



Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 7:
Angewandte Physikalische Chemie

***Ein Elektrodeionisierungsverfahren
zur Reinstwasserherstellung***

Hans Michael Verbeek

Ein Elektrodeionisierungsverfahren zur Reinstwasserherstellung

Hans Michael Verbeek

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3809
ISSN 0944-2952
Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 7:
Angewandte Physikalische Chemie Jül-3809
D 82 (Diss. RWTH Aachen, 1999)

Zu beziehen durch : Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
☎ 02461/61-61 02 · Telefax: 02461/61-61 03 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Kurzfassung

Ein Elektrodeionisationsverfahren zur Reinstwasserherstellung

Thema der vorliegenden Arbeit ist das Jülicher Elektrodeionisationsverfahren (J-EDI) zur Herstellung von hochreinem Wasser für unterschiedliche Anwendungszwecke. Es basiert auf einer Kombination der Verfahren Elektrodialyse, Ionenaustausch und Elektrolyse. Anhand von experimentellen und theoretischen Untersuchungen werden die Wirkungsweise der Zelle sowie die Vorteile gegenüber Alternativverfahren herausgearbeitet.

Es wird ein physikalisch-chemisches Modell vorgestellt, das die Stoffaustauschprozesse in der Elektrodeionisationszelle detailliert beschreibt. Das Modell berücksichtigt alle im Feed vorkommenden ionischen Komponenten einschließlich Carbonat und Silikat und den zugehörigen chemischen Reaktionen. Die Gegenüberstellung von experimentellen und berechneten Konzentrationsverläufen in Flüssig- und Harzphase, Ionenaustauschflüssen und Leitfähigkeitsverläufen zeigt eine sehr gute Übereinstimmung.

In einem Langzeitversuch wird gezeigt, daß ein weitgehend wartungsfreier, kontinuierlicher Betrieb der J-EDI-Zelle unter Einhaltung der Reinstwasserspezifikationen für mindestens 20.000 Stunden möglich ist.

Abstract

An Electrodeionization Process for High-Purity Water Production

Subject of this dissertation is the Juelich Electrodeionization process (J-EDI) for ultrapure water production in multiple areas of application. It is based on a combination of electrodialysis, ion exchange and electrolysis. Results of experimental and theoretical investigations show the mechanism of the cell as well as its advantages compared to classical ion exchange and mixed bed EDI processes.

A detailed physicochemical model is introduced that describes the ion transport phenomena in the electrodeionization cell. The model is based on all ionic feed components including carbonate and silicate and the corresponding chemical reactions. A comparison of experimental and calculated concentration profiles in the water and resin phase, ion exchange fluxes and conductivity profiles shows very good correlations.

Analysis of a long term test has shown that a mostly maintenance-free, continuous operation of the J-EDI cell is possible without loss of performance for at least 20.000 hours.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung.....	1
1.1	Reinstwasser und seine Anwendungsgebiete	1
1.2	Stand der Technik.....	2
1.2.1	Traditionelle Verfahren	2
1.2.2	Elektrodeionisierungsverfahren zur Restentsalzung.....	4
1.3	Das Jülicher Verfahren	5
1.4	Inhalt der Arbeit	6
2	Grundlagen.....	8
2.1	Elektrolyte	8
2.1.1	Ionen, Hydratation und Elektrolytlösungen	8
2.1.2	Elektrolytische Leitfähigkeit	9
2.1.3	Ionentransport	11
2.2	Ionenaustauscherharze	13
2.2.1	Chemische Struktur und Herstellung	13
2.2.2	Kenngößen und Wirkungsweise.....	14
2.2.3	Ionenaustauschergleichgewicht.....	19
2.2.4	Ionenaustauschkinetik	22
2.2.5	Ionenaustauscherleitfähigkeit	33
3	Experimenteller Aufbau	37
3.1	Leitfähigkeitsmessungen im Ionenaustauscherharz	37
3.2	3-Kammer-Testzelle.....	38
3.3	Dauertestzelle.....	40
3.4	Reinstwasseranalytik	42
3.4.1	Probenahme	42
3.4.2	Ionenchromatographie.....	43
3.4.3	Kolorimetrie.....	45
3.4.4	TOC	45
3.4.5	Keimgehalt.....	45
4	Physikalisch-chemisches und numerisches Modell der Reinstwasserzelle.....	46
4.1	Modellflüssigkeit.....	46
4.1.1	H ₂ O	46
4.1.2	Kationen	47
4.1.3	Anionen	47

4.1.4	Anorganischer Kohlenstoff.....	48
4.1.5	Silikat.....	49
4.1.6	Klassifizierung.....	52
4.2	Modell der Zelle	54
4.2.1	Modularer Aufbau	54
4.2.2	Stoffbilanzen	54
4.2.3	Flüssigphase.....	56
4.2.4	Dicke des Stoffaustauschfilms.....	57
4.2.5	Harzphase	59
4.2.6	Ionenaustauschergleichgewicht.....	59
4.2.7	Numerische Berechnung	60
4.2.8	Auslegungssoftware EDIsim.....	61
5	Elektrodeionisation nach dem Jülicher Prinzip. Ergebnisse aus Experiment und Modell.....	62
5.1	3-Kammer-Testzelle.....	62
5.1.1	Kationenaustausch	63
5.1.2	Anionenaustausch	66
5.1.3	Stromdichteprofil.....	68
5.1.4	Ionenaustauschflüsse.....	69
5.1.5	Leitfähigkeitsverlauf	71
5.2	Parameterstudie	72
5.2.1	Stromdichte	72
5.2.2	Durchfluß	73
5.2.3	Feedkonzentration.....	74
5.2.4	pH-Wert	75
5.2.5	Leitfähigkeit im Ionenaustauscherharz	76
5.2.6	Reihenfolge der Durchströmung	76
5.2.7	Geometriefaktoren.....	78
5.2.8	Schüttungsparameter	79
5.3	Energieverbrauch.....	81
5.4	Langzeitstudie.....	83
6	Zusammenfassung.....	86
7	Literaturverzeichnis	89

ANHANG

1 Einleitung

1.1 Reinstwasser und seine Anwendungsgebiete

Wasser ist ein elementarer Bestandteil vieler industrieller Produktionsprozesse [1]. Dies liegt begründet in seiner vermeintlich unbegrenzten Verfügbarkeit, Vielseitigkeit und dem vergleichsweise niedrigen Preis. Wasser eines hohen Reinheitsgrades wird im Bereich von Zukunftstechnologien wie Halbleiterindustrie [2], pharmazeutische Industrie, Kraftwerkstechnik [3,4], Biotechnologie [5] und Spurenanalytik benötigt. Eine einheitliche Definition des Begriffs „Reinstwasser“ läßt sich jedoch schon deswegen nicht angeben, weil die Anforderungen an das Wasser je nach Einsatzzweck völlig unterschiedlich sind. So werden z.B. in den Vorschriften für die amerikanische pharmazeutische Industrie USP XXIII Grenzwerte für pH, TOC-Gehalt, Leitfähigkeit und Keimzahl des Wassers festgelegt (Tab. 1.1). In den Richtlinien für die amerikanische Halbleiterindustrie (Tab. 1.2) werden strengere Grenzwerte festgelegt und zusätzlich noch Höchstwerte für unterschiedliche Partikelgrößen und einzelne Ionensorten gefordert.

	PH	TOC [ppb]	Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	max. Keimzahl [KBE/ml]
Grenzwert	5.0 - 7.0	500	1.25	100

Tab. 1.1: Auszug aus der United States Pharmacopeia (USP XXIII) [6,7]

Widerstand [$\text{M}\Omega\text{cm}$]	18.2
TOC Off-Line [ppb]	20
Partikel / Liter (Laser Online Counter) 0.05 - 0.1 μm / 0.1 - 0.2 μm / 0.2 - 0.3 μm / 0.3 - 0.5 μm / > 0.5 μm	< 500 / < 300 / < 50 / < 20 / < 4
Keimzahl / 100 ml bei 1000-ml-Probe	< 1
Silikat gelöst [ppb]	< 1
Ionen (Ionenchromatographie) [ppb]	
Na^+	0.05
K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- , Br^- , NO_3^- , NO_2^- , HPO_4^-	< 0.1
NH_4^+ , Cl^- , SO_4^{2-}	0.1

Tab. 1.2: Auszug aus den Final Filter Water Quality Guidelines der amerikanischen Halbleiterindustrie [6]

Die Entsalzung (Deionisierung) des Wassers ist mit unterschiedlicher Gewichtung stets Teil des Anforderungsprofils, so daß diesem Verfahrensschritt eine besondere Bedeutung zukommt. Die heutzutage weitverbreiteten Ionenaustauscherharzbetten haben den Nachteil, daß sie in regelmäßigen Abständen mit großen Mengen Säure bzw. Lauge regeneriert werden müssen. In dieser Arbeit wird ein elektrochemisches Membranverfahren (Jülicher Elektrodeionisations-Verfahren) zur Vollentsalzung von vorbehandeltem Trinkwasser vorgestellt, bei dem die Regenerierung der Ionenaustauscherharze auf elektrochemischen Wege durch ein von außen angelegtes elektrisches Feld erfolgt, so daß ein kontinuierlicher, chemikalienfreier Betrieb möglich ist.

1.2 Stand der Technik

1.2.1 Traditionelle Verfahren

Das älteste Verfahren zur Wasseraufbereitung ist die Destillation. Sie eignet sich gut zur Entsalzung und zur Herstellung von sterilem Wasser. Organische Verunreinigungen können wegen ihrer hohen Flüchtigkeit nur bedingt abgetrennt werden. Aufgrund der hohen Investitions- und Betriebskosten (Energie, Reinigung) wird die Destillation heutzutage nur noch für Spezialanwendungen wie zur Herstellung von Injektionswasser oder in kleineren Laboranlagen eingesetzt.

Produktionsanlagen für Reinstwasser bestehen meist aus einer Kombination von mehreren Unit Operations. Abb. 1.1 zeigt eine mögliche Abfolge von Verfahrensschritten, je nach Anwendungszweck kann diese sehr unterschiedlich sein.

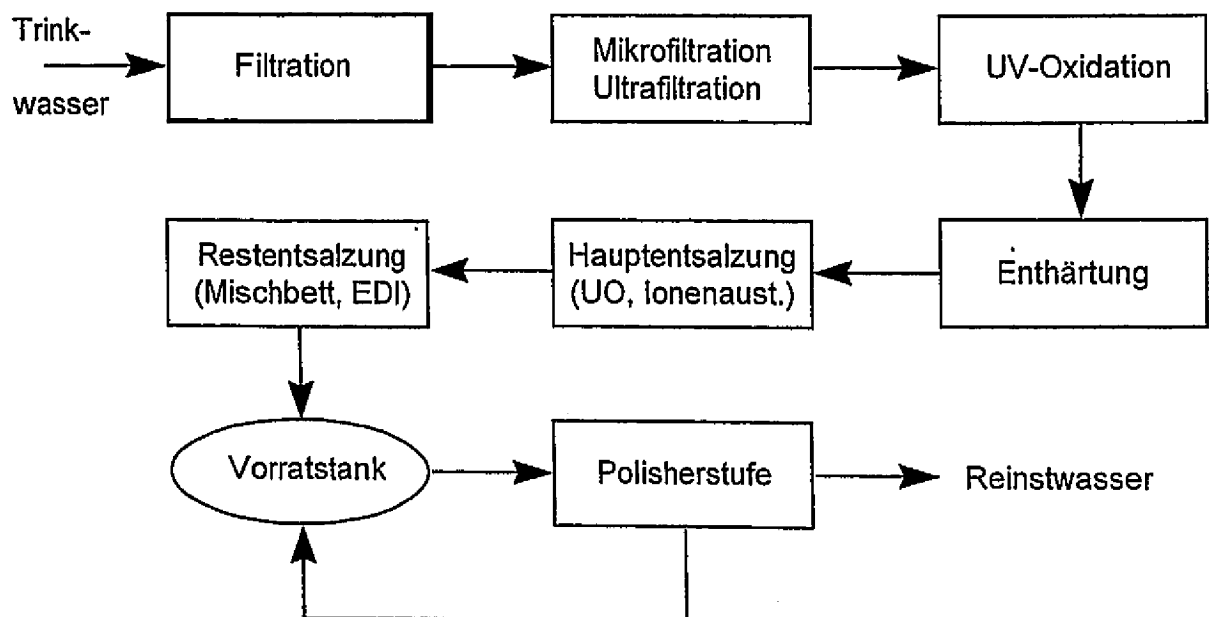


Abb. 1.1: Schema Reinstwasserherstellungsprozeß

In allen größeren Anlagen finden sich neben den Unit Operations zur Entsalzung noch folgende Verfahrensschritte:

1. Vorbehandlung durch Filtration (Oberflächenfilter)
2. Mikro- bzw. Ultrafiltration: Abtrennung kolloidaler Verunreinigungen im Bereich 0.2-5 µm bzw. 1-120 nm [8]
3. UV-Oxidation: Entkeimung des Wassers durch ultraviolette Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 200 - 300 nm, Oxidation von organischen CO₂, das während der Entsalzung mitabgetrennt wird [9,10]

Die Entsalzung des Trinkwassers lässt sich in drei Abschnitte gliedern:

a) Enthärtung

Enthärtung als Vorbehandlung zur Entsalzung gehört zum Standard einer jeden Reinstwasseranlage. Bei Überschreitung der Löslichkeitsgrenzen kommt es sonst im Verlauf der weiteren Produktionsschritte zu Ausfällungen von Verbindungen zweiwertiger Kationen (vor allem Calciumcarbonat CaCO_3 und Magnesiumhydroxid $\text{Mg}(\text{OH})_2$) in Form von Membran-Scaling oder Niederschlag in Ionenaustauscherbetten.

Die Enthärtung wird meist mit Hilfe von Kationenaustauscherbetten durchgeführt, die in Na^+ -beladener Form eingesetzt werden. Beim Durchströmen des Bettes werden zweiwertige Ionen aus dem Wasser durch Natriumionen aus dem Harz ersetzt. Die beladenen Kationenaustauscherbetten werden regelmäßig mit konzentrierter NaCl -Lösung regeneriert.

Als Alternativverfahren zur Enthärtung empfiehlt sich in letzter Zeit auch die Nanofiltration [11]. Die Nanofiltration ist ein druckgetriebenes Verfahren, daß in ihrem Trennverhalten zwischen der Umkehrosmose und der Ultrafiltration liegt. Der Cut Off des Trennbereichs liegt in etwa bei einem Molgewicht von 200-1000 g/mol. Nanofiltrationsmembranen besitzen durch den Einbau von Festionen Ionenselektivität, so daß aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen zweiwertige Ionen vollständig zurückgehalten werden, während Salze mit einwertigen Ionen in hohem Maße permeieren [12].

b) Hauptentsalzung

Die Hauptentsalzung ist derjenige Verfahrensschritt, bei dem ca. 90 - 99 % aller ionogenen Verbindungen im Wasser abgetrennt werden. Dieser Schritt wurde traditionell und in Einzelfällen auch noch heute mit Hilfe von zwei aufeinanderfolgenden Kationen- bzw. Anionenaustauscherbetten durchgeführt [13]. Mittlerweile wird zur Hauptentsalzung fast ausschließlich die Umkehrosmose eingesetzt. Zum einen kann auf große Mengen an Regenerationschemikalien verzichtet werden. Zum anderen bieten Umkehrosmosemembranen nicht nur Rückhalt für den größten Teil der Salze sondern auch für organische und kolloidale Verunreinigungen mit einem Molekulargewicht größer 100 Dalton. Der Leitwert des Wassers beträgt nach diesem Verfahrensschritt etwa 5 - 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Trinkwasser: 300 - 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

Vielen Umkehrosmoseanlagen ist eine CO_2 -Entgasung nachgeschaltet. Dabei wird der niedrige pH-Wert des Umkehrosmosepermeats von ca. 5.5 ausgenutzt, da in diesem Bereich das Carbonat zum großen Teil als gelöstes Kohlendioxid im Wasser vorliegt.

c) Restentsalzung

Die Restentsalzung des Wassers wird heutzutage meist mit Hilfe sogenannter Polisherbetten durchgeführt. Das sind Ionenaustauscherbetten, die aus gemischten Kationen- und Anionenaustauscherharzen bestehen (Mischbetten). Ähnlich wie die durch die Umkehrosmose verdrängten großen Arbeitsbetten zur Hauptentsalzung haben sie den Nachteil, in regelmäßigen Abständen regeneriert werden zu müssen. Die Harze werden oft wegen der hohen geforderten Reinheitsgrade sogar nur einmal

in einem Polisherbett eingesetzt, da die anschließende chemische Regeneration nie 100-prozentig ist.

Seit Ende der Achtziger Jahre haben sich für den Schritt der Restentsalzung mehr und mehr sogenannte kontinuierliche Elektrodeionisierungsverfahren (EDI, CEDI) durchgesetzt, die auf den Einsatz von Chemikalien zur Regenerierung der Ionenaustauscher vollkommen verzichten.

1.2.2 Elektrodeionisierungsverfahren zur Restentsalzung

Erste Erwähnung fand ein solches Verfahren durch Walters, Wieser und Marek im Jahre 1955 [14]. Glueckauf schuf mit seiner Abhandlung zur Abtrennung von verdünnten radioaktiven Wässern aus dem Jahre 1959 [15] die Grundlage für die meisten der heute zur Reinstwasserherstellung eingesetzten Mischbett-EDI-Verfahren. Dazu gehören das Ionpure-Verfahren der Firma Millipore (heute US Filter), die E-Cell der Firma Glegg, das Electropure-Verfahren sowie das Ionics EDI System [16,17,18,19,20,21,22,23,24].

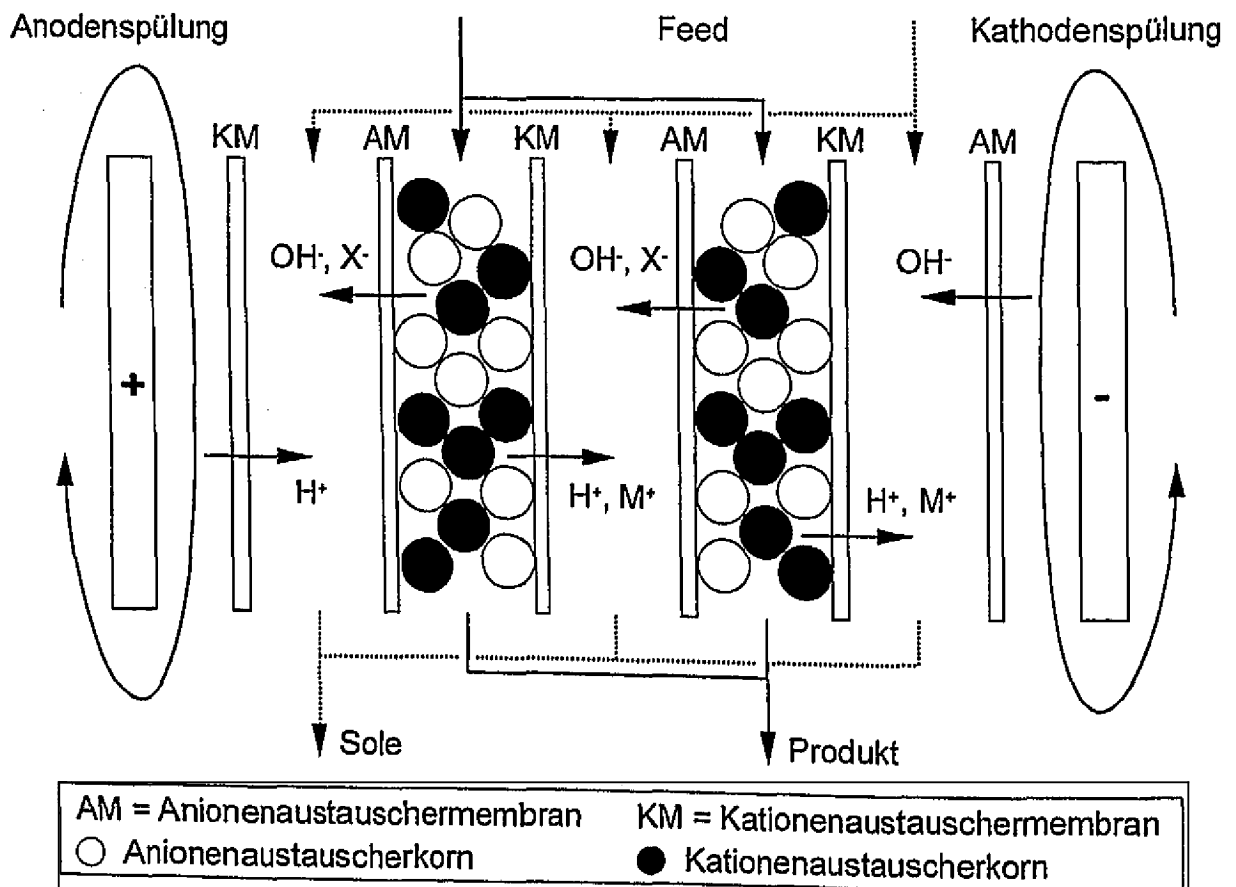


Abb. 1.2: Verfahrensprinzip der Mischbett-Elektrodeionisation

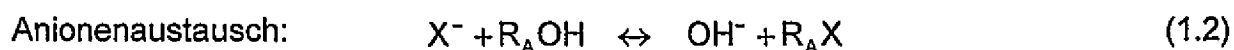
Diesen Verfahren gemeinsam ist der in Abb. 1.2 dargestellte Aufbau. Zwischen den Elektroden befinden sich abwechselnd Konzentrat- und Diluatkammern. Die Diluatkammern sind mit Mischharzen gefüllt, während die Konzentratkammern entweder leer oder ebenfalls mit Mischharzen gefüllt sind. Jede Diluatkammer ist von einer Kationen- und einer Anionenaustauschermembran begrenzt, über die die Kationen

bzw. Anionen im elektrischen Feld in die jeweils benachbarte Konzentratkammer abgeführt werden. Der Ionentransport im elektrischen Feld erfolgt aufgrund der geringen Ionenkonzentration im Diluat hauptsächlich in der Harzphase. Die Dicke der Kammern darf den drei- bis sechsfachen Durchmesser einer Ionenaustauscherkugel nicht überschreiten, da sonst bei Mischbetten der Stromtransportweg im Harz unterbrochen bzw. nicht direkt ist. Eine Zelle beinhaltet deshalb bis zu 30 oder mehr parallel geschalteter, sehr dünner Diluat- und Konzentratkammern.

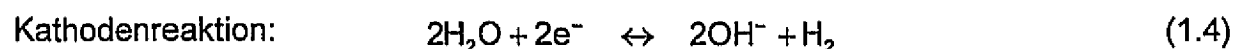
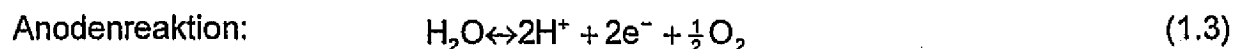
Das Septron-Verfahren von Christ beruht auf der Umsetzung dieses Prinzips als Wickelmodul [25,26]. Die Kationen- und Anionenaustauschermembranen sind um die zentrale Anode gewickelt. Die Zwischenräume sind mit Mischharzen (Diluat) und Spacermaterial (Konzentrat) aufgefüllt. Die äußere Begrenzung bildet die Kathode. Das Diluat fließt parallel zur Anode, während das Konzentrat im Kreuzstrom dazu die Membrantasche von außen nach innen spiralförmig durchströmt.

1.3 Das Jülicher Verfahren

Der grundlegende Mechanismus der Jülicher Elektrodeionisierungszelle [27,28,29,30,31] ist in Abb. 1.3 dargestellt. Das Verfahren vereint in sich Elemente von Ionenaustausch, Elektrolyse und Elektrodialyse. Der Feedstrom wird zunächst durch die mit Kationenaustauscherharzen gefüllte Anodenkammer und im Anschluß durch die beiden äußeren mit Anionenaustauscherharzen gefüllten Kathodenkammern geführt. Die im Feedstrom befindlichen Kationen bzw. Anionen gehen zunächst auf die Kationen- bzw. Anionenaustauscherharze über (Gl. 1.1 und 1.2) und werden dann unter dem Einfluß des quer zur Strömungsrichtung angelegten elektrischen Feldes über selektive Kationen- bzw. Anionenaustauschermembranen in den Konzentratstrom abgetrennt.



Durch die hohen Ionenkonzentrationen in den Harzen ist dort die Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen höher als im Wasser. Die an den Elektroden erzeugten Protonen und Hydroxylionen (Gl. 1.3 und 1.4) regenerieren die Ionenaustauscherharze elektrochemisch und halten sie in einem teilbeladenen Zustand. Nach einiger Zeit bildet sich als Ausgleich zwischen Beladungs- und Regenerationsvorgang der Ionenaustauscherharze ein stationärer Zustand aus (vgl. Abb. 5.1).



Mit Hilfe des Verfahrens kann die Leitfähigkeit des Umkehrosmosepermeats von ca. 5-20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ bis auf einen Wert von 0.055 $\mu\text{S}/\text{cm}$ gesenkt werden.

Durch die Verwendung von reinen Kationen- bzw. Anionenaustauscherbetten in den Diluatkammern ist die Dicke der einzelnen Kammern nicht beschränkt. Die Anzahl

der Kammern reduziert sich auf diese Weise auf insgesamt drei bis fünf pro Zelle, so daß die Reinstwasserzelle nach dem Jülicher Prinzip eine wesentlich kompaktere Bauweise als die oben beschriebenen Mischbett-EDI-Verfahren aufweist.

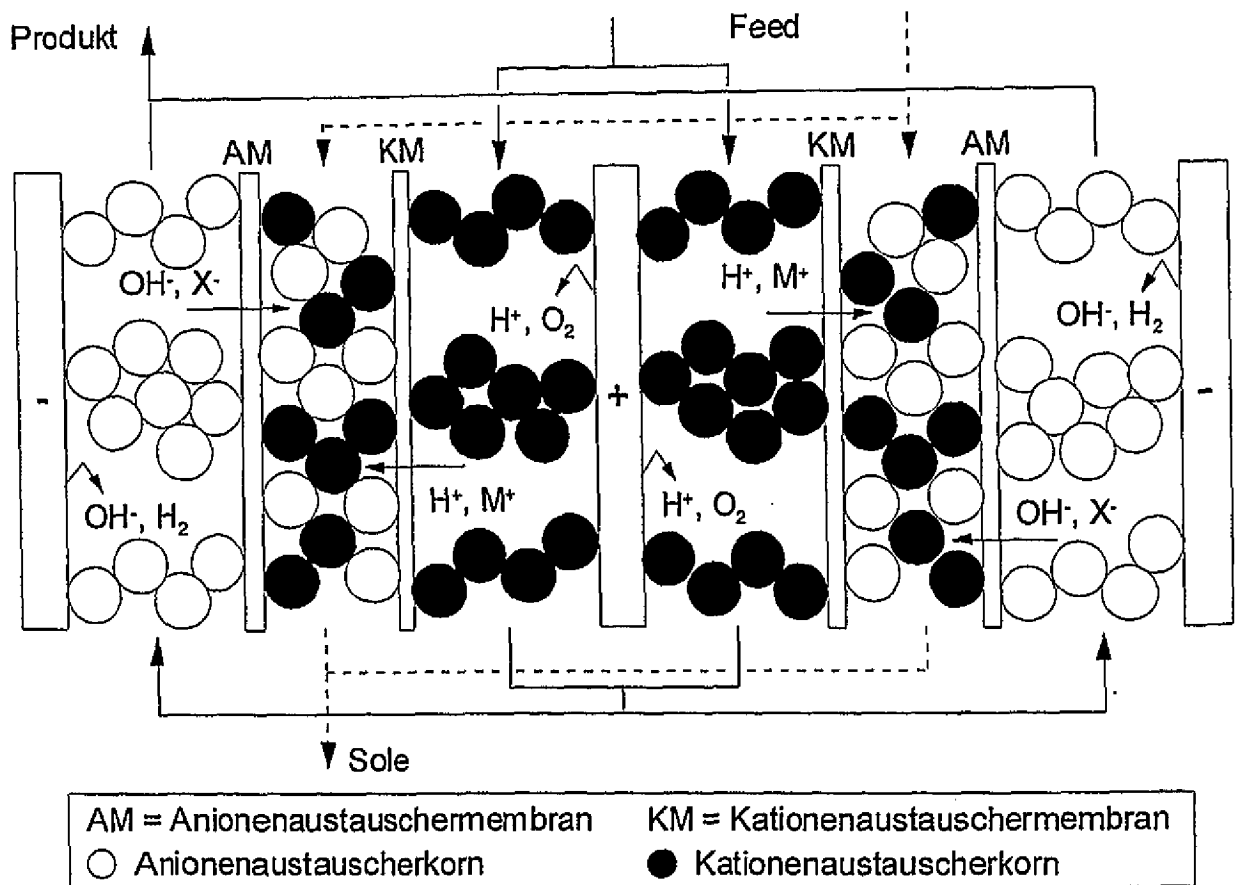


Abb. 1.3: Prinzip des Jülicher Elektrodeionisierungs-Verfahrens

1.4 Inhalt der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es, die Wirkungsweise der Jülicher Elektrodeionisationszelle mit Hilfe von theoretischen und experimentellen Untersuchungen zu erklären. Mit den gewonnenen Erkenntnissen soll das Scale-Up sowie die Optimierung bestehender und die Auslegung neuer Anlagen unterstützt werden. Darüber hinaus soll der Vergleich mit anderen Entsalzungsverfahren ermöglicht werden.

Im Anschluß an diese Einleitung werden in Kapitel 2 zunächst einige grundlegende Begriffe im Zusammenhang mit Ionen und Ionenaustauscherharzen geklärt. Im weiteren werden neue theoretische und experimentelle Erkenntnisse bezüglich Ionenaustauschkinetik und Ionentransport in der Harzphase vorgestellt.

Kapitel 3 beschreibt den gesamten experimentellen Aufbau sowie die analytischen Meßeinrichtungen, die die Charakterisierung des Wassers bis in den Spurenbereich ermöglichen.

In Kapitel 4 wird unter Berücksichtigung aller im Wasser enthaltenen ionogenen Komponenten ein physikalisch-chemisches Modell entwickelt, daß in der Lage ist, die Stofftransportprozesse in der EDI-Zelle detailliert zu beschreiben.

Die im Betrieb einer speziell entwickelten Testzelle gewonnenen experimentellen Daten werden in Kapitel 5 den Ergebnissen von Computersimulationen gegenübergestellt. In einer Parameterstudie werden die Einflüsse der verschiedenen Auslegungs- und Betriebsparameter geklärt. Im weiteren werden die Ergebnisse einer Langzeitstudie vorgestellt, die die hohen Standzeiten und den wartungsfreien Betrieb der Zelle verdeutlichen.

Im abschließenden Kapitel 6 sind die wichtigsten Erkenntnisse aus dieser Arbeit noch einmal zusammengefaßt.

2 Grundlagen

2.1 Elektrolyte

2.1.1 Ionen, Hydratation und Elektrolytlösungen

In festen Salzen - wie z.B. Natriumchlorid - sind Ladungsträger in regelmäßige Kristallstrukturen eingebaut. Diese Festkörperkristalle werden vornehmlich durch die zwischen den Gitterbausteinen wirkenden elektrostatischen Kräfte zusammengehalten. Gemäß dem Coulombschen Gesetz berechnen sich diese zu

$$|\vec{F}_{\text{elektrostat}}| = \frac{q_{\text{pos}} \cdot q_{\text{neg}}}{\epsilon_0 \cdot r^2} \quad (2.1)$$

Bei geringen Abständen r zwischen den Gitterbausteinen erreichen die Coulombkräfte sehr große Werte. Der Schmelzpunkt von NaCl beträgt beispielsweise über 800°C , so daß große Energiemengen notwendig sind um das Gitter aufzulösen.

In Kontakt mit Wasser löst sich das Kristallgitter sehr schnell auch ohne zusätzliche Energieeinbringung auf. Zum einen liegt der Wert der Dielektrizitätskonstante von Wasser bei $\epsilon_0 = 78.3$ im Vergleich zu $\epsilon_0 = 1$ im Vakuum, so daß bereits eine wesentlich geringere Wärmezufuhr zum Auflösen der Kristallbindung ausreichen würde. Entscheidend jedoch ist der Dipolcharakter der Wassermoleküle (s. Abb. 2.1). Er ermöglicht es ihnen, sich an Ionen anzulagern. Diesen Vorgang nennt man im allgemeinen Solvatation, auf Wasser bezogen speziell Hydratation. Die dabei freiwerdende Hydratationsenergie ist hauptsächlich verantwortlich für das Aufbrechen der Ionenbindung zwischen positiv und negativ geladenen Gitterbausteinen.

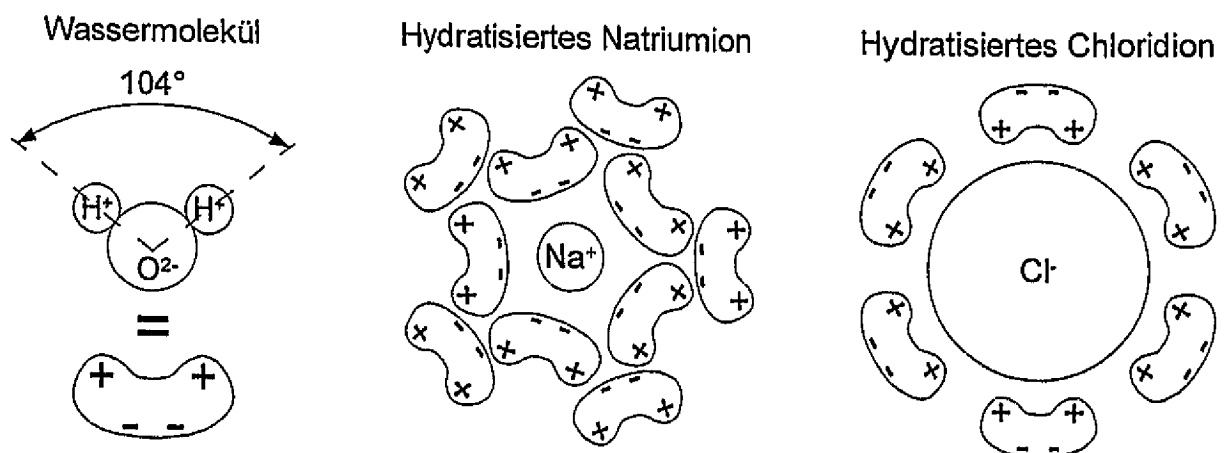


Abb. 2.1: Dipolcharakter des Wassermoleküls und hydratisierte Ionen [32]

Die an die gelösten Ionen angelagerten Wassermoleküle werden als Hydrathülle bezeichnet. Die Hydrathülle von kleineren Ionen (z.B. Na^+) ist größer als die von größeren Ionen (z.B. Cl^-), da der Abstand zum Ladungsmittelpunkt des Ions geringer ist,

und damit die zwischen Ion und Wassermolekülen wirkenden Coulombschen Kräfte stärker sind. Mehrwertige Ionen besitzen aufgrund der größeren Ladungen ebenfalls größere Hydrathüllen.

Als Elektrolyte bezeichnet man chemische Verbindungen, die im festen, flüssigen oder gelösten Zustand in Ionen dissoziiert sind. In einer Elektrolytlösung sind die dissoziierten Ionen frei beweglich im Lösungsmittel.

2.1.2 Elektrolytische Leitfähigkeit

Der Stromtransport in einer Elektrolytlösung wird durch die Wanderung (Migration) der frei beweglichen solvatisierten Ionen in einem von außen angelegten Feld ermöglicht. Vernachlässigt man Interaktion zwischen den Ionen untereinander und betrachtet ein einzelnes gelöstes Ion, so wird die Bewegung des Ions von zwei gegeneinanderwirkenden Kräften beeinflusst. Durch das angelegte elektrische Feld unterliegt das Ion einer Kraft, deren Größe von der Wertigkeit (Valenz) des Ions und der Stärke des elektrischen Feldes abhängig ist. Mit wachsender Geschwindigkeit steigt die entgegenwirkende Stokessche Reibungskraft, so daß sich nach einer kurzen Beschleunigungsphase eine konstante Wanderungsgeschwindigkeit einstellt. Die beiden Kräfte befinden sich dann im Gleichgewicht:

$$z_i \cdot e_0 \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} = 6 \cdot \pi \cdot \eta_L \cdot r_i \cdot v_i \quad (2.2)$$

Der Radius r_i bezieht sich auf das Ion mit Hydrathülle, da diese mitbeschleunigt werden muß.

Beweglichkeit, Diffusionskoeffizient und Äquivalentleitfähigkeit

Zur Charakterisierung der Migrationseigenschaften eines Ions wird die sogenannte molekulare Beweglichkeit eingeführt. Sie wird unter Berücksichtigung von Gleichung 2.2 folgendermaßen definiert:

$$u_i = \frac{v_i}{\frac{\partial \varphi}{\partial x}} = \frac{z_i \cdot e_0}{6 \cdot \pi \cdot \eta_L \cdot r_i} \quad (2.3)$$

Aus der Stokes-Einstein-Beziehung

$$D_i = \frac{R \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta_L \cdot r_i \cdot N_A} \quad (2.4)$$

folgt der Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizient und Beweglichkeit in einer stark verdünnten Elektrolytlösung zu

$$u_i = \frac{z_i \cdot e_0 \cdot N_A}{R \cdot T} \cdot D_i = \frac{z_i \cdot F}{R \cdot T} \cdot D_i \quad (2.5)$$

Meist wird statt der Beweglichkeit meist die sogenannte Äquivalentleitfähigkeit angegeben:

$$\Lambda_{eq} = z_i \cdot u_i \cdot F \quad (2.6)$$

Tab. 2.1 zeigt die drei Kenngrößen für einige bei der Reinstwasserproduktion relevante Kationen und Anionen.

Ion	Λ_{eq} [S/mol·cm ²]	u_i [m ² /Vs]	D_i [m ² /s]
H ⁺	349.8	$3.63 \cdot 10^{-7}$	$9.31 \cdot 10^{-9}$
Na ⁺	50.10	$5.19 \cdot 10^{-8}$	$1.33 \cdot 10^{-9}$
NH ₄ ⁺	73.6	$7.63 \cdot 10^{-8}$	$1.96 \cdot 10^{-9}$
K ⁺	73.50	$7.62 \cdot 10^{-8}$	$1.96 \cdot 10^{-9}$
Ca ²⁺	59.50	$6.17 \cdot 10^{-8}$	$7.90 \cdot 10^{-10}$
Mg ²⁺	53.0	$5.49 \cdot 10^{-8}$	$7.10 \cdot 10^{-10}$
OH ⁻	198.6	$2.06 \cdot 10^{-7}$	$5.28 \cdot 10^{-9}$
Cl ⁻	76.35	$7.91 \cdot 10^{-8}$	$2.03 \cdot 10^{-9}$
F ⁻	55.4	$5.74 \cdot 10^{-8}$	$1.47 \cdot 10^{-9}$
NO ₃ ⁻	71.46	$7.41 \cdot 10^{-8}$	$1.90 \cdot 10^{-9}$
SO ₄ ²⁻	80.0	$8.29 \cdot 10^{-8}$	$1.06 \cdot 10^{-9}$
HCO ₃ ⁻	44.5	$4.61 \cdot 10^{-8}$	$1.18 \cdot 10^{-9}$
CO ₃ ²⁻	69.3	$7.18 \cdot 10^{-8}$	$9.20 \cdot 10^{-10}$

Tab. 2.1: Äquivalentleitfähigkeiten, Beweglichkeiten und Diffusionskoeffizienten von Ionen in wässriger Lösung bei 25°C

Ausschlaggebend für die Größe der Beweglichkeit ist wie oben erwähnt der Radius der Ionen inklusive Hydrathülle. Daraus folgt, daß die Beweglichkeit der Kationen im allgemeinen etwas geringer als die der Anionen und die der zweiwertigen geringer als die der einwertigen Ionen ist.

Extraleitfähigkeit von Protonen

Die Beweglichkeit der Protonen liegt um etwa eine Größenordnung höher als die der anderen Kationen. Dieser Unterschied ist nicht durch die Größe der Hydrathüllen erklärbar. Vielmehr ist hierfür ein Effekt verantwortlich, der als Tunnelübergang bezeichnet wird (s. Abb. 2.2).

Protonen liegen in Wasser gelöst als sogenannte Hydroniumionen H₃O⁺ vor. Wird ein elektrisches Feld angelegt, so wandern die Hydroniumionen nicht wie andere

Ionen kontinuierlich durch die Lösung. Stattdessen springt von einem Hydroniumion ein Proton auf ein benachbartes Wassermolekül über und bildet mit diesem ein neues Hydroniumion. Dieses spaltet ein anderes Proton ab, das nun seinerseits mit einem anderen Wassermolekül ein neues Hydroniumion bildet. Der beim Ladungstransport effektiv zurückgelegte Weg verkürzt sich durch diesen Effekt um ein vielfaches.

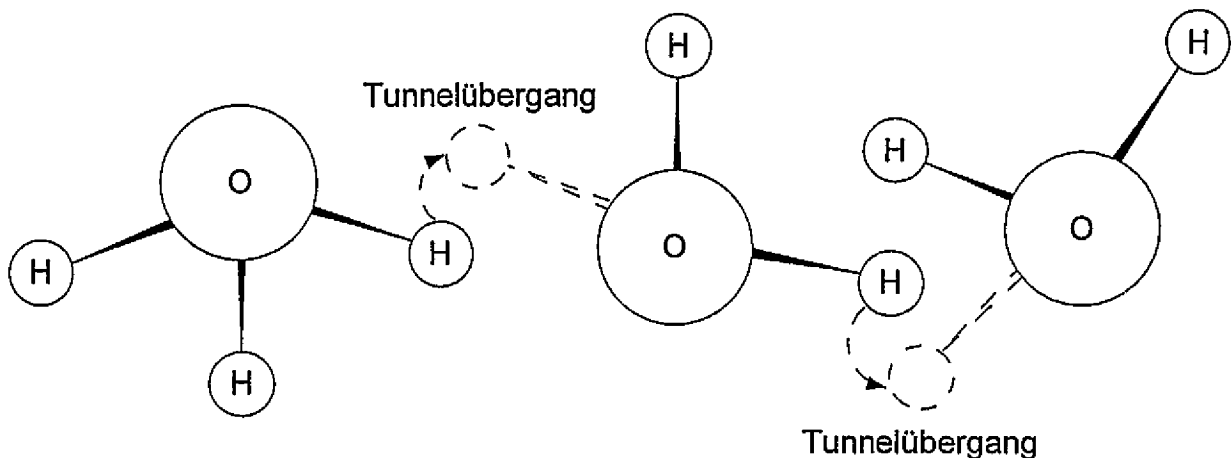


Abb. 2.2: Tunneleffekt beim Ladungstransport durch Protonen in Wasser

Auf ähnliche Weise lässt sich die im Vergleich zu anderen Anionen wesentlich größere Beweglichkeit von gelösten Hydroxylionen erklären. Durch Tunnelübergang eines Protons zum Nachbarmolekül dissoziiert ein Wassermolekül und lässt ein OH^- -Ion zurück. Das Proton wandert in Richtung Kathode bis es ein anderes OH^- -Ion neutralisiert. In der Nettobilanz entspricht das der Wanderung eines Hydroxylions in Richtung Anode.

Der Tunnelübergang ist ein rein wasserspezifischer Effekt, in anderen Lösungsmitteln haben Protonen und Hydroxylionen ähnliche Beweglichkeiten wie die anderen Ionen.

2.1.3 Ionentransport

Ausgehend von den Definitionen für Diffusionskoeffizienten und Beweglichkeiten kann der Ionentransport in verdünnten Elektrolyten mit der Nernst-Planck-Gleichung beschrieben werden:

$$J_i = J_{\text{Konvektion}} + J_{\text{Diffusion}} + J_{\text{Migration}} \quad (2.7)$$

$$J_i = c_i \cdot v - D_i \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} - z_i \cdot u_i \cdot c_i \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad (2.8)$$

Der Ionenfluß J_i setzt sich demnach aus drei Anteilen zusammen. Der konvektive Transport wird durch die Fortbewegung der Lösung mit der Geschwindigkeit v her-

vorgerufen. Der diffusive Anteil ist proportional zum Konzentrationsgradienten, der migrative proportional zum Gradienten des elektrischen Feldes.

Stromtransport

Beim Ionentransport in Elektrolyten sind oft konvektive und diffusive Anteile vernachlässigbar klein gegenüber dem durch ein von außen angelegtes elektrisches Feld verursachten Migrationsanteil. Der Ionenfluß vereinfacht sich so zu

$$J_i = -z_i \cdot u_i \cdot c_i \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad (2.9)$$

Den Zusammenhang zwischen Ionenfluß und elektrischer Stromdichte liefert die Faradaykonstante. Unter Einbeziehung aller sich im System bewegendes Ionen und deren Wertigkeiten, berechnet sich die elektrische Stromdichte wie folgt:

$$i = F \cdot \sum_{i=1}^n (z_i \cdot J_i) = -F \cdot \sum_{i=1}^n (z_i^2 \cdot u_i \cdot c_i) \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad (2.10)$$

Die Größe

$$\kappa_i = z_i^2 \cdot u_i \cdot c_i \quad (2.11)$$

wird als Leitfähigkeit des Ions i bezeichnet. Die Gesamtleitfähigkeit der Lösung beträgt

$$\kappa = \sum_{i=1}^n (z_i^2 \cdot u_i \cdot c_i) \quad (2.12)$$

Der Gesamtstrom folgt durch Integration über die gesamte Fläche:

$$I = \int_A i \cdot dA = -F \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \int_A \sum_{i=1}^n (z_i^2 \cdot u_i \cdot c_i) \cdot dA \quad (2.13)$$

Um den Anteil einer Ionensorte am Gesamtstrom zu charakterisieren wird die sogenannte Transportzahl eingeführt:

$$T_i = \frac{i_i}{i} = \frac{z_i^2 \cdot u_i \cdot c_i}{\sum_{l=1}^n (z_l^2 \cdot u_l \cdot c_l)} \quad (2.14)$$

Die Summe aller Transportzahlen beträgt somit immer eins.

Die Stromausbeute beschreibt denjenigen Anteil am Gesamtstrom, der zur Abscheidung von Fremdionen und nicht zum Transport von Protonen und Hydroxylionen beiträgt:

$$\eta = \sum_{l=1}^n T_l \quad (2.15)$$

2.2 Ionenaustauscherharze

2.2.1 Chemische Struktur und Herstellung

Als Ionenaustauscher werden natürliche oder synthetische Verbindungen bezeichnet, die in der Lage sind, eine bestimmte Anzahl von Ionen temporär zu binden und diese in Kontakt mit einer Lösung gegen andere auszutauschen. In technischen Anwendungen werden vornehmlich sogenannte Ionenaustauscherharze verwendet, die meist in kugelförmiger Form hergestellt werden (Durchmesser: 0.3 - 1 mm). Ionenaustauscherharze sind typische Gele. Ihre Polymermatrix besteht aus räumlich vernetzten Kohlenwasserstoffketten, in die funktionelle Gruppen verankert sind [33].

Heutzutage werden fast ausschließlich Polymerisationsharze eingesetzt. Das sind vernetzte Polystyrole, in die die funktionellen Gruppen durch nachträgliche Behandlung eingeführt worden sind. Als Brückenbildner wird gewöhnlich Divinylbenzol verwendet.

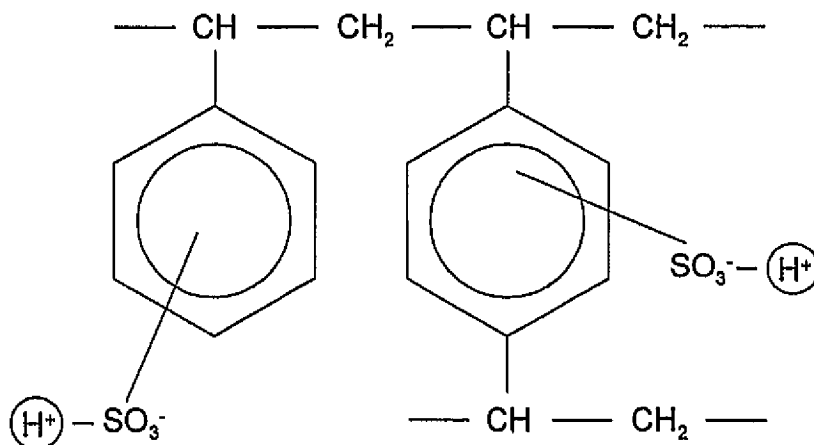


Abb. 2.3: Chemische Struktur eines stark sauren Kationenaustauscherharzes auf Styrolbasis mit Divinylbenzol vernetzt

Kationenaustauscher werden vornehmlich durch nachträgliche Sulfonierung der Matrix, Anionenaustauscher durch Chlormethylierung und anschließende Umsetzung mit Ammoniak, primären, sekundären oder tertiären Aminen hergestellt.

Eine grobe Einteilung der Ionenaustauscher erfolgt in stark und schwach saure Kationenaustauscher bzw. stark und schwach basische Anionenaustauscher. Stark bedeutet in diesem Zusammenhang die Fähigkeit, auch schwach dissoziierte Komponenten wie z.B. Carbonat und Silikat abtrennen zu können. Die Stärke der Ionenaustauscher wird durch die Art der eingebauten funktionellen Gruppen bestimmt.

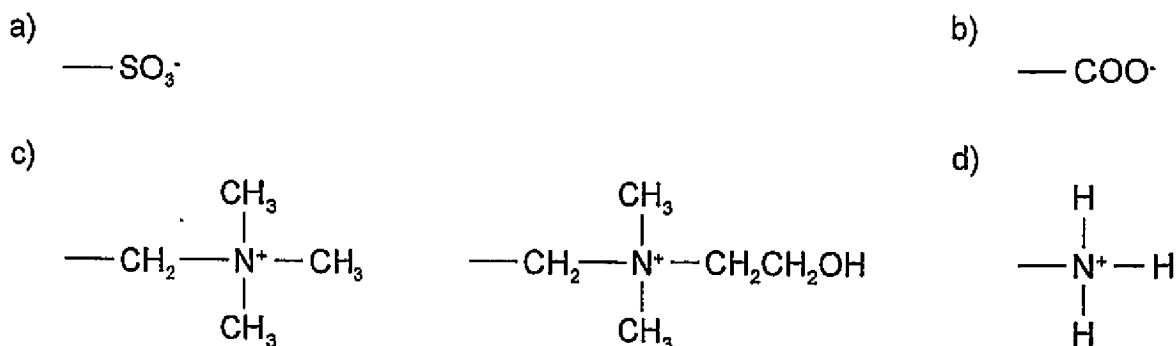


Abb. 2.4: Beispiele für funktionelle Gruppen in Ionenaustauschern

a) stark saurer Kationenaust.

b) schwach saurer Kationenaust.

c) stark basischer Anionenaust.

d) schwach basischer Anionenaust.

2.2.2 Kenngrößen und Wirkungsweise

Vernetzungsgrad

Der Vernetzungsgrad eines Harzes wird durch den Anteil des Brückenbildners (Divinylbenzol) an der Polymerisationsmischung in Molprozent ausgedrückt. Vernetzungsgrade reichen von 0,5 - 24 %, bei den meisten Industrieharzen beträgt er 8 %. Mit steigendem Vernetzungsgrad wird die Festigkeit des Harzes höher und die Quellungsfähigkeit lässt nach.

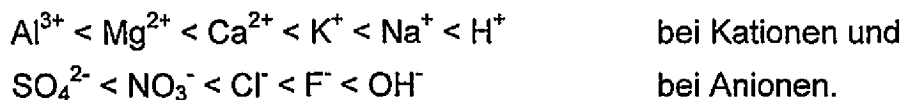
Quellung

Im Kontakt mit Lösungsmitteln quellen Ionenaustauscher, indem sie Flüssigkeit aufnehmen. Der Grad der Quellung ist abhängig von den strukturellen Eigenschaften des Ionenaustauschers und der Art und Zusammensetzung des Lösungsmittels.

Die Polymermatrix der Ionenaustauscher ist durch ihre hydrophoben Eigenschaften grundsätzlich nicht quellfähig in Wasser. Durch den Einbau von polaren, hydrophilen funktionellen Gruppen und den vorhandenen Gegenionen, werden die Ionenaustauscherharze jedoch gut quellbar.

Zwei Effekte beeinflussen die Quellung eines Harzes. Die Porenflüssigkeit der Ionenaustauscher ist ein konzentrierter Elektrolyt. Zwischen ihm und der umgebenden verdünnten Lösung baut sich eine osmotische Druckdifferenz auf. Lösungsmittel dringt in den Austauscher ein, um die konzentrierte Lösung zu verdünnen. Der zweite Grund ist die elektrostatische Abstoßung der Festionen untereinander, was zu einer Aufweitung der Poren führt. Mit zunehmender Quellung verlieren beide Effekte an Gewicht, da sowohl die Konzentration der Gegenionen in den Poren als auch die elektrostatischen Abstoßungskräfte mit zunehmender Quellung und einhergehender größerer Porenweite abnehmen. Darüber hinaus wirkt die stark vernetzte Polymerstruktur als eine Art elastische Rückstellkraft, die die Quellung des Ionenaustauschers begrenzt.

Die Quellung eines Ionenaustauschers hängt zusätzlich von der Art der Gegenionen ab, mit denen er beladen ist. Maßgeblich hierfür ist die osmotische Aktivität der Gegenionen. Zum Beispiel läßt sich bei Kationenaustauschern folgende Reihenfolge im Quellungsgrad in Abhängigkeit von der Art der Gegenionen feststellen, die genau der Rangfolge der Größe der osmotischen Koeffizienten entsprechender Elektrolyte entspricht:



Die Quellung der Harze ist folglich im vollständig regenerierten Zustand (H^+ - bzw. OH^- -Form) am größten.

Donnan-Potential und Coionenausschluß

Zur Erklärung des sogenannten Donnan- oder Coionenausschlusses dient das folgende gedankliche Experiment (s. Abb. 2.5):

Ein Anionenaustauscherkorn in vollständig regenerierter Form wird in Kontakt mit reinem Wasser gebracht. Die Konzentration an Hydroxylionen in der Porenflüssigkeit des Harzes ist um etwa sieben Größenordnungen höher als im Wasser (pH7). Im Wasser hingegen befinden sich mehr Protonen als in der Harzphase. Handelte es sich um eine ungeladene Spezies, so würden Hydroxylionen vom Harz ins Wasser und Protonen vom Wasser ins Harz diffundieren bis sich ein Gleichgewicht einstellt. Da es sich jedoch um geladene Teilchen handelt, würde ein solcher Vorgang die Elektroneutralitätsbedingung verletzen. Bereits eine sehr geringe Anzahl an Ionen, die in die andere Phase übertreten, bewirken auf diese Weise den Aufbau eines starken elektrostatischen Feldes, dem Donnan-Potential, daß die weitere Diffusion von Hydroxylionen ins Wasser und Protonen ins Harz verhindert. Auf gleiche Weise wird auch das Eindringen von anderen im Wasser befindlichen Kationen in das Harz verhindert, so daß man hier von einem Coionenausschluß aus der Harzphase spricht. Mit entgegengesetzten Vorzeichen gelten alle getroffenen Aussagen auch für Kationenaustauscher [33].

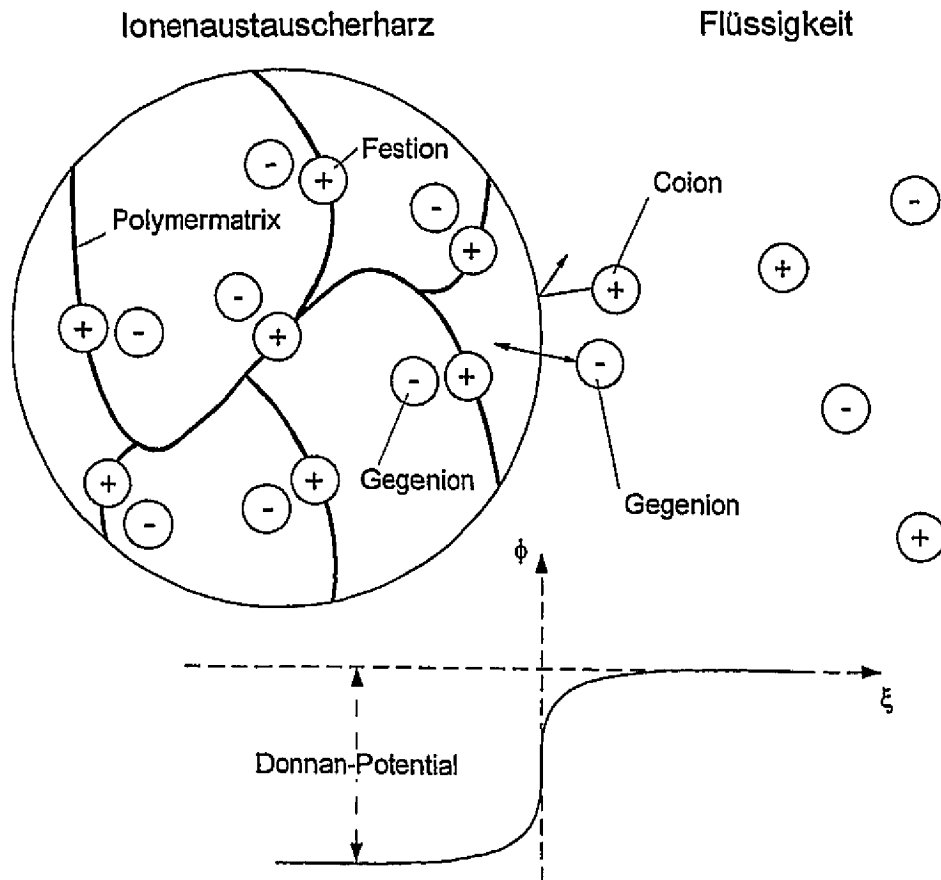


Abb. 2.5: Wirkungsweise eines Anionenaustauscherkorns, Donnan-Potential

Eine Abschätzung der Größenordnung des Donnan-Potentials ist möglich, wenn man mittlere Diffusionskoeffizienten und Beweglichkeiten für Flüssigkeit und Harz annimmt. Aus der Bedingung, daß kein Gegenion in die Flüssigkeit diffundiert ($J_i=0$), ergibt sich

$$J_{i,\text{Diff.}} = -D_i \cdot \frac{\partial c_i}{\partial \xi} = z_i \cdot u_i \cdot c_i \frac{\partial \phi}{\partial \xi} = -J_{i,\text{Migr.}} \quad (2.16)$$

$$-\frac{D_i}{z_i \cdot u_i} \cdot \int_{\bar{c}_i}^{c_i^b} \frac{dc_i}{c_i} = \int_{\bar{\phi}}^{\phi^b} d\phi \quad (2.17)$$

Durch Integration über einen kleinen Bereich um die Phasengrenze erhält man das Donnan-Potential zwischen Flüssigkeit und Harz:

$$\Delta\phi = \phi^b - \bar{\phi} = -\frac{R \cdot T}{z_i \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{c_i^b}{\bar{c}_i}\right) \quad (2.18)$$

Für eine Kationenaustauscherkorn in 10^{-5} -molarer Natriumchloridlösung ergibt sich bei 25°C näherungsweise ein Donnan-Potential von 0.3 V. Das entspricht bei einer Integrationsstrecke von 30 μm einem durchschnittlichen Potentialgradienten von 10000 V/m.

Hohlraumanteil einer Ionenaustauscherschüttung

Der Hohlraumanteil einer Ionenaustauscherschüttung wird definiert zu

$$\varepsilon = \frac{V_L}{V_{\text{ges}}} = \frac{V_L}{V_L + V_S} \quad (2.19)$$

Der Wert von ε schwankt zwischen 0.35 und 0.45 abhängig von der Korngrößenverteilung in der Schüttung.

Spezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche einer Ionenaustauscherschüttung berechnet sich gemäß

$$a_s = \frac{A_s}{V_s} = \frac{\pi \cdot d_{\text{Korn}}^2}{\pi \cdot \frac{d_{\text{Korn}}^3}{6}} = \frac{6}{d_{\text{Korn}}} = 5000 \dots 20000 \frac{\text{m}^2}{\text{m}^3} \quad (2.20)$$

Kapazität

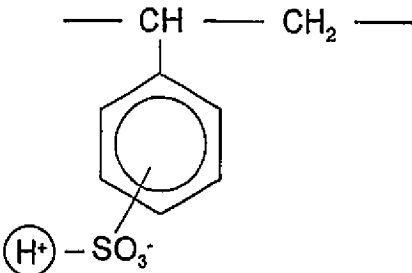
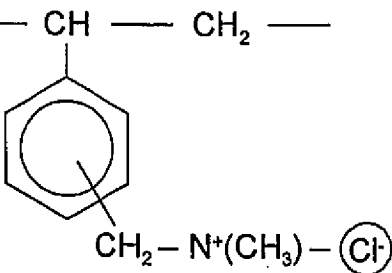
Die Kapazität eines Ionenaustauschers - die Menge an Ladungen, die er binden kann - wird meist bezogen auf das Gesamtvolumen der Schüttung unter Einbeziehung des Hohlraumanteils zwischen den Ionenaustauscherkörnern angegeben.

$$\bar{X}^* = \frac{N_s}{V_{\text{ges}}} = \frac{N_s}{V_L + V_S} \quad (2.21)$$

Da diese Größe zwar für den praktischen Einsatz von Ionenaustauschern sinnvoll, für die Modellvorstellung von zwei getrennten Phasen beim Ionenaustausch jedoch irreführend ist, gilt für diese Arbeit folgend Definition:

$$\bar{X} = \frac{N_s}{V_s} = \frac{\bar{X}^*}{(1 - \varepsilon)} \quad (2.22)$$

Die Volumenkapazität von Anionenaustauschern ist aufgrund des höheren Wassergehalts allgemein kleiner als die von Kationenaustauschern. Stark saure und basische Ionenaustauscher besitzen eine konstante Kapazität. Bei schwach sauren und basischen Ionenaustauschern ist die Kapazität abhängig von pH, Konzentration der Lösung und Art der Gegenionen, da deren funktionelle Gruppen nur unter bestimmten äußeren Bedingungen aktiviert werden. Carboxylgruppen oder phenolische OH-Gruppen zum Beispiel bleiben bei niedrigen pH-Werten fast vollständig undissoziiert, so daß das Aufnahmevermögen eines entsprechenden Kationenaustauschers sinkt. Ähnlich verhalten sich Anionenaustauscher mit primären, sekundären oder tertiären Aminogruppen bei hohen pH-Werten.

Art des Harzes	Kationenaustauscher	Anionenaustauscher
Bezeichnung	Bayer OC 1213 [®]	Bayer OC 1243 [®]
Beladungsform	H ⁺	Cl ⁻
Grundbaustein		
Molgewicht des Grundbausteins M _{GB} [g/mol]	184.2	201.8
Wassergehalt w	0.55 - 0.58	0.63 - 0.68
Dichte $\bar{\rho}$ [kg/m ³]	1.22	1.08
Kapazität $\bar{X}^*$ [val/l] gemäß Berechnung	1.79 - 1.67	1.19 - 1.03
Kapazität $\bar{X}^*$ [val/l] gemäß Hersteller	1.8	1.15

Tab. 2.2: Bestimmung der Volumenkapazität eines Ionenaustauschers

Zur experimentellen Bestimmung der Kapazität werden die Ionenaustauscher entweder im mehrfachen Batchansatz oder in einer Säule mit 1-2 molarer Salzsäure bzw. Natronlauge gewaschen bis sie im vollständig regenerierten Zustand vorliegen. Anschließend werden die Austauscher solange mit vollständig deionisiertem Wasser gespült bis keine Säure bzw. Lauge mehr im Filtrat nachweisbar ist. Dann wird die Charge mit konzentrierter neutraler Natriumchloridlösung gewaschen bis der pH im Ablauf annähernd neutral bleibt. Durch Messung des pH-Werts in der gesammelten Waschlösung kann nun die Kapazität des Ionenaustauschers bestimmt werden.

Eine theoretische Bestimmung der Kapazität eines Ionenaustauschers ist nach Feststellung des Wassergehalts und der Dichte in guter Übereinstimmung mit experi-

mentellen Daten möglich. Man geht bei der Berechnung davon aus, daß der Ionenaustauscher aus gleichförmigen Bausteinen aufgebaut ist, d.h. Quervernetzungen werden in diesem Modell nicht berücksichtigt. Die theoretische Kapazität eines Ionenaustauschers berechnet sich dann zu

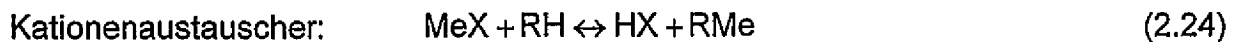
$$\bar{X}^* = \frac{(1-w) \cdot (1-\varepsilon) \cdot \bar{p}}{M_{GB}} \quad (2.23)$$

In Tab. 2.2 sind die theoretisch ermittelten Kapazitäten den Herstellerangaben für einen stark sauren Kationenaustauscher und einen stark basischen Anionenaustauscher gegenübergestellt.

2.2.3 Ionenaustauschergleichgewicht

Treten ein Ionenaustauscherkorn und eine Elektrolytlösung in Kontakt, so kommt es zu einem Ionenaustauschvorgang, im Verlaufe dessen sich ein Verteilungsgleichgewicht zwischen den beiden Phasen einstellt. Es handelt sich hierbei um einen reversiblen Prozeß. Das Gleichgewicht stellt sich ein, wenn das Minimum der freien Enthalpie im System erreicht ist.

Für eine Lösung, in der neben dem Kation Me^+ und dem Anion X^- nur noch Protonen und Hydroxylionen vorhanden sind, lauten die Reaktionsgleichungen zum Beispiel



Das Mengenverhältnis der Gegenionen in der Lösung und im Ionenaustauscher ist im Gleichgewichtszustand in der Regel nicht gleich (Selektivität). Der Ionenaustauscher bevorzugt bestimmte Gegenionen gegenüber anderen. Die Selektivität von Ionenaustauschern gegenüber Protonen und Hydroxylionen ist in der Regel am geringsten. Mit zunehmender Wertigkeit der Ionen steigt die Selektivität der Austauscher stark an.

Der Verteilungskoeffizient für ein System mit zwei Gegenionen A und B wird gemäß dem Massenwirkungsgesetz wie folgt definiert:

$$K_B^A = \frac{\bar{c}_A^{|z_B|} \cdot c_B^{|z_A|}}{c_A^{|z_B|} \cdot \bar{c}_B^{|z_A|}} \quad (2.26)$$

Sind A und B einwertige Ionen, so ist das Verteilungsgleichgewicht konzentrationsunabhängig und der Molanteil des Ions A kann direkt aus seinem Molanteil in der Flüssigkeit bestimmt werden:

$$\bar{y}_A = \frac{K_B^A \cdot y_A}{(K_B^A - 1) \cdot y_A + 1} \quad (2.27)$$

Abb. 2.6 verdeutlicht die Abhängigkeit des Verteilungsgleichgewichts vom Verteilungskoeffizienten. Bei einem Wert von $K_B^A = 1$ liegt keine Selektivität vor: die Konzentrationsverhältnisse beider Ionen in Flüssigkeit und Harz sind gleich, die Austauschisotherme hat die Form einer Geraden mit der Steigung 1. Mit steigendem Verteilungskoeffizienten, nimmt die Selektivität für das Ion A zu. Bei einem Wert von $K_B^A = 100$ ist der Ionenaustauscher im Gleichgewichtszustand bereits bei einem Anteil von 10% A in der Flüssigkeit fast vollständig mit A beladen.

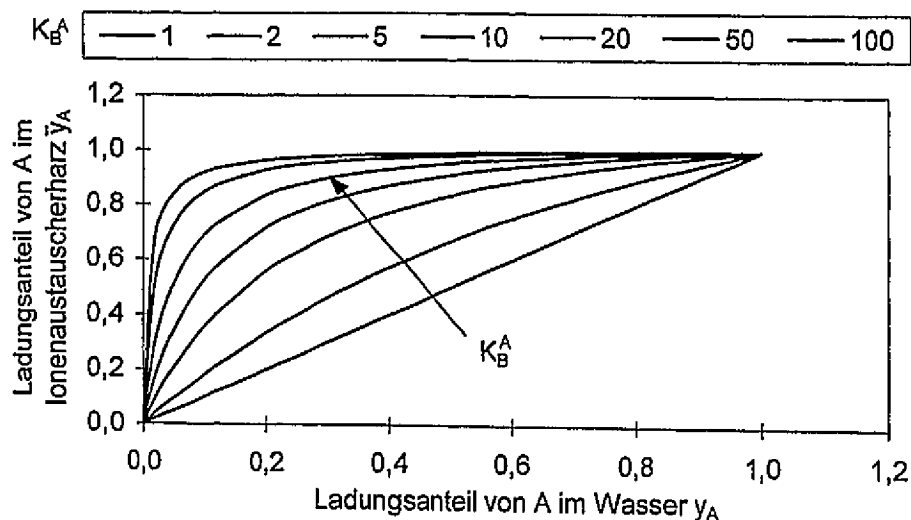


Abb. 2.6: Austauschisotherme für ein System mit zwei monovalenten Gegenionen

Handelt es sich bei dem Ion A um ein zweiwertiges und beim Ion B um ein einwertiges Gegenion, so folgt aus Gleichung 2.26:

$$\bar{y}_A = 1 + \frac{(1 - y_A)^2}{4 \cdot \frac{\bar{X}}{c_{\text{ges}}} \cdot K_B^A \cdot y_A} - \sqrt{\frac{(1 - y_A)^2}{2 \cdot \frac{\bar{X}}{c_{\text{ges}}} \cdot K_B^A \cdot y_A} \cdot \left(1 + \frac{(1 - y_A)^2}{8 \cdot \frac{\bar{X}}{c_{\text{ges}}} \cdot K_B^A \cdot y_A} \right)} \quad (2.28)$$

Aus Abb. 2.7 geht hervor, daß bereits bei einem niedrigen Wert von K_B^A die Selektivität für das Ion A wesentlich größer ist als bei einem einwertigen Ion. Eine Erklärung für diese höhere Selektivität liefert das Donnan-Potential. Die Kraft, die das Donnan-Potential als elektrisches Feld auf ein Ion ausübt, ist dessen Ladung proportional. Die Gegenionen höherer Wertigkeit werden also stärker in den Ionenaustauscher hineingezogen als Gegenionen geringerer Wertigkeit.

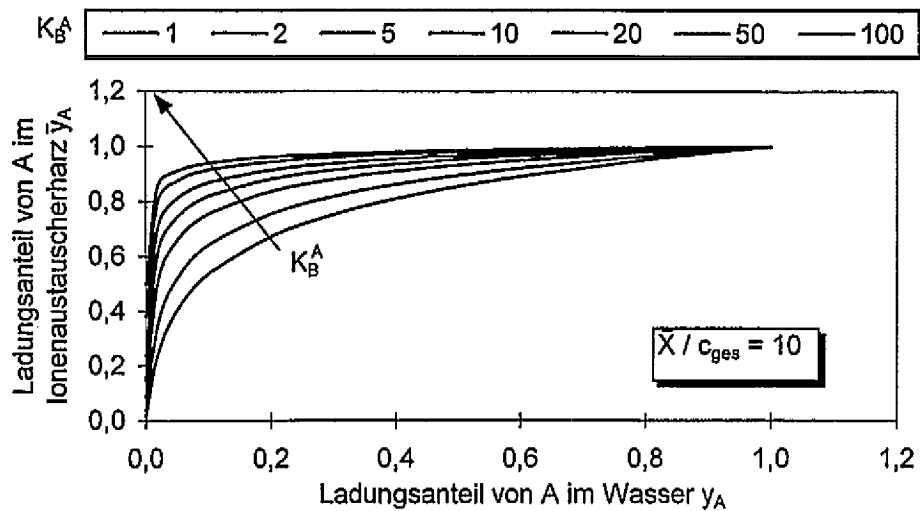


Abb. 2.7: Austauschisotherme für ein System mit einem divalenten und einem monovalenten Gegenion, Einfluß des Verteilungskoeffizienten

Aus Gl. 2.28 erkennt man, daß das Verteilungsgleichgewicht nun abhängig vom Quotienten der Gesamtkonzentrationen im Harz und in der Flüssigkeit $\bar{X}/c_{\text{ges}}$ ist. Wie stark diese Abhängigkeit ist, zeigt Abb. 2.8. Bei $\bar{X}/c_{\text{ges}} \geq 1$ liegt das Verteilungsgleichgewicht erwartungsgemäß stark auf der Seite des Ions A. Bei $\bar{X}/c_{\text{ges}} \ll 1$ hingegen zeigt sich trotz $K_B^A > 1$ eine erhöhte Selektivität für das Ion B.

Bei Wertigkeiten größer zwei steigt die Selektivität proportional zu den Coulombschen Kräften, die durch das Donnan-Potential auf die Ionen wirken, weiter an.

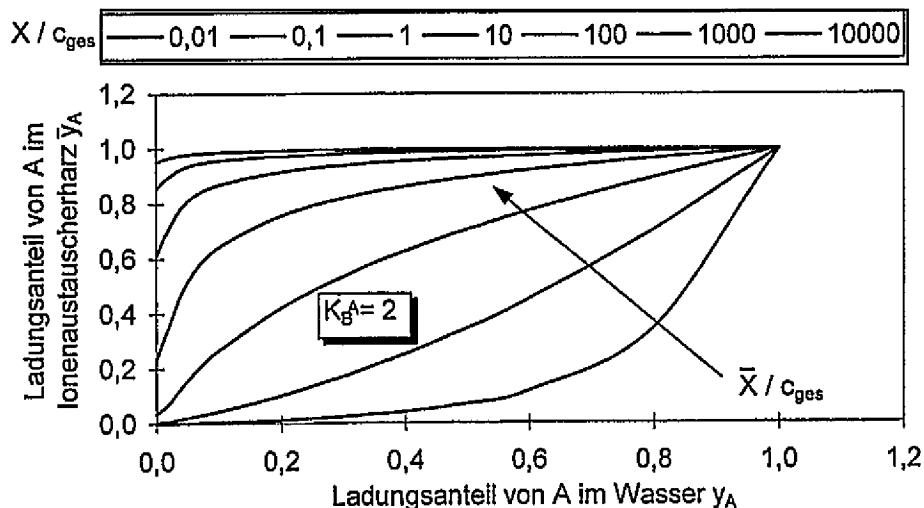


Abb. 2.8: Austauschisotherme für ein System mit einem divalenten und einem monovalenten Gegenion, Einfluß der Gesamtkonzentrationen

Tab. 2.3 zeigt die Zusammenfassung der Verteilungskoeffizienten für einige wichtige Ionen für ein 8%-vernetztes stark saures Kationenaustauscherharz bzw. stark basi-

sches Anionenaustauscherharz. Hier sind als Bezugslonen (A) Protonen bzw. Hydroxylionen gewählt.

Kationen		Anionen	
Ion	K_B^A	Ion	K_B^A
H^+	1.0	OH^-	1.0
Na^+	1.5	Cl^-	22
NH_4^+	1.95	F^-	1.6
K^+	2.50	NO_3^-	65
Ca^{2+}	3.9	SO_4^{2-}	3
Mg^{2+}	2.5	HCO_3^-	6.0

Tab. 2.3: Verteilungskoeffizienten für verschiedene Ionen [34]

Der Vergleich der Verteilungskoeffizienten für unterschiedliche Ionen zeigt, daß nicht nur die Wertigkeit der Ionen Einfluß auf die Selektivität der Ionenaustauscher hat. Auch bei Ionen gleicher Wertigkeit sind große Unterschiede zu beobachten. Der Grund hierfür ist in der unterschiedlichen Größe der hydratisierten Gegenionen zu finden. Kleine Ionen verursachen bei der Aufnahme in den Ionenaustauscher nur eine geringe Erhöhung des Quellungsdrucks und werden demzufolge vom Austauscher bevorzugt.

2.2.4 Ionenaustauschkinetik

Werden ein Ionenaustauscherkorn und eine Elektrolytlösung in Kontakt gebracht, so wandern Ionen vom Korn in die Lösung und umgekehrt, bis sich ein Verteilungsgleichgewicht eingestellt hat. Der Ionenaustausch wird daher auch als Interdiffusionsvorgang bezeichnet. Aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung, die sowohl in der Lösung als auch im Ionenaustauscher Gültigkeit hat, ist die den Austauscher verlassende Ladungsmenge gleich der, die er aufnimmt.

Geschwindigkeitsbestimmende Schritte

Prinzipiell kommen vier Vorgänge beim Ionenaustausch als geschwindigkeitsbestimmende Schritte in Frage (vgl. Abb. 2.9):

- (1) Ionenwanderung in der Flüssigkeit
- (2) Phasenübergang der Ionen
- (3) Ionenwanderung im Harzkorn
- (4) Bindungsreaktion zwischen Festionen und Gegenionen im Harz

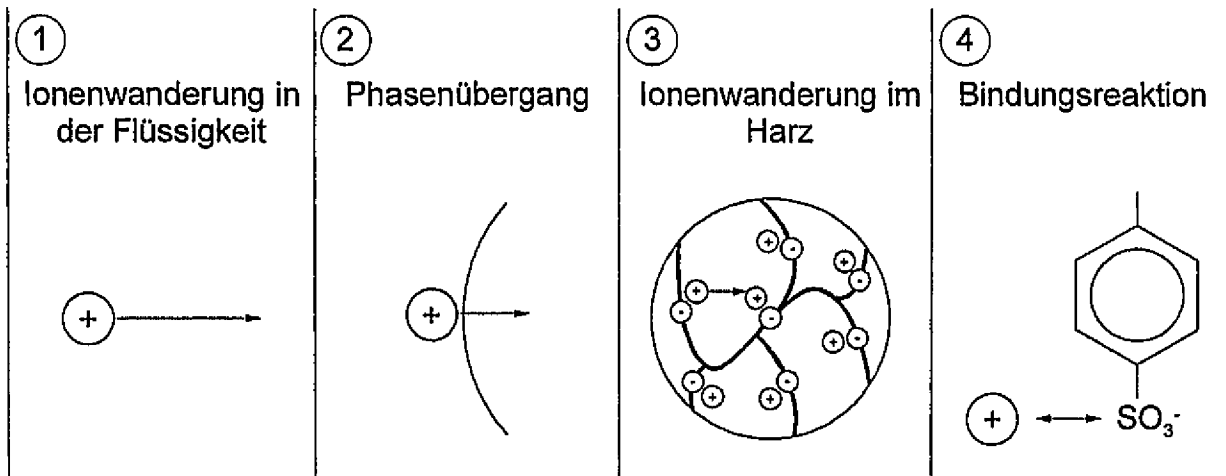


Abb. 2.9: Geschwindigkeitsbestimmende Schritte beim Ionenaustausch

Die Phasengrenze als solche stellt für die Ionen keinen physikalischen Widerstand dar. Die Bindungsreaktionen mit den Festionen laufen so schnell ab, daß sie keinen nennenswerten Einfluß auf die Kinetik des Ionenaustauschs haben. Experimentell wurde dies anhand der Tatsache nachgewiesen, daß die Ionenaustauschflüsse mit abnehmender Korngröße zunehmen. Allein die Bewegung der Ionen bestimmt die Geschwindigkeit des Austauschs. Dabei treten zwei Extremfälle auf. Wird die Kinetik des Ionenaustauschs durch die Wanderung der Ionen in der Flüssigkeit bestimmt, so spricht man von „Filmkinetik“. Ist hingegen die Wanderung der Ionen im Austauscherkorn ausschlaggebend, liegt „Gelkinetik“ vor. Auch Mischformen treten in der Praxis auf.

Zur Verdeutlichung der physikalischen Vorgänge bei Gel- und Filmkinetik dient das folgende Experiment (s. Abb. 2.10). Ein zum Zeitpunkt $t=0$ vollständig regeneriertes Kationenaustauscherkorn wird mit einer Salzlösung in Kontakt gebracht.

Im Falle der Gelkinetik entspricht die Zusammensetzung der Lösung an der Harzoberfläche der der Bulklösung. Die harzseitige Konzentration an der Phasengrenze wird durch die Konzentration in der Lösung über das Verteilungsgleichgewicht bestimmt. Sie bleibt über den gesamten Austauschvorgang konstant und entspricht auch der homogenen Endbeladung des Ionenaustauschers für $t = \infty$. Die Wanderung der Ionen im Harzkorn verläuft im Vergleich zur Flüssigkeit so langsam, daß zwischen der Konzentration an der Oberfläche und im Herzen des Harzkorns ein starker Gradient auftritt, der die Geschwindigkeit des Ionenaustauschs bestimmt.

Bei Vorliegen von Filmkinetik wird die Austauschgeschwindigkeit durch den Konzentrationsgradienten im Flüssigkeitsfilm bestimmt. Während des Beladungsvorgangs bleibt die Konzentrationsverteilung im Harzkorn homogen. Die Phasengrenzkonzentration in der Flüssigkeit wird durch die Harzkonzentration über das Verteilungsgleichgewicht bestimmt, beträgt also zu Beginn des Experiments Null. Mit steigender Harzkonzentration nähert sie sich der Bulkkonzentration in der Lösung an, bis die beiden am Ende des Ionenaustauschs $t = \infty$ gleich groß sind.

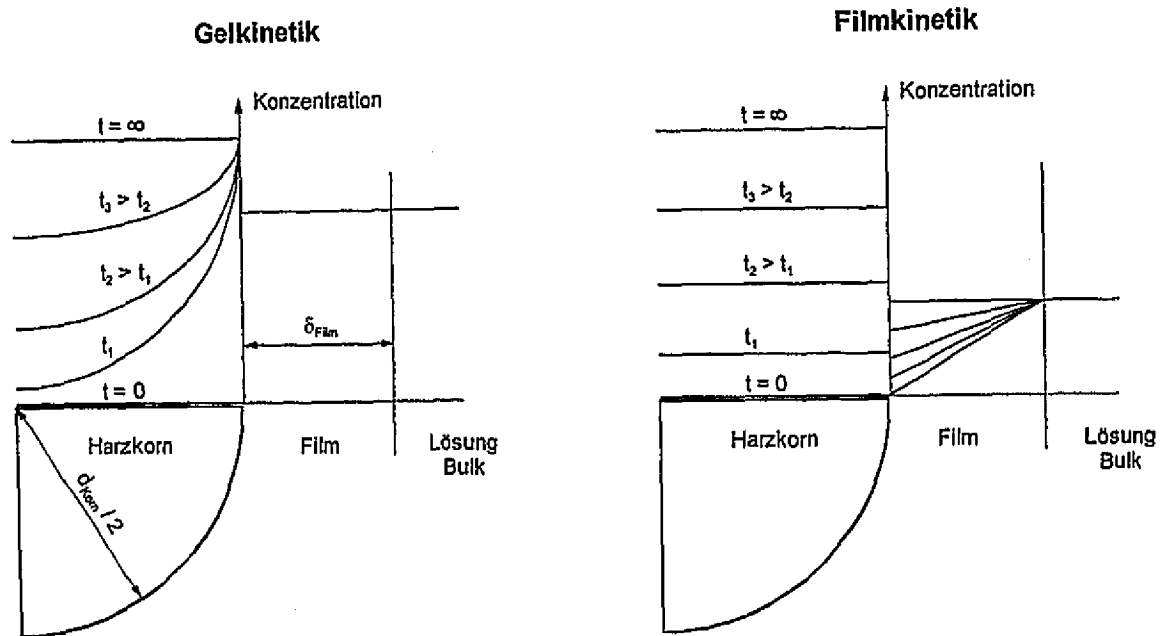


Abb. 2.10: Qualitative Konzentrationsverläufe bei Gel- und Filmkinetik

Für das Vorliegen von Filmkinetik sprechen die folgenden Anzeichen:

- geringe Korngröße $\Rightarrow$ geringe Strecke für Konzentrationsausgleich im Harz
- geringer Vernetzungsgrad $\Rightarrow$ große Beweglichkeit der Ionen im Harz
- große Kapazität des Ionenaustauschers $\Rightarrow$ großer Konzentrationsgradient im Harz
- stark verdünnte Lösung $\Rightarrow$ kleine Flüsse
- geringe Strömungsgeschwindigkeit $\Rightarrow$ große Filmdicke .

Eine grobe Abschätzung des Sachverhalts für den binären Ionenaustausch ist mit der sogenannten Helfferich-Zahl [35] möglich:

$$He = \frac{\bar{X}^* \cdot \bar{D}_{hm} \cdot \delta_F}{c_{ges} \cdot D_{hm} \cdot \frac{d_{korn}}{2}} \cdot (5 + 2 \cdot T_B^A) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \ll 1 & \Rightarrow \text{Gelkinetik} \\ \approx 1 & \Rightarrow \text{Mischform} \\ \gg 1 & \Rightarrow \text{Filmkinetik} \end{array} \right. \quad (2.29)$$

Als Diffusionskoeffizienten werden die harmonischen Mittel der Ionen A und B angesetzt. Der Trennfaktor T_A^B entspricht dem Verteilungskoeffizienten K_A^B ohne Berücksichtigung der Wertigkeit der Ionen.

Typische Daten für ein regeneriertes Kationenaustauscherbett, daß mit einer Natriumchloridlösung beladen wird, sind

$$\begin{aligned} \bar{X}^* &= 2 \text{ mol/l} , \quad \bar{D}_{hm} = 4 \text{ m}^2/\text{s} , \quad D_{hm} = 2 \text{ m}^2/\text{s} , \\ \delta_F &= 10^{-5} \text{ m} , \quad d_{korn} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m} , \quad T_B^A = 1.5 . \end{aligned}$$

Für die Helfferich-Zahl ergibt sich in Abhängigkeit von der Gesamtionenkonzentration in der Lösung dann folgendes Bild:

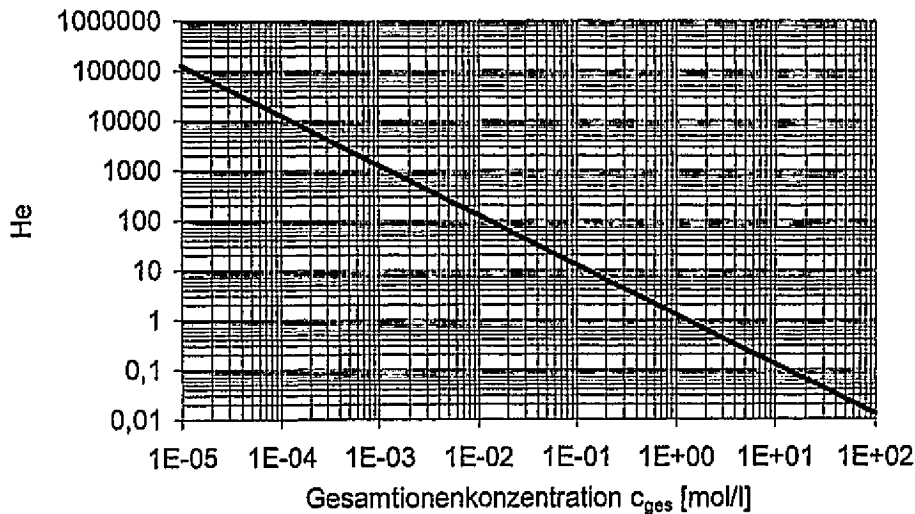


Abb. 2.11: Helfferich-Zahl für typische Strömungsbedingungen beim Ionenaustausch Na^+/H^+ in Abhängigkeit von der Gesamtionenkonzentration

Danach liegt im Reinstwasserbereich ($c_{\text{ges}} < 10^{-3} \text{ mol/l}$) in jedem Fall Filmkinetik vor. In den folgenden beiden Abschnitten wird zur genaueren Untersuchung der Austauschvorgänge bei Gel- bzw. Filmkinetik jeweils ein Mehrionenmodell entwickelt.

Gelkinetik

Die Bilanzierung der Ionenflüsse an einem infinitesimalen Kugelschalenelement eines Ionenaustauscherkorns führt in radialer Richtung für jede Ionensorte zu einer Differentialgleichung der Form

$$\frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \cdot J_{i,r}) \quad (2.30)$$

in Kugelkoordinaten. Diese Gleichung führt bei der zur numerischen Lösung notwendigen Diskretisierung zu einem unübersichtlichen Gleichungssystem. Darüber hinaus ist eine spezielle Betrachtung der Randbedingungen

$$\left. \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad \text{und} \quad \left. \frac{\partial \phi}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (2.31)$$

notwendig, da die Differentialgleichung für $r=0$ nicht definiert ist.

In diesem Fall ist die Verwendung finiter Volumen, d.h. direkte Bilanzierung an Kugelschalenelementen vorgegebener Größe, sinnvoller. Das Kernelement bei $r=0$ kann direkt gesondert bilanziert werden. Abb. 2.12 zeigt die hier verwendete Aufteilung in $N+1$ Elemente.

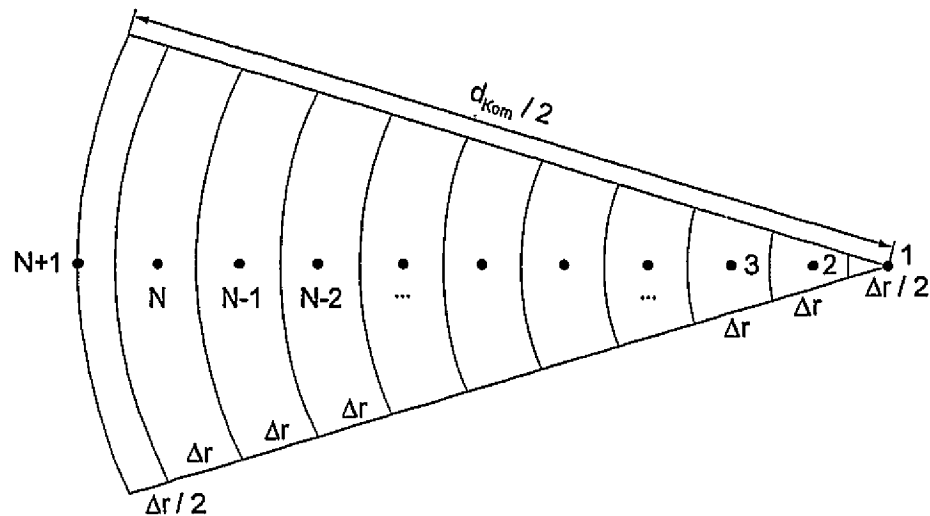


Abb. 2.12: Radiale Aufteilung des Harzkorns in Bilanzelemente

In Abb. 2.13 ist die Vorgehensweise bei der Bilanzierung an einem Kugelschalenelement und dem kugelförmigen Kernelement dargestellt. Die Änderung der Konzentration in einem Kugelschalenelement ist abhängig von den in radialer Richtung ein- und austretenden Ionenflüssen $J_{i,k,\text{ein}}$ und $J_{i,k,\text{aus}}$. Eine Ausnahme bildet das Kernelement, da es nur ein direkt benachbartes Bilanzelement besitzt. Die Randbedingungen für das Kernelement aus Gleichung 2.32 ergeben sich jedoch genau aufgrund dieser Tatsache direkt aus der Bilanzierung und müssen nicht auf mathematischem Umweg nachträglich eingebaut werden.

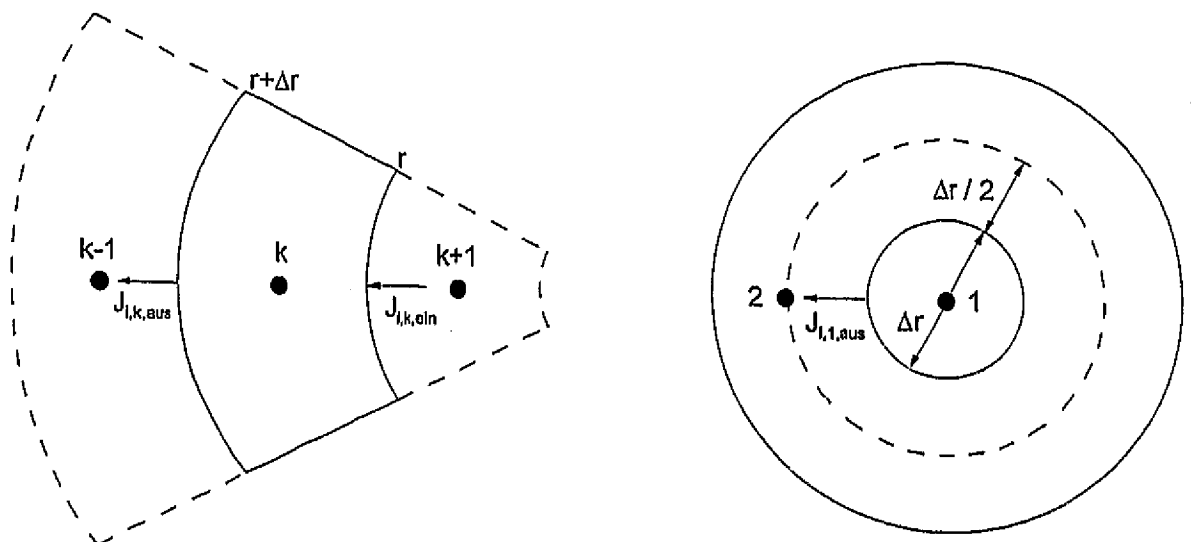


Abb. 2.13: Bilanzierung an einem Kugelschalenelement und dem Kernelement

Es ergibt sich somit ein System von $(N \times n_i)$ gewöhnlichen Differentialgleichungen:

$$\Delta V_1 \cdot \frac{\partial \bar{c}_{i,1}}{\partial t} = -A_{\Delta r/2} \cdot J_{i,1,aus} \quad (2.32)$$

$$\Delta V_k \cdot \frac{\partial \bar{c}_{i,k}}{\partial t} = A_r \cdot J_{i,k,ein} - A_{r+\Delta r} \cdot J_{i,k,aus} \quad , \quad k = 2..N \quad (2.33)$$

Die Volumina der Bilanzelemente berechnen sich zu

$$\Delta V_1 = \frac{4\pi}{3} \cdot \left(\frac{\Delta r}{2}\right)^3 = \frac{\pi}{6} \cdot \Delta r^3 \quad (2.34)$$

$$\Delta V_k = \frac{4\pi}{3} \cdot [(r + \Delta r)^3 - r^3] = 4\pi \cdot r^2 \cdot \Delta r \quad (2.35)$$

Die Oberflächen der einzelnen Bilanzelemente in radialer Richtung ergeben sich aus

$$A_{\Delta r/2} = 4\pi \cdot \left(\frac{\Delta r}{2}\right)^2 = \pi \cdot \Delta r^2 \quad (2.36)$$

$$A_r = \pi \cdot r^2 \quad , \quad A_{r+\Delta r} = 4\pi \cdot (r + \Delta r)^2 = 4\pi \cdot (r^2 + 2 \cdot r \cdot \Delta r) \quad (2.37)$$

Die Ionenflüsse werden aus der Nernst-Planck-Gleichung (Gl. 2.8) abgeleitet. Der Konzentrationsgradient und der Gradient des elektrischen Potentials im Harzkorn werden mit einer Taylor-Näherung ersten Grades beschrieben. Für den migrativen Anteil der Ionenflüsse wird das arithmetische Mittel als Konzentration auf der Grenze zwischen zwei Bilanzelementen angenommen.

$$J_{i,1,aus} = - \left(\bar{D}_i \cdot \frac{\bar{c}_{i,2} - \bar{c}_{i,1}}{\Delta r} - z_i \cdot \bar{u}_i \cdot \frac{\bar{c}_{i,2} + \bar{c}_{i,1}}{2} \cdot \frac{\phi_2 - \phi_1}{\Delta r} \right) \quad (2.38)$$

$$J_{i,k,ein} = - \left(\bar{D}_i \cdot \frac{\bar{c}_{i,k} - \bar{c}_{i,k-1}}{\Delta r} - z_i \cdot \bar{u}_i \cdot \frac{\bar{c}_{i,k} + \bar{c}_{i,k-1}}{2} \cdot \frac{\phi_k - \phi_{k-1}}{\Delta r} \right) \quad (2.39)$$

$$J_{i,k,aus} = - \left(\bar{D}_i \cdot \frac{\bar{c}_{i,k+1} - \bar{c}_{i,k}}{\Delta r} - z_i \cdot \bar{u}_i \cdot \frac{\bar{c}_{i,k+1} + \bar{c}_{i,k}}{2} \cdot \frac{\phi_{k+1} - \phi_k}{\Delta r} \right) \quad (2.40)$$

Das System von gewöhnlichen Differentialgleichungen lautet dann ausformuliert:

$$\frac{\partial \bar{c}_{i,1}}{\partial t} = \frac{3}{\Delta r^2} \cdot \left[2 \cdot \bar{D}_i \cdot (\bar{c}_{i,2} - \bar{c}_{i,1}) + z_i \cdot \bar{u}_i \cdot (\bar{c}_{i,2} + \bar{c}_{i,1}) \cdot (\phi_2 - \phi_1) \right] \quad (2.41)$$

$$\frac{\partial \bar{c}_{i,k}}{\partial t} = \frac{1}{2 \cdot \Delta r^2} \cdot \left[\left(1 + \frac{2 \cdot \Delta r}{r} \right) \cdot \left(2 \cdot \bar{D}_i \cdot (\bar{c}_{i,k+1} - \bar{c}_{i,k}) + z_i \cdot \bar{u}_i \cdot (\bar{c}_{i,k+1} + \bar{c}_{i,k}) \cdot (\phi_{k+1} - \phi_k) \right) - \left(2 \cdot \bar{D}_i \cdot (\bar{c}_{i,k} - \bar{c}_{i,k-1}) + z_i \cdot \bar{u}_i \cdot (\bar{c}_{i,k} + \bar{c}_{i,k-1}) \cdot (\phi_k - \phi_{k-1}) \right) \right] \quad (2.42)$$

mit $i=1..n_i$ und $k=2..N$.

Der Potentialgradient bzw. die Potentiale in den einzelnen Bilanzelementen ergeben sich aus der Bedingung, daß im Austauscherkorn kein Netto-Ionenfluß auftritt:

$$\sum_{i=1}^n (z_i \cdot J_i) = 0. \quad (2.43)$$

Setzt man $J_{i,k,aus}$ aus Gleichung 2.39 ein, so ergibt sich

$$2 \cdot \sum_{i=1}^n \left[\bar{D}_i \cdot z_i \cdot (\bar{c}_{i,k+1} - \bar{c}_{i,k}) \right] + (\phi_{k+1} - \phi_k) \cdot \sum_{i=1}^n \left[z_i^2 \cdot \bar{u}_i \cdot (\bar{c}_{i,k+1} + \bar{c}_{i,k}) \right] = 0 \quad (2.44)$$

und nach Umformung für das elektrische Potential im Element k:

$$\phi_k = \phi_{k+1} + \frac{2 \cdot \sum_{i=1}^n \left[\bar{D}_i \cdot z_i \cdot (\bar{c}_{i,k+1} - \bar{c}_{i,k}) \right]}{\sum_{i=1}^n \left[z_i^2 \cdot \bar{u}_i \cdot (\bar{c}_{i,k+1} + \bar{c}_{i,k}) \right]}. \quad (2.45)$$

Die Konzentration im Harzkorn an der Phasengrenze wird direkt durch das Verteilungsgleichgewicht in Abhängigkeit von der hohen Flüssigkeitskonzentration vorgegeben und bleibt während des gesamten Austauschvorgangs konstant (vgl. auch Abb. 2.10). Das elektrische Potential wird zum Zweck der Normierung an der Pha-

sengrenze zu Null gesetzt. Das ist zulässig, da für den Austauschvorgang nicht die absoluten Werte des elektrischen Potentials, sondern nur die Differenzen entscheidend sind. Es ergeben sich also die folgenden Randbedingungen:

$$\text{Randbedingungen: } \bar{c}_{i,N+1} = \text{const} \quad , \quad \phi_{N+1} = 0. \quad (2.46)$$

Die Randbedingung im Kern des Harzkorns ist bereits bei der Bilanzierung miteingeflossen und muß somit nicht weiter berücksichtigt werden.

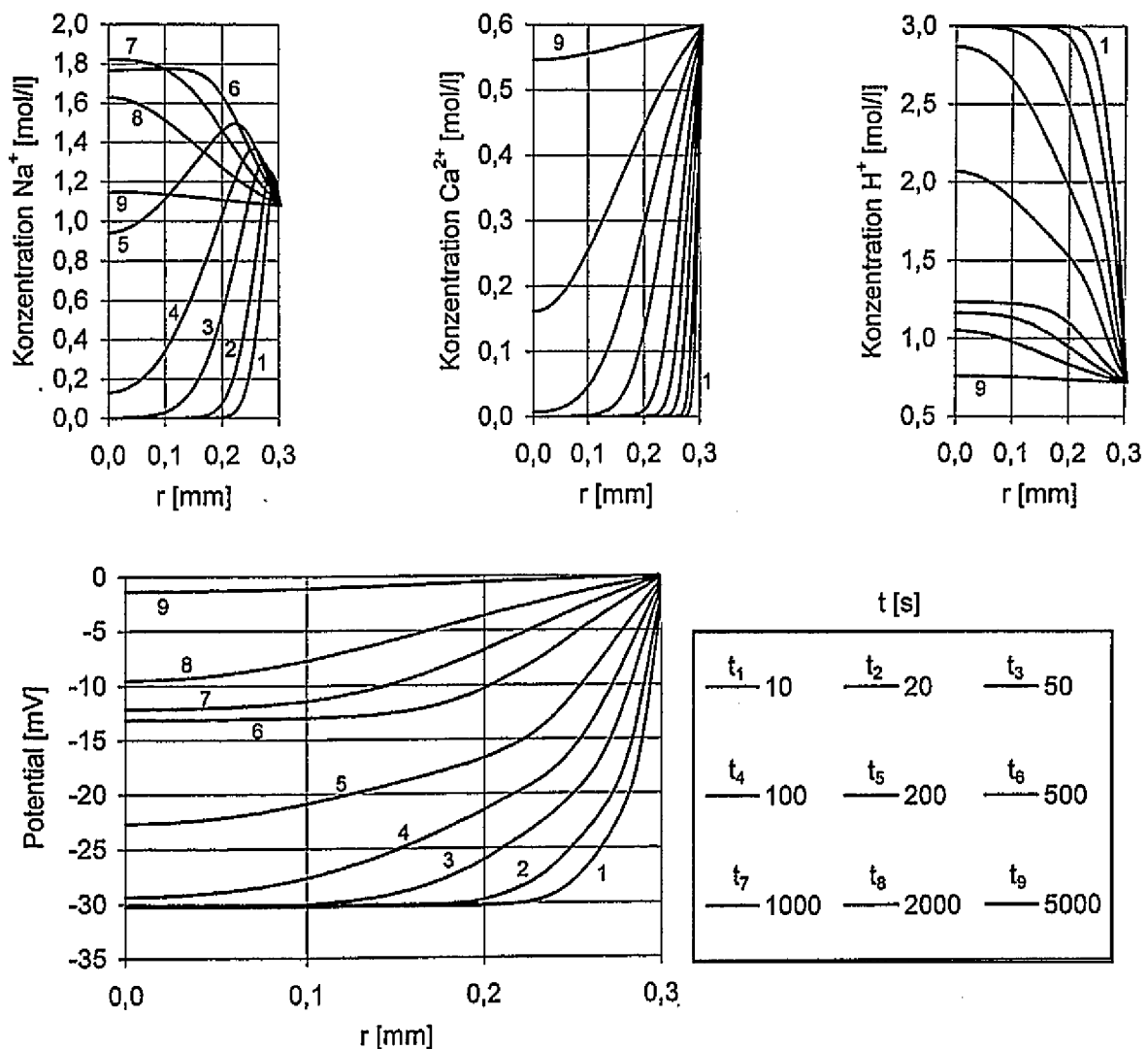


Abb. 2.14: Dynamische Konzentrations- und Potentialverläufe in einem Kationenaustauscherkorn (OC 1213) bei Gelkinetik

Zur Veranschaulichung der Vorgänge bei einem durch Gelkinetik bestimmten Ionenaustauschvorgang soll folgendes Experiment dienen:

Zum Zeitpunkt $t_0=0$ wird ein vollständig regeneriertes Kationenaustauscherkorn mit einer konzentrierten Elektrolytlösung in Kontakt gebracht. Als Gegenionen sind 0.1 mol/l Natrium, 0.05 mol/l Calcium und 0.1 mol/l Protonen (pH 1) in der Lösung ent-

halten (kompletter Datensatz für diese Simulation im Anhang A.1). Schon zu Beginn des Austauschvorgangs stellt sich aufgrund der hohen Konzentration in der Lösung an der Oberfläche des Austauscherkorns das Verteilungsgleichgewicht ein.

Abb. 2.14 zeigt den zeitlichen Verlauf der Beladung des Kationenaustauscherkorns für die einzelnen Gegenionen und das auftretende Potential.

Bereits nach wenigen Minuten sind ein Großteil der Protonen auf dem Harz durch Natriumionen verdrängt. Aufgrund der wesentlich geringeren Beweglichkeit, wandern die Calciumionen wesentlich langsamer in Richtung Kern des Harzkorns. Das führt dazu, daß die Natriumkonzentration im Harz zwischenzeitlich bis zu einem Maximum bei etwa $t_7 = 1000$ s sogar deutlich die Gleichgewichtsbeladung überschreitet. Erst im weiteren Verlauf werden im Kern des Harzkorns die Natriumionen durch Calciumionen ersetzt und nach etwa eineinhalb Stunden hat sich das Verteilungsgleichgewicht im ganzen Harzkorn eingestellt. Bei einem binären Austausch von Natriumionen und Protonen reicht ein Bruchteil dieser Zeit für die Einstellung des Verteilungsgleichgewichts aus.

Filmkinetik

Bei einem Ionenaustauschprozeß, der durch Filmkinetik bestimmt wird, sind die Flüssigkeitskonzentration und damit die Ionenflüsse oft so gering, daß der Beladungsvorgang mehrere Tage dauern kann. Wie oben gezeigt, verläuft der Konzentrationsausgleich im Harzkorn selbst unter ungünstigen Umständen wesentlich schneller ab, so daß in diesem Fall Konzentrationsunterschiede im Harz vernachlässigt werden können.

Für die Simulation der Filmkinetik wird der Flüssigkeitsfilm in N Abschnitte der Größe $\Delta\zeta = \delta_{\text{Film}} / N$ aufgeteilt.

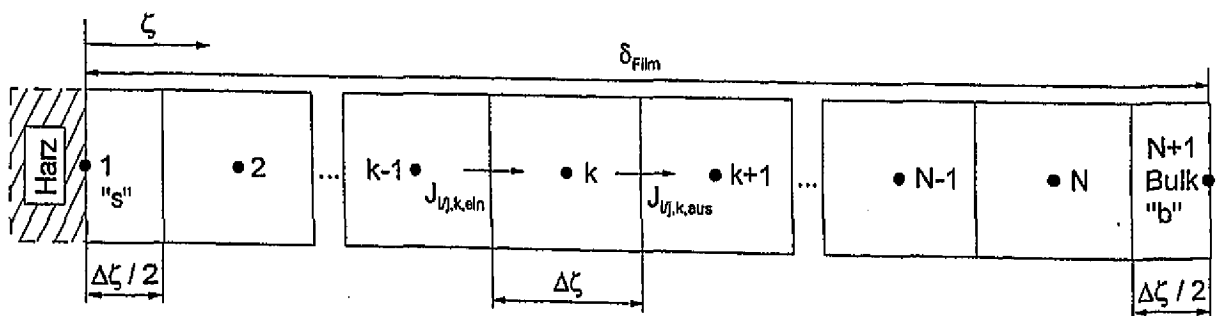


Abb. 2.15: Aufteilung und Bilanzierung innerhalb des Flüssigkeitsfilms

Auf die genaue Herleitung der Differentialgleichungen wird verzichtet, da sie in etwa der Herleitung bei Gelkinetik entspricht. Im Gegensatz zur Gelkinetik bewegen sich Coionen (Index j) mit im Flüssigkeitsfilm, auch wenn sie nicht ins Harz übertreten können. Darüber hinaus ist die Gesamtionenkonzentration im Film nicht einheitlich wie im Harz.

Für Gegenionen und Coionen ergibt sich in den Bilanzelementen $k = 2..N$ die folgende gewöhnliche Differentialgleichung:

$$\frac{\partial c_{IJ,k}}{\partial t} = \frac{1}{2 \cdot \Delta \zeta^2} \cdot \left[\left(2 \cdot D_{IJ} \cdot (c_{IJ,k+1} - c_{IJ,k}) + z_{IJ} \cdot u_{IJ} \cdot (c_{IJ,k+1} + c_{IJ,k}) \cdot (\phi_{k+1} - \phi_k) \right) - \left(2 \cdot D_{IJ} \cdot (c_{IJ,k} - c_{IJ,k-1}) + z_{IJ} \cdot u_{IJ} \cdot (c_{IJ,k} + c_{IJ,k-1}) \cdot (\phi_k - \phi_{k-1}) \right) \right] \quad (2.47)$$

Das erste Element direkt an der Harzoberfläche ($k=1$) muß gesondert bilanziert werden. Die Verhältnisse der Konzentrationen der Gegenionen an der Harzoberfläche werden durch das Verteilungsgleichgewicht bestimmt, ihre absoluten Werte können jedoch nur nach Kenntnis der Coionenkonzentrationen und der daraus folgenden Gesamtionenkonzentration an der Harzoberfläche bestimmt werden, da die in Richtung des Harzes das Bilanzelement verlassenden Gegenionenflüsse nicht direkt bestimmbar sind. Für die Coionen ergibt sich unter Berücksichtigung des Coionenausschlusses:

$$\frac{\partial c_{I,1}}{\partial t} = \frac{1}{2 \cdot \Delta \zeta^2} \cdot \left[2 \cdot D_I \cdot (c_{I,2} - c_{I,1}) + z_I \cdot u_I \cdot (c_{I,2} + c_{I,1}) \cdot (\phi_2 - \phi_1) \right]. \quad (2.48)$$

Zur Bestimmung des Potentialgradienten wird wieder das Verbot eines Nettostromflusses herangezogen. In diesem Fall müssen allerdings die Coionen miteinbezogen werden:

$$\sum_{i=1}^{n_i} (z_i \cdot J_i) + \sum_{j=1}^{n_j} (z_j \cdot J_j) = 0. \quad (2.49)$$

Nach Einsetzen und Umformen ergibt sich für das Potential im Element k

$$\phi_k = \phi_{k+1} + 2 \cdot \frac{\sum_{i=1}^{n_i} [D_i \cdot z_i \cdot (c_{i,k+1} - c_{i,k})] + \sum_{j=1}^{n_j} [D_j \cdot z_j \cdot (c_{j,k+1} - c_{j,k})]}{\sum_{i=1}^{n_i} [z_i^2 \cdot u_i \cdot (c_{i,k+1} + c_{i,k})] + \sum_{j=1}^{n_j} [z_j^2 \cdot u_j \cdot (c_{j,k+1} + c_{j,k})]}. \quad (2.50)$$

Als Randbedingungen werden die jeweils berechneten Harzkonzentrationen der Gegenionen sowie die Bulkonzentrationen der Gegen- und Coionen angegeben. Darüber hinaus wird das Potential an der Bulkseite des Flüssigkeitsfilms zu Null gesetzt. Für die folgende Simulation lauten die

$$\begin{aligned} \text{Anfangsbedingungen:} \quad & \bar{c}_{H^+}^0 = \bar{X}, \quad \bar{c}_{Na^+}^0 = 0, \quad \bar{c}_{Ca^{2+}}^0 = 0, \\ \text{Randbedingungen:} \quad & c_{H^+}^b = 10^{-7} \text{ mol/l}, \quad c_{Na^+}^b = 10^{-4} \text{ mol/l}, \\ & c_{Ca^{2+}}^b = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}, \quad c_{Cl^-}^b = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}, \\ & c_{OH^-}^b = 10^{-7} \text{ mol/l}, \quad \phi_{N+1} = 0 \end{aligned} \quad (2.51)$$

Entsprechend dem Versuch für die Gelkinetik wird ein vollständig regeneriertes Kationenaustauscherkorn betrachtet, daß zum Zeitpunkt $t_0 = 0$ mit einer stark verdünnten neutralen Elektrolytlösung in Kontakt gebracht wird (kompletter Datensatz für diese Simulation im Anhang A.2).

In Abb. 2.16 sind die dynamischen Verläufe der Konzentrationen der Gegen- und Coionen sowie des Potentials dargestellt. Die größten Konzentrationsgradienten treten zu Beginn des Austauschvorgangs auf, da die Konzentrationen der Gegenionen an der Harzoberfläche dann noch Null betragen. Hier lassen sich die auftretenden Effekte am besten beobachten.

Wie der Vergleich der Zeiten t_5 und t_6 zeigt, ist die dynamische Entwicklung der Konzentrationsverläufe nach etwa 5 Sekunden bereits fast vollständig abgeschlossen. Die anfänglich stark nicht-linearen Profile sind zu diesem Zeitpunkt annähernd linear.

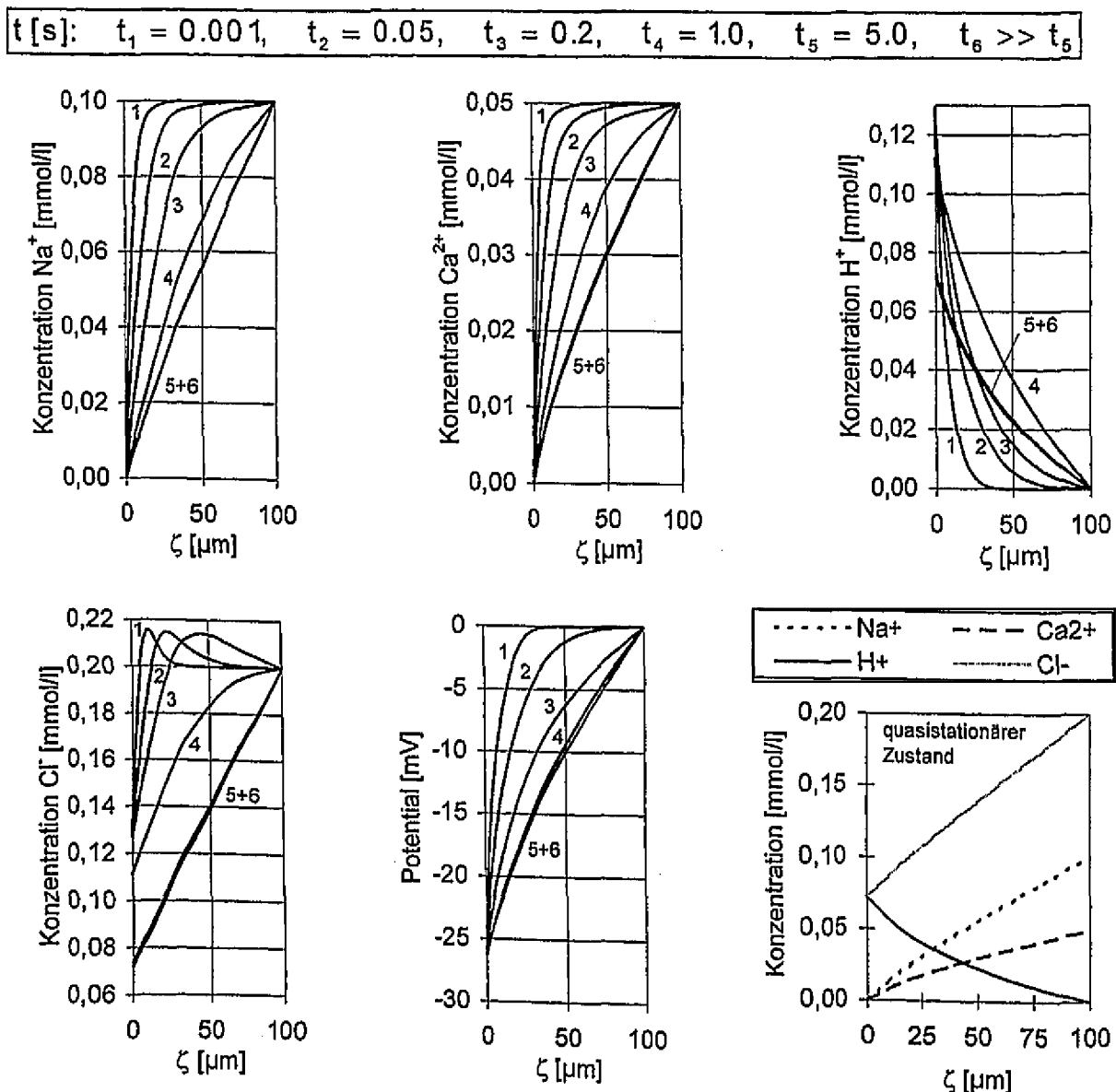


Abb. 2.16: Dynamische Konzentrations- und Potentialverläufe im Flüssigkeitsfilm um ein Kationenaustauscherkorn bei Filmkinetik

Die Gesamtionenkonzentration - entspricht der Cl^- -Konzentration - nimmt von der Phasengrenze zum Harzkorn hin stark ab. Physikalische Modelle, die aufgrund der einfacheren mathematischen Handhabung von einer konstanten Gesamtkonzentration im Flüssigkeitsfilm ausgehen, sind also ungenau und resultieren in zu klein berechneten Ionenaustauschflüssen [36].

Zwei wichtige Punkte sind im Hinblick auf das in Kapitel 4 verwendete Modell zur Simulation der gesamten Reinstwasserzelle festzuhalten:

1. Die Annahme der Linearität von Konzentrations- und Potentialprofilen im Flüssigkeitsfilm ist auch beim Mehrionenaustausch berechtigt. Die max. Abweichung bei der Berechnung der Ionenaustauschflüsse beträgt 3% bei den zweiwertigen Ionen und ist somit zu vernachlässigen.
2. Die Einstellung der Konzentrationsprofile im Flüssigkeitsfilm erfolgt in Abhängigkeit von den Konzentrationen im Bulk und an der Harzoberfläche innerhalb weniger Sekunden. Hingegen ändern sich die Flüssigkeitskonzentrationen selbst und die damit verbundenen Ionenflüsse im Vergleich nur sehr langsam. Die Annahme quasistationärer Ionenaustauschflüsse führt folglich zu keinem meßbaren Fehler.

2.2.5 Ionenaustauscherleitfähigkeit

Stellt man sich die Zwischenräume der Polymermatrix eines Ionenaustauscherharzes als ein mit Wasser gefülltes Porensystem vor, so läßt sich die Leitfähigkeit eines Harzes ähnlich wie die eines konzentrierten Elektrolyten darstellen.

$$\bar{\kappa} = F \cdot \sum_{i=1}^n (z_i \cdot \bar{u}_i \cdot \bar{c}_i) \quad (2.52)$$

Boyd und Soldano [37], Graham und Dranoff [38,39], Timmermann [40], Fernandez-Prini [41], Fernandez [42], Wesselingh [43] und Pinto [44] berichten über experimentelle Methoden zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in der Harzphase. Im Gegensatz dazu gibt es zur Leitfähigkeit bzw. Beweglichkeit von Ionen in Ionenaustauscherharzen kaum experimentelle Daten in der Literatur.

Mit der in Kapitel 3.1 beschriebenen Apparatur wurden die in Abb. 2.17 und 2.18 dargestellten Beweglichkeiten gemessen. Aus diesen Werten wurden mit Hilfe der Stokes-Einstein-Beziehung (Gl. 2.5) auch die für die Simulation der Gelkinetik benötigten Diffusionskoeffizienten in den Harzen berechnet.

Die Beweglichkeit der Ionen im Austauscherharz liegen im Durchschnitt mehr als eine Größenordnung niedriger als in einer ideal verdünnten Elektrolytlösung. Gründe hierfür sind die Reibung der Ionen untereinander und mit der Polymermatrix. Die Tunneleffekte bei der Stromleitung durch H^+ - und OH^- -Ionen lassen sich auch hier feststellen, im Falle der Protonen sogar stärker als in freier Lösung. Die Beweglichkeit sinkt ähnlich wie in freier Lösung mit größerer Hydrathülle und Wertigkeit der Ionen.

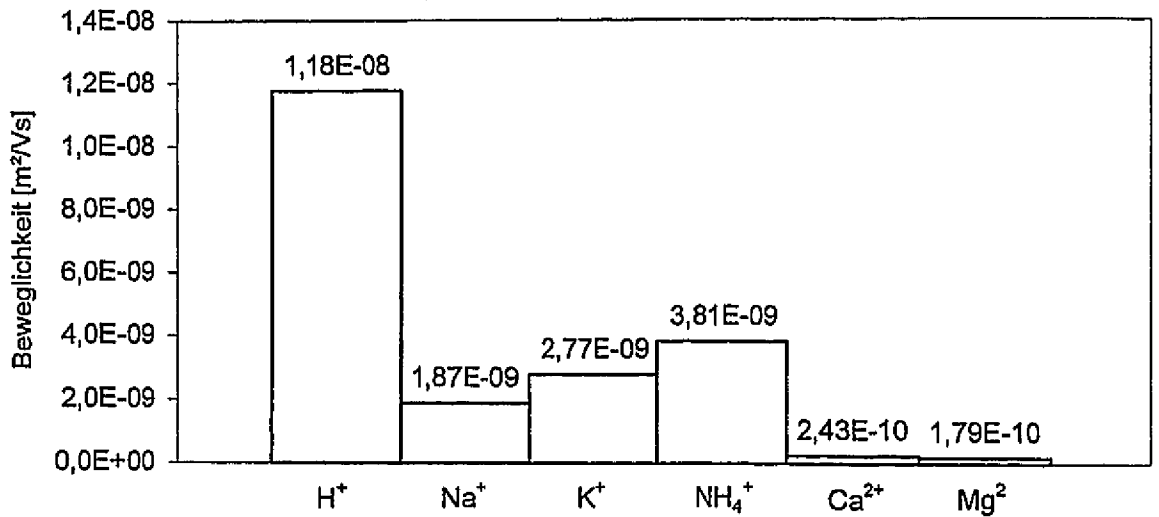


Abb. 2.17: Beweglichkeiten im Kationenaustauscherharz Lewatit® OC 1213

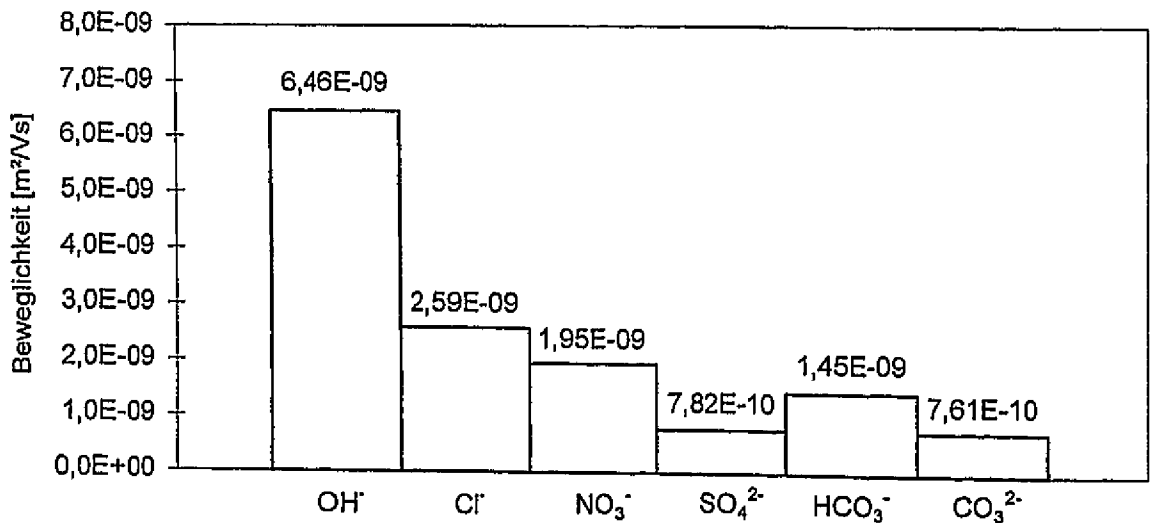


Abb. 2.18: Beweglichkeiten im Anionenaustauscherharz Lewatit® OC 1243

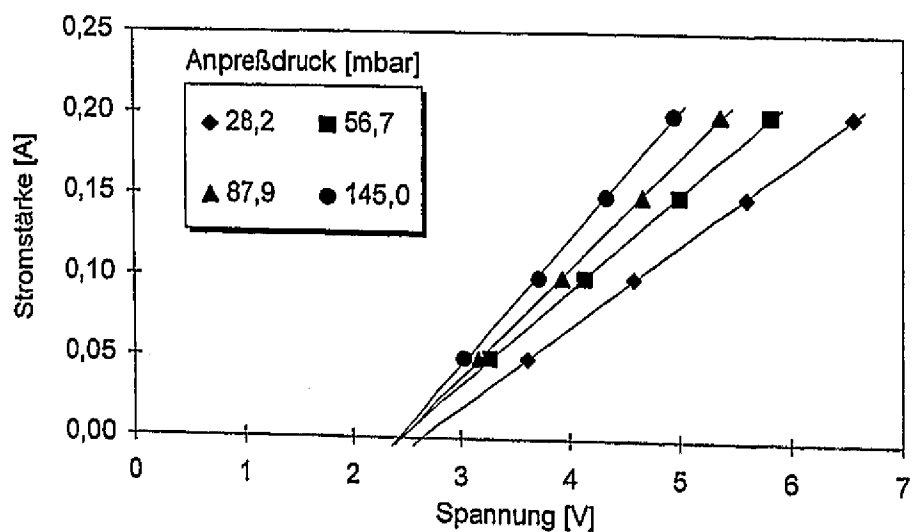


Abb. 2.19: Strom-Spannungs-Kennlinie eines stark sauren Kationenaustauscherharzes in regenerierter (H^+ -) Form (Lewatit® OC 1213)

Abb. 2.19 zeigt die Strom-Spannungskurven eines Kationenaustauscherharzes in H^+ -Beladung bei verschiedenen Anpreßdrücken. Es handelt sich ausschließlich um Geraden, so daß im vorliegenden Meßbereich von der Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes ausgegangen werden kann. Die Steigung der Geraden entspricht abgesehen von einem Geometriefaktor der Leitfähigkeit des Harzes (vgl. Gl. 3.2). Im Schnittpunkt der Geraden mit der x-Achse kann die Summe der Elektrodenspannungen von Kathode und Anode abgelesen werden, im vorliegenden Fall etwa 2.5 V.

Zur Verdeutlichung des großen Einflusses des Anpreßdrucks ist in Abb. 2.20 die Beweglichkeit der Hydroxylionen in einem Anionenaustauscherharz in Abhängigkeit vom Anpreßdruck aufgetragen. Die Abhängigkeit wird gut durch einen experimentellen Zusammenhang

$$\bar{u}_i = \bar{u}_{i,\infty} \cdot \left(1 - k \cdot e^{-\frac{p_{\text{Anpreß}}}{p_0}} \right) \quad (2.53)$$

beschrieben, mit $\bar{u}_{i,\infty}$ als Beweglichkeit eines Ions im Austauscher bei idealem Kontakt (unendlichem Anpreßdruck).

Aus Abb. 2.20 läßt sich erkennen, daß die Leitfähigkeit der Harzbetten ab einem gewissen Anpreßdruck kaum noch steigt. In Tab. 2.4 sind die Parameter für einige Ionen zusammengefaßt.

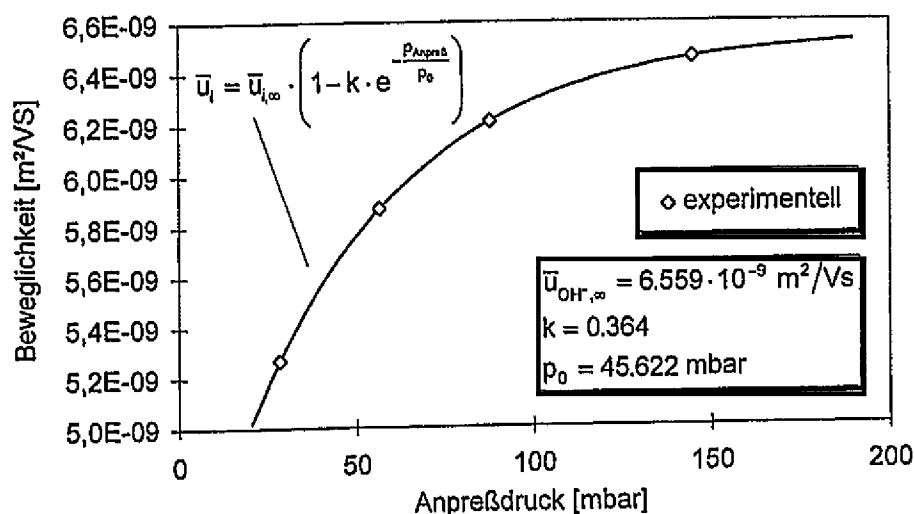


Abb. 2.20: Beweglichkeit der Hydroxylionen in einem stark basischen Anionenaustauscherharz in Abhängigkeit vom Anpreßdruck (Lewatit® OC 1243)

In den Reinstwasserzellen kann ein hoher Anpreßdruck beim Einfüllen der Harze in die Kammern erreicht werden. Wesentlich effektiver jedoch ist es, die natürliche Quellung der Harze von bis zu 20% ihres Volumens auszunutzen. Füllt man die Harze in beladener (Na^+ - bzw. Cl^- -Form) ein, so quellen sie im Verlauf der elektrochemischen Regeneration und der Anpreßdruck baut sich kontinuierlich auf. Diese Methode hat mehrere Vorteile. Zum einen sind die erreichbaren Anpreßdrücke wesentlich

größer, als die bei der Einfüllung erreichbaren. Zum anderen werden Harze und vor allem auch die Membranen durch die langsame Quellung im Verlauf der Regeneration bis hin zum stationären Zustand geschont, eine gleichmäßige Druckverteilung baut sich auf.

Bei zu hohen Anpreßdrücken kann es zu Rissen in der Harzmatrix oder zur irreversiblen Komprimierung der Membranen kommen. Darüber hinaus steigt der Druckverlust in der Strömung bei zunehmender Kompaktierung der Harzschüttung an, so daß hier ein Optimum zwischen Energieeinsparung aufgrund geringerer Zellspannung und Pumpenleistung gefunden werden muß.

Kation	$u_{i,\infty}$ [m ² /Vs]	k [-]	p_0 [mbar]	Anion	$u_{i,\infty}$ [m ² /Vs]	k [-]	p_0 [mbar]
Proton	$1.193 \cdot 10^{-8}$	0.545	77.904	Hydroxylion	$6.559 \cdot 10^{-9}$	0.364	45.622
Natrium	$2.340 \cdot 10^{-9}$	0.532	148.89	Chlorid	$3.052 \cdot 10^{-9}$	0.731	91.399
Calcium	$4.292 \cdot 10^{-10}$	0.636	379.218	Sulfat	$9.622 \cdot 10^{-10}$	0.562	131.696

Tab. 2.4: Parameter zur Berechnung der Leitfähigkeit in den Ionenaustauscherharzen OC 1213/43 in Abhängigkeit vom Anpreßdruck

3 Experimenteller Aufbau

3.1 Leitfähigkeitsmessungen im Ionenaustauscherharz

Zur Messung der Leitfähigkeit der Ionenaustauscherharze werden diese zunächst in unterschiedliche Beladungszustände überführt. Dazu werden Harzproben von 25 ml im regenerierten Zustand in einer Ionenaustauschersäule solange mit konzentrierten Lösungen gespült bis sich der pH-Wert im Abfluß nicht mehr ändert.

Kation	Lösung	Anion	Lösung
Protonen	5% Salzsäure	Hydroxylionen	5% Natronlauge
Natrium	5% Natronlauge	Chlorid	5% Salzsäure
Kalium	5% Kalilauge	Nitrat	5% Salpetersäure
Ammonium	5% Ammoniak	Sulfat	5% Schwefelsäure
Calcium	3% Calciumchlorid	Bicarbonat	5% Kaliumhydrogencarbonat
Magnesium	3% Magnesiumchlorid	Carbonat	5% Kaliumcarbonat

Tab. 3.1: Spüllösungen zur Beladung der Ionenaustauscherharze

Die beladenen Ionenaustauscherharze werden wie in Abbildung 3.1 dargestellt in ein zylindrische Meßröhre aus Polyacrylharz ($A_Q=125 \text{ mm}^2$) bis zu einer Höhe von 20mm eingefüllt. Am Boden des Meßzylinders befindet sich die Anode. Die Harzschüttung wird mit Hilfe eines eingepaßten Stößels gleicher Grundfläche, an dessen unterem Ende die Kathode angebracht ist, dicht gepackt, aber noch nicht gepreßt. Kathode und Anode bestehen aus feinen Platinnetzen. Der Druck auf die Schüttung wird von aufgesetzten Gewichten erzeugt.

$$p_{\text{Anpreß}} = \frac{m \cdot g}{A_Q} \quad (3.1)$$

Die Schüttung wird vor und während der Messung mit deionisiertem Wasser gespült, um zu gewährleisten, daß die Hohlräume zwischen den Harzen frei von Lösungsresten sind, die die Messung beeinträchtigen können. Bei vorgegebenen Stromstärken bzw. -dichten werden die Spannungsdifferenzen über die Harzschüttung gemessen. Die Leitfähigkeit des Harzes berechnet sich daraus gemäß

$$\bar{\kappa}_1 = \frac{I}{\Delta U} \cdot \frac{h}{A_Q \cdot (1 - \varepsilon)} \quad (3.2)$$

Die Beweglichkeiten der einzelnen Ionen im Harz werden nach Gl. 3.3 berechnet.

$$\bar{u}_i = \frac{\bar{\kappa}_i}{F \cdot z_i^2 \cdot c_i} = \frac{\bar{\kappa}_i}{F \cdot z_i \cdot \bar{X}} \quad (3.3)$$

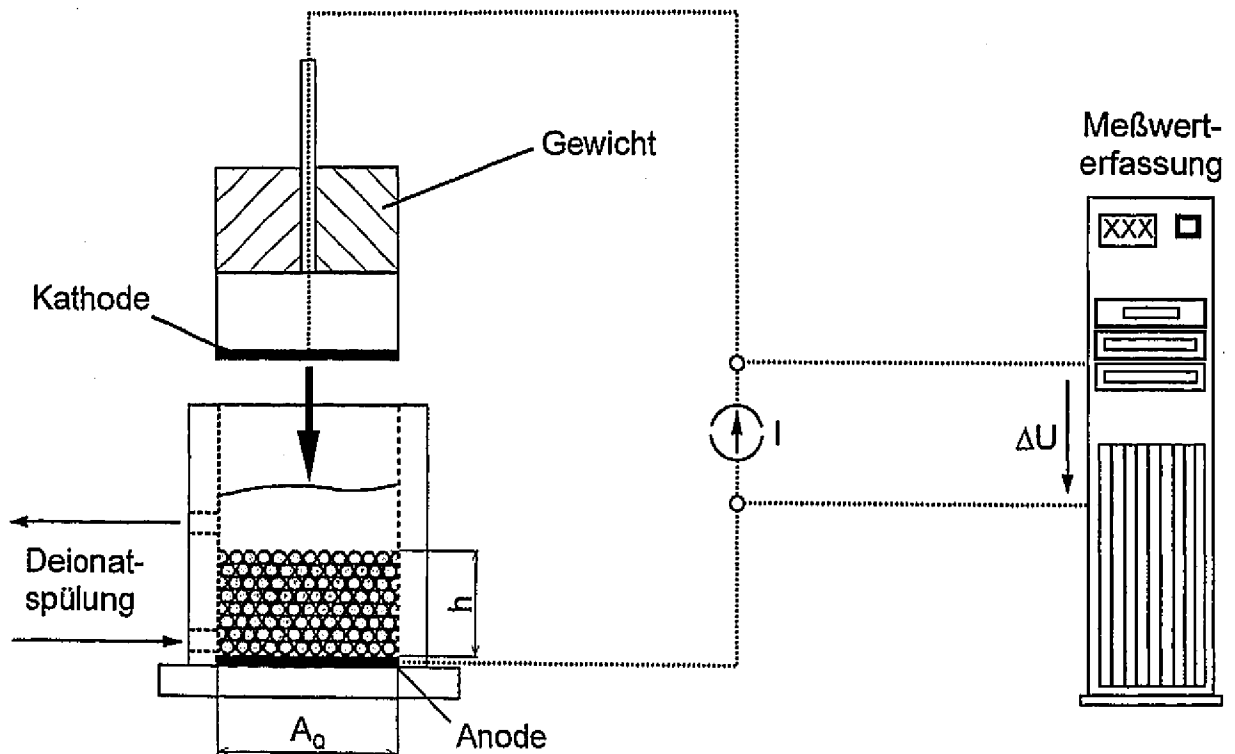


Abb. 3.1: Aufbau zur Messung der Ionenaustauscherleitfähigkeiten

3.2 3-Kammer-Testzelle

Zur detaillierten Untersuchung der Stofftransportprozesse wurde eine 3-Kammer-Testzelle verwendet. Abb. 3.2 zeigt den Aufbau und die wichtigsten Meßparameter dieser Testzelle mit jeweils einer Kationen- und Anionenaustauscherkammer sowie einer Konzentratkammer. Die Zellrahmen bestehen aus Polyacrylharz, die Verrohrung aus PTFE. Die Anode ist aus platinierter Titan gefertigt. Die Kathode besteht aus Edelstahl und ist 10-fach geteilt, so daß das Stromdichteprofil über die gesamte Verfahrenslänge mit hoher Auflösung gemessen werden kann.

Die Kationenaustauscherkammer ist mit einem stark sauren Kationenaustauscherharz (Lewatit® OC1213) gefüllt, die Anionenaustauscherkammer mit einem stark basischen Anionenaustauscherharz (Lewatit® OC1243). Die Länge der Zelle beträgt 20 cm, die Breite 7.5 cm. Die Dicke der einzelnen Kammern kann durch Einfügen unterschiedlicher Zellrahmen zwischen 1.5 und 3 cm variiert werden. Zwischen der Kationenaustauscherkammer und der Solekammer befindet sich eine Kationenaustauschermembran (KM) Ionac MC3470®, entsprechend zwischen Anionenaustauscherkammer und Solekammer eine Anionenaustauschermembran (AM) Ionac MA3475®.

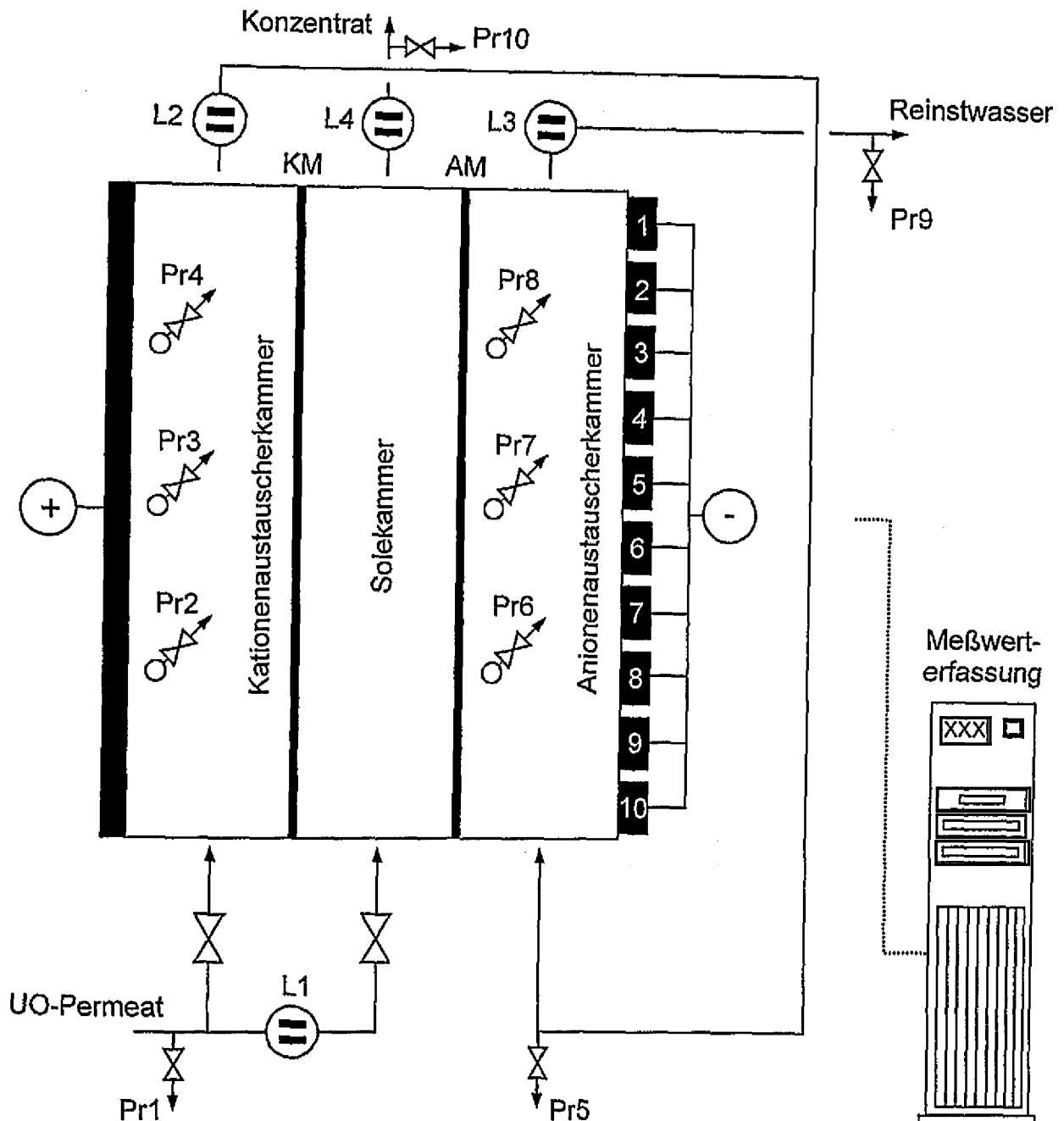


Abb. 3.2: Aufbau der Drei-Kammer-Testzelle

Das Feed (UO-Permeat) durchströmt zunächst die Kationenaustauscherkammer und dann im Gleichstrom dazu die Anionenaustauscherkammer. Ein Teil des Feeds (ca. 10 %) wird vorher zur Durchströmung der Solekammer abgetrennt.

Die Leitfähigkeit des Produktstroms wird am Eingang der Zelle (L1), nach der Kationenaustauscherkammer (L2) und nach der Anionenaustauscherkammer (L3) gemessen. Zusätzlich befindet sich ein Leitfähigkeitsmeßgerät am Ausgang der Solekammer (L4).

Die Konzentrationen in der Kationenaustauscherkammer können an den Probenahmestellen Pr1-5, die Konzentrationen in der Anionenaustauscherkammer an den Probenahmestellen Pr5-9 gemessen werden. Für die Solekammer sind Probenahmestellen am Ein- und Ausgang vorgesehen. Die Reihenfolge der Probenahme im

Reinstwasserstrom erfolgt entgegengesetzt der Stromrichtung, d.h. beginnend bei Pr9, da auf diese Weise die „stromaufwärts“ liegenden Teile der Zelle am geringsten in ihrem Betrieb beeinflusst werden. Nach Öffnung des Ventils an einer Probenahmestelle ändern sich die Druckverhältnisse in der Zelle, so daß zunächst der Volumenstrom nachgeregt werden muß. Nach ausreichender Spülzeit (ca. 2 Minuten) kann die Probe gezogen werden. Um eine Beeinträchtigung des Prozesses durch die Probenahme zu verhindern, sollte der abgezweigte Strom weniger als 5 % des gesamten Reinstwasserstroms betragen. Nach dem Schließen der Probenahmestelle wird der Volumenstrom wieder nachgeregt. Die nächste Probenahme erfolgt, nachdem sich erneut ein stationärer Zustand eingestellt hat.

Die Meßwertaufnahme von Durchflüssen, Leitfähigkeiten, Zellstrom und -spannung sowie des Stromdichteprofiles erfolgt über einen IBM-kompatiblen PC mit Intel 133MHz Prozessor und einer Analog Devices RTI-815-32 Meßkarte.

3.3 Dauertestzelle

Zum Studium des Langzeitverhaltens der Reinstwasserzelle wurde die in Abb. 3.3 und 3.4 dargestellte Versuchsanordnung mit zwei symmetrisch aufgebauten Zellen mit jeweils 5 Kammern für über zwei Jahre ohne Unterbrechung betrieben.

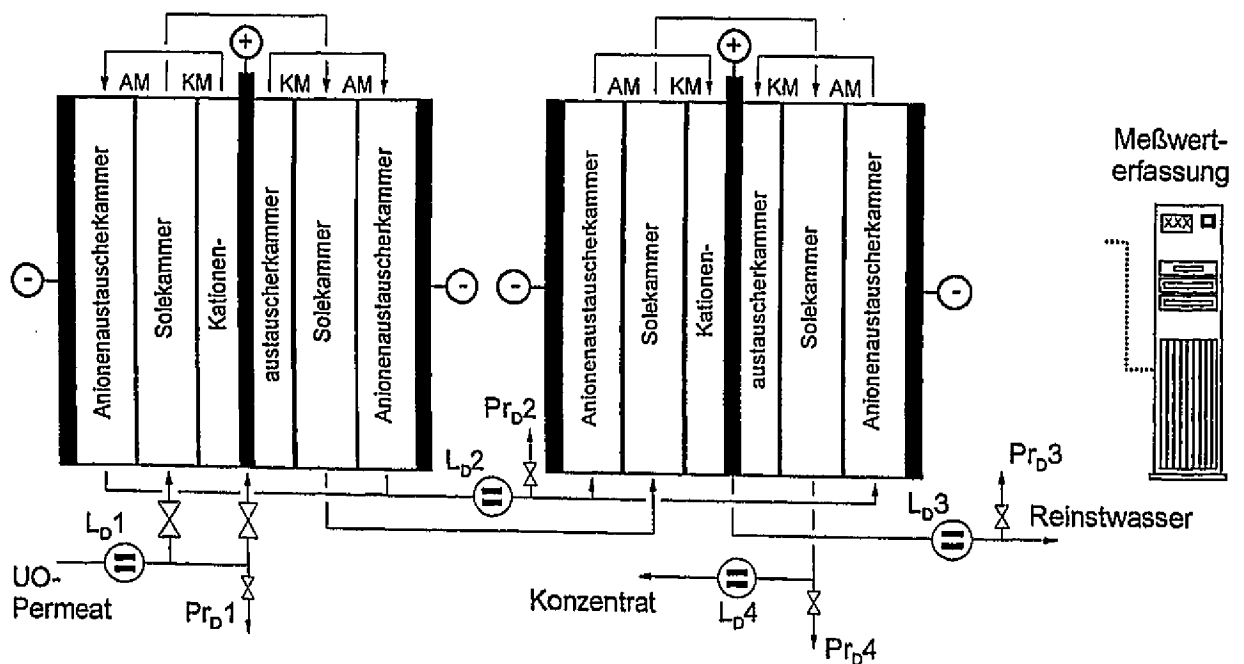


Abb. 3.3: Aufbau der Dauertestzelle

Jede der Zellen besitzt eine zentrale Kationenaustauscherkammer, in deren Mitte sich die Anode befindet. Außen befinden sich jeweils zwei Kathoden mit den angrenzenden Anionenaustauscherkammern, die parallel durchströmt werden. Zwischen den Anionenaustauscherkammern und der Kationenaustauscherkammer befindet sich jeweils eine Konzentratkammer. Die Kationenaustauscherkammern sind durch Kationenaustauschermembranen, die Anionenaustauscherkammern durch Anionenaustauschermembranen von den Solekammern getrennt.

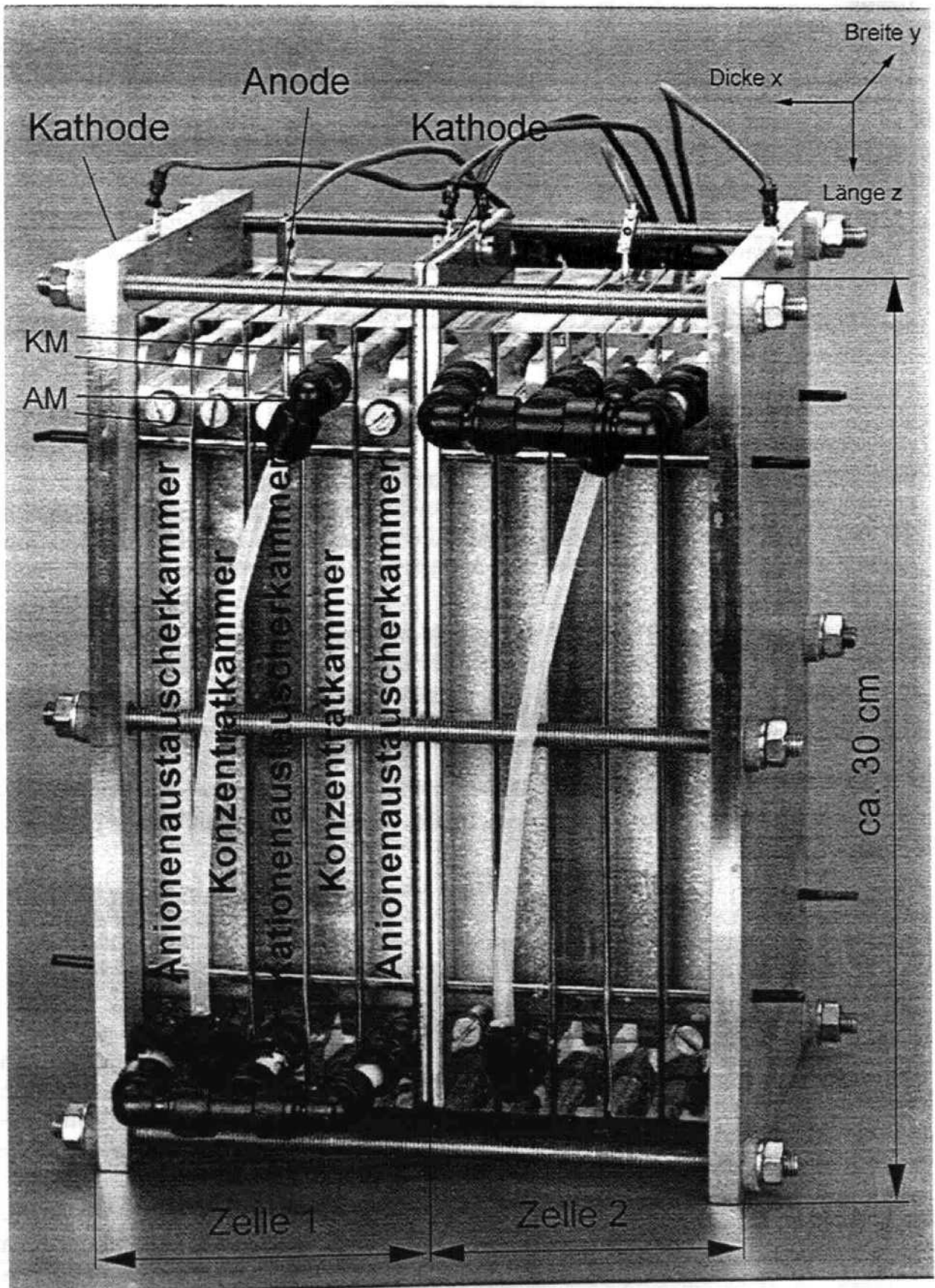


Abb. 3.4: Foto der Dauertestzelle

In Tab. 3.2 sind die technischen Spezifikationen der verwendeten Materialien festgehalten.

Anode	Platinisiertes Titan
Kathode	Edelstahl
Elektrodenfläche	150 cm ²
Kationenaustauschermembran	Ionac MC3470®
Anionenaustauschermembran	Ionac MA3475®
Membranfläche	150 cm ²
Kationenaustauscherharz	VP OC 1213 Lewatit®, Bayer
Anionenaustauscherharz	VP OC 1243 Lewatit®, Bayer
Gesamtvolumen Harz pro Zelle	750 cm ³

Tab. 3.2: Technische Daten der Dauertestzelle

Der Reinstwasserstrom wird in der ersten Zelle zunächst durch die Kationenaustauschkammer und dann durch die beiden Anionenaustauschkammern geführt. In der zweiten Zelle ist die Stromführung genau umgekehrt. Ein Teil des Umkehrosomosepermeats (ca. 10%) wird für die Sole abgezweigt und durchströmt die Konzentrationskammern.

Die Leitfähigkeit des Reinstwasserstroms wird ständig am Eingang, am Ausgang der ersten und am Ausgang der zweiten Zelle gemessen (L_D1-3). An diesen Stellen sind auch Probenahmestellen für genauere Wasseranalysen vorgesehen (Pr_D1-3). Am Ausgang der zweiten Zelle befindet sich zusätzlich eine Probenahmestelle für die Sole (Pr_D4). Dort wird auch die Leitfähigkeit der Sole gemessen (L_D4).

Die Meßwertaufnahme von Durchflüssen, Leitfähigkeiten, Strom- und Spannungsverläufen wurde mit einem Schreiber der Marke Yokogawa durchgeführt.

3.4 Reinstwasseranalytik

3.4.1 Probenahme

Eine entscheidende Vorbereitungsmaßnahme für das Erhalten von aussagekräftigen Analyseergebnissen ist eine sorgfältige Probenahme. Potentielle Verunreinigungen von außen können durch die Behältermaterialien, Laborapparate, chemischen Reagenzien und Lösungen oder sogar aus der Umgebungsluft (CO₂-Absorption) auftreten. Eine detaillierte Anleitung zur Probenahme wird in [45] gegeben.

Für die hochreinen Wasserproben wurden gereinigte Probeflaschen aus Fluorethylenpropylen (FEP) verwendet. Die Probenahme fand unter Begasung mit reinem Stickstoff statt, um die Aufnahme von Kohlendioxid aus der Umgebungsluft zu verhindern.

3.4.2 Ionenchromatographie

Mit Hilfe der Ionenchromatographie wurden im Rahmen dieser Arbeit Bestimmungen der Konzentrationen von Chlorid, Nitrat, Sulfat, Natrium, Ammonium, Kalium, Magnesium und Calcium vorgenommen [46,47,48].

Das Fließschema der modifizierten Dionex 12 Ionenchromatographie ist in Abb. 3.5 dargestellt. Sie besteht aus zwei getrennten, von der Funktion her sich entsprechenden Säulenordnungen für Kationen und Anionen. Der Ablauf wird beispielhaft für Anionen erklärt, gilt aber genauso für die Kationen.

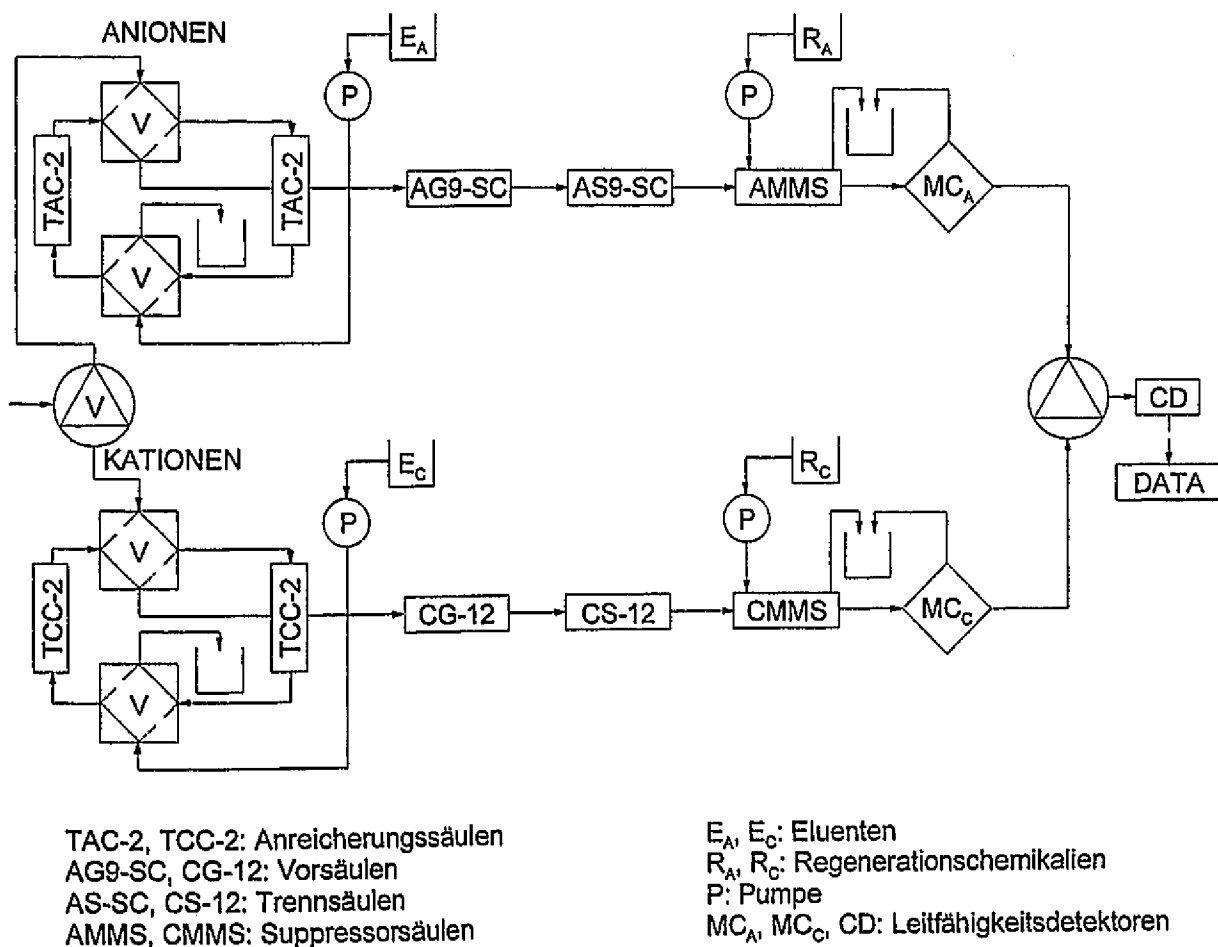


Abb. 3.5: Fließbild der Ionenchromatographie

Zunächst wird die Probe in einen Kreislauf mit zwei Konzentrationssäulen TAC-2 geführt. Die Zeit für die Aufkonzentrierung richtet sich nach der Reinheit der Probe (max. 30 Minuten). Die Säulen werden anschließend mit einem Eluent aus 2 mmol/l Natriumcarbonat und 0.75 mmol/l Natriumhydrogencarbonat (Kationen: 20 mmol/l Methansulphonsäure) gespült. Das Eluent wird dann durch die Vorsäule AG9-SC und die eigentliche Trennsäule AS9-SC gespült. Die Trennsäule besteht aus hochselektiven Ionenaustauschern. Die Verweilzeiten der einzelnen Ionen in der Trennsäule sind unterschiedlich, so daß auf diese Weise das typische Chromatogramm entsteht. In der anschließenden Suppressorsäule AMMS werden die Anionen durch Hydroxylionen (Kationen: Protonen) ersetzt, weil diese eine höhere Leitfähigkeit besitzen. In dem darauffolgenden Leitfähigkeitsdetektor MC_A kann so eine höhere

Auflösung gemessen werden. Mit einer speziellen Trennsäule kann auch der Gesamtcarbonatgehalt einer Probe bestimmt werden.

Ein typisches Ionenchromatogramm für die in einer Reinstwasserprobe enthaltenen Kationen ist in Abb. 3.6 dargestellt. Es zeigt die von der Trennsäule abgegebenen Mengen der unterschiedlichen Ionen in Abhängigkeit von der Zeit. Dabei wird die starke Selektivität der Ionenaustauscher in der Trennsäule ausgenutzt. Die sogenannte Retentionszeit bezeichnet den Zeitpunkt der höchsten abgegebenen Konzentration (Peak) eines bestimmten Ions. Durch Integration der Flächen unter den Peaks und Vergleich mit einer Standardlösung werden die Konzentration der Ionen bestimmt.

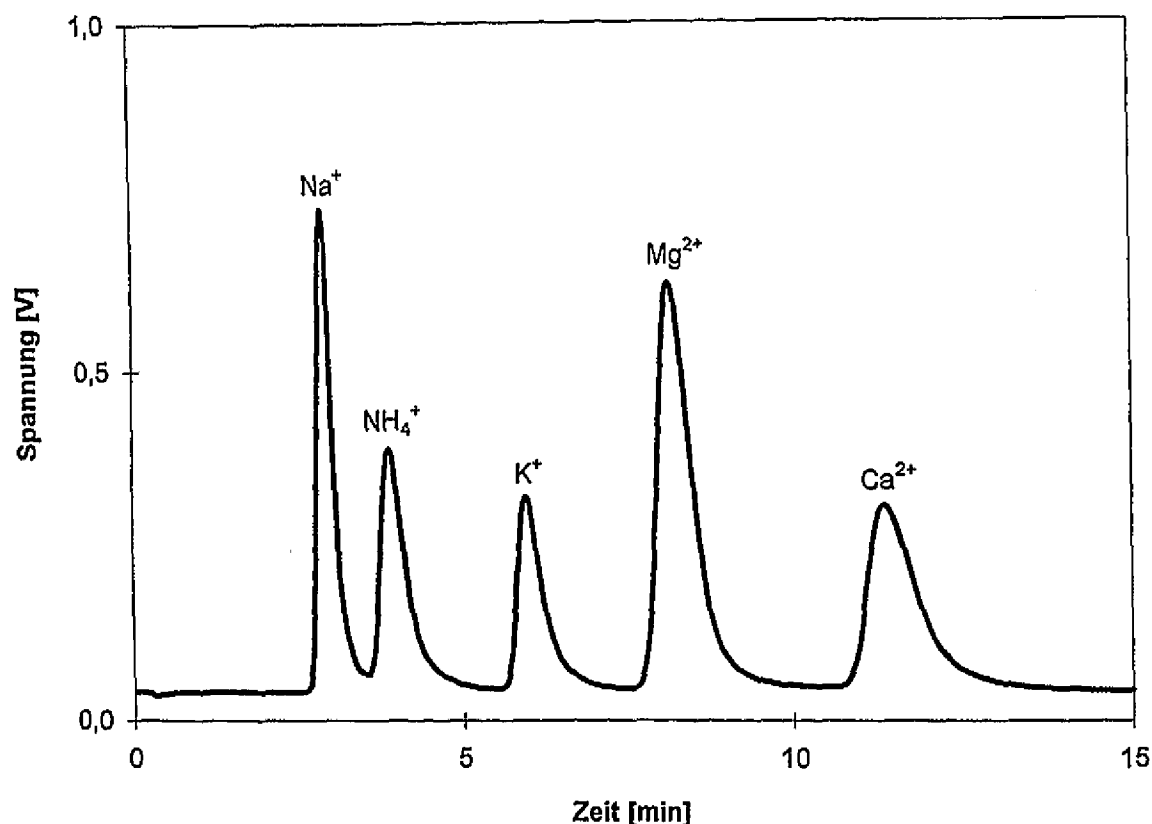


Abb. 3.6: Ionenchromatogramm (Kationen)

Die Nachweisgrenzen der Ionenchromatographie sind in Tab. 3.3 aufgelistet.

Kation	Nachweisgrenze [ng/l]	Anion	Nachweisgrenze [ng/l]
Na^+	5	Cl^-	5
NH_4^+	10	NO_3^-	5
K^+	20	SO_4^{2-}	10
Mg^{2+}	10		
Ca^{2+}	15		

Tab. 3.3: Nachweisgrenzen der Dionex-Ionenchromatographie

3.4.3 Kolorimetrie

Die Bestimmung des Silikatgehalts wurde kolorimetrisch mit dem Spectroquant® Silicium 14794 der Firma Merck durchgeführt. Das Verfahren beruht auf einem von Jolles und Neurath [49] eingeführten und durch Isaacs [50] erweiterten Standardverfahren.

Die Wasserproben werden zunächst in einem dreistufigen Verfahren für die eigentliche photometrische Messung vorbereitet:

1. Wasserlösliches Silizium reagiert mit schwefelsaurer Ammoniumheptamolybdatlösung zu gelber β -Silicomolybdänsäure (drei Minuten Wartezeit).
2. Eine potentiell vorliegende, analoge Phosphorverbindung wird durch Weinsäure selektiv zerstört.
3. Teilreduktion des Molybdats mit einem Photo-Rex® / Bisulfit - Gemisch führt zur Umwandlung in β -Silicomolybdänblau.

Nach etwa fünf Minuten ist das Gemisch zeitstabil. Die Messung wird in 50 x 10 mm² Küvetten bei einer Wellenlänge von 820 nm vorgenommen. Der Meßbereich liegt zwischen 0.003 - 8 ppm [51].

3.4.4 TOC

Zur Messung des TOC-Gehalts der Reinstwasserproben wurde ein Anatel A-1000 Analysesystem verwendet [52]. Es mißt die Leitfähigkeit einer Probe vor und nach einer UV-Oxidation. Die Änderung der Leitfähigkeit steht in direktem Zusammenhang mit der Menge der organischen Stoffe und ihrer Oxidation zu CO₂. Die Messung erfolgt online. Der mögliche Meßbereich dieses Geräts beträgt 0.05 - 9999 ppb TOC.

3.4.5 Keimgehalt

Proben zur Bestimmung des Keimgehalts wurden während des Dauerversuchs regelmäßig vor und hinter der Reinstwasserzelle entnommen. Diese wurden auf dem Nährboden R2A zwei bzw. sieben Tage bebrütet.

4 Physikalisch-chemisches und numerisches Modell der Reinstwasserzelle

Zur Modellierung der komplexen Stoffaustauschprozesse beim Ionenaustausch existieren eine Vielzahl von Veröffentlichungen für die unterschiedlichen Anwendungsgebiete.

Modelle zur Berechnung des Multikomponenten-Ionenaustauschs von konzentrierten Salzlösungen wurden von Barba [53], Dolgonosov [54], Kraaijeveld und Wesselingh [55], Franzreb [56] und Smith [57] entwickelt.

Von Haub und Foutch wurde ein Modell zum Ionenaustausch von verdünnten Lösungen mit jeweils einem Kation und Anion unter Berücksichtigung der Wasserdissoziation vorgestellt, das im Bereich von Konzentrationen unterhalb 10^{-4} mol/l gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten liefert [58,59,60,61]. Kataoka stellte Modelle für getrennten und kombinierten Kationen- und Anionenaustausch in der Reinstwasserherstellung vor [62,63,64,65]. Über ein Modell zur Auslegung von Mischbetten zur Aufbereitung von Wasser in der Atomtechnik berichtet Sjövall [66].

Auf dem Gebiet der elektrochemischen Regeneration von Ionenaustauschern befaßte sich Johann [67] mit Modellsimulationen zur Aufbereitung einer verdünnten Kupfersulfat-Lösung in der Galvanikindustrie. Allerdings ist das verwendete Modell für eine komplexe Feedzusammensetzung wie sie in der Reinstwasserproduktion auftritt nur bedingt tauglich, da nur zwei Gegenionen sowie ein Coion berücksichtigt werden.

Ein Modell, das gleichzeitig die komplexe Zusammensetzung des Feedwassers und den damit verbundenen Multikomponenten-Ionenaustausch als auch die elektrochemische Regeneration der Ionenaustauscher berücksichtigt ist zur Zeit nicht bekannt und wird im folgenden zum ersten Mal vorgestellt.

4.1 Modellflüssigkeit

Aufgrund der komplexen und variablen Zusammensetzung des zu behandelnden Mediums ist zunächst eine genaue Charakterisierung des Wassers, d.h. die Definition einer Modellflüssigkeit, notwendig. Partikelförmige und organische Verunreinigungen vernachlässigend erscheint folgende Einteilung der Inhaltsstoffe sinnvoll:

1. H_2O und seine Dissoziationsprodukte
2. (starke) Kationen
3. (starke) Anionen
4. Anorganischer Kohlenstoff
5. Silikat

4.1.1 H_2O

Wasser dissoziiert auch im reinen Zustand zum Teil zu Protonen und Hydroxylionen. Es liegt folgende Reaktionsgleichung zugrunde:



Die H_2O -Konzentration wird üblicherweise mit in die Reaktionskonstante einbezogen, so daß folgt:

$$c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = K_w = 10^{-14} \quad \text{bei } 25^\circ\text{C} \quad (4.1b)$$

Im Verlauf des Elektrodeionisationsprozesses sind H^+ - und OH^- -Konzentration zwischen 10^{-4} und 10^{-10} (pH 4-10) zu erwarten. UO-Permeat besitzt einen pH-Wert von etwa 5.5. Kommt das UO-Permeat bei Zwischenlagerung mit Umgebungsluft in Berührung so steigt der Wert durch Absorption von CO_2 aus der Luft auf über pH6.

Eine genaue pH-Wert-Messung in vollentsalztem Wasser ist kritisch. Probleme treten vor allem an der Bezugselektrode auf, deren Aufgabe unter anderem darin besteht, statische Aufladungen und Störströme aus dem Verstärker zur Erde abzuleiten. Der dabei auftretende Spannungsabfall geht als Meßfehler in die pH-Messung ein. Hinzu kommt der Widerstand, den die Meßflüssigkeit selbst bildet. Ein genaue Beschreibung der experimentellen Vorgehensweise basierend auf Erfahrungen bei der Kesselspeisewasseraufbereitung gibt Galster [68]. Alternativ kann der pH-Wert aus den experimentell gewonnen Konzentrationen der anderen Komponenten mit guter Genauigkeit berechnet werden.

4.1.2 Kationen

Die Bestimmung der Konzentrationen erfolgt mit Ionenchromatographie (s. Kap. 3.4.2) oder Atom-Absorptions-Spektrometrie (AAS). Aufgrund der vorangegangenen Enthärtung liegen im UO-Permeat hauptsächlich Natriumionen vor. Trotzdem sind vor allem die Konzentrationen der zweiwertigen Kationen Calcium und Magnesium zu beachten, da sie wegen der höheren Selektivität der Ionenaustauscherharze für zweiwertige Ionen und der wesentlich geringeren Beweglichkeit in der Harzphase für eine korrekte Auslegung der Reinstwasserzelle entscheidend sein können. Ammonium- und Kaliumionen sind weniger relevant.

Kation	Na^+	NH_4^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
$\rho_{\text{I,UOP}} [\mu\text{g/l}]$	1470	120	60	120	70

Tab. 4.1: Typische Kationen-Konzentrationen im UO-Permeat (Jülicher Probe)

4.1.3 Anionen

Zu beachten sind als starke Anionen vor allem Chlorid und Nitrat als einwertige und Sulfat als zweiwertiges Ion. Anionen können im Spurenbereich am besten mit Hilfe der Ionenchromatographie nachgewiesen werden.

Anion	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
ρ _{i,UOP} [µg/l]	600	1190	150

Tab. 4.2: Typische Anionen-Konzentrationen im UO-Permeat (Jülicher Probe)

4.1.4 Anorganischer Kohlenstoff

In Kontakt mit Umgebungsluft - z.B. bei Tanklagerung des UO-Permeats - absorbiert Wasser Kohlendioxid aus der Luft [69]. Das im Wasser gelöste CO₂ reagiert gemäß den Gl. 4.2 und 4.3 abhängig vom pH-Wert weiter zu Hydrogencarbonat und Carbonat [70, 71].



Mit den Gleichgewichtskonstanten K_{C1} und K_{C2} für diese Reaktionen

$$\frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{HCO}_3^-}}{c_{\text{CO}_2}} = K_{C1} = 10^{-6.43} \quad (4.2b)$$

$$\frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{CO}_3^{2-}}}{c_{\text{HCO}_3^-}} = K_{C2} = 10^{-10.33} \quad (4.3b)$$

und der Gesamtkonzentration anorganischen Kohlenstoffs

$$c_{\text{Kohlenstoff,anorg.,ges.}} = c_{\text{CO}_2} + c_{\text{HCO}_3^-} + c_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (4.4)$$

erhält man:

$$c_{\text{CO}_2} = \frac{c_{\text{Kohlenstoff,anorg.,ges.}}}{1 + \frac{K_{C1}}{c_{\text{H}^+}} \cdot \left(1 + \frac{K_{C2}}{c_{\text{H}^+}}\right)} \quad (4.5)$$

$$c_{\text{HCO}_3^-} = K_{C1} \cdot \frac{c_{\text{CO}_2}}{c_{\text{H}^+}} \quad (4.6)$$

$$c_{\text{CO}_3^{2-}} = K_{C1} \cdot K_{C2} \cdot \frac{c_{\text{CO}_2}}{c_{\text{H}^+}^2} \quad (4.7)$$

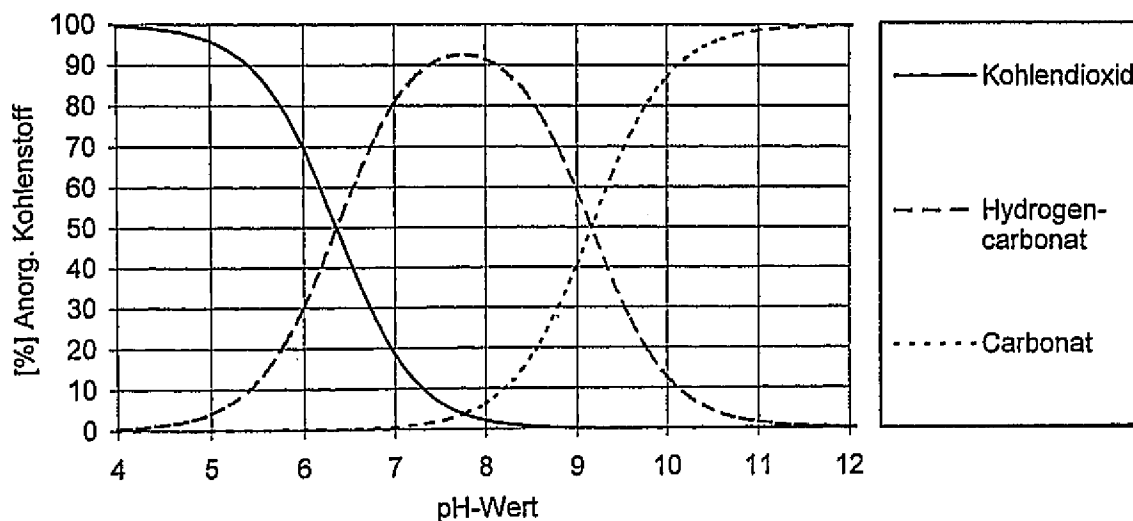


Abb. 4.1: Verteilung anorganischen Kohlenstoffs als Funktion des pH-Werts

Abb. 4.1 zeigt die Verteilung anorganischen Kohlenstoffs in Wasser bei 25° C. Während bei niedrigen pH-Werten der anorganische Kohlenstoff fast vollständig als gelöstes CO_2 im Wasser vorliegt, bilden sich mit steigendem pH zunehmend die schwach dissoziierten Komponenten Hydrogencarbonat HCO_3^- und Carbonat CO_3^{2-} .

Der Gesamtgehalt anorganischen Kohlenstoffs am Eingang der Reinstwasserzelle (UO-Permeat) beträgt ca. 1-10 mg/l ausgedrückt als CO_2 .

4.1.5 Silikat

Silikat $\text{SiO}_2(\text{s})$ besitzt nur eine geringe Löslichkeit in Wasser ($< 150 \text{ mg/l}$ als Si). Bei pH-Werten kleiner sechs liegt gelöstes Silikat vollständig als Kieselsäure $\text{Si}(\text{OH})_4$ vor. Bei Überschreitung von pH6 dissoziiert die Kieselsäure schwach zu ein- und zweiwertigen Ionen. Bei Konzentrationen $> 1 \text{ ppm Si}$ tritt Polymerisation auf. Die Si-Konzentration im Umkehrosmosepermeat beträgt etwa $150 \mu\text{g/l}$. Die analytische Bestimmung erfolgt kolorimetrisch (s. Kap. 3.4.3). Das hier vorgestellte Modell beruht auf Roques [71], Kataoka [72,73] und Iler [74].

Die Hydratisierung von festem Silikat erfolgt über folgende Reaktionsgleichung:



mit

$$\frac{c_{\text{Si}(\text{OH})_4}}{c_{\text{SiO}_2, \text{Solid}}} = K_{\text{S0}} \quad (4.8b)$$

K_{S0} variiert je nach Form des festen Silikats zwischen $1.8 \cdot 10^{-4}$ für quarzförmiges $1.9 \cdot 10^{-3}$ für amorphes Silikat.

Die Gleichungen 4.9 - 4.12 beschreiben die Dissoziationsreaktionen im Silikatsystem und die zugehörigen Gleichgewichte.



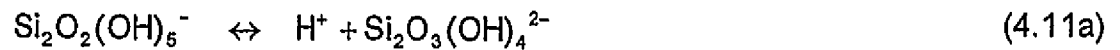
mit

$$\frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{SiO(OH)}_3^-}}{c_{\text{Si(OH)}_4}} = K_{S1} = 10^{-9.8} \quad (4.9b)$$



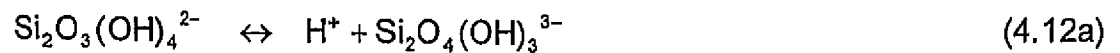
mit

$$\frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}}}{c_{\text{SiO(OH)}_3^-}} = K_{S2} = 10^{-12.16} \quad (4.10b)$$



mit

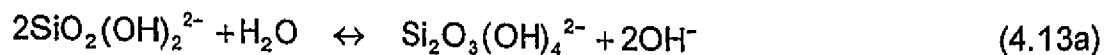
$$\frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}}}{c_{\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-}} = K_{S3} = 10^{-8.8} \quad (4.11b)$$



mit

$$\frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{Si}_2\text{O}_4(\text{OH})_3^{3-}}}{c_{\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}}} = K_{S4} = 10^{-12.8} \quad (4.12b)$$

Die Reaktionsgleichungen für die Polymerisationsvorgänge bei höheren Silikatkonzentrationen lauten:



mit

$$\frac{c_{\text{OH}^-}^2 \cdot c_{\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}}}{c_{\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}}^2} = K_{S5} = 10^{-0.34} \quad (4.13b)$$

und



mit

$$\frac{c_{\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}}}{c_{\text{SiO}(\text{OH})_3^-}^2} = K_{\text{S6}} = \frac{K_{\text{S2}}^2 \cdot K_{\text{S5}}}{K_{\text{W}}} = 10^{-10,66} \quad (4.14b)$$

Der Gleichgewichtskoeffizient K_{S6} in Gleichung 4.14b ist abhängig von $K_{\text{S1}} - K_{\text{S5}}$.

Die Gesamtkonzentration Silizium berechnet sich zu

$$c_{\text{Si,ges.}} = c_{\text{Si}(\text{OH})_4} + c_{\text{SiO}(\text{OH})_3^-} + c_{\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}} + 2 \cdot c_{\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-} + 2 \cdot c_{\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}} + 2 \cdot c_{\text{Si}_2\text{O}_4(\text{OH})_3^{3-}} \quad (4.15)$$

Zusätzlich gilt die Beziehung für die Wasserdissoziation gemäß Gleichung 4.1b.

Zur einfacheren Darstellung werden folgende Konstanten definiert:

$$K_{\text{Sa}} = K_{\text{S1}} \quad (4.16a)$$

$$K_{\text{Sb}} = K_{\text{S1}} \cdot K_{\text{S2}} \quad (4.16b)$$

$$K_{\text{Sc}} = \frac{K_{\text{S1}}^2 \cdot K_{\text{S2}}^2 \cdot K_{\text{S5}}}{K_{\text{W}}} \quad (4.16c)$$

$$K_{\text{Sd}} = \frac{K_{\text{S1}}^2 \cdot K_{\text{S2}}^2 \cdot K_{\text{S5}}}{K_{\text{S3}} \cdot K_{\text{W}}^2} \quad (4.16d)$$

$$K_{\text{Se}} = \frac{K_{\text{S1}}^2 \cdot K_{\text{S2}}^2 \cdot K_{\text{S4}} \cdot K_{\text{S5}}}{K_{\text{W}}^2} \quad (4.16e)$$

Dann lautet die Lösung des Gleichungssystems in Abhängigkeit von $c_{\text{Si,ges.}}$ und c_{H}^+ :

$$c_{\text{Si}(\text{OH})_4} = \frac{\sqrt{\left(1 + \frac{K_{\text{Sa}}}{c_{\text{H}}^+} + \frac{K_{\text{Sb}}}{c_{\text{H}}^2}\right)^2 + 8 \cdot \left(\frac{K_{\text{Sc}}}{c_{\text{H}}^2} + \frac{K_{\text{Sd}}}{c_{\text{H}}^+} + \frac{K_{\text{Se}}}{c_{\text{H}}^3}\right) \cdot c_{\text{Si,ges.}}} - \left(1 + \frac{K_{\text{Sa}}}{c_{\text{H}}^+} + \frac{K_{\text{Sb}}}{c_{\text{H}}^2}\right)}{4 \cdot \left(\frac{K_{\text{Sc}}}{c_{\text{H}}^2} + \frac{K_{\text{Sd}}}{c_{\text{H}}^+} + \frac{K_{\text{Se}}}{c_{\text{H}}^3}\right)} \quad (4.17)$$

$$c_{\text{SiO}(\text{OH})_3^-} = K_{\text{Sa}} \cdot \frac{c_{\text{Si}(\text{OH})_4}}{c_{\text{H}}^+} \quad (4.18)$$

$$c_{\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}} = K_{\text{Sb}} \cdot \frac{c_{\text{Si}(\text{OH})_4}}{c_{\text{H}}^2} \quad (4.19)$$

$$C_{\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}} = K_{\text{Sc}} \cdot \frac{C_{\text{Si}(\text{OH})_4}^2}{C_{\text{H}^+}^2} \quad (4.20)$$

$$C_{\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-} = K_{\text{Sd}} \cdot \frac{C_{\text{Si}(\text{OH})_4}^2}{C_{\text{H}^+}} \quad (4.21)$$

$$C_{\text{Si}_2\text{O}_4(\text{OH})_3^{3-}} = K_{\text{Se}} \cdot \frac{C_{\text{Si}(\text{OH})_4}^2}{C_{\text{H}^+}^3} \quad (4.22)$$

Abb. 4.2 zeigt Silikationenkonzentrationen für Si-Gesamtkonzentration zwischen 150 ppb (UO-Permeat) und 150 ppm (Löslichkeitsgrenze). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Ionen gleicher Wertigkeit in dem Diagramm zusammengefaßt. Bei hohen Konzentrationen haben die Polymerisationsreaktionen großen Einfluß auf das Verteilungsgleichgewicht. Im für die Reinstwasserproduktion relevanten Konzentrationsbereich bis max. 1 ppm und pH-Werten kleiner 10 sind jedoch hier nur $\text{Si}(\text{OH})_4$ und $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ von Bedeutung. Es genügt also bei der Modellierung der Flüssigphase, diese beiden Komponenten zu berücksichtigen.

Die Beschreibung des Silikatsystems in der Flüssigphase vereinfacht sich damit auf Gl. 4.9a+b und folgende verkürzte Form der Gleichung 4.15:

$$C_{\text{Si,ges.}} = C_{\text{Si}(\text{OH})_4} + C_{\text{SiO}(\text{OH})_3^-} \quad (4.23)$$

4.1.6 Klassifizierung

Da die Modellierung im weiteren Verlauf weitgehend variabel bezüglich der berücksichtigten Komponenten gestaltet wird, erweist sich folgende Klassifizierung als sinnvoll:

Klasse	Kationenaustausch	Anionenaustausch	Anzahl	Index
Gegenionen	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{H}^+$	$\text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{SiO}(\text{OH})_3^-, \text{OH}^-$	n_i^*	i
Bezugsgegenion	H^+	OH^-	1	n_l
starke Coionen	$\text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$	$n_{l,nr}$	j,nr
schwach dissoziierte Coionen	$\text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{SiO}(\text{OH})_3^-, \text{OH}^-$		$n_{j,r}$	j,r
neutrale Spezies	$\text{CO}_2, \text{Si}(\text{OH})_4$	$\text{CO}_2, \text{Si}(\text{OH})_4$	n_k	k

Tab. 4.3: Klassifizierung der Komponenten im Flüssigkeitsmodell

* wird bis (n_i-1) durchnummeriert, so bedeutet dies, daß die angegebene Gleichung nicht für die Bezugsgegenionen gilt, vgl. Gl. 4.29

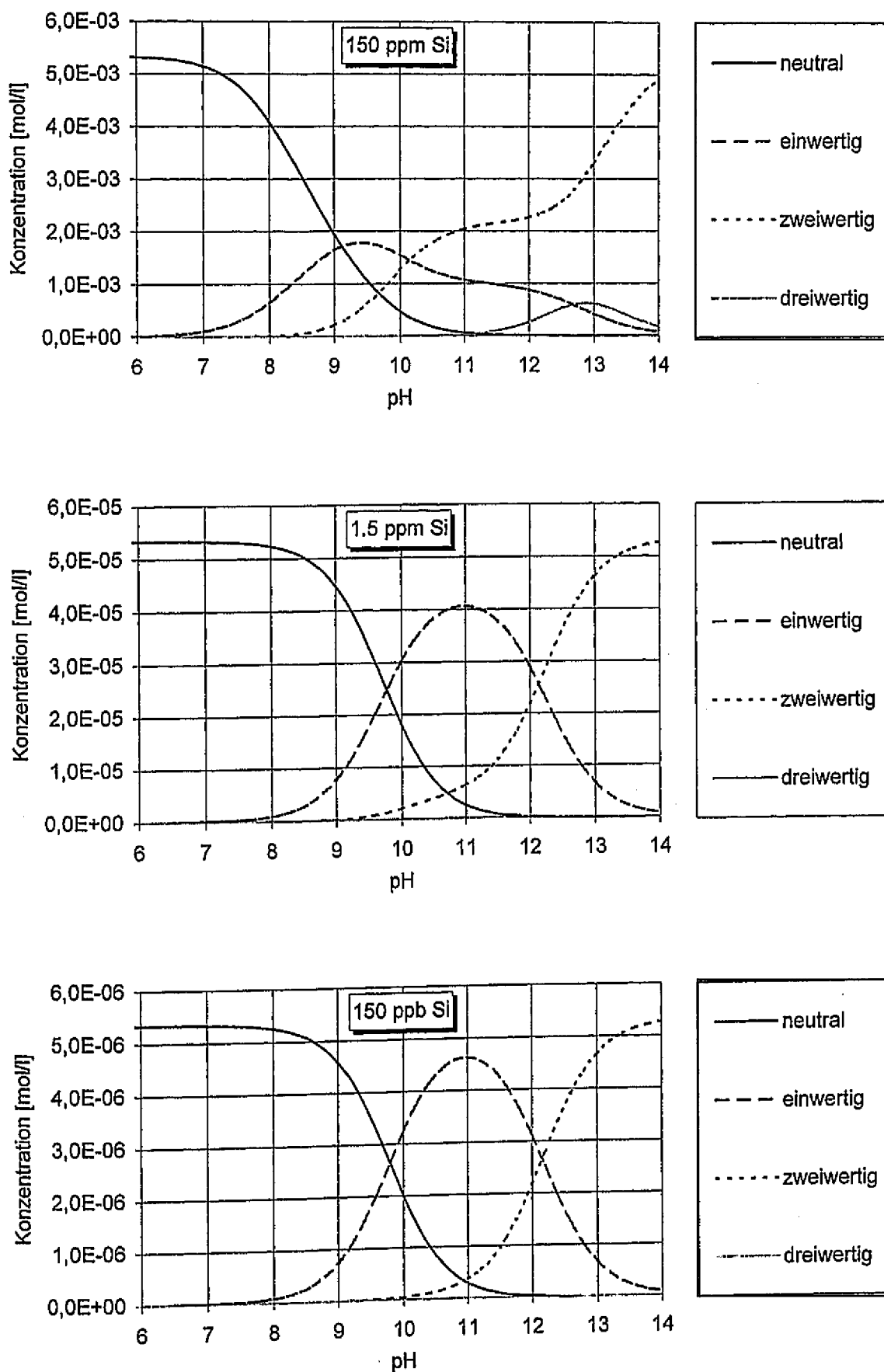


Abb. 4.2: Silikatgleichgewicht abhängig von pH-Wert und Si-Gesamtkonzentration

4.2 Modell der Zelle

4.2.1 Modularer Aufbau

In Abb. 4.3 sind schematisch die wichtigsten Elemente einer Zelle nach dem Jülicher Prinzip aufgezeigt.

Bei der Berechnung wird die Zelle als eine Parallelschaltung von Ionenaustauscherbetten angesehen. Das heißt zum Beispiel, daß sich das Stromdichteprofil aus einer Überlagerung der Widerstände der einzelnen Kammern ergibt. Die im Anschluß hergeleiteten Gleichungen gelten jeweils für eine Ionenaustauscherkammer.

Die Ionenaustauschermembranen bilden dabei die für entgegengesetzt geladene Teilchen undurchlässigen Barrieren zur nächsten Ionenaustauscherkammer.

Die Elektroden stellen im Modell Protonen- bzw. Hydroxylionenquellen dar.

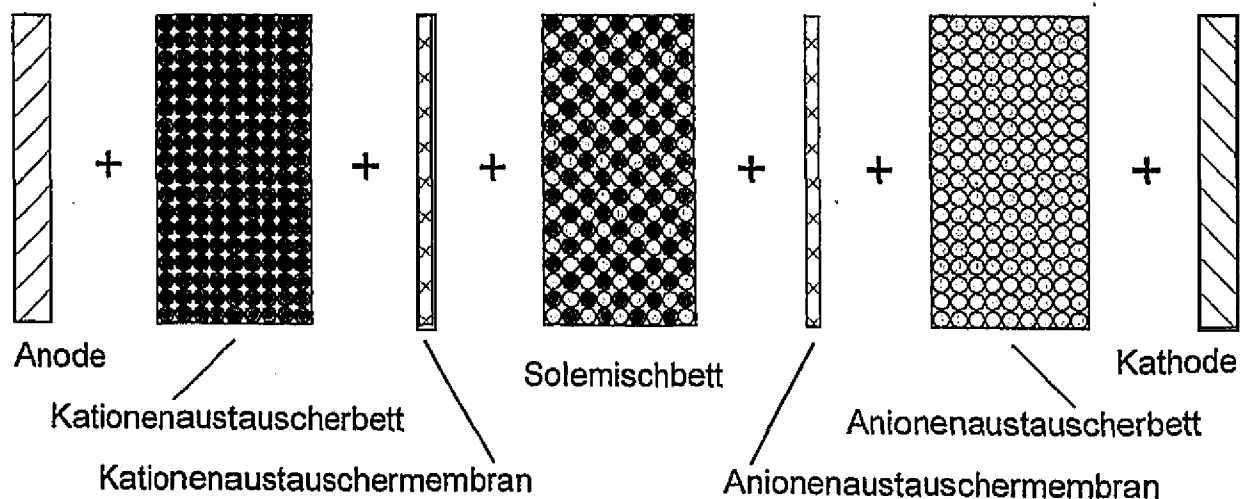


Abb. 4.3: Abschnittsmodell einer Jülicher Zelle mit drei Kammern

4.2.2 Stoffbilanzen

Abb. 4.4 zeigt die Bilanz der Flüsse eines Gegenions an einem infinitesimalen Volumenelement der Ionenaustauscherschüttung.

Die Strömung fließt in z-Richtung, das angelegte elektrische Feld befindet sich orthogonal dazu in x-Richtung. In der Flüssigphase dominiert aufgrund der hohen Strömungsgeschwindigkeiten der Konvektionsanteil den Stofftransport. Nur bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten (<0.01 m/s) muß axiale Rückvermischung mitberücksichtigt werden. Der Ionenaustausch zwischen Flüssig- und Harzphase wird durch den Fluß J_i , die Migration in der Harzphase durch $\bar{J}_{\text{electr},i}$ beschrieben.

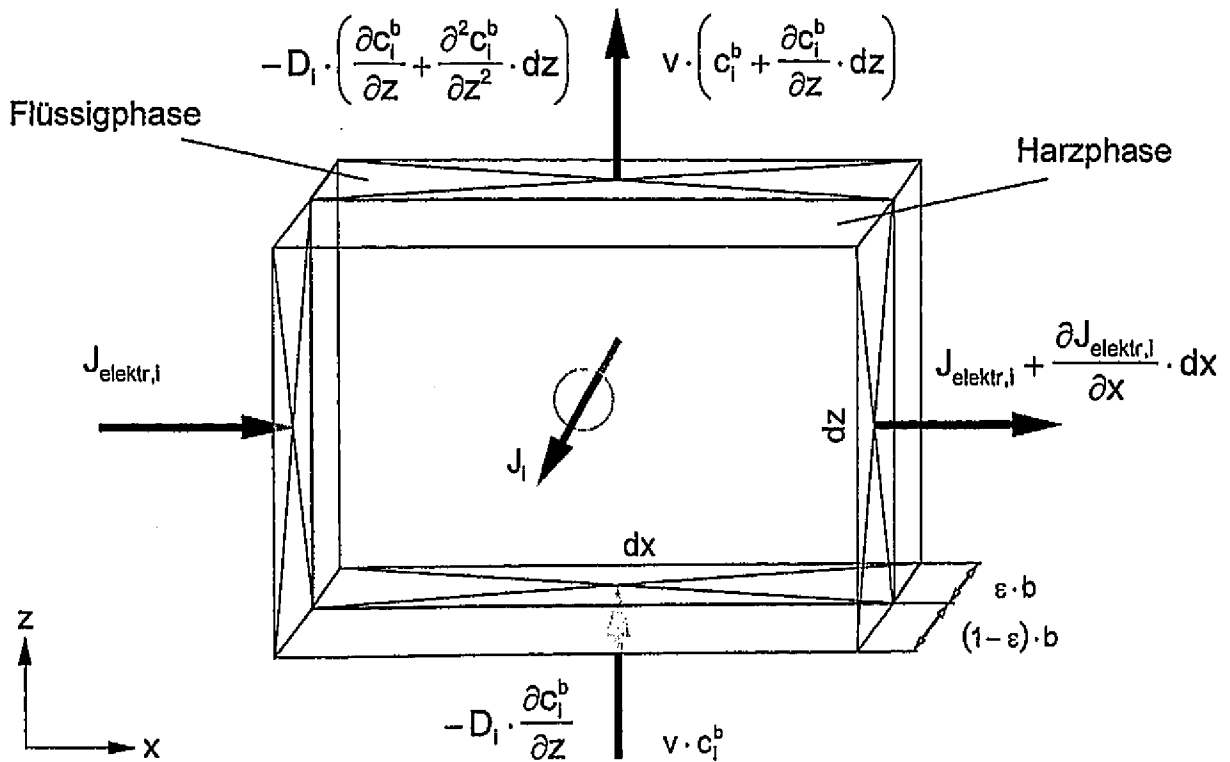


Abb. 4.4: Stoffbilanzen an einem infinitesimalen Volumenelement einer Ionenaustauscherschüttung für Flüssig- und Harzphase

Die Bilanzierung aller Flüsse führt zu einem System partieller Differentialgleichungen, zwei für jedes Gegenion:

$$\frac{\partial c_i^b}{\partial t} = -v \cdot \frac{\partial c_i^b}{\partial z} + D_i \cdot \frac{\partial^2 c_i^b}{\partial z^2} - a_s \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \cdot J_i \quad ; \quad i = 1..n_i \quad (4.24)$$

$$\frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} = a_s \cdot J_i - \frac{\partial \bar{J}_{\text{elektr},i}}{\partial x} \quad ; \quad i = 1..n_i \quad (4.25)$$

Die spezifische Oberfläche der Harzschüttung bezieht sich auf das reine Harzvolumen und nicht auf das Volumen der gesamten Schüttung (Gl. 4.26, vgl. Gl. 2.21). Gleiches gilt für die Ionenkonzentrationen in der Harzphase (Gl. 4.27) und die Gesamtkapazität des Ionenaustauscherharzes (Gl. 4.28, vgl. Gl. 2.23).

$$a_s = \frac{A_s}{V_s} \quad (4.26)$$

$$\bar{c}_i = \frac{\bar{N}_i}{V_s} \quad (4.27)$$

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^{n_i} (z_i \cdot \bar{N}_i)}{V_s} \quad (4.28)$$

4.2.3 Flüssigphase

Wie in Kap. 2.2.4 gezeigt, wird der Ionenaustausch unter den hier vorliegenden Bedingungen ausschließlich durch Filmkinetik bestimmt. Das Ionenaustauschmodell basiert auf der Formulierung und Linearisierung der Nernst-Planck-Gleichungen für die Gegen- und Coionen und der Fick'schen Diffusionsgleichungen für die neutralen Spezies im Flüssigkeitsfilm. Alle Flüsse werden als quasistationär angenommen.

$$J_{ij} = -D_{ij} \cdot \frac{\partial c_{ij}}{\partial \zeta} - z_{ij} \cdot c_{ij} \cdot u_{ij} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial \zeta} \quad (4.29a)$$

$$J_{ij} = -D_{ij} \cdot \frac{c_{ij}^s - c_{ij}^b}{\delta_F} - z_{ij} \cdot \frac{c_{ij}^s + c_{ij}^b}{2} \cdot u_{ij} \cdot \frac{\phi_s - \phi_b}{\delta_F} \quad (4.29b)$$

$$J_k = -D_k \cdot \frac{\partial c_k}{\partial \zeta} \quad (4.30a)$$

$$J_k = -D_k \cdot \frac{c_k^s - c_k^b}{\delta_F} \quad (4.30b)$$

Aufgrund des Donnan-Ausschlusses (s. Kap. 2.2.2) werden die Coionen nicht vom Ionenaustauscher absorbiert. Das heißt, daß die Flüsse der nicht reagierenden Coionen gleich Null sind:

$$J_{i, nr} = 0 \quad (4.31)$$

Im Falle von reagierenden Coionen bedeutet dies, daß die Summe der Einzelflüsse aller reagierenden Spezies einer bestimmten Komponente gleich Null ist. Dies trifft beim Kationenaustausch auf anorganischen Kohlenstoff und Silizium zu:

$$J_{\text{CO}_2} + J_{\text{HCO}_3^-} + J_{\text{CO}_3^{2-}} = 0 \quad (4.32)$$

$$J_{\text{Si(OH)}_4} + J_{\text{SiO(OH)}_3^-} = 0 \quad (4.33)$$

Eine solche Gleichung kann für Protonen und Hydroxylionen nicht aufgestellt werden, da das Reaktionsprodukt der beiden das Lösungsmittel (H_2O) ist.

Weiterhin gibt es keinen Netto-Stromfluß im Flüssigkeitsfilm:

$$\sum_{i=1}^{n_i} (z_i \cdot J_i) + \sum_{j=1}^{n_{j,er}+n_{j,r}} (z_j \cdot J_j) = 0 \quad (4.34)$$

An jeder Position in der Flüssigkeit ist die Bedingung der Elektroneutralität erfüllt:

$$\sum_{i=1}^{n_i} (z_i \cdot c_i) + \sum_{j=1}^{n_{j,er}+n_{j,r}} (z_j \cdot c_j) = 0 \quad (4.35)$$

4.2.4 Dicke des Stoffaustauschfilms

Die Dicke des Stoffaustauschfilms ist abhängig von den Strömungsbedingungen sowie den Stoffeigenschaften von Flüssigkeit und Ionen. Als charakterisierende Größen sind hier Reynolds-Zahl Re , Schmidt-Zahl Sc und die Sherwood-Zahl Sh maßgeblich:

$$Re = \frac{d_{Kom} \cdot v}{\nu} \quad (4.36)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_m} \quad (4.37)$$

$$Sh = \frac{d_{Kom} \cdot \beta}{D_m} \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{D_m}{\delta_F} \quad (4.38)$$

Da die Flüssigkeit im Falle von Reinstwasser ausschließlich Wasser mit Raumtemperatur ist und die Größe der Diffusionskoeffizienten der vorkommenden Ionen in etwa innerhalb einer Größenordnung liegt, berücksichtigen einige einfache Modelle ausschließlich die Strömungsbedingungen. Gilliland [75] gibt die experimentell gewonnene Beziehung

$$\delta_F = 0.05 \cdot d_{Kom} \cdot Re^{-0.84} \quad (4.39)$$

an.

Glückauf [76] unterscheidet zwischen zwei Lösungen für niedrige und hohe Strömungsgeschwindigkeiten:

$$\delta_F = \frac{0.1 \cdot d_{Kom}}{1 + 35 \cdot v \cdot d_{Kom}} \quad (4.40)$$

$$\delta_F = \frac{0.029}{v} \quad (4.41)$$

Komplexere Modelle, die die Stoffeigenschaften der abzutrennenden Ionen mitberücksichtigen, werden von

- Rahman und Streat [77,78]:

$$Sh = \frac{0.86}{\varepsilon} \cdot Re^{\frac{1}{2}} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \quad (4.42)$$

- Kataoka [79,80]:

$$\delta_F = \frac{D_m}{1.85 \cdot v_F} \cdot \left(\frac{\varepsilon^2 \cdot Sc^2 \cdot Re^2}{1 - \varepsilon} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.43)$$

und

- Carberry [81]:

$$\delta_F = \frac{D_m}{1.15 \cdot v \cdot \varepsilon^{-\frac{1}{2}} \cdot Sc^{-\frac{2}{3}} \cdot Re^{-\frac{1}{2}}} \quad (4.44)$$

vorgeschlagen.

Für den mittleren Diffusionskoeffizienten D_m schlägt Franzreb [56] folgende Formulierung vor:

$$D_m = \frac{\sum_{i=1}^{n_i} |J_i \cdot \delta_F|}{\sum_{i=1}^{n_i} |c_i^b - c_i^s|} \quad (4.45)$$

Für die Filmdicke δ_F wird in Gl. 4.45 bei der numerischen Berechnung jeweils der Wert aus dem vorhergehenden Zeitschritt eingesetzt, was aufgrund der sich nur langsam ändernden Konzentrationen nur zu kleinen Abweichungen führt.

4.2.5 Harzphase

Die treibende Kraft für den Ionentransport durch die Harzphase ist das äußere elektrische Feld. Diffusion im Harz kann vernachlässigt werden, da die resultierenden Flüsse wesentlich geringer sind als die auf Migration beruhenden Flüsse. Einige Autoren [Helfferich, Johann] berichten über das Auftreten von Konvektion im Harz. Da eine Quantifizierung dieses Phänomens nicht möglich ist, wird es in dieser Arbeit vernachlässigt. Stattdessen wird mit Beweglichkeiten in der Harzschüttung gerechnet, die in einer Testzelle gemessen wurden (s. Kapitel 3.1).

Der Ionentransport im Harz aufgrund des äußeren elektrischen Feldes berechnet sich zu:

$$J_{\text{elektr},i} = -z_i \cdot \bar{u}_i \cdot \bar{c}_i \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} = -z_i \cdot \bar{u}_i \cdot \bar{c}_i \cdot \frac{\Delta \varphi}{\Delta x} \quad (4.46)$$

Mit Hilfe von Gleichung 4.47 und 4.48 lassen sich die Spannung über eine oder mehrere Ionenaustauscherkammern sowie der lokale Potentialgradient berechnen.

$$\frac{\Delta U}{d} = - \frac{I_{\text{tot}}}{\frac{F \cdot (1 - \varepsilon) \cdot b}{d} \cdot \int_{z=0}^d \int_{x=0}^d \left(\sum_{i=1}^n (z_i^2 \cdot \bar{u}_i \cdot \bar{c}_i) \right) dx \cdot dz} \quad (4.47)$$

$$\frac{\Delta \varphi}{\Delta x} = \frac{\Delta x \cdot \sum_{i=1}^n (z_i^2 \cdot \bar{u}_i \cdot \bar{c}_i) \Big|_x}{\int_{x=0}^{\Delta x} \left(\sum_{i=1}^n (z_i^2 \cdot \bar{u}_i \cdot \bar{c}_i) \right) dx} \cdot \frac{\Delta U}{d} \quad (4.48)$$

4.2.6 Ionenaustauschergleichgewicht

Die Konzentrationen im Harz und in der Flüssigkeit an der Phasengrenze sind gekoppelt über $(n_i - 1)$ Verteilungskoeffizienten gemäß einem formalen Massenwirkungsgesetz (vgl. Kap. 2.2.3):

$$K_{\eta_i}^i = \frac{\bar{c}_i^{|z_{\eta_i}|} \cdot c_{\eta_i}^{|z_i|}}{c_i^{|z_{\eta_i}|} \cdot \bar{c}_{\eta_i}^{|z_i|}}, \quad i = 1..(n_i - 1) \quad (4.49)$$

Als Bezugsgrößen (Index η_i) werden Protonen und Hydroxylionen festgelegt.

4.2.7 Numerische Berechnung

Das Gleichungssystem der Kapitel 4.2.2 bis 4.2.5 besteht aus partiellen Differentialgleichungen und (teilweise impliziten) algebraischen Gleichungen. Es ist voll bestimmt und somit theoretisch lösbar. Eine analytische Lösung ist aufgrund der Komplexität und Variabilität des vorliegenden Modells nicht möglich.

Durch Ortsdiskretisierung können die partiellen Differentialgleichungen in ein System ordinärer Differentialgleichungen überführt werden. Dafür wird eine Koordinate in eine Anzahl N finite Differenzen aufgeteilt (Abb. 4.5). Diese müssen nicht generell dieselbe Länge haben. An kritischen Punkten kann das Netz für bessere Genauigkeit verfeinert werden.

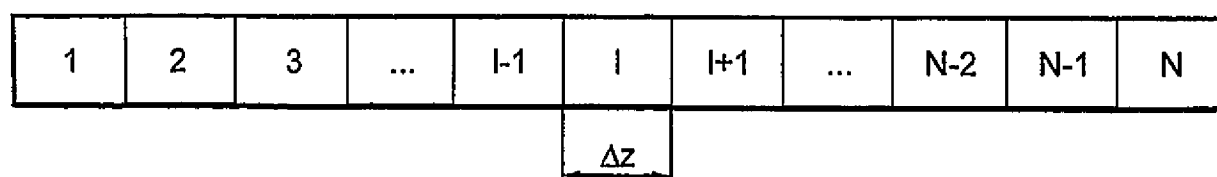


Abb. 4.5: Ortsdiskretisierung

Die erste Ableitung (Gl. 4.50) wird bei Problemen mit starker Konvektion durch sogenanntes „Upwinding“, d.h. Abhängigkeit des Elementes l nur vom Element $(l-1)$, angenähert. Im Prinzip entspricht dies der Simulation eines Rohrreaktors durch eine Rührkesselkaskade.

$$\left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_l = \frac{c_{l-1} - c_l}{\Delta z} \quad (4.50)$$

Die Diffusionsanteile (2. Ableitung) werden hingegen mit Hilfe symmetrischer finiter Differenzen dargestellt:

$$\left. \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right|_l = \frac{\frac{c_{l-1} - c_l}{\Delta z} - \frac{c_l - c_{l+1}}{\Delta z}}{\Delta z} = \frac{c_{l-1} - 2 \cdot c_l + c_{l+1}}{\Delta z^2} \quad (4.51)$$

Als Beispiel lautet die Umsetzung der partiellen Differentialgleichung 4.24 in ein System ordinärer Differentialgleichungen:

$$\frac{\partial c_{l,l}^b}{\partial t} = -v \cdot \frac{c_{l,l-1}^b - c_{l,l}^b}{\Delta z} + D_l \cdot \frac{c_{l,l-1}^b - 2 \cdot c_{l,l}^b + c_{l,l+1}^b}{\Delta z^2} - a_s \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \cdot J_{l,l} \quad ; \quad l = 1..N \quad (4.52)$$

Nach erfolgter Ortsdiskretisierung verbleibt ein Gleichungssystem ordinärer Differentialgleichungen und impliziter algebraischer Gleichungen. Ein solches System nennt

man Differential-Algebra-System. Zur Lösung dieser Systeme wird in dieser Arbeit der Extrapolationsintegrator LIMEX [82,83,84] verwendet.

4.2.8 Auslegungssoftware EDIsim

Beruhend auf dem vorliegenden Modell wurde das Auslegungsprogramm EDIsim erstellt. Das Kernstück von EDIsim sind numerische Simulationsroutinen in Fortran, die zunächst auf einem IBM SP2 - Großrechner entworfen und dann auf IBM PC - kompatible Rechner portiert wurde. Das Benutzerinterface wurde in C++ programmiert, ist lauffähig unter Microsoft Windows 95/98 oder NT und bietet dem Benutzer den gewohnten Komfort bei der Verwendung eines graphischen Betriebssystems. Die eingebundene Datenbank ermöglicht die einfache Speicherung und Handhabung von Stoff- und Materialdaten sowie durchgeführter numerischer Experimente. Empfohlen wird ein Computer mit Intel Pentium Prozessor mit 133 MHz Taktfrequenz und mindestens 32 MB RAM.

5 Elektrodeionisation nach dem Jülicher Prinzip. Ergebnisse aus Experiment und Modell

In Abb. 5.1 wird der prinzipielle Vorteil in der Betriebsweise einer Elektrodeionisationszelle gegenüber einer herkömmlichen Ionenaustauscherschüttung verdeutlicht. Beide Schüttungen sind zu Beginn des Vorgangs im vollständig regenerierten Zustand. Beim herkömmlichen Ionenaustausch wandert im Verlauf der Zeit eine gleichförmige Beladungsfront („Durchbruchskurve“) durch das Bett, so daß es regeneriert werden muß, sobald die Front den Ausgang erreicht hat. Bei gleichzeitiger elektrochemischer Regeneration werden die Beladungsfronten im zeitlichen Verlauf flacher und die Abstände zwischen den Fronten geringer, bis sich schließlich ein stationärer Zustand eingestellt hat. Eine chemische Regeneration der Ionenaustauscher entfällt.

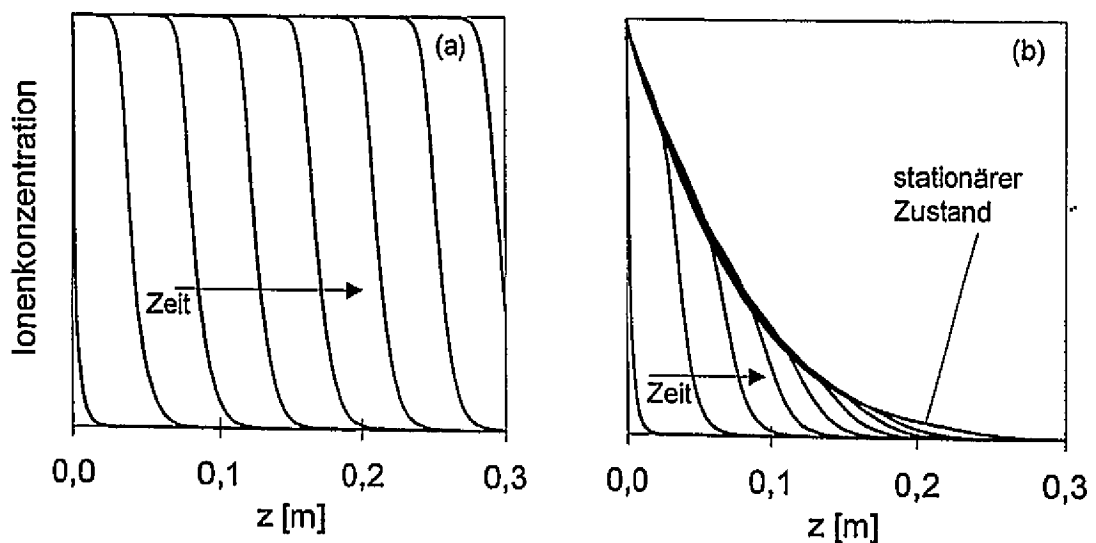


Abb. 5.1: Dynamische Entwicklung der Konzentrationsprofile bei herkömmlichem Ionenaustausch (a) und Elektrodeionisation (b)

Anhand von experimentell und durch numerische Simulation erhaltenen Ergebnissen wird in diesem Abschnitt das Verhalten der Zelle bei der Abscheidung der unterschiedlichen im Wasser enthaltenen Komponenten beschrieben.

Zunächst wird das Verhalten einer Testzelle im stationären Zustand untersucht. Die daraus gewonnen Erkenntnisse werden in einem weiteren Schritt in einer Parameterstudie vertieft.

5.1 3-Kammer-Testzelle

Betrachtet wird ein Versuchslauf mit der in Kapitel 3.1 beschriebenen Testzelle bei einem Durchfluß von 50 l/h und einer Stromstärke von 1 A mit einem typischen Umkehrosmosepermeat als Feed. Im vorliegenden Versuch wurde zunächst die Kationenaustauscherkammer und dann die Anionenaustauscherkammer mit Diluat durch-

strömt. Der Solestrom betrug 4.2 l/h. Alle Kammern wurden im Gleichstrom durchströmt.

Während des Versuchs wurden Wasserproben an den Entnahmestellen Pr1-10 entnommen und analysiert. Die Leitfähigkeit des Wasser wurde an den Stellen L1-L4 und zusätzlich bei jeder Probenahme gemessen. Stromdichteprofile und Zellspannungen wurden ständig erfaßt.

Nach Beendigung des Experiments wurden die Harzkammern bei der Demontage der Zelle in jeweils fünf Abschnitte aufgeteilt. Die entnommenen Harzmengen wurden gut vermischt, Stichproben von 10 bzw. 20ml Harz abgetrennt und mit Säure und Lauge gespült. Durch Analyse der Spüllösung wurde dann der Beladungszustand der Harze festgestellt. Im Gegensatz zu den gemessenen Flüssigkeitskonzentrationen handelt es sich bei den Beladungsdaten folglich nicht um punktuelle Werte sondern um Mittelwerte für den entsprechenden Kammerabschnitt.

In die Betrachtungen werden nur die hauptsächlich im Feed vorkommenden Komponenten miteinbezogen. Im Falle des Kationenaustauschs ist das einzig relevante Gegenion Natrium, da aufgrund der vorhergehenden Enthärtung alle anderen Kationen nur noch in Spuren vorhanden sind. Beim Anionenaustausch werden die Komponenten Chlorid, Nitrat, anorganischer Kohlenstoff und Silikat betrachtet. Im einzelnen setzt sich das Feed folgendermaßen zusammen:

Na ⁺ [µg/l]	Cl ⁻ [µg/l]	NO ₃ ⁻ [µg/l]	anorg. Kohlenstoff in CO ₂ -Einheiten [µg/l]	Silikat in Si- Einheiten [µg/l]	pH	Leitfähigkeit [µS/cm]
1470	400	1330	3140	160	6,3	7,2

Tab. 5.1: Konzentrationen der Hauptkomponenten im Feed

Die für die Berechnung verwendeten Stoff- und Betriebsdaten sind im Anhang A.3 zusammengefaßt.

5.1.1 Kationenaustausch

In Abb. 5.2 ist zunächst die Abreicherung von Natriumionen in der zuerst durchströmten Kationenaustauscherkammer dargestellt. Sie werden mit guter Übereinstimmung von Experiment und Rechnung zu über 99% abgetrennt.

Für die Natriumabscheidung wird die gesamte Verfahrenslänge der Kationenaustauscherkammer von 20 cm benötigt. Zum einen ist die Selektivität der Kationenaustauscher für Natriumionen gegenüber Protonen nicht besonders ausgeprägt. Entscheidend ist jedoch, daß die Protonenkonzentration im Wasser bereits nach kurzer Verfahrensstrecke höher liegt als die Natriumionenkonzentration, am Ende der Zelle etwa um zwei Größenordnungen. Der Natriumfluß vom Wasser auf das Harz ist in diesem Bereich deutlich geringer. Dieser Fall tritt immer dann ein, wenn der Coionenanteil der Hydroxylionen beim Kationenaustausch bzw. der Protonen beim Anionenaustausch gering ist, so daß es beim Übergang von Protonen bzw. Hydroxylionen vom Harz ins Wasser zu keiner Neutralisationsreaktion kommt. Dieser Effekt beeinflusst die Wahl der Durchströmungsreihenfolge der Kammern in der Reinstwasserzelle, da offensichtlich bei näherungsweise neutralem Feed die Abscheidung in

der zuerst durchströmten Kammer langsamer abläuft. Die Zusammensetzung der Anionen stellt sich weitaus komplexer als die der Kationen dar. Darüber hinaus befinden sich mit Kohlensäure und Kieselsäure auch schwach dissoziierte Komponenten im System. In solchen Fällen sollte der Kationenaustausch immer zuerst durchgeführt werden. Dies gilt auch für die Reihenschaltung herkömmlicher Ionenaustauscherbetten, wenn diese nicht als Mischbetten eingesetzt werden.

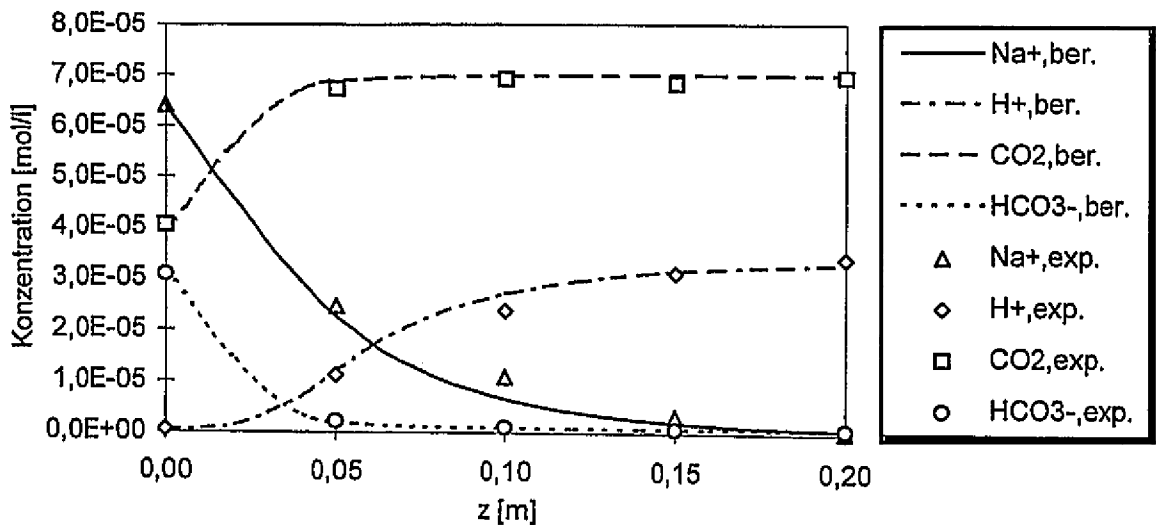


Abb. 5.2: Liquid-Konzentrationsprofile in einer Kationenaustauscherkammer

Während die Konzentration der nicht reagierenden Anionen im Verlauf des Kationenaustauschs konstant bleiben, verändert sich Zusammensetzung des anorganischen Kohlenstoffs abhängig vom pH-Wert. Befänden sich statt reagierenden nicht reagierende Coionen im Wasser, so wären nach dem Kationenaustausch alle abgeschiedenen Natriumionen in der Flüssigkeit durch Protonen ersetzt. Wie in Abb. 5.2 dargestellt, ist jedoch bereits nach kurzer Verfahrenslänge aufgrund des sinkenden pH-Werts ein Großteil des ionogenen Hydrogencarbonats (HCO_3^-) in neutrales Kohlendioxid (CO_2) umgesetzt (Gl. 4.2a). Die bei der Reaktion entstehenden Hydroxylionen reagieren mit einem Teil der im System vorhandenen Protonen zu Wasser. Der pH-Wert steigt. Carbonat wirkt in Reinstwassersystemen folglich als pH-Puffer.

In Abb. 5.3 sind zwei unterschiedliche Modellansätze zur Berechnung des Kationenaustauschs und experimentelle Ergebnisse gegenübergestellt. Im ersten Fall wurden für die Berechnung alle im System enthaltenen Anionen (inkl. Carbonat und Silikat) in Chlorid-Äquivalentkonzentrationen umgerechnet, und das Feed als verdünnte Natriumchloridlösung behandelt. Im zweiten Fall wurden alle Anionen und die entsprechenden Reaktionen voll in die Berechnung miteinbezogen.

Wird das Carbonatsystem miteinbezogen, so zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Daten. Der pH-Wert fällt von 6.3 am Eingang auf einen Wert von ca. 4.5 am Ausgang ab. Zu Beginn des Kationenaustauschs fällt die Leitfähigkeit aufgrund der Umsetzung eines Großteils des vorhandenen Hydrogencarbonats in Kohlendioxid trotz des sinkenden pH-Werts leicht ab.

* im hier vorliegenden pH-Bereich liegt das Silikat fast ausschließlich als undissoziierte Kieselsäure vor, es wurde zwar bei der Rechnung miteinbezogen, aber nicht im Diagramm 5.2 dargestellt

Bis zum Ausgang der Kationenaustauscherkammer steigt die Leitfähigkeit in etwa auf das doppelte des ursprünglichen Wertes an.

Bei Vernachlässigung des Carbonatsystems liegen die berechneten pH-Werte im Vergleich mit den Meßwerten zu niedrig. Am Ausgang der Zelle wird er zu etwa 4.2 berechnet. Ein um 0.3 niedrigere pH-Wert entspricht in etwa einer Verdopplung der Protonenkonzentration. Die entsprechenden Leitfähigkeiten liegen aufgrund der hohen Beweglichkeit der Protonen am Ende der Zelle um ca. 100% zu hoch.

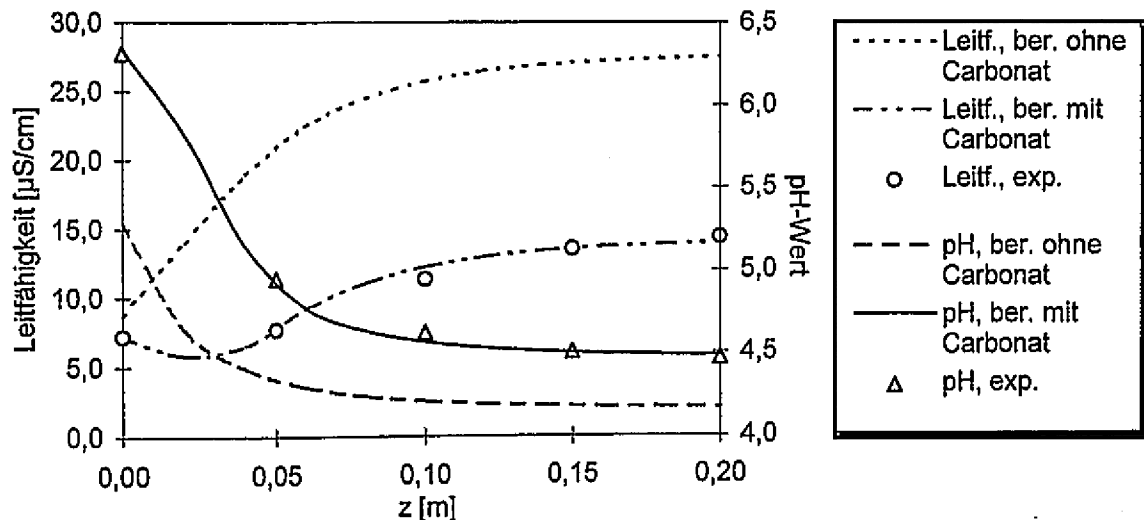


Abb. 5.3: Vergleich: pH-Wert und Leitfähigkeit in einer Kationenaustauscherkammer mit und ohne Berücksichtigung des Carbonatsystems

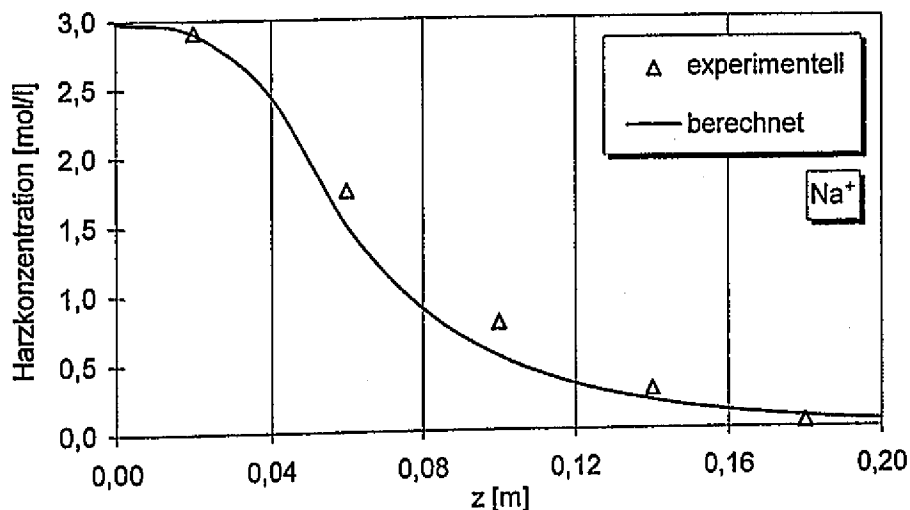


Abb. 5.4: Solid-Konzentrationsprofile in einer Kationenaustauscherkammer

In Abb. 5.4 ist in guter Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Daten die Beladung des Kationenaustauschers mit Natriumionen dargestellt. Am Anfang der Verfahrenslänge ist der Austauscher fast vollständig beladen. Entsprechend dem sich zwischen Flüssig- und Harzphase einstellenden Konzentrationsgleichgewichts nimmt die Beladung kontinuierlich ab. Am Ende des Kationenaus-

tauschs befindet sich das Harz in einem fast vollständig regenerierten Zustand. Die Stromausbeute für die gesamte Kationenaustauscherkammer beträgt 22.5%.

5.1.2 Anionenaustausch

Beim Anionenaustausch müssen neben den starken Anionen Chlorid und Nitrat vor allem die Komponenten anorganischer Kohlenstoff und Silikat beachtet werden.

In Abb. 5.5 und 5.6 sind die absoluten bzw. relativ auf den Eingangszustand bezogenen Konzentrationen der einzelnen Komponenten über der Verfahrenslänge aufgetragen. Die zugehörigen Beladungszustände des Anionenaustauscherharzes zeigt Abb. 5.7.

Der niedrige pH-Wert am Eingang der Anionenaustauscherkammer ermöglicht eine schnellere Abscheidung der Anionen. Beim Übergang der Hydroxylionen vom Harz ins Wasser kommt es zu einer Neutralisationsreaktion mit den überschüssigen Protonen. Anders als beim vorangehenden Kationenaustausch nähert sich der pH-Wert dem neutralen Punkt (pH7) an und überschreitet ihn nur unwesentlich. Die Abscheidung der Anionen wird auf diese Weise nicht durch einen Überschuß an Hydroxylionen im Bulk behindert.

Aufgrund der hohen Selektivität der Ionenaustauscherharze für Chlorid und Nitrat werden diese im ersten Teil der Kammer bevorzugt abgetrennt. Nach der Hälfte der Verfahrenslänge sind die nicht reagierenden Gegenionen bereits zu über 99% abgetrennt. Entsprechend lassen sich diese Anionen bis auf Spuren auch nur im ersten Teil der Kammer auf dem Harz nachweisen.

Der Ionenaustausch von Carbonat gestaltet sich wesentlich komplizierter. Die Selektivität des Harzes für Carbonat ist deutlich geringer als für Chlorid und Nitrat. Die Abscheidung des schwächer dissoziierten Carbonats wird durch die Präsenz von starken Anionen im Wasser stark behindert. Wie in Abb. 5.5 und 5.6 dargestellt, wird aufgrund der hohen Carbonatkonzentration im Feed zwar auch schon zu Beginn der Anionenaustauscherkammer Carbonat abgetrennt, jedoch wird der Hauptanteil erst nach deutlicher Reduzierung des Anteils starker Anionen im Wasser abgeschieden. Im Modell wird diesem Phänomen durch einen von der Konzentration der nicht reagierenden Anionen abhängigen Verteilungskoeffizienten Rechnung getragen (vgl. Kap. 2.2.3).

Deutlicher noch als anhand der Flüssigkeitskonzentrationen läßt sich die verzögerte Carbonatabscheidung in Abb. 5.7 nachvollziehen. Obwohl die Carbonatkonzentration in der Flüssigkeit am Eingang der Anionenaustauscherkammer mehr als doppelt so hoch ist als die aller starken Gegenionen zusammen, ist das Harz im stationären Zustand an dieser Stelle nur zu etwa einem Drittel mit Carbonat beladen. Mit sinkender Konzentration starker Anionen in der Flüssigkeit steigt der Carbonatanteil im Harz im weiteren Verlauf der Verfahrensstrecke bis auf etwa 70% an und fällt dann nach vollständiger Abtrennung von Chlorid und Nitrat steil ab.

Der beim Carbonat beobachtete Effekt, ist beim Silikat noch stärker zu erkennen. Bei Anwesenheit von anderen Anionen im Wasser wird kaum Silikat abgeschieden. Erst nach kompletter Abtrennung von Chlorid und Nitrat und großer Teile des Carbonats wird Silikat abgeschieden. Von Pr5 nach Pr6 scheint die experimentell ermittelte Silikatkonzentration im Wasser sogar anzusteigen. Der Grund hierfür mag ein geringer Meßfehler bei der Spektrometrie sein, der durch die hohen Fremdionenkonzentrationen hervorgerufen wird.

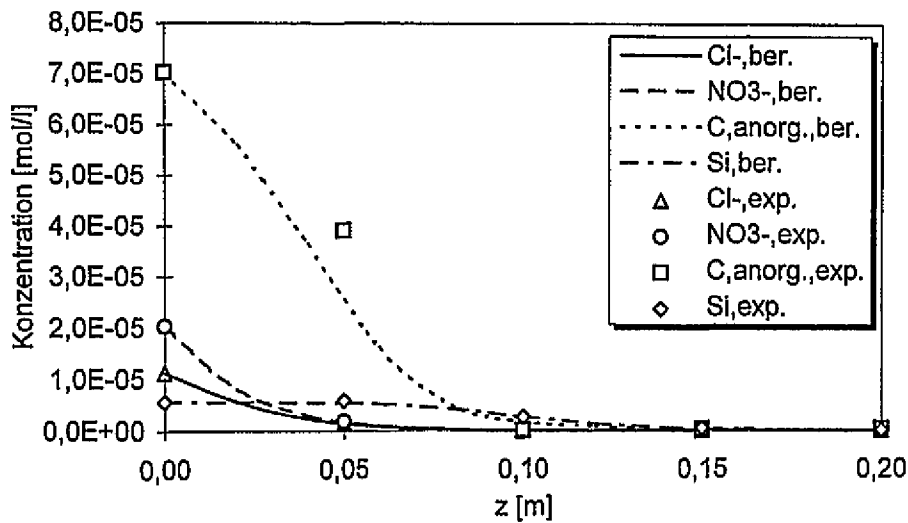


Abb. 5.5: Liquid-Konzentrationsprofile in einer Anionenaustauscherkammer

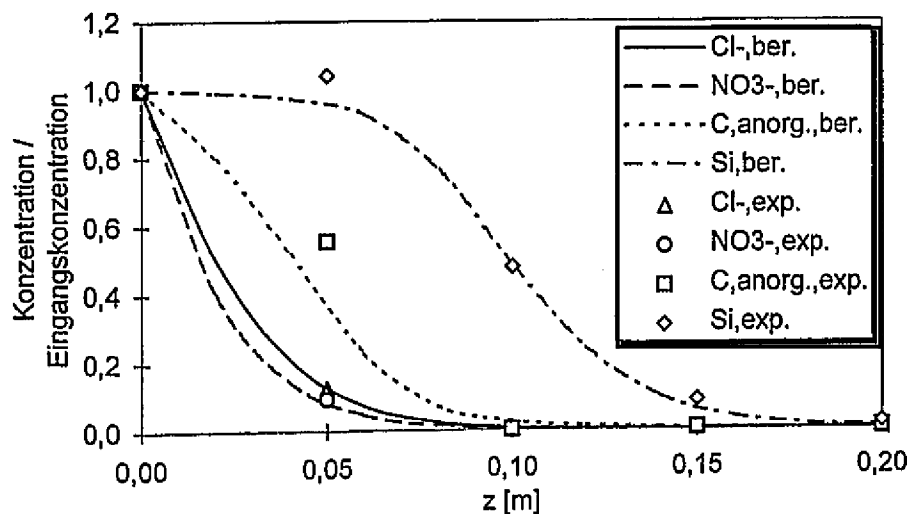


Abb. 5.6: Relative Liquid-Konzentrationsprofile in einer Anionenaustauscherkammer

Wie in Kap. 4 gezeigt, dissoziiert weder Kohlensäure noch Kieselsäure bei den in der Anionenaustauscherkammer vorliegenden pH-Werten vollständig. Trotzdem werden sie über die Verfahrenslänge fast vollständig abgeschieden. Offensichtlich liegt der Haupttransportmechanismus von der Flüssigkeit auf das Harz in der Diffusion der neutralen Komponenten durch den Flüssigkeitsfilm in das Harz. An der Harzoberfläche dissoziieren die neutralen Komponenten aufgrund der dort wesentlich höheren pH-Werte und können dann innerhalb der Harzphase durch die Membranen abtransportiert werden.

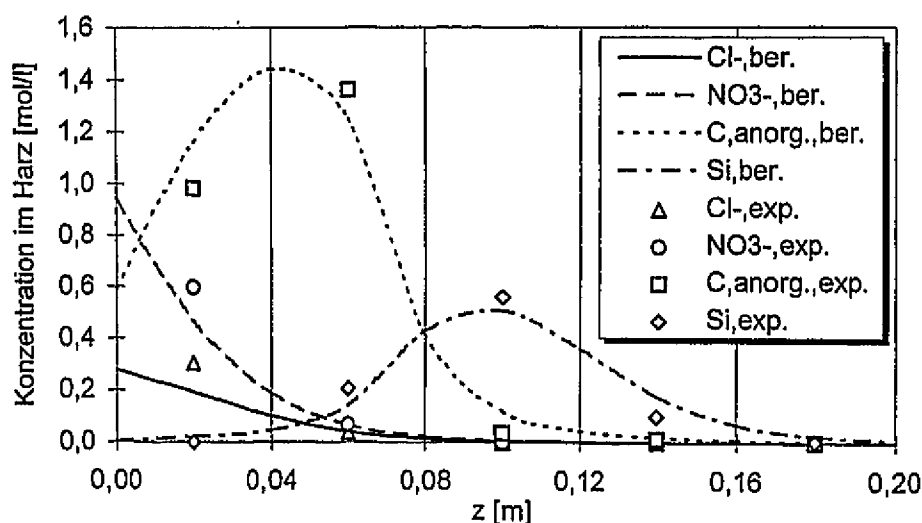


Abb. 5.7: Solid-Konzentrationsprofile in einer Anionenaustauscherkammer

5.1.3 Stromdichteprofil

In Abb. 5.8 sind die über alle drei Kammern gemessenen bzw. berechneten Stromdichten aufgetragen. Durch die Unterteilung in Richtung der Verfahrenslänge (x-Achse) sind die einzelnen Kathodenabschnitte angedeutet.

Experimentelle und berechnete Werte zeigen mit Ausnahme der ersten beiden Meßpunkte eine gute Übereinstimmung. Neben Einlaufungleichmäßigkeiten liegt der Hauptgrund für diese Abweichungen bei den aufgrund der hohen Beladung und damit verbundenen geringen Quellung zu Beginn der Kammern schlechter gepreßten Ionenaustauscherbetten. Wie in den Abb. 2.19 und 2.20 gezeigt, ist die Leitfähigkeit der Ionenaustauscherschüttung eine Funktion des Anpreßdrucks. Somit sinkt die Stromdichte in diesem Bereich stark ab.

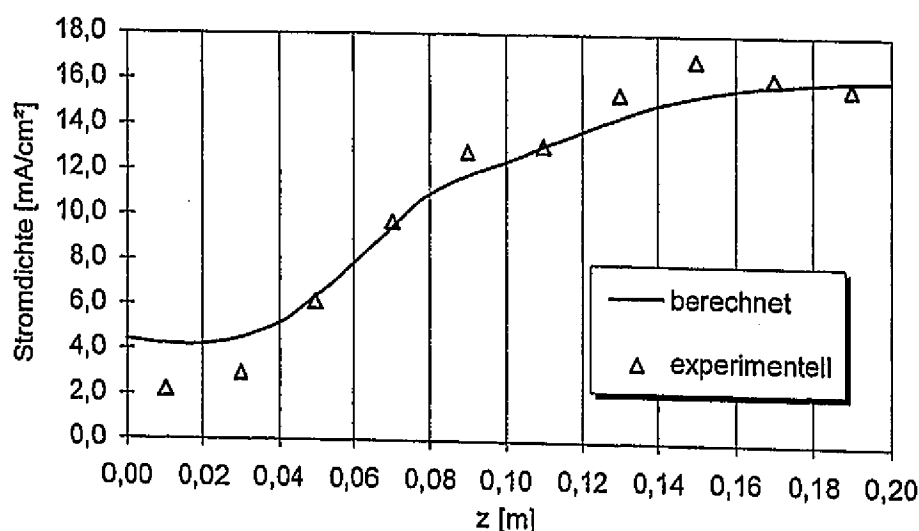


Abb. 5.8: Stromdichteprofil

5.1.4 Ionenaustauschflüsse

Im Gegensatz zu den Ionenkonzentrationen in der Flüssigkeit und im Harz können die berechneten Ionenaustauschflüsse nur indirekt experimentellen Daten gegenübergestellt werden, da diese nicht direkt meßbar sind. Es bieten sich die zwei Möglichkeiten die experimentell gewonnenen Daten in Ionenaustauschflüsse umzurechnen.

Für den stationären Zustand folgt aus Gl. 4.24:

$$J_i = - \frac{v \cdot \frac{\partial c_i^b}{\partial z}}{a_s \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}} = \frac{v \cdot \varepsilon \cdot (c_i^{Pr,m} - c_i^{Pr,m+1})}{a_s \cdot (1-\varepsilon) \cdot \Delta z_{Pr}} \quad (5.1)$$

Die Flüssigkeitskonzentrationen an den Probenahmestellen Pr,m ($m=1..5$ für Kationenaustausch, $m=5..9$ für Anionenaustausch) sind bekannt. Mit Hilfe von Gl. 5.1 können die mittleren Ionenaustauschflüsse zwischen zwei Probenahmestellen aus den experimentell gewonnenen Konzentrationen berechnet werden.

Ebenfalls für den stationären Zustand ergibt sich aus Gl. 4.25 in Verbindung mit Gl. 4.36 - 4.38:

$$J_i = - \frac{\frac{\partial \bar{J}_{\text{elektr},i}}{\partial x}}{a_s} = \frac{z_i \cdot \bar{u}_i \cdot \bar{c}_i}{a_s \cdot d_{\text{Kammer}}} \cdot \frac{i_{\text{mess}}}{F \cdot \sum_{i=1}^n (z_i^2 \cdot \bar{u}_i \cdot \bar{c}_i)} \quad (5.2)$$

Zur Anwendung von Gl. 5.2 werden neben den Konzentrationen auf den Ionenaustauscherharzen die gemessenen Stromdichteprofile (vgl. Abb. 5.8) benötigt. Anschaulich bedeutet Gl. 5.2 nichts anderes, als daß im stationären Zustand der durch Harz und Membran transportierte örtliche Ionenstrom gleich dem Ionenaustauschstrom von der Flüssigkeit auf das Harz sein muß.

Aufgrund der hohen Konzentrationsunterschiede zwischen Flüssigkeit und Harz muß bei der Berechnung der Ionenaustauschflüsse im Fall von Gl. 5.2 mit deutlich größeren Ungenauigkeiten gerechnet werden als bei Gl. 5.1. Bei allen experimentell bestimmten Flüssen ist zu beachten, daß es sich um Mittelwerte für den entsprechenden Abschnitt handelt.

Abb. 5.9 zeigt den Natriumfluß von der Flüssigkeit auf das Harz beim Kationenaustausch. Aufgrund des schnell fallenden pH-Werts in der Kationenaustauscherkammer sind die Natriumflüsse nur zu Beginn des Abscheidevorgangs hoch. Berechnete und experimentell gewonnene Daten zeigen nur geringe Abweichungen. Die etwas größeren Abweichungen zu Beginn des Abscheidevorgangs sind hauptsächlich auf die Vernachlässigung von zweiwertigen Kationen zurückzuführen, deren Abscheidung aufgrund der hohen Selektivität der Ionenaustauscher bevorzugt in diesem Abschnitt erfolgt.

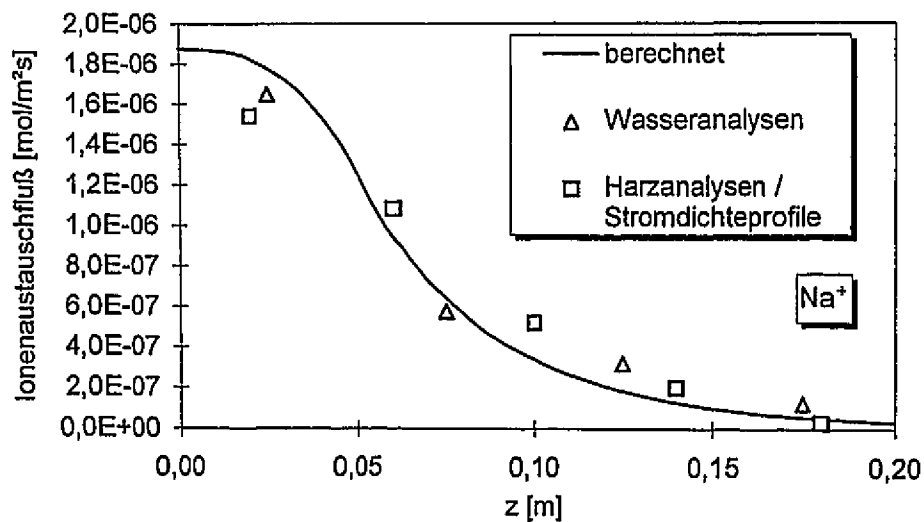


Abb. 5.9: Ionenaustauschfluß Natrium

Die Abscheidung von Chlorid- und Nitrationen erfolgt wie oben gezeigt aufgrund des maximal neutralen pH-Werts fast komplett im ersten Teil der Anionenaustauschkammer (s. Abb. 5.10). Auch hier zeigen experimentelle und berechnete Daten eine sehr gute Übereinstimmung.

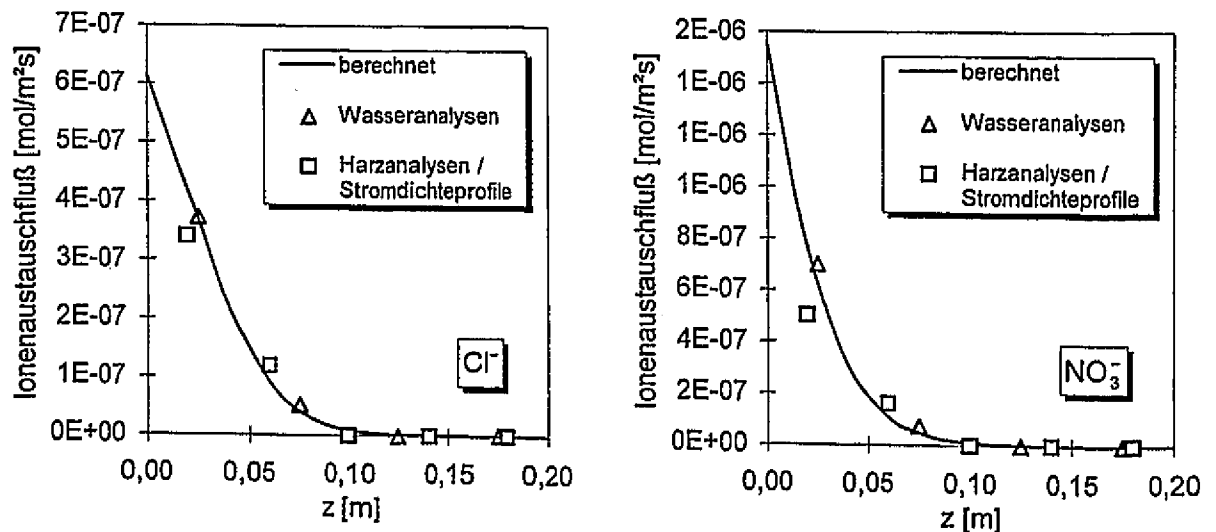


Abb. 5.10: Ionenaustauschflüsse der starken Anionen

Die Ionenflüsse der schwach dissoziierten Anionen weisen, wie Abb. 5.11 zeigt, im Verlauf der Verfahrensstrecke aufgrund der durch Anwesenheit von starken Anionen verzögerten Abscheidung Maxima auf. Wie schon aus den Konzentrationsverläufen zu erkennen, wird nach den starken Anionen zunächst hauptsächlich Carbonat und dann Silikat abgeschieden. Im Falle des Carbonats treten im Vergleich zwischen berechneten und den aus den Harzanalysen und Stromdichteprofilen bestimmten Flüssen Abweichungen bis etwa maximal etwa 30% auf. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bereits geringe Abweichungen bei den Harzkonzentrationen bei der Umrechnung zu deutlichen Fehlern führen. Die aus den Flüssigkeitskonzentrationen berech-

neten Werte bleiben im Toleranzbereich von $\pm 10\%$. Beim Silikat liegen alle Werte im Bereich von $\pm 10\%$.

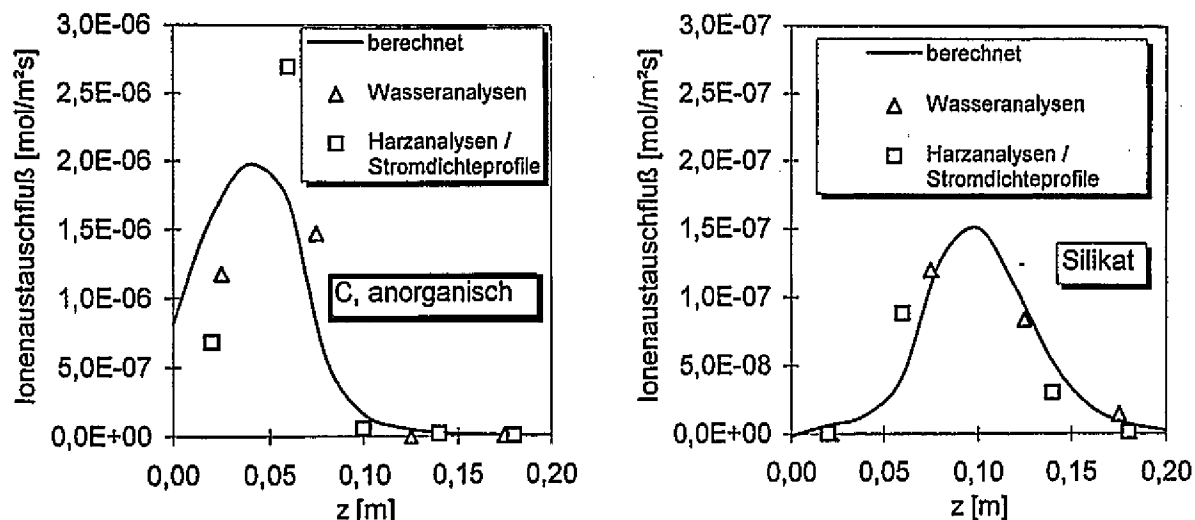


Abb. 5.11: Ionenaustauschflüsse der schwach dissoziierten Anionen

5.1.5 Leitfähigkeitsverlauf

Der Leitfähigkeitsverlauf in der gesamten EDI-Zelle mit experimentellen und berechneten Daten ist in Abb. 5.12 dargestellt.

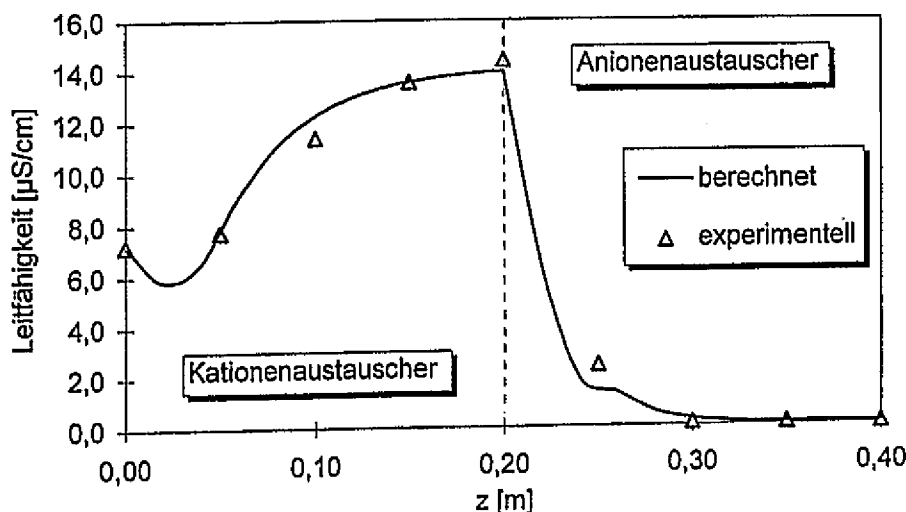


Abb. 5.12: Leitfähigkeitsverlauf entlang der Verfahrensstrecke

Beim Kationenaustausch reicht die Berücksichtigung von Natrium als einzigem Kation neben den Protonen zur Berechnung aus. Allerdings muß das Carbonatsystem zur genauen Bestimmung von pH-Wert und der Leitfähigkeit miteinbezogen werden, da es in der Kationenaustauscherkammer als pH-Puffer wirkt. Durch den sinkenden pH-Wert und der damit verbundenen Reaktion von Hydrogencarbonat zu Kohlendi-

oxid sinkt die Leitfähigkeit zu Beginn der Kationenaustauscherkammer zunächst kurz ab. Nach Umwandlung des Großteils des Hydrogencarbonats fällt der pH-Wert weiter ab. Die Leitfähigkeit steigt aufgrund der großen Beweglichkeit der Protonen bis auf etwa das Doppelte des Eingangswerts an.

In der Anionenaustauscherkammer sinkt die Leitfähigkeit bereits zu Beginn stark ab. Dies liegt in der parallel zur Abscheidung der starken Anionen in der Flüssigphase stattfindenden Neutralisationsreaktion begründet, im Zuge derer die Konzentration der hoch leitfähigen Protonen schnell gesenkt wird. Im zweiten Teil der Anionenaustauscherkammer, in dem schwach dissoziierte Anionen abgetrennt werden, verläuft die Senkung der Leitfähigkeit wesentlich langsamer. Am Ausgang der Reinstwasserzelle wird die geforderte Produktqualität mit einer Leitfähigkeit von 55 nS/cm erreicht.

5.2 Parameterstudie

Für die Auslegung neuer, vor allem größerer Anlagen ist die Kenntnis des Einflusses bestimmter Schlüsselparameter auf den Betrieb der Elektrodeionisationszelle von entscheidender Bedeutung. Zu diesen gehören Stromstärke, Volumenstrom, Feedzusammensetzung, Eigenschaften des Ionenaustauscherharzes, die Reihenfolge der Durchströmung der einzelnen Kammern sowie die Geometrie der Zelle. Das vorgestellte Modell bietet die Möglichkeit mit vergleichsweise geringem Aufwand Parameterstudien durchzuführen, die experimentell zu aufwendig oder gar unmöglich zu erhalten wären.

5.2.1 Stromdichte

Sind Feedkonzentration und Volumenstrom vorgegeben, so ist die Stromstärke bzw. Stromdichte die entscheidender Betriebsgröße, mit deren Hilfe die Einstellung gewünschter Ausgangskonzentrationen möglich ist. In Abb. 5.13 sind die Ergebnisse einer Parameterstudie dargestellt, in der die Stromstärke bei ansonsten gleichbleibenden Bedingungen zwischen 0.05 und 10 A (bzw. ∞) variiert wurde (kompletter Datensatz für diese Simulation im Anhang A.4.1). In den Diagrammen ist statt der Stromstärke die Stromdichte angegeben, da diese eine bessere Vergleichsmöglichkeit beim Scale-Up der Zellen ermöglicht.

Bei Stromdichten kleiner 5 mA/cm² wird das Carbonat nicht vollständig abgeschieden, so daß die Stromstärke auf jeden Fall über 0.5 A gewählt werden sollte. Die Annahme, daß die Abscheideleistung mit steigender Stromstärke stetig besser wird, ist jedoch falsch. Bei Stromdichten über 20 mA/cm² zeigt sich kaum noch eine Verbesserung. Eine Steigerung über 50 mA/cm² verändert das Konzentrationsprofil in der Flüssigphase nicht mehr, während der Regenerationsgrad der Solidphase auch am Eintritt der Kammer gegen 100% strebt. Der Grund hierfür ist die beschränkte Geschwindigkeit des Ionenaustauschs, der hier die Abreicherung der Ionen in der Flüssigphase limitiert.

Die Betrachtung der Konzentrationen in der Harzphase bei der Auslegung der Zelle liefert wichtige Daten über den Regenerationsgrad des Harzes. Er sollte zur Verhinderung eines Durchbruchs bei schwankenden Feedkonzentrationen am Ende der Zelle annähernd 100% betragen. Bei 5.6 mA/cm² liegt diesbezüglich in der obigen Darstellung ein Grenzfall vor.

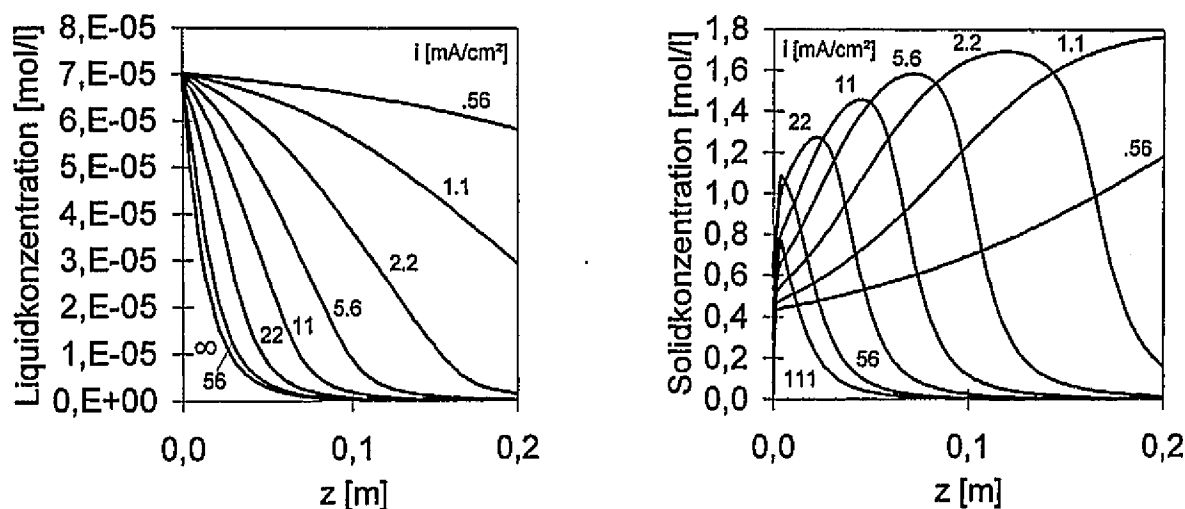


Abb. 5.13: Konzentration anorganischen Kohlenstoffs in Flüssigkeit und Harz abhängig von der Stromdichte (Berechnungsdaten Anhang A)

5.2.2 Durchfluß

Eine Erhöhung des Durchflusses hat tendenziell den gleichen Einfluß auf die Abscheideleistung der Zelle wie eine Senkung der Stromstärke. Auf der einen Seite fördert eine erhöhte Strömungsgeschwindigkeit die Turbulenz der Strömung, die Filmdicke verkleinert sich (vgl. Kap. 4.2.4) und die Ionenaustauschflüsse steigen. Dieser Effekt gleicht die erhöhte Ionenzufuhr jedoch nur zu einem geringen Teil aus.

Abb. 5.14 zeigt die Konzentration anorganischen Kohlenstoffs in der Anionenaustauscherkammer bei wechselndem Durchfluß. Bei der hier angenommenen Stromstärke von 1 A ist die Zelle in der Lage das vorhandene Carbonat bis zu einem Volumenstrom von etwa 100 l/h abzuschcheiden.

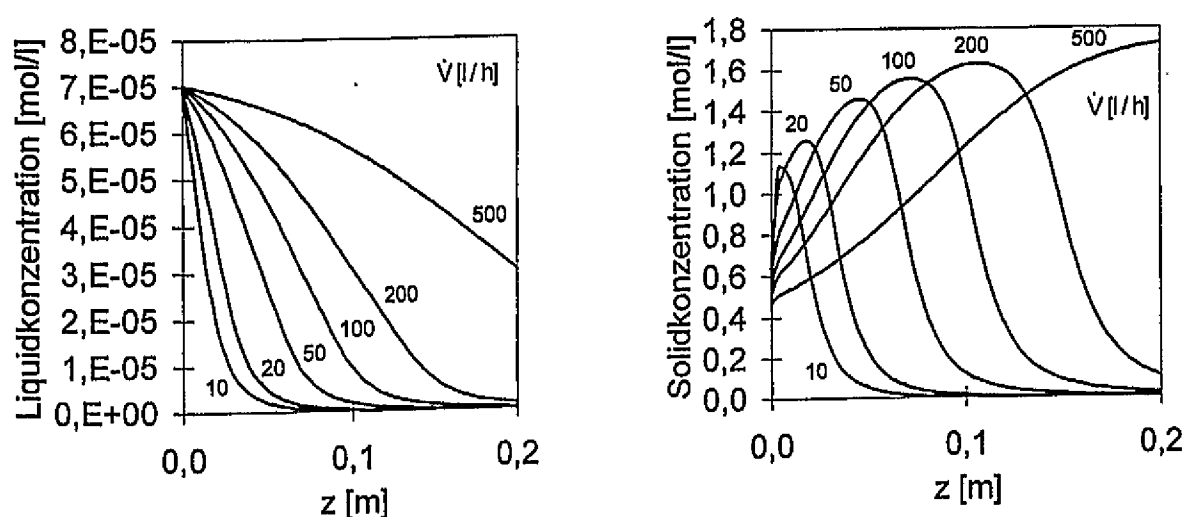


Abb. 5.14: Konzentration anorganischen Kohlenstoffs in Flüssigkeit und Harz abhängig von der Durchflußmenge (kompletter Datensatz für diese Simulation im Anhang A.4.2)

Der Durchfluß wird sinnvollerweise in Abhängigkeit von der Zellgeometrie (vgl. Kap. 5.2.7) und dem damit zusammenhängenden Druckverlust gewählt und danach die Stromstärke in Abhängigkeit von der Feedzusammensetzung festgelegt.

5.2.3 Feedkonzentration

Zur Darstellung des Einflusses der Feedkonzentration wurde ein Verfahren ausgewählt, bei dem Prozeßwasser für die Herstellung von Wafern in der Halbleiterindustrie unter Einsatz der Elektrodeionisation rezykliert wird. Das Wasser enthält neben Rückständen aus dem eingesetzten Trinkwasser größere Mengen an Fluorid und Silikat. Die Feedlösung hat in ihrer Grundform eine Leitfähigkeit von ca. 10 $\mu\text{S/cm}$ (KONZ 1). Zur Prüfung der Flexibilität bei Konzentrationsspitzen im Feed wurden Simulationsläufe mit den zwei-, fünf-, zehn- und zwanzigfachen Feedkonzentrationen durchgeführt (KONZ 2-20).

Die Anordnung besteht aus zwei in Serie geschalteten Reinstwasserzellen. In beiden wird zunächst die Kationen- (K1, K2) und dann die Anionenaustauscherkammer (A1, A2) durchströmt. Der Durchfluß beträgt 2.8 m^3/h bei einer Membranfläche von 0.21 m^2 (kompletter Datensatz für diese Simulation im Anhang A.4.3).

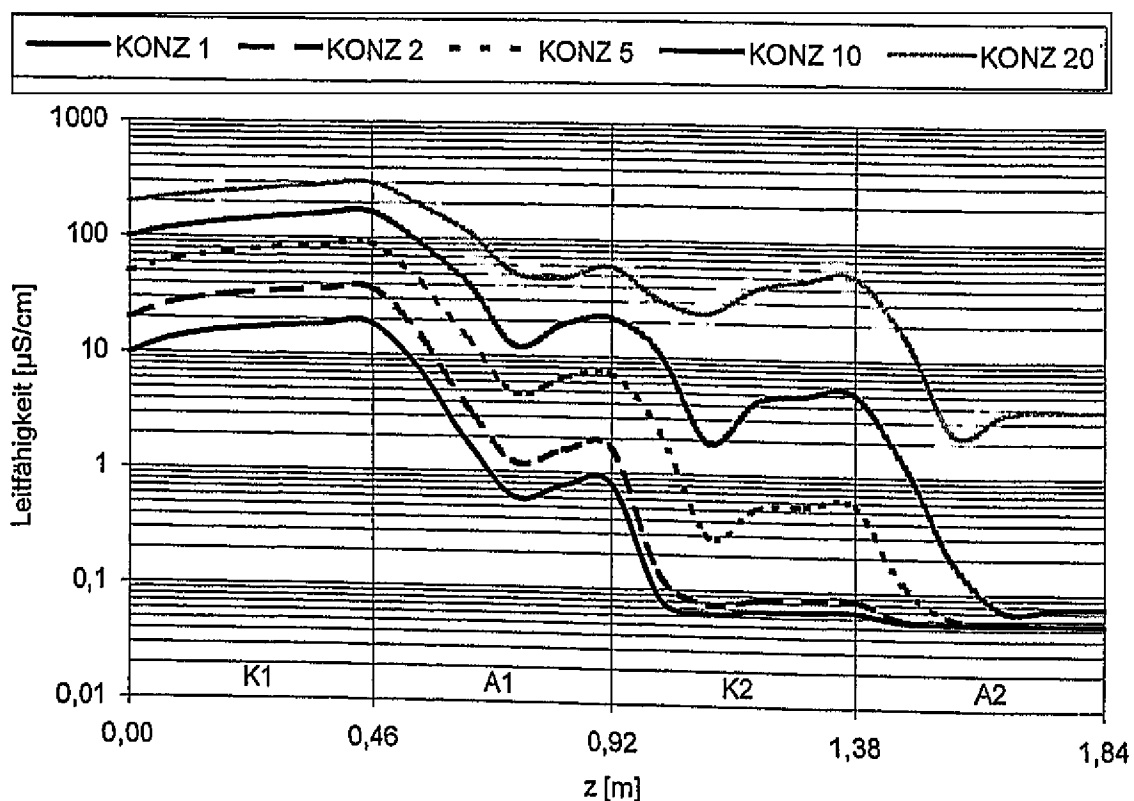


Abb. 5.15: Leitfähigkeitsverlauf in Abhängigkeit von der Feedkonzentration

In Abb. 5.15 ist der Leitfähigkeitsverlauf über die gesamte Verfahrenslänge dargestellt. Betrachtet man zunächst KONZ 1, so ist der typische Leitfähigkeitsverlauf zu erkennen: In der ersten Kationenaustauscherkammer steigt die Leitfähigkeit zunächst aufgrund des sinkenden pH-Werts auf den doppelten Eingangswert an. In der

anschließenden Anionenaustauscherkammer sinkt er bis zum Erreichen von pH 7 auf ein Minimum ab und steigt dann gegen Ende der Kammer wieder an. In der zweiten Kationenaustauscherkammer sinkt die Leitfähigkeit bei sinkendem pH-Wert bis pH 7 wiederum ab und steigt danach wieder leicht an. In der abschließenden Anionenaustauscherkammer wird die Leitfähigkeit auf den geforderten Wert gesenkt.

Als technisch sinnvolle Obergrenze wurde für diese Simulation eine maximale Stromstärke von 100 A festgelegt. Bei den höheren Feedkonzentrationen zeigt sich, daß unter dieser Voraussetzung die geforderte Leitfähigkeit bis zu einer Feedleitfähigkeit von etwa 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (KONZ 5) erreicht werden kann. Während bei einer Eingangsleitfähigkeit von 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (KONZ 10) noch eine Leitfähigkeit von unter 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ erreicht wird, läßt die Leistung der Anlage bei noch höheren Feedleitfähigkeiten stark nach, so daß bei 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ nur noch 3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ erreicht werden.

5.2.4 pH-Wert

Wie schon in Kap. 5.1 gezeigt, hat der pH-Wert einen entscheidenden Einfluß auf die Abscheideleistung beim Ionenaustausch. In Abb. 5.16 ist die Abscheideleistung bei der Behandlung einer verdünnten Natriumchloridlösung in Abhängigkeit vom Eingangs-pH-Wert dargestellt (kompletter Datensatz für diese Simulation im Anhang A.4.4).

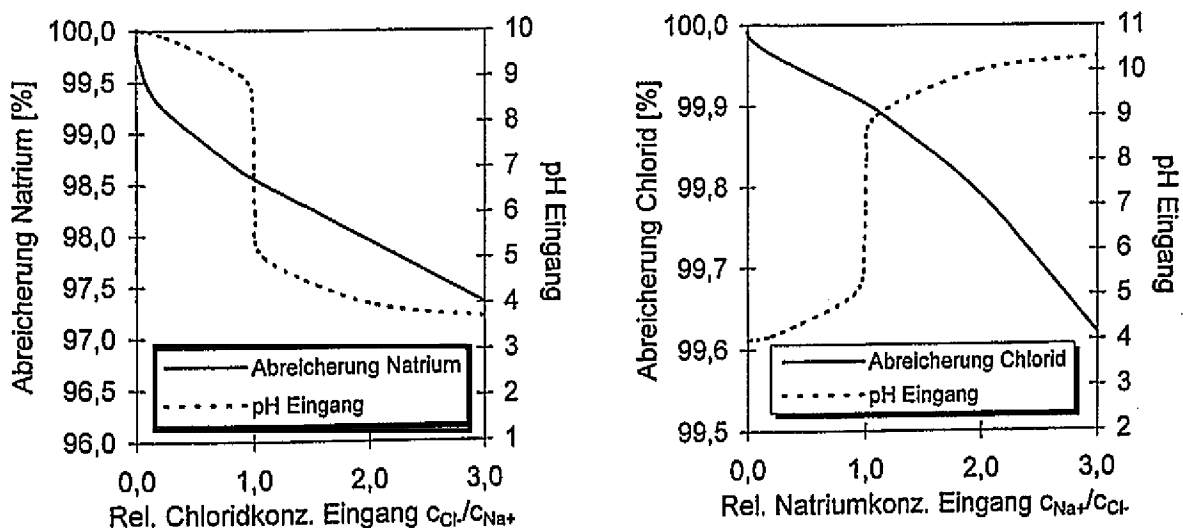


Abb. 5.16: Abreicherung beim Kationen- und Anionenaustausch in Abhängigkeit vom Eingangs-pH-Wert

Hierbei ist ein gegenläufiger Effekt feststellbar. Bei einem hohen pH-Wert verbessert sich die Abscheidungsleistung von Natrium während die von Chlorid sinkt. Niedrige pH-Werte haben einen entgegengesetzten Effekt. Liegen im Feed schwach dissoziierte Komponenten wie Carbonat und Silikat vor, so wirkt sich ein saures Feed positiv auf deren Abscheidung aus, so daß, wie oben schon dargestellt, der Kationenaustausch vor dem Anionenaustausch vorgenommen werden sollte.

5.2.5 Leitfähigkeit im Ionenaustauscherharz

Die Beweglichkeit eines Ions in der Harzphase und damit dessen Leitfähigkeit bestimmt die Geschwindigkeit des Abtransports durch das Harz in die Konzentrationskammer. Entscheidend ist insbesondere das Verhältnis der Beweglichkeiten des Ions zu der Beweglichkeit der Protonen im Falle des Kationenaustauschs bzw. Hydroxylionen im Falle des Anionenaustauschs, da diese im Normalfall um ein mehrfaches höher liegen.

Abb. 5.17 zeigt den Konzentrationsverlauf eines einwertigen Kations i in der Flüssigphase einer Kationenaustauscherkammer in Abhängigkeit von dem Verhältnis $\bar{u}_i/\bar{u}_{H^+}$ (kompletter Datensatz für diese Simulation im Anhang A.4.5).

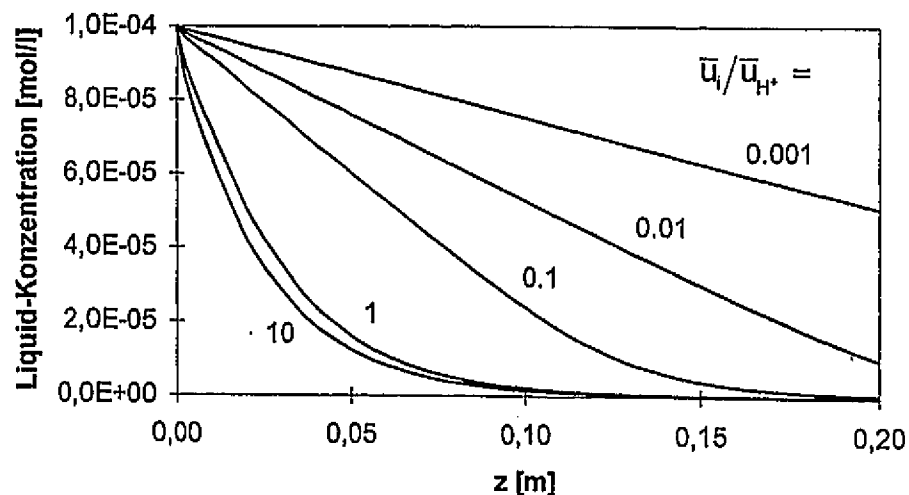


Abb. 5.17: Konzentrationsverlauf in Abhängigkeit von der Ionenleitfähigkeit im Harz

Die Abscheidung des Ions i verbessert sich deutlich bei höheren Beweglichkeitsverhältnissen. Dieser Effekt ist bei der Auswahl des Ionenaustauscherharzes für den Einsatz in der Elektrodeionisationszelle zu berücksichtigen. Dies gilt insbesondere beim Vorliegen von größeren und mehrwertigen Ionen, da das Beweglichkeitsverhältnis dann meist kleiner 0.1 beträgt.

5.2.6 Reihenfolge der Durchströmung

Wie in Kapitel 5.1 angedeutet, hat die Reihenfolge der Durchströmung von Kationen- und Anionenaustauscherkammer Einfluß auf das Abscheideergebnis. In Abb. 5.18 und 5.19 sind die Konzentrationsverläufe für Kationen und Anionen für die zwei möglichen Anordnungen bei gleichen Feedkonzentrationen dargestellt (kompletter Datensatz für diese Simulation im Anhang A.4.6).

Wird zunächst die Kationenaustauscherkammer durchströmt, so kommt es dort nach etwa der Hälfte der Verfahrensstrecke zu einem Protonenüberschuß, der den Ionenaustausch und damit die Abscheidung der Natriumionen verlangsamt. Wird dagegen zunächst die Anionenaustauscherkammer durchströmt, so liegt am Eingang der Kationenaustauscherkammer ein basisches Gemisch vor. Die beim Kationenaustausch stattfindende Neutralisationsreaktion führt dazu, daß das Verhältnis von Natrium- zu

Wasserstoffionen über einen weiten Bereich der Kationenaustauscherkammer zugunsten der Natriumionen ausfällt. Die Abscheidung der Natriumionen vollzieht sich wesentlich schneller und die Restkonzentration am Ausgang liegt etwa eine Größenordnung unter der im vorhergehenden Fall.

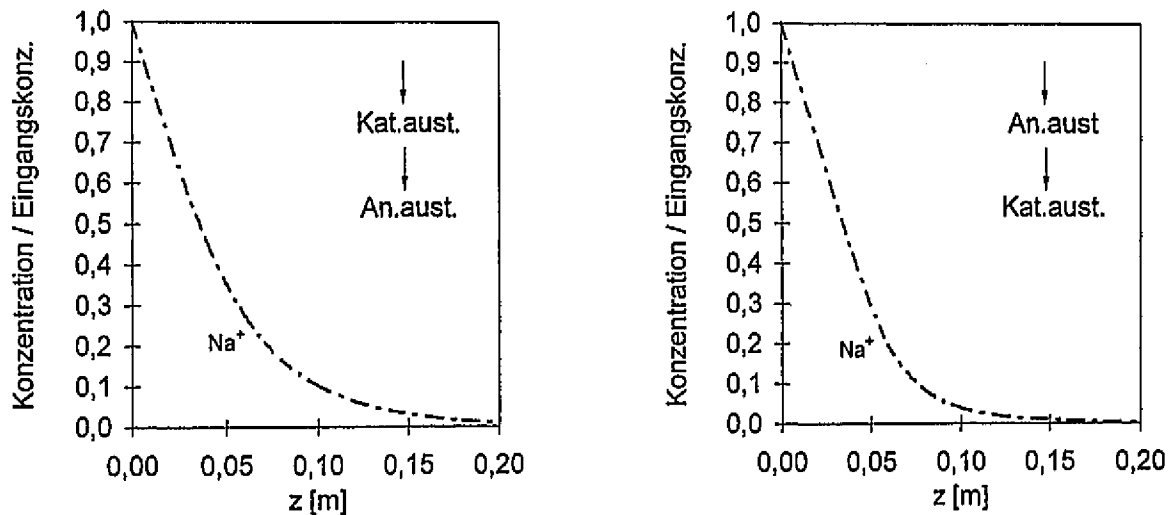


Abb. 5.18: Konzentrationsverläufe der *Kationen* in Abhängigkeit von der Durchströmungsreihenfolge

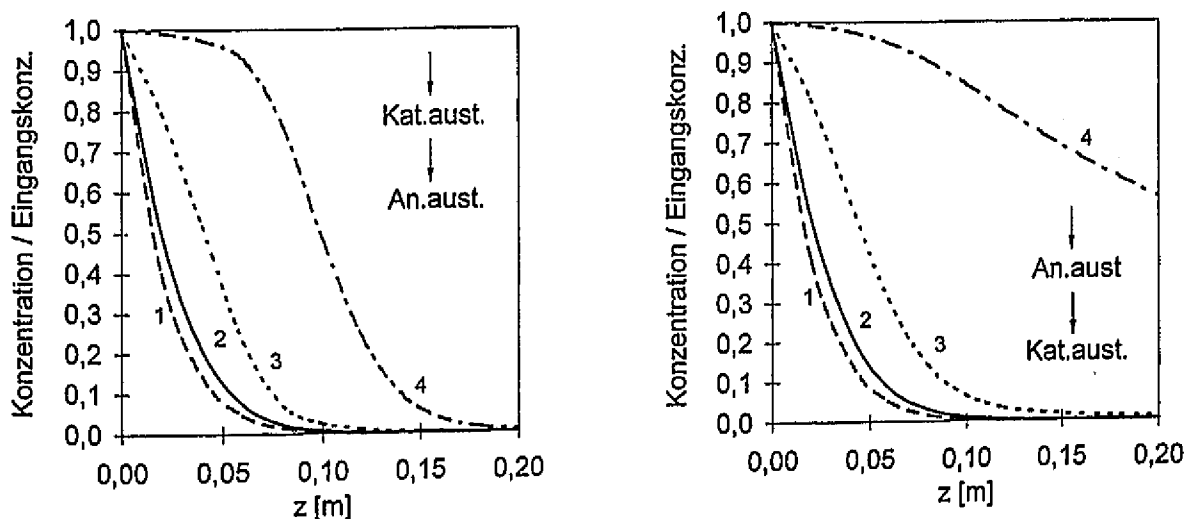


Abb. 5.19: Konzentrationsverläufe der *Anionen* in Abhängigkeit von der Durchströmungsreihenfolge, 1) NO_3^- 2) Cl^- 3) $\text{C}_{\text{anorg.}}$ 4) Si

Im Falle des Anionenaustauschs zeigt sich ein gegenläufiger Effekt. Wird zunächst die Kationenaustauscherkammer durchströmt, so liegt am Eingang der Anionenaustauscherkammer ein saures Feed vor. Im Verlauf des Anionenaustauschs neutralisieren die in der Flüssigkeit vorliegenden Protonen die aus dem Harz austretenden Hydroxylionen, so daß bis zum Ende der Kammer ein Anionenüberschuß auftritt. Die Abscheidung der Anionen wird dadurch entscheidend beschleunigt, so daß auch die schwach dissoziierten Komponenten - Carbonat und Silikat - vollständig abgetrennt werden können. Wird dagegen die Anionenaustauscherkammer zuerst durchströmt,

werden nur Chlorid, Nitrat und zu großen Teilen auch Carbonat zufriedenstellend abgetrennt. Die Schwäche dieser Anordnung zeigt sich beim Silikat, das nur zu etwa 40% abgeschieden wird.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß die Abscheidung der Ionen in der zweiten Kammer aufgrund der dort auftretenden Neutralisationsreaktion schneller und mit einem höheren Wirkungsgrad funktioniert. In der Praxis muß abgewägt werden, welchen Komponenten in der Anwendung größere Bedeutung zukommt, oder welche Ionen in einem möglichen weiteren Prozeßschritt einfacher entfernt werden können. In der Regel ist der Anionenaustausch kritischer als der Kationenaustausch, da in fast allen Feedwässern schwach dissoziierte Anionen wie Carbonat und Silikat auftreten. In diesem Fall sollte der Kationenaustausch vor dem Anionenaustausch vorgenommen werden. Wird das eingesetzte Trinkwasser vor der Elektrodeionisationszelle nicht enthärtet, so ist aber unter Umständen auch mit Problemen bei der Abtrennung von zweiwertigen Kationen zu rechnen. Hier sollte zunächst die Anionen- und dann die Kationenaustauscherkammer durchströmt werden.

5.2.7 Geometriefaktoren

Bei der geometrischen Auslegung der Elektrodeionisationszelle steht zunächst der Druckverlust der Strömung im Vordergrund. Dementsprechend werden Breite und Dicke der Zelle in Abhängigkeit vom Durchfluß dimensioniert.

Mit Hilfe von Simulationsrechnungen und/oder empirischen Untersuchungen wird die Länge der Zelle abhängig von den Feedkonzentrationen und den geforderten Reinstwasserspezifikationen festgelegt. Ist aus konstruktiven Gründen der Bau einer Zelle der benötigten Länge nicht möglich, so bietet sich gegebenenfalls die Reihenschaltung mehrerer Zellen oder ein Aufbau der Zelle als Stack an.

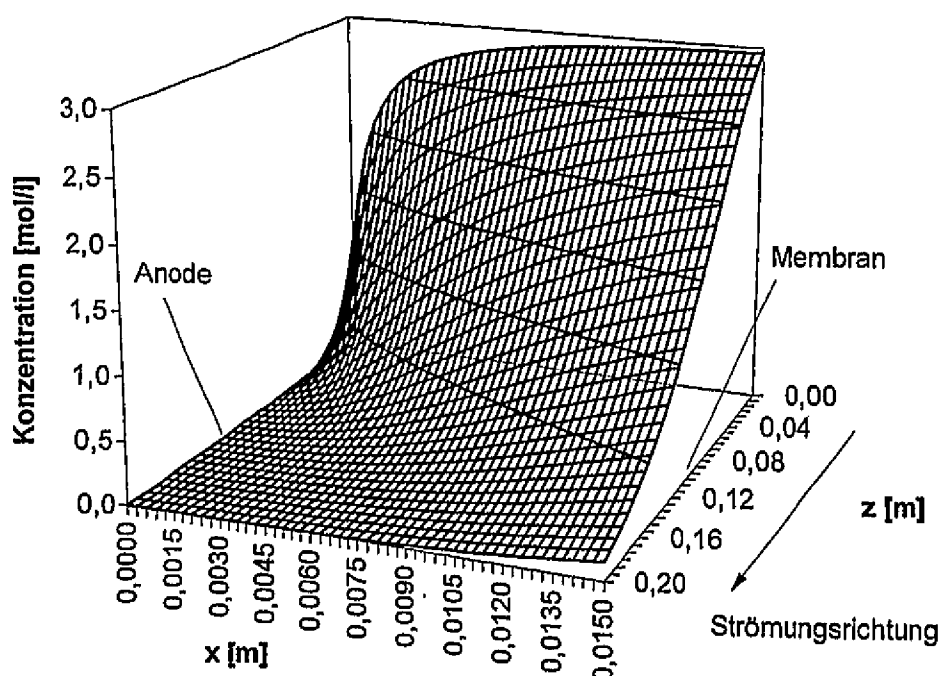


Abb. 5.20a: Zweidimensionale Konzentrationsverteilung im Ionenaustauscherharz, $d \approx 1.5 \text{ cm}$

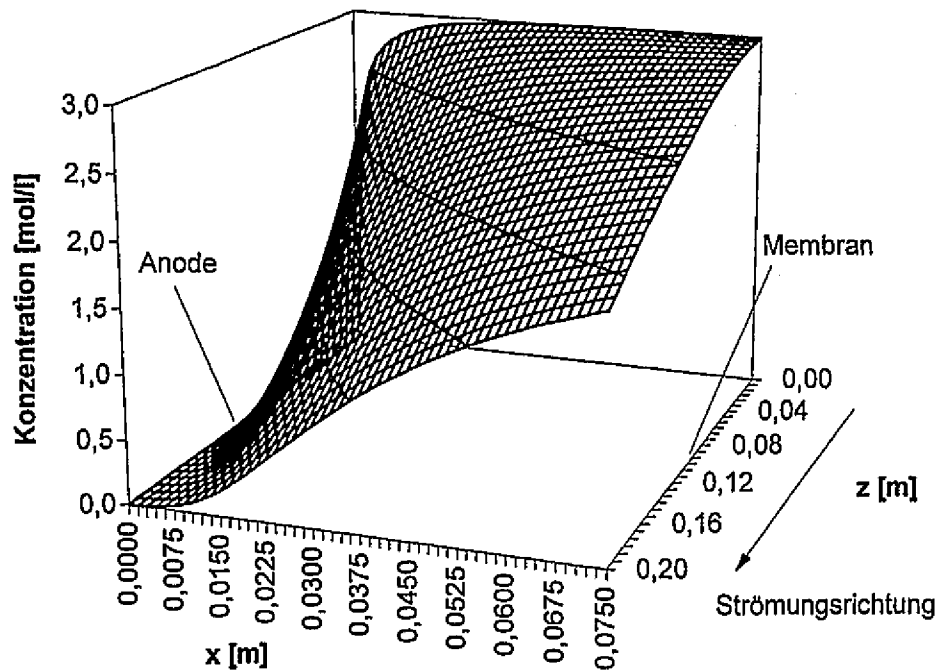


Abb. 5.20b: Zweidimensionale Konzentrationsverteilung im Ionenaustauscherharz, $d = 7.5 \text{ cm}$

Die Dicke der Ionenaustauscherkammern in der Elektrodeionisationszelle ist der kritischste Parameter bei der Konstruktion der Zelle. Abb. 5.20a+b zeigt die zweidimensionale Konzentrationsverteilung eines Metallions in der Harzphase einer Kationenaustauscherkammer bei unterschiedlichen Kammerdicken (kompletter Datensatz für diese Simulation im Anhang A.4.7). Es zeigt sich, daß neben dem Konzentrationsgradienten in Strömungsrichtung ein Konzentrationsanstieg in x-Richtung von der Elektrode zur Membran auftritt. Wird wie in Abb. 5.20b die Dicke zu groß gewählt, so kommt es am Kammerausgang membranseitig zum lokalen Ionendurchbruch.

5.2.8 Schüttungsparameter

Der Druckverlust der Reinstwasserströmung in einer Ionenaustauscherkammer der Elektrodeionisationszelle kann im vorliegenden Übergangsbereich zwischen laminarer und turbulenter Strömung mit guter Genauigkeit mit Hilfe der Ergun-Gleichung bestimmt werden [85].

$$\xi = \frac{64}{\text{Re}} + 1.1136 \quad ; \quad \text{Re} < 1000 \quad (5.3)$$

$$\text{Re} = \frac{2}{3} \cdot \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} \cdot \frac{v \cdot d_{\text{Korn}}}{\nu} \quad (5.4)$$

$$\Delta p_{\text{Kammer}} = \frac{3}{4} \cdot \xi \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon \cdot d_{\text{Korn}}} \cdot \rho \cdot v^2 \cdot \mu \cdot l_{\text{Kammer}} \quad (5.5)$$

Im Hinblick auf den gegenseitigen Kontakt der Ionenaustauscherkörner und der damit verbundenen guten Leitfähigkeit der Schüttung ist eine Füllung der Ionenaustau-

scherkammern unter Druck unerlässlich. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß - wie in Abb. 5.21 gezeigt - der Druckverlust der Strömung mit sinkendem Hohlraumanteil der Schüttung überproportional anwächst, so daß hier ein Mittelweg zwischen effektiver Abscheidung und ökonomisch sinnvoller Pumpenleistung gefunden werden muß (kompletter Datensatz für diese Simulation im Anhang A.4.8).

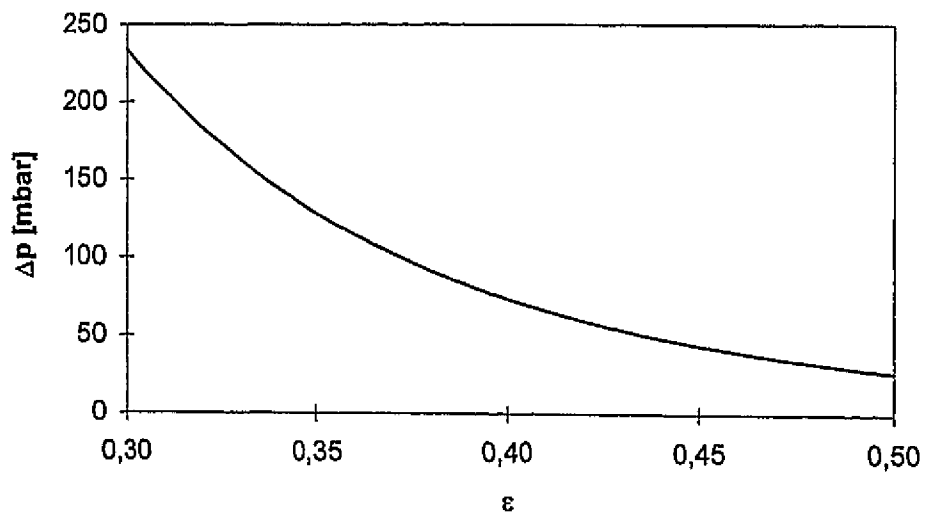


Abb. 5.21: Einfluß des Hohlraumanteils der Schüttung auf den Druckverlust

Mit sinkendem Hohlraumanteil steigt bei gleichbleibendem Durchfluß die Strömungsgeschwindigkeit in der Ionenaustauscherkammer an. Wie in Abb. 5.22 dargestellt verbessert sich entsprechend durch die turbulenteren Strömung der Ionenaustausch und somit die Abscheideleistung der Zelle (kompletter Datensatz für diese Simulation im Anhang A.4.8).

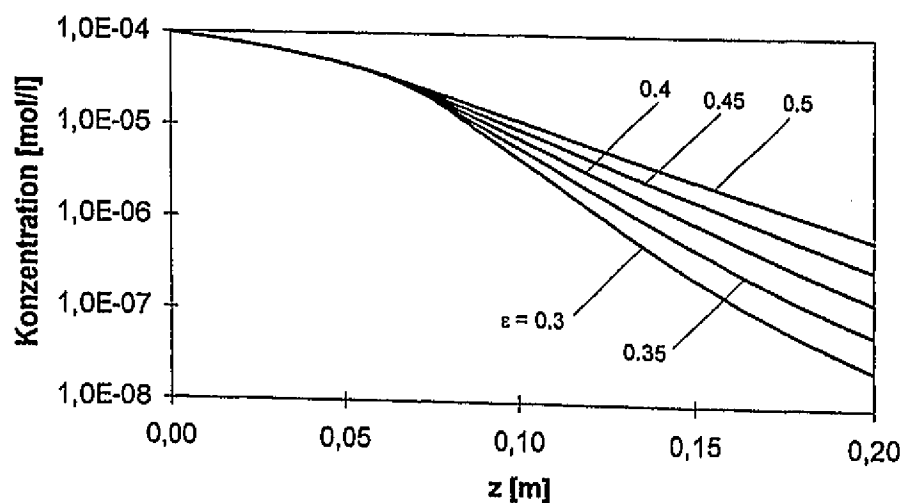


Abb. 5.22: Einfluß des Hohlraumanteils der Schüttung auf den Konzentrationsverlauf in der Elektrodeionisationszelle

Bei sinkender mittlerer Korngröße steigt die spezifische Oberfläche der Ionenaustauscherschüttung umgekehrt proportional an. Wie in Abb. 5.23 gezeigt, verbessert sich

der Ionenaustausch mit wachsender spezifischer Oberfläche. Dieser Effekt sollte bei der Auswahl der Ionenaustauscherharze berücksichtigt werden (kompletter Datensatz für diese Simulation im Anhang A.4.9).

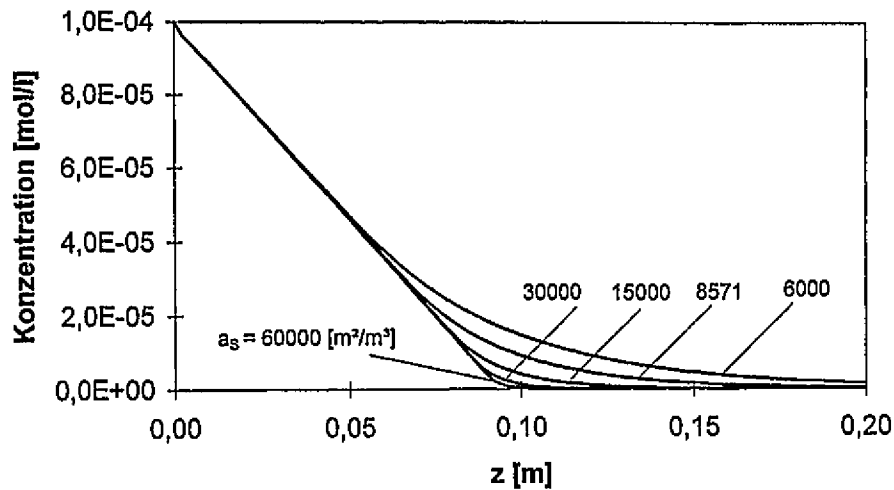


Abb. 5.23: Effektivität des Ionenaustauschs in Abhängigkeit von der mittleren Korngröße bzw. spezifischen Oberfläche der Ionenaustauscherschüttung

5.3 Energieverbrauch

Der Energieverbrauch der Elektrodeionisationszelle hängt wie in Abb. 5.24 dargestellt in starkem Maße von der Feedleitfähigkeit ab (kompletter Datensatz für diese Simulation im Anhang A.5). Die Abbildung zeigt den spezifischen Energieverbrauch für die Versuchsläufe, die bereits in Kap. 5.2.3 betrachtet wurden. Der für alle Läufe konstante Anteil der benötigten Pumpenenergie ist nicht berücksichtigt.

Der spezifische Energieverbrauch berechnet sich bezogen auf den Volumenstrom zu

$$a_{\text{elektr}} = \frac{P_{\text{elektr}}}{\dot{V}} = \frac{I_{\text{ges}} \cdot U_{\text{ges}}}{\dot{V}} \quad (5.6)$$

Im Bereich einer Feedleitfähigkeit bis 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$, der für den Einsatz einer Elektrodeionisationszelle sinnvoll erscheint (vgl. Abb. 5.18), liegt der Energieverbrauch der ersten Zelle bei etwa 90% des gesamten Energieverbrauchs. Der Grund hierfür ist der höhere Beladungszustand und die damit verbundene größere Zellspannung. Bei höheren Feedleitfähigkeiten steigt der Anteil der zweiten Zelle am spezifischen Energieverbrauch proportional zu ihrem Beladungszustand an.

Die im Vergleich zum herkömmlichen Ionenaustausch auftretenden zusätzlichen Energiekosten für die elektrochemische Regeneration der Ionenaustauscher sind gering gegenüber den Kosten, die beispielsweise für die chemische Regeneration oder den Austausch der Ionenaustauscher anfallen würden.

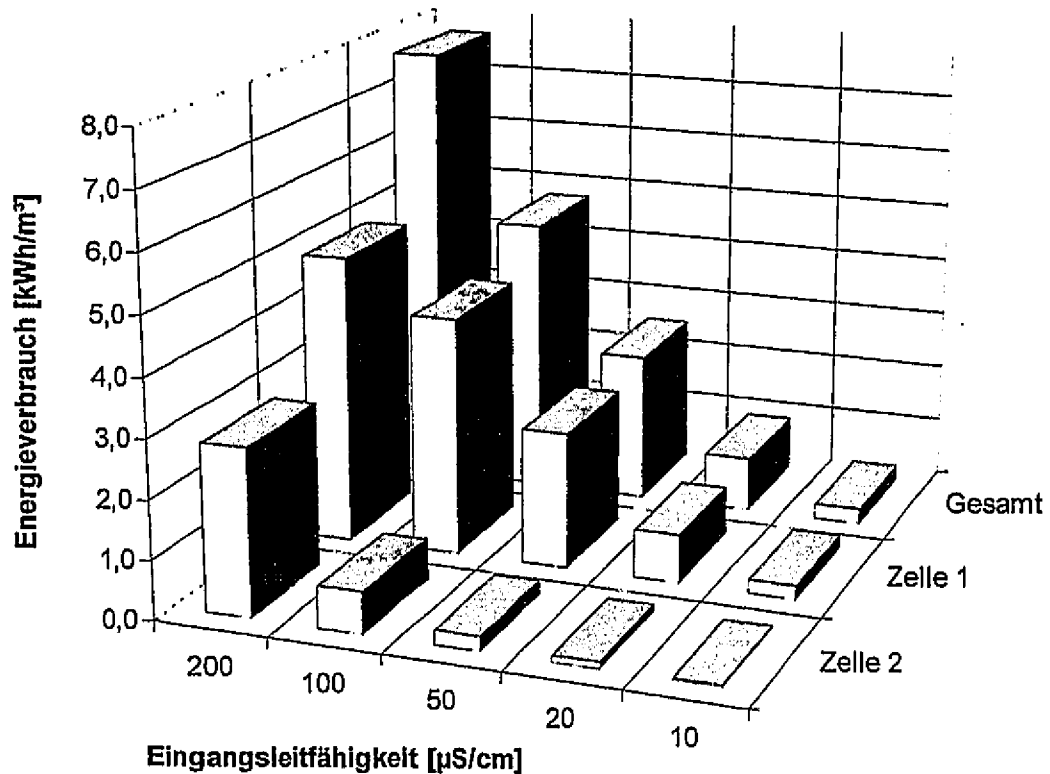


Abb. 5.24: Spezifischer Energieverbrauch in Abhängigkeit von der Feedleitfähigkeit

Beim Bau einer Reinstwasseranlage kann der spezifische Energieverbrauch durch Abgleich von Umkehrosmosestufe und Elektrodeionisationszelle optimiert werden. Abb. 5.25 zeigt die Betriebskosten einer Elektrodeionisationszelle und einer Umkehrosmosestufe sowie die aus beiden Verfahren resultierenden Gesamtkosten in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit des Umkehrosmosepermeats.

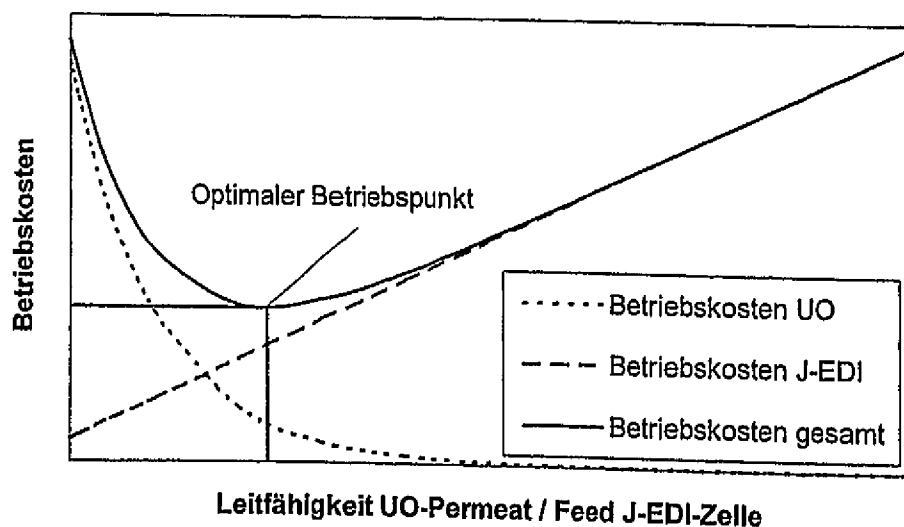


Abb. 5.25: Betriebskosten in Abhängigkeit vom Betriebspunkt von Umkehrosmose und Elektrodeionisationszelle

Die Kosten für die Umkehrosmose steigen zu niedrigen Permeatleitfähigkeiten hin aufgrund von sinkender Wasserausbeute und hohen Betriebsdrücken exponentiell an. Die Betriebskosten für die Elektrodeionisationszelle steigen hingegen in etwa linear mit wachsender Eingangsleitfähigkeit an. Betrachtet man die Gesamtkosten für die beiden Verfahren, so läßt sich ein idealer Betriebspunkt ausmachen, bei dem das Kostenminimum erreicht wird.

5.4 Langzeitstudie

Die in Kapitel 3.3 beschriebene Doppelzelle wurde im Rahmen eines Dauertests über 20000 Stunden ohne Unterbrechung betrieben [86,87,88]. Nach einer Anlaufphase, in der empirisch günstige Durchfluß- und Stromstärkegrößen für beide Zellen bestimmt wurden, wurde die Anordnung konstant mit den in Tab. 5.2 aufgeführten Betriebsparametern gefahren. Der durchschnittliche Reinstwasserfluß lag bei etwa 150 l/h, die Stromstärke in der ersten Zelle bei 3 A und in der zweiten Zelle bei 1 A. Je nach jahreszeitlich bedingten Konzentrationsschwankungen im Feedwasser und der Effektivität der Vorbehandlungsschritte - Enthärtung und Umkehrosmose - wurden die Betriebsparameter angepaßt.

Feed	Durchfluß	120-220 l/h
	Feedleitfähigkeit	5-20 $\mu\text{S/cm}$
Zelle 1	Stromstärke	2 x 2.0-3.0 A
	Zellspannung	10-15 V
	Ausgangsleitfähigkeit	0.3-1.0 $\mu\text{S/cm}$
Zelle 2	Stromstärke	2 x 1.0-1.5 A
	Zellspannung	6-10 V
	Ausgangsleitfähigkeit	0.055 $\mu\text{S/cm}$
Konzentrat (Rückf. zur UO)	Durchfluß	5-10 l/h
	Eingangsleitfähigkeit	5-20 $\mu\text{S/cm}$
	Ausgangsleitfähigkeit	50-300 $\mu\text{S/cm}$

Tab. 5.2: Betriebsdaten der Dauertestzelle

Abb. 5.26 zeigt die Leitfähigkeiten des Umkehrosmosepermeats und des Reinstwassers nach der ersten und zweiten Zelle über die gesamte Laufzeit. Es ist deutlich zu erkennen, daß sich Schwankungen der Feedleitfähigkeit auf die Leitfähigkeit nach der ersten Zelle auswirken, während die Ausgangsleitfähigkeit der zweiten Zelle unbeeinflusst bleibt und konstant etwa 60 nS/cm beträgt. Dieser Wert liegt knapp oberhalb der theoretischen Leitfähigkeit von Wasser ohne Fremdionen, in dem bedingt durch die natürliche Wasserdissoziation nur jeweils 10^{-7} mol/l Protonen und Hydroxylionen vorliegen. Mit dieser Anordnung können Schwankungen in der Feedleitfähigkeit bis etwa 20 $\mu\text{S/cm}$ zu kompensiert werden.

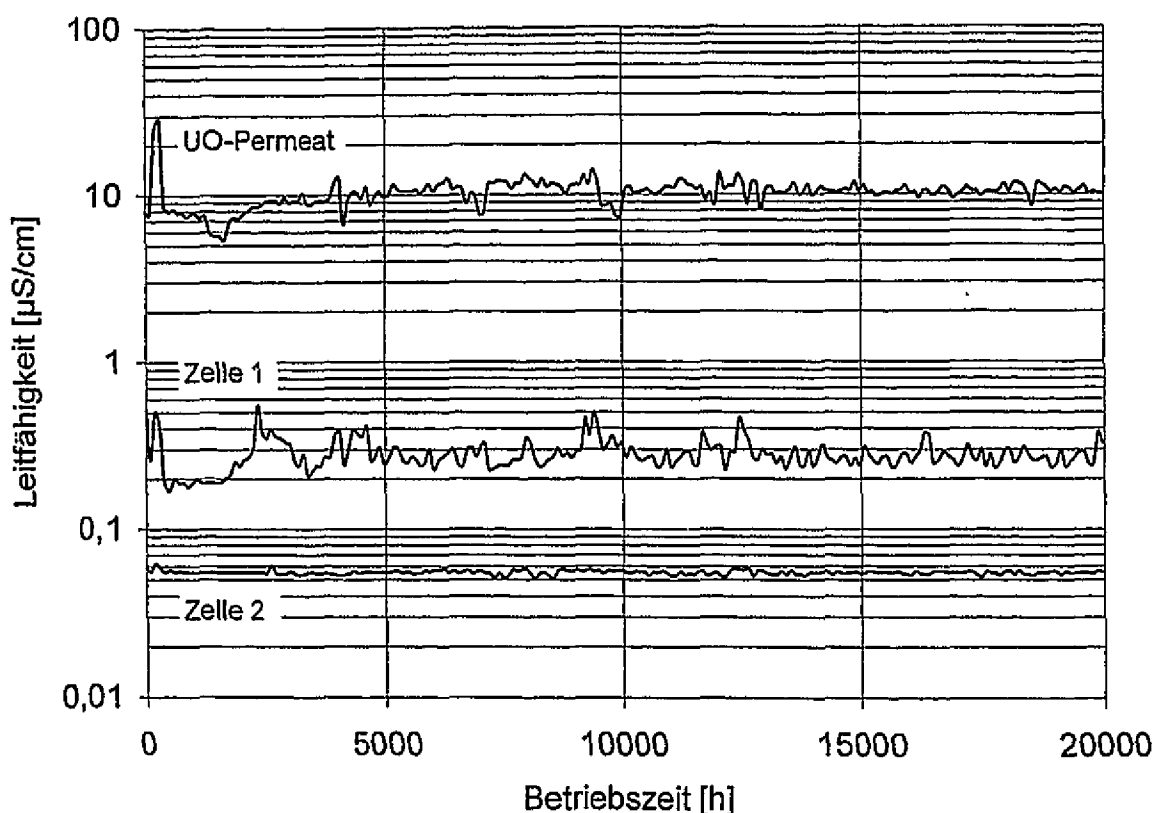


Abb. 5.26: Leitfähigkeitsverlauf im Dauerversuch

Typische Konzentrationen der primär im Feed vorhandenen Ionen sind in Tab. 5.3 zusammengefasst. Die Werte wurden mit Hilfe der Ionenchromatographie bestimmt und liegen nach der zweiten Zelle durchgehend im ppt-Bereich.

Ion	UO-Permeat [mg/l]	Zelle 1 [µg/l]	Zelle 2 [ng/l]	Nachweisgrenze [ng/l]
Cl ⁻	0.6	0.91	250	5
NO ₃ ⁻	1.19	0.38	150	5
SO ₄ ²⁻	0.15	0.34	160	10
Na ⁺	1.25	26.0	50	5
NH ₄ ⁺	0.12	< 3	45	10
K ⁺	0.06	8.0	30	20
Mg ²⁺	0.07	7.5	25	10
Ca ²⁺	0.12	4.0	30	15

Tab. 5.3: Analytische Daten, Ionenchromatographie

Silikat konnte bereits in der ersten Zelle zu großen Teilen abgetrennt werden (Tab. 5.4). Nach der zweiten Zelle lag der Silikatgehalt unterhalb der Bestimmungsgrenze des kolometrischen Bestimmungsverfahrens. Aufgrund der hohen Silikatkonzentra-

tionen und der langen Standzeit der Zelle bestanden zunächst Bedenken im Hinblick auf Polymerisation und Ausfällung von Silikatverbindungen in der Konzentratkammer der ersten Zelle. Die ständig überprüften Silikatmassenbilanzen der Zelle waren jedoch stimmig und zeigten, daß das gesamte Silikat mit dem Konzentrat aus der Zelle entfernt wurde.

	UO-Perm.	Zelle 1	Zelle 2	Konz.	Bestimmungsmethoden
SiO ₂ [ppb]	300 ± 10	20 ± 4.5	≤ 10	7000 ± 330	Spectroquant 14794, Merck / HR - ICP - MS

Tab. 5.4: Analytische Daten, Silikat

Im weiteren zeigte sich in der Zelle eine deutliche Reduzierung des TOC-Gehalts im Reinstwasser (Tab. 5.5). Eine mögliche Erklärung hierfür ist die Wanderung von ionischen organischen Molekülen im elektrischen Feld vom Diluat ins Konzentrat. Ein möglicher weiterer Effekt ist die Oxidation von organischen zu ionischen Molekülen oder Kohlendioxid durch Hydroxylradikale. Dies wird durch den direkten Kontakt der Anode mit dem Wasser und den Ionenaustauscherharzen ermöglicht. Kohlenstoffbilanzen der Zellen zeigen, daß etwa 70-80% des TOC oxidiert und 20-30% durch die Membranen ins Konzentrat transportiert werden. Demnach verbleiben etwa 0-5% des ursprünglich im Feed enthaltenen TOC im Reinstwasserstrom.

Ein ähnliches Bild zeigt sich bei der Reduktion der Anzahl der Bakterien. In Tab. 5.5 sind die Ergebnisse der Bebrütung von Umkehrosiosepermeat und Reinstwasser auf dem Nährboden R2A angegeben. Es zeigt sich eine deutliche Reduktion der Keimzahl, die auf einen antibakteriellen Effekt des elektrischen Feldes sowie auf die anodische Oxidation von Keimen ähnlich wie beim TOC zurückgeführt werden kann.

	UO-Permeat	Zelle 2		Bestimmungsmethoden
TOC [ppb]	40 - 100	≤ 3 - 5		Anatel A 1000 / C 80 Rosemount DC-190
Bakterien [KBE/ml]	100 - 200	0	0 - ≤ 10	Nährboden R2A
		2 Tage	7 Tage	

Tab. 5.5: Analytische Daten, TOC und Keimzahlen

Nach 20000 Stunden störungsfreien Betriebs wurden die Zellen auseinandergebaut, um die einzelnen Komponenten auf ihre Funktionalität hin zu überprüfen. Repräsentative Proben der Ionenaustauscherharze zeigten im Hinblick auf die Gesamtkapazität und im Falle der Anionenaustauscher den Abbau von funktionellen Gruppen (quaternäre Amine) keine Veränderung gegenüber Proben, die zu Beginn des Tests und nach 8000 bzw. 14500 Betriebsstunden genommen worden waren. Schäden an Membranen und Elektroden konnten nicht festgestellt werden.

6 Zusammenfassung

Thema der vorliegenden Arbeit ist das Jülicher Elektrodeionisationsverfahren. Es basiert auf einer Kombination der Verfahren Elektrodialyse, Ionenaustausch und Elektrolyse. Anhand von experimentellen und theoretischen Untersuchungen werden die Wirkungsweise der Zelle sowie die Vorteile gegenüber Alternativverfahren herausgearbeitet.

In Kapitel 1 werden zunächst die komplexe Zusammensetzung von Wasser sowie die variablen industriellen Anforderungen im Bezug auf ionische, organische und partikelförmige Verunreinigungen diskutiert. Im Rahmen der Darstellung des Stands der Technik wird eine mögliche Abfolge von Verfahrensschritten zur Herstellung von Reinstwasser beschrieben. Für den Bereich der Restentsalzung werden klassische Ionenaustauschprozesse sowie Mischbett-Elektrodeionisationsverfahren vorgestellt. Abschließend wird eine Beschreibung des Jülicher Elektrodeionisationsverfahrens als Alternative für die Restentsalzung gegeben.

Kapitel 2 beinhaltet Erklärungen wichtiger Begriffe im Zusammenhang mit Elektrolyten, Ionen und Ionenaustauscherharzen. Ein Schwerpunkt ist die Simulation von Ionenaustauschprozessen an einem einzelnen Harzkorn. Es wird gezeigt, daß die Stofftransportprozesse in der Elektrodeionisationszelle durch Filmkinetik bestimmt werden. Auch bei Vorliegen eines komplexen Feedgemischs mit Ionen unterschiedlicher Wertigkeit und Beweglichkeit kann mit guter Genauigkeit von linearen Konzentrationsprofilen im Flüssigkeitsfilm und quasistationären Ionenaustauschflüssen ausgegangen werden. Abschließend wird der migrative Transport durch die Harzphase einer Ionenaustauscherschüttung in einem externen elektrischen Feld diskutiert. Es wird gezeigt, daß die Leitfähigkeit einer Ionenaustauscherschüttung mit wachsendem Anpreßdruck steigt.

In Kapitel 3 wird der experimentelle Aufbau beschrieben. Es handelt sich um eine Meßeinrichtung zur experimentellen Bestimmung von Harzleitfähigkeiten, eine 3-Kammer-Zelle für Testläufe und eine Doppelzelle für den Langzeittest. Im weiteren wird gezeigt, wie eine zuverlässige Probenahme an den Testzellen durchgeführt werden kann. Es werden die analytischen Verfahren vorgestellt, mit deren Hilfe die Zusammensetzung der verschiedenen Wässer bestimmt wurde. Dazu zählen Ionenchromatographie, Kolometrie, TOC-Messung sowie Bestimmung des Keimgehalts mittels Bebrütung.

In Kapitel 4 wird ein physikalisch-chemisches Modell vorgestellt, das die Stoffaustauschprozesse in der Elektrodeionisationszelle detailliert beschreibt. Das Modell berücksichtigt alle im Feed vorkommenden ionischen Komponenten inklusive Carbonat und Silikat und den zugehörigen chemischen Reaktionen. Mit Hilfe des Auslegungsprogramms EDIsim können ein- und zweidimensionale Simulationen der Zelle durchgeführt werden.

In Kapitel 5 werden Versuchsdaten eines Testlaufs mit der 3-Kammer Testzelle mit den Ergebnissen von Simulationsrechnungen verglichen. Die Gegenüberstellung von experimentellen und berechneten Konzentrationsverläufen in Flüssig- und Harzphase, Ionenaustauschflüssen, Leitfähigkeits- und Konzentrationsverläufen zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Vor allem die komplexen Austauschvorgänge in der Anionenaustauscherkammer mit den schwach dissoziierten Komponenten Carbonat und Silikat werden von dem Modell gut beschrieben. Es zeigt sich, daß im Falle einer vorausgehenden Enthärtung die Berücksichtigung von Natrium als einzigem Kation ausreichend ist. Bei den Anionen müssen neben den hauptsächlich vorkommenden starken Anionen vor allem die schwach dissoziierten Anionen berücksichtigt werden. Zur genauen Wiedergabe des Leitfähigkeitsverlaufs in der Kationenaustauscherkammer ist auch hier eine Berücksichtigung des Carbonats notwendig.

Im Rahmen einer Parameterstudie wird das Verhalten der Elektrodeionisationszelle unter verschiedenen Betriebsbedingungen untersucht. Es zeigt sich, daß eine Verringerung der Stromstärke und eine Vergrößerung des Durchflusses zu höheren Ausgangskonzentrationen führt. Eine Erhöhung der Stromstärke über einen gewissen Punkt hinweg führt zu keiner weiteren Verbesserung der Abscheideleistung. Eine mittlere Stromdichte von 5-20 mA/cm² hat sich als sinnvoll erwiesen.

Die ideale Eingangsleitfähigkeit der EDI-Zelle liegt bei 5-20 µS/cm. Mit wachsender Feedleitfähigkeit steigt der Energieverbrauch der EDI-Zelle an. Deshalb sollte insbesondere die Betriebspunkte der EDI-Zelle und einer vorgeschalteten Umkehrosmosestufe im Hinblick auf die Energiekosten miteinander abgestimmt werden.

Die Reihenfolge der Durchströmung von Kationen- und Anionenaustauscherkammer ist entscheidend für die Abscheideleistung der EDI-Zelle. Aufgrund der dort stattfindenden Neutralisationsreaktion wird die Abscheidung in der zuletzt durchströmten Kammer beschleunigt. Sind im Feed schwach dissoziierte Anionen enthalten, wird deswegen die Anionenaustauscherkammer nach der Kationenaustauscherkammer durchströmt.

Die Abscheideleistung der Zelle verbessert sich mit sinkender mittlerer Korngröße und geringerem Hohlraumanteil der Ionenaustauscherschüttung. Der Querschnitt (Breite x Dicke) der Zelle wird zunächst abhängig vom Druckverlust festgelegt. Zweidimensionale Simulationen der Zelle haben ergeben, daß die Dicke derart gewählt werden muß, daß ein ausreichender Regenerationsgrad der Ionenaustauscherharze auch im Bereich der Membranen gewährleistet ist. Die Breite der Zelle darf nicht zu groß sein, da sonst die Ausbildung eines gleichmäßigen Strömungsprofils verhindert wird.

In einem Langzeitversuch wird gezeigt, daß ein weitgehend wartungsfreier, kontinuierlicher Betrieb der EDI-Zelle unter Einhaltung der Reinstwasserspezifikationen für mindestens 20000 Stunden möglich ist.

Gegenüber klassischen Ionenaustausch-Prozessen bietet das Verfahren den Vorteil eines kontinuierlichen Betriebs, da die Ionenaustauscher ständig elektrochemisch regeneriert werden. Die Verwendung von gefährlichen Säuren, Laugen und großen Mengen an Wasser sowie ein aufwendiger Apparatebau mit mehreren parallelen Ionenaustauschersäulen, großen Tanks für die Regenerationschemikalien und aufwendiger Verrohrung wird vermieden. Unterbrechungen durch Regenerationszyklen sowie das Schalten zwischen mehreren Säulen entfallen.

Aufgrund des an der Phasengrenze zwischen Flüssigkeit und Ionenaustauscherharz herrschenden Verteilungsgleichgewichts ist für den effektiven Betrieb einer Restentsalzungsstufe der Regenerationsgrad der Ionenaustauscherharze am Austritt des Bettes entscheidend. Hierbei können elektrochemisch wesentlich bessere Regenerationsgrade erreicht werden als auf herkömmlichen Wege. Dies gilt in verstärktem Maße für schwach dissoziierte Komponenten wie Silikat und Carbonat, die sich sonst nur mit großen Mengen Lauge von den Ionenaustauscherharzen ablösen lassen.

Durch den direkten Kontakt der Anode mit den Ionenaustauscherharzen und dem Wasser, werden dort organische Komponenten oxidiert und im weiteren Verlauf der Verfahrensstrecke über die Membranen abgetrennt.

Im Vergleich mit Mischbett-Elektrodeionisationsverfahren weist das Jülicher Verfahren eine wesentlich kompaktere Bauweise auf. Die niedrige Anzahl von Kammern und Membranen ermöglichen einen schnellen und fehlerfreien Zusammenbau. Die Gefahr von Leckagen ist aufgrund der wenigen verwendeten Dichtungen stark herabgesetzt. Die um das mehrfache dickeren Kammern erleichtern das Einfüllen der Ionenaustauscherharze und ermöglichen darüber hinaus den Austausch von Ionenaustauschern ohne Demontage der Zelle.

Im Betrieb tritt aufgrund der großen Kammerdicken ein geringerer Druckverlust auf. Die Dicke kann den Strömungsbedingungen angepaßt werden und ist nur durch die Regenerationsrate quer zur Strömungsrichtung begrenzt. Die hohen Strömungsgeschwindigkeiten garantieren einen besseren Stofftransport von der Flüssigkeit auf das Harz.

Die Produktion von Protonen und Hydroxylionen zur Regeneration der Ionenaustauscher erfolgt an Kathode und Anode. Der Regenerationsgrad wird folglich durch die Stromdichte im angelegten elektrischen Feld reguliert und ist keine Funktion der Wasserdissociation an Membranen und Ionenaustauscheroberflächen. Im Gegensatz zu Mischbett-EDI-Verfahren kann so die Regenerationsrate der Ionenaustauscher in Abhängigkeit von den Feedkonzentration gezielt geregelt werden.

Aufgrund der getrennten Abtrennung von Kationen und Anionen und dem damit zusammenhängenden pH-Verlauf wird eine deutlich bessere Abscheidung von schwach dissoziierten Anionen als bei Mischbett-EDI-Verfahren erreicht.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß das Jülicher Verfahren in der Lage ist, die Anforderungen unterschiedlicher Industriezweige an die Qualität des Reinstwassers zu erfüllen. Dabei zeigen sich in technischer sowie betriebswirtschaftlicher Hinsicht Vorteile gegenüber klassischen Ionenaustauschverfahren und Mischbett-EDI-Verfahren.

7 Literaturverzeichnis

- /1/ Bleher, C.: *Europe: A Study of the Industrial Water Enduser Markets*, Ultrapure Water Magazine, November 1997, S. 15-22
- /2/ Nagel, R.; Schmid, G.; Müller, B.: *Membranverfahren in der Wasseraufbereitung für die Halbleiterindustrie anhand ausgewählter Beispiele*, Aachener Membrankolloquium 1997, S. 53-76
- /3/ Cartwright, P.: *Membrane Technologies in the Power Industry*, Ultrapure Water Magazine, February 1993, S. 44-49, 1993
- /4/ Hernon, B.P.; Zanolaidou, R.H.; Zhang, L.; Sims, K.J.; Siwak, L.R.: *Power. Electrodeionization in Power Plant Applications*, Ultrapure Water Magazine, July/August 1994, S. 33-41, 1994
- /5/ Henley, M.: *Biotech Shows Promise as Water Treatment Market*, Ultrapure Water Magazine, April 1997, S. 16-20
- /6/ *Spezifikationen für Reinstwasser im Laborbereich - Eine Kurzübersicht über NCCLS/CAP, ASTM, USP und Halbleiterrichtlinien*, Informationsbroschüre der Firma Millipore, 1996
- /7/ Collentro, W.V.: *Proposed changes to the USP 23 Water Specifications - Interpretation and Commercialization*, Ultrapure Water Magazine, May/June 1996, S. 54-60
- /8/ *Filtration Spectrum - Ranges of Filtration Processes*, Informationsblatt der Firma DOW
- /9/ Harrison, W.R.; Schexnailder, S.J.: *Reduction of TOC/THM Contaminants Out of a UF-RO-EDI Membrane System at the Limerick Station*, Ultrapure Water Magazine, March 1998, S. 17-28
- /10/ Srikanth, B.: *Recent Advancements in UV Technology Yield Enhanced TOC Reduction Performance*, Ultrapure Water Magazine, July/August 1998, S. 40-46
- /11/ Wunsch, M.; Nagel, R.: *Einsatz der Nanofiltration zur Brauch- und Trinkwasserzubereitung*, Aachener Membrankolloquium 1997, S. 339-341
- /12/ Rautenbach, R.; Schneider, G.: *Stofftransport in Nanofiltrations-Membranen*, Aachener Membrankolloquium 1993, S. 373-376
- /13/ Frederick, Ken: *RO and DI Technologists - Competitive or Symbiotic*, Ultrapure Water Magazine, March 1997, S. 52-54
- /14/ Walters, W.R.; Weiser, D.W.; Marek, L.J.: *Concentration of Radioactive Aqueous Wastes. Electromigration through Ion-Exchange Membranes*, Industrial and Engineering Chemistry, January 1955, S. 61-67, 1955
- /15/ Glueckauf, E.: *Electro-Deionization through a Packed Bed*, British Chemical Engineering, December 1959, S. 646-651
- /16/ Ganzi, G.C.; Egozy, Y.; Giuffrida, A.J.; Jha, A.D.: *High Purity Water by Electrodeionization Performance of the Ionpure(TM) Continuous Deionization System*, Ultrapure Water Magazine, April 1987, S. 43-50

- /17/ Wilkins, F.C.; McConnelee, P.A.: *Continuous deionization in the Preparation of Microelectronics-Grade Water*, Solid State Technology / August 1988, S. 87-92, 1988
- /18/ Parise, P.L.; Parekh, B.S.; Waddington, G.: *The Use of Ionpure Continuous Deionization for the Production of Pharmaceutical and Semiconductor Grades of Water*, Ultrapure Water Magazine, November 1990, S.14-28, 1990
- /19/ Griffin, C.: *Electrodeionization. Advancements in the Use of Continuous Deionization in the Production of High-Purity Water*, Ultrapure Water Magazine, November 1991, S. 52-60
- /20/ Ganzi, G.C.; Wood, J.H.; Griffin, C.S.: *Water Purification and Recycling Using the CDI Process*, Environmental Progress (Vol. 11, No. 1), S. 49-53, 1992
- /21/ Accomazzo, M.A.: *Continuous Production of High Purity Water using Electrodeionization*, Fluid / Particle Separation Journal, Vol. 7, No. 1, S. 29M-30M, 1994
- /22/ Ganzi, G.; Jha, A.D.; Dimascio, F.; Wood, J.H.: *Continuous Electrodeionization: Theory and Practice*, Ultrapure Water Conference, Amsterdam 1996, H1
- /23/ Henley, M.: *CEDI Gains Ground as Water Treatment Approach*, Ultrapure Water Magazine, October 1997, S. 15-20
- /24/ Kasper, J.; Parise, P.; Korbas, G.; Wood, J.: *Continuous Deionization for Boiler Water Makeup Production: A Comparison with Current Technologies*, Ultrapure Water, October 1991, S. 29-42, 1991
- /25/ Rycken, P.; Alonso, S.; Alt, H.-P.: *High-Purity Water Production with the Latest Modular Electrodeionization Technology*, Ultrapure Water Conference, Amsterdam 1996, M1
- /26/ Rycken, P.; Druges, M.; Marcais, N.: *Boron Behaviour in High-Purity Water Plants with RO/MB Systems and RO/EDI System*, Ultrapure Water Conference Europe '98, B1, 1998
- /27/ Neumeister, H.; Fürst, L.; Flucht, R.: Einfach- und Mehrfachelektrolysezellen sowie Anordnungen davon zur Entionisierung von wäßrigen Medien, Deutsche Patentschrift DE 44 18 812, 25.3.1999
- /28/ Forschungszentrum Jülich GmbH: *Reinstwasser durch elektrochemisches Verfahren*. Informationszettel auf derACHEMA '94, Frankfurt a.M., 1994
- /29/ Neumeister, H.; Fürst, R.; Flucht, R.; Nguyen, V.D.: *Reinstwasser durch elektrochemisches Verfahren*, Aachener Membrankolloquium 1995, S. 435-437, 1995
- /30/ Neumeister, H.; Flucht, R.; Fürst, L.; Verbeek, H.M.: *Reinstwassererzeugung mittels elektrochemischer Regeneration von Ionenaustauschern*, Aachener Membrankolloquium 1997, S. 405-408, 1997
- /31/ Gebicke, K.W.; Nagel, R.: *Chemikalienfreie Entsalzung mit CleanCell*, Aachener Membrankolloquium 1997, S. 409-412, 1997
- /32/ Hamann, C.H.; Vielstich, W.: *Elektrochemie I*, 2. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1985
- /33/ Helfferich, F.: *Ionenaustauscher*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1959

- /34/ Slater, M.J.: *Principles of Ion Exchange Technology*, Butterworth and Heine-
mann, Oxford, 1991
- /35/ Helfferich, F.G.; Hwang, Y.-L.: *Ion Exchange Kinetics*, in: Dorfner, K., Ion Ex-
changers, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1991
- /36/ Wesselingh, J.A.; Krishna, R.: *Mass Transfer*, Ellis Horwood Limited, Chiche-
ster, 1990
- /37/ Boyd, G.E.; Soldano, B.A.: *Self-diffusion of Cations in and through Sulfonated
Polystyrene Cation-exchange Polymers*, Journal of the American Chemical
Society Vol. 75, S. 6091-6099, 1954
- /38/ Graham, E.E.; Dranoff, J.S.: *Application of the Stefan-Maxwell Equations to
Diffusion in Ion Exchangers. 1.Theory*, Ind. Eng. Chem. Fundam., 21, S. 360-
365, 1982
- /39/ Graham, E.E.; Dranoff, J.S.: *Application of the Stefan-Maxwell Equations to
Diffusion in Ion Exchangers. 2.Experimental Results*, Ind. Eng. Chem. Fun-
dam., 21, S. 365-369, 1982
- /40/ Timmermann, E.O.: *Counter-ion Intradiffusion in Sulphonic Ion-exchange Sy-
stems*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, S. 2619-2630, 1982
- /41/ Fernandez-Prini, R.; Philipp, M.: *Tracer Diffusion Coefficients of Counterions
in Homo- and Heteroionic Poly(styrenesulfonate) Resins*, Journal of Physical
Chemistry, Vol. 80, No. 18, S. 2041-2046, 1976
- /42/ Fernandez, A.; Diaz, M.; Rodrigues, A.: *Kinetic mechanics in ion exchange
processes*, Chemical Engineering Journal, 57, S. 17-25, 1995
- /43/ Wesselingh, J.A.; Vonk, P.; Kraaijeveld, G.: *Exploring the Maxwell-Stefan
description of ion exchange*, The Chemical Engineering Journal 57, S. 79-85,
1995
- /44/ Pinto, N.G.; Graham, E.E.: *Characterization of Ionic Diffusivities in Ion-
Exchange Resins*, Ind. Eng. Chem. Res. 26, S. 2331-2336, 1987
- /45/ Robertson, D.E. in Zief, M.; Speights, R.: *Ultrapurity. Methods and
Techniques*, Dekker, New York, S. 207-253, 1972
- /46/ Nguyen, V.D.: *Modification of a Dionex System 12 Ion Chromatograph for
Sequential Determination of the main Components in Atmospheric Precipita-
tion*, Journal of Chromatography, 482, S. 413-421, 1989
- /47/ Nguyen, V.D.: *Ion Chromatographic determination of trace anions and cations
in high-purity water*, Fresenius J Anal Chem, 354, S. 738-741, 1996
- /48/ Newton, B.: *The Basic Principles of Ion Chromatography*, Ultrapure Water
Magazine, December 1997, S. 44-49
- /49/ Jolles, A.; Neurath, F.; Angew. Chem. 11, S.315-316, 1898
- /50/ Isaacs, M.L.: Bull. Soc. Chim. Biol. 6, S. 157-168, 1924
- /51/ Analyseanleitung der Firma Merck: *Silicium. Kolometrie von reduzierter β -
Silicomolybdänsäure (β -Silicomolybdänblau).*
- /52/ Clark, K.; Retzik, M.; Darbouret, D.: *Measuring TOC to Maintain High-Purity
Water*, Ultrapure Water Magazine, February 1997, S. 21-24

- /53/ Barba, D.; del Re, G.; Foscolo, P.U.: *Numerical Simulation of Multicomponent Ion Exchange Operations*, The Chemical Engineering Journal, 26, S. 33-39, 1983
- /54/ Dolgonosov, A.M.; Khamizov, R.K.; Krachak, A.N.; Prudkovsky, A.G.: *Macroscopic model for multispecies ion-exchange kinetics*, Reactive & Functional Polymers 28, S. 13-20, 1995
- /55/ Kraaijeveld, G.; Wesselingh, J.A.: *The Kinetics of Film-Diffusion-Limited Ion Exchange*, Chemical Engineering Science Vol.48 No.3, S. 467-473, 1992
- /56/ Franzreb, M.: *Entwicklung und experimentelle Überprüfung einer neuen Lösung für die Anwendung der Nernst-Planckschen Gleichung im Falle des filmdiffusionskontrollierten Ionenaustauschs*, Promotionsarbeit an der Universität Fridericiana Karlsruhe, S.81, 1992
- /57/ Smith, R.P.; Woodburn, E.T.: *Prediction of Multicomponent ion Exchange Equilibria for the Ternary System SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- from Data of Binary Systems*, AIChE J. Vol. 24, No. 4, S. 577-587, 1978
- /58/ Haub, C.E.; Foutch, G.L.: *Mixed-Bed Ion Exchange at Concentrations Approaching the Dissociation of Water. 1. Model Development*, Ind. Eng. Chem Fundam., 25, S. 373-381, 1986
- /59/ Haub, C.E.; Foutch, G.L.: *Mixed-Bed Ion Exchange at Concentrations Approaching the Dissociation of Water. 1. Column Model Applications*, Ind. Eng. Chem Fundam., 25, S. 381-385, 1986
- /60/ Zecchini, E.J.; Foutch, G.L.: *Mixed-Bed Ion Exchange Modeling with Amine Form Cation Exchange Resins*, Ind. Eng. Chem. Res., 30, S. 1886-1892, 1991
- /61/ Berg, A.; Torstenfelt, B.; Fejes, P.: *Poster 29. Modelling of ion exchange processes in ultrapure water*, Water Chemistry of nuclear reaction systems, S. 220-221, 1992
- /62/ Kataoka, T.; Yoshida, H.: *Kinetics of Ion Exchange Accompanied by Neutralization Reaction*, AIChE J. Vol. 34, No. 6, S. 1020-1026, 1988
- /63/ Kataoka, T.; Muto, A.; Nishiki, T.: *Mass Transfer Mechanism of Deionization by Mixed Bed*, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 27 No. 6, S. 755-759, 1994
- /64/ Kataoka, T.; Muto, A.; Nishiki, T.: *Theoretical Analysis of Mass Transfer of Deionization by Cation and Anion Mixed-Ion Exchange Resins - A*, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 27, S. 375-381, 1994
- /65/ Kataoka, T.; Muto, A.; Nishiki, T.: *Experimental Investigation of the Mass Transfer Model for a Deionization Process by Mixed Strong Cation and Anion Exchange Resins*, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 27, S. 821-823, 1994
- /66/ Sjövall, C.; Foutch, G.L.; Lou, J.: *Modeling Ion Exchange Processes in Ultrapure Water and the Performance of Nuclear Condensate Cleanup Systems*, La chimie dans les reacteurs a eau actes, S. 683-686, 1994
- /67/ Johann, J.; Eigenberger, G.: *Elektrodialytische Regenerierung von Ionenaustauscher-Harzen*, Chem.-Ing.-Tech. 65 Nr. 1, S. 75-78, 1993

- /68/ Galster, H.: *pH-Messung in vollentsalztem Wasser*, VGB Kraftwerkstechnik 59 / Heft 11 / November 1979, S. 885-889, 1979
- /69/ Nijsing, R.A.; Hendriksz, R.H.; Kramers, H.: *Absorption of CO₂ in jets and falling films of electrolyte solutions, with and without chemical reaction*, Chemical Engineering Science, Vol. 10, S. 88-104, 1959
- /70/ Pohorecki, R.; Moniuk, W.: *Kinetics of reaction between carbon dioxide and hydroxyl ions in aqueous electrolyte solutions*, Chemical Engineering Science, Vol. 43, No. 7, 1677-1684, 1988
- /71/ Roques, H.: *Chemical Water Treatment*, VCH Publishers, Inc., 1996
- /72/ Kataoka, T.; Muto, A.; Nishiki, T.: *Adsorption Equilibria of Soluble Silica into an OH- Type Strong Anion Exchange Resin from a Dilute Solution*, Trans IChemE, Vol. 72, Part A, S. 777-782, 1994
- /73/ Kataoka, T.; Muto, A.; Kayajima, M.; Nishiki, T.: *Mass Transfer of Dilute Soluble Silica in a Fixed Bed of an OH- Type Strong Anion Exchange Resin*, Trans IChemE, Vol. 73, Part A, S. 40-44, 1995
- /74/ Iler, R.K.: *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1979
- /75/ Gilliland, E.R.; Baddour, R.F.: *The Rate of Ion Exchange*, Ind. Engng. Chem. 45, S. 330-337, 1953
- /76/ Glueckauf, E.: in *Ion Exchange and its applications*, S. 34, Hrsg.: Society of Chemical Industry, London, 1955
- /77/ Rahman, K.; Sreat, M.: *Mass Transfer in Liquid Fluidized Beds of Ion Exchange Particles*, Chemical Engineering Science Vol. 36, S. 293-300, 1981
- /78/ Rahman, K.; Sreat, M.: *Mass Transfer in fixed and fluidized beds*, Chemical Engineering Science, Vol. 40, No. 9, S. 1783-1785, 1985
- /79/ Kataoka, T.; Yoshida, H.; Ueyama, K.: *Mass transfer in laminar region between liquid and packing material surface in the packed bed*, J. Chem. Eng. Japan 5, S. 132-136, 1972
- /80/ Kataoka, T.; Yoshida, H.; Yamada, T.: *Liquid phase mass transfer in ion exchange based on the hydraulic radius model*, J. Chem. Eng. Japan 6, S. 172-177, 1973
- /81/ Carberry, J.J.: *A boundary-layer model of fluid-particle mass transfer in fixed beds*, AIChE. J., 6, S. 460-463, 1960
- /82/ Deuflhard, P.: *Recent Progress in Extrapolation Methods for Ordinary Differential Equations*, SIAM Review, Vol. 27, No. 4, s. 505-535, 1985
- /83/ Deuflhard, P.; Hairer, E.; Zugck, J.: *One-Step Extrapolation Methods for Differential Algebraic Systems*, Numer. Math. 51, S. 501-516, 1987
- /84/ Dieterich, E.; Sorescu, G.; Eigenberger, G.: *Numerische Methoden zur Simulation verfahrenstechnischer Prozesse*, Chem.-Ing.-Tech. 64 Nr. 2, S. 136-147, 1992
- /85/ Rautenbach, R.: *Mechanische Verfahrenstechnik (Partikel- und Separationstechnologie)*, Vorlesungsumdruck des Instituts für Verfahrenstechnik, RWTH Aachen, 1991

- /86/ Neumeister, H.; Fürst, L.; Flucht, R.; Nguyen, V.D.: *High-Purity Water by Electrochemical Treatment*, Ultrapure Water Conference, Amsterdam 1996, N1, 1996
- /87/ Neumeister, H.; Flucht, R.; Fürst, L.; Verbeek, H.M.: *Ultrareines Wasser durch ein elektrochemisches Membranverfahren*, GVC Jahrestagung, Dresden September 1997
- /88/ Neumeister, H.; Flucht, R.; Fürst, L.; Nguyen, V.D.; Verbeek, H.M.: *Electrodeionization Process for High-Purity Water Production*, Ultrapure Water Europe, Amsterdam 1998, L1, 1998

Anhang A - Berechnungsdaten

A.1 Gelkinetik

Max. rel. Fehler r_{tol}	$1 \cdot 10^{-9}$	Anz. Bilanzelem. n_r	100
----------------------------	-------------------	------------------------	-----

D_{Korn} [m]	$6 \cdot 10^{-4}$	$\bar{X}$ [mol/l]	3.0
----------------	-------------------	-------------------	-----

z_{Na^+}	1	$z_{Ca^{2+}}$	2	z_{H^+}	1
$\bar{D}_{Na^+}$ [m ² /s]	$4.82 \cdot 10^{-11}$	$\bar{D}_{Ca^{2+}}$ [m ² /s]	$3.06 \cdot 10^{-12}$	$\bar{D}_{H^+}$ [m ² /s]	$2.80 \cdot 10^{-10}$
$\bar{u}_{Na^+}$ [m ² /Vs]	$1.87 \cdot 10^{-9}$	$\bar{u}_{Ca^{2+}}$ [m ² /Vs]	$1.19 \cdot 10^{-10}$	$\bar{u}_{H^+}$ [m ² /Vs]	$1.09 \cdot 10^{-8}$
$\bar{c}_{Na^+}^{Rand}$ [mol/l]	1.08	$\bar{c}_{Ca^{2+}}^{Rand}$ [mol/l]	0.6	$\bar{c}_{H^+}^{Rand}$ [mol/l]	0.72
$\bar{c}_{Na^+}^0$ [mol/l]	0.0	$\bar{c}_{Ca^{2+}}^0$ [mol/l]	0.0	$\bar{c}_{H^+}^0$ [mol/l]	3.0

Tab. A.1: Datensatz zur Gelkinetik, Kap. 2.2.4, S. 25ff, Abb. 2.12-2.14

A.2 Filmkinetik

max. rel. Fehler r_{tol}	$1 \cdot 10^{-9}$	Anz. Bilanzelem. n_z	100
----------------------------	-------------------	------------------------	-----

d_{Korn} [m]	$6 \cdot 10^{-4}$	δ_F [m]	$1 \cdot 10^{-4}$	$\bar{X}$ [mol/l]	3.0
----------------	-------------------	----------------	-------------------	-------------------	-----

z_{Na^+}	1	$z_{Ca^{2+}}$	2	z_{H^+}	1
D_{Na^+} [m ² /s]	$1.33 \cdot 10^{-9}$	$D_{Ca^{2+}}$ [m ² /s]	$0.79 \cdot 10^{-9}$	D_{H^+} [m ² /s]	$9.31 \cdot 10^{-9}$
u_{Na^+} [m ² /Vs]	$5.19 \cdot 10^{-8}$	$u_{Ca^{2+}}$ [m ² /Vs]	$3.08 \cdot 10^{-8}$	u_{H^+} [m ² /Vs]	$3.63 \cdot 10^{-7}$
$K_{Na^+}^{H^+}$	1.5	$K_{Ca^{2+}}^{H^+}$	3.9	$K_{H^+}^{H^+}$	1.0
$c_{Na^+}^b$ [mol/l]	$1 \cdot 10^{-4}$	$c_{Ca^{2+}}^b$ [mol/l]	$5 \cdot 10^{-5}$	$c_{H^+}^b$ [mol/l]	$1 \cdot 10^{-7}$
$\bar{c}_{Na^+}^{Rand}$ [mol/l]	0.0	$\bar{c}_{Ca^{2+}}^{Rand}$ [mol/l]	0.0	$\bar{c}_{H^+}^{Rand}$ [mol/l]	3.0

z_{Cl^-}	-1	z_{OH^-}	-1
$D_{\text{Cl}^-} [\text{m}^2/\text{s}]$	$2.03 \cdot 10^{-9}$	$D_{\text{OH}^-} [\text{m}^2/\text{s}]$	$5.28 \cdot 10^{-9}$
$u_{\text{Cl}^-} [\text{m}^2/\text{Vs}]$	$7.91 \cdot 10^{-8}$	$u_{\text{OH}^-} [\text{m}^2/\text{Vs}]$	$2.06 \cdot 10^{-7}$
$c_{\text{Cl}^-}^b [\text{mol/l}]$	$2 \cdot 10^{-4}$	$c_{\text{OH}^-}^b [\text{mol/l}]$	$1 \cdot 10^{-7}$

Tab. A.2: Datensatz zur Filmkinetik, Kap. 2.2.4, S. 30ff, Abb. 2.15-2.16

A.3 3-Kammer-Testzelle

max. rel. Fehler r_{tol}	$1 \cdot 10^{-9}$	Anz. Bilanzelem. n_z	100 pro Kammer
-----------------------------------	-------------------	------------------------	----------------

$l_{\text{Kammer}} [\text{m}]$	0.2	$b_{\text{Kammer}} [\text{m}]$	0.075	d_{Kammer}	0.015
--------------------------------	-----	--------------------------------	-------	---------------------	-------

$\dot{V}_{\text{RW}} [\text{l/h}]$	50.0	$I_{\text{ges}} [\text{A}]$	1.0	$v_L [\text{m}^2/\text{s}]$	$1 \cdot 10^{-6}$
------------------------------------	------	-----------------------------	-----	-----------------------------	-------------------

K_W	$1 \cdot 10^{-14}$	K_{C1}	$1 \cdot 10^{-6.43}$
K_{S1}	$1 \cdot 10^{-9.8}$	K_{C2}	$1 \cdot 10^{-10.33}$

$d_{\text{Kat,korn}} [\text{m}]$	$6.1 \cdot 10^{-4}$	$\bar{X}_{\text{Kat.}} [\text{mol/l}]$	3.0	$\epsilon_{\text{Kat.}}$	0.4
----------------------------------	---------------------	--	-----	--------------------------	-----

z_{Na^+}	1	z_{H^+}	1
$D_{\text{Na}^+} [\text{m}^2/\text{s}]$	$1.33 \cdot 10^{-9}$	$D_{\text{H}^+} [\text{m}^2/\text{s}]$	$9.31 \cdot 10^{-9}$
$u_{\text{Na}^+} [\text{m}^2/\text{Vs}]$	$5.19 \cdot 10^{-8}$	$u_{\text{H}^+} [\text{m}^2/\text{Vs}]$	$3.63 \cdot 10^{-7}$
$\bar{u}_{\text{Na}^+} [\text{m}^2/\text{Vs}]$	$1.87 \cdot 10^{-9}$	$\bar{u}_{\text{H}^+} [\text{m}^2/\text{Vs}]$	$1.09 \cdot 10^{-8}$
$c_{\text{Na}^+}^{\text{eln}} [\text{mol/l}]$	$6.394 \cdot 10^{-5}$	$c_{\text{H}^+}^{\text{eln}} [\text{mol/l}]$	$4.595 \cdot 10^{-7}$
$\bar{c}_{\text{Na}^+}^0 [\text{mol/l}]$	0.0	$\bar{c}_{\text{H}^+}^0 [\text{mol/l}]$	3.0

$d_{\text{An,kom}} [\text{m}]$	$5.5 \cdot 10^{-4}$	$\bar{X}_{\text{An.}} [\text{mol/l}]$	1.917	$\varepsilon_{\text{An.}}$	0.4
--------------------------------	---------------------	---------------------------------------	-------	----------------------------	-----

z_{Cl^-}	-1	$z_{\text{NO}_3^-}$	-1	z_{OH^-}	-1
$D_{\text{Cl}^-} [\text{m}^2/\text{s}]$	$2.03 \cdot 10^{-9}$	$D_{\text{NO}_3^-} [\text{m}^2/\text{s}]$	$1.90 \cdot 10^{-9}$	$D_{\text{OH}^-} [\text{m}^2/\text{s}]$	$5.28 \cdot 10^{-9}$
$u_{\text{Cl}^-} [\text{m}^2/\text{Vs}]$	$7.91 \cdot 10^{-8}$	$u_{\text{NO}_3^-} [\text{m}^2/\text{Vs}]$	$7.41 \cdot 10^{-8}$	$u_{\text{OH}^-} [\text{m}^2/\text{Vs}]$	$2.06 \cdot 10^{-7}$
$\bar{u}_{\text{Cl}^-} [\text{m}^2/\text{Vs}]$	$2.59 \cdot 10^{-9}$	$\bar{u}_{\text{NO}_3^-} [\text{m}^2/\text{Vs}]$	$1.95 \cdot 10^{-9}$	$\bar{u}_{\text{OH}^-} [\text{m}^2/\text{Vs}]$	$6.48 \cdot 10^{-9}$
$c_{\text{Cl}^-}^{\text{ein}} [\text{mol/l}]$	$1.128 \cdot 10^{-5}$	$c_{\text{NO}_3^-}^{\text{ein}} [\text{mol/l}]$	$2.048 \cdot 10^{-5}$	$c_{\text{OH}^-}^{\text{ein}} [\text{mol/l}]$	$2.176 \cdot 10^{-8}$
$\bar{c}_{\text{Cl}^-}^0 [\text{mol/l}]$	0.0	$\bar{c}_{\text{NO}_3^-}^0 [\text{mol/l}]$	0.0	$\bar{c}_{\text{OH}^-}^0 [\text{mol/l}]$	1.917

	CO_2	HCO_3^-	CO_3^{2-}		Si(OH)_4	SiO(OH)_3^-
$z_{\text{C,anorg.}}$	-	-1	-2	z_{Si}	-	-1
$D_{\text{C,anorg.}} [\text{m}^2/\text{s}]$	$1.96 \cdot 10^{-9}$	$1.18 \cdot 10^{-9}$	$9.2 \cdot 10^{-10}$	$D_{\text{Si}} [\text{m}^2/\text{s}]$	$0.5 \cdot 10^{-9}$	$0.5 \cdot 10^{-9}$
$u_{\text{C,anorg.}} [\text{m}^2/\text{Vs}]$	-	$4.61 \cdot 10^{-8}$	$7.17 \cdot 10^{-8}$	$u_{\text{Si}} [\text{m}^2/\text{Vs}]$	-	$1.95 \cdot 10^{-8}$
$\bar{u}_{\text{C,anorg.}} [\text{m}^2/\text{Vs}]$	-	-	$1.61 \cdot 10^{-9}$	$\bar{u}_{\text{Si}} [\text{m}^2/\text{Vs}]$	-	$0.35 \cdot 10^{-9}$
$c_{\text{C,anorg.}}^{\text{ein}} [\text{mol/l}]$	$7.03 \cdot 10^{-5}$			$c_{\text{Si}}^{\text{ein}} [\text{mol/l}]$	$5.661 \cdot 10^{-6}$	
$\bar{c}_{\text{C,anorg.}}^0 [\text{mol/l}]$	0.0			$\bar{c}_{\text{Si}}^0 [\text{mol/l}]$	0.0	

Tab. A.3: Datensatz zur 3-Kammer-Testzelle, Kap. 5.1, S. 63ff, Abb. 5.2-5.12

A.4 Parameterstudie

A.4.1 Stromdichte

Anionenaustauscherkammer wie in Tab. A.3								
$I_{\text{ges}} [\text{A}]$	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0

Tab. A.4: Datensatz zur Variation des Stromdichte, Kap. 5.2.1, S. 72f, Abb. 5.13

A.4.2 Durchfluß

Anionenaustauscherkammer wie in Tab. A.3						
$\dot{V}_{RW}$ [l/h]	10	20	50	100	200	500

Tab. A.5: Datensatz zur Variation des Durchflusses, Kap. 5.2.2, S. 73f, Abb. 5.14

A.4.3 Feedkonzentration

max. rel. Fehler r_{tol}	$1 \cdot 10^{-7}$	Anz. Bilanzelem. n_z	100 pro Kammer
----------------------------	-------------------	------------------------	----------------

l_{Kammer} [m]	0.46	b_{Kammer} [m]	0.46
------------------	------	------------------	------

$d_{Kationenkammer}$ [m]	0.04	$d_{Anionenkammer}$ [m]	0.06
--------------------------	------	-------------------------	------

$\dot{V}_{RW}$ [l/h]	2800.0	v_L [m ² /s]	$1 \cdot 10^{-6}$
----------------------	--------	---------------------------	-------------------

K_W	$1 \cdot 10^{-14}$	K_{S1}	$1 \cdot 10^{-9.8}$
-------	--------------------	----------	---------------------

$d_{Kat.korn}$ [m]	$6.1 \cdot 10^{-4}$	$\bar{X}_{Kat.}$ [mol/l]	3.0	$\varepsilon_{Kat.}$	0.4
--------------------	---------------------	--------------------------	-----	----------------------	-----

z_{Na^+}	1	$z_{NH_4^+}$	1	z_{H^+}	1
D_{Na^+} [m ² /s]	$1.33 \cdot 10^{-9}$	$D_{NH_4^+}$ [m ² /s]	$1.96 \cdot 10^{-9}$	D_{H^+} [m ² /s]	$9.31 \cdot 10^{-9}$
u_{Na^+} [m ² /Vs]	$5.19 \cdot 10^{-8}$	$u_{NH_4^+}$ [m ² /Vs]	$7.63 \cdot 10^{-8}$	u_{H^+} [m ² /Vs]	$3.63 \cdot 10^{-7}$
$\bar{u}_{Na^+}$ [m ² /Vs]	$1.87 \cdot 10^{-9}$	$\bar{u}_{NH_4^+}$ [m ² /Vs]	$3.81 \cdot 10^{-9}$	$\bar{u}_{H^+}$ [m ² /Vs]	$1.09 \cdot 10^{-8}$
$c_{Na^+}^{ein}$ [mol/l]	$1.74 \cdot 10^{-5}$	$c_{NH_4^+}^{ein}$ [mol/l]	$1.66 \cdot 10^{-5}$	$c_{H^+}^{ein}$ [mol/l]	$1.33 \cdot 10^{-5}$
$\bar{c}_{Na^+}^0$ [mol/l]	0.0	$\bar{c}_{NH_4^+}^0$ [mol/l]	0.0	$\bar{c}_{H^+}^0$ [mol/l]	3.0

$d_{\text{An,korn}} [\text{m}]$	$5.5 \cdot 10^{-4}$	$\bar{X}_{\text{An}} [\text{mol/l}]$	1.917	ε_{An}	0.4
---------------------------------	---------------------	--------------------------------------	-------	---------------------------	-----

z_{Cl^-}	-1	$z_{\text{SO}_4^{2-}}$	-2	z_{OH^-}	-1
$D_{\text{Cl}^-} [\text{m}^2/\text{s}]$	$2.03 \cdot 10^{-9}$	$D_{\text{SO}_4^{2-}} [\text{m}^2/\text{s}]$	$1.06 \cdot 10^{-9}$	$D_{\text{OH}^-} [\text{m}^2/\text{s}]$	$5.28 \cdot 10^{-9}$
$u_{\text{Cl}^-} [\text{m}^2/\text{Vs}]$	$7.91 \cdot 10^{-8}$	$u_{\text{SO}_4^{2-}} [\text{m}^2/\text{Vs}]$	$4.15 \cdot 10^{-8}$	$u_{\text{OH}^-} [\text{m}^2/\text{Vs}]$	$2.06 \cdot 10^{-7}$
$\bar{u}_{\text{Cl}^-} [\text{m}^2/\text{Vs}]$	$2.59 \cdot 10^{-9}$	$\bar{u}_{\text{SO}_4^{2-}} [\text{m}^2/\text{Vs}]$	$1.74 \cdot 10^{-9}$	$\bar{u}_{\text{OH}^-} [\text{m}^2/\text{Vs}]$	$6.48 \cdot 10^{-9}$
$c_{\text{Cl}^-}^{\text{ein}} [\text{mol/l}]$	$1.40 \cdot 10^{-5}$	$c_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{ein}} [\text{mol/l}]$	$8.54 \cdot 10^{-7}$	$c_{\text{OH}^-}^{\text{ein}} [\text{mol/l}]$	$7.519 \cdot 10^{-10}$
$\bar{c}_{\text{Cl}^-}^0 [\text{mol/l}]$	0.0	$\bar{c}_{\text{SO}_4^{2-}}^0 [\text{mol/l}]$	0.0	$\bar{c}_{\text{OH}^-}^0 [\text{mol/l}]$	1.917

			$\text{Si}(\text{OH})_4$	$\text{SiO}(\text{OH})_3^-$
z_{F^-}	-1	z_{Si}	-	-1
$D_{\text{F}^-} [\text{m}^2/\text{s}]$	$8.17 \cdot 10^{-10}$	$D_{\text{Si}} [\text{m}^2/\text{s}]$	$0.5 \cdot 10^{-9}$	$0.5 \cdot 10^{-9}$
$u_{\text{F}^-} [\text{m}^2/\text{Vs}]$	$5.74 \cdot 10^{-8}$	$u_{\text{Si}} [\text{m}^2/\text{Vs}]$	-	$1.95 \cdot 10^{-8}$
$\bar{u}_{\text{F}^-} [\text{m}^2/\text{Vs}]$	$1.88 \cdot 10^{-9}$	$\bar{u}_{\text{Si}} [\text{m}^2/\text{Vs}]$	-	$0.35 \cdot 10^{-9}$
$c_{\text{F}^-}^{\text{ein}} [\text{mol/l}]$	$3.16 \cdot 10^{-5}$	$c_{\text{Si}}^{\text{ein}} [\text{mol/l}]$	$4.99 \cdot 10^{-6}$	
$\bar{c}_{\text{F}^-}^0 [\text{mol/l}]$	0.0	$\bar{c}_{\text{Si}}^0 [\text{mol/l}]$	0.0	

	$I_{\text{Zelle 1}}$	$I_{\text{Zelle 2}}$	K_{ein}	$c_{\text{Na}^+}^{\text{ein}}$	$c_{\text{NH}_4^+}^{\text{ein}}$	$c_{\text{Cl}^-}^{\text{ein}}$	$c_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{ein}}$	$c_{\text{F}^-}^{\text{ein}}$	$c_{\text{Si}}^{\text{ein}}$
Name	[A]	[A]	[$\mu\text{S}/\text{cm}$]	[mol/l]	[mol/l]	[mol/l]	[mol/l]	[mol/l]	[mol/l]
KONZ1	25	10	~ 10	$1.74 \cdot 10^{-5}$	$1.66 \cdot 10^{-5}$	$1.40 \cdot 10^{-5}$	$8.54 \cdot 10^{-7}$	$3.16 \cdot 10^{-5}$	$4.99 \cdot 10^{-6}$
KONZ2	50	20	~ 20	$3.48 \cdot 10^{-5}$	$3.32 \cdot 10^{-5}$	$2.80 \cdot 10^{-5}$	$1.71 \cdot 10^{-6}$	$6.32 \cdot 10^{-5}$	$9.98 \cdot 10^{-6}$
KONZ5	80	30	~ 50	$8.70 \cdot 10^{-5}$	$8.30 \cdot 10^{-5}$	$7.00 \cdot 10^{-5}$	$4.27 \cdot 10^{-6}$	$1.58 \cdot 10^{-4}$	$2.50 \cdot 10^{-5}$
KONZ10	100	50	~ 100	$1.74 \cdot 10^{-4}$	$1.66 \cdot 10^{-4}$	$1.40 \cdot 10^{-4}$	$8.54 \cdot 10^{-6}$	$3.16 \cdot 10^{-4}$	$4.99 \cdot 10^{-5}$
KONZ20	100	100	~ 200	$3.48 \cdot 10^{-4}$	$3.32 \cdot 10^{-4}$	$2.80 \cdot 10^{-4}$	$1.71 \cdot 10^{-5}$	$6.32 \cdot 10^{-4}$	$9.98 \cdot 10^{-5}$

Tab. A.6: Datensatz zur Variation der Feedkonz., Kap. 5.2.3, S. 74f, Abb. 5.15

A.4.4 pH-Wert

max. rel. Fehler r_{tol}	$1 \cdot 10^{-9}$	Anz. Bilanzelem. n_z	100 pro Kammer
-----------------------------------	-------------------	------------------------	----------------

l_{Kammer} [m]	0.2	b_{Kammer} [m]	0.075	d_{Kammer}	0.015
-------------------------	-----	-------------------------	-------	---------------------	-------

$\dot{V}_{\text{RW}}$ [l/h]	50.0	I_{ges} [A]	1.0	v_L [m ² /s]	$1 \cdot 10^{-6}$
-----------------------------	------	----------------------	-----	---------------------------	-------------------

z_{Na^+}	1	z_{H^+}	1
D_{Na^+} [m ² /s]	$1.33 \cdot 10^{-9}$	D_{H^+} [m ² /s]	$9.31 \cdot 10^{-9}$
u_{Na^+} [m ² /Vs]	$5.19 \cdot 10^{-8}$	u_{H^+} [m ² /Vs]	$3.63 \cdot 10^{-7}$
$\bar{u}_{\text{Na}^+}$ [m ² /Vs]	$1.87 \cdot 10^{-9}$	$\bar{u}_{\text{H}^+}$ [m ² /Vs]	$1.09 \cdot 10^{-8}$
$\bar{c}_{\text{Na}^+}^0$ [mol/l]	0.0	$\bar{c}_{\text{H}^+}^0$ [mol/l]	3.0

z_{Cl^-}	-1	z_{OH^-}	-1
D_{Cl^-} [m ² /s]	$2.03 \cdot 10^{-9}$	D_{OH^-} [m ² /s]	$5.28 \cdot 10^{-9}$
u_{Cl^-} [m ² /Vs]	$7.91 \cdot 10^{-8}$	u_{OH^-} [m ² /Vs]	$2.06 \cdot 10^{-7}$
$\bar{u}_{\text{Cl}^-}$ [m ² /Vs]	$2.59 \cdot 10^{-9}$	$\bar{u}_{\text{OH}^-}$ [m ² /Vs]	$6.48 \cdot 10^{-9}$
$\bar{c}_{\text{Cl}^-}^0$ [mol/l]	0.0	$\bar{c}_{\text{OH}^-}^0$ [mol/l]	1.917

Art	Aust.	[mol/l]	Lauf							
			1	2	3	4	5	6	7	8
Kat.	$c_{\text{Na}^+}^{\text{eln}} = 1 \cdot 10^{-4}$	pH 3.7	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8	pH 9	pH 10	
An.	$c_{\text{Cl}^-}^{\text{eln}} = 1 \cdot 10^{-4}$	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8	pH 9	pH 10	pH 10.3	

Tab. A.7: Datensatz zur Variation des Eingangs-pH-Werts, Kap. 5.2.4, S. 75ff, Abb. 5.16

A.4.5 Leitfähigkeit im Ionenaustauscherharz

Simulationsdaten wie in Tab. A.7, $i \equiv \text{Na}^+$	
c_i^{ein} [mol/l]	pH
$1 \cdot 10^{-4}$	10

Lauf-Nr.	1	2	3	4	5
$\bar{u}_i$ [m ² /Vs]	$1.09 \cdot 10^{-11}$	$1.09 \cdot 10^{-10}$	$1.09 \cdot 10^{-9}$	$1.09 \cdot 10^{-8}$	$1.09 \cdot 10^{-7}$
$\bar{u}_{\text{H}^+}$ [m ² /Vs]	$1.09 \cdot 10^{-8}$	$1.09 \cdot 10^{-8}$	$1.09 \cdot 10^{-8}$	$1.09 \cdot 10^{-8}$	$1.09 \cdot 10^{-8}$

Tab. A.8: Datensatz zur Variation der Leitfähigkeit im Ionenaustauscherharz, Kap. 5.2.5, S. 76, Abb. 5.17

A.4.6 Durchströmungsreihenfolge

Simulationsdaten wie in Tab. A.3

Tab. A.9: Datensatz zur Variation der Durchströmungsreihenfolge, Kap. 5.2.6, S. 76f, Abb. 5.18-5.19

A.4.7 Zweidimensionale Simulation

r_{tol}	$1 \cdot 10^{-9}$	Anz. Bilanzelem. n_z	30	Anz. Bilanzelem. n_x	50
------------------	-------------------	------------------------	----	------------------------	----

l_{Kammer} [m]	0.2	b_{Kammer} [m]	0.075
-------------------------	-----	-------------------------	-------

I_{ges} [A]	1.0	v_L [m ² /s]	$1 \cdot 10^{-6}$
----------------------	-----	---------------------------	-------------------

Lauf	1	2
d_{Kammer} [m]	0.015	0.075
$\dot{V}_{\text{RW}}$ [l/h]	50.0	250.0

z_{Na^+}	1	z_{H^+}	1
$D_{\text{Na}^+} [\text{m}^2/\text{s}]$	$1.33 \cdot 10^{-9}$	$D_{\text{H}^+} [\text{m}^2/\text{s}]$	$9.31 \cdot 10^{-9}$
$u_{\text{Na}^+} [\text{m}^2/\text{Vs}]$	$5.19 \cdot 10^{-8}$	$u_{\text{H}^+} [\text{m}^2/\text{Vs}]$	$3.63 \cdot 10^{-7}$
$\bar{u}_{\text{Na}^+} [\text{m}^2/\text{Vs}]$	$1.87 \cdot 10^{-9}$	$\bar{u}_{\text{H}^+} [\text{m}^2/\text{Vs}]$	$1.09 \cdot 10^{-8}$
$c_{\text{Na}^+}^{\text{ein}}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$c_{\text{H}^+}^{\text{ein}} [\text{mol/l}]$	$1 \cdot 10^{-7}$
$\bar{c}_{\text{Na}^+}^0 [\text{mol/l}]$	0.0	$\bar{c}_{\text{H}^+}^0 [\text{mol/l}]$	3.0

z_{Cl^-}	-1	z_{OH^-}	-1
$D_{\text{Cl}^-} [\text{m}^2/\text{s}]$	$2.03 \cdot 10^{-9}$	$D_{\text{OH}^-} [\text{m}^2/\text{s}]$	$5.28 \cdot 10^{-9}$
$u_{\text{Cl}^-} [\text{m}^2/\text{Vs}]$	$7.91 \cdot 10^{-8}$	$u_{\text{OH}^-} [\text{m}^2/\text{Vs}]$	$2.06 \cdot 10^{-7}$
$c_{\text{Cl}^-}^{\text{ein}} [\text{mol/l}]$	$1 \cdot 10^{-4}$	$c_{\text{OH}^-}^{\text{ein}} [\text{mol/l}]$	$1 \cdot 10^{-7}$

Tab. A.10: Datensatz zu den zweidimensionalen Simulationen,
Kap. 5.2.7, S. 78f, Abb. 5.20a+b

A.4.8 Hohlraumanteil der Schüttung

Simulationsdaten wie in Tab. A.7, Kationenaustausch

$d_{\text{Korn}} [\text{m}]$	μ_{Kugel}	$\rho_{\text{Wasser}} [\text{kg/m}^3]$
$6.1 \cdot 10^{-4}$	2.4	1000

Lauf (nur Abb. 5.22)	1	2	3	4	5
ε	0.3	0.35	0.4	0.45	0.5

Tab. A.11: Datensatz zur Variation des Hohlraumanteils der Schüttung,
Kap. 5.2.8, S. 79f, Abb. 5.21-5.22

A.4.9 Korndurchmesser, spezifische Oberfläche der Schüttung

Simulationsdaten wie in Tab. A.7, Kationenaustausch

Lauf	1	2	3	4	5
$d_{\text{Korn}} [\text{m}]$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
$a_s [\text{m}^2/\text{m}^3]$	6000	8571	15000	30000	60000

Tab. A.12: Datensatz zur Variation der spezifischen Oberfläche der Schüttung, Kap. 5.2.8, S. 80, Abb. 5.23

A.5 Energieverbrauch

Versuchsläufe KONZ1 - KONZ20 wie in Tab. A.6

Lauf	KONZ1	KONZ2	KONZ5	KONZ10	KONZ20
$I_{\text{Zelle 1}} [\text{A}]$	25	50	80	100	100
$U_{\text{Zelle 1}} [\text{V}]$	24.4	45.8	80.7	113.6	137.8
$I_{\text{Zelle 2}} [\text{A}]$	10	20	30	50	100
$U_{\text{Zelle 2}} [\text{V}]$	8.9	14.7	21.7	39.0	78.7

Tab. A.13: Datensatz zum Energieverbrauch, Kap. 5.3, S. 80ff, Abb. 5.24

Anhang B - Formelverzeichnis

Variablen

$a_{\text{elektr.}}$	[kWh/m ³]	spezifischer Energieverbrauch
a_s	[m ² /m ³]	spezifische Oberfläche der Ionenaustauscherharze
A	[m ²]	Fläche
b	[m]	Breite der Zelle
c_{ij}	[mol/l]	Konzentration in der Flüssigkeit
$\bar{c}_i$	[mol/l]	Konzentration in der Harzphase
d	[m]	Kammerdicke
d_{Korn}	[m]	Durchmesser eines Ionenaustauscherkorns
D_{ij}	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient eines Ions in der Flüssigkeit
h	[m]	Höhe der Ionenaustauscherschüttung
i	[mA/cm ²]	Stromdichte
i		Laufvariable
I	[A]	Stromstärke
j		Laufvariable
J	[mol/m ² s]	Molarer Fluß
k		Proportionalitätsfaktor
K		Reaktionskonstante
K_B^A	differiert	Verteilungskoeffizient beim Ionenaustausch
l	[m]	Länge der Zelle
m	[g]	Masse
m		Laufvariable
M	[g/mol]	Molargewicht
N_s		Anzahl der Festionen in einer Ionenaustauscherschüttung
p	[mbar]	Druck
$P_{\text{elektr.}}$	[W]	Elektrische Leistung
q	[C]	elektrische Ladung
r	[m]	Radius
t	[s]	Zeit
T	[K]	Temperatur
T_i		Transportzahl
T_A^B		Trennfaktor

u_i	[m ² /sV]	Beweglichkeit eines Ions in der Flüssigkeit
$\bar{u}_i$	[m ² /sV]	Beweglichkeit eines Ions in der Harzphase
$\bar{u}_0$	[mS/cm]	formale „Beweglichkeit“ der Porenflüssigkeit
U	[V]	Spannung
v	[m/s]	Fließgeschwindigkeit
V	[m ³]	Volumen
$\dot{V}$	[m ³ /h]	Volumenstrom
w		Wassergehalt
x	[m]	Ortskoordinate in Richtung des elektrischen Feldes
$\bar{X}$	[mol/l]	Festionenkonzentration bezogen auf Harzvolumen
$\bar{X}^*$	[mol/l]	Festionenkonzentration bezogen auf Gesamtvolumen
y_A		Molanteil in der Flüssigkeit
$\bar{y}_A$		Molanteil in der Harzphase
z	[m]	Ortskoordinate in Richtung der Strömung
z_{ij}		Ionenwertigkeit
δ_F	[m]	Filmdicke
ε		Hohlraumanteil einer Ionenaustauscherschüttung
ε_0		Dielektrizitätskonstante
η		Stromausbeute
η_L	[kg/ms]	Dynamische Viskosität der Flüssigkeit
φ	[V]	Externes elektrisches Feld
Φ	[V]	Elektrisches Potential beim Ionenaustausch
κ	[mS/cm]	Leitfähigkeit der Flüssigkeit
$\bar{\kappa}$	[mS/cm]	Leitfähigkeit der Harzphase
Λ_{eq}	[S/cm ² mol]	Äquivalentleitfähigkeit
ν_L	[m ² /s]	Kinematische Viskosität der Flüssigkeit
$\bar{\rho}$	[kg/m ³]	Dichte eines Ionenaustauscherkorns
ρ_i	[g/l]	Konzentration in der Flüssigkeit
ω		Art der Festionen $\begin{cases} -1 & \text{für Kationenaustauscher} \\ +1 & \text{für Anionenaustauscher} \end{cases}$
ξ	[m]	Ortskoordinate
ζ	[m]	Ortskoordinate

Konstanten

e_0	$1.602 \cdot 10^{-19}$	[C]	Elementarladung
F	96484	[As/val]	Faradaysche Konstante
g	9.81	[m/s ²]	Erdbeschleunigung
N_A	$6.0223 \cdot 10^{23}$		Avogadrosche Konstante
R	8.314	[J/molK]	Allgemeine Gaskonstante

Indices

b	Bulkphase
ber	berechnet
C1, C2	anorganischer Kohlenstoff
exp	experimentell
F	Film
ges	gesamt
GB	Grundbaustein der Ionenaustauschermatrix
hM	harmonisches Mittel
i	Gegenionen
j	Coionen
k	neutrale Spezies
L	Flüssigphase
m	mittel
nr	nicht reagierend
Q	Querschnitt
s	flüssigkeitsseitige Phasengrenze
S	Harzphase
S1-S6, Sa-Se	Silikat
W	Wasser

Dimensionslose Kennzahlen

He	Helfferrich-Zahl
Re	Reynolds-Zahl
Sc	Schmidt-Zahl
Sh	Sherwood-Zahl

Abkürzungen

AM	Anionenaustauschermembran
CEDI	Continuous Electro-Deionization
EDI	Electro-Deionization $\equiv$ Elektrodeionisation
FEP	Fluorethylenpropylen
KBE	keimbildende Einheit
KM	Kationenaustauschermembran
L	Leitfähigkeitsmeßstelle
Me	Metallion
Ppb	parts per billion $\equiv$ $\mu\text{g/l}$
Ppm	parts per million $\equiv$ mg/l
Ppt	parts per trillion $\equiv$ ng/l
Pr	Probenahmestelle
R	Festion
TOC	Total Organic Carbon $\equiv$ Gesamtgehalt organ. Kohlenstoffs
UO	Umkehrosmose
USP	United States Pharmacopeia
X	Anion

Danksagung

Ich möchte allen danken, die zur Erstellung dieser Arbeit direkt oder indirekt beigetragen haben.

Im besonderen bedanke ich mich bei Herrn Prof. Schwuger, der es mir in seiner Funktion als Leiter des Instituts für Angewandte Physikalische Chemie des Forschungszentrums Jülich möglich gemacht hat, diese Arbeit anzufertigen. Weiterhin danke ich ihm für die Übernahme des Co-Referats.

Herrn Prof. Modigell danke ich für die Übernahme des Referats. Darüber hinaus danke ich ihm für die konstruktiven Diskussionen, in denen ich viele Anregungen gefunden habe.

Bei Herrn Dr. Neumeister, der die Idee zu dieser Arbeit hatte, bedanke ich mich für seine Hilfestellung bei der Erstellung der Arbeit sowie seine stete Bereitschaft zur wissenschaftlichen Diskussion. Viele der Untersuchungen in dieser Arbeit erfolgten auf seinen Rat hin.

Den Herren Leander Fürst und Reinhold Flucht danke ich für ihre vielfältige Hilfe bei der Vorbereitung und Durchführung von experimentellen Untersuchungen, vor allem aber für die Bereitstellung der Daten zum Langzeittest.

Herrn Van Dy Nguyen danke ich für die Durchführung der ionenchromatischen Analysen.

Weiterhin möchte ich mich bei allen anderen Mitarbeitern des Instituts für Angewandte Physikalische Chemie für die gute Zusammenarbeit und das konstruktive Arbeitsklima bedanken. Vor allem die wissenschaftliche Diskussion mit Kollegen aus naturwissenschaftlichen Fachrichtungen hat meinen Horizont stark erweitert.

Abschließend danke ich meiner Familie – im besonderen Kirsten, meiner Mutter und meinem Vater - die mir mit Rat und Tat ständig zur Seite stand und ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Forschungszentrum Jülich



Jül-3809
August 2000
ISSN 0944-2952