingungen keine Metallkomplexe. Die Regeneration kann daher durch Protolyse erzielt werden. In den vergangenen Jahren wurden zahlreiche Polymere mit Carboxylat-, Carboxylamid- und Aminfunktionalitäten synthetisiert und

bezüglich ihres pH-abhängigen Bindungsvermögens mit verschiedenen Metallkationen untersucht (Tabelle 2).

Polymere (aktive Gruppen)	Untersuchte Ionen	Literatur
Carboxylat-gruppen:		
Poly(acrylsäure)	Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+}	[78 - 81]
Poly(methacrylsäure)	Ag^+ , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+}	[82, 83]
Alginsäure	Ca^{2+} , Mg^{2+}	[84]
Carboxylamid-gruppen:		
Poly(acrylamid)	Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}	[85]
Poly(N-acetyl)ethylenimin	Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}	[86]
Poly[(N-hydroxyethyl)ethylenimin-co-(N-acetyl)ethylenimin]	Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}	[87, 88]
Poly(N-methyl-N'-methacryloylpiperazin-co- α -amionoacrylsäure)	Ag^+ , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+}	[89]
Poly(N,N-dimethylacrylamid-co-N-vinylpyrrolidon)	Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+}	[90]
Amin-Gruppen:		
Poly(ethylenimin)	Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Sr^{2+} , Cu^{2+}	[87, 88, 91, 92, 93]
Poly(N-hydroxyethyl)ethylenimin	Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} ,	[88, 91, 94]
Poly(vinylamin)	Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ru^{2+}	[96, 97, 98]
Poly(allylamin)	Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	[99, 100]
Chitosan	Cu^{2+}	[101]
Carboxylat- und Carboxylamid-gruppen:		
Poly(arylamid-co-acrylsäure)	Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}	[85, 102, 103]
Poly(α -acetylaminoacrylsäure)	Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Cr^{3+}	[104]
Carboxylat- und Amin-Gruppen:		
Poly[3-(dimethylamino)propylacrylat]	Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cr^{3+}	[105]

Carboxylamid- und Amin-Gruppen:

Polyamidoamin Dendrimere	Cu^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+} , Hg^{2+}	[106, 107]
Poly(N-methyl-N'-methacryloylpiperazin)	Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Cr^{3+}	[108]
Poly[acrylamid-co-1-(2-hydroxyethyl)aziridin]	Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+}	[91]

Carboxylat-, Carboxylamid- und Amin-Gruppen

Poly(N-methyl-N'-methacryloylpiperazin-co- α -aminoacrylsäure)	Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Cr^{3+}	[109]
---	---	-------

Tabelle 2: Auswahl an metallkomplexierenden Polymeren mit Carboxylat-, Carboxylamid- und Aminfunktionalität.

Ebenso konnten auch Phosphonat- [110] und Glycinat-Gruppen [111] in Polymerstrukturen eingeführt werden, die ebenfalls pH-abhängig Komplexe über Sauerstoff- und Stickstoffatome bilden.

Die Bindungsselektivitäten und das Rückhaltevermögen einzelner Metallionen durch die angeführten Polychelatogene unterscheiden sich zum Teil erheblich voneinander. Übergreifend lässt sich jedoch festhalten, dass die Kationen der Alkalimetalle nahezu nicht und die der Erdalkalimetalle nur vereinzelt und deutlich schwächer gebunden werden als die der Übergangsmetalle.

4.2.2 Polychelatogenkomplexe mit S-haltigen Liganden

Grundsätzlich kommen neben Stickstoff und Sauerstoff auch andere Donoratome wie Phosphor oder Arsen in Frage [12]. Diese spielen aber im Rahmen der PAUF bislang keine Rolle. Sehr interessante Ergebnisse konnten aber durch die Einführung von Benzoylthioharnstoff-Gruppen (Abbildung 17) in Polymeren erzielt werden.

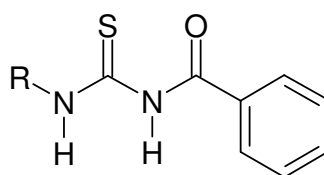


Abbildung 17: Allgemeine Struktur einer Benzoylthioharnstoffgruppe.

Die Koordination der Metallionen erfolgt hierbei über die Sauerstoff- und Schwefelatome des Liganden [112]. Während neben Alkali- und Erdalkalimetallen auch dreiwertige Metallionen wie Fe(III) und Al(III) ungebunden bleiben [113], bilden Benzoylthioharnstoffe mit vielen zweiwertigen Schwermetallen wie Cu(II), Ni(II), Zn(II) oder Pb(II) sehr stabile Komplexe, die auch in Gegenwart von potentiellen Konkurrenzkomplexbildnern wie Ammoniak, Triethanolamin oder Weinsäure bestehen bleiben [114]. Durch Einführung von Benzoylthioharnstoff-Gruppen in Polymere wie zum Beispiel Polyamidoamin-Dendrimere, Polyyoxazoline oder Polyethylenglycole [115] ist es möglich, Makromoleküle mit sehr hohen Bindungsselektivitäten zu synthetisieren und für die PAUF nutzbar zu machen.

4.3 Hyperverzweigtes Polyethylenimin (HBPEI) zur Behandlung schwermetallhaltiger Abwässer

In den vergangenen Jahren wurden zahlreiche Polychelatogene synthetisiert, deren grundsätzliche Eignung zur selektiven Abtrennung von Schwermetallionen aus wässrigen Lösungen in Laborexperimenten bestätigt werden konnte. Jedoch eignen sich nicht alle Systeme zur Behandlung realer Abwasserströme in industriellen Dimensionen. Neben einer hinreichenden Ionenselektivität sind für einen technischen Einsatz auch Faktoren wie der Preis bzw. der Synthesaufwand der Polychelatogene, die Viskosität ihrer Lösungen, ihre Resistenz gegenüber mechanischen Belastungen in technischen Anlagen, die Beladungskapazitäten bezüglich der relevanten Ionen und nicht zuletzt auch die Wasserlöslichkeit der Polymere und der gebildeten Polychelatogenkomplexe bei hohen Konzentrationen im gesamten erforderlichen pH-Bereich entscheidend.

4.3.1 Darstellung und kommerzielle Anwendung von Polyethylenimin

Hyperverzweigtes Polyethylenimin (HBPEI) ist hinsichtlich dieser Kriterien sehr vielversprechend. Es wird durch kationische Polymerisation von Ethylenimin [116, 117] dargestellt (Abbildung 18).

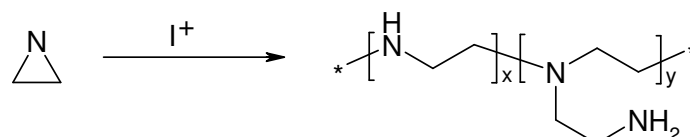


Abbildung 18: HBPEI-Synthese durch kationische Polymerisation von Ethylenimin.

Als Produkt erhält man ein hyperverzweigtes Polymer sphärischer Gestalt mit primären, sekundären und tertiären Amingruppen [93]. Der Anteil von primären zu sekundären zu tertiären Gruppen variiert dabei im Bereich von 1:2:1 bis hin zu 1:1:1 [118]. HBPEI ist in gewichtsmittleren Molmassen von wenigen hundert bis zu einigen Millionen Dalton erhältlich, wobei die Produkte höherer Molmassen durch Quervernetzung niedermolekularerer Fraktionen hergestellt werden [119]. Aufgrund der hohen Ladungsdichte der Polymermoleküle durch die protonierten Amingruppen sind sie sehr gut wasserlöslich und adsorbieren stark an negativ geladenen Oberflächen wie Cellulose, Polyester, Polyolefinen, Polyamiden und Metallen. Sie werden daher unter anderem zur Verbesserung der Haftung zwischen unterschiedlichen Materialien eingesetzt [120]. Großtechnisch stellt die Firma BASF HBPEIs in einem weiten Molmassenbereich her und vertreibt sie kommerziell unter dem Namen Lupasol.

Die Polymerisation von Ethylenimin führt ausschließlich zu hyperverzweigten Strukturen. Lineares Polyethylenimin (LPEI) kann daher nur über eine Schutzgruppe an der Aminfunktion während der Polymerisation dargestellt werden. Man erhält es durch kationische Polymerisation von zyklischen Iminoethern und anschließende basische Hydrolyse [121, 122] (Abbildung 19).

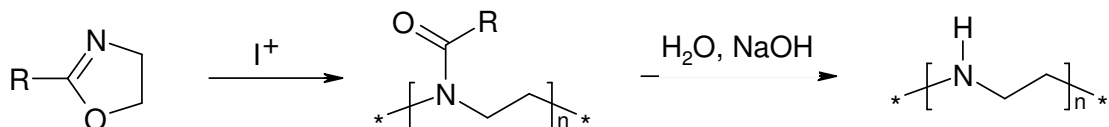


Abbildung 19: Lineares PEI durch kationische Polymerisation von zyklischen Iminoethern.

Während HBPEI primäre, sekundäre und tertiäre Amingruppen beinhaltet, kommen im LPEI, abgesehen von der jeweils ersten und letzten Gruppe im Molekül, ausschließlich sekundäre Amingruppen und damit nur eine Sorte komplexaktiver Liganden vor. Im Vergleich zu HBPEI ist LPEI jedoch wesentlich schlechter wasserlöslich, höher viskos und deutlich teurer. Es eignet sich daher nicht zur PAUF in industriellen Dimensionen. LPEI findet aber aufgrund seiner ebenfalls hohen Ladungsdichte Anwendung, zum Beispiel als polymerer Trägerstoff in biochemischen Gentransferprozessen [123, 124].

Ein lineares Polymer mit ausschließlich primären Aminsubstituenten ist Polyvinylamin (PVAm). Es wird großtechnisch ebenfalls von der Firma BASF durch

radikalische Polymerisation aus Vinylformamid und anschließende Hydrolyse hergestellt (Abbildung 20). Es ist sehr gut wasserlöslich und in gewichtsmittleren Molmassen von acht bis 30 000 kD kommerziell erhältlich [125].

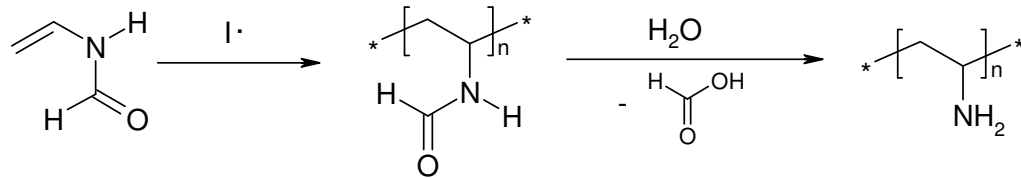


Abbildung 20: Polyvinylamin aus radikalische Polymerisation von Vinylformamid.

Technische Anwendungen findet PVAm vor allem in der Papierindustrie [126]. Bei der Papierherstellung erzielt man durch die hohe Ladungsdichte des protonierten Polymers eine Haftverbesserung von Farbe und Fixierung. PVAm wird aber auch zur Oberflächenmodifizierung mit dem Ziel einer Hydrophilierung oder zum Korrosionsschutz [127] eingesetzt. Ein weiteres Anwendungsgebiet liegt in der Abwasserbehandlung, wo PVAm aufgrund seiner hohen Neigung zur Adsorption und Knäuelbildung als Flockungsmittel Verwendung findet [128]. Ebendiese Neigung stellt jedoch einen Einsatz von PVAm zur PAUF industrieller Abwässer in Frage, da Ausflockungen einerseits die Beladungskapazität des Polychelatogens vermindern und andererseits die Membran verblocken und so die Permeabilität absenken.

4.3.2 PEI-Metall-Komplexe

Grundsätzlich können Polyethylenimine mit Übergangsmetallen in positiver Oxidationsstufe Aminkomplexe gemäß der Ligandenfeld- bzw. der Molekülorbitaltheorie bilden [12]. Die Stickstoffatome des Polymers übertragen dabei als Ligatoren Elektronendichte ihres freien Elektronenpaares auf unbesetzte Orbitale der Metallionen. Abhängig vom pH-Wert der Polymerlösung liegen die Amingruppen in protonierter oder in deprotonierter Form vor (Abbildung 21).

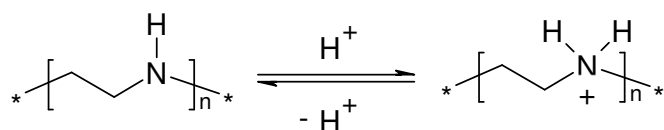


Abbildung 21: pH-abhängiges Gleichgewicht der Amingruppen im PEI.

Der Protolysegrad des Polymers hängt dabei vom pH-Wert der Lösung, aber auch maßgeblich von der Struktur des Polyelektrolyten ab. So haben konduktometrische Untersuchungen gezeigt, dass lineare Polymere mit ausschließlich primären und sekundären Amingruppen wie LPEI und PVAm bereits unter neutralen Bedingungen vollständig protoniert sind, während ein Großteil der tertiären Amingruppen in hyperverzweigten Polyelektrolyten wie HBPEI noch bei pH 2 deprotoniert vorliegen [129]. Dieses Phänomen konnte durch theoretische Betrachtungen nach dem Ising-Modell [130] erklärt werden, wonach die Protonierung einer ionisierungsfähigen Gruppe innerhalb eines Polyelektrolyten abhängig von der Anzahl bereits protonierter Gruppen in direkter Nachbarschaft ist. Da die Anzahl der direkten Nachbargruppen bei tertiären Amingruppen am höchsten ist, ist nach dem Ising-Modell die Wahrscheinlichkeit der Protonierung dort am niedrigsten [131].

Sind in einer PEI-Lösung komplexierungsfähige Metallionen anwesend, so treten diese in Konkurrenz zu freien und zu bereits an Amingruppen gebundenen Protonen (Abbildung 22).

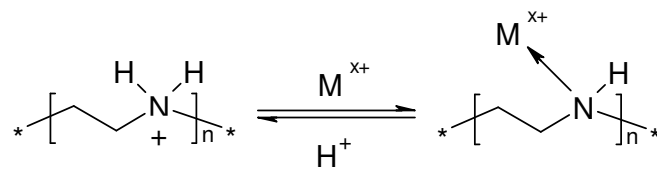


Abbildung 22: Gleichgewicht zwischen Metallkomplexen und protonierten Amingruppen.

Auf welcher Seite das Gleichgewicht im Einzelfall liegt, hängt sowohl von der Konzentration freier Protonen, also dem pH-Wert der Lösung, als auch von der Stabilität des PEI-Metallkomplexes ab. Die Komplexstabilitäten für die unterschiedlichen Metallionen lassen sich im Wesentlichen aus der Irving-Williams-Reihe [12] ableiten. Demnach bildet Cu(II) sehr stabile Aminkomplexe, während Mn(II)-Komplexe verhältnismäßig instabil sind. Exakte Vorhersagen können so jedoch nicht getroffen werden, da die Komplexgeometrien und damit die Chelateffekte aufgrund sterischer Hinderungen durch die makromolekulare Ligandstruktur beeinflusst werden können. Kupfer(II)ionen bilden mit PEI zum Beispiel ausschließlich vierfachkoordinierte Komplexe [132] und verhalten sich hinsichtlich des Koordinationsverhaltes wie niedermolekulare Amine. Dagegen ist die Koordinationszahl von Ni(II)-PEI-Komplexen vom Molverhältnis Nickel zu Polymer abhängig und kann Werte zwischen 4 und 6 annehmen [133].

5 Auswahl sowie Struktur und Molmassenverteilung eines geeigneten Polymers zur PAUF im großtechnischen Maßstab

5.1 Auswahl des Polymers

Das Ziel der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen ist es, ein Verfahren auf Basis der PAUF zu entwickeln und dessen Eignung zur Behandlung realer Abwässer in industriellen Dimensionen nachzuweisen. Wie im vorangegangenen Kapitel erläutert, ist hyperverzweigtes Polyethylenimin in chemischer, technischer und wirtschaftlicher Hinsicht ein äußerst vielversprechendes Produkt.

Neben der Auswahl des Polymers an sich sind auch dessen mittlere Molmasse und dessen Polydispersität von zentraler Bedeutung. Wählt man ein Polymerisationsprodukt mit niedriger mittlerer Molmasse, so ist man im Filtrationsprozess auf Membranen mit entsprechend kleinen Porendurchmessern angewiesen. Kleinere Membranporen erfordern bei gleichem Permeatfluss höhere Transmembrandrücke. Der dafür nötige Mehrbedarf an Energie und die bei steigenden Drücken zunehmende Neigung zum Membranfouling wirken sich negativ auf die Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses aus. Auf der anderen Seite neigen Polymere mit hohen mittleren Molmassen in konzentrierten Salzlösungen mehrwertiger Ionen zu intermolekularen Verbrückungen und damit letztlich zur Präzipitation. Dies führt zur Herabsetzung der Beladungskapazität, zu langsameren Reaktionskinetiken und zur Verblockung der Membranporen. Unabhängig von der mittleren Molmasse wären monodisperse Polymere im PAUF-Prozess theoretisch zu bevorzugen, da man dann auf eine Vorfiltration zur Abtrennung niedermolekularer, permeationsfähiger Polymerfraktionen verzichten könnte. Synthetische Produkte unterliegen jedoch immer einer gewissen Größenverteilung. Um den notwendigen Vorfiltrationsaufwand möglichst zu minimieren, ist daher bei der Polymerauswahl auf eine möglichst kleine Polydispersität zu achten.

Sämtliche in dieser Arbeit durchgeführten Labor- und Pilotversuche zur PAUF wurden unter Verwendung von hyperverzweigtem Polyethylenimin der Firma BASF durchgeführt, welches unter dem Handelsnamen Lupasol HF[®] als 50%-ige

wässrige Lösung vertrieben wird. Die gewichtsmittlere Molmasse dieses Produkts beträgt laut Hersteller ca. 25 kD [61].

5.2 Ermittlung der fraktionellen Zusammensetzung von Lupasol HF

5.2.1 Wahl einer geeigneten Methode

Die Molmasse eines Makromoleküls ist wie auch die Molmasse niedermolekularer Stoffe durch die Summe der relativen Atommassen aller Atome im Molekül gegeben. Da aber bei synthetischen Polymeren die einzelnen Makromoleküle aufgrund der Polymerbildungsreaktionen unterschiedlich groß sind, muss die jeweilige Molmassenverteilung experimentell bestimmt werden. Hierfür ist eine Vielzahl von Methoden bekannt, die als Ergebnis eine oder mehrere mittlere Molmassen liefern. Die bedeutendsten mittleren Molmassen, die zahlenmittlere, die gewichtsmittlere und die zentrifugenmittlere Molmasse, sind wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} \text{Zahlenmittel:} \quad \bar{M}_n &= \frac{\sum n_i \cdot M_i}{\sum n_i} \\ \text{Gewichtsmittel:} \quad \bar{M}_w &= \frac{\sum n_i \cdot M_i^2}{\sum n_i \cdot M_i} \\ \text{Zentrifugenmittel:} \quad \bar{M}_z &= \frac{\sum n_i \cdot M_i^3}{\sum n_i \cdot M_i^2} \end{aligned}$$

Dabei steht n_i für die jeweilige Anzahl an Molekülen mit der Masse M_i . Da die Massen der Einzelmoleküle in erster, zweiter oder dritter Potenz in die Berechnung eingehen, gilt für synthetische Polymere immer: $\bar{M}_n < \bar{M}_w < \bar{M}_z$. Aus den einzelnen mittleren Molmassen bzw. aus deren Vergleich miteinander lassen sich physikalische und technische Eigenschaften von polymeren Materialien ableiten. Sie geben jedoch kaum Einblick in die genaue Molmassenverteilung eines Polymers. Aber ebendiese Kenntnis über ein Polymerisationsprodukt ist für dessen Einsatz in der PAUF von großer Bedeutung. Denn nur so kann eine hinreichend genaue Abstimmung des Polymers auf die Ultrafiltrationsmembran erfolgen. Außerdem

können dadurch strukturelle Änderungen, wie zum Beispiel durch Scherung in abrasiven Verfahrensschritten, nachgewiesen und zugeordnet werden.

Eine Methode der Polymeranalytik, die einen detaillierten Einblick in die Zusammensetzung eines Polymerverbandes erlaubt, ist die Größenausschlusschromatographie (auch Gelpermeationschromatographie) mit anschließender Mehrwinkel-Lichtstreuung (SEC/MALLS). Die Polymerlösung wird dabei in einen Eluentenstrom injiziert und über eine Gelsäule geleitet. Das Trennprinzip der Ausschlusschromatographie beruht auf der unterschiedlichen Eindringmöglichkeit und Verweildauer von Molekülen verschiedener Größe in den Gelporen des Säulenmaterials. Moleküle, deren Durchmesser größer als die Porenöffnungen ist, können nicht in die Poren des Säulenmaterials eindringen. Sie werden ausgeschlossen und vom Eluenten am schnellsten durch die Säule transportiert. Im Gegensatz dazu können sehr kleine Probenmoleküle die Poren vollständig durchdringen. Innerhalb der Poren sind sie vom Eluentenstrom ausgeschlossen und bewegen sich durch Diffusion fort. Moleküle mittlerer Größe können nur einen Teil des Porenvolumens nutzen. Ihre Elutionszeit ist somit umso größer, je kleiner sie sind und je tiefer sie in die Poren eindringen können. Die so nach Ihrer Größe aufgetrennten Polymermoleküle werden anschließend mit Hilfe eines Lichtstreu- und eines Konzentrationsdetektors (z. B. eines Brechungsindex-, UV(vis)- oder Viskositäts-Detektors) analysiert und durch Auswertung der winkelabhängigen Streulichtdaten den entsprechenden Molmassen zugeordnet [134].

Mit zunehmender Verzweigung der Polymere gestaltet sich ihre Trennung in Gelsäulen jedoch oftmals problematisch [135]. Liegt das verzweigte Polymer zudem noch, wie im Fall von HBPEI, als geladener Polyelektrolyt vor, so erschweren elektrostatische Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial [136] die Polymeranalytik noch zusätzlich. Die Amingruppen verzweigter Polyethylenimine liegen in wässriger Lösung zumindest teilweise in protonierter Form vor. Da die meisten Gele der SEC-Säulen negativ geladene Gruppen beinhalten [137], führen adsorptive Effekte zwischen Säule und Polymer dazu, dass die Polymermoleküle zusätzlich gebremst und bei Elutionszeiten detektiert werden, die nicht ihrer Größe entsprechen [138].

Für die Fraktionierung des HBPEIs wurden zwei SEC-Säulen auf Polymethacrylat-Basis getestet: die neutrale SB-803 HQ (Shodex) und die

kationische Suprema-Max (Polymer Standards). Um elektrostatischen Wechselwirkungen von protonierten Amingruppen im HBPEI mit dem Säulenmaterial entgegenzuwirken wurde 1%-ige Ameisensäure als Elutionsmittel verwendet. Dennoch kam es unter Verwendung der neutralen Säule zu Adsorptionseffekten, die sich durch Peak-Tailing bemerkbar machten und zu falschen Ergebnissen führten. Erst durch Erhöhung der Ionenkonzentration in Form von Salzen (NaNO_3 , NaCl bzw. KCl) im Eluenten konnten diese weitgehend eliminiert werden. Die kationische Suprema-Max-Säule zeigte hingegen keinerlei elektrostatische Wechselwirkung mit dem Polymer (Abbildung 23).

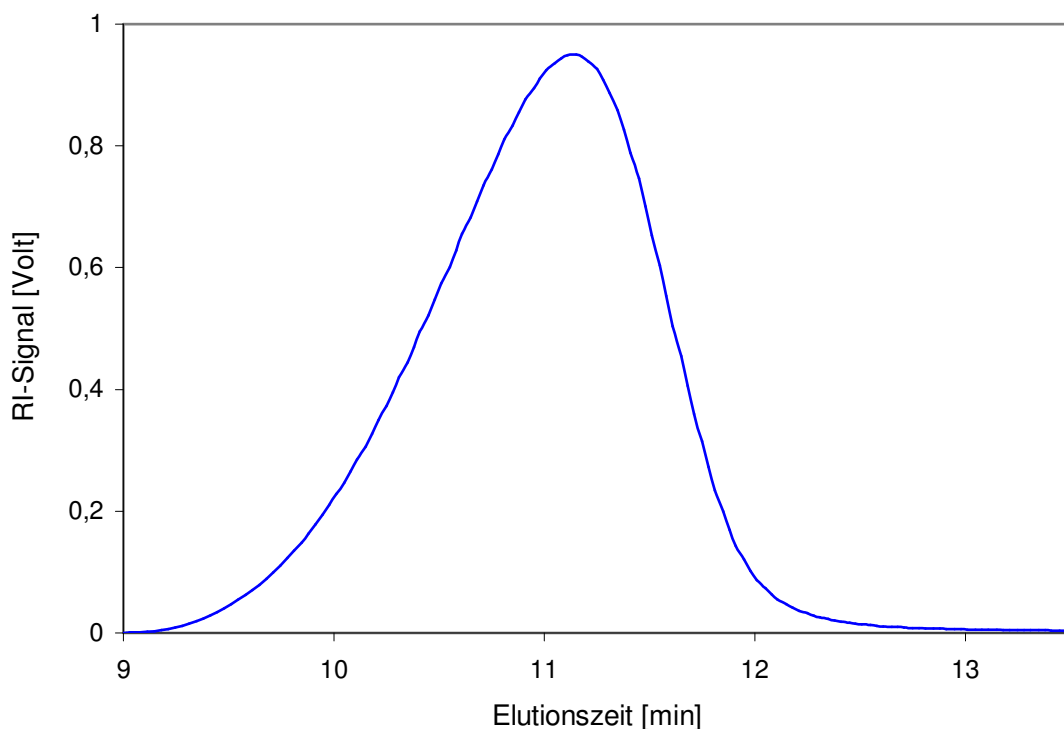


Abbildung 23: Chromatogramm von Lupasol HF nach Größentrennung über eine Suprema-Max Säule (Eluent: 1%-ige HCOOH).

Die vom Brechungsindexdetektor (RI) gemessenen Spannungen geben einen annähernd gaußförmigen Peak wieder, der rasch wieder bis auf die Grundlinie zurückfällt.

Alle im Folgenden aufgeführten HBPEI-Analysen wurden durch Anwendung der SEC-MALLS-Methode mit einer kationischen Polymethacrylat-Säule und 1%-iger Ameisensäure als Elutionsmittel durchgeführt.

5.2.2 Bestimmung des Brechungsindexinkrements dn/dc

Für die Berechnung der mittleren Molmassen und der Molekulargewichtsverteilung mittels Lichtstreuung ist vorab die Bestimmung einer weiteren Größe, des Brechungsindexinkrements dn/dc , notwendig. Die Menge an Streulicht bei einer bestimmten Konzentration ist proportional zum Produkt aus der gewichtsmittleren Molmasse, der Konzentration und dem Quadrat des Quotienten aus der Änderung des Brechungsindex und der Änderung der Konzentration (dn/dc). Zur Ermittlung des dn/dc wurden in 1%-iger HCOOH gelöste HBPEI-Proben bekannter Konzentration direkt in den RI-Detektor injiziert und vermessen.

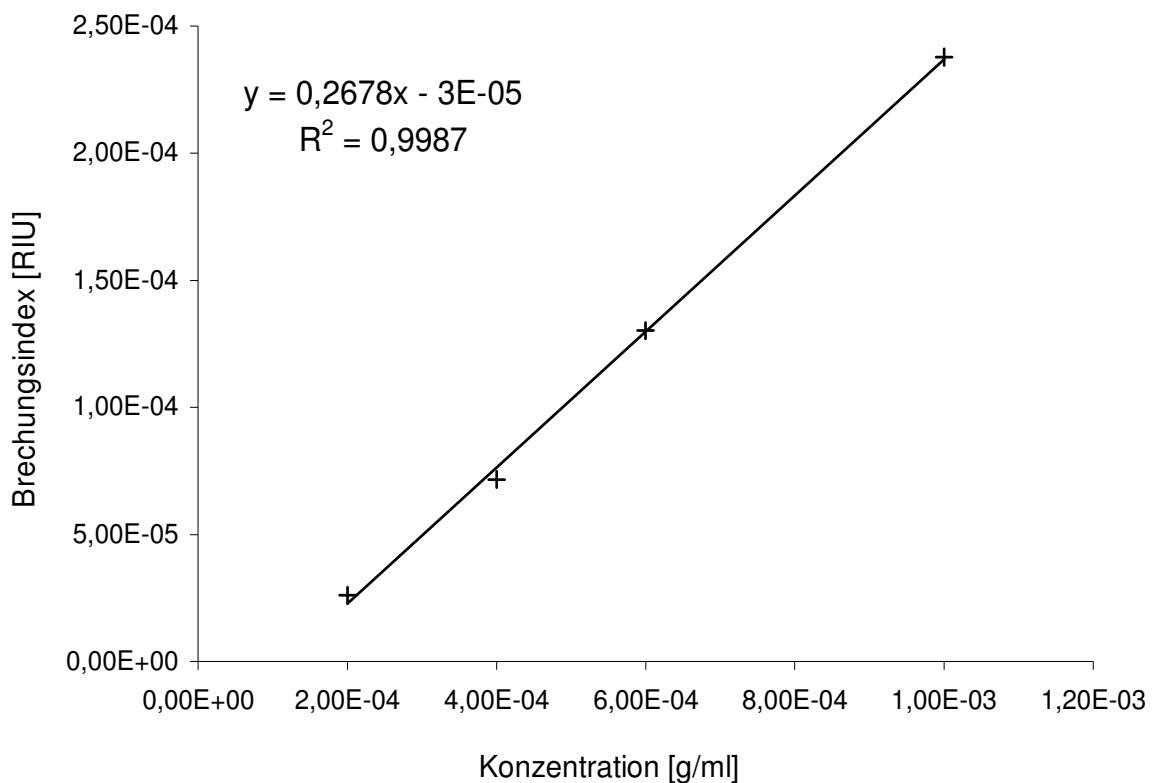


Abbildung 24: Auftragung und linearer Fit der Brechungsindizes von Lupasol HF gegen dessen Konzentrationen in 1%-iger HCOOH.

Die Abhängigkeit zwischen Konzentration und Brechungsindex der gelösten HBPEI-Proben ist linear (Abbildung 24). Aus der Steigung der Regressionsgeraden ergibt sich ein Brechungsindexinkrement von 0,268. Dieser Wert stimmt sehr gut ($\pm 1,5\%$) mit den in der Literatur [139, 140] beschriebenen dn/dc -Werten über HBPEIs vergleichbarer Molmasse überein.

5.2.3 Bestimmung der Molmassenverteilung

Die Berechnung der Molmassenverteilung aus den während eines Probendurchlaufs gesammelten Daten aus Mehrwinkel-Lichtstreuung und Brechung erfolgte nach einer Methode von B. H. Zimm [141]. Abbildung 25 zeigt die errechneten Molmassen des HBPEI im Verhältnis zu ihren Konzentrationen.

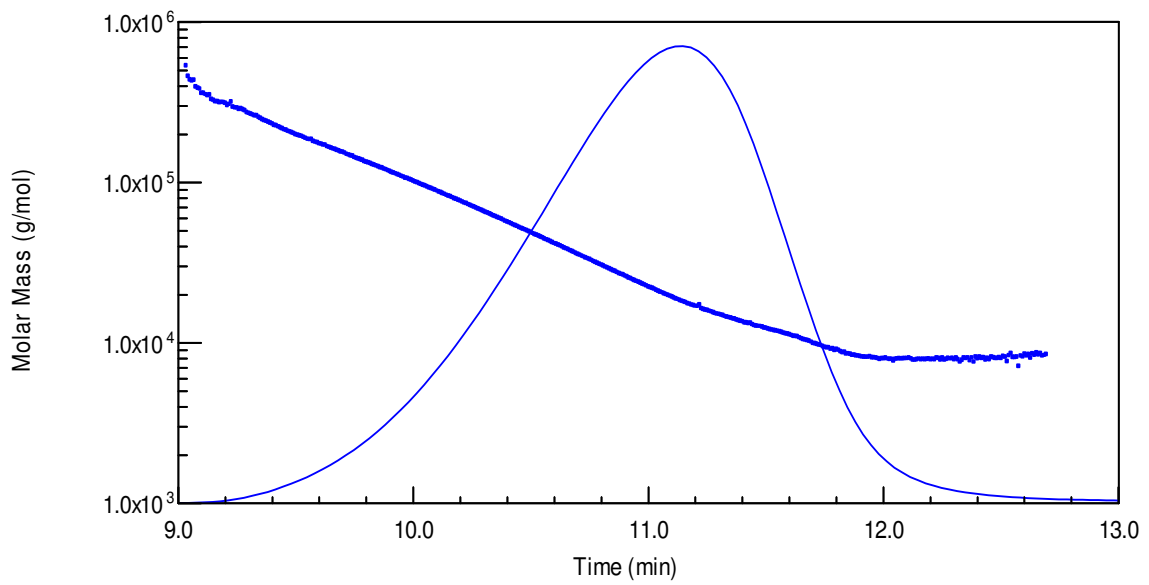


Abbildung 25: Chromatogramm von Lupasol HF mit den zugeordneten Molmassen.

Die Molmassen der aufgetrennten Makromoleküle nehmen mit steigender Elutionszeit linear ab. Lediglich im letzten Abschnitt, ab Minute 12 des Chromatogramms, ist eine Trennung nach der Molekülgröße nicht mehr gegeben. Da die entsprechenden relativen Konzentrationen aber sehr klein sind, kann der daraus resultierende Fehler bei der Berechnung der Molmassenverteilung vernachlässigt werden.

Aus den Ergebnissen der Messung lassen sich nach Zimm folgende mittlere Molmassen und Polydispersitäten berechnen:

Mittlere Molmassen [kD]	Polydispersität
$\bar{M}_n : 19,92 \pm 0,26$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n : 1,654 \pm 0,027$
$\bar{M}_w : 32,95 \pm 0,33$	$\bar{M}_z / \bar{M}_n : 2,869 \pm 0,075$
$\bar{M}_z : 57,17 \pm 1,3$	

Tabelle 3: Mittlere Molmassen und Polydispersitäten von Lupasol HF.

Das analysierte HBPEI hat demnach eine tatsächliche gewichtsmittlere Molmasse von 33 kD und ist mit einer Polydispersität (\bar{M}_w / \bar{M}_n) von 1,65 durchschnittlich stark fraktioniert [142].

Wie bereits erwähnt, sind die mittleren Molmassen und die Polydispersität als alleinige Anhaltspunkte zur Charakterisierung eines Polymers vor und während dessen Einsatz in einer PAUF nicht aussagekräftig genug. Zur genaueren Beschreibung der molekularen Zusammensetzung wird daher hier die kumulative Massenverteilung des Polymers hinzugezogen (Abbildung 26).

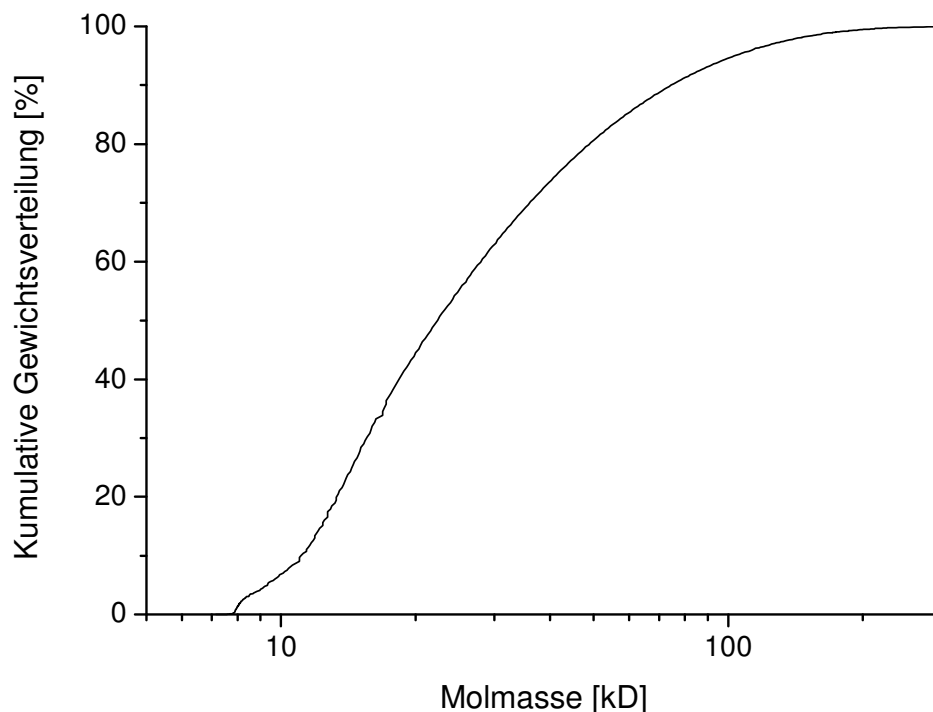


Abbildung 26: Kumulative Molmassenverteilung von Lupasol HF.

Die HBPEI-Moleküle des Lupasol HF lassen sich überwiegend in einen Molmassenbereich zwischen 7 kD und 200 kD einordnen. Tabelle 4 gibt die aus der Verteilungskurve berechneten Massenanteile geordnet nach den gängigen Cut-Offs technischer Membranen wieder.

Molmassenbereich [kD]	Massenanteil [%]
0 – 5	0
5 – 10	6,8
10 – 20	37,7
20 – 50	36,1
50 – 100	14,0
100 – 200	5,4

Tabelle 4: Fraktionelle Zusammensetzung von Lupasol HF.

Die ermittelten Massenanteile des Polymers weisen in Hinsicht auf PAUF-Prozesse auf eine Verwendung von Membranen mit einem Cut-Off von 1 kD, 5 kD oder 10 kD hin. Technische Ultrafiltrationsmembranen mit dem nächstgrößeren mittleren Porendurchmesser von 20 kD sind hingegen für das beschriebene Polymer ungeeignet, da während der Vorfiltration rund die Hälfte der ursprünglichen Polymermasse verloren gehen würde.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass es sich bei Filtrationsprozessen stets um eine Größentrennung und nicht um eine Trennung nach der Molmasse handelt. Je nach Struktur der Makromoleküle können die vom Hersteller angegebenen Cut-Offs mitunter deutlich von den tatsächlichen Molekülretentionen abweichen. Die angegebenen Werte sind daher generell nur als Orientierung zu sehen. Auf die tatsächlichen Cut-Offs und auf die Trennschärfe potentiell geeigneter Membranen hinsichtlich des zur Anwendung kommenden HBPEI soll im Kapitel 7.2 gesondert eingegangen werden.

5.3 Charakterisierung durch ^{13}C NMR-Spektroskopie

Die im Kapitel 5.2 aufgeführten Untersuchungen zur Molmassenverteilung sind wie beschrieben sowohl für die Vorabauswahl eines Polymers für einen PAUF-Prozess als auch zur Größenkontrolle des Polychelatogens während des Prozessbetriebs äußerst hilfreich. Eine weitere wichtige Größe ist der Verzweigungsgrad. Die Kenntnis der Verzweigung eines Polymers lässt einerseits Schlüsse auf dessen räumliche Struktur zu und gibt, im Falle von HBPEI, zusätzlich Auskunft über das Verhältnis der unterschiedlich hoch substituierten Aminfunktionen zueinander. Während die maximal mögliche Metallbeladung durch Komplexbildung bei gleicher

Verzweigung des Polychelatogens ausschließlich von der Anzahl der Amingruppen und nicht von der Größe der Polymermoleküle abhängt [61], wird beschrieben, dass das Protonierungsverhalten tertiärer Amingruppen erheblich von dem sekundärer und primärer Amingruppen abweicht (vgl. Kapitel 4.3.2). Da die Protonierungs- und Komplexierungsreaktionen an den Amingruppen des HBPEI bei der PAUF im pH-abhängigen Gleichgewicht stehen, ist die Kenntnis des Verhältnisses von primären zu sekundären zu tertiären Gruppen für Erklärungen zum Metallretentionsverhalten des Polymers wichtig.

Die Verzweigung in Polyethylenimininen kann durch ^{13}C NMR-Spektroskopie aufgeklärt werden (Abbildung 27).

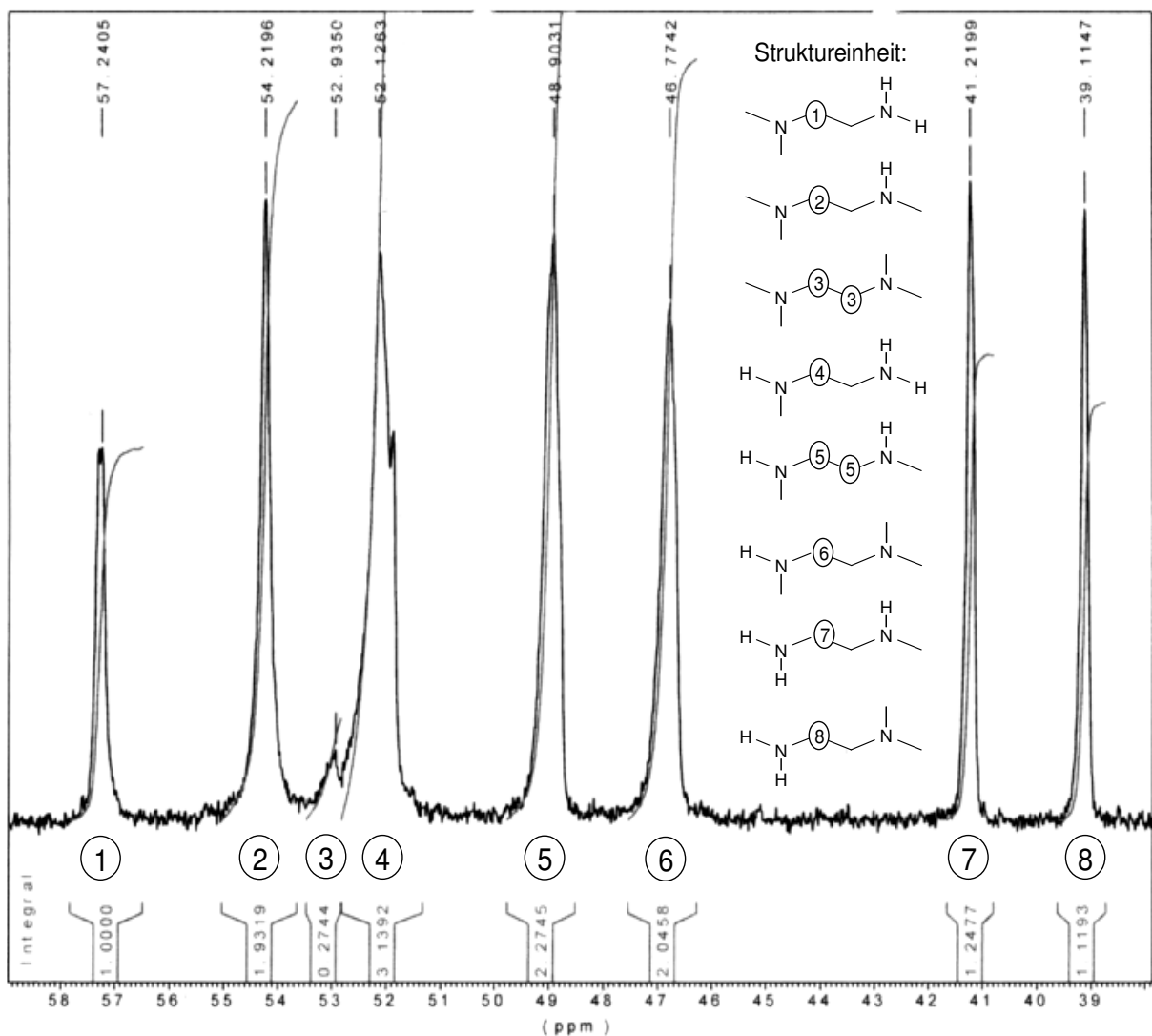


Abbildung 27: ^1H entkoppletes ^{13}C NMR-Spektrum von Lupasol HF; $c_{\text{HBPEI}} = 80 \text{ g/l}$, scans = 20 000, Temp. = 25 °C.

Das ^1H entkoppelte ^{13}C NMR-Spektrum zeigt insgesamt acht Peaks, die den in Abbildung 27 klassifizierten nicht-äquivalenten Methylengruppen zugeordnet werden können. Alle Kohlenstoffatome im HBPEI sind zweifach substituiert. Die sich daraus ergebende identische Relaxationszeit aller angeregten Kerne erlaubt zudem eine Quantifizierung durch Integration. In (Tabelle 5) sind die chemischen Verschiebungen der Peaks und ihre Integrale den entsprechenden Struktureinheiten zugeordnet.

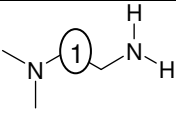
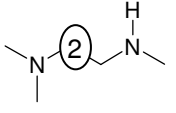
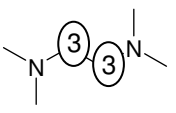
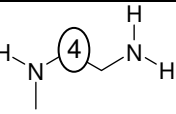
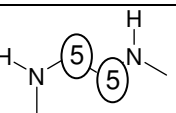
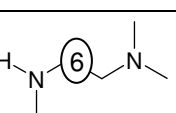
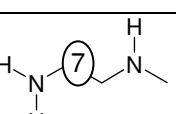
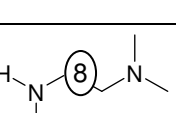
Struktureinheit	Integral	Chemische Verschiebung [ppm]		
		<i>gemessen</i>	[143]	[144]
	1	57,24	57,2	57,41
	1,932	54,22	54,4	54,43
	0,274	52,94	52,9	52,54
	3,139	52,13	51,8	51,68
	2,275	48,90	48,8	48,71
	2,046	46,77	47,3	46,90
	1,248	41,22	41,7	40,94
	1,119	39,11	39,5	39,15

Tabelle 5: Auswertung des ^1H entkoppelten ^{13}C NMR-Spektrums von Lupasol HF mit Literaturvergleich der chemischen Verschiebungen.

Die relative Häufigkeit einer Amingruppe lässt sich durch Addition der Integrale aller Struktureinheiten, in der die entsprechende Gruppe auftritt, bestimmen. Für die Quantifizierung der primären, sekundären und tertiären Amingruppen des Polymers gilt:

$$N_{prim.} = \int_1 + \int_4 + \int_7 + \int_8 = 6,506$$

$$N_{sek.} = \int_2 + \int_4 + 2 \cdot \int_5 + \int_6 + \int_7 = 12,915$$

$$N_{tert.} = \int_1 + \int_2 + 2 \cdot \int_3 + \int_6 + \int_8 = 6,645$$

Daraus folgt ein Verhältnis $N_{prim.} : N_{sek.} : N_{tert.}$ von exakt 1:2:1. Anders ausgedrückt besteht das analysierte Polymer aus 25% primären, 50% sekundären und 25% tertiären Amingruppen, die über Ethylenbrücken miteinander verbunden sind. Diese sehr hohe Verzweigung lässt auf eine sphärische Struktur der Makromoleküle schließen.

5.4 Zusammenfassung

Das kommerziell erhältliche PEI Lupasol HF der Firma BASF wurde mittels SEC-MALLS und ^{13}C NMR-Spektroskopie charakterisiert und hinsichtlich seiner Eignung als Polychelatogen für einen industriellen PAUF-Prozess untersucht. Die Analysen ergaben, dass das synthetische Polymer mit einer Poyldispersität (\bar{M}_w / \bar{M}_n) von 1,65 durchschnittlich fraktioniert ist und eine gewichtsmittlere Molmasse von 33 kD besitzt. Das Polymer ist mit einem Verhältnis der komplexaktiven Amingruppen primär zu sekundär zu tertiär von 1:2:1 hyperverzweigt mit sphärischer Struktur. Da gemäß der kumulativen Massenverteilung nur rund 7% der Polymermoleküle leichter als 10 kD sind, bietet sich bezüglich eines technischen PAUF-Prozesses die Verwendung von 5 kD bzw. 10 kD Ultrafiltrationsmembranen an.

6 Laborversuche zum Ionenbindungsverhalten von hyperverzweigtem Polyethylenimin im polymergestützten Ultrafiltrationsprozess

Die PAUF zeichnet sich im Vergleich zu anderen Membranverfahren zur Abtrennung und Rückgewinnung von ionischen Komponenten aus wässrigen Lösungen neben der Verwendungsmöglichkeit größerporiger Membranen und damit einhergehender niedrigerer Betriebskosten vor allem durch ihre Selektionsmöglichkeiten hinsichtlich einzelner Ionen aus.

Im folgenden Kapitel soll auf das pH-abhängig reversible Bindungsverhalten von HBPEI mit verschiedenen Ionen und Ionentypen und auf die entsprechenden Beladungskapazitäten eingegangen werden. Außerdem sollen an dieser Stelle für den PAUF-Prozess wichtige Untersuchungen zur potentiellen Größenänderung des Polymers durch elektrostatische Wechselwirkungen in Metallsalzlösungen diskutiert werden.

Das Hauptaugenmerk der hier angeführten Untersuchungen liegt auf der Wechselwirkung von Lupasol HF mit Ionen, die durch Phosphatierprozesse in der Automobilindustrie in wässrigen Abwasserlösungen niedriger Konzentration anfallen.

6.1 Versuchsaufbau

Sämtliche Laborversuche zur Bestimmung des pH-abhängigen Ionenbindungsverhaltens und zur Ermittlung der Beladungskapazitäten von HBPEI wurden mit Hilfe des in Abbildung 28 schematisch dargestellten Versuchsaufbaus durchgeführt.

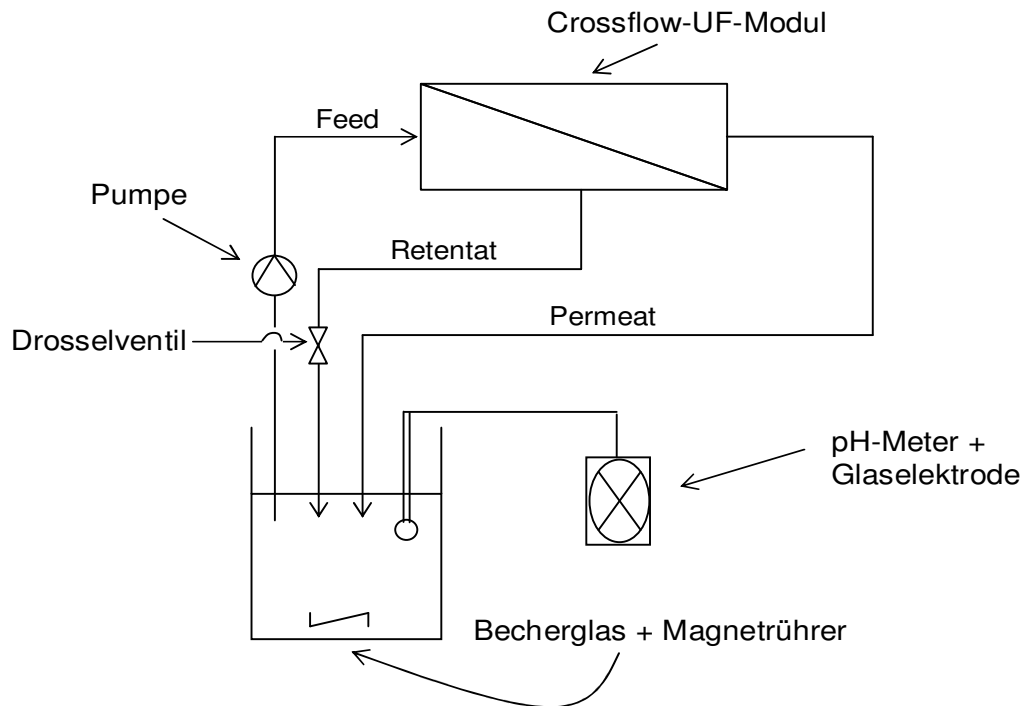


Abbildung 28: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Durchführung der PAUF-Laborversuche.

Die Reaktionslösung (Polymer und bindungsfähige Ionen) wird aus einem gerührten Reservoir im Crossflow-Betrieb über eine UF-Membran geleitet, während sowohl das Retentat als auch das Permeat wieder zurück ins Reservoir geführt werden. Der pH-Wert der Reaktionslösung wird über eine an ein pH-Meter angeschlossene Glaselektrode kontrolliert. Je nach Reaktionsführung wird anschließend der pH-Wert durch Zugabe von Säure bzw. Lauge oder die Ionenkonzentration durch Zugabe einer konzentrierten Metallsalzlösung in das Reservoir geändert. Jeweils 20 Minuten nach Veränderung der Bedingungen werden aus dem Reservoir und aus dem Permeatstrom Proben entnommen und analysiert.

6.2 Selektive Komplexierung von Schwermetallionen

6.2.1 pH-abhängige Bildung von HBPEI-Metallkomplexen

Die im Folgenden beschriebenen Ergebnisse der Metallretentionen durch PAUF wurden mit einer vorfiltrierten Lupasol HF-Lösung erzielt. Die Vorfiltration zur Abtrennung der permeationsfähigen Polymere wurde über dieselbe Membran

(10 kD PES) durchgeführt wie die darauf folgenden Untersuchungen zur polymergestützten Metallretention. Die Vorfiltration wurde dabei solange fortgeführt, bis der Polymerrückhalt einen Wert von 99.5% überstieg.

Die Schwermetallionen Ni(II), Zn(II) und Mn(II) stellen die Hauptbestandteile in Phosphatierspülwässern dar. Ihr pH-abhängiges Retentionsverhalten mit HBPEI in einer 0,2M Natriumnitrat-Lösung ist in Abbildung 29 dargestellt.

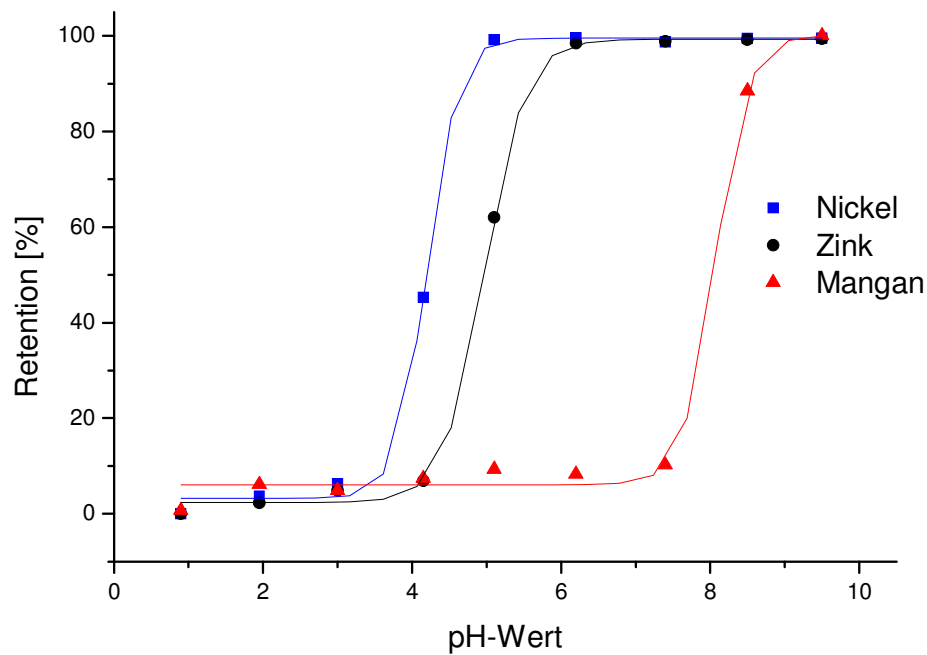


Abbildung 29: pH-abhängige Retention von Ni(II), Zn(II) und Mn(II) mit HBPEI in 0,2M NaNO₃; c_{Ni} = 50 mg/l, c_{Zn} = 50 mg/l, c_{Mn} = 50 mg/l, c_{HBPEI} = 1 g/l, Temp. = 25 °C.

Die Retention der Ionen (Mⁿ⁺) ist dabei über das Verhältnis ihrer Konzentration im Permeat zur Konzentration im Feed definiert [9]:

$$R_{M^{n+}} = \left(1 - \frac{[M^{n+}]_{\text{Permeat}}}{[M^{n+}]_{\text{Feed}}} \right) \cdot 100 (\%)$$

Mn(II) bildet mit HBPEI die schwächsten Komplexe. Die Komplexierung der Mn(II)-Ionen beginnt bei pH 7 und ist erst bei pH-Werten größer 9 quantitativ. Die entsprechenden Ni(II)- und Zn(II)-Komplexe sind im Vergleich dazu deutlich stabiler. Bei pH-Werten über 6 liegen beide Ionen vollständig komplexiert, bei pH-Werten unter 3 vollständig dekomplexiert vor. Die Komplexierung bzw. Dekomplexierung von

Ni(II), Zn(II) und Mn(II) verläuft pH-abhängig sigmoidal und mit ähnlicher Steigung. Sie vollzieht sich bei allen drei Ionen innerhalb einer Spanne von jeweils zwei pH-Schritten.

Die Kurvenverläufe in Abbildung 29 zeigen, dass die Retentionen der untersuchten Metallionen auch bei pH-Werten, bei denen keine Komplexe mehr zu erwarten sind, nicht unmittelbar auf Null zurückgehen. Dieses Phänomen wird umso deutlicher, je niedriger die Salzkonzentration nicht komplexierbarer Ionen in der Reaktionslösung ist. In rein wässriger Lösung ohne Natriumnitrat-Zusatz (Abbildung 30) enden die eigentlichen Kurvenverläufe bereits einheitlich bei Metallretentionen von etwa 25% und pH 3.

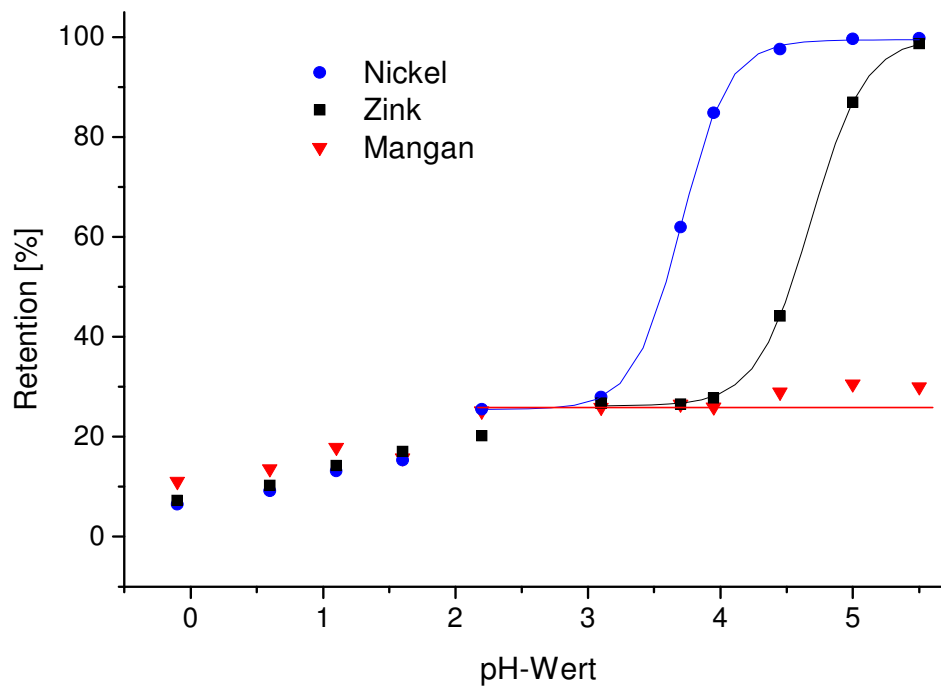


Abbildung 30: pH-abhängige Retention von Ni(II), Zn(II) und Mn(II) mit HBPEI in Wasser; $c_{\text{Ni}} = 50 \text{ mg/l}$, $c_{\text{Zn}} = 50 \text{ mg/l}$, $c_{\text{Mn}} = 50 \text{ mg/l}$, $c_{\text{HBPEI}} = 1 \text{ g/l}$, Temp. = 25 °C.

Säuert man die Lösung weiter an, so ändern sich die Retentionskurven von einem sigmoidalen in einen linearen Verlauf. Dies deutet darauf hin, dass neben der pH-abhängigen Bindung durch Komplexbildung noch mindestens eine weitere Wechselwirkung zwischen den Schwermetallionen und HBPEI besteht. Da man durch Erhöhung der Ionenstärke innerhalb der Lösung mittels Salzzusatz (Abbildung 29) oder Säurezugabe (Abbildung 30) die Retention der Schwermetallionen bei pH-Werten unterhalb von 3 herabsetzen kann, wirken unabhängig von Komplexbildungs-

reaktionen elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den positiv geladenen Polyelektrolytmolekülen und den Ionen in Lösung. Elektrostatisch gebundene und freie Ionen sind dabei im Gleichgewicht. Je größer das Verhältnis von nicht-komplexierbaren zu komplexierbaren Ionen ist, desto geringer wird die Retention der letzteren.

Ändert man den Versuchsaufbau dahingehend, dass das Permeat bei einem konstanten pH-Wert von 2,5 kontinuierlich aus der Reaktionslösung (Feed) entfernt und durch eine NaNO_3 -Lösung ersetzt wird, ergibt sich bezüglich der zuvor bei pH 6 komplexierten Nickelionen die in Abbildung 31 dargestellte Abhängigkeit der Retention vom Filtrationsfaktor F .

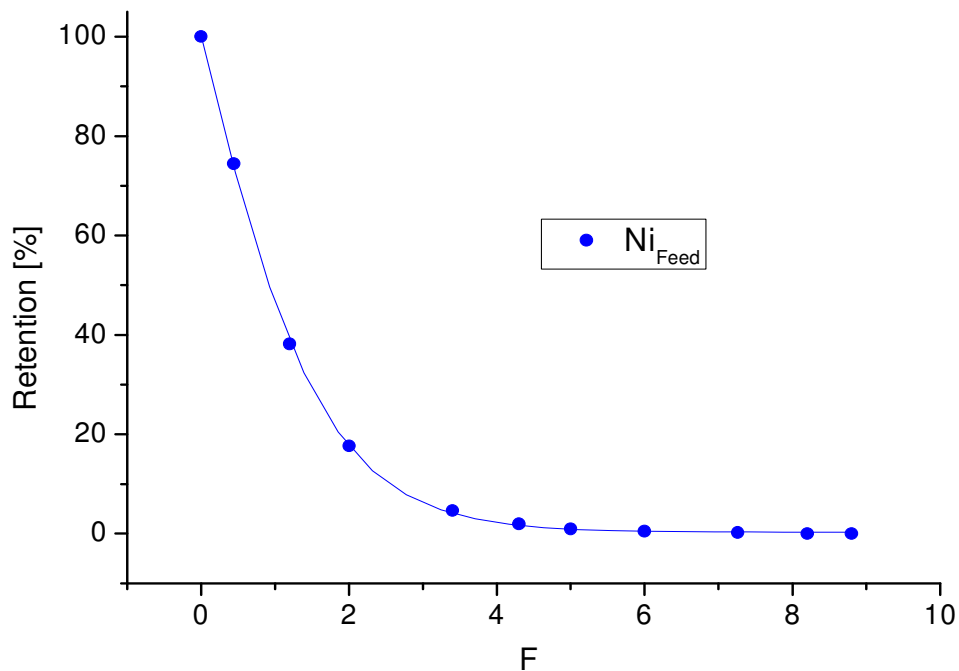


Abbildung 31: Retention von Ni(II) mit HBPEI in Abhängigkeit vom Filtrationsfaktor F ; $c_{\text{Ni}} = 100 \text{ mg/l}$, $c_{\text{HBPEI}} = 1 \text{ g/l}$, Spüllösung = $0,2\text{M NaNO}_3$, $\text{pH} = 2,5$, $\text{Temp.} = 25^\circ\text{C}$.

Der Filtrationsfaktor F ist dabei definiert als das Verhältnis des Volumens der Feedlösung V_F zum Volumen des Permeats V_P [9]:

$$F = \frac{V_F}{V_P}$$

Mit zunehmendem Durchsatz an 0,2M NaNO₃-Lösung geht die Nickelkonzentration in der Reaktionslösung exponentiell gegen Null. Elektrostatisch gebundene Ni(II)-Ionen lassen sich mit Hilfe einer Elektrolytlösung vom HBPEI wieder komplett abtrennen. Die pH-abhängige Komplexierung verläuft demzufolge vollständig reversibel.

Neben Ni(II), Zn(II) und Mn(II) bilden auch andere Metallkationen mit HBPEI mehr oder weniger stabile Komplexe. In Abbildung 32 ist das pH-abhängige Retentionsverhalten von einigen für die metallverarbeitende Industrie relevanten Ionen bei verschiedenen pH-Wert-Einstellungen wiedergegeben.

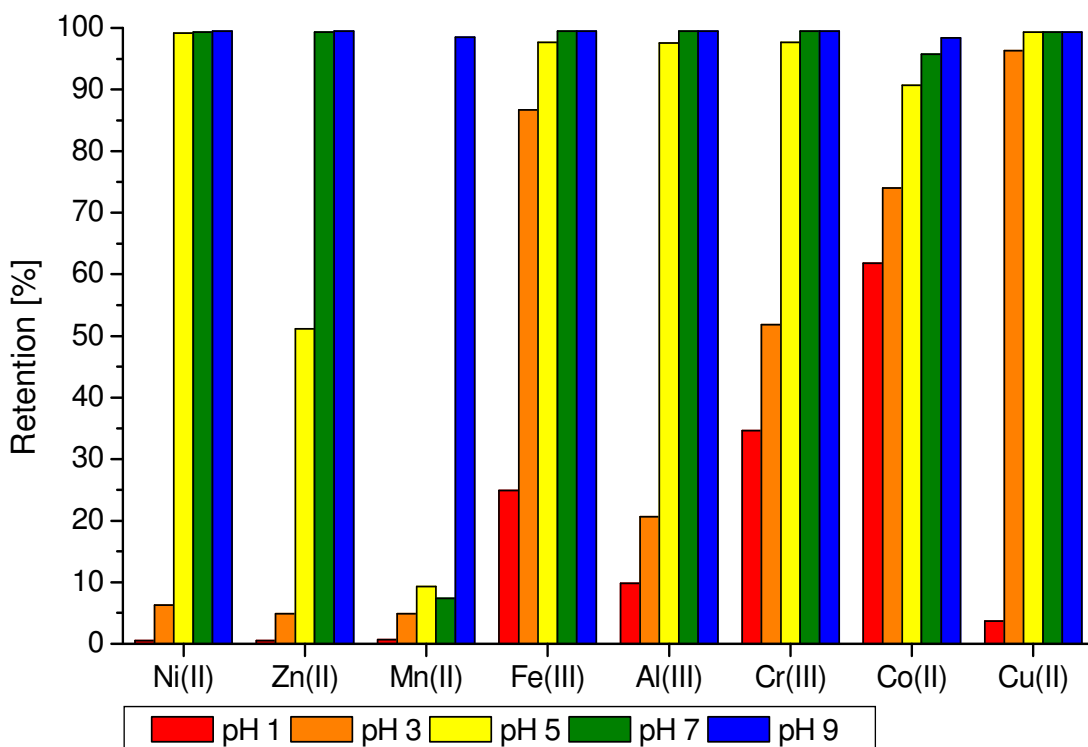


Abbildung 32: Retentionsverhalten von Ni(II), Zn(II), Mn(II), Fe(III), Al(III), Cr(III), Co(II) und Cu(II) mit HBPEI in 0,2M NaNO₃ in Abhängigkeit vom pH-Wert; c_{Metall} = je 100 mg/l, c_{HBPEI} = 1 g/l, Temp. = 25 °C.

Bei pH-Werten über 9 konnten alle in Abbildung 32 erwähnten Metallionen im PAUF-Prozess mit HBPEI vollständig zurückgehalten werden. Sieht man von der bereits beschriebenen unspezifischen Restretention von 10% ab, wurden die Ionen Ni(II), Zn(II), Mn(II), Al(III) und Cu(II) bei pH 1 auch wieder vollständig vom Polychelatogen gelöst und zurückgewonnen, während Fe(III), Cr(III) und vor allem

Co(II) auch unter stark sauren Bedingungen anteilig am Polymer gebunden hinter der Membran zurück blieben. Eine PAUF mit HBPEI als makromolekularem Komplexbildner ist daher nicht für alle untersuchten komplexierbaren Metallkationen gleichermaßen gut geeignet. Der Einsatz von HBPEI bietet jedoch die Möglichkeit, Abwasserlösungen mit einer passenden Kombination bestimmter Ionen (z. B. Ni(II), Mn(II) und Cu(II)) derart aufzuarbeiten, dass sämtliche Ionen innerhalb der Lösung zusammen angereichert und durch schrittweises Absenken des pH-Werts selektiv und konzentriert zurückgewonnen werden können.

6.2.2 Bestimmung der Beladungskapazitäten

Im vorangegangenen Kapitel wurde auf die pH-Abhängigkeit der Komplexierung und der damit einhergehenden Retention einzelner Metallionen in Verbindung mit HBPEI eingegangen. Explizit untersucht wurden Ni(II) und Zn(II), die neben Mn(II) die kationischen Hauptbestandteile von Phosphatierbädern und den daraus resultierenden Spülwässern darstellen. Sowohl Ni(II) als auch Zn(II) konnten bei pH-Werten über 6 vollständig zurückgehalten werden. Während der Durchführung der Beladungsexperimente mit Ni(II) bzw. Zn(II) wurde daher der pH-Wert durch Zudosieren von NaOH auf konstant 6 gehalten. Die Zudosierung von Lauge in die Reaktionslösung ist grundsätzlich immer dann erforderlich, wenn die Wechselwirkungen zwischen HBPEI und den zu bindenden Ionen auf Komplexbildungsreaktionen beruhen, da bei der Komplexierung eines Metallions zuvor gebundene Protonen vom Polymer gelöst werden.

Das Ziel der im Folgenden beschriebenen Untersuchungen war es, das Bindungsverhalten und die Beladungskapazitäten des Polymers hinsichtlich Ni(II) und Zn(II) bei konstant gehaltenem pH-Wert zu ermitteln.

Zu diesem Zweck wurden in der in Abbildung 28 dargestellten Versuchsanordnung verdünnte wässrige HBPEI-Lösungen mit genau definierten Polymerkonzentrationen schrittweise mit jeweils vernachlässigbar kleinen Volumina konzentrierter Metallsalzlösungen versetzt. In der bereits beschriebenen Weise wurden wiederum Feed- und Permeatproben entnommen, analysiert und die Ergebnisse unter folgenden zwei Annahmen interpretiert:

1. Sämtliche Ionen, die nicht am Polymer gebunden sind, können die UF-Membran ungehindert passieren.
2. Aufgrund der sehr niedrig gewählten Polymerkonzentration von 1 g/l können durch den Polyelektrolyten hervorgerufene Donnaneeffekte [145] vernachlässigt werden.

⇒ Die Metallkonzentration im Permeat ist gleich der Konzentration an ungebundenen Metallionen in der Reaktionslösung, also der Gleichgewichtskonzentration.

⇒ Die Polymerbeladung hinsichtlich des Metallions $M(II)$ erhält man aus der Subtraktion der Permetatkonzentrationen von den entsprechenden Feedkonzentration.

Trägt man die so aus den Analyseergebnissen errechnete Polymerbeladung als Funktion der Gleichgewichtskonzentration auf, erhält man Sorptionskurven, die dem nach Langmuir benannten Modell zur Chemisorption von Gasen an mikroporösen Feststoffen entsprechen [146].

6.2.2.1 Beladungskapazitäten von HBPEI bezüglich Ni(II) und Zn(II)

Die folgenden Kurven geben die Beladung von Ni(II) und Zn(II) in jeweils getrennt voneinander durchgeführten Sorptionsexperimenten wieder. Abbildung 33 zeigt die Sorptionsisotherme von Zn(II) mit HBPEI in reinem Wasser.

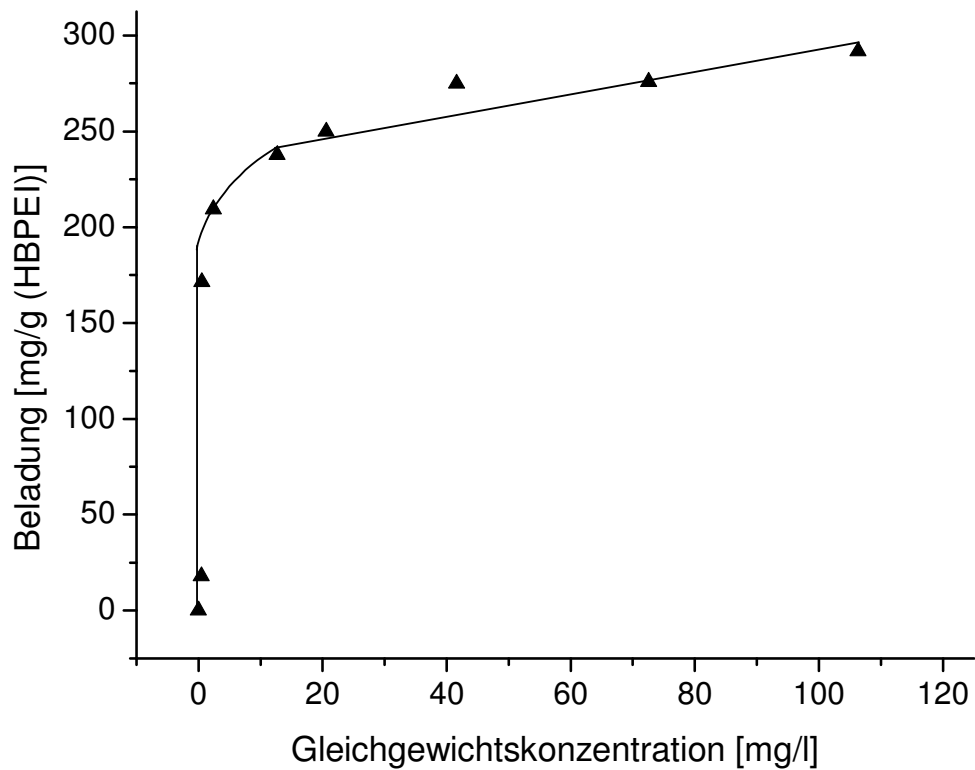


Abbildung 33: Sorptionsisotherme von Zn(II) mit HBPEI in Wasser; $c_{\text{HBPEI}} = 1 \text{ g/l}$, $\text{pH} = 6$, $\text{Temp.} = 25^\circ\text{C}$.

Bis zu einem Verhältnis von 185 mg Zink pro Gramm HBPEI liegt das Gleichgewicht der Komplexbildungsreaktion nahezu vollständig auf der Seite der Komplexe. Bei weiterer Zn(II)-Zugabe steigt die Konzentration ungebundener Zn(II)-Ionen abrupt an, während die Polymerbeladung nur noch schwach zunimmt. Es tritt demzufolge bei hohen Metallbeladungen neben der Komplexbildung ein zweiter Typ von Wechselwirkungen zwischen HBPEI und den Zn(II)-Ionen auf.

Einen nahezu analogen Verlauf zeigt die Sorptionskurve von Ni(II) mit HBPEI (Abbildung 34). Auch hier steigt die Isotherme bei Zugabe der Schwermetallionen bis zu einem Grenzwert parallel zur y-Achse an, knickt dann ein und steigt in ihrem weiteren Verlauf nur noch schwach an. Die Grenzbeladung für eine quantitative Schwermetallbindung liegt im Fall von Ni(II) bei 170 mg / g (HBPEI) und damit rund 8% unterhalb des Bindungsvermögens von Zn(II). Unter Berücksichtigung der Molmassen beträgt die Schwermetallbeladung bei vollständigem Rückhalt jedoch in beiden Fällen $2,85 (\pm 0,05) \text{ mmol M(II) / g (HBPEI)}$.

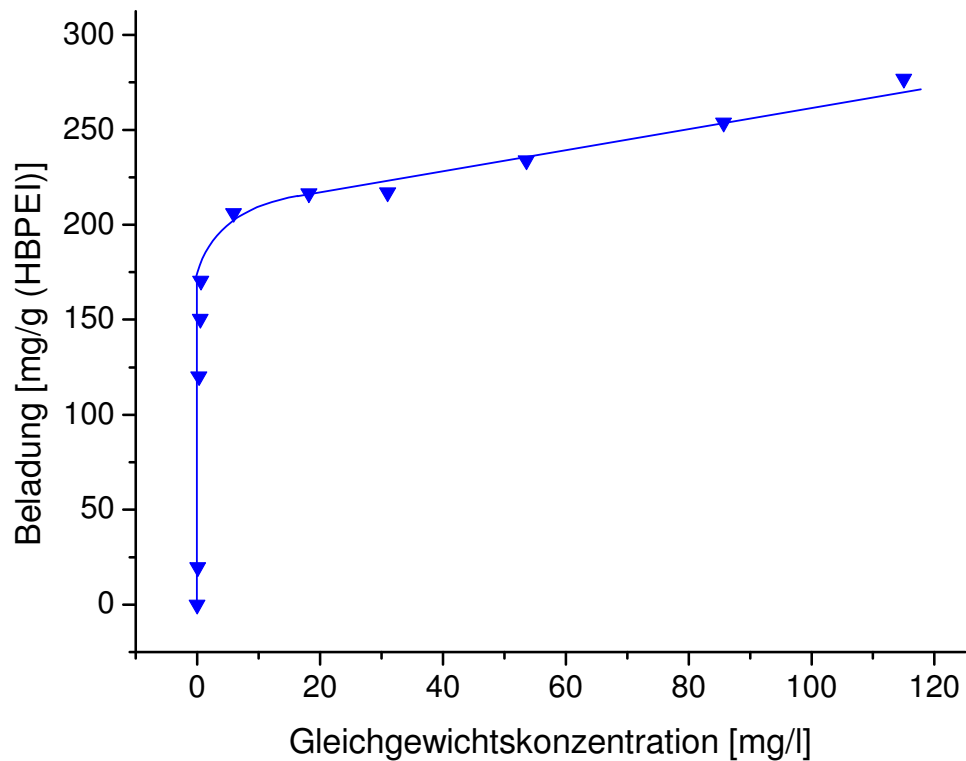


Abbildung 34: Sorptionsisotherme von Ni(II) mit HBPEI in Wasser; $c_{\text{HBPEI}} = 1 \text{ g/l}$, $\text{pH} = 6$, $\text{Temp.} = 25^\circ\text{C}$.

Wie bereits erwähnt, wird die Komplexierung der Schwermetalle von mindestens einer weiteren Wechselwirkung zwischen den Metallionen und dem Polymermolekülen überlagert. Versetzt man die Reaktionslösung mit Kationen, die mit HBPEI keine Komplexe bilden (z. B. Na(I)), so wird diese zweite Wechselwirkung deutlich reduziert. Ersetzt man das reine Wasser als Lösungsmittel durch eine 0,2M Natriumnitrat-Lösung so führt das zuvor beschriebene Sorptionsexperiment unter sonst identischen Bedingungen zu der in Abbildung 35 aufgetragenen Isothermen.

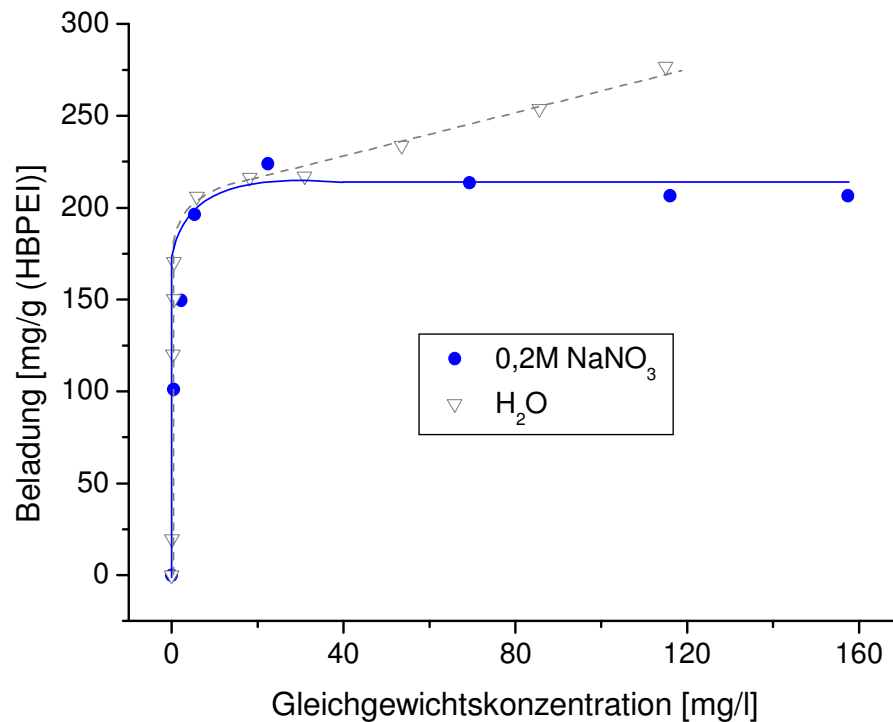


Abbildung 35: Sorptionsisothermen von Ni(II) mit HBPEI in rein wässriger bzw. in 0,2M NaNO₃-Lösung; c_{HBPEI} = 1 g/l, pH = 6, Temp. = 25 °C.

Ein Gramm HBPEI lässt sich in 0,2M Natriumnitrat-Lösung nur noch mit maximal 210 mg Ni(II) beladen. Entgegen der Sorptionskurve in Abbildung 34 führt eine Erhöhung der Nickelkonzentration in der Feedlösung nicht zu einer weiteren Steigerung der Polymerbeladung. Dieses Verhalten kann damit erklärt werden, dass sich an positiv geladene Komplexzentren und an protonierte Amingruppen des Polyelektrolyten Anionen anlagern (vgl. Kapitel 6.3), die ihrerseits wiederum unspezifisch elektrostatische und ionische Bindungen zu den sich in der Lösung befindenden Kationen ausbilden (Abbildung 36).

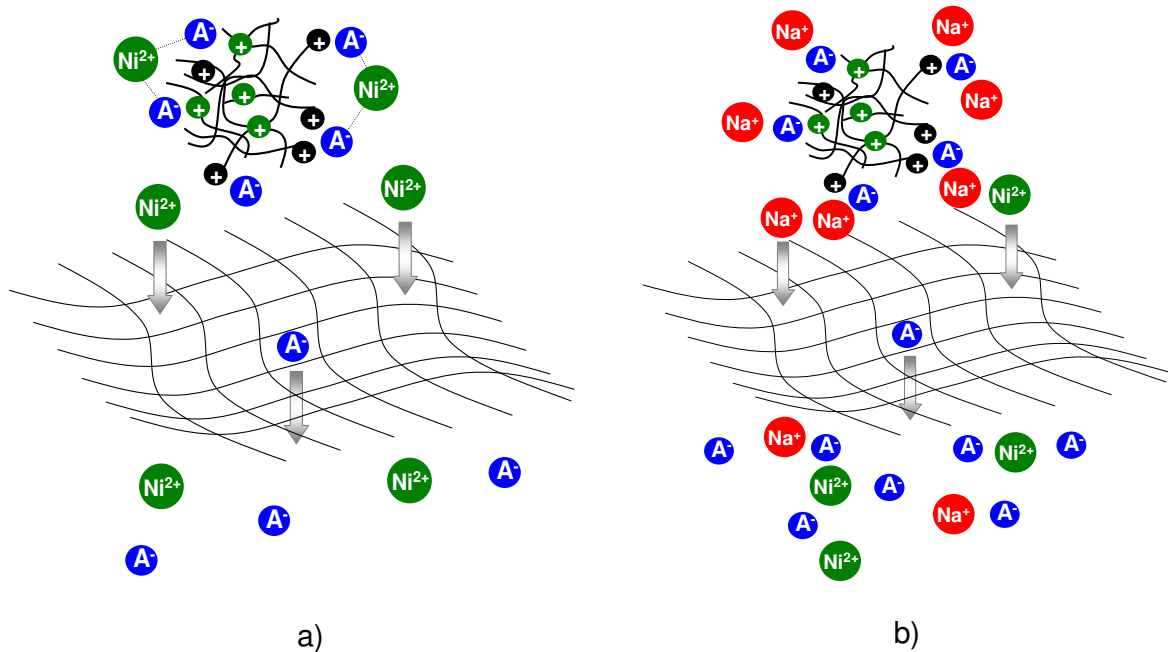


Abbildung 36: Schematische Darstellung der über Anionen verbrückten Wechselwirkung von positiv geladenen Komplexzentren (Ni²⁺) und protonierten Amingruppen (A⁺) des HBPEI mit Ni(II)-Ionen in reinem Wasser (a) und in 0,2M NaNO₃-Lösung (b).

Die Na(I)-Ionen in der Lösung konkurrieren mit den freien Ni(II)-Ionen um die anionischen Bindungsstellen. Da jedoch wesentlich mehr Na(I)-Ionen als freie Ni(II)-Ionen in der Lösung vorhanden sind, ist das Polymer bereits vorwiegend mit Na(I) gesättigt, sodass nachträglich zugeführtes Ni(II) nicht mehr gebunden und somit auch nicht mehr zurückgehalten werden kann.

Die Beladungskapazität in Lösungen mit hoher Ionenstärke basiert demnach ausschließlich auf der Komplexbildung von Ni(II)-Ionen und beträgt rund 200 mg / g (HBPEI). Die für einen PAUF-Prozess entscheidende Grenzbeladung bei quantitativer Bindung bleibt von der Ionenstärke der Lösung unabhängig und liegt wie bei der Reaktion in reinem Wasser bei 170 mg / g (HBPEI).

6.2.2.2 Komplexierungsverhalten in Mischlösungen von Ni(II) und Zn(II)

Wie aus den zuvor beschriebenen Sorptionsexperimenten hervorgeht, bilden sowohl Ni(II) als auch Zn(II) bei pH-Werten von mindestens 6 stabile Komplexe mit HBPEI. Bisher wurden zur Ermittlung der Beladungskapazitäten ausschließlich Schwermetalllösungen verwendet, die entweder Ni(II) oder Zn(II) enthielten. In realen Abwasserlösungen liegen jedoch in vielen Fällen mehrere

komplexierbare Metallionen gleichzeitig vor. Betrachtet man die hier im Fokus stehenden Phosphatierspülwässer, so reduziert sich die Anzahl der komplexbildenden Ionen bei einem pH-Wert von 6 auf zwei, nämlich Ni(II) und Zn(II). Die Ionen beider Elemente liegen in den realen Lösungen in etwa gleich hoher Konzentration vor. Je nach Effektivität der Karosseriespülung kann diese zwischen 10 mg/l und 100 mg/l schwanken. Abbildung 37 gibt das Komplexierungsverhalten von HBPEI bei analog steigenden Konzentrationen von Ni(II) und Zn(II) wieder.

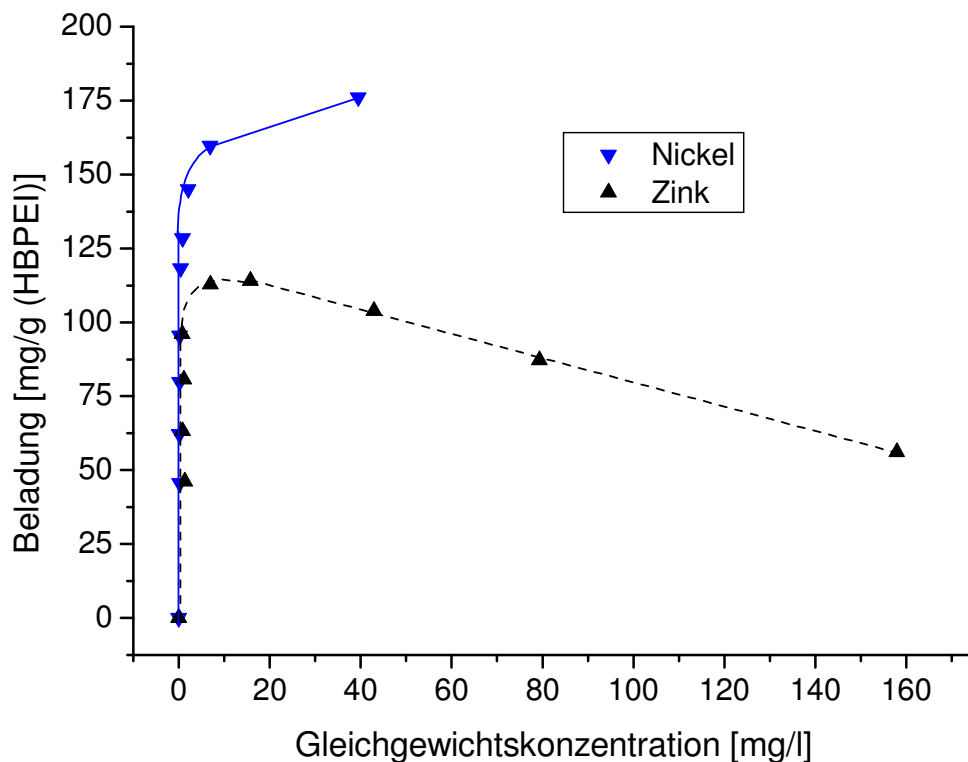


Abbildung 37: Komplexierungsverhalten von HBPEI bezüglich Ni(II) und Zn(II) im Metallionenüberschuss; $c_{\text{HBPEI}} = 1 \text{ g/l}$, $\text{pH}=6$, $\text{Temp.} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Bis zu einer Grenzbeladung von jeweils 95 mg Ni(II) und Zn(II) pro Gramm HBPEI ist der Schwermetallrückhalt durch das Polymer quantitativ. Dies entspricht mit einer molaren Beladung von insgesamt 3 mmol M(II) / g (HBPEI) in etwa der Beladung mit den Einzelionen. Bei weiterem Schwermetallzusatz nimmt zunächst nur die Gleichgewichtskonzentration von Zn(II) in der Lösung zu, während die Ni(II)-Beladung bis zu einem Wert von 130 mg / g (HBPEI) quantitativ bleibt. Ni(II) bildet demzufolge mit HBPEI die stabileren Komplexe. Darüber hinaus zeigt der Verlauf

beider Sorptionsisothermen, dass freie Ni(II)-Ionen am vollständig beladenen Polymer bereits komplexierte Zn(II)-Ionen aus ihren Komplexen drängen.

Die Gleichgewichtskonzentration der Lösung, die in einer PAUF der Metallkonzentration im Permeat entspricht, gibt somit Aufschluss über den Beladungszustand des Polychelatogens. Bei einer Überladung während eines Aufkonzentrierungsschritts von Ni(II) und Zn(II) aus Phosphatierspülwässern würde zunächst die Zinkkonzentration im Permeat deutlich ansteigen, während der Rückhalt des deutlich kritischer zu betrachtenden Ni(II) zunächst noch bestehen bleiben würde.

6.3 Selektive Anionenbindung

Die Amingruppen des HBPEI liegen im sauren und neutralen Milieu vorwiegend protoniert vor, während sie unter alkalischen Bedingungen deprotoniert sind. Somit kann man wässrige HBPEI-Lösungen in Verbindung mit Filtrationsprozessen auch als einphasige, schwach basische Anionenaustauscher betrachten [147]. Die Affinitäten unterschiedlicher Anionen zu den protonierten Amingruppen des Polymers hängen dabei, analog zu den entsprechenden Festphasenanionenaustauschern, grundsätzlich von der Größe und der Valenz der Anionen ab [148].

6.3.1 pH-abhängige Retention von Oxoanionen

6.3.1.1 Retention von Phosphat

Phosphationen sind mit Konzentrationen von rund 700 mg/l der Hauptbestandteil von Phosphatierspülwässern. Eine Möglichkeit zur Rückgewinnung und Rezyklisierung von Phosphationen in die Phosphatierbäder ist somit in wirtschaftlicher Hinsicht von großem Interesse.

Die Dissoziation von Phosphorsäure (H_3PO_4) erfolgt in drei Stufen. Ihre Salze lassen sich somit entsprechend ihrem Protolysegrad in Dihydrogenphosphate (H_2PO_4^-), Hydrogenphosphate (HPO_4^{2-}) und Phosphate (PO_4^{3-}) unterteilen. Mit einem pK_s -Wert von 2,16 [12] für die erste Dissoziationsstufe zählt Phosphorsäure zu den mittelstarken Mineralsäuren. Das Verhältnis der Ionenkonzentrationen der möglichen Protolysestufen zueinander ist dabei vom pH-Wert der Lösung abhängig (Abbildung 38).

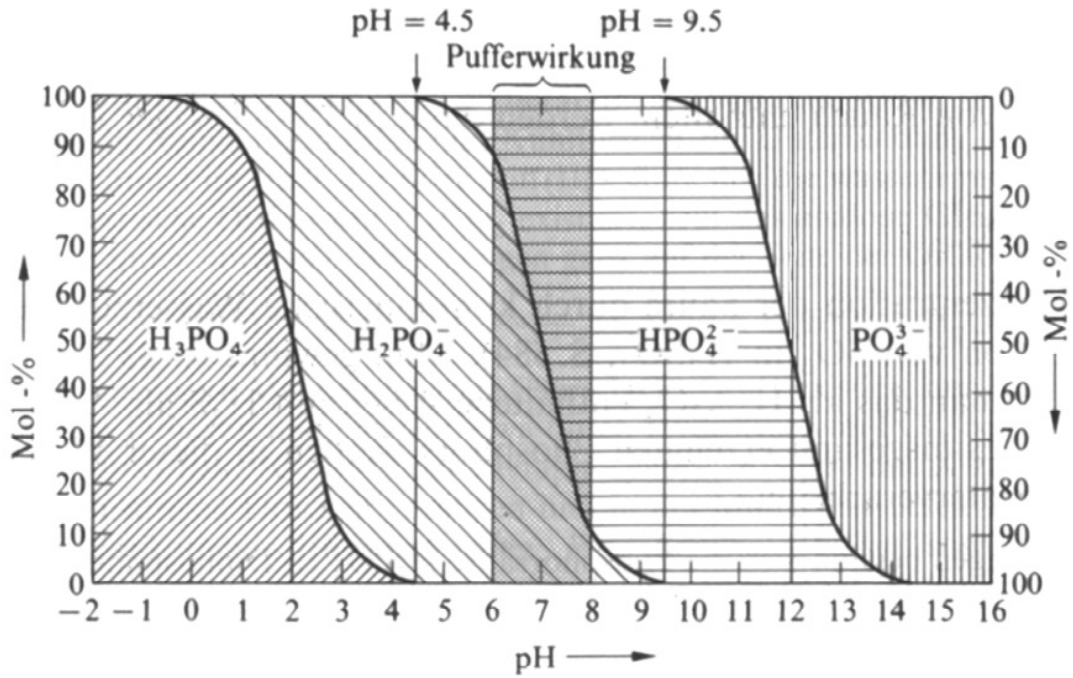


Abbildung 38: Abhängigkeit der Ionenkonzentration vom pH-Wert einer Phosphorsäure/ Phosphat-Lösung.

Mit zunehmender Ladung der Phosphationen – also mit steigendem pH – steigt auch deren Affinität zu positiv geladenen Ankergruppen am Austauscher. Die Protolyse der Amingruppen im HBPEI ist jedoch ebenfalls pH-abhängig. Bei hohen pH-Werten liegt HBPEI weitgehend deprotoniert vor und kann keine ionischen Wechselwirkungen mehr ausbilden. Beide pH-abhängig gegenläufigen Effekte führen dazu, dass die Retention von Phosphationen mit HBPEI im PAUF-Prozess ein Maximum bei einem pH-Wert zwischen 6,5 und 7 aufweist (Abbildung 39).

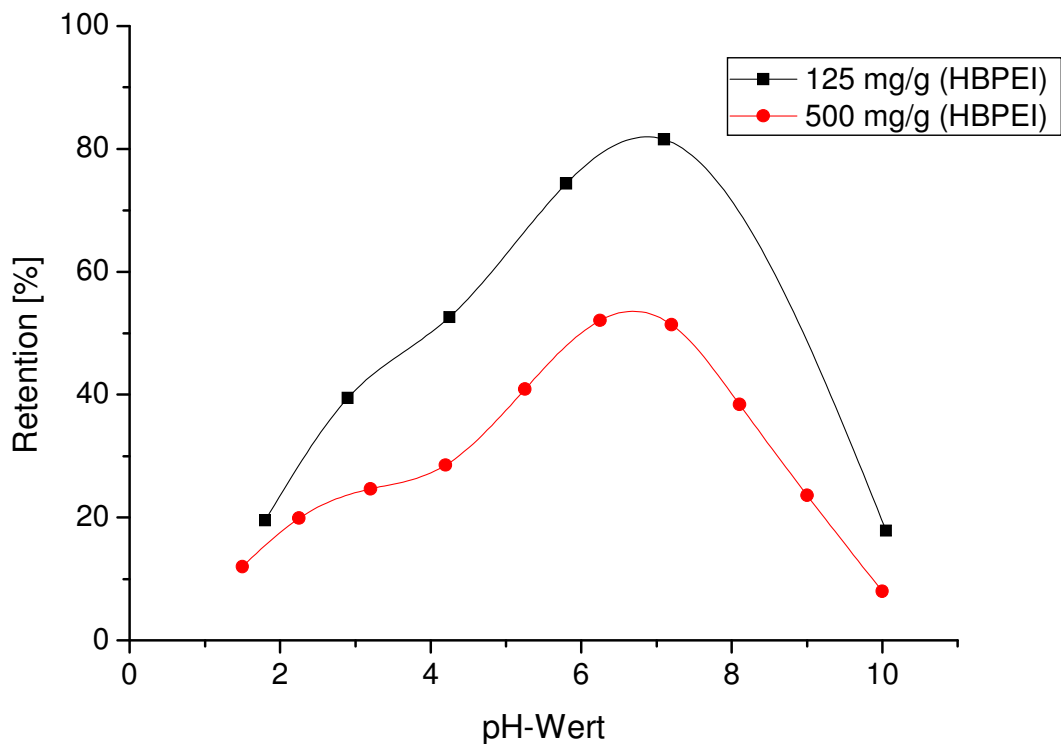


Abbildung 39: Einfluß des pH-Wertes auf die Retention von Phosphationen mit HBPEI in Wasser; $C_{\text{Phosphat}} = 125$ bzw. 500 mg/l, $C_{\text{HBPEI}} = 1$ g/l, Temp. = 25°C .

Der Kurvenverlauf ist dabei weitgehend unabhängig vom Konzentrationsverhältnis $\text{H}_x\text{PO}_4^{(3-x)-}$ zu HBPEI.

6.3.1.2 Retention von Arsenat und Arsenit

Analog zur pH-abhängigen Retention der Phosphationen verläuft auch die Retention von Arsenaten (Abbildung 40). Arsenate sind die Salze der zur Phosphorsäure homologen und ebenfalls nur mittelstarken Arsensäure (H_3AsO_4) [12]. Auch hier lässt sich mit HBPEI ein Retentionsmaximum zwischen pH 6,5 und 7 beobachten. Dahingegen wechselwirken Arsenite, die Salze der Arsenigen Säure (H_3AsO_3), nicht mit HBPEI. Ihre Retention bleibt über den gesamten pH-Bereich bei Null (nicht abgebildet). Der Grund hierfür ist, dass Arsenige Säure sehr schwach ist und im neutralen Milieu wenig dissoziiert vorliegt.

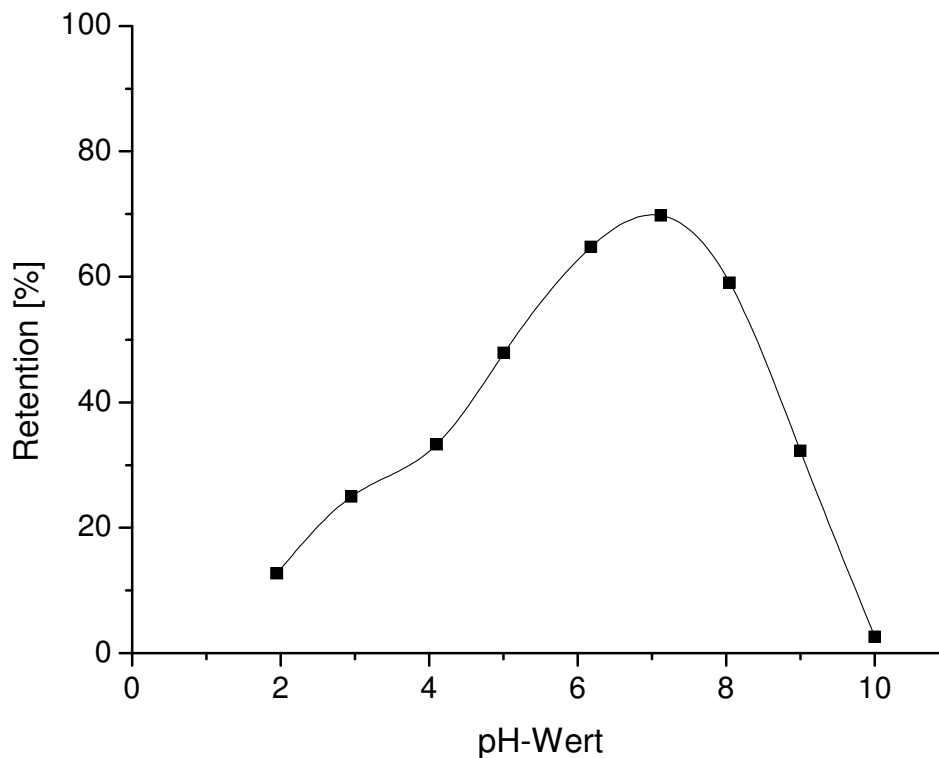


Abbildung 40: Einfluß des pH-Wertes auf die Retention von Arsenationen mit HBPEI in Wasser; $c_{\text{Arsenat}} = 450 \text{ mg/l}$, $c_{\text{HBPEI}} = 1 \text{ g/l}$, Temp. = 25°C.

6.3.1.3 Retention von Chromat

Im Gegensatz zur mittelstarken Phosphor- und Arsensäure, ist Chromsäure (H_2CrO_4) mit einem pK_s -Wert von -0,61 in erster Stufe eine starke Säure [12]. Somit liegen Chromationen auch in Lösungen mit sehr niedrigen pH-Werten einfach negativ geladen vor. Die Retention von Chromat mit HBPEI (Abbildung 41) weist daher kein Maximum auf, sondern bleibt im Sauren bis zu einem pH-Wert von 7 nahezu konstant. Bei weiter ansteigendem pH sinkt die Retention aufgrund der Deprotonierung des HBPEI analog zu den Retentionen von Phosphat und Arsenat.

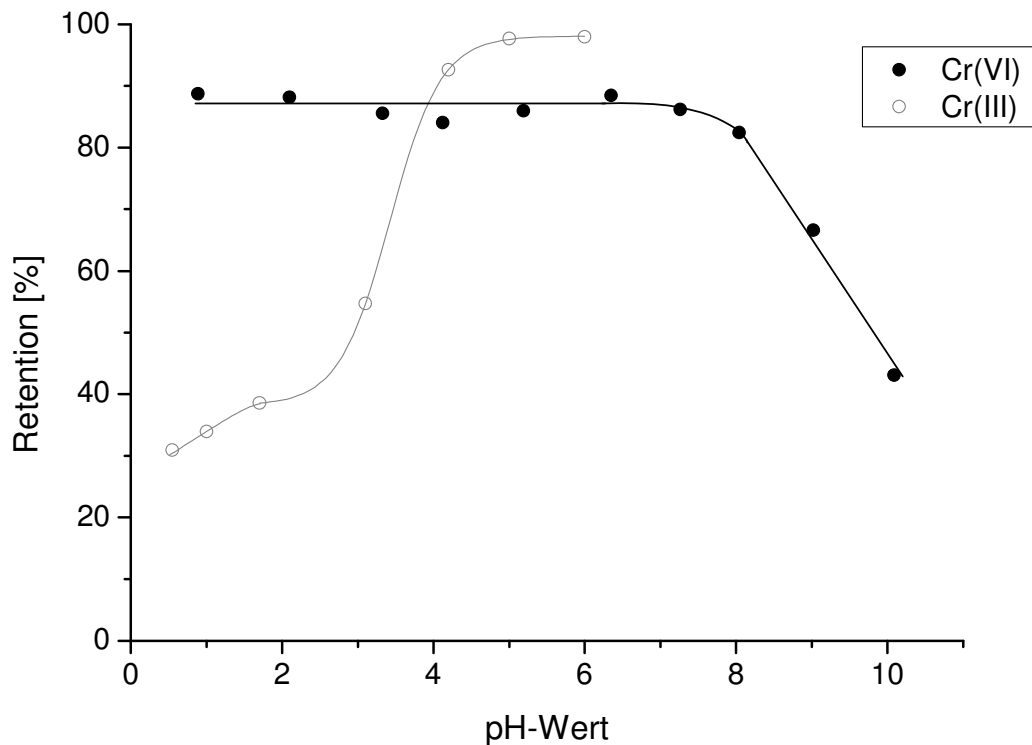


Abbildung 41: Vergleich der Retentionen von Cr(VI) und Cr(III) mit HBPEI in Abhängigkeit vom pH-Wert in Wasser; $c_{Cr(VI)} = 265 \text{ mg/l}$, $c_{Cr(III)} = 100 \text{ mg/l}$, $c_{HBPEI} = 1 \text{ g/l}$, Temp. = 25 °C.

Die Retention von Cr(VI) ist bei pH-Werten unter 7 maximal, wohingegen die durch Komplexbildung hervorgerufene Retention von Cr(III) bei pH-Werten über 5 maximal ist (vgl. Abbildung 41). Somit können beide Spezies innerhalb eines pH-Bereichs von 5 bis 7 zusammen angereichert werden und durch Absenken oder Anheben des pH getrennt voneinander zurückgewonnen werden.

Grundsätzlich beruht die Retention von Oxoanionen mit HBPEI durch PAUF auf der Wechselwirkung negativ geladener Sauerstoffatome mit protonierten Amingruppen am Polymer. Mögliche Selektivitäten in der Anreicherung und Rückgewinnung verschiedener Anionen werden durch unterschiedliche Ionengrößen, die Höhe der Ladung und die Protolyseeigenschaften der Anionen hervorgerufen.

6.3.2 Beladungskapazitäten von HBPEI bezüglich Oxoanionen

Das Sorptionsverhalten von Oxoanionen mit HBPEI lässt sich wie die bereits besprochene Komplexbildung von Schwermetallkationen ebenfalls gut mit

Sorptionsisothermen nach Langmuir beschreiben. Jedoch weisen die Kurvenverläufe einen charakteristischen Unterschied auf. Die Beladung durch Komplexierung steigt bei zunehmendem Metallzusatz bis zum Kapazitätsgrenzwert an, ohne dass sich die Gleichgewichtskonzentration nennenswert erhöht. Ab diesem Grenzwert steigt die Beladung auch bei hohen Gleichgewichtskonzentrationen nicht mehr bzw. nur noch geringfügig (vgl. Abbildung 35). Demgegenüber ist die Retention von Oxoanionen durch HBPEI nur bis zu einer im Vergleich zur möglichen Gesamtbeladung relativ geringen Beladung quantitativ.

6.3.2.1 Sorptionsisothermen von Phosphat und Arsenat

Abbildung 42 zeigt die Langmuirisothermen von Phosphat mit HBPEI (2 g/l bzw. 10 g/l) bei einem pH-Wert von 6,5.

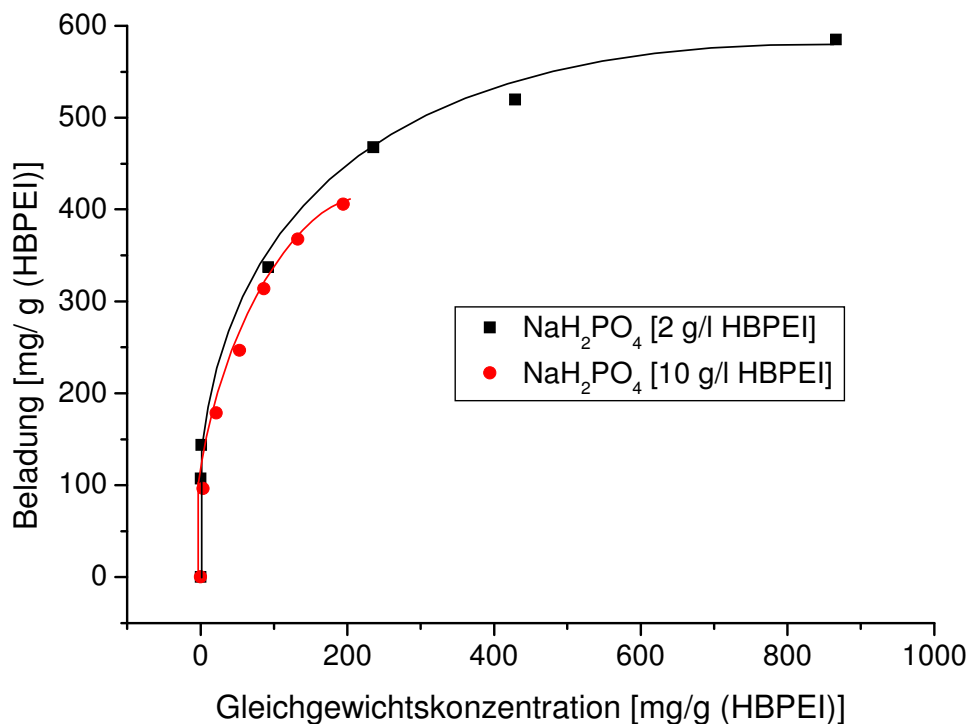


Abbildung 42: Sorptionsisotherme von Phosphat mit HBPEI in Wasser; $c_{\text{HBPEI}} = 2$ bzw. 10 g/l, $\text{pH} = 6,5$ Temp. = 25°C .

Die Beladungskapazität von HBPEI mit Phosphationen beträgt in rein wässriger Lösung rund 600 mg/g (HBPEI) und ist dabei von der Polymerkonzentration der Lösung weitgehend unabhängig. Auch nach einer Verfünffachung

der HBPEI-Konzentration von 2 g/l auf 10 g/l verlaufen die Sorptionsisothermen, jeweils bezogen auf ein Gramm, nahezu deckungsgleich.

Eine zur Phosphatsorption fast identisch verlaufende Beladungskurve ergibt sich aus der Bindung von Arsenat mit HBPEI bei pH 6,5 (Abbildung 43).

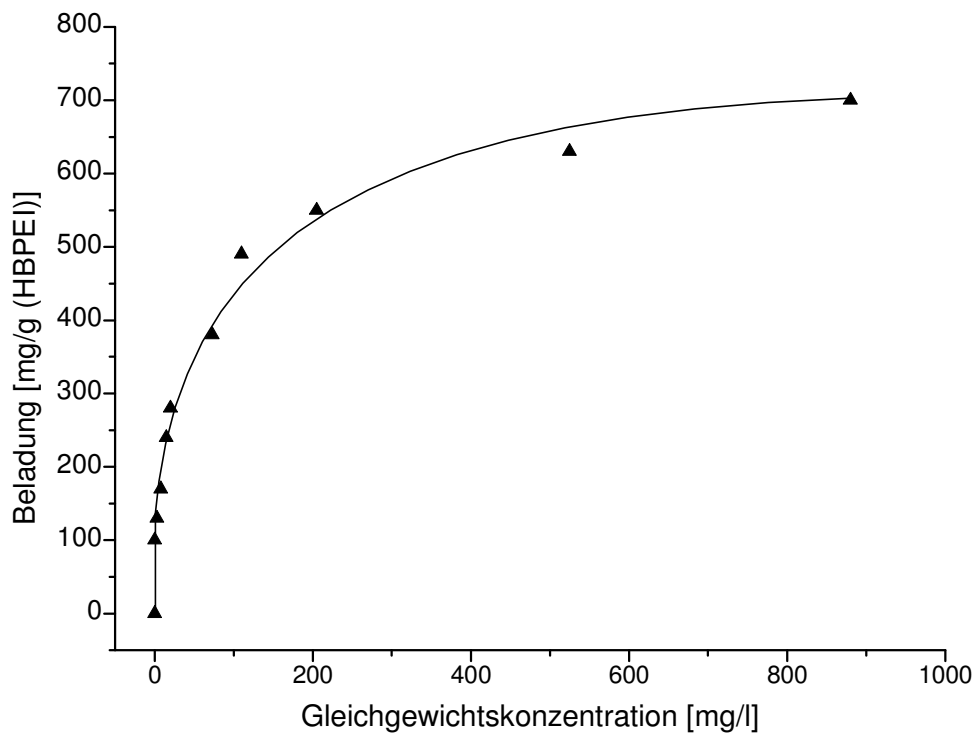


Abbildung 43: Sorptionsisotherme von Arsenat mit HBPEI in Wasser; $c_{\text{HBPEI}} = 1 \text{ g/l}$, $\text{pH} = 6,5$
Temp. = 25°C.

Die Beladungskapazität bezogen auf die Masse der Anionen liegt hier mit rund 700 mg / g (HBPEI) etwas höher. Bezieht man die jeweiligen Molmassen in die Berechnung mit ein, so ergibt sich eine Maximalbeladung von HBPEI mit Oxoanionen (HAO_4^-) (mit $A = \text{P, As}$) von $5,7 (\pm 10\%) \text{ mmol } (\text{HAO}_4^-) / \text{g (HBPEI)}$.

6.4 Möglichkeit zur selektiven und simultanen Anreicherung und Rückgewinnung von Schwermetallen und Phosphat aus Phosphatierspülwässern

Neben Phosphationen beinhalten Phosphatierspülwässer als zweiten anionischen Hauptbestandteil auch größere Mengen an Nitrationen. Diese werden im Phosphatierprozess als so genannte Beschleuniger zur Depolarisation des Wasser-

stoffs an der Metalloberfläche eingesetzt [149]. Zu hohe Nitratkonzentrationen wirken sich allerdings negativ auf die Kristallbildung aus. Daher sollte ein zusätzlicher Nitrateintrag durch die Rückführung einer aus dem PAUF-Prozess gewonnenen Schwermetallregenerat-Lösung weitgehend vermieden werden.

Die Affinität von Nitrat zu HBPEI ist im Vergleich zur Affinität zu Phosphat gering. Die Beladungskapazität bezüglich Phosphat bleibt daher auch in stark nitrathaltigen Lösungen über weite Bereiche konstant (Abbildung 44). Im Vergleich zur Maximalbeladung in reinem Wasser führt selbst eine im Vergleich zur Phosphatkonzentration fünffach höhere Nitratkonzentration lediglich zu einer Kapazitätseinbuße von 30% auf dann 430 mg / g (HBPEI).

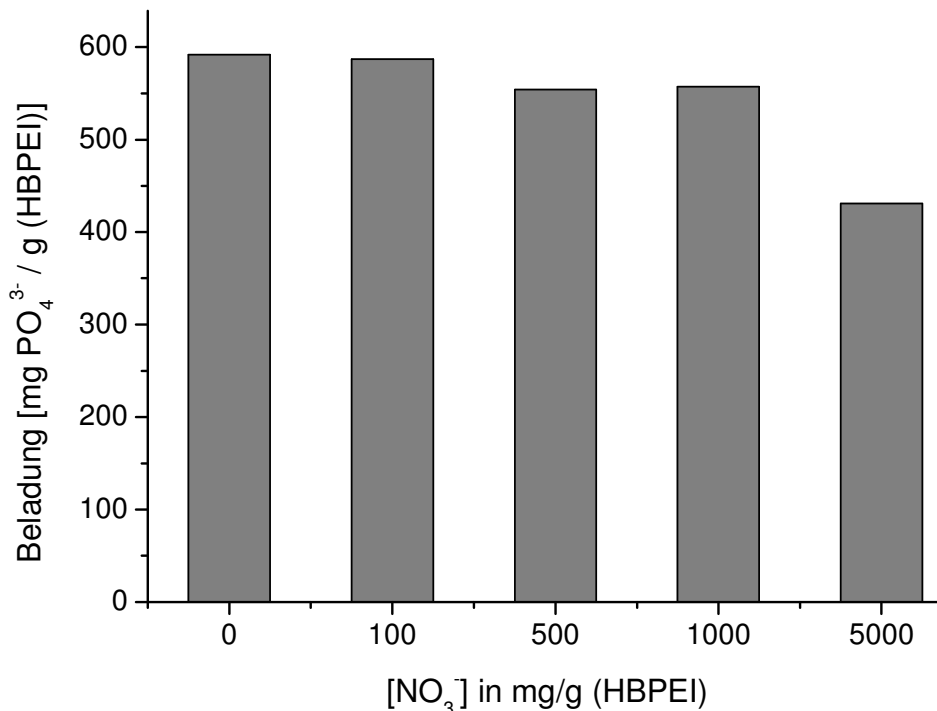


Abbildung 44: Bindungsverhalten von HBPEI mit Phosphat in Gegenwart von Nitrat; $c_{\text{HBPEI}} = 1 \text{ g/l}$, $\text{pH} = 6,5$ Temp. = 25°C .

Nach Ansäuern der Lösung mit $5\,000 \text{ mg NO}_3^- / \text{g (HBPEI)}$ auf $\text{pH } 2,5$ und erneutem Anheben des pH -Werts auf $6,5$ treten keine weiteren Einbußen hinsichtlich der Phosphatbeladung auf. Die Sorption und Desorption von Phosphationen verläuft vollständig reversibel (Abbildung 45).

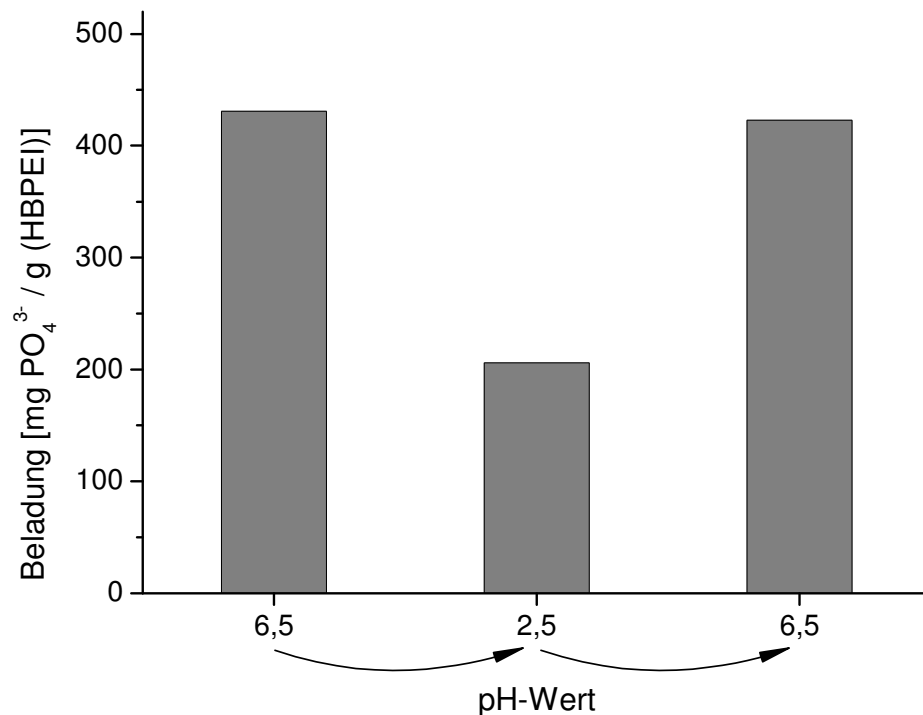


Abbildung 45: Bindungsverhalten von HBPEI mit Phosphat in Gegenwart von Nitrat nach Absenkung und erneuter Anhebung des pH-Werts; $c_{\text{HBPEI}} = 1 \text{ g/l}$, $\text{Temp.} = 25^\circ\text{C}$, $c_{\text{NO}_3^-} = 5 \text{ g/l}$.

Da folglich Nitrationen weder angereichert werden noch maßgeblich die Beladung mit Phosphat herabsetzen, kann die saure Regeneration von HBPEI im PAUF-Prozess durch Zugabe von Salpetersäure durchgeführt werden. Bei pH-Werten kleiner 3 ist die Affinität von Phosphationen zu HBPEI gering. Zudem werden in diesem pH-Bereich zuvor komplexometrisch gebundene Ni(II)- und Zn(II)-Ionen wieder dekomplexiert (vgl. Abbildung 29). Es ist somit möglich, bei einem pH-Wert zwischen 6 und 7 sämtliche für den Phosphatierprozess essentiellen kationischen Badbestandteile, mit Ausnahme von Mangan, zusammen mit den ebenfalls essentiellen Phosphatanionen anzureichern und anschließend unter Zugabe von Salpetersäure simultan in das Phosphatierbad zurückzuführen.

Phosphationen liegen im pH-Bereich zwischen 6 und 7 sowohl einfach als auch zweifach negativ geladen vor (vgl. Abbildung 38). Polymermoleküle mit hoher Ladungsdichte wie HBPEI tendieren dazu, in Anwesenheit zweifach negativ geladener Anionen wie HPO_4^{2-} zu verbrücken. Diese Tendenz wirkt sich umso stärker auf die Eigenschaften der Lösung aus, je größer die mittlere Molmasse des Polymers ist. Lösungen von HBPEI mit einer mittleren Molmasse von 750 kD flocken

bereits bei Zugabe geringer Mengen an Phosphat aus der Lösung aus. Die Änderung der dreidimensionalen Polymerstruktur von HBPEI bei Anwesenheit von Phosphat unter neutralen pH-Bedingungen wirkt sich auch bei Verwendung niedermolekularer HBPEI-Verteilungen auf das quantitative Komplexierungsvermögen von Metallkationen aus. Abbildung 46 zeigt die Sorptionsisotherme von HBPEI bezüglich Ni(II) in einer 0,2M NaH₂PO₄-Lösung bei pH 6,5.

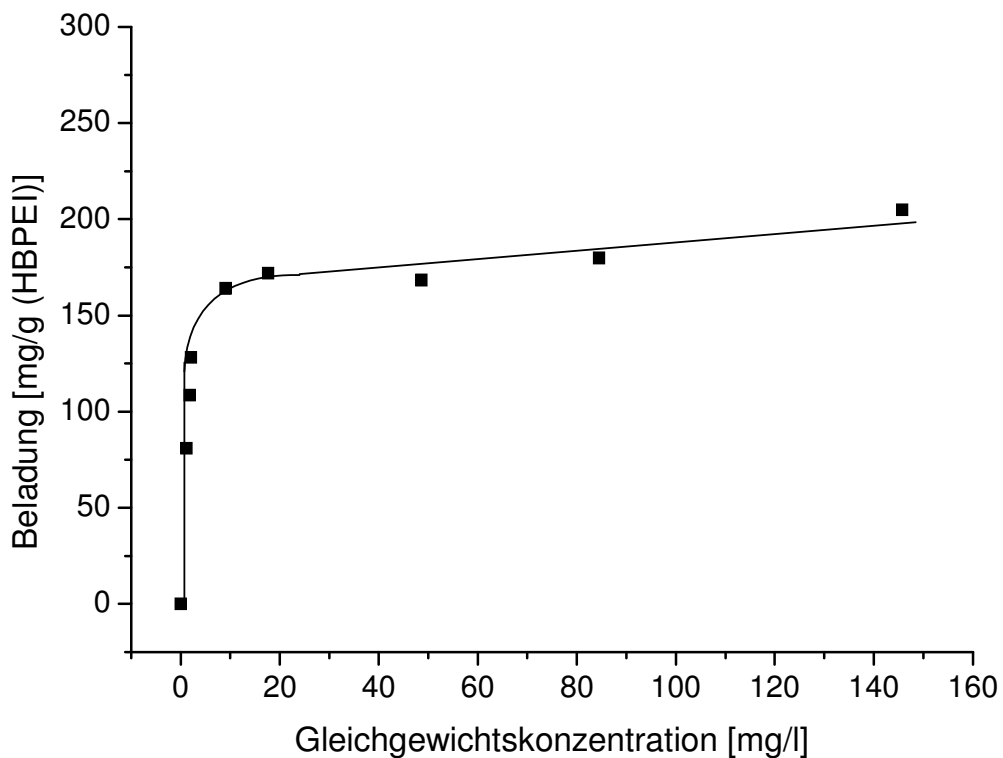


Abbildung 46: Sorptionsisotherme von Ni(II) mit HBPEI in 0,2M NaH₂PO₄-Lösung; c_{HBPEI} = 1 g/l, pH = 6,5 Temp. = 25 °C.

Die maximale Ni(II)-Beladung bei vollständigem Rückhalt ist in der Phosphatlösung mit 130 mg / g (HBPEI) rund 25% niedriger als in reinem Wasser bzw. in 0,2M Nitratlösung (vgl. Abbildung 35). Bis zur Grenzbeladung von 125 mg / g (HBPEI) bleibt der Rückhalt jedoch auch unter diesen Bedingungen quantitativ.

6.5 Mittlere Molekülradien von HBPEI in Abhängigkeit von der Ionenstärke und dem pH-Wert der Lösungen

Gegenstand der in den vorangegangenen Kapiteln 6.2 bis 6.4 beschriebenen Untersuchungen war das spezifische Bindungsvermögen und die dadurch erzielte pH-abhängige Retention von Kationen und Anionen durch HBPEI. Der Rückhalt einzelner Komponenten durch PAUF ist jedoch grundsätzlich von zwei Faktoren abhängig. Neben der möglichst quantitativen Bindung von Ionen an das Polymer ist das Rückhaltevermögen der verwendeten Ultrafiltrationsmembran hinsichtlich des (beladenen) Polymers selbst mitbestimmend. Wie bereits in Kapitel 5.2 angesprochen, wird die Trenngrenze von Ultrafiltrationsmembranen zumeist durch die Angabe so genannter Molmassen-Cut-Offs festgelegt, die weder die Form noch das Volumen der Polymermoleküle berücksichtigen. Letztlich sind aber, neben der Homogenität der Membranporen, genau diese beiden Größen für die Gesamttrennleistung verantwortlich.

Die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen zeigen Änderungen der Molekülgrößen von HBPEI in Abhängigkeit von der ionischen Zusammensetzung der Lösung. Die Ermittlung der Molekülgrößen kann durch direkte Injektion der entsprechenden Polymer-Lösungen in den Lichtstreuendetektor erfolgen. Die Intensität des Streulichts ist bei Makromolekülen winkelabhängig, da durch die Lage einzelner Streuzentren innerhalb eines Moleküls Interferenzen innerhalb des Streulichts hervorgerufen werden. Grundsätzlich gilt, je größer ein Molekül ist, desto stärker ist die relative Streulichtintensität in Einstrahlungsrichtung. Dieses Phänomen ist jedoch erst bei Molekülradien über 10 nm so ausgeprägt, dass es zu verlässlichen Ergebnissen führt [150]. Daher wurden sämtliche Streulichtuntersuchungen mit HBPEI einer gewichtsmittleren Molmasse von 750 kD und einem mittleren Molekülradius von über 50 nm durchgeführt.

Bei Makromolekülen unterschiedlicher Form sind, auch bei gleichen Molekülvolumina, die Interferenzbedingungen verschieden, so dass eine exakte Bestimmung der Molekülgröße die Kenntnis der Molekülform voraussetzt. HBPEI ist hypervernetzt und hat somit eine kugelähnliche Raumstruktur (vgl. Kapitel 5.3). Damit gilt folgender Zusammenhang zwischen den aus den Streulichtmessungen ermittelten Gyrationradien R_G [150] und den tatsächlichen Molekülradien r :

$$R_G = \left(\frac{3}{5}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot r$$

Abbildung 47 zeigt die mittleren Molekülradien von HBPEI ($M_w = 750$ kD) in Lösungen mit unterschiedlich hoher Ionenstärke. Die Ionenstärke I ist dabei wie folgt definiert:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2$$

Dabei ist n die Anzahl der Ionenarten, c die Konzentration der jeweiligen Ionenart und z die Ladung des einzelnen Ions [151].

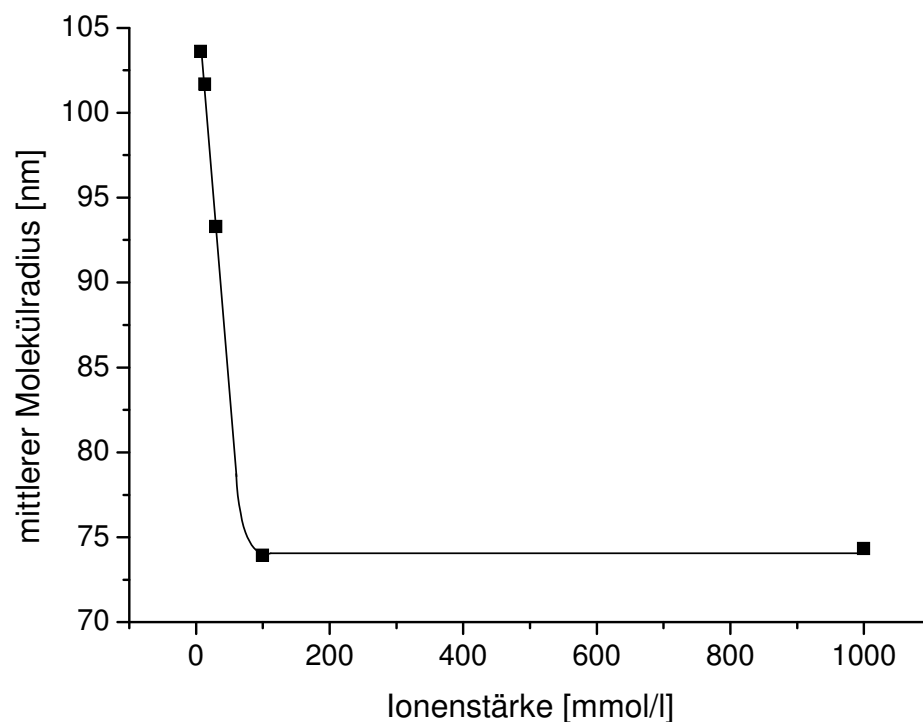


Abbildung 47: Mittlere Molekülradien von HBPEI ($M_w = 750$ kD) in Abhängigkeit von der Ionenstärke I der Lösung; $c_{\text{HBPEI}} = 1$ g/l, Temp. = 25°C.

Die Radien der HBPEI-Moleküle nehmen mit steigender Ionenstärke von 103 nm auf letztlich rund 73 nm ab. Bei einer Ionenstärke von 100 mmol/l ist der so induzierte Volumen kollaps bereits maximal. Eine weitere Steigerung hat keinen Einfluss auf die Molekülradien. Somit verringert sich das Cut-Off-Volumen durch

Ionenzusatz um bis zu 30%. Die Ionensorte ist dabei nicht ausschlaggebend (Abbildung 48).

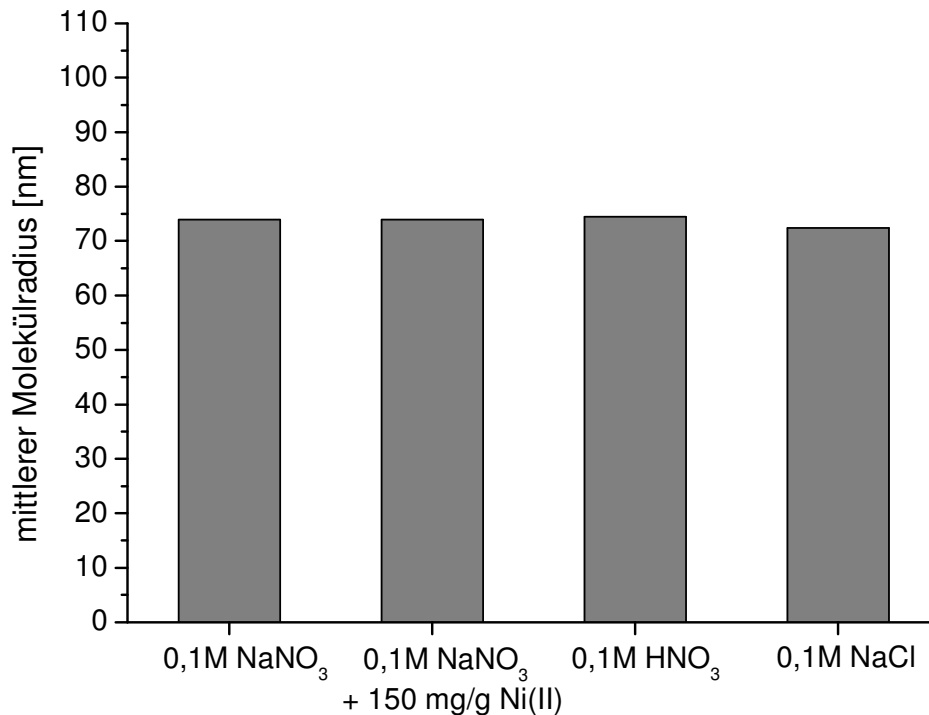


Abbildung 48: Einfluss von 0,1M Salz- bzw. Säurelösungen auf die Molekülgröße von HBPEI; $M_w = 750$ kD, $c_{HBPEI} = 1$ g/l, Temp. = 25 °C.

Der mittlere Molekülradius des analysierten HBPEI beträgt in 0,1M Lösungen von Natriumnitrat und Natriumchlorid als auch in 0,1M Salpetersäure rund 73 nm. Die Erhöhung der Ionenstärke in der Lösung führt zur Ladungskompensation durch Anlagerung von Anionen an protonierte Amingruppen im Polymer. Dadurch wird die intramolekulare elektrostatische Abstoßung vermindert, was zur Verkleinerung des Molekülgesamtvolumens führt. In 0,1M Salpetersäure sind sämtliche Amingruppen des HBPEI protoniert. Die elektrostatische Abstoßung wäre unter diesen Bedingungen maximal. Jedoch führt die Ladungskompensation durch freie Nitrationen auch hier zur Minimierung des Molekülvolumens. Die Bildung von Komplexen hat in Lösungen mit hohen Salzkonzentrationen keinen weiteren Einfluss auf die Molekülgrößen (Abbildung 48).

Der pH-Wert, und damit der Protolysegrad des Polymers, wirkt sich in Lösungen mit geringer Ionenstärke indes maßgeblich auf die Polymergröße aus (Abbildung 49).

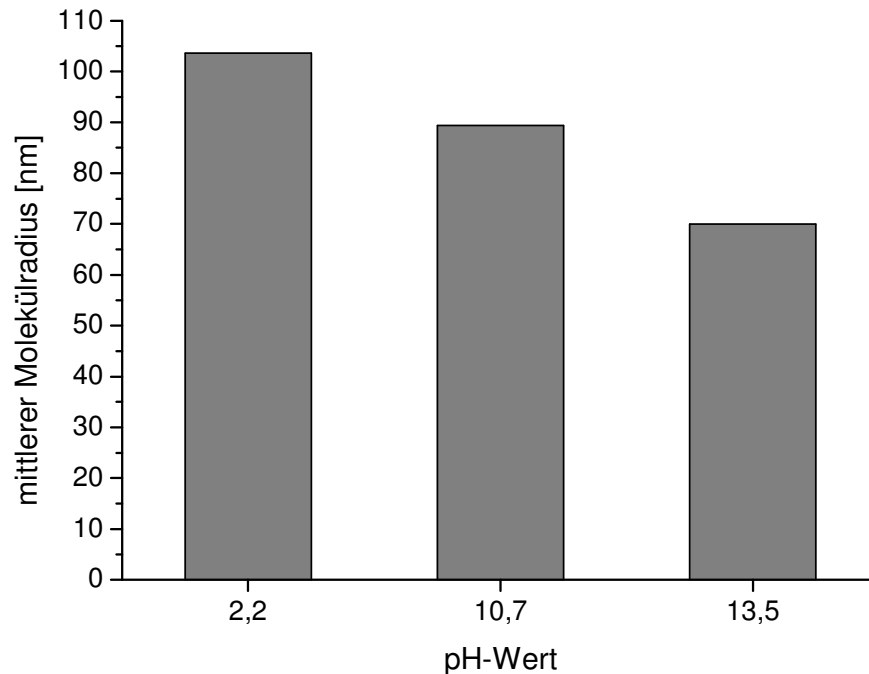


Abbildung 49: Einfluss des pH-Werts auf die Molekülgröße von HBPEI in Lösungen ohne Salzzusatz; verwendete Säure = HCOOH; $M_w = 750$ kD, $c_{HBPEI} = 1$ g/l, Temp. = 25 °C.

Mit fallendem pH-Wert und somit zunehmender Deprotonierung der Polymermoleküle nehmen auch deren Volumina ab. Bei pH 13,5 liegt HBPEI vollständig deprotoniert vor [152, 153]. Durch fehlende Abstoßungskräfte ist der mittlere Molekülradius unter diesen Bedingungen mit 70 nm noch etwas kleiner als der durch Ladungskompensation erzielte.

6.6 Zusammenfassung

HBPEI bildet mit zahlreichen Schwermetallionen Aminkomplexe, deren jeweilige Stabilitäten vom pH-Wert der Lösungen abhängen. Durch PAUF unter Verwendung von HBPEI lassen sich einzelne Metallionen aus verdünnten Lösungen selektiv anreichern und durch Absenken des pH-Werts konzentriert zurückgewinnen. Zudem wirkt HBPEI in saurem und neutralem Milieu als wasserlöslicher, schwach basischer Anionentauscher, der neben und weitgehend unabhängig von der

Kationen-Komplexierung zusätzlich in der Lage ist, Oxoanionen über protonierte Amingruppen im Polymer selektiv zu binden und ebenfalls pH-abhängig wieder freizugeben.

Aufgrund dieser Eigenschaften eignet sich HBPEI in besonderem Maße zur Behandlung von Phosphatierspülwässern, da sich die darin enthaltenen Hauptbestandteile Ni(II), Zn(II) und Phosphat durch PAUF in einem einzigen Schritt bei einem pH-Wert von 6,5 anreichern und gemeinsam bei pH-Werten kleiner 3 als konzentrierte Salzlösung zurückgewinnen lassen. Andere Spülwasserkomponenten wie Alkali- und Erdalkali-Kationen sowie Nitrat-Anionen, deren Rückführung in die Phosphatierung nicht erwünscht ist, werden hingegen nicht angereichert. Die maximale Polymerbeladung durch Komplexierung bei quantitativem Metallrückhalt beträgt bezüglich Ni(II) und Zn(II) rund 170 mg / g (HBPEI). Bei gleichzeitiger Bindung von 500 mg Phosphat beträgt die Beladungskapazität durch Komplexierung 125 mg / g (HBPEI) und ist somit rund 25% kleiner als in phosphatfreien Lösungen.

Das Vorhandensein freier Ionen in der direkten Umgebung der HBPEI-Moleküle hat einen deutlichen Einfluss auf das Volumen der Polymere. In Lösungen mit hoher Ionenstärke und in Lösungen mit hohem pH-Wert verringert sich die räumliche Ausdehnung der hyperverzweigten Polymerstruktur um bis zu 30%. Die größten Molekülausdehnungen wurden in schwach sauren und salzfreien Lösungen festgestellt. Die Kenntnis dieser Abhängigkeit ist für den Einsatz von HBPEI in PAUF-Prozessen wichtig, da sich der Gesamtrückhalt einer bestimmten bindungsfähigen Komponente aus der Summe der Ionenbindung zum Polymer und dem Polymerrückhalt durch die Ultrafiltrationsmembran zusammensetzt.

7 Ermittlung technisch relevanter Faktoren zur Planung einer PAUF-Anlage mit HBPEI

7.1 Untersuchungen zum Erhalt der Bindungskapazität von HBPEI

Verfahrenstechnische Anlagen sind umso effizienter, je länger die Standzeiten einzelner Verfahrensschritte sind. Die Standzeit einer PAUF-Anlage hängt in hohem Maße vom Erhalt der Beladungskapazität des polymeren Agens hinsichtlich der abzutrennenden Komponenten ab. Nur gleichbleibend hohe Beladungskapazitäten sichern dauerhaft hohe Metallkonzentrationen in der Regeneratlösung bei gleichzeitig niedrigen Konzentrationen der entsprechenden Metallionen im Permeat während deren Anreicherung. Neben dem Erhalt der Beladungskapazität bei hohen pH-Werten ist im Gegenzug eine gleichbleibend niedrige Restbeladung während der sauren Regenerierung wünschenswert.

Im Hinblick auf die Behandlung von Phosphatierspülwässern spielt Ni(II) eine Schlüsselrolle. Der Einleitgrenzwert ist für Ni(II) mit 0,5 mg/l deutlich niedriger als bei sämtlichen anderen Phosphatierbadkomponenten. Somit misst sich die Güte dieses Verfahrens in erster Linie am anhaltend stabilen Sorptionsverhalten von Ni(II) mit HBPEI. Sowohl Einbußen bei der Maximalbeladung als auch systematisch steigende Restbeladungen führen langfristig entweder zu einer Überladung des Polymers und damit zum Durchbruch von Ni(II)-Ionen ins Permeat oder, nach Eingriff in die Verfahrensführung, zur kontinuierlichen Verringerung der Metallkonzentration in der Regenerat-Lösung.

Unter Verwendung des in Kapitel 6.1 beschriebenen Versuchsaufbaus wurden mehrere Zyklen eines Be- und Entladungsexperimentes mit 125 mg Ni(II) und einem Gramm HBPEI in 0,2M Natriumphosphatlösung durchgeführt. 125 mg Ni(II) / g HBPEI stellen in Anwesenheit von Phosphationen die Grenzbeladung für einen quantitativen Rückhalt dar (vgl. Abbildung 46). Im Rahmen des Experiments wurde der pH-Wert der Lösung abwechselnd auf 6,5 und 2,5 eingestellt und der jeweilige Ni(II)-Rückhalt bestimmt. Abbildung 50 zeigt die Ergebnisse.

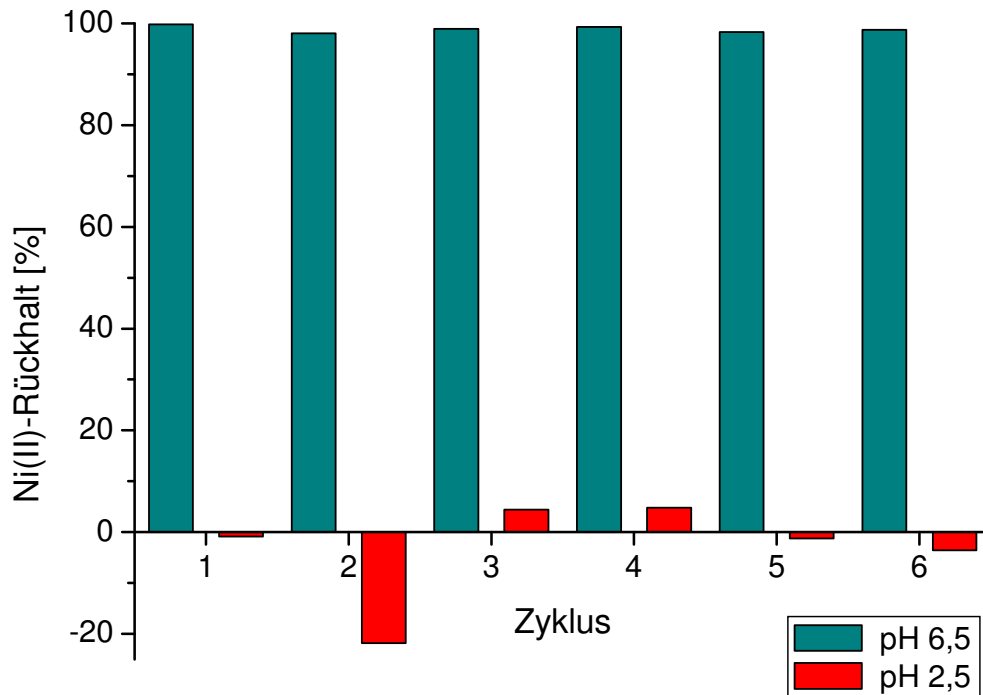


Abbildung 50: Experiment zur Mehrfach- Be- und Entladung von Ni(II) und HBPEI in 0,2M NaH_2PO_4 -Lösung; $c_{\text{Ni}} = 125 \text{ mg/l}$, $c_{\text{HBPEI}} = 1 \text{ g/l}$, pH = 6,5 bzw. 2,5, Temp. = 25°C.

Nach sechs Be- und Entladungszyklen konnten keine Einbußen in der Beladungskapazität von HBPEI bezüglich Ni(II) beobachtet werden. Der Ni(II)-Rückhalt bei pH 6,5 blieb gleichbleibend hoch bei Werten um 99%. Auch bei der Dekomplexierung im Säuren war kein Trend hin zu steigenden Restbeladungen festzustellen. Das Bindungsverhalten von HBPEI blieb über die sechs durchgeführten Zyklen hinweg im Mittel unverändert.

7.2 Abtrennung niedermolekularer Polymerfraktionen durch Vorfiltration

Synthetisch hergestellte Makromoleküle sind in der Regel polydispers. Die Molmassen unterliegen weitgehend der Gauß-Verteilung. Auch Polymere mit sehr hohen mittleren Molmassen beinhalten niedermolekulare Komponenten, die durch frühzeitige Kettenabbruchreaktionen während der Polymerisation entstehen. Daher ist es grundsätzlich nötig, eine Polymerlösung, die später zur PAUF eingesetzt werden soll, einem Vorfiltrationsschritt zu unterziehen, um permeationsfähige Moleküle schon vorab zu entfernen. Membranen mit kleineren Poren haben zwar den Vorteil, dass man während der Vorfiltration weniger Polymer verliert, jedoch auch den Nachteil geringerer Permeatflüsse und somit Abwasserdurchsätze während der

PAUF. Da HBPEI als technisches Produkt kostengünstig zu erwerben ist, kann ein höherer Verlust durch die Vorfiltration in Kauf genommen werden. Es wurden daher ausschließlich 10 kD Membranen hinsichtlich ihrer Trennleistung untersucht. Der vom Hersteller angegebene nominelle Cut-Off der Membran bezieht sich zumeist nur auf ein Testpolymer und ist aufgrund der Möglichkeit unterschiedlicher Molekülformen nur eingeschränkt auf andere Polymere übertragbar. In Abbildung 51 ist die durch Ultrafiltration über 10 kD Membranen abfiltrierte Molmassenfraktion von Lupasol HF kumulativ aufgetragen.

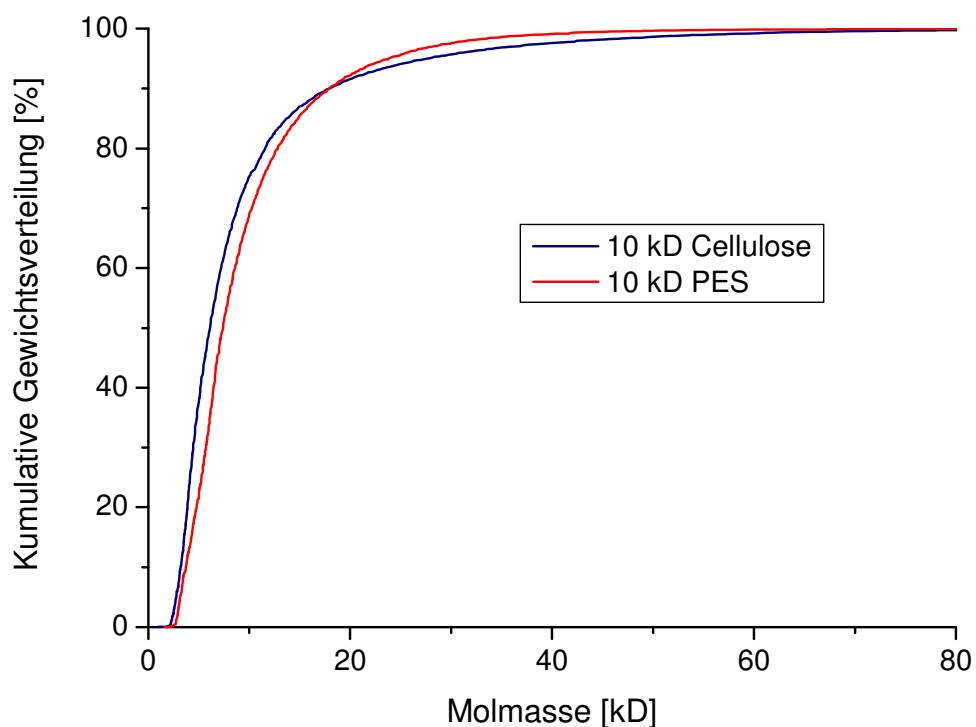


Abbildung 51: Molmassenverteilung des Permeats von Lupasol HF nach Ultrafiltration über eine Cellulose bzw. eine PES-Membranen; nomineller MWCO = 10 kD.

Beide Membranmaterialien trennen in etwa gleich gut. Sie weisen jedoch keine scharfe Trenngrenze auf, da auch die Porendurchmesser der Polymermembranen einer gewissen Verteilung unterliegen. Darüber hinaus ist die räumliche Struktur von HBPEI nicht starr, so dass immer wieder Moleküle mit größeren Molmassen die Membran passieren können. Die effektive Trennleistung beider Membranen bezüglich HBPEI setzt nach Abbildung 51 bereits bei etwa 18 kD ein. Über 90% der Molekulargewichte der permeierten Moleküle lagen unterhalb dieser

Molmasse. Die Trennschärfe der verwendeten PES-Membran war dabei noch geringfügig besser als die der Cellulose-Membran, da dort im Permeat mehr Moleküle höherer Molmassen gefunden wurden.

Die Vorfiltration des HBPEI, in deren Prozess die Polymerlösung fortwährend die 10 kD PES-Membran überströmte, führte letztlich zu den in Abbildung 52 dargestellten Veränderungen in der Molmassenzusammensetzung.

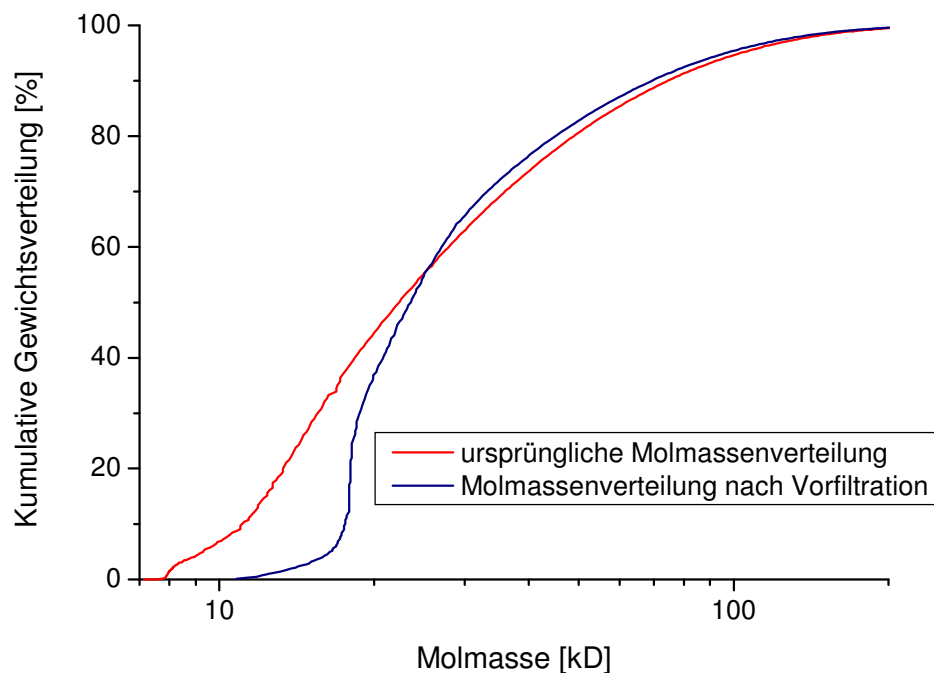


Abbildung 52: Kumulative Molmassenverteilung von Lupasol HF vor und nach Vorfiltration über eine PES-Membran; nomineller MWCO = 10 kD.

Auch hier ist zu sehen, dass die Abtrennung niedermolekularer HBPEI-Moleküle durch die Membran bereits bei Molmassen von 18 kD effektiv einsetzt. Während der Vorfiltration reduzierte sich der Gewichtsanteil an HBPEI-Molekülen kleiner 17 kD von ursprünglich 35% auf 7%. HBPEI-Moleküle unterhalb des nominellen Cut-Off von 10 kD konnten nach abgeschlossener Vorfiltration nicht mehr gefunden werden.

Der Polymeranteil im Filtrat nahm infolgedessen mit steigendem Permeatdurchsatz exponentiell ab. Bei einem Polymerrückhalt von 99,9%, bestimmt über TOC-Vergleichsanalysen von Filtrat und Retentat, wurde der Abtrennungsfortschritt

als ausreichend definiert und beendet. Die gewichtsmittlere Molmasse der HBPEI-Lösung erhöhte sich durch die Vorfiltration von 33 kD auf 39 kD. Die so von niedermolekularen Polymerfraktionen befreite Lösung wurde anschließend im PAUF-Prozess zur Behandlung von Phosphatierspülwässern (Kapitel 8) verwendet.

7.3 Änderung der Polymerstruktur durch Scherkräfte

Beim Einsatz von Polymeren in technischen Ultrafiltrationsprozessen ist neben der chemischen auch die mechanische Belastbarkeit der Makromoleküle ein wichtiger Faktor. Durch zu hohe Kräfteinwirkungen können die Moleküle im Verlauf des Verfahrens zerstört werden. Die so entstandenen Bruchstücke sind dann nicht mehr groß genug, um von der Membran zurückgehalten zu werden, und gelangen so ins Filtrat. Für PAUF-Anwendungen, die einen hohen Schwermetallrückhalt erfordern, sind permeierende, schwermetallbeladene Polymerfragmente äußerst problematisch.

Den größten mechanischen Belastungen sind die Polymere innerhalb von Pumpen und Ventilen ausgesetzt, da dort die größten Scherkräfte auf die Lösung wirken. Lange Standzeiten bei gleichbleibend hohen Retentionswerten erfordern daher die Wahl geeigneter Pumpentypen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Kreisel-, Zahnrad- und Membranpumpen hinsichtlich ihrer abrasiven Wirkung auf Lupasol HF untersucht. Dazu wurde eine 50 g/l HBPEI-Lösung mit den entsprechenden Pumpen über mehrere Tage im Kreis gepumpt und in regelmäßigen Abständen auf ihre Molmassenverteilung hin analysiert. Die Analysen ergaben folgende Ergebnisse:

- Die hier verwendete, weitgehend scherkraftfrei arbeitende Druckluftmembranpumpe verursachte bei keiner der einstellbaren Förderleistungen Veränderungen in der molekularen Gewichtsverteilung des Polymers. Da der Pumpvorgang dieses Typs jedoch mit erheblichen Pulsationsstößen einhergeht und sich dies negativ auf die Porenstruktur organischer Membranen auswirkt, ist ein Einsatz von Membranpumpen nur in Verbindung mit pulsationsdämpfenden Maßnahmen ratsam.
- Die abrasive Wirkung der getesteten Zahnrad- und Kreiselpumpen war stark von der Betriebsweise der Pumpen abhängig. Unter Vollast wurde das Polymer in beiden Pumpentypen mit zunehmender Pumpzeit immer weiter

zerschert. Dabei waren höhermolekulare Anteile wesentlich stärker betroffen als niedermolekulare. Nach Drosselung der Pumpen auf halbe Drehzahl verringerte sich die abrasive Wirkung beider Pumpentypen deutlich, so dass keine signifikante Zunahme von Molmassen unter 20 kD in der Polymerlösung mehr auftrat.

Da das Ausmaß der abrasiven Wirkung auf die Makromoleküle auch bei vergleichbaren Laufgeschwindigkeiten von der jeweiligen Bauweise der einzelnen Pumpe abhängt, kann an dieser Stelle keine einheitliche Aussage über die Eignung bzw. Nicht-Eignung eines Pumpentyps gemacht werden. Die Ergebnisse des Dauerbetriebs mit einer auf Halblast gedrosselten Kreiselpumpe waren im Hinblick auf die hier zu erörternde spezielle Anwendung am erfolgversprechendsten. Aus diesem Grund wurde die hier getestete Kreiselpumpe in der Pilotanlage zur Behandlung von Phosphatierspülwässern (Kapitel 8) eingesetzt.

7.4 Einfluss von Druck und Überströmung auf den Filtratfluss

Die Effizienz von Filtrationen im großtechnischen Maßstab hängt in einem entscheidenden Maße auch vom Filtratfluss des Permeats ab (vgl. Kapitel 3.4.4). Dieser wiederum ist von den Porengrößen der verwendeten Membran, von der Zusammensetzung der zu filtrierenden Flüssigkeit, aber auch von Wechselwirkungen zwischen den Komponenten der Flüssigkeit und dem Membranmaterial abhängig. Polymere, wie das hier untersuchte HBPEI, bilden auch bei Crossflow-Filtrationen (vgl. Kapitel 3.4.2) Deckschichten auf der Membranoberfläche, die den Filtratfluss durch Konzentrationspolarisation, Verblockung oder Formationsbildung vermindern [48, 154]. Wie stark diese Phänomene ausgeprägt sind, ist bei HBPEI nicht zuletzt auch vom pH-Wert der Polymerlösung abhängig [155]. Man kann die Tendenz zur Deckschichtbildung im Crossflow-Betrieb jedoch durch Variation des Transmembrandrucks und der Überströmung beeinflussen. Abbildung 53 und Abbildung 54 zeigen die Abhängigkeit des Filtratflusses vom Transmembrandruck und der Überströmung einer 50 g/l HBPEI-Lösung über eine 10 kD PES-Membran.

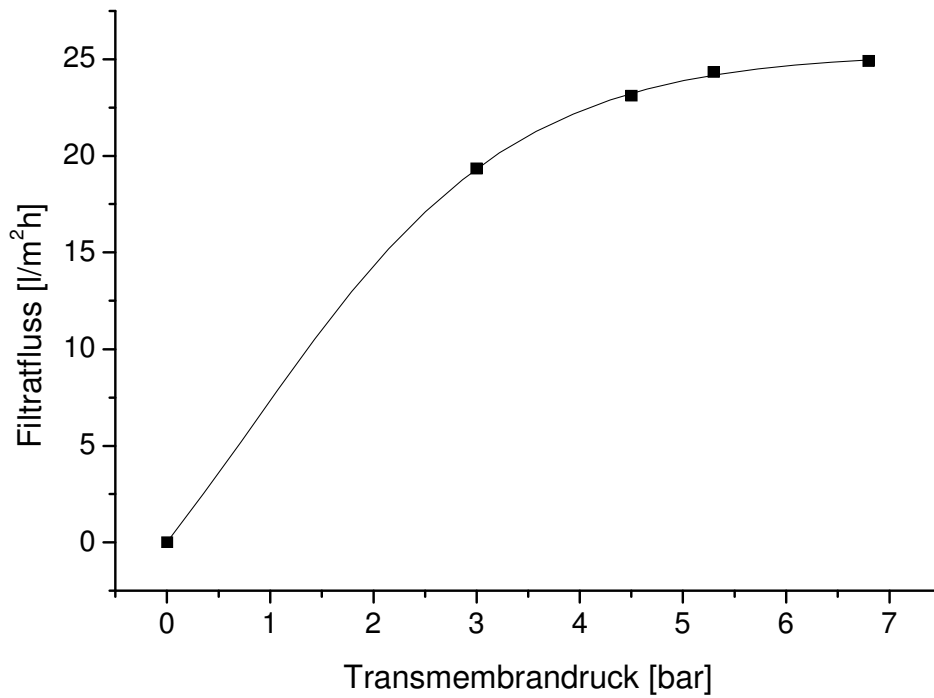


Abbildung 53: Durchsatz in Abhängigkeit vom Transmembrandruck bei konstanter Überströmung von $220 \text{ l/m}^2\text{h}$; $c_{\text{HBPEI}} = 50 \text{ g/l}$, Temp. = $31 \text{ }^\circ\text{C}$.

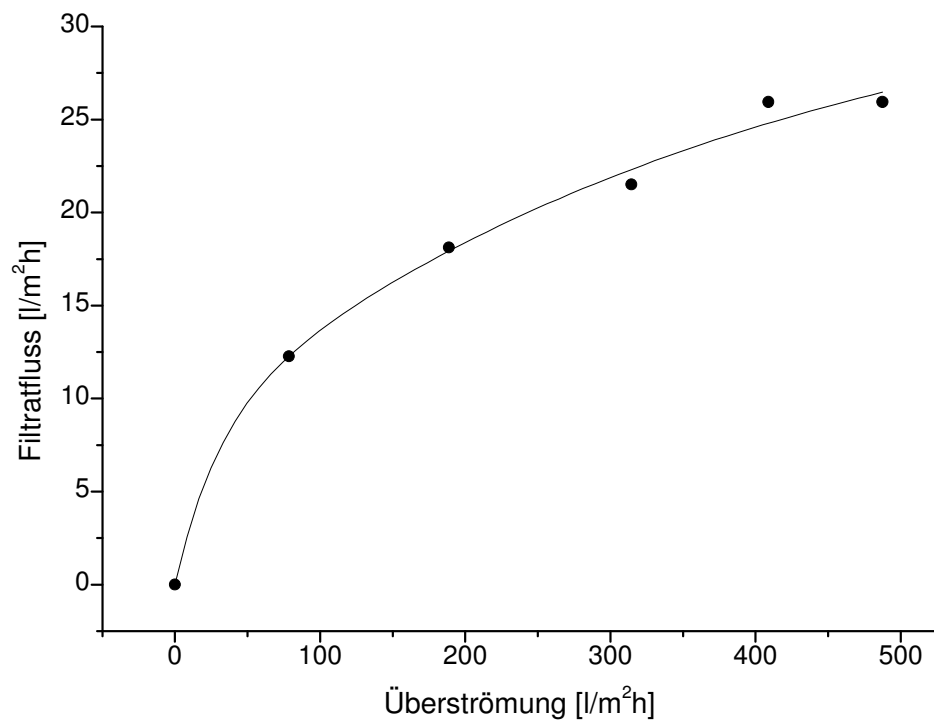


Abbildung 54: Durchsatz in Abhängigkeit von der Überströmung bei konstantem Transmembrandruck von $3,4 \text{ bar}$; $c_{\text{HBPEI}} = 50 \text{ g/l}$, Temp. = $31 \text{ }^\circ\text{C}$.

Sowohl eine Erhöhung des Transmembrandrucks bei gleichbleibender Überströmung (Abbildung 53) als auch eine Erhöhung der Überströmungsgeschwindigkeit bei gleichbleibendem Transmembrandruck (Abbildung 54) bewirken einen Anstieg des Filtratflusses.

Erhöht man den Druck auf die Membran seitens der Polymerlösung, so versucht das System den größer werdenden Druckunterschied zwischen beiden Membranseiten mit einem höheren Filtratfluss auszugleichen. Ein höherer Druck hat aber auch zur Folge, dass Polymermoleküle in die Membranporen gepresst werden und damit die Porenkanäle verkleinern oder gar verblocken. Dieses als Membranfouling bezeichnete Phänomen wirkt der Steigerung des Filtratflusses entgegen. Abbildung 53 zeigt, dass durch eine Erhöhung des Transmembrandrucks bis auf etwa 5 bar der relative Filtratflussanstieg am größten ist. Bedingt durch verstärktes Membranfouling, bewirken weitere Drucksteigerungen nur noch eine geringe Zunahme des Filtratflusses.

Erhöht man hingegen die Überströmung der Membran, so führt dies zu einem mehr und mehr turbulentem Stömungsprofil. Der laminare Grenzfilm aus Polymermolekülen, die tangential entlang der Membran driften, wird immer dünner, und penetrationsfähige Moleküle oder Ionen werden weniger stark an der Diffusion zur Permeatseite gehindert. Während durch die Erhöhung des Transmembrandrucks der Filtratfluss bereits annäherungsweise maximiert werden konnte, war dies durch Steigerung der Überströmung in der zur Verfügung stehenden Anlage (Abbildung 28) nicht möglich. Selbst bei der maximal einstellbaren Überströmung von 500 l/m²h sind gemäß des Kurvenverlaufs (Abbildung 54) weitere Steigerungen möglich.

7.5 Zusammenfassung

Um die in Kapitel 6 gewonnen Erkenntnisse zum Ionenbindungsverhalten von HBPEI in einer industriellen Anlage zur Behandlung realer Phosphatierespülwässer umsetzen zu können, wurden nun chemisch und vor allem technisch relevante Faktoren für ein individuelles und auf die gegebenen Anforderungen hin optimiertes Anlagenkonzept bestimmt. Lange Standzeiten einer PAUF-Anlage erfordern, dass das pH-abhängige Komplexierungsvermögen des Polychelatogens durch wiederholtes Komplexieren und Dekomplexieren nicht bzw. möglichst wenig

beeinträchtigt wird. Das getestete HBPEI zeigte auch nach sechs Zyklen keinerlei Einbußen hinsichtlich seines Beladungsmaximums.

Eine vollständige Retention von Schwermetallionen ist jedoch nur dann gesichert, wenn neben dem Erhalt des Komplexierungsvermögens auch die Polymermoleküle selbst von der Membran quantitativ zurückgehalten werden. Synthetische Polymere müssen aufgrund ihrer Polydispersität vor ihrem Einsatz zur PAUF von ihren niedermolekularen, permeationsfähigen Gewichtsfractionen getrennt werden. Durch Vorfiltration der HBPEI-Lösung mit einer gewichtsmittleren Molmasse von 33 kD wurde so ein Polymerrückhalt von letztlich 99,9% erreicht. Die gewichtsmittlere Molmasse erhöhte sich dabei auf 39 kD. Als geeignete Ultrafiltrationsmembran für Vorfiltration und PAUF hat sich eine PES-Membran mit einem nominellen Molmassen-Cut-Off von 10 kD erwiesen. Die Trenngrenze dieser Membran war relativ scharf. Molmassenanalysen von Permeat und Retentat nach der Filtration haben jedoch gezeigt, dass der tatsächliche Cut-Off der Membran im Fall des verwendeten HBPEI eher bei 18 kD liegt. Es ist daher empfehlenswert, dieselbe Membran zur PAUF zu verwenden, die bereits während der Vorfiltration verwendet wurde.

Scherkräfte, die vor allem in Pumpen auftreten und dort auf die Lösung wirken, sind immer eine potentielle Gefahr für die Polymerstruktur. Durch die permanente Zirkulation der Polymerlösung im PAUF-Kreisprozess sind die Makromoleküle der abrasiven Wirkung ständig ausgesetzt. Daher ist bei der Auswahl und Betriebsweise der betreffenden Pumpen auf eine möglichst schonende Förderung zu achten. Tests haben gezeigt, dass sowohl Membranpumpen als auch auf Halblast gedrosselte Kreisel- und Zahnradpumpen prinzipiell für diese spezielle Anwendung geeignet sind. Eine Abnahme der Molekülgrößen konnte hierbei nicht (Membranpumpe) bzw. nur in sehr geringem Umfang (gedrosselte Kreisel- und Zahnradpumpen) beobachtet werden.

Desweiteren wurden Zusammenhänge zwischen Druck, Überströmung und Filtratfluss einer HBPEI-Lösung bei Ultrafiltration über eine 10 kD PES-Membran untersucht. Während der Filtratfluss der HBPEI-Lösung ($M_w = 33$ kD) in einer für technische PAUF-Prozesse sinnvollen Konzentration von 50 g/l mit steigender Überströmung konstant weiter anstieg, stagnierte er bei steigendem Transmembrandruck bei etwa 5 bar.

8 Pilotanlage zur selektiven Anreicherung und Rückgewinnung von Nickel und Zink aus Phosphatierspülwässern

8.1 Hintergrund und Ziel des Projekts

Das hier beschriebene Projekt zielte darauf ab, bei gleichzeitiger Kostensenkung den produktionsintegrierten Umweltschutz in der Automobilindustrie mit dem Schwerpunkt, die industriellen Schwermetallemissionen zu reduzieren, beispielhaft umzusetzen. Der Ansatz des produktionsintegrierten Umweltschutzes wird seit mehreren Jahren insbesondere bei der Errichtung neuer Produktionsstätten berücksichtigt. Bei der Umstellung bestehender Einrichtungen sind hingegen vielfach neue Lösungsansätze erforderlich, um die steigenden ökonomischen und ökologischen Anforderungen miteinander in Einklang zu bringen. In der Automobilindustrie ist im Bereich der Phosphatierung und deren Peripherie oftmals das höchste Optimierungspotenzial vorhanden, da durch den unvermeidbar hohen Eintrag der für den Prozess notwendigen Schwermetalle (vgl. Kapitel 2.3.1) belastete Abwässer großem Ausmaß anfallen. Die Phosphatierlösungen selbst weisen dabei in der Regel Nickel-Konzentrationen im Bereich von 500 bis 1 000 mg/l auf. Davon werden in einem typischen automobilen Fertigungsbetrieb allein etwa acht bis zehn Liter pro Karosserie in Spülbäder verschleppt. Dies entspricht Nickelfrachten von 2,2 bis 5,6 Tonnen pro Jahr im Audiwerk Ingolstadt, die aus dem Prozessbad ausgetragen werden und zur Gewährleistung einer optimalen Phosphatierung ergänzt werden müssen. Die daraus hervorgehenden schwermetallbelasteten Spülwässer müssen bislang aufwendig und unter Erzeugung erheblicher Abfallmengen in der zentralen Abwasserbehandlungsanlage (vgl. Kapitel 2.3.1) aufgearbeitet werden.

Jährlich fallen so allein bei der AUDI AG am Standort Ingolstadt etwa 60 000 m³ Phosphatierpülwasser pro Jahr an, deren Aufarbeitungskosten mit rund 150 000 Euro pro Jahr beziffert werden. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf dem Schwermetall Nickel, dessen Konzentration ausgehend von 10 mg/l bis 30 mg/l in den Spülwässern bis auf den vom Gesetzgeber erlaubten Einleitgrenzwert von 0,5 mg/l gesenkt werden muss.

Ziel des Projekts war es, einen Teilstrom der kontinuierlich anfallenden Phosphatierspülwässer mit Hilfe der PAUF zu behandeln. Dabei sollten die Schwermetalle Nickel und Zink aus den Spüllösungen soweit entfernt werden, dass die entfrachteten Abwässer die diesbezüglichen Einleitgrenzwerte von 0,5 mg/l hinsichtlich Nickel und 2 mg/l hinsichtlich Zink erfüllen. Zudem sollten die Schwermetalle soweit aufkonzentriert werden, dass sie in Form einer Ergänzungslösung wieder in den Phosphatierprozess reintegriert werden können.

Die Zielsetzungen dieses Projektes offerieren daher sowohl in ökologischer als auch in ökonomischer Hinsicht erhebliche Fortschritte und stehen in direktem Zusammenhang mit der EU-Direktive 96/61/EC „Integrated Pollution Prevention and Control“ (IPPC) [156], die seit Oktober 1999 EU-weit umgesetzt wird und für zahlreiche Industriebranchen Gültigkeit besitzt.

8.2 Allgemeine Angaben zum Aufbau der Pilotanlage und zur Verfahrensführung

Die Pilotanlage bestand im Wesentlichen aus zwei miteinander im stofflichen Austausch stehenden Crossflow-Stufen, in denen die polymergestützte Anreicherung bzw. Abtrennung bindungsfähiger Ionen stattfand. Die Anlage, deren schematischer Aufbau in Abbildung 55 wiedergegeben ist, wurde im Audiwerk Ingolstadt in direkter Nähe zu den Phosphatierlinien aufgebaut. Sie wurde kontinuierlich mit dem dort anfallenden Phosphatierspülwasser versorgt und über einen Zeitraum von 100 Stunden betrieben.

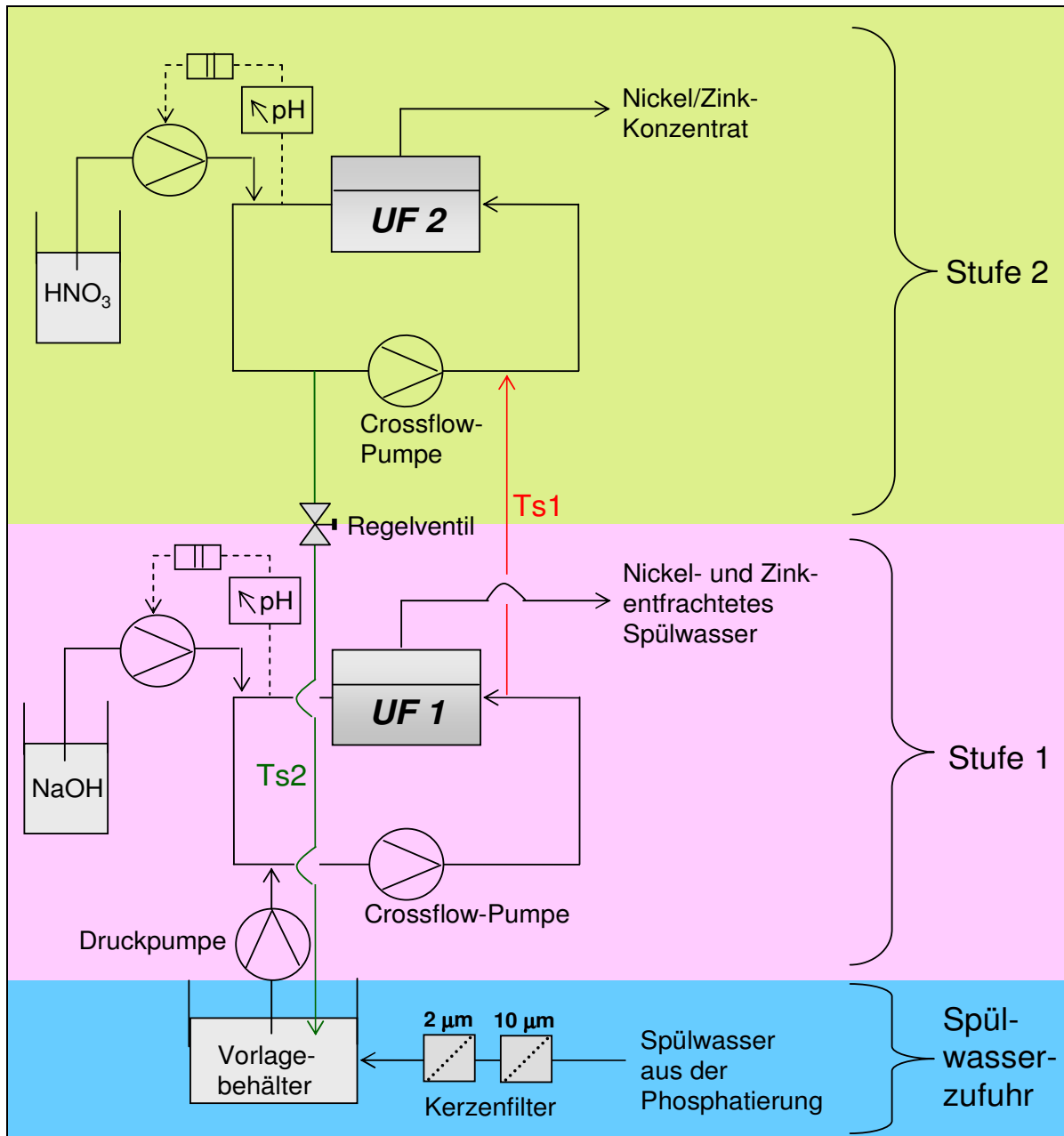


Abbildung 55: Schematische Darstellung der Pilotanlage.

Zu Beginn des Verfahrens waren die Füllvolumina beider Stufen komplett mit einer gemäß Kapitel 7.2 vorfiltrierten HBPEI-Lösung gefüllt. Die HBPEI-Konzentration der eingesetzten Lösung betrug 50 g/l. Das anschließende PAUF-Verfahren verlief folgendermaßen:

Die Phosphatierspüllösung wurde im Vorratsbehälter für den Membranprozess bereitgestellt. Die Befüllung des Behälters erfolgte, füllstandsgesteuert über eine Kreiselpumpe, direkt aus dem Abwasserstrom der Phosphatierlinie. Die im Spülwasser enthaltenen Schwebstoffe, bestehend aus Phosphatschlamm und

Eisenspänen, wurden mit Hilfe zweier Kerzenfilter mit Porenweiten von 10 μm und 2 μm vorab entfernt.

Eine Kreiselpumpe förderte das Spülwasser in die erste Prozessstufe (Komplexierungsstufe) und baute gleichzeitig den für die Ultrafiltration erforderlichen Druck von 5 bar auf. Eine zweite Kreiselpumpe erzeugte die für den Crossflow-Betrieb notwendige Überströmung der Membran. Im Crossflow war eine pH-Einheit installiert, die ununterbrochen den pH-Wert der Lösung ermittelte und ihn durch Zudosierung von Natronlauge auf 6,5 einstellte. Unter diesen Bedingungen wurden die durch das Phosphatierspülwasser eingetragenen Nickel-, Zink- und Phosphationen gebunden und im Ultrafiltrationsprozess angereichert (UF 1). Das während der Anreicherung entzogene Permeat war dabei soweit von Nickel und Zink entfrachtet, dass die Abwassergrenzwerte eingehalten werden konnten. In der zweiten Prozessstufe (Dekomplexierungsstufe) wurde ein Teilstrom aus der ersten Stufe durch Zudosierung von Salpetersäure auf pH 2,5 gebracht. Die in der ersten Stufe angereicherten Ionen gingen wieder frei in Lösung und konnten das System über die zweite Ultrafiltrationsmembran (UF 2) verlassen. Die Überströmung der Membran wurde ebenfalls durch eine Kreiselpumpe erzeugt, und der Druck in dieser Stufe betrug analog zur ersten Stufe 5 bar. Ein Teilstrom aus der zweiten Prozessstufe wurde in den Vorratsbehälter geführt, vermischte sich dort mit frischem Phosphatierspülwasser und gelangte mit diesem schließlich zurück in die erste Stufe. Ein Polymeraustag aus dem Gesamtsystem erfolgte nicht.

Die Teilströme Ts1 (Stufe 1 \rightarrow Stufe 2) und Ts2 (Stufe 2 \rightarrow Vorlagebehälter) wurden beide über ein regelbares Ventil in Ts2 eingestellt (vgl. Abbildung 55). Da der Druck im gesamten Crossflow-System bei 5 bar lag und der Übergang in den Vorlagebehälter drucklos erfolgte, ergab sich der Volumenstrom Ts1 zwangsläufig aus der Summe von Ts2 und dem Permeatstrom der zweiten Stufe.

Beim Aufbau der Pilotanlage wurden folgende anlagentechnische Erkenntnisse berücksichtigt, die für möglichst lange Standzeiten von zentraler Bedeutung sind:

- Alle Pumpen, die zur Förderung von HBPEI-Lösungen eingesetzt wurden, waren als drehzahlgedrosselte Kreiselpumpen ausgeführt, um eine möglichst schonende Förderung des Mediums zu gewährleisten.

- Die Materialien aller Bauteile, Schläuche und Armaturen, die mit der Polymerlösung im Kontakt kamen, bestanden aus Edelstahl, Polyethylen oder Teflon. Unedle Schwermetalllegierungen (z. B. Messing) wurden im Anlagenbau nicht verwendet, da diese durch Oxidation und anschließende Komplexierung aus den entsprechenden Werkstoffen ausgetragen und durch das Polymer angereichert werden.

Abbildung 56 und Abbildung 57 zeigen die Pilotanlage während ihres Betriebs in der AUDI AG in Vorder- und Rückansicht. In Abbildung 57 ist zusätzlich der Übergang der beladenen Polymerlösung von Stufe 1 in Stufe 2 zu sehen. Durch den pH-shift von 6,5 auf 2,5 erfolgte ein Austausch des Ligandenfelds der angereicherten Ni(II)-Ionen innerhalb der HBPEI-Lösung, wodurch sich auch die Farbe der Polymerlösung änderte. Auf die Komplexchemie und die Lichtabsorption der verschiedenen Ni(II)-Komplexe und eine sich daraus ergebende Möglichkeit zur photometrischen Verfahrenssteuerung soll in Kapitel 9 näher eingegangen werden.

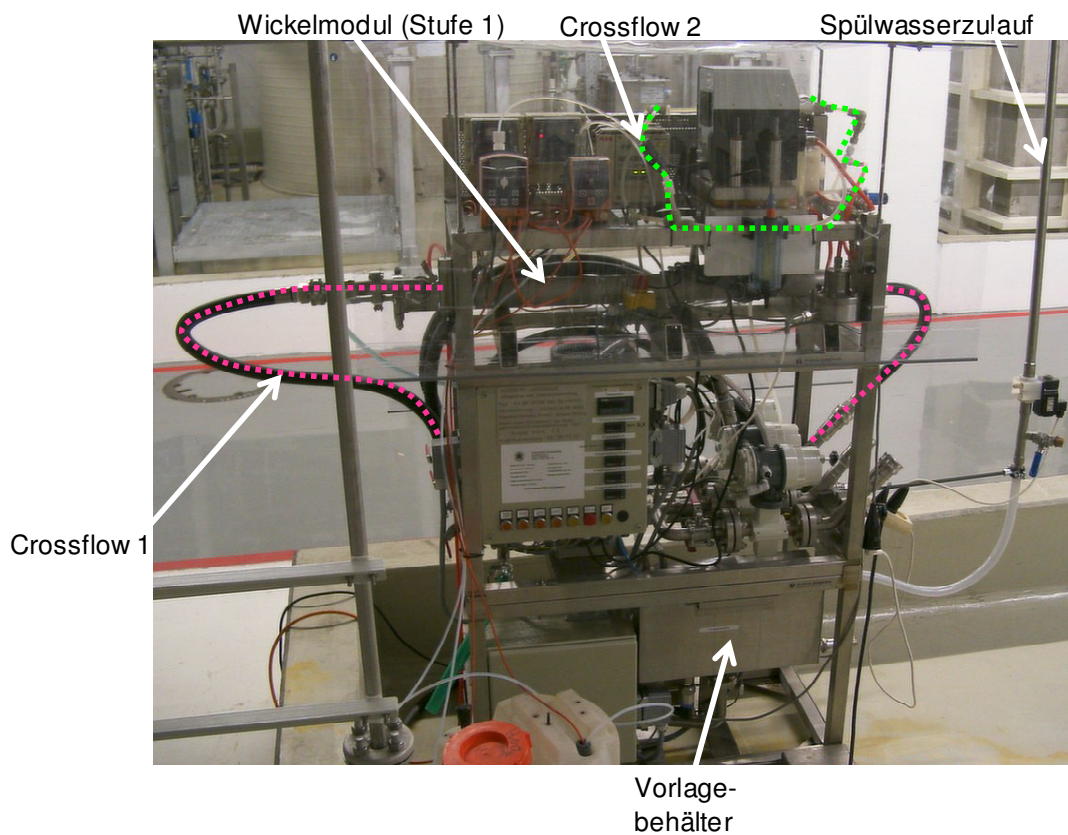


Abbildung 56: Sicht auf die Vorderseite der Pilotanlage.

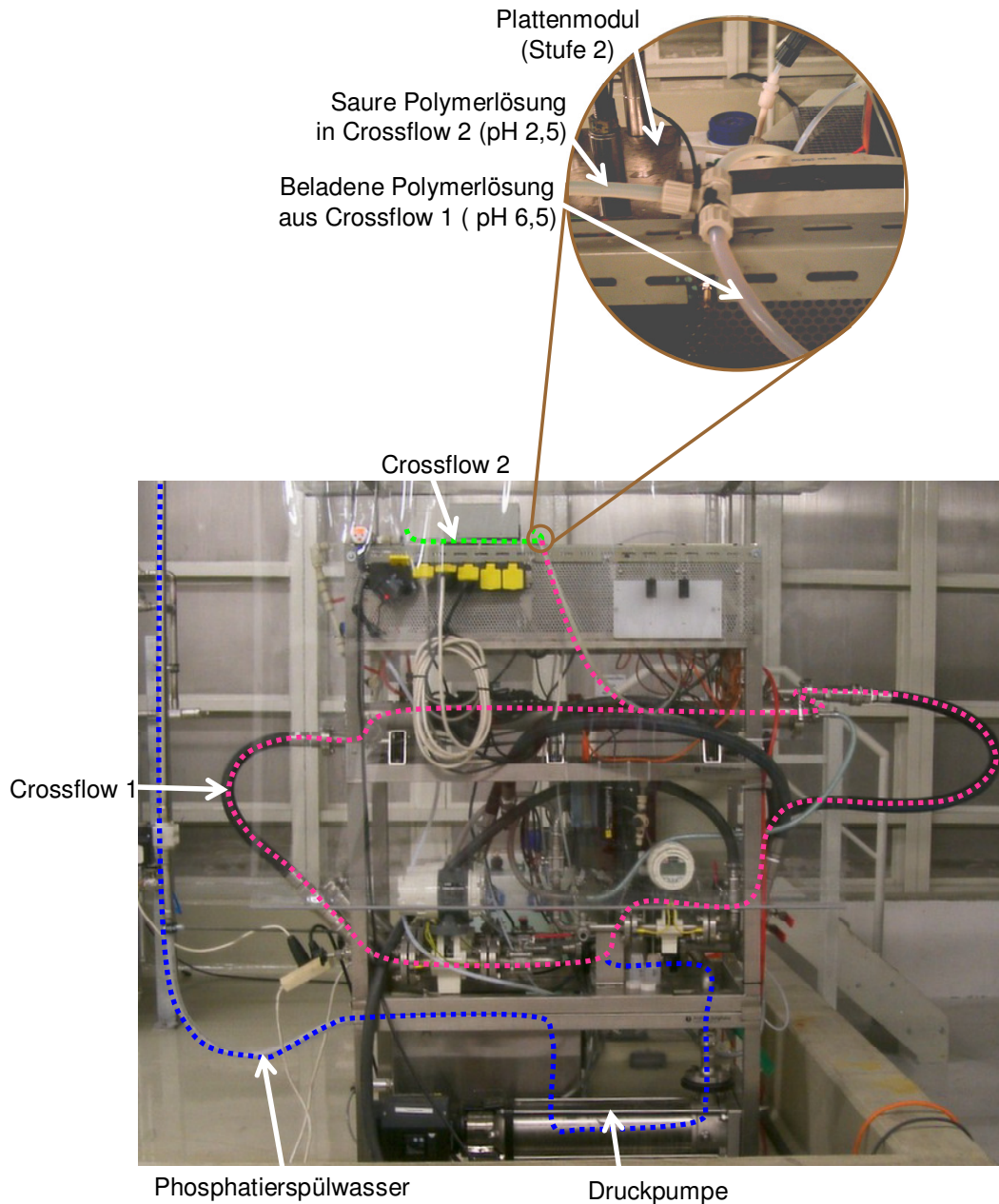


Abbildung 57: Sicht auf die Hinterseite der Pilotanlage mit Blick auf den Übergang der HBPEI-Lösung von Ts1 in Crossflow 2.

8.3 Dimensionierung und Betriebsparameter der Pilotanlage

In Tabelle 6 sind Angaben zu den einzelnen Bauelementen der Pilotanlage und deren Dimensionierung zusammengefasst. Darüber hinaus enthält die Tabelle sämtliche Parameter, die während des gesamten Anlagenbetriebs unverändert blieben.

	Stufe 1	Stufe 2
Modul-Typ	Spiralwickelmodul	Plattenmodul
Membranmaterial	Polyethersulfon	Polyethersulfon
Membranoberfläche [m ²]	1,6	0,42
Transmembrandruck [bar]	5	5
Überströmung [l/m ² h]	360	65
nomineller Membran Cut-Off [kD]	10	1
Füllvolumen [l]	5	1
HBPEI-Konzentration [g/l]	50	50
HBPEI-Masse [g]	250	50
pH-Wert	6,5	2,5
zugeführte Lauge	11,2M NaOH	–
zugeführte Säure	–	4,5M HNO ₃

Tabelle 6: Dimensionierung und Betriebsparameter der Pilotanlage.

Durchschnittlich wurden 25 Liter Spülwasser pro Stunde aufgearbeitet. Davon verließen rund 24,5 l/h die Anlage als Permeat der Stufe 1 und 0,5 l/h als Permeat der Stufe 2. Die Teilströme Ts1 und Ts2 betragen durchschnittlich 2 l/h (Ts1) bzw. 1,5 l/h (Ts2).

8.4 Ergebnisse aus dem Pilotbetrieb

8.4.1 Einstufige Anreicherung von Nickel und Zink zur Erlangung der Ausgangskonzentration

Zu Beginn des Pilotbetriebs wurde zunächst nur die erste der beiden Ultrafiltrationsstufen genutzt. Dabei wurde so lange Phosphatierspülwasser durch die Polymerlösung in Stufe 1 geleitet, bis die Anreicherung der Schwermetalle Nickel und Zink so weit fortgeschritten war, dass deren Konzentration den Anforderungen einer Ergänzungslösung für die Phosphatierung entsprach. Abbildung 58 gibt den zeitlichen Verlauf der Anreicherung wieder.

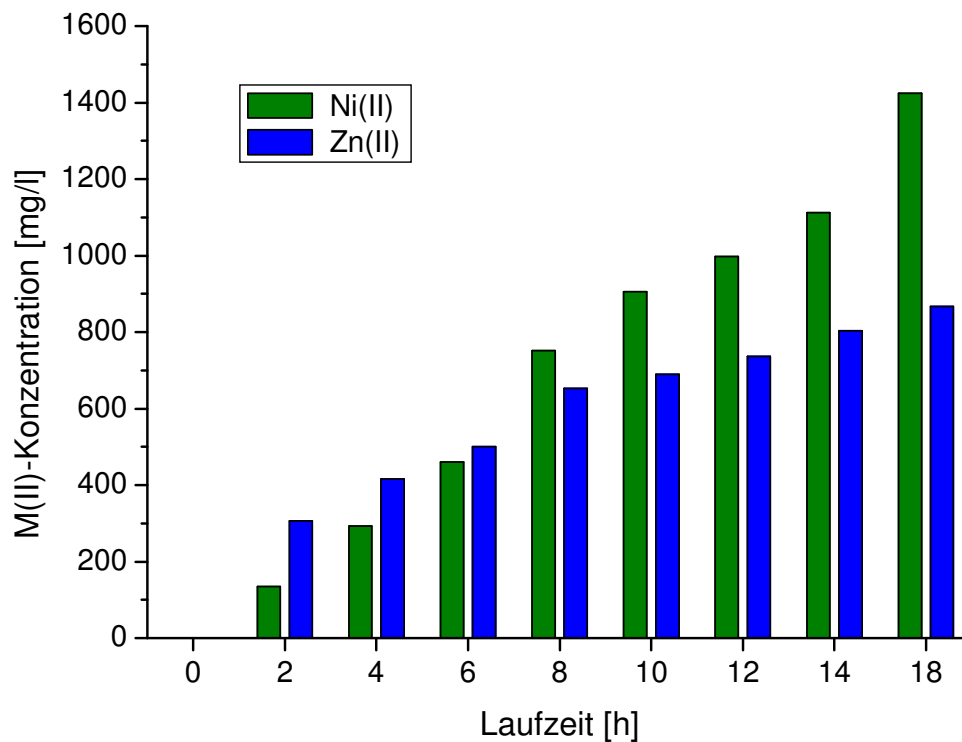


Abbildung 58: Nickel- und Zinkkonzentrationen innerhalb der HBPEI-Lösung von Stufe 1 während der Anreicherungsphase.

Nach einer Laufzeit von 18 Stunden, einem Spülwasserdurchsatz von 30 l/h und Schwermetallkonzentrationen von durchschnittlich 14 mg/l Ni(II) und 10 mg/l Zn(II) im Phosphatierspülwasser war die Anreicherungsphase abgeschlossen. Die Schwermetallkonzentrationen in Stufe 1 erfüllten nach Abschluss der Anreicherung mit 1 420 mg/l Ni(II) und 870 mg/l Zn(II) die Zielvorgaben der zur Rückführung in die Phosphatierung geplanten Konzentratlösung. Die Ni(II)- und Zn(II)-Konzentrationen des Permeats blieben während der gesamten Anreicherung jeweils unter 0,2 mg/l und unterschritten damit die gesetzlichen Abwassergrenzwerte deutlich.

8.4.2 Ergebnisse aus dem zweistufigen Pilotbetrieb

8.4.2.1 Anreicherung, Abtrennung und Rückgewinnung von Nickel und Zink

8.4.2.1.1 Schwermetallanreicherung und Abwasserqualität (Stufe 1)

Mit Abschluss der Vorkonzentration wurde zusätzlich die zweite Stufe in Betrieb genommen, in der die Schwermetallrückgewinnung und Polymerregeneration

stattfind. Die Pilotanlage lief von diesem Punkt ab wie in Abbildung 55 dargestellt, und ihr Betrieb wurde unter den in Tabelle 6 vermerkten Bedingungen über 100 Stunden hinweg aufrechterhalten. Abbildung 59 zeigt die Ni(II)- und Zn(II)-Konzentrationen in der angereicherten Polymerlösung von Stufe 1 über die beschriebene Laufzeit.

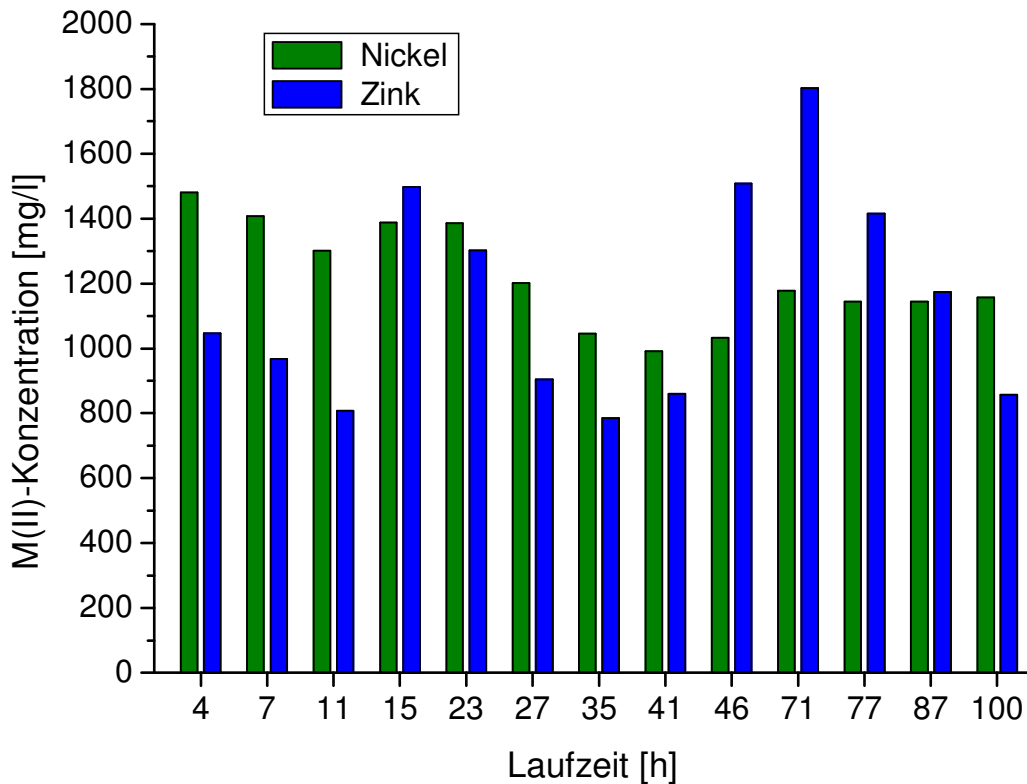


Abbildung 59: Nickel- und Zinkkonzentrationen in der Polymerlösung von Stufe 1 während des Pilotbetriebs.

Das Verfahren war so konzipiert, dass kontinuierlich Spülwasser zugeführt wurde, während durch die beiden parallel laufenden Ultrafiltrationen ein, unter Vernachlässigung der Volumina von zugeführter Säure und Lauge, in Summe identischer Volumenstrom die Anlage wieder verließ. Als Folge dieser Verfahrensweise sollten theoretisch die Konzentrationen aller Ionen innerhalb der Anlage und innerhalb der abströmenden Permeate im zeitlichen Verlauf konstant bleiben. Dies war jedoch aufgrund zum Teil erheblicher Unterschiede hinsichtlich der Gesamtkonzentration bindungsfähiger Ionen innerhalb des Spülwassers in der Praxis nicht immer gegeben. Die mittlere Ni(II)-Konzentration in Stufe 1 lag so während des

Pilotbetriebs bei 1 220 (\pm 260) mg/l und die mittlere Zn(II)-Konzentration bei 1 150 (\pm 350) mg/l.

Entscheidend für die Güte des gesamten PAUF-Verfahrens und somit für eine mögliche Umsetzung im großtechnischen Maßstab ist die Qualität des resultierenden Abwassers. Dieses sollte den Grenzwertkriterien für Direkteinleiter standhalten können. Abbildung 60 gibt die Ni(II)- und Zn(II)-Konzentrationen des Permeats der Stufe 1, also des entfrachteten Abwassers, wieder.

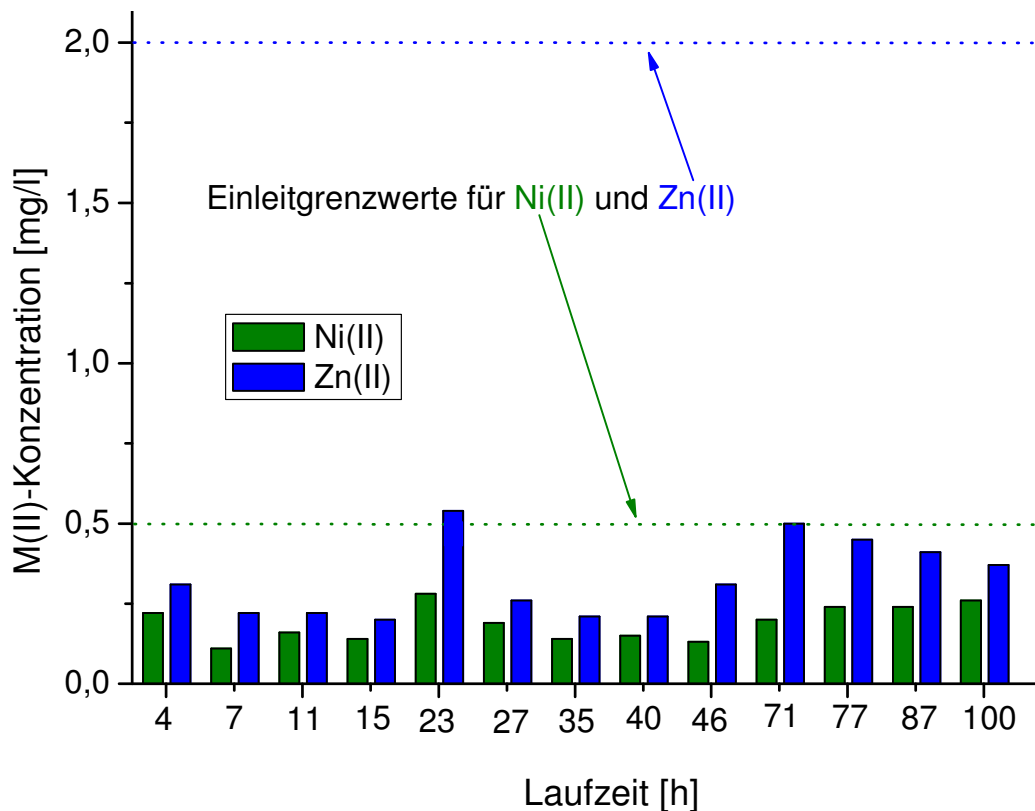


Abbildung 60: Nickel- und Zinkkonzentrationen im Permeat der Stufe 1.

Die aktuellen gesetzlichen Abwassergrenzwerte von 0,5 mg/l Ni(II) und 2 mg/l Zn(II) konnten mit Hilfe der PAUF über die Laufzeit von 100 Stunden jederzeit eingehalten, ja sogar deutlich unterschritten werden. Die zugehörigen polymergestützten Schwermetallionenrückhalte (Abbildung 61) waren dementsprechend hoch.

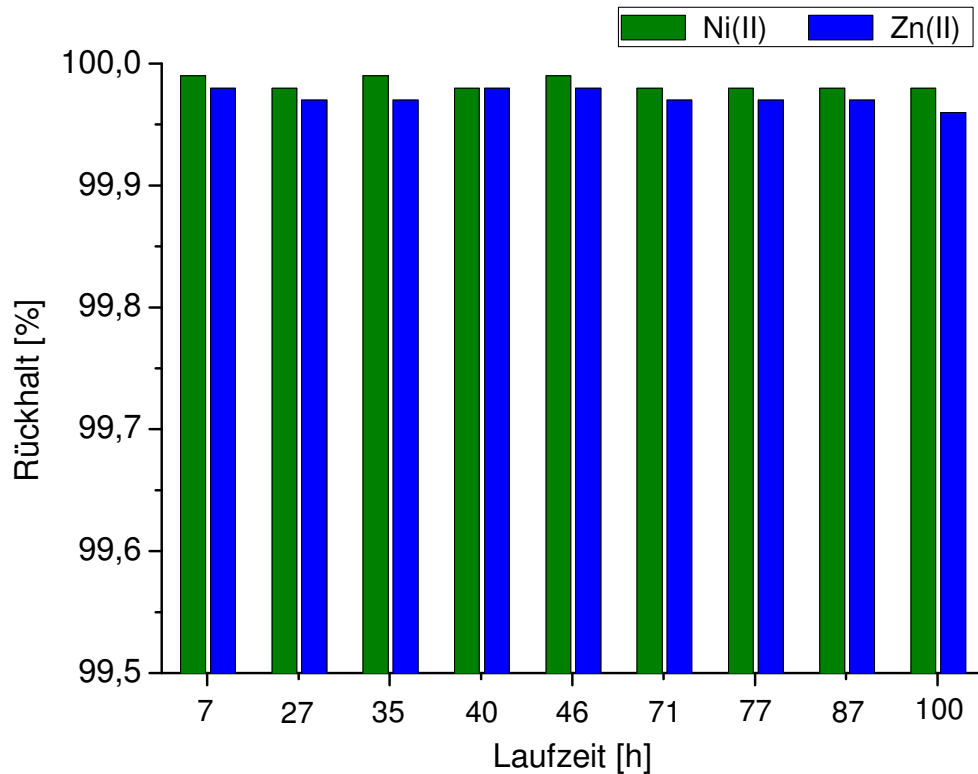


Abbildung 61: Nickel- und Zinkrückhalt von Stufe 1.

Über 99,95% der in der Polymerlösung von Stufe 1 angereicherten Ni(II)- und Zn(II)-Ionen wurden fortwährend durch Komplexierung an HBPEI gebunden und über die Ultrafiltrationsmembran zurückgehalten.

8.4.2.1.2 Schwermetallrückgewinnung und Polymerregeneration (Stufe 2)

Stufe 2 der Pilotanlage hatte die Aufgabe, die in Stufe 1 mit Schwermetallionen beladene HBPEI-Lösung zu regenerieren. Bei einem konstantem pH-Wert von 2,5 wurden die zuvor gebundenen Ionen wieder freigesetzt. Abbildung 62 und Abbildung 63 zeigen die Konzentrationen von Ni(II) und Zn(II) vor und hinter der Membran im direkten Vergleich.

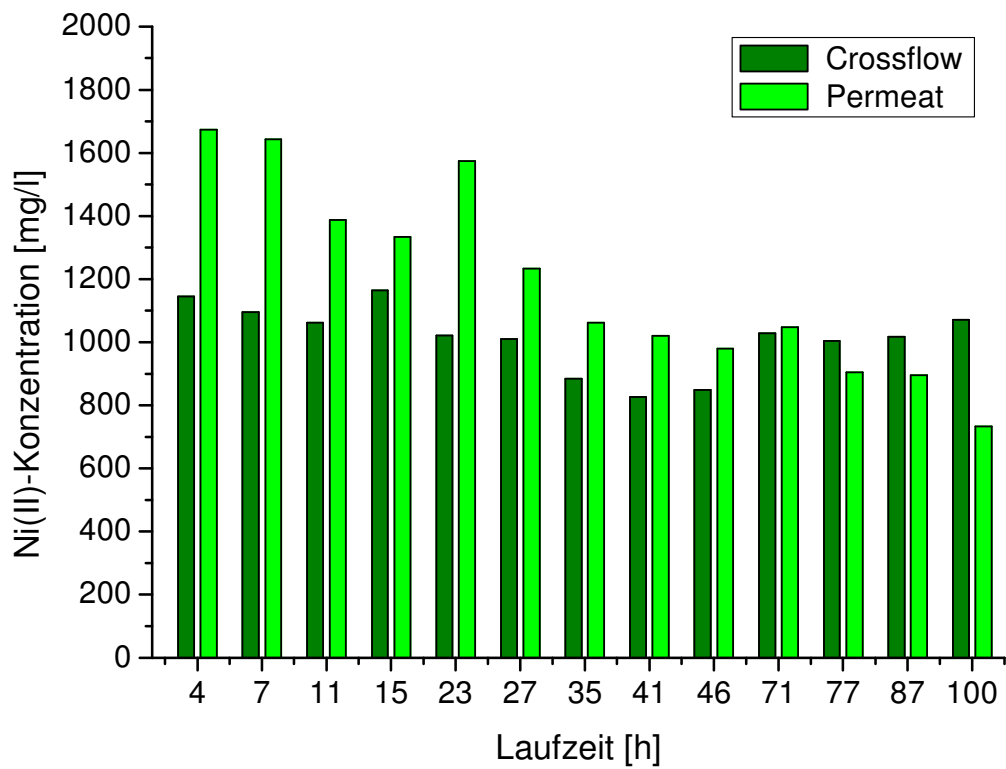


Abbildung 62: Nickelkonzentrationen in Permeat und Crossflow von Stufe 2.

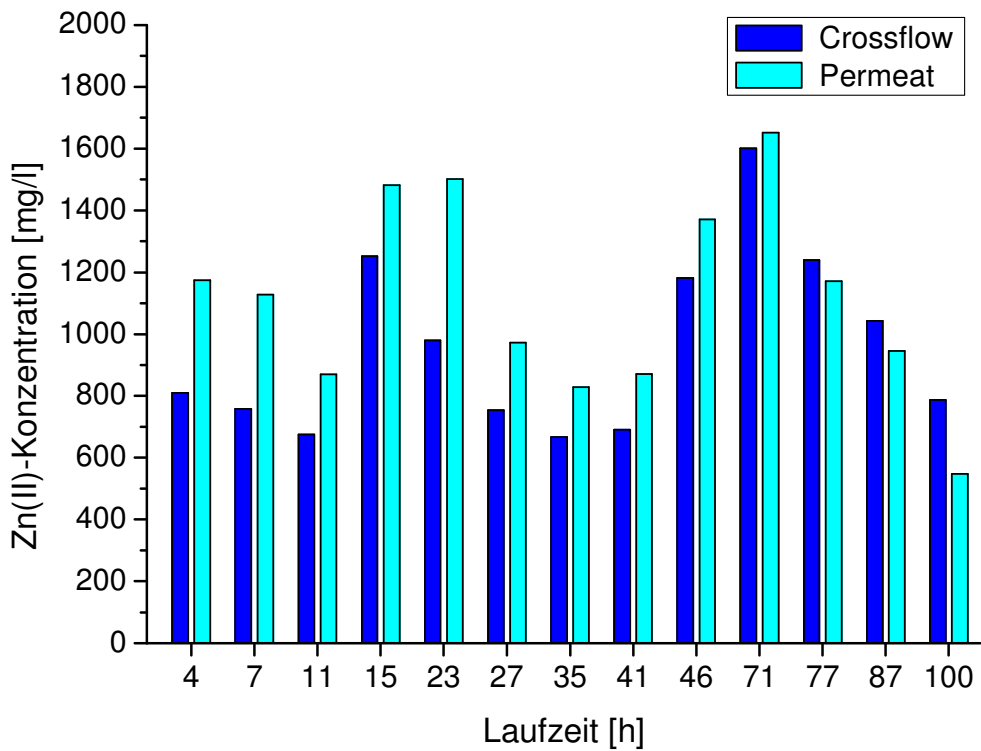


Abbildung 63: Zinkkonzentrationen in Permeat und Crossflow von Stufe 2.

Über die Laufzeit von 100 Stunden produzierte die Pilotanlage aus Phosphatierspülwasser mit Nickel- und Zinkkonzentrationen im Bereich von 10 mg/l bis 30 mg/l eine polymerfreie Metallsalzlösung mit durchschnittlich 1 200 mg/l Nickel und 1 100 mg/l Zink. Die Schwermetallionen wurden im PAUF-Prozess um den Faktor 60 aufkonzentriert und bildeten so, was die Nickel- und Zinkkonzentrationen betraf, eine bestens geeignete Ergänzungslösung für das Phosphatierbad.

Die Konzentrationen der Schwermetalle in Crossflow und Permeat dieser Stufe hing dabei anteilig wieder von ihren Ausgangskonzentrationen im Spülwasser ab. Aber auch die Austauschgeschwindigkeit der Polymerlösung über die Teilströme Ts1 und Ts2 und nicht zuletzt der Filtratfluss der Membran (UF 2) beeinflussten die betreffenden Konzentrationen mit.

Vergleicht man die Nickelkonzentrationen von Crossflow und Permeat in Abbildung 62 miteinander, fällt auf, dass im zeitlichen Verlauf des Pilotbetriebs das Verhältnis von Nickel im Permeat zu Nickel im Crossflow immer kleiner wurde. Gleiches gilt auch für Zink (Abbildung 63). Der Rückhalt von Ni(II) und Zn(II) in Stufe 2 war folglich mit zunehmender Laufzeit trotz konstantem pH kontinuierlich angestiegen (Abbildung 64).

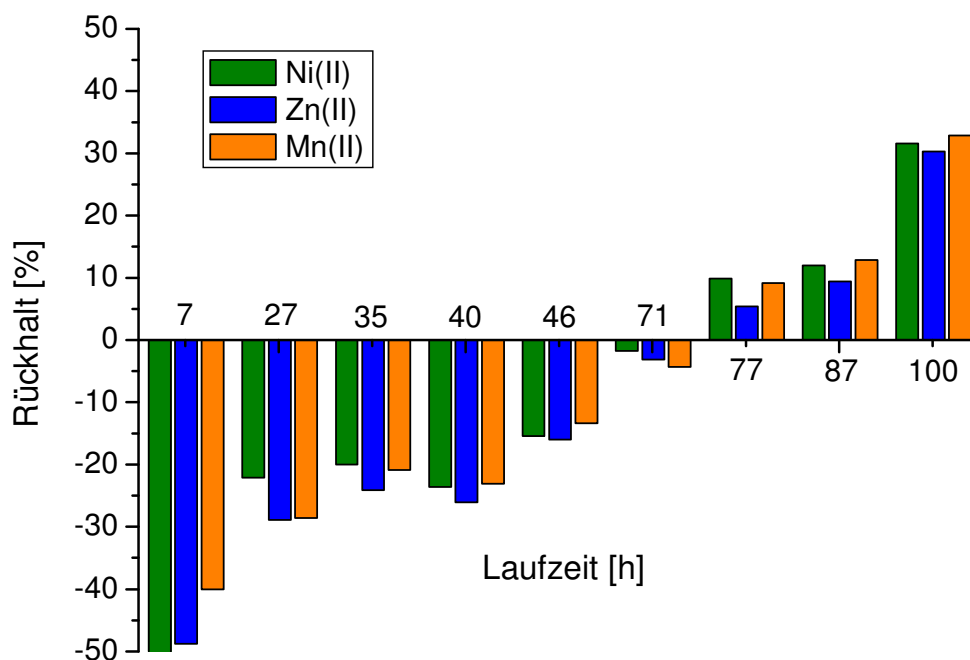


Abbildung 64: Nickel-, Zink- und Manganrückhalt in Stufe 2.

Zu Beginn des zweistufigen Prozesses lag der Schwermetallrückhalt für alle im Phosphatierbad enthaltenen Schwermetalle bei -50% bis -40%, unabhängig davon, ob eine vorherige Anreicherung durch Komplexierung, wie im Fall von Ni(II) und Zn(II), oder keine Anreicherung, wie im Fall von Mn(II), stattgefunden hatte. Mit zunehmender Laufzeit stieg der Metallrückhalt für alle Schwermetalle im gleichen Ausmaß immer weiter an. Nach 100 Stunden Laufzeit lag er für Ni(II), Zn(II) und Mn(II) bereits bei bereits rund 30%. Die weit im negativen Bereich liegenden Rückhalte zu Beginn des Verfahrens sind damit zu erklären, dass die Ladungsdichte innerhalb der Polymerlösung vor der Membran durch die Vielzahl an protonierten Amingruppen deutlich höher ist als die im Permeat hinter der Membran. Der Donnan-Effekt [145] sorgt unter derartigen Bedingungen dafür, dass permeationsfähige Ionen verstärkt und gegen ihren Konzentrationsgradienten die Membran passieren. Die Ursache dafür, dass die Rückhalte aller Ionen im Laufe des Verfahrens immer weiter anstiegen, kann hier nicht mit letzter Sicherheit festgestellt werden. Prinzipiell kommen dafür zwei Möglichkeiten in Frage. Entweder blieben die Ionen anteilig am Polymer gebunden und wurden so mit den Makromolekülen zurückgehalten oder der Schwermetallrückhalt verlief unabhängig vom Polymerrückhalt. Von einer zunehmend irreversiblen Komplexierung der Metallionen ist nach Abbildung 50 nicht auszugehen. Zudem spricht der mit den Ni(II)- und Zn(II)-Ionen nahezu identische Retentionsverlauf der Mn(II)-Ionen (Abbildung 64), die im Gegensatz zu Ni(II) und Zn(II) zu keiner Zeit des Verfahrens komplexiert vorliegen, für ein von der Komplexbildung unabhängiges Retentionsphänomen. Im Verlauf des Verfahrens wurde die Polymerlösung in beiden Stufen zunehmend trüb. Die Ursache dafür könnte die Bildung von Schwermetallniederschlägen innerhalb des PAUF-Verfahrens oder eine Einschleppung feindisperser Niederschläge über den Spülwasserzulauf sein. Da die Molmassen-Cut-Offs der verwendeten Ultrafiltrationsmembranen wesentlich kleiner waren als die der 2 µm-Kerzenfilter bei der Spülwasser-Vorfiltration, würden sowohl der Eintrag als auch die Bildung von Niederschlägen zu einer im Verfahrensverlauf steigenden Retention in Stufe 2 führen.

8.4.3 Partielle Anreicherung und Rückgewinnung von Phosphat

In Laborversuchen mit Modelllösungen konnte gezeigt werden, dass HBPEI bei pH 6,5 Phosphationen parallel zur Komplexierung von Metallionen binden und anreichern kann (vgl. Kapitel 6.3 bis 6.4). In Lösungen mit vergleichsweise

hohen Nitratkonzentrationen betrug die maximale Phosphatbeladung 430 mg / g (HBPEI) (vgl. Abbildung 44). Während des Pilotbetriebs konnte dieses Ergebnis auch in realen Abwasserlösungen reproduziert werden (Abbildung 65).

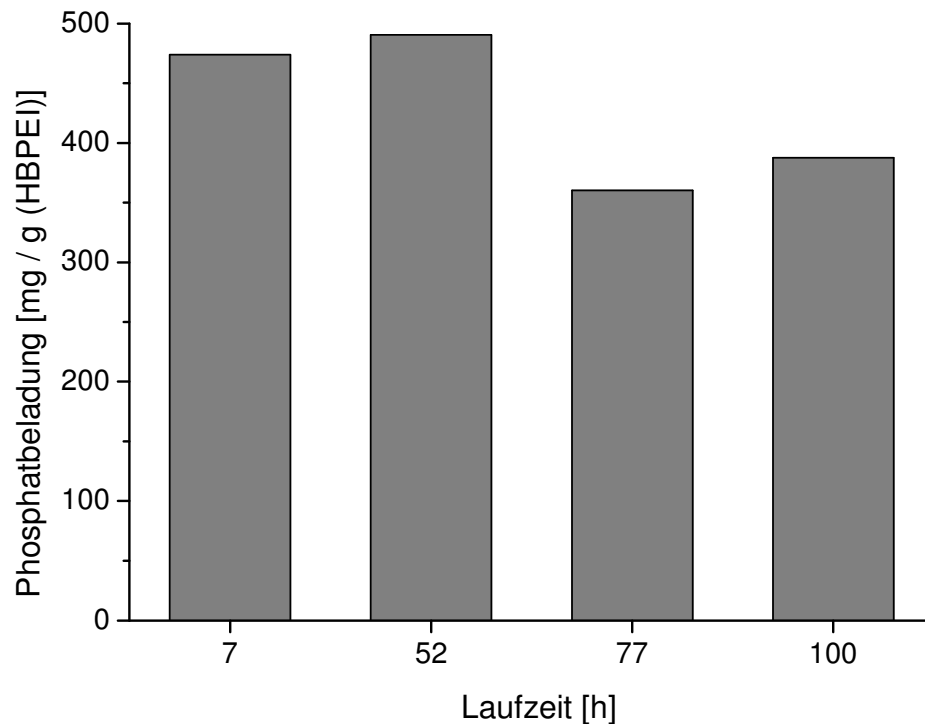


Abbildung 65: Phosphatbeladung in Stufe 1.

Die Phosphatbeladung lag über die Laufzeit im Durchschnitt bei 430 mg / g (HBPEI). Durch den kontinuierlichen Zusatz an Salpetersäure in Stufe 2 und den damit verbundenen Eintrag an Nitrationen verringerte sich die Phosphatbeladung von anfänglich knapp 500 mg / g (HBPEI) auf rund 350 mg / g (HBPEI).

Das im Rahmen dieses Verfahrens behandelte Phosphatierspülwasser war mit durchschnittlich 770 mg/l Phosphat belastet. Damit war die Phosphatkonzentration im Vergleich zur Gesamtkonzentration aller im Spülwasser vorhandenen und bei pH 6,5 komplexierbaren Schwermetallionen von rund 40 mg/l etwa zwanzig mal so hoch. Die Beladungskapazitäten des Polymers liegen unter der Bedingung eines maximalen Ionerrückhalts sowohl hinsichtlich Phosphat als auch hinsichtlich der Schwermetalle im Bereich von 100 mg/l bis 200 mg/l. Aus diesem

Grund ist eine parallele und vollständige Entfrachtung des Spülwassers von Phosphat und Ni(II) bzw. Zn(II) nicht möglich. Abbildung 66 gibt die Phosphatkonzentrationen im Phosphatierspülwasser und in den Permeatströmen der Anlage während des Pilotbetriebs wieder.

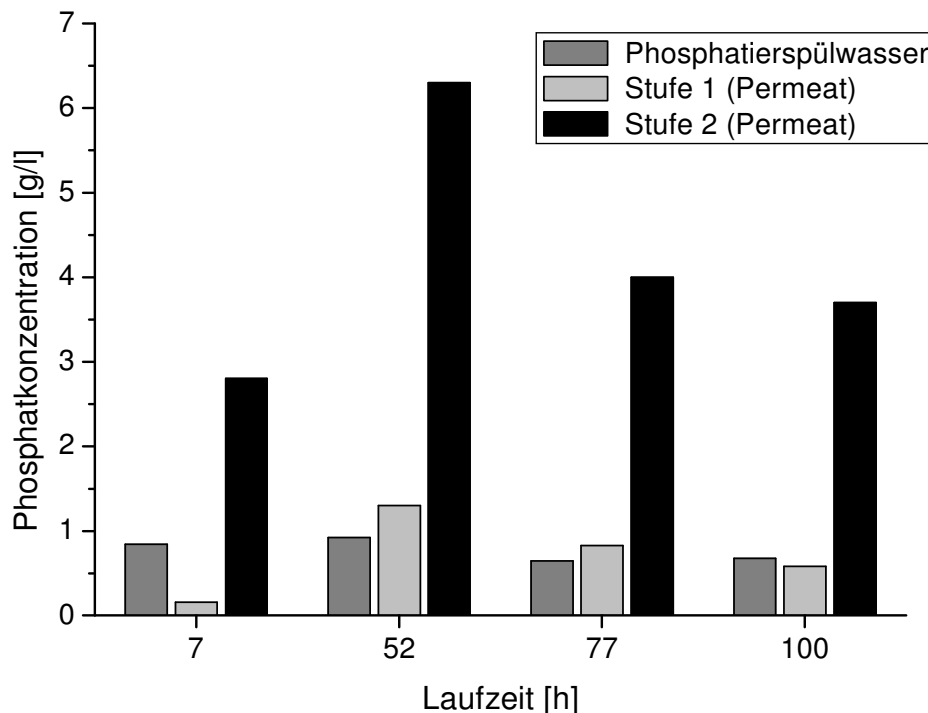


Abbildung 66: Vergleich der Phosphatkonzentrationen im Spülwasserzulauf und in beiden Permeatströmen der Pilotanlage.

Es ist zu erkennen, dass die Phosphatkonzentrationen im Permeat der Stufe 1 im Wesentlichen denen des Phosphatierspülwassers entsprachen. Da das Permeat der Stufe 1 etwa 98% des Gesamtvolumenstroms aus der Anlage darstellte, konnte unter den gewählten Bedingungen eine effektive Phosphatentfrachtung des Spülwassers nicht erzielt werden. Die Phosphatkonzentrationen des Permeats der Stufe 2 waren hingegen durchschnittlich fünf mal so hoch wie die des Spülwassers. Die Anreicherung und Rückgewinnung von Phosphationen im PAUF-Prozess mit HBPEI verlief somit in einem für die Schwermetalle Nickel und Zink optimierten Verfahren prinzipiell erfolgreich. Allein die großen Unterschiede der Ausgangskonzentrationen machten eine gleichzeitige Entfrachtung aller bindungsfähigen Komponenten des Spülwassers unmöglich. Die sehr hohe Phosphatkonzentration von durchschnittlich 4 g/l ermöglicht prinzipiell aber auch in dieser Hinsicht die Rückführung der Permeatlösung in das Phosphatierbad.

8.4.4 Untersuchungen zum Molekülgrößenerhalt und Rückhalt von HBPEI

Wie in Kapitel 7.3 erläutert, ist die strukturelle Beständigkeit der Makromoleküle für den Schwermetallrückhalt von entscheidender Bedeutung. In und zwischen den Crossflows der Anlage waren die HBPEI-Moleküle ständig den abrasiven Wirkungen von Pumpen und Ventilen ausgesetzt. Abbildung 67 gibt die kumulativen Gewichtsverteilungen der HBPEI-Moleküle in Abhängigkeit von ihrer Einsatzzeit im Pilotprozess wieder.

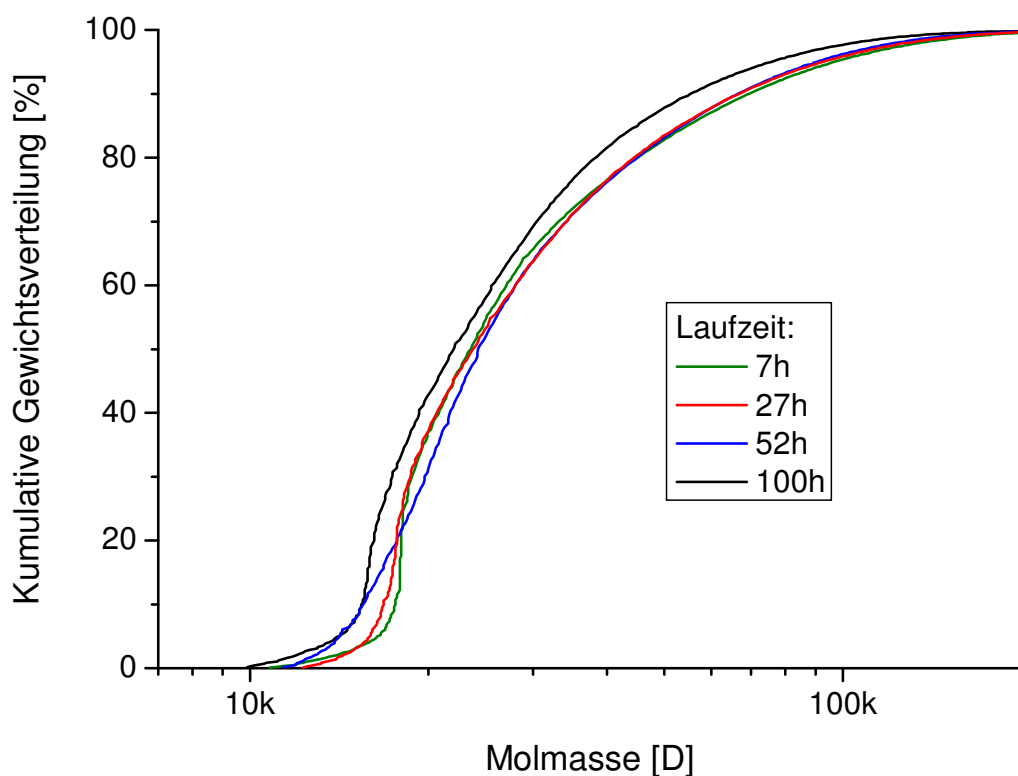


Abbildung 67: Änderung der Molekülgrößenverteilung von HBPEI mit zunehmender Laufzeit.

Trotz einer gezielt schonenden Betriebsweise mit ausgesuchten Pumpen konnte eine geringe Zerschneuerung der Polymermoleküle nicht völlig verhindert werden. Mit zunehmender Laufzeit bewegte sich die Gewichtsverteilung des polydispersen HBPEIs in Richtung niedrigerer Molmassen. Wirklich problematisch wird die HBPEI-Zerschneuerung aber erst dann, wenn Fragmente entstehen, die klein genug sind, die Ultrafiltrationsmembran zu passieren. Während des einhundertstündigen Pilotbetriebs konnte dies jedoch nicht festgestellt werden. Da HBPEI zu 56

Gewichtsprozent aus Kohlenstoff besteht, würde sich ein Polymerdurchbruch deutlich durch einen Anstieg des organischen Kohlenstoffgehalts im Permeat bemerkbar machen. In Abbildung 68 sind die TOC-Werte des Permeats von Stufe 1 den TOC-Werten des Phosphatierspülwassers gegenübergestellt.

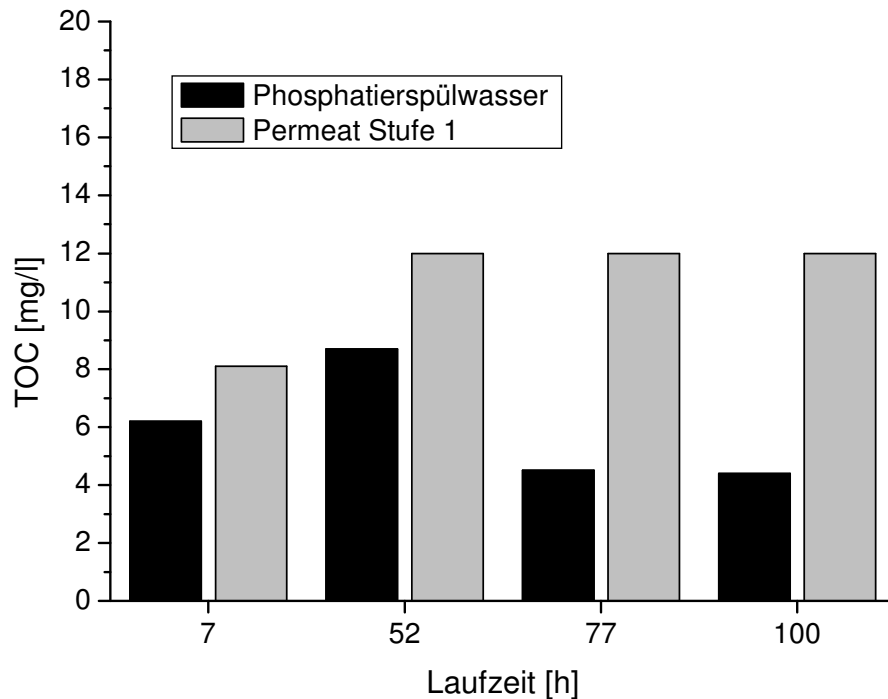


Abbildung 68: Vergleich des TOC-Gehalts im Spülwasserzulauf und im Permeat von Stufe 1

Der organische Kohlenstoffgehalt des Permeats entsprach während der gesamten Laufzeit in etwa dem des Spülwassers. Somit kann ein signifikanter Durchbruch von Polymerfragmenten während des 100-stündigen Pilotbetriebs ausgeschlossen werden. Der TOC-Gehalt der 50 g/l HBPEI-Lösung vor der Membran war im Vergleich dazu mit rund 28 g/l etwa 2 000 mal so hoch. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit dem erzielten Schwermetallrückhalt dieser Stufe (vgl. Abbildung 61), der im Falle eines Polymerdurchbruchs so nicht realisierbar gewesen wäre.

Die gewählten Bauteile und die Betriebsbedingungen hielten folglich den Anforderungen des Polymers über die angegebene Laufzeit hinweg stand. Bei längerem Betrieb ist eine Zerschering des Polymers bis hin zu permeationsfähigen Molekülfragmenten jedoch nicht auszuschließen. In diesem Fall wäre der Einsatz noch polymerschonenderer Pumpen und Ventile zu prüfen.

8.4.5 Beobachtungen zur Membranpermeabilität während des PAUF-Prozesses

Der Permeabilitätsverlauf der Ultrafiltrationsmembran in Stufe 1 zeigt einen für Crossflow-Filtrationen typischen betriebszeitabhängigen Kurvenverlauf (Abbildung 69).

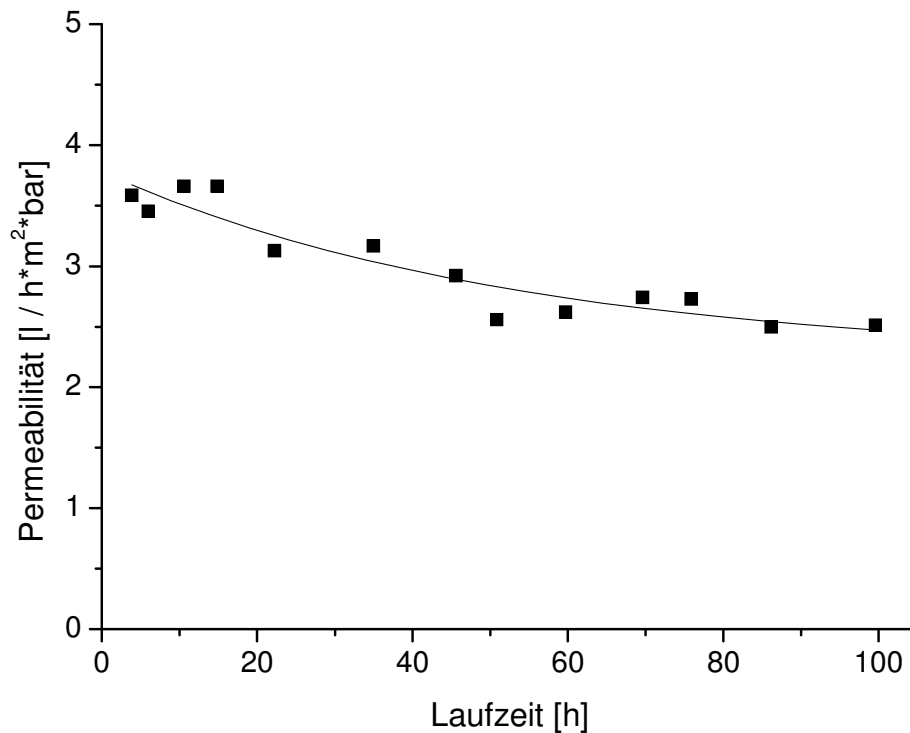


Abbildung 69: Permeabilität der Ultrafiltrationsmembran von Stufe 1 in Abhängigkeit von der Laufzeit.

Nach anfänglich exponentieller Abnahme der Permeabilität als Folge von Konzentrationspolarisation auf der Membranoberfläche stellte sich mit zunehmender Betriebszeit ein relativ konstanter Wert ein. Die Permeabilität des Spiralwickelmoduls, bestückt mit einer 10 kD PES-Membran, in Stufe 1 pendelte sich nach 100 Betriebsstunden auf etwa $2,5 \text{ l/h}\cdot\text{m}^2\cdot\text{bar}$ ein. Die Permeabilität des Plattenmoduls mit einer 1 kD PES-Membran in Stufe 2 blieb über die gesamte Laufzeit weitgehend unverändert und betrug aufgrund der kleineren Porenkanäle der Membran nur rund $0,2 \text{ l/h}\cdot\text{m}^2\cdot\text{bar}$.

8.5 Säure- und Laugenverbrauch

In der beschriebenen Verfahrensweise mussten die pH-Werte beider Stufen durch permanente Zudosierung von Lauge in Stufe 1 und Säure in Stufe 2 konstant gehalten werden. Pro Kubikmeter Spülwasser wurden so jeweils rund 90 mol Salpetersäure bzw. Natronlauge verbraucht (Tabelle 7).

Säure/Lauge	HNO ₃	NaOH
Konzentration [%]	25	33
Konzentration [mol/l]	4,5	11,2
Verbrauch [l/m ³ Spülwasser]	20	8
Verbrauch [mol/m ³ Spülwasser]	90	89,6

Tabelle 7: Durchschnittlicher Verbrauch an Säure und Lauge während der Abwasserbehandlung durch PAUF in der Pilotkonfiguration.

Der Hauptanteil an zugeführter Säure und Lauge wurde benötigt, um die Amingruppen der HBPEI-Moleküle zu protonieren bzw. zu deprotonieren, je nachdem welche Stufe man gerade betrachtet. Je höher die Polymerkonzentration ist, desto mehr Säure bzw. Lauge muss dafür eingesetzt werden. Die Polymerkonzentration im Pilotbetrieb lag bei 50 g/l, während die Gesamtkonzentration an komplexierungsfähigen Schwermetallen nicht über 3 000 mg/l stieg (vgl. Abbildung 59). Damit betrug die Polymerbeladung durch Komplexbildung von Ni(II) und Zn(II) maximal 60 mg / g (HBPEI). Die im Laborexperiment mit einer 1 g/l HBPEI-Lösung bestimmte Maximalbeladung bei quantitativem Metallrückhalt lag mit 125 mg / g (HBPEI) somit rund doppelt so hoch wie während des Pilotbetriebs (vgl. Abbildung 46). Der Verbrauch an Säure und Lauge ließe sich den Laborergebnissen folgend durch eine Verringerung der Polymerkonzentration reduzieren, ohne dass die angestrebten Schwermetallkonzentrationen herabgesetzt werden müssten. Es ist zwar nicht davon auszugehen, dass unter realen Bedingungen und im Dauerbetrieb tatsächlich eine Halbierung der HBPEI-Konzentration zu den gewünschten Ergebnissen geführt hätte. Mögliche Einsparungen an Säure und Lauge durch eine Optimierung der Polymerkonzentration könnten aber durchaus im zweistelligen Prozentbereich liegen.

8.6 Zusammenfassung

Auf Basis der in Laborexperimenten ermittelten chemischen und technischen Grundlagen (Kapitel 5 bis 7) wurde eine PAUF-Pilotanlage zur Behandlung von Phosphatierspülwässern aus der Automobilindustrie konstruiert und über einen Zeitraum von 100 Stunden betrieben. Die Pilotanlage war dabei direkt an die Phosphatierlinie im Audiwerk Ingolstadt angeschlossen. In einem zweistufigen Ultrafiltrationsprozess wurde das bei der Phosphatierung von Rohkarossen anfallende Spülwasser so weit von Nickel und Zink entfrachtet, dass die entsprechenden Einleitgrenzwerte eingehalten werden konnten. Parallel dazu wurden die abgetrennten Schwermetalle in Form einer konzentrierten Metallsalzlösung zurückgewonnen. In Abbildung 70 sind die Durchschnittswerte sämtlicher Volumenströme, die während des Pilotbetriebs in die Anlage eingespeist bzw. aus der Anlage ausgeschleust wurden, noch einmal zusammengefasst. Die Abwassergrenzwerte hinsichtlich der im Fokus dieser Anwendung stehenden Ni(II)- und Zn(II)-Ionen wurden dabei zu keinem Zeitpunkt des Pilotbetriebs überschritten, während die entsprechenden Konzentrationen in der gewonnenen Konzentratlösung den Anforderungen für eine Rückführung in den Phosphatierprozess genügten. Ausgehend von durchschnittlich 20 mg/l Ni(II) bzw. Zn(II) im Phosphatierspülwasser betragen die Konzentrationen des entfrachteten Abwasser und die Konzentrationen der parallel dazu gewonnenen Konzentratlösung den in Abbildung 71 zusammengefassten Werten.

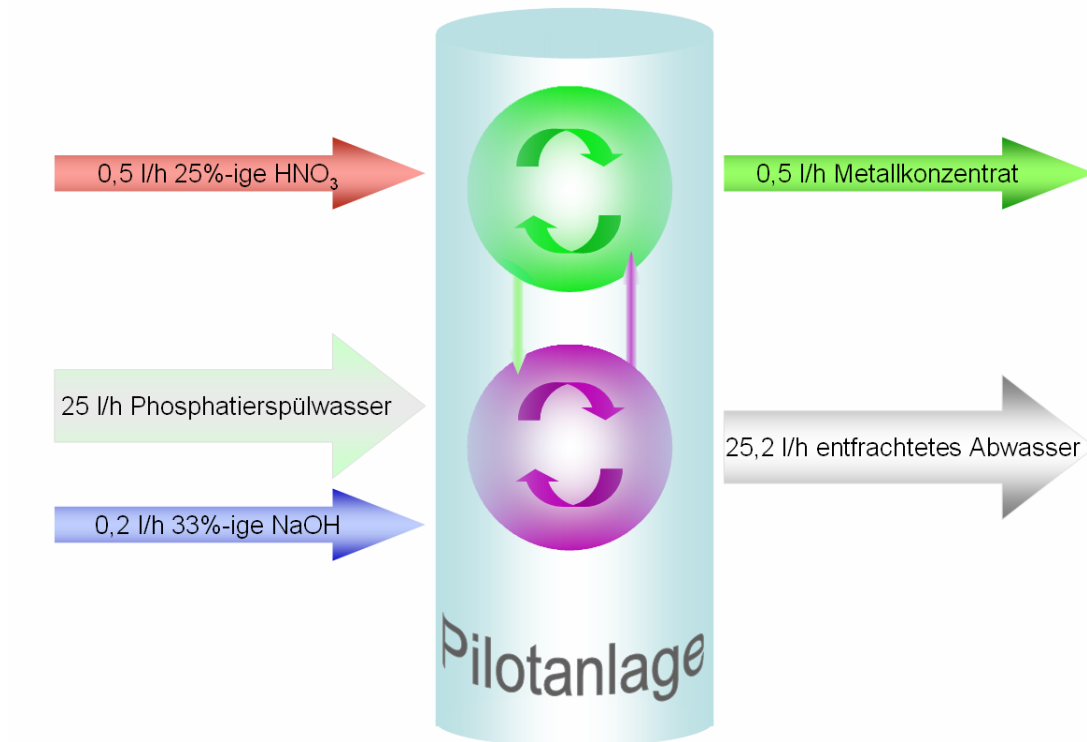


Abbildung 70: Schematische Darstellung und Bilanzierung der Volumenströme in bzw. aus der Pilotanlage.

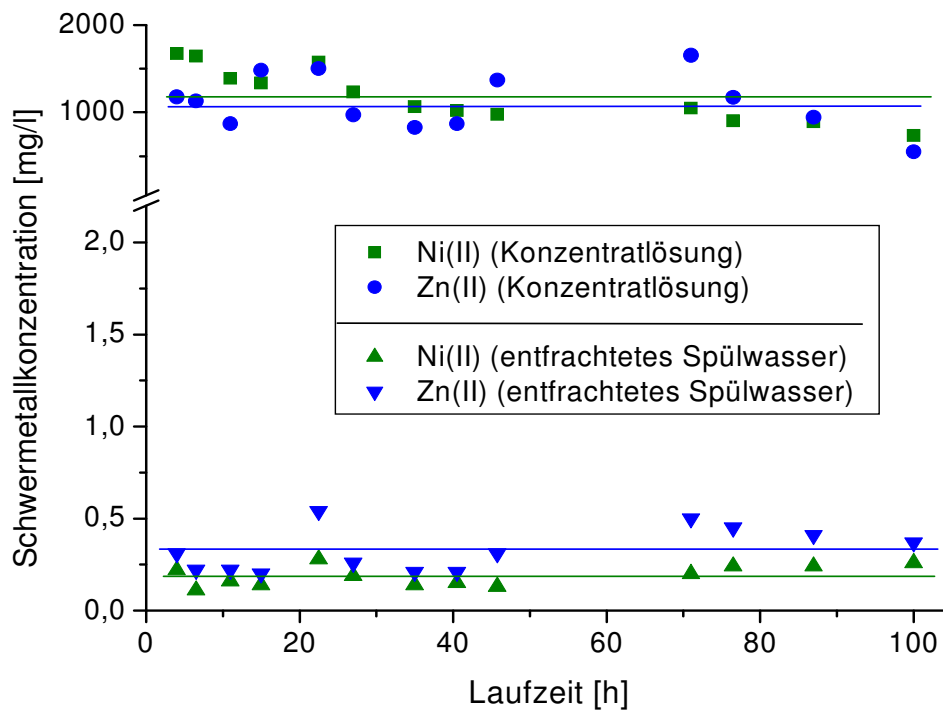


Abbildung 71: Vergleich der Nickel- und Zinkkonzentrationen beider Permeatströme der Pilotanlage.

Aus dem Verhältnis der Nickel- und Zinkkonzentrationen in den Permeatströmen (Abbildung 71) ergebenden sich Schwermetallrückhalte von stets über 99,95%. Dieser sehr hohe aber auch notwendige Prozentsatz konnte nicht zuletzt auch aufgrund der polymerschonenden Betriebsführung erzielt werden. Während des 100 stündigen Pilotbetriebs änderte sich die Molmassenzusammensetzung des Polymers nur geringfügig. Es wurden keine Polymerfragmente erzeugt, die klein genug waren, die Ultrafiltrationsmembran zu passieren.

Die Anreicherung und Rückgewinnung der im Phosphatierspülwasser enthaltenen Phosphationen verlief parallel zu den Schwermetallionen. Da die Ausgangskonzentration an Phosphat im Spülwasser aber rund 30 mal höher war als die Nickel- und Zinkkonzentrationen, war eine gleichzeitige und vollständige Entfernung aller bindungsfähiger Ionen nicht möglich. Die unter Laborbedingungen ermittelte maximale Phosphatbeladung von 430 mg Phosphat pro Gramm HBPEI konnte unter realen Bedingungen bestätigt werden. Überschüssige Phosphationen passierten mit dem schwermetallentfrachteten Spülwasser die Membran der ersten Prozessstufe. Eine vollständige Phosphatentfrachtung wäre jedoch in einem darauf folgenden, auf den Phosphatgehalt im Spülwasser angepassten, zweiten PAUF-Schritt bzw. durch eine anschließende Umkehrosmose möglich.

Der pH-Wert der Polymerlösung während der Anreicherung von Nickel, Zink und Phosphat betrug 6,5 (Crossflow 1). Während der Polymerregeneration unter Abtrennung der angereicherten Ionen wurde ein pH von 2,5 eingestellt (Crossflow 2). Das Gesamtverfahren war so ausgelegt, dass die Polymerlösungen der beiden Crossflows im ständigen gegenseitigen Austausch standen. Um die pH-Werte jeweils konstant zu halten, musste kontinuierlich Lauge (NaOH) in Crossflow 1 und Säure (HNO₃) in Crossflow 2 geführt werden. Der Verbrauch pro Volumeneinheit aufzubereitendes Spülwasser ist bei dieser Verfahrensweise entscheidend von der Polymerkonzentration im System abhängig und betrug unter den gewählten Bedingungen jeweils etwa 90 mol/m³. Für längere Betriebsführungen im großtechnischen Maßstab kann durch eine Verringerung der Polymerkonzentration auch der Säuren- und Laugenverbrauch reduziert und so die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens weiter erhöht werden.

9 Entwicklung eines neuen photometrisch gesteuerten Anlagenkonzepts

9.1 Hintergrund und Ansatz

Das in Kapitel 8 beschriebene zweistufige PAUF-Verfahren ermöglichte die kontinuierliche Anreicherung und Abtrennung bindungsfähiger Ionen. Das Verfahren war dabei so konzipiert, dass die Ionenkonzentrationen innerhalb jeder Prozessstufe und auch in jedem der beiden Permeatströme im zeitlichen Verlauf konstant bleiben sollten. Auf eine integrierte Mess- und Regeleinheit hinsichtlich der Ionenkonzentrationen wurde daher verzichtet. Diese Betriebsführung hat den Vorteil, dass so auch Ionen angereichert und abgetrennt werden können, deren zeit- und prozessnahe Konzentrationsbestimmung nicht oder nur mit erheblichen Aufwand durchführbar ist. Während des Pilotbetriebs hat sich jedoch gezeigt, dass die theoretisch berechnete Konstanz der Ionenkonzentrationen innerhalb der einzelnen Prozessströme praktisch gesehen nicht gegeben war (vgl. Abbildungen 62 - 64). Daher war ein aktives Eingreifen in den laufenden Prozess, als Reaktion auf die sich verändernden realen Bedingungen, regelmäßig nötig.

In wirtschaftlicher Hinsicht bietet eine Reduktion des Säure- und Laugenverbrauchs pro Volumeneinheit Spülwasser weiteres Optimierungspotential. In der angewandten zweistufigen Betriebsführung wurde die mit Schwermetallen beladene Polymerlösung aus Stufe 1 nur zu durchschnittlich 20% innerhalb von Stufe 2 entfrachtet. 80% der zuvor angereicherten Schwermetallionen wurden mit dem Polymer zurück in Stufe 1 geführt, das dort im Verlauf des Prozesses erneut vollständig beladen wurde. Diese Verfahrensweise ermöglicht einerseits zwar einen kontinuierlichen Strom einer weitgehend gleich hoch konzentrierten Metallsalzlösung (Permeat aus Stufe 2), andererseits ist der Verbrauch an Säure und Lauge aufgrund des hohen Prozentsatzes an im Kreis geführtem Schwermetall relativ hoch.

Im Rahmen dieses Kapitels soll nun ein neues Verfahrenskonzept vorgestellt werden, dessen Prinzip auf einer photometrischen Prozesssteuerung basiert. Dies birgt die Möglichkeit, ein PAUF-Verfahren zur Abtrennung von Nickel und Zink aus Phosphatierspülwässern voll automatisiert zu gestalten und gleichzeitig den Säure- und Laugenverbrauch deutlich zu reduzieren.

9.2 Absorptionsverhalten von Übergangsmetallkomplexen

9.2.1 Ni(II)-Komplexe

Die Elektronenkonfiguration von Ni(II)-Ionen besteht aus einer abgeschlossenen Argonhülle und zusätzlich 8 d-Elektronen (d8-Konfiguration). Nach der Ligandenfeldtheorie [12] sind d-Orbitale von ligandenfreien Ionen oder Atomen bzw. bei Ionen oder Atomen in einem sphärischen Ligandenfeld energetisch entartet. In Komplexen deren Liganden nicht kugelsymmetrisch angeordnet sind, ist die Entartung jedoch nicht mehr gegeben. Einzelne d-Orbitale werden energetisch angehoben, während andere energetisch abgesenkt werden. Die Gesamtenergie der Orbitale bleibt dabei erhalten. Ni(II)-Ionen bilden mit einer Vielzahl von möglichen Liganden Komplexe unterschiedlicher Geometrie. Nähern sich einem Ni(II)-Ion beispielsweise sechs Liganden in Richtung der drei Raumkoordinaten x, y und z, so ist die von den Liganden auf die d-Elektronen des Nickels ausgeübte Abstoßungskraft aufgrund der räumlich verschiedenen Anordnung der d-Orbitale unterschiedlich. Da die d_{z^2} - und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale ihre größte Elektronendichte längs der Raumachsen haben, werden die zugehörigen Elektronen durch die Liganden stärker abgestoßen und damit energiereicher als die d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} -Orbitale, deren größte Elektronendichte zwischen den Raumachsen liegt. Das resultierende oktaedrische Ligandenfeld, wie es zum Beispiel mit Wasser- oder Ammoniak-Molekülen gebildet wird führt so zu der in (Abbildung 72) dargestellten energetischen Aufspaltung der d-Orbitale von Ni(II).

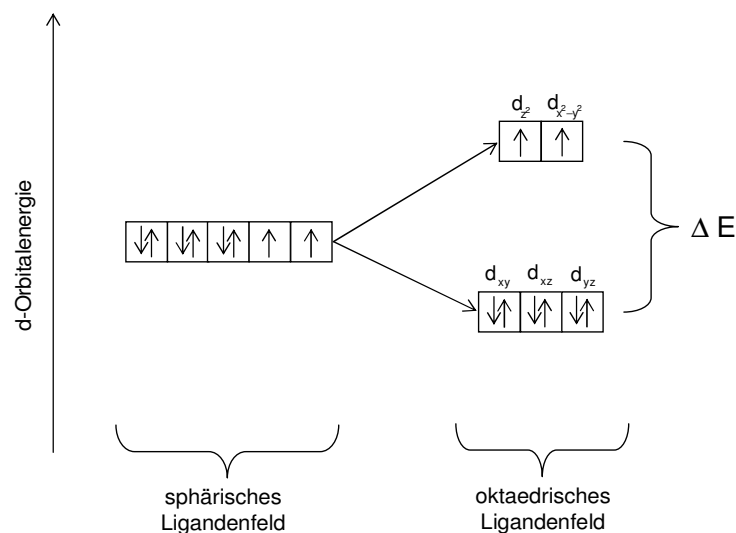


Abbildung 72: Energetische Aufspaltung der d-Orbitale von Ni(II) im oktaedrischen Ligandenfeld

Für die 8 d-Elektronen des Ni(II) ergibt sich im oktaedrischen Feld nur eine mögliche Grundkonfiguration, bei der die drei energetisch abgesenkten Orbitale mit je zwei und die beiden energetisch angehobenen Orbitale mit je einem Elektron besetzt sind (Abbildung 72). Die Energiedifferenz zwischen den aufgespaltenen Orbitalen und die Spinnpaarungsenergie sind für die Elektronenverteilung in diesem Fall irrelevant.

Durch Absorption eines Photons, dessen Energie gerade der Energiedifferenz ΔE entspricht, können Elektronen aus den d_{xy} , d_{xz} oder d_{yz} -Orbitalen in das d_z^2 - oder $d_{x^2-y^2}$ -Orbital angehoben werden. Befindet sich die Wellenlänge λ des absorbierten Lichts, die über die Formel:

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{E}$$

mit der Energie verknüpft ist, zwischen 380 und 780 nm, so erscheint der entsprechende Komplex farbig. Dies gilt analog auch für Komplexe anderer Geometrie, bei denen Elektronen auf energetisch höher liegende Orbitale angehoben werden können.

Es sei erwähnt, dass d-d-Übergänge in Metallkomplexen nicht die einzig mögliche Ursache für Lichtabsorption sind. Grundsätzlich können auch Elektronen vom Zentralatom oder -ion auf die Liganden übertragen werden (Charge-Transfer-Übergänge) oder sich Elektronenübergänge zwischen unterschiedlichen Liganden vollziehen (Innerligandübergänge). Diese Übergänge spielen bei den hier zur Diskussion stehenden Komplexen jedoch keine Rolle.

9.2.2 Zn(II)-Komplexe

Zn(II)-Ionen besitzen 10 d-Elektronen. Sämtliche d-Orbitale sind folglich mit je zwei Elektronen besetzt. Es können daher unabhängig vom Ligandenfeld keine d-d-Übergänge stattfinden. Da auch hier Charge-Transfer- und Innerligandübergänge keine Rolle spielen, sind die sich im Verlauf des PAUF-Verfahrens mit HBPEI bildenden Zn(II)-Komplexe farblos.

9.3 Photometrische Prozesssteuerung durch Detektion von Ni(II) Komplexen

Die im Folgenden beschriebene Verfahrensweise basiert ausschließlich auf der Detektion von Ni(II)-Komplexen. Die während des PAUF-Verfahrens mitangereicherten Zn(II)-Ionen können photometrisch nicht erfasst werden. Bei einem gleich bleibenden Konzentrationsverhältnis von Ni(II) zu Zn(II), wie dieses im Phosphatierspülwasser gegeben sein sollte, ist die Kenntnis der Nickelkonzentration jedoch ausreichend um auch die Zinkkonzentration mitzuerfassen.

Die Anreicherung und Abtrennung von Nickel aus Phosphatierspülwässern beruht chemisch auf der Bildung polymerer Aminkomplexe. Während Ni(II)-Ionen mit Ammoniak ausschließlich sechsfach koordinierte oktaedrische Komplexe bilden, hängt die Geometrie der Ni(II)-HBPEI-Komplexe vom Konzentrationsverhältnis Ni(II) zu HBPEI ab [157]. Ist das Verhältnis klein, bilden sich bevorzugt vierfach koordinierte quadratisch planare Komplexe. Mit steigendem Konzentrationsverhältnis wandeln sich diese vermehrt in sechsfach koordinierte oktaedrische Komplexe um [158]. Die unterschiedlich aufgespalteten Ligandenfelder verursachen so vom Konzentrationsverhältnis abhängige Energiedifferenzen zwischen den d-Orbitalen des Zentralions. Somit sind die Wellenlängen des absorbierten Lichts ebenfalls vom Konzentrationsverhältnis Ni(II) zu HBPEI abhängig, wie Abbildung 73 zeigt. Mit zunehmender Ni(II)-Konzentration innerhalb einer HBPEI-Lösung verschiebt sich das Absorptionsmaximum von 546,4 nm bei 100 mg Nickel pro Gramm HBPEI auf bis zu 560 nm bei 500 mg Nickel pro Gramm HBPEI. Die Farbänderung der Komplexlösung von violett zu blau ist dabei bereits mit bloßem Auge deutlich erkennbar. Bei 450 nm liegt bei allen Spektren ein Absorptionsminimum vor.

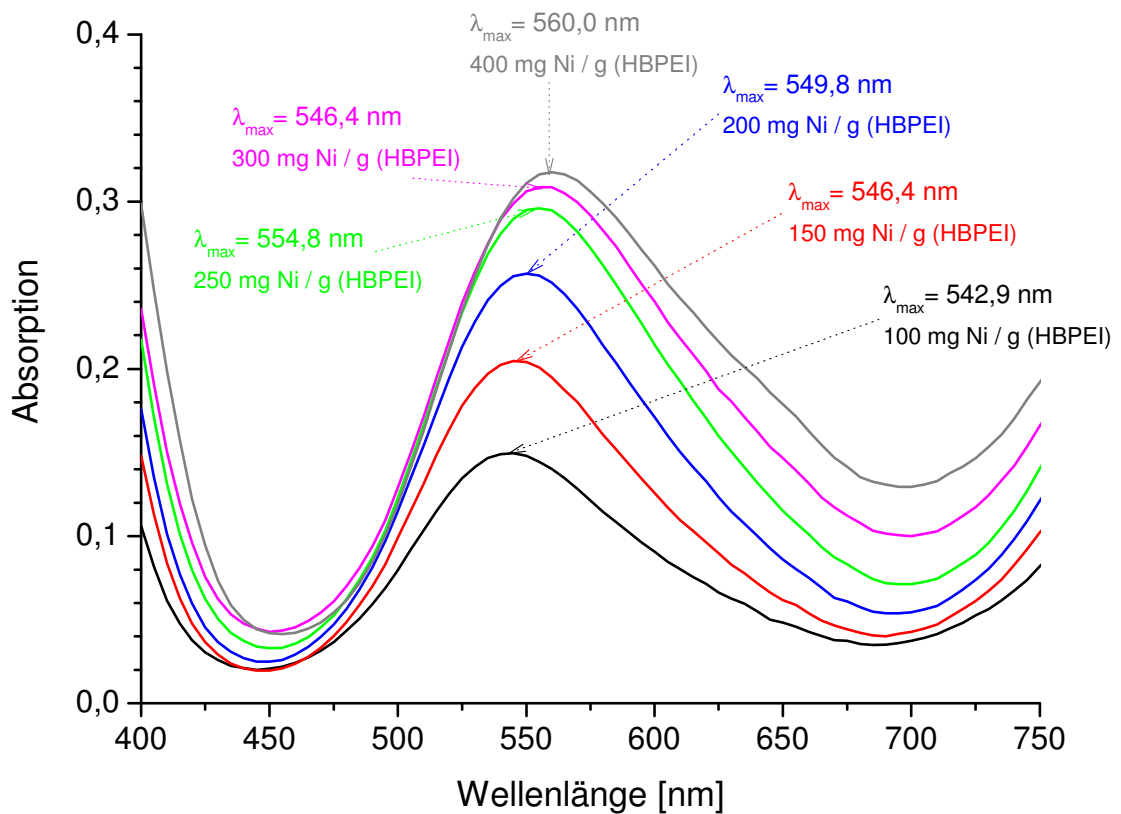


Abbildung 73: Absorptionsspektren von HBPEI-Ni(II)-Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen Nickel zu HBPEI; $c_{\text{HBPEI}} = 100 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 6$, $\text{Temp.} = 25^\circ\text{C}$.

Nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz [159] ist die Lichtabsorption einer Komponente in einem bestimmten Bereich linear proportional zu ihrer Konzentration. Subtrahiert man die Absorptionsintensität bei 450 nm von den Intensitäten der zugehörigen Absorptionsmaxima bzw. von der Absorption bei einer festen Wellenlänge von 545 nm, so ergibt sich die in Abbildung 74 dargestellte Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Nickelkonzentration. Die Nickelkonzentration wurde dabei aufgrund der konstanten HBPEI-Konzentration als Polymerbeladung ausgedrückt.

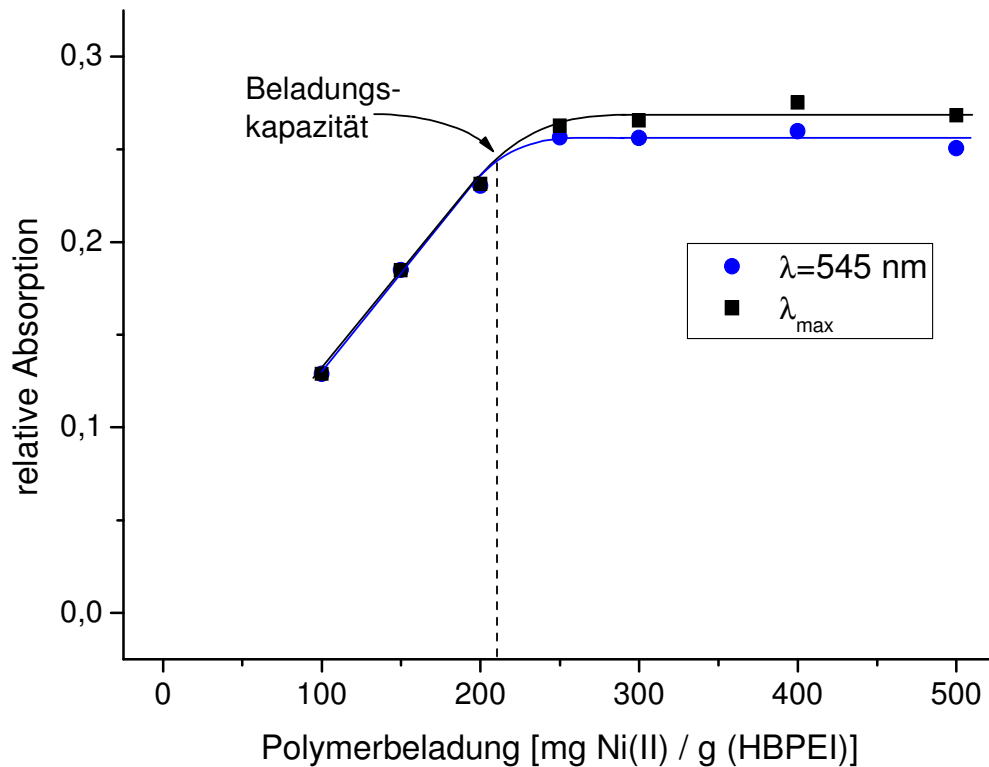


Abbildung 74: Abhängigkeit der Lichtabsorption von Ni(II)-HBPEI-Komplexen von deren Konzentration bei $\lambda=545$ nm bzw. bei λ_{\max} ; $c_{\text{HBPEI}} = 100$ mg/l, pH = 6, Temp. = 25°C.

Durch Erhöhung der Nickelkonzentration innerhalb der HBPEI-Lösung erhöht sich auch die Anzahl an lichtabsorbierenden Komplexzentren. Die Absorption steigt gemäß dem Lambert-Beer'schen Gesetz, bis zum Erreichen der Beladungskapazität von 210 mg / g (HBPEI) (vgl. Abbildung 35) linear an. Erhöht man die Nickelkonzentration weiter, so steigt die Absorption aufgrund des Mangels an freiem Ligand nur noch geringfügig, bis sie ab einem Gewichtsverhältnis Nickel zu HBPEI von 250 mg / g völlig stagniert. Für den Bereich des linearen Absorptionsanstiegs bis zur Beladungsgrenze ist es nach Abbildung 74 praktisch unerheblich, ob das jeweilige genaue Absorptionsmaximum oder, in Näherung, eine feste Wellenlänge von 545 nm zugrunde gelegt wird.

Säuert man die Lösung der mit Ni(II) beladenen HBPEI-Moleküle an, brechen die Komplexe auf und die Ni(II)-Ionen werden desorbiert. In wässriger Lösung lagern sich nun Wassermoleküle an die freien Ionen an. Es entstehen oktaedrisch koordinierte Ni(II)-Hexaaquakomplexe.

Diese absorbieren wiederum Licht im sichtbaren Bereich und geben ihrer Lösung dadurch ihre charakteristische grüne Farbe. Abbildung 75 gibt die Absorptionsspektren einer 100 mg/l HBPEI-Lösung wieder, die bei unterschiedlichen pH-Werten mit 200 mg Ni(II) pro Gramm HBPEI versetzt wurde.

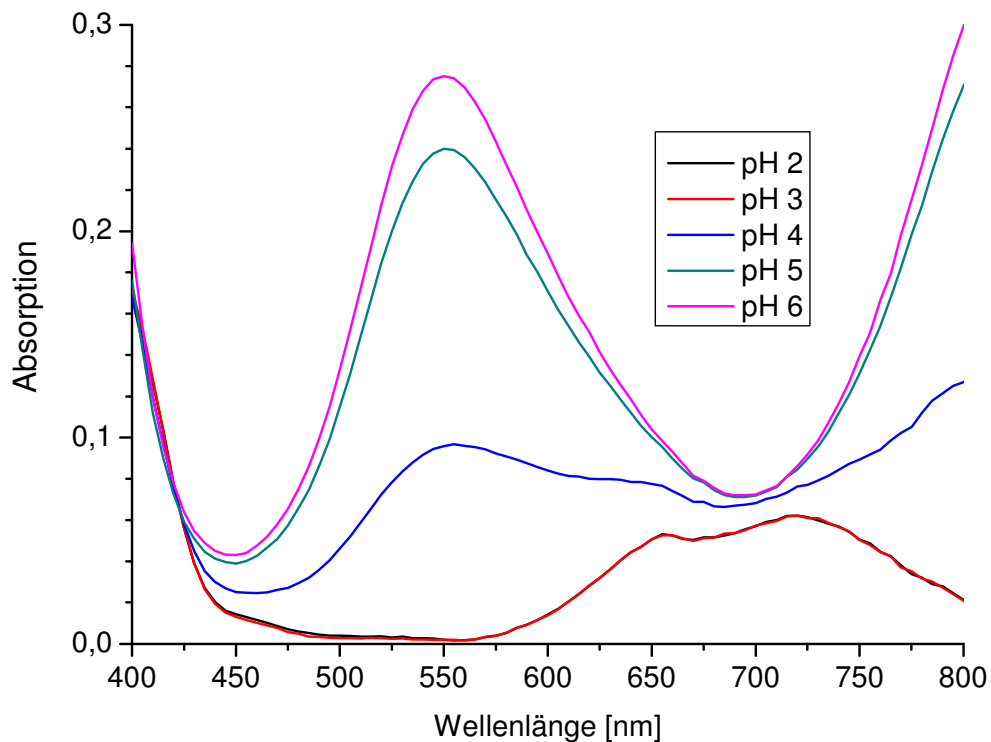


Abbildung 75: Absorptionsspektren von HBPEI-Ni(II)-Lösungen bei unterschiedlichen pH-Werten; $c_{\text{Ni(II)}} = 20 \text{ mg/l}$, $c_{\text{HBPEI}} = 100 \text{ mg/l}$, Temp. = 25 °C.

Die Absorptionsbande des Aminkomplexes (550 nm) wird mit fallendem pH immer kleiner, während die Absorptionsbanden des Hexaaquakomplexes immer deutlicher hervortreten. Die Absorptionsmaxima der entstehenden Ni(II)-Hexaaquakomplexe liegen bei 655 nm und bei 720 nm. Die Aufspaltung der Absorptionsbande erfolgt aufgrund von Jahn-Teller-Verzerrungen. Je nachdem ob ein Elektron durch Absorption eines Photons in das d_z^2 - oder in das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital angehoben wird, wird der oktaedrische Komplex gestreckt oder gestaucht. Die daraus resultierenden unterschiedlichen Energiedifferenzen zwischen den energetisch abgesenkten bzw. angehobenen d-Orbitalen führen somit zu zwei Absorptionsmaxima bei unterschiedlichen Wellenlängen. In beiden Fällen gehorcht die Intensität der Lichtabsorption aber ebenfalls wieder dem Lambert-Beer'schen

Gesetz, so dass Ni(II) auch im Sauren innerhalb einer HBPEI-Lösung photometrisch bestimmbar ist (Abbildung 76).

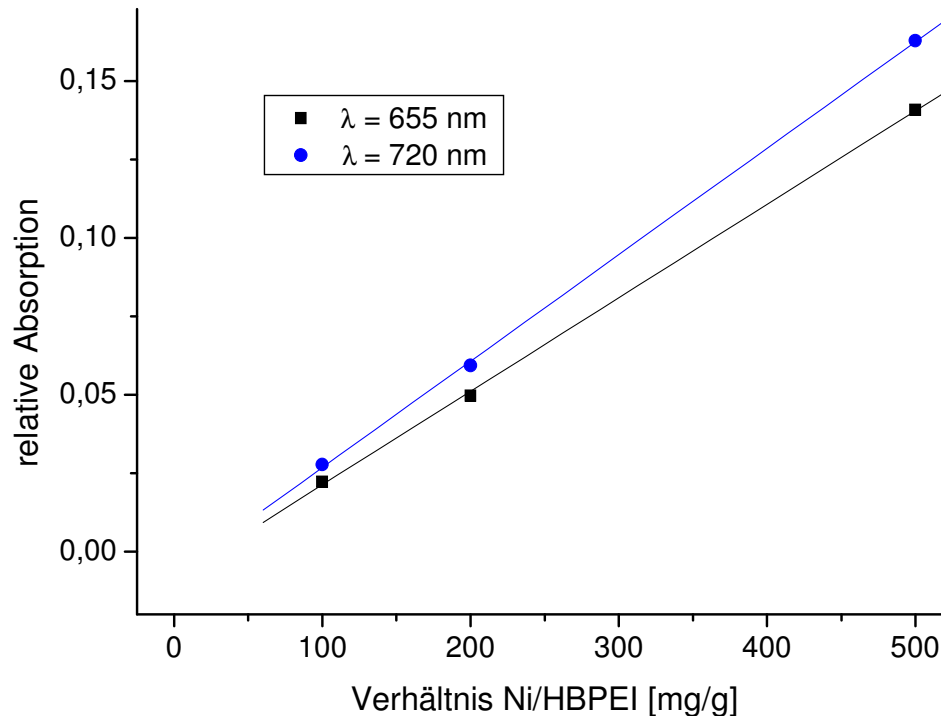


Abbildung 76: Abhängigkeit der Lichtabsorption durch Ni(II)-Aqua-Komplexe von deren Konzentration; $c_{\text{HBPEI}} = 100 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 3$, $\text{Temp.} = 25^\circ\text{C}$.

Im Sauren spielt die Beladungskapazität von HBPEI für die photometrische Konzentrationsbestimmung keine Rolle, da die Ni(II)-Ionen ohnehin ungebunden vorliegen. Die lineare Abhängigkeit der Konzentration von der Absorption gilt hier bis zur Transmissionsgrenze der Lösung.

Während eines PAUF-Verfahrens mit HBPEI zur Behandlung von Phosphatierspülwässern könnte die Nickelkonzentration somit sowohl bei der Anreicherung als auch bei der Abtrennung der angereicherten Ni(II)-Ionen zu jedem Betriebspunkt des Verfahrens spektralphotometrisch bestimmt werden.

9.4 Anlagenkonzept zur photometrischen Prozesssteuerung

Eine auf spektralphotometrischer Steuerung basierende PAUF-Anlage zur Anreicherung und Abtrennung von Nickel-, Zink- und Phosphationen aus Phosphatierspülwässern kann somit in einem vereinfachten Ultrafiltrationsverfahren

umgesetzt werden, das mit nur einer Crossflowpumpe und zwei Membranen auskommt (Abbildung 77).

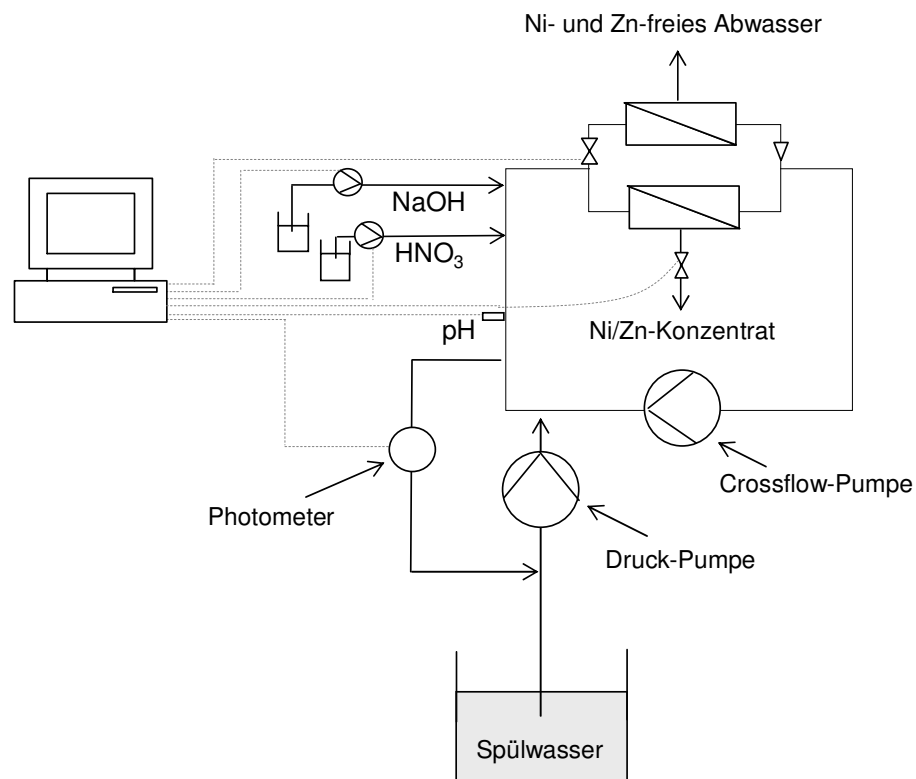


Abbildung 77: Konzept einer spektrophotometrisch gesteuerten, einstufigen polymergestützten Ultrafiltrationsanlage zur Behandlung von Phosphatierspülwässern.

Im ersten Verfahrensschritt werden Nickel-, Zink- und Phosphationen, analog der ersten Stufe der Pilotanlage aus Kapitel 8 komplexiert, während das entfrachtete Spülwasser die Ultrafiltrationsmembran passiert. Der zur Komplexbildung erforderliche pH-Wert von 6,5 wird durch eine PC-gesteuerte Dosiereinheit eingestellt. Ein im Haupt- oder Nebenstrom (wie abgebildet) installiertes Durchflussspektrophotometer misst bei 545 nm die Lichtabsorption durch Nickelkomplexe, die sich mit fortschreitendem Spülwasserdurchsatz zunehmend bilden. Überschreitet die Absorption einen zuvor durch Kalibrierung festgesetzten Grenzwert, ist die gewünschte Polymerbeladung erreicht und der Anreicherungsprozess abgeschlossen. Durch anschließendes Absenken des pH-Werts auf 2,5 werden die zuvor komplexierten Ionen frei und können im Spülwasserfluss aus dem Filtrationskreis ausgetragen werden. Der Fortschritt des Austrags kann wiederum photometrisch kontrolliert werden. In diesem zweiten Schritt misst das Spektrometer die durch den Austrag der Nickelionen abnehmende Absorption bei 655 oder 720 nm. Bei

hinreichender Schwermetallentladung wird ein vorher festgelegtes Absorptionsminimum unterschritten und das System schaltet, unter Anhebung des pH-Werts, wieder in den Komplexierungsmodus. Durch Verwendung unterschiedlicher Ultrafiltrationsmodule für die Komplexierung und die Regeneration wird eine Verschleppung von Schwermetallionen durch Totvolumina verhindert und so eine beständige Unterschreitung der Abwassergrenzwerte sichergestellt.

9.5 Vorteile des Verfahrens gegenüber der zweistufigen Betriebsführung

Gegenüber der zweistufigen Betriebsweise hat das einstufige, spektralphotometrisch gesteuerte Verfahrenskonzept folgende Vorteile:

- Die Schwermetallkonzentrationen im Ultrafiltrationsprozess sind sowohl während der Polymerbeladung als auch während der Regeneration über die Absorption der Nickelkomplexe direkt mess- und steuerbar. Potentielle Konzentrationsschwankungen des Spülwassers sind daher unproblematisch.
- Die einstufige Betriebsweise ist unempfindlich gegenüber Membranfouling, da nur jeweils ein Membranmodul im Prozess aktiv ist und eine, wie in der zweistufigen Betriebsweise notwendige, kontinuierliche Abgleichung der Permeabilitäten der Membraneinheiten entfällt.
- Der Regenerationsgrad des Polychelatogens im Entladungsschritt kann von durchschnittlich 20% im zweistufigen auf rund 80% im einstufigen Prozess erhöht werden. Die wesentlich effektivere Polymerentladung hat einen deutlich niedrigeren Säuren- und Laugenverbrauch zur Folge und erhöht somit die Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses.
- Durch den reduzierten Verbrauch von Säuren und Laugen wird eine unnötige Aufsalzung der Permeate mit Natriumnitrat vermieden, was die Wiederverwendung des Regenerationskonzentrats im Phosphatierbad begünstigt.
- Mit dem Spektralphotometer können auch nichtbetriebsgemäße Zustände erkannt und angemessene Gegenmaßnahmen eingeleitet werden. Das Anlagenkonzept ist insgesamt einfacher, weniger störanfällig und erfordert geringere Investitionen.

9.6 Zusammenfassung

Sowohl die Nickel-HBPEI-Komplexe als auch die bei niedrigen pH-Werten ungebunden vorliegenden hydratisierten Nickelionen weisen charakteristische Farben auf, die mit einem Spektrometer erfasst und zur Beobachtung bzw. Steuerung einer Anlage genutzt werden können. Die Absorptionsbanden von Ni(II) befinden sich sowohl im Polymerkomplex als auch in hydratisierter Form im sichtbaren Bereich. Bei einem pH-Wert größer 6 liegen die Nickelionen komplexiert vor. Die Geometrie der Nickel-HBPEI-Komplexe ist dabei abhängig vom Konzentrationsverhältnis Ni(II) zu HBPEI. Je größer dieses ist, desto bevorzugter werden oktaedrische Komplexe gebildet. Wird das Verhältnis kleiner, ist die quadratisch planare Komplexgeometrie präferiert. In der Nähe der Beladungsgrenze bei quantitativem Metallrückhalt liegt das Absorptionsmaximum bei rund 545 nm. Bei pH-Werten kleiner gleich 3, brechen die zuvor gebildeten Komplexe vollständig auf, und es ist keine Absorption bei 545 nm mehr detektierbar. An die frei gewordenen Nickelionen lagern sich Wassermoleküle an und bilden Aquakomplexe, die bei einer Wellenlänge von 655 nm und 720 nm Absorptionsmaxima besitzen. Die Lichtabsorption ist sowohl im Aquakomplex als auch in guter Näherung im Polymerkomplex linear proportional zur Nickelkonzentration in der Polymerlösung. Somit lässt sich durch spektralphotometrische Kontrolle sowohl die Nickelkonzentration als auch – unter der Voraussetzung eines gleich bleibenden Konzentrationsverhältnisses von komplexbildenden Ionen in der Speiselösung – die Polymergesamtbeladung zu jedem Zeitpunkt eines Anreicherungs- und Regenerierungsprozesses messen und steuern.

Ein solches Vorgehen erlaubt eine PAUF-Anlage mit nur einer Stufe. Dies macht eine im Vergleich zur zweistufigen Betriebsweise polymerschonendere, störunanfälligere und hinsichtlich ihres Bedarfs an Verbrauchsmitteln (Säuren und Laugen) deutlich sparsamere Betriebsführung möglich.

10 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Entwicklung und technischen Umsetzung eines Verfahrens zur Anreicherung, Abtrennung und Rückgewinnung von Ionen aus wässrigen Lösungen auf Basis der polymergestützten Ultrafiltration.

Dabei wurde das Hauptaugenmerk auf die Behandlung schwermetallhaltiger Phosphatierspülwässer gelegt, die in der Automobilindustrie in großem Ausmaß anfallen. Darin enthaltene Nickel- und Zinkionen stellen einerseits aufgrund ihrer niedrigen Einleitgrenzwerte hohe Anforderungen an die konventionelle Abwasserbehandlung und gehen andererseits während dieser bislang als Wertstoff verloren.

Mit hyperverzweigtem Polyethylenimin (HBPEI) konnte ein Polymer gefunden werden, das aufgrund seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften sowie aufgrund seiner kommerziellen Verfügbarkeit bestens geeignet ist, um polymergestützte Ultrafiltrationen auch in industriellen Dimensionen zu realisieren.

In einem pH-Bereich zwischen sechs und sieben werden Ni(II)- und Zn(II)-Ionen von HBPEI bis zu einer Beladungsgrenze von 130 mg Metall pro Gramm Polymer quantitativ komplexiert. Parallel und weitgehend unabhängig davon werden unter diesen Bedingungen Phosphationen durch ionische Wechselwirkung an HBPEI gebunden. Durch Ultrafiltration der Polymer-Ionen-Lösung ist es möglich, die Polymermoleküle und die daran gebundenen Ionen von sämtlichen ungebundenen Ionen sowie niedermolekularen Komponenten innerhalb der Ausgangslösung zu trennen. Bei pH-Werten kleiner drei gehen die zuvor komplexierten Schwermetallkationen wie auch ionisch gebundene Phosphatanionen wieder frei in Lösung und können durch eine erneute Ultrafiltration vom regenerierten Polymer separiert werden.

Ein daraus entwickeltes zweistufiges Verfahrenskonzept wurde im Rahmen dieser Arbeit in eine Pilotanlage bei der AUDI AG im Werk Ingolstadt implementiert. Die zu behandelnden Spülwässer wurden direkt aus der laufenden Phosphatierung bezogen und wie folgt aufgearbeitet:

In der ersten Ultrafiltrationsstufe fand bei pH 6,5 die Anreicherung von Nickel, Zink und Phosphat statt. Die Schwermetalle wurden dabei von ursprünglich 10 – 20 mg/l im Phosphatierspülwasser auf rund 1 000 mg/l aufkonzentriert. In der zweiten Ultrafiltrationsstufe wurde die mit Schwermetall- und Phosphationen beladene HBPEI-Lösung bei pH 3 regeneriert. Sämtliche zuvor gebundenen und angereicherten Ionen wurden desorbiert und konnten durch eine zweite Ultrafiltration vom regenerierten Polymer abgetrennt werden.

Das Verfahren war dabei so konzipiert, dass kontinuierlich Spülwasser in die Anlage eingebracht wurde und diese in Form zweier Permeatströme wieder verließ. Das Permeat der ersten Stufe unterschritt zu jedem Zeitpunkt des Pilotbetriebs die Einleitgrenzwerte von 0,5 mg/l für Nickel bzw. 2 mg/l für Zink, während das Permeat der zweiten Prozessstufe mit Schwermetallkonzentrationen von jeweils durchschnittlich 1 000 mg/l die Anforderungen an eine Ergänzungslösung für das Phosphatierbad erfüllen konnte. Die im Spülwasser enthaltenen Phosphationen wurden parallel zu den Schwermetallionen angereichert und in fünffach höherer Konzentration zusammen mit den Schwermetallen zurückgewonnen.

Das Einhalten der Grenzwerte bei gleichzeitiger Anreicherung der Schwermetalle auf 1 000 mg/l erforderte einen konstanten Metallrückhalt von über 99,95%. Dieser konnte während des Pilotbetriebs von 100 Stunden über nur eine Ultrafiltrationsmembran erzielt werden. Die Voraussetzungen dafür waren neben einer quantitativen Bindung der Ionen an das Polymer auch ein vollständiger Rückhalt der HBPEI-Moleküle durch die Membran. Um diesen dauerhaft gewährleisten zu können, wurden im Vorfeld des Pilotbetriebs Untersuchungen bezüglich der genauen Struktur, hinsichtlich Änderungen der Molekülgrößen innerhalb von Salzlösungen und bezüglich der Scherempfindlichkeit der Makromoleküle durchgeführt.

Da Ni(II)-Ionen sowohl frei in wässriger Lösung als auch in mit HBPEI komplexierter Form im sichtbaren Bereich Licht absorbieren, wurde ein auf photometrischer Prozesssteuerung basierendes Verfahrenskonzept entwickelt. Neben einer deutlich einfacheren Anlagentechnik und einer automatisierbaren Mess- und Regelbarkeit des PAUF-Prozesses ließe sich dadurch zudem auch der Verbrauch an Säuren und Laugen, die zur Einstellung der jeweiligen pH-Werte benötigt werden, reduzieren. Damit birgt dieses Verfahren die Möglichkeit die

Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses weiter zu steigern und erhöht somit den Anreiz für Industriebetriebe, das Verfahren großtechnisch umzusetzen.

In einem Folgeprojekt soll nun eben dieses Optimierungspotential an realen Abwässern bei der AUDI AG im Werk Ingolstadt bestätigt und im Erfolgsfall industriell umgesetzt werden.

11 Anhang

11.1 Durchführung der Ultrafiltrationsexperimente

Die Einzelheiten zur Durchführung der Ultrafiltrationsexperimente wurden, zum besseren Verständnis der daraus hervorgegangenen Ergebnisse, bereits in den entsprechenden Kapiteln erläutert. An dieser Stelle sollen der apparative Aufbau und die allgemeinen Versuchsbedingungen für die jeweiligen Experimentgruppen noch einmal zusammengefasst beschrieben werden. Sämtliche Experimente wurden bei 25°C durchgeführt. Die jeweiligen Probennamestellen sind in den Abbildungen rot markiert.

11.1.1 Laborexperimente

11.1.1.1 Beladungsexperimente von HBPEI mit bindungsfähigen Ionen

Einer Reaktionslösung (500 ml), bestehend aus HBPEI und den zu untersuchenden Ionen, wurde aus einem gerührten Reservoir im Crossflow-Betrieb über eine 10 kD PES-Membran geleitet, während sowohl das Retentat als auch das Permeat wieder zurück ins Reservoir geführt wurden (Abbildung 78).

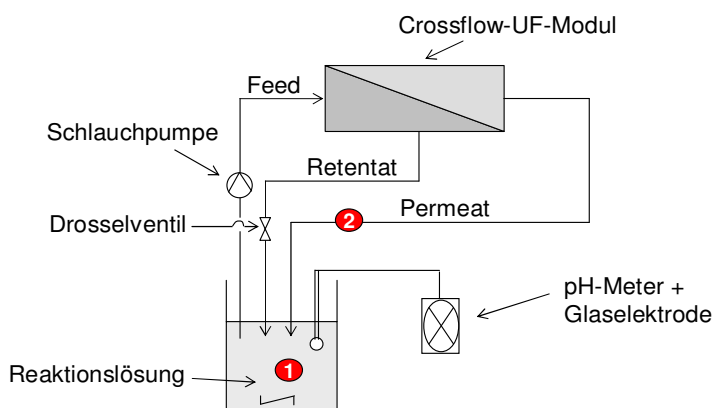


Abbildung 78: Versuchsaufbau zur Durchführung der Beladungsexperimente.

Der pH-Wert der Reaktionslösung wurde über eine an ein pH-Meter angeschlossene Glaselektrode kontrolliert. Je nach Reaktionsführung wurde anschließend der pH-Wert durch Zugabe von Salpetersäure bzw. Natronlauge oder die Konzentration der Ionen durch Zugabe von je 500 µl einer konzentrierten Metallsalzlösung in das Reservoir geändert. Jeweils 20 Minuten nach Veränderung

der Bedingungen, waren die neuen Gleichgewichtsbedingungen konstant, und es wurden sowohl aus dem Reservoir als auch aus dem Permeatstrom Proben entnommen und analysiert.

11.1.1.2 Bestimmung der Reversibilität der Schwermetallkomplexierung

Zur Bestimmung der Reversibilität der Schwermetallkomplexierung wurden im Wesentlichen der Aufbau und die Vorgehensweise aus Kapitel 12.1.1.1 angewendet. Abweichend davon wurde das Permeat jedoch nicht wieder zurückgeführt sondern getrennt gesammelt (Abbildung 79). Der daraus hervorgegangene Volumenverlust wurde durch kontinuierliches Zutropfen einer 0,5M NaNO_3 -Lösung kompensiert. Der pH-Wert der Reaktionslösung wurde zu Beginn des Experiments von 6 auf 2,5 abgesenkt und fortan konstant gehalten.

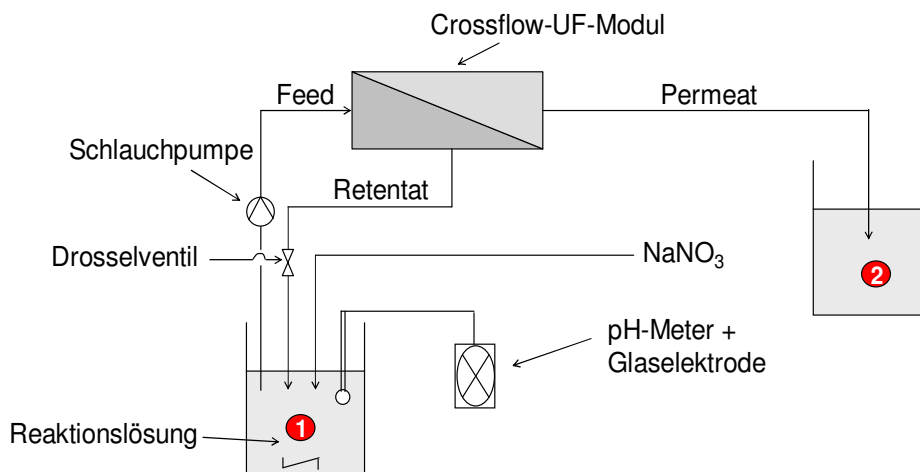


Abbildung 79: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Reversibilität der Schwermetallkomplexierung.

In regelmäßigen Abständen wurden wiederum jeweils 500 μl Probe aus dem Reservoir und aus dem gesammelten Permeat entnommen und analysiert. In Tabelle 8 sind die zur Bestimmung der Retention in Abhängigkeit vom Filtrationsfaktor (V_R / V_P) verwendeten Daten zusammengestellt.

Probenahme	Permeatvolumen [ml]	Volumen der Reaktionslösung [ml]	Filtrationsfaktor
1	0	500	0
2	220	500	0,44
3	600	500	1,2
4	1000	500	2
5	1700	500	3,4
6	2150	500	4,3
7	2500	500	5
8	3000	500	6
9	3630	500	7,26
10	4100	500	8,2
11	4400	500	8,8

Tabelle 8: Probenahme in Abhängigkeit vom Durchsatz der 0,5M Natriumnitratlösung.

11.1.1.3 Bestimmung des Polymerrückhalts durch die Membran und Durchführung der Vorfiltration von HBPEI zur Abtrennung niedermolekularer Polymereinheiten

Die Vorfiltration der HBPEI-Lösung zur Abtrennung permeationsfähiger Polymereinheiten und die Experimente zum Membranrückhalt wurden in dem in Abbildung 80 dargestellten Versuchsaufbau durchgeführt.

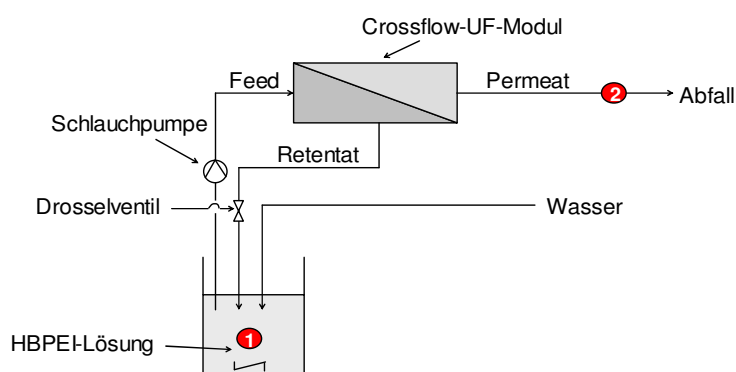


Abbildung 80: Versuchsaufbau zur Vorfiltration der HBPEI-Lösung und zu den Cut-Off-Experimenten mit verschiedenen Membranen.

Dabei wurden 5 l einer 100 g/l HBPEI-Lösung im Reservoir bereitgestellt. Das während der Filtration entnommene Permeat wurde zum Erhalt des Gesamtvolumens durch Wasser ersetzt. Durch Vergleich der TOC-Konzentrationen

von Permeatproben und Proben aus dem Reservoir wurde der Polymerrückhalt im Verlauf des Filtrationsprozesses ermittelt. Sämtliche Proben wurden darüber hinaus mittels GPC (vgl. Kapitel 12.3.1) hinsichtlich ihrer Molmassenverteilung analysiert. Der Gesamtprozess wurde solange fortgeführt, bis der Polymerrückhalt einen Wert von 99,5% überstieg.

Zur Bestimmung des Membranrückhalts wurde das Crossflow-Modul mit unterschiedlichen Membranen bestückt. Das Permeat wurde dabei zur Gewährleistung gleicher Ausgangsbedingungen ins Reservoir zurückgeführt. Während der Ultrafiltration entnommene Permeatproben wurden wiederum einer Molmassenanalyse unterzogen.

11.1.2 Pilotversuche

Der Pilotbetrieb zur Behandlung von Spülwässern aus der Phosphatierlinie der Audi AG Ingolstadt wurde in der in Abbildung 81 schematisch dargestellten, zweistufigen Ultrafiltrationsanlage durchgeführt. Die Verfahrensführung und die Betriebsparameter wurden bereits detailliert in Kapitel 8.2 beschrieben und finden daher hier keine Berücksichtigung.

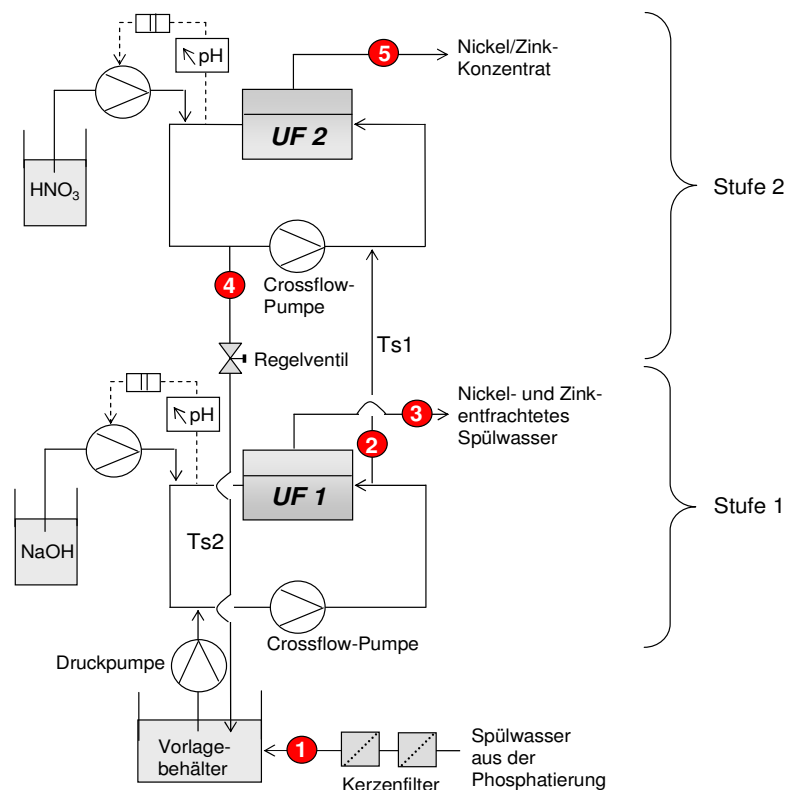


Abbildung 81: Aufbau der Pilotanlage und Probennamestellen.

Vor Beginn des eigentlichen Pilotbetriebs wurde die später verwendete HBPEI-Lösung zunächst vorfiltriert und anschließend mit Schwermetallionen beladen. Dieses fand ausschließlich in Stufe 1 der Anlage statt und wurde wie folgt durchgeführt:

11.1.2.1 Vorfiltration der HBPEI-Lösung

Im Vorlagebehälter der Pilotanlage wurden 5 Liter einer 150 g/l HBPEI-Lösung bereitgestellt. Diese wurde über die Druckpumpe in den Crossflow von Stufe 1 befördert und dort mit einer zweiten Pumpe zyklisch über eine 10 kD PES-Membran geleitet. Anschließend wurde wieder über die Druckpumpe Wasser in den Crossflow eingespeist und somit auch der für die Ultrafiltration nötige Druck erzeugt. Der Transmembrandruck betrug 5 bar. Das Polymer im Crossflow wurde so lange mit Wasser durchspült, bis der Rückhalt 99,95% (bestimmt über TOC) überstieg.

11.1.2.2 Anreicherung der Schwermetallionen

Nach Abschluss der Vorfiltration wurde die Polymerkonzentration im Crossflow auf 50 g/l reduziert, die Frischwasserzufuhr eingestellt und stattdessen Phosphatierspülwasser in die Polymerlösung eingespeist. Nach 18 Stunden Spülwasserdurchsatz bei pH 6,5 war die angestrebte Schwermetallbeladung der Polymermoleküle erreicht und die Anreicherungsphase somit abgeschlossen. Die weitere Vorgehensweise ist, wie bereits erwähnt, in Kapitel 8.2 nachzulesen.

11.2 Durchführung der Polymeranalysen

11.2.1 Molmassenanalysen mittels Gelpermeationschromatographie und statischer Lichtstreuung

Sämtliche Polymeranalysen zur Bestimmung der Molmassenverteilung von HBPEI wurden durch GPC-Analysen gekoppelt mit statischer Lichtstreuung bewerkstelligt. Die Auftrennung der polydispersen HBPEI-Proben erfolgte mit Hilfe eines positiv geladenen Gels. Durch die positive Oberflächenladung der Geloberfläche konnten adsorptive Effekte des HBPEI mit dem Säulenmaterial eliminiert und eine ausschließliche Trennung nach der Molekülgröße erzielt werden. Die winkelabhängige Lichtstreuung der Makromoleküle wurde in einem Dreiwinkel-Lichtstredetektor ermittelt, und die Konzentrationsbestimmung der aufgetrennten

Fractionen wurde durch Messung des Brechungsindex in einem dem Lichtstreuendetektor nachgeschalteten RI-Detektor durchgeführt. Der instrumentelle Aufbau zur Durchführung der Molmassenanalysen ist in Abbildung 82 wiedergegeben.

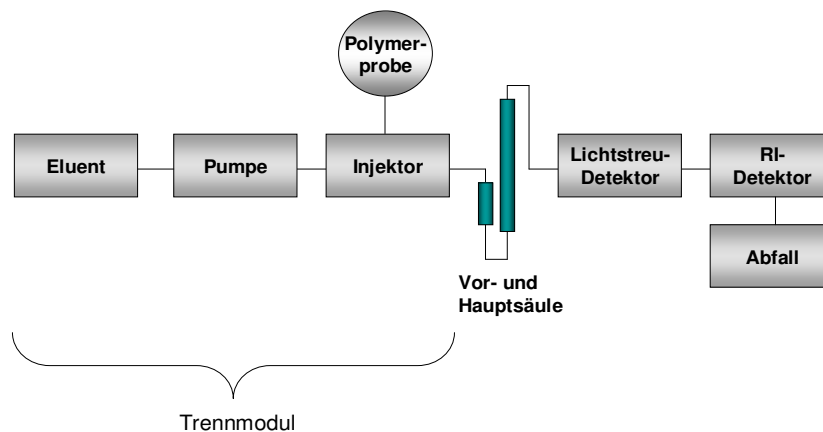


Abbildung 82: Instrumenteller Aufbau zur Durchführung der Molmassenanalysen von HBPEI.

Das Trennmodul einer GPC-Apparatur ist mit dem einer HPLC-Apparatur identisch. Über einen Injektor werden Polymerproben in einen kontinuierlich fließenden Eluentenstrom injiziert. Als Eluent wurde 1%-ige, über eine 0,2 μm Membran filtrierte Ameisensäure verwendet, da die Amingruppen der aufzutrennenden HBPEI-Moleküle unter saueren Bedingungen protoniert sind und somit keine elektrostatischen Wechselwirkung mit dem ebenfalls positiv geladenen Gelkörper ausbilden können. Die Analysen wurden bei einer Temperatur von 25°C und mit einem Eluentenstrom von 1 ml/min durchgeführt. Je nach Konzentration der Polymerproben wurden unterschiedliche Probenvolumina injiziert. Bei niedrig konzentrierten Permeatproben wurden jeweils 100 μl , bei den höher konzentrierten Retentatproben je 10 μl aufgetrennt und analysiert.

11.2.2 Ermittlung des Brechungsindexinkrements und Untersuchungen zur Molekülgröße

Die Ermittlung des Brechungsindexinkrements und die Untersuchungen zur Molekülgröße von HBPEI erfolgten im Batch-Betrieb, dessen instrumenteller Aufbau in Abbildung 83 dargestellt ist.

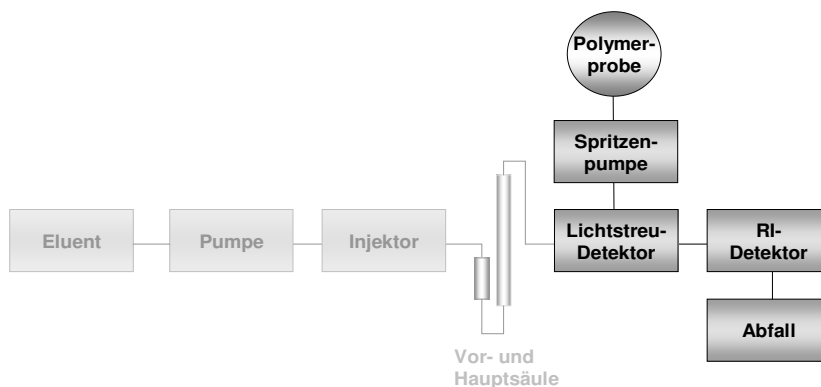


Abbildung 83: Instrumenteller Aufbau zur Bestimmung des Brechungsindexinkrements und zu den Untersuchungen zur Molekülgröße von HBPEI.

Die Polymerproben wurden ohne vorherige Molekülgrößenauftrennung direkt in die Flusszellen der beiden Detektoren befördert. Dazu wurden je 10 ml Probe über eine 0,2 μ l Membran filtriert, in eine Spritze aufgezogen und mit Hilfe einer Spritzenpumpe in die Detektoren gepumpt. Der Volumenstrom der Proben durch die Detektoren betrug konstant 0,25 ml/min bei einer Temperatur von 25°C. Auf diese Weise wurden nacheinander je eine Spritze Probe, eine Spritze Lösungsmittel, eine Spritze Probe usw. vermessen. Abbildung 84 gibt die Signale beider Detektoren während eines Batch-Experiments exemplarisch wieder.

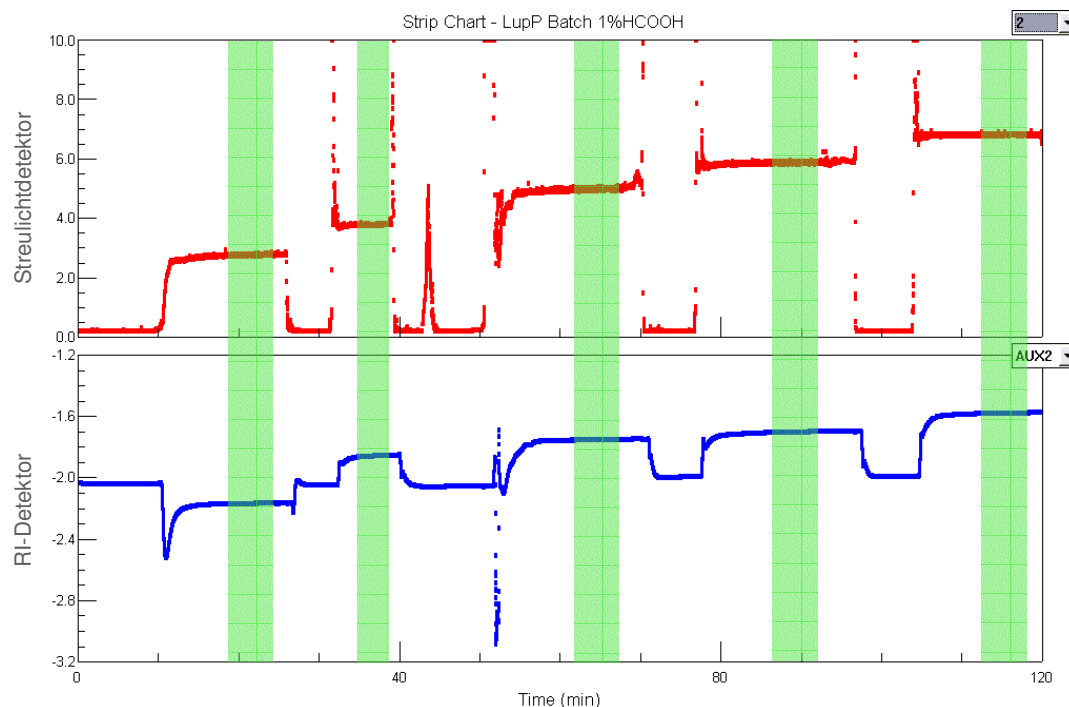


Abbildung 84: Signale des Streulicht- und des RI-Detektors während eines Probenlaufs im Batch-Betrieb.

Das Ziel der Messungen war die Erzeugung von so genannten Plateaus, die je nach Polymerkonzentration der Probe unterschiedlich hohe Signalniveaus besitzen. Die Lichtstreu- und RI-Signale aus Abbildung 84 sind folgenden Proben zuzuordnen:

Laufzeit [min]	Probe	[HBPEI] in mg/l
0 - 10	1%-ige HCOOH	0
10 - 27	1	20
27 - 32	1%-ige HCOOH	0
32 - 40	2	30
40 - 51	1%-ige HCOOH	0
51 - 70	3	40
70 - 77	1%-ige HCOOH	0
77 - 97	4	50
97 - 104	1%-ige HCOOH	0
104 - 120	5	60

Tabelle 9: Zuordnung der HBPEI-Proben zu ihren Detektorsignalen aus Abbildung 84.

Für die Auswertung der Lichtstreu- bzw. RI-Signale wurden nur die Bereiche verwendet, die über mehrere Minuten waagrecht verliefen. Im Beispiel von Abbildung 84 sind diese grün hinterlegt. Je nach gewünschter Aussage der Ergebnisse verlief die anschließende Auswertung wie folgt:

11.2.2.1 Auswertung zur Ermittlung des Brechungsindexinkrements

Das Brechungsindexinkrement wird als essentielle Größe für alle Molmassenanalysen nach Kapitel 12.2.1 benötigt. Es beschreibt die Änderung des Brechungsindex der Polymerlösung mit deren Konzentration (dn/dc). Für die Auswertung sind somit nur die Signale des RI-Detektors erforderlich (Abbildung 84 oben).

11.2.2.2 Auswertung für die Untersuchungen zur Molekülgröße

Für die Untersuchungen zur Molekülgröße werden hingegen die Lichtstreuensignale bei unterschiedlichen Messwinkeln benötigt (Abbildung 84 unten). Die Basislinie ist das Streulicht des Lösungsmittels, die Plateaus bezeichnen das Streulicht der Probelösung. Die Menge an Streulicht bei einer Konzentration ist dabei proportional zu dem Produkt aus Molekülgröße und Konzentration. Daher besteht die

Auswertung aus der Extrapolation auf die Konzentration Null sowie der Extrapolation auf den Streuwinkel Null [141].

Sämtliche Untersuchungen zu den Molekülgrößen in Abhängigkeit von der Ionenstärke der Lösung wurden mit HBPEI einer gewichtsmittleren Molmasse von 750 kD (Handelsname BASF: Lupasol P) durchgeführt. Prinzipiell wären entsprechende Messungen auch im Flussbetrieb (Kapitel 12.2.1) möglich gewesen, jedoch dann ausschließlich unter sauren Bedingungen.

11.3 Durchführung der Experimente zur Scherung von HBPEI in Pumpen

Drei Liter einer 50 g/l HBPEI-Lösung ($M_w = 33$ kD) wurde über einen Zeitraum von mehreren Tagen im Kreis gepumpt. Der Pumpprozess wurde unter Verwendung von Membran-, Kreisel- und Zahnradpumpen durchgeführt. Die verwendeten Kreisel- und Zahnradpumpen wurden dabei unter Vollast und in weiteren Versuchsdurchläufen drehzahlgedrosselt eingesetzt. Während der Versuchsdurchläufe wurden in regelmäßigen Abständen jeweils 500 μ l der Polymerlösung entnommen und die HBPEI-Moleküle auf ihre Molmassenverteilung hin analysiert.

11.4 NMR-Analysen

Die ^{13}C -NMR-Analysen zur Bestimmung des Verzweigungsgrades des verwendeten HBPEI wurden bei 25 °C in rein wässrigen Lösungen durchgeführt. Die HBPEI-Konzentration der Lösungen betrug 80 g/l. Die Anzahl der Scans betrug 20 000.

11.5 UV/Vis-Analysen

Die Polymerkonzentration sämtlicher HBPEI-Lösungen für die UV/Vis-Analysen betrug 100 mg/l. Die Schwermetallionen wurden in Form von Metallnitratlösungen einer Konzentration von je 5 g/l zugesetzt. Die pH-Werte wurden mit Natronlauge bzw. Salpetersäure eingestellt.

11.6 Verwendete Geräte

UV/Vis-Spektrometer:	Cary 50 (Varian, Palo Alto, USA)
NMR:	Avance DPX 400 (Bruker, <i>Billerica, USA</i>)
Spritzenpumpe:	Sage M 365 (Fa. Orion Research, Beverly, USA)
TRFA:	TXRF 8010 (Atomica, Oberschleißheim, Deutschland)
pH-Meter:	CG 818 (Schott, Mainz, Deutschland)
Reinstwasseranlage:	Gradient A10 (Millipore, Bedford, USA)
ICP-OES:	Spectroflame Modula (Spectro, Kleve, Deutschland)
Ionenchromatographie:	ICS 2000 Analyser (Dionex, Sunnyvale, USA)
TOC-Analysator:	TOC-Vcph (Shimadzu, Kyoto, Japan)
RI-Detektor:	2414 Refractive Index Detector (Waters, Milford, USA)
Lichtstreuendetektor:	miniDawn (Wyatt Technology, Santa Babara, USA)
GPC-Trennmodul:	2695 Separation Module (Waters, Milford, USA)
GPC-Säulen:	Suprema max (PSS, Mainz, Deutschland) SB-803 HQ (Shodex, Kawasaki, Japan)
Pumpen:	Schlauchpumpe: Ecoline VC 380 (Ismatec, Wertheim, Deutschland) Zahnradpumpe: Constant MC 1000 PEC (Multifix, Oftringen, Schweiz) Kreiselpumpen: CR 3 und CR 15 (Grundfos, Erkrath, Deutschland) KrP25/4 (Heidolph, Kehlheim, Deutschland) Druckluftmembranpumpe: FDM 12 (Flux, Maulbronn, Deutschland)
Ultrafiltrationsmodule:	Millitan Plattenmodul (Millipore, Bedford, USA) Omega Kassettenmodul (Pall, New York, USA) V2572213302167-04 Spiralwickelmodul-Druckrohr (Sommer & Strassburger)

Membranen:	Cellulose,	5 kD MWCO,	(Millipore Bedford, USA)
	PES,	1 kD MWCO,	(Pall, New York, USA)
	PES,	5 kD MWCO,	(Millipore, Bedford, USA)
	PES	10 kD MWCO,	(Millipore, Bedford, USA)
	PES	10 kD MWCO,	(Microdyn-Nadir, Wiesbaden, Deutschland)
Pilotanlage:	Stufe1:	3M1-Mini	(Andreas Junghans, Frankenberg, Deutschland)
	Stufe 2:	Eigenbau	

11.7 Verwendete Chemikalien

Aluminium(III)nitrat-Nonahydrat (p.a.), Merck, Darmstadt, Deutschland

Ameisensäure (99%, p.a.), Merck, Darmstadt, Deutschland

Chrom(III)nitrat-Nonahydrat (p.a.), Merck, Darmstadt, Deutschland

Eisen(III)chlorid-Hexahydrat, Merck, Darmstadt, Deutschland

HBPEI (Lupasol HF, Lupasol P), BASF, Ludwigshafen, Deutschland

Kobalt(II)nitrat-Hexahydrat (p.a.), Merck, Darmstadt, Deutschland

Kupfer(II)nitrat-Trihydrat (p.a.), Merck, Darmstadt, Deutschland

Kupfer(II)sulfat-Pentahydrat (p.a.), Merck, Darmstadt, Deutschland

Mangan(II)acetat-Tetrahydrat (p.a.), Merck, Darmstadt, Deutschland

Multielement-Standardlösung (1000 mg/l), Merck, Darmstadt, Deutschland

Natriumdihydrogenphosphat-Dihydrat, Merck, Darmstadt, Deutschland

Natriumhydroxid (p.a.), Merck, Darmstadt, Deutschland

Natronlauge (50%, technisch), Silbermann, Gablingen, Deutschland

Natriumnitrat (p.a.), Merck, Darmstadt, Deutschland

Nickel(II)nitrat-Hexahydrat (p.a.), Merck, Darmstadt, Deutschland

Ortho-Phosphorsäure (85%, p.a.), Merck, Darmstadt, Deutschland

Salpetersäure (65%, p.a.), Merck, Darmstadt, Deutschland

Salpetersäure (33%, technisch), Silbermann, Gablingen, Deutschland

Vanadium-Standardlösung (1000 mg/l), Merck, Darmstadt, Deutschland

Zink(II)nitrat-Hexahydrat (p.a.), Merck, Darmstadt, Deutschland

12 Literatur

- [1] G. Hutton, L. Haller, *Evaluation of the costs and benefits of water and sanitation improvement at the global level*, WHO, Genf, Schweiz, **2004**.
- [2] M. Berg, W. Giger, H.C. Tran, H.V. Pham, P.T.K. Trang, R. Schertenleib, *Managing Arsenic in the Environment*, Csiro Publishing, Collingwood, Australien, **2006**.
- [3] P.L. Smedley, J. Knudson, D. Maiga, *Appl. Geochem.* **2007**, *22*, 1074.
- [4] A.A. Meharg, M. Rahman, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *37*, 229.
- [5] T. Agusa, T. Kunito, J. Fujihara, R. Kubota, T.B. Minh, P.T. Trang, A. Subramanian, H. Iwata, P.H. Viet, S. Tanabe, *Biomed. Res. Trace Elem.* **2004**, *15*, 339.
- [6] U. Förstner, W. Salomons, *Metals and their Compounds in the Environment*, Wiley-VCH, Weinheim, **1991**.
- [7] V. Hopp, *Wasser Krise?*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [8] K. Geckeler, G. Lange, H. Eberhardt, E. Bayer, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 1883.
- [9] B.L. Rivas, E.D. Pereira, I. Moreno-Villoslada, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 173.
- [10] B.L. Rivas, E.D. Pereira, *Macromol. Symp.* **2004**, *193*, 237.
- [11] E. Bayer, H. Eberhardt, K. Geckeler, *Angew. Makromol. Chem.* **1981**, *97*, 217.
- [12] A.F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, **1985**.
- [13] U. Förstner, *Umweltschutz Technik*, Springer Verlag, Berlin, **1993**.
- [14] Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, Merkblatt Nr. 4.5/15, **2005**.
- [15] S. Fuchs, U. Scherer, *Quantifizierung der Schwermetalleinträge aus Deutschland zur Umsetzung der Beschlüsse der Internationalen Nordseeschutzkonferenz*, UBA-Texte, 54/02, **2002**.

- [16] W. Baumann, B. Herberg-Liedtke, *Chemikalien in der Metallverarbeitung*, Springer-Verlag, Berlin, **1996**.
- [17] H. Gehmecker, *Metalloberfläche* **1990**, 43, 485.
- [18] N. Müller, Dissertation, Heinrich Heine Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2000**.
- [19] J. Horschig, *Besser lackieren!* **2006**, 5, 2.
- [20] London Metal Exchange (www.lme.co.uk).
- [21] W.R. Vauck, H.A. Müller, *Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart, **2000**.
- [22] G.M. Ritcey, A.W. Ashbrook, *Solvent Extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy, Part I*, Elsevier, Amsterdam, Niederlande, **1984**.
- [23] W. Halwachs, K. Schügerl, *Chem.-Ing. Tech.* **1978**, 50, 767.
- [24] H.J. Bart, R. Berger, T. Misek, M.J. Slater, J. Schröter, B. Wachter, *Recommended systems for liquid extraction studies*, Wiley-VCH, Weinheim, **1994**.
- [25] G.M. Ritcey, *Tsinghua Sci. Techn.* **2006**, 2, 137.
- [26] F. Luo, D.Q. Li, Y.L. Wu, *Solv. Extr. Ion. Exch.* **2004**, 22, 105.
- [27] U.A. Daiminger, A.G. Geist, W. Nitsch, P.K. Plucinski, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 184.
- [28] S. Schlumberger, Dissertation, Technische Universität München, München, **2005**.
- [29] U. Wingenfelder, C. Hansen, G. Furrer, R. Schulin, *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 4606.
- [30] K.S. Hui, C.Y.H. Chao, S.C. Kot, *J. Haz. Mat.* **2005**, 127, 89.
- [31] J.-H. Moon, Y. Kim, Y.-M. Kim, C.-H. Kim, H.-T. Kwak, *Ana. Sci. Tech.* **2000**, 13, 394.
- [32] G. Jander, E. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **1989**.

- [33] Henkel KGaA, Patent DE 103 41 232 A1, **2005**.
- [34] M. Röhricht, P. Weppen, W.-D. Deckwer, *Chem.-Ing. Tech.* **1990**, 62, 582.
- [35] C. Knorr, T. Schell, *Mikrobieller Schadstoffabbau*; Vieweg u. Sohn Verlagsges., Braunschweig, Wiesbaden, **1997**.
- [36] http://www.linde.de/de/p0002/p0008a/download/nr_76e.pdf
- [37] J. Berthelin, *Proceedings of an International Symposium on the Effect of Mineral-Organic-Microorganism Interactions on Soil Freshwater Environments*, Kluwer Academic Plenum Publishers, New York, USA, **1996**.
- [38] B. Wurster, *Abbau industrieller Schadstoffe*, Verlag TÜV Rheinland GmbH, Köln, **1993**.
- [39] B.R. Kim, W.A. Gaines, M.J. Szafranski, E.F. Bernath, A.M. Miles, *J. Environ. Eng.* **2002**, 128, 612.
- [40] W. Knoch, *Wasserversorgung, Abwasserreinigung Abfallentsorgung*, Wiley-VCH, Weinheim, **1994**.
- [41] M.M. Matlock, K.R. Henke, D.A. Atwood, *J. Haz. Mat.* **2002**, 92, 129.
- [42] C.C. Lee, J.Q. Russell, J.L. Minor, *J. Toxicol. Environ. Health* **1978**, 4, 93.
- [43] H.G. Elias, *An introduction to polymer science*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [44] U. Mähr, Dissertation, Technische Universität Berlin, Berlin, **2001**.
- [45] W.M. Samhaber, *Chem.-Ing. Tech.* **2005**, 77, 566.
- [46] G. Saracco, H.W. Neomagus, G.F. Versteeg, W.P.M. van Swaij, *Chem. Eng. Sci.* **1997**, 54, 13.
- [47] K.K. Sirkar, P.V. Shanbhang, S. Kowali, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 3715.
- [48] K. Ohlrogge, K. Ebert, *Membranen*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [49] H. Strathmann, *Trennung von molekularen Mischungen mit Hilfe synthetischer Membranen*, Steinkopff, Darmstadt, **1979**.
- [50] P. Meares, *Membrane Separation Processes*, Elsevier, Amsterdam, Niederlande, **1976**.

- [51] A. Weissberger, *Techniques of chemistry*, Wiley-VCH, New York, USA, **1975**.
- [52] R.E. Lacey, S. Loeb, *Industrial Processing with Membranes*, Wiley-VCH, New York, USA, **1972**.
- [53] T. Melin, R. Rautenbach, *Membranverfahren*, Springer-Verlag, Berlin, **2003**.
- [54] M. Amara, H. Kerdjoudj, *Desalination* **2003**, *155*, 79.
- [55] R. Rautenbach, R. Mellis, *Desalination* **1994**, *95*, 171.
- [56] S.-H. Chen, D.-J. Chang, R.-M. Liou, C.-S. Hsu, S.-S. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *83*, 1112.
- [57] K. Linde, A.-S. Jönsson, *Desalination* **1995**, *103*, 223.
- [58] J.-W. Brouwer, I. Peirow, A. Willers, P. Kuhm, *J. Oberflächentech.* **2003**, *2*, 56.
- [59] Henkel KGaA, Patent DE 199 18 713 C5, **2005**.
- [60] K. Scott, *Handbook of industrial membranes*, Elsevier, Oxford, England, **1995**.
- [61] R. Molinari, S. Gallo, P. Argurio, *Water Res.* **2004**, *38*, 593.
- [62] K. E. Geckeler, K. Volchek, *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 725.
- [63] A. Tabatabai, J.F. Scamehorn, S.D. Christian, *J. Membr. Sci.* **1995**, *100*, 193.
- [64] K.E. Geckeler, V.M. Shkinev, B.Y. Spivakov, *Sep. Pur. Meth.* **1988**, *17*, 105.
- [65] R. Zhou, V. Palmer, K.E. Geckeler, *Water Res.* **1994**, *28*, 1257.
- [66] G. Schuhmann, R. Kümmel, *Chem. Tech.* **1990**, *42*, 429.
- [67] M. Pisan, *Chem. Rundschau* **1998**, *5*, 22.
- [68] B.L. Rivas, E.D. Pereira, I. Moreno-Villoslada, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 173.
- [69] B.L. Rivas, I. Moreno-Villoslada, *J. Pys. Chem. B.* **1998**, *102*, 6994.
- [70] B.L. Rivas, I. Moreno-Villoslada, *J. Pys. Chem. B.* **1998**, *102*, 11024.
- [71] K. Geckeler, G. Lange, H. Eberhardt, E. Bayer, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 1883.
- [72] E. Bayer, H. Eberhardt, K. Geckeler, *Angew. Makromol. Chem.* **1981**, *97*, 217.
- [73] E. Tsuchide, H. Nishide, *Adv. Polym. Sci.* **1977**, *24*, 1.

- [74] W. Bisset, H. Jacobs, N. Koshti, P. Stark, A. Gopalan, *Reac. Func. Polym.* **2003**, *55*, 109.
- [75] V.N. Kislenco, L.P. Oliynyk, *J. Poly. Sci. A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 914.
- [76] E.A. Bekturov, L.A. Bimendia, *J. Markomol. Sci. – Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *37*, 501
- [77] S.L. Davidova, N.A. Plate, *Coord. Chem. Rev.* **1975**, *16*, 195.
- [78] B.L. Rivas, I. Moreno-Villoslada, *Polym. Bull.* **1997**, *39*, 653.
- [79] B.L. Rivas, I. Moreno-Villoslada, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1153.
- [80] B.L. Rivas, I. Moreno-Villoslada, *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *70*, 219.
- [81] R.-S. Juang, J.-F. Liang, *J. Membr. Sci.* **1993**, *82*, 163.
- [82] B.L. Rivas, E.D. Pereira, E. Martinez, I. Moreno-Villoslada, *Bol. Soc. Chil. Quim.* **2000**, *45*, 199.
- [83] B.L. Rivas, E. Martinez, E.D. Pereira, K.E. Gelecker, *Polym. Int.* **2001**, *50*, 456.
- [84] N. Fatin-Rouge, A. Dupont, A. Vidonne, J. Dejeu, P. Fievet, A. Foissy, *Water Res.* **2006**, *40*, 1303.
- [85] B.L. Rivas, I. Moreno-Villoslada, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1153.
- [86] K.E. Gelecker, B.L. Rivas, R. Zhou, *Angew. Makromol. Chem.* **1992**, *197*, 107.
- [87] K.E. Geckeler, R. Zhou, A. Fink, B.L. Rivas, *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *60*, 2191.
- [88] B.L. Rivas, K.E. Gelecker, *Adv. Polym. Sci.* **1992**, *102*, 171.
- [89] I. Moreno-Villoslada, B.L. Rivas, *J. Phy. Chem. B* **2002**, *106*, 9708.
- [90] B.L. Rivas, S.A. Pooley, M. Soto, K.E. Geckeler, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *72*, 741.
- [91] B.L. Rivas, I. Moreno-Villoslada, *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *69*, 817.
- [92] R. Molinari, P. Argurio, T. Poerio, G. Gullone, *Desalination* **2006**, *200*, 728.
- [93] T. Takagishi, S. Okuda, N. Kuroki, *J. Polym. Sci.* **1985**, *23*, 2109.
- [94] K.E. Gelecker, B.L. Rivas, R. Zhou, *Angew. Makromol. Chem.* **1991**, *193*, 195.

- [95] B.L. Rivas, K.E. Gelecker, *Adv. Polym. Sci.* **1992**, *102*, 171.
- [96] S. Kobayashi, K.-D. Suh, Y. Shirokura, *Macromol.* **1989**, *22*, 2363.
- [97] B.L. Rivas, G.V. Sequel, K.E. Geckeler, *Angew. Makromol. Chem.* **1997**, *251*, 97.
- [98] L.A. Belfiore, E.M. Indra, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **2000**, *38*, 552.
- [99] B.L. Rivas, E.D. Pereira, *Bol. Soc. Chil. Quim.* **2000**, *45*, 165.
- [100] B.L. Rivas, I. Moreno-Villoslada, *Chem. Lett.* **2000**, *2*, 166.
- [101] S. Verbych, M. Bryk, M. Zaichenko, *Desalination* **2006**, *198*, 295.
- [102] B.L. Rivas, G.V. Sequel, *Polym. Bull.* **1998**, *40*, 431.
- [103] B.L. Rivas, S.A. Pooley, M. Soto, K.E. Geckeler, *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *35*, 2461.
- [104] B.L. Rivas, S.A. Pooley, M. Luna, *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, *22*, 418.
- [105] B.L. Rivas, E.D. Rereira, P. Robles, R. Cid, *Macromol. Symp.* **2006**, *235*, 152.
- [106] M.S. Diallo, S. Christie, P. Swaminathan, L. Balogh, X.Y. Shi, W.Y. Um, *Langmuir* **2004**, *20*, 2640.
- [107] K.A. Krot, A.F. Danil De Namor, A. Aguilar-Cornejo, K.B. Nolan, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 3497.
- [108] B.L. Rivas, S.A. Pooley, M. Luna, *Macromol. Rapid. Commun.* **2000**, *21*, 905.
- [109] B.L. Rivas, S.A. Pooley, M. Luna, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *83*, 2556.
- [110] E.D. Perreira, Dissertation, Univerisity of Concepción, Concepción, Chile, **2001**.
- [111] G.C. Pizarro, O. Marabio, B.L. Rivas, K.E. Geckeler, *Polym. Bull.* **1998**, *41*, 687.
- [112] M. Schuster, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, *40*, 682.
- [113] S. Ringmann, M. Schuster, *Chem. Tech.* **1997**, *49*, 5.
- [114] A. Rether, M. Schuster, *Reac. Func. Poylm.* **2003**, *57*, 13.
- [115] A. Rether, Dissertation, Technische Universität München, München, **2002**.

- [116] H. von Thiele, K.H. Gronau, *Makromol. Chem.* **1963**, *59*, 207.
- [117] D.A. Tomalia, D.P. Sheetz, *J. Polym. Sci., Part A-1* **1966**, *4*, 2253.
- [118] R.C. Dick, G.E. Ham, *J. Macromol. Sci.* **1970**, *Chem A4*, 1301.
- [119] B.L. Rivas, H.A. Maturana, I.M. Perić, *Angew. Makromol. Chem.* **1993**, *211*, 103.
- [120] H.-G. Elias, *Makromoleküle, Band 3*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [121] T. Saegusa, A. Yamada, H. Taoda, S. Kobayashi, *Macromol.* **1978**, *11*, 435.
- [122] B.L. Rivas, S.I. Ananias, *Polym. Bull.* **1987**, *18*, 189.
- [123] M. Kullmer, Dissertation, Ludwigs-Maximilian-Universität München, München, **2006**.
- [124] J. Bartulin, B.L. Rivas, *Macromol. Chem., Rapid Commun.* **1981**, *2*, 375.
- [125] L. Gu, S. Zhu, A.N. Hrymak, R.H. Pelton, *Polym.* **2001**, *42*, 3077.
- [126] F. Wang, H. Tanaka, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *78*, 1805.
- [127] BASF AG, Patent EP 672 467, **1994**.
- [128] BASF AG, Patent EP 071 050, **1981**.
- [129] J. Nagaya, M. Homma, A. Tanioka, A. Minakata, *Biophys. Chem.* **1996**, *60*, 45.
- [130] R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.* **1954**, *58*, 621.
- [131] M. Borkovec, G.J. Koper, *Macromol.* **1997**, *30*, 2151.
- [132] R. Molinari, S. Gallo, P. Augurio, *Water Res.* **2004**, *38*, 593.
- [133] V.N. Kislenco, L.P. Oliynyk, *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 914.
- [134] H.-G. Elias, *Makromoleküle, Band 2*, Wiley-VCH, Weinheim **2002**.
- [135] S. Podzimek, T. Vlcek, C. Johann, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *81*, 1588.
- [136] T. van de Ven, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1994**, *48*, 478.
- [137] P. Dubin, *Aqueous Size Exclusion Chromatographie*, Elsevier, Amsterdam **1988**.

- [138] J. Lukkari, M. Salomäki, A. Viinikanoja, T. Ääritalo, J. Paukkunen, N. Kocharova, J. Kankare, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6083.
- [139] K. Kunath, A. Von Harpe, D. Fischer, H. Petersen, U. Bickel, K. Voigt, T. Kissel, *J. Contr. Release* **2003**, *89*, 113.
- [140] H. Petersen, T. Merdan, K. Kunath, D. Fischer, T. Kissel, *Biocon. Chem.* **2002**, *13*, 812.
- [141] B.H. Zimm, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 1093.
- [142] J. Brandrup, *Polymer handbook*, Wiley-VCH, New York, USA, **1999**.
- [143] G.M. Lukovkin, V.S. Pshetzhetsky, G.A. Muratzaeva, *Eur. Polym. J.* **1973**, *8*, 559.
- [144] T.S. Pierre, M. Geckle, *J. Macromol. Sci. Chem.* **1985**, *A22*, 877.
- [145] J.H. Bartlett, R.A. Kromhout, *Bull. Math. Biophys.* **1952**, *14*, 385.
- [146] I. Moreno-Villoslada, B.L. Rivas, *J. Membr. Sci.* **2003**, *215*, 195.
- [147] E.R. Birnbaum, K.C. Rau, N.N. Sauer, *Sep. Sci. Tech.* **2003**, *38*, 389.
- [148] J. Weiß, *Ionenchromatographie*, Wiley-VCH, Weinheim **1991**.
- [149] W. Rausch, *Die Phosphatierung von Metallen*, Eugen G. Leuze Verlag KG, Bad Saulgau, **2005**.
- [150] W. Schmidt, *Optische Spektroskopie*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **1994**.
- [151] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1990**.
- [152] J. Nagaya, M. Homma, A. Tanioka, A. Minakata, *Biophys. Chem.* **1996**, *60*, 45.
- [153] M. Borkovec, G. Koper, *Macromol.* **1997**, *30*, 2151.
- [154] V. Gekas, B. Hallström, *J. Membr. Sci.* **1987**, *30*, 153.
- [155] P. Cañizares, A. de Lucas, Á. Pérez, R. Camarillo, *J. Membr. Sci.* **2005**, *253*, 149.
- [156] <http://ec.europa.eu/environment/ipcc/index.htm>
- [157] W. Bisset, H. Jacobs, N. Koshti, P. Stark, A.Gopalan, *Reac. Func. Polym.* **2003**, *55*, 109.

-
- [158] V.N. Kislenko, L.P. Oliynyk, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 914.
- [159] G. Schwedt, *Analytische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.